

# ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛ- Н-ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ КРАСНОГО ФОСФОРА И АЛКИЛБРОМИДОВ В СИСТЕМЕ КОН/Н<sub>2</sub>O/ТОЛУОЛ/МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР

© 2022 г. С. Ф. Малышева<sup>а</sup>, В. А. Куимов<sup>а</sup>, Н. А. Белогорлова<sup>а</sup>, К. О. Храпова<sup>а</sup>,  
К. А. Апарцин<sup>б</sup>, Н. К. Гусарова<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

<sup>б</sup> ФГБУН «Иркутский научный центр СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 134

\*e-mail: gusarova@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

После доработки 13.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Алкил-*H*-фосфиновые кислоты, включая длинноцепочечные, синтезированы с выходом до 76% из красного фосфора и *n*-AlkBr (Alk = от C<sub>4</sub> до C<sub>14</sub>) в условиях мицеллярного катализа. Реакция протекает эффективно и хемоселективно при нагревании (85–90°C, 6 ч) реагентов в системе КОН/Н<sub>2</sub>O/толуол/триметилцетиламмоний бромид.

**Ключевые слова:** алкилбромиды, красный фосфор, фосфорилирование, мицеллярный катализ, алкил-*H*-фосфиновые кислоты

DOI: 10.31857/S0514749222020069

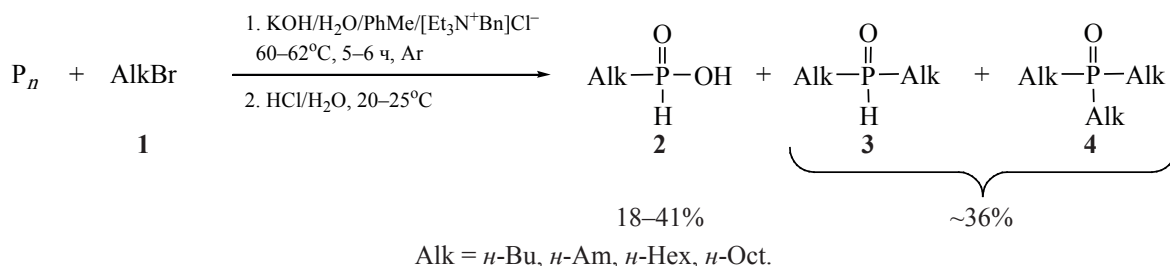
## ВВЕДЕНИЕ

Алкил-*H*-фосфиновые кислоты – представители важного класса фосфорорганических соединений находят применение как прекурсоры лекарственных средств [1–3], лиганды для металлокомплексных катализаторов [4–6], экстрагенты редких металлов [7], реагенты для металлургии [8–10], антикоррозионные добавки [11, 12] и ретарданты [13], стабилизаторы наночастиц [14–16], реакционноспособные строительные блоки для синтеза фосфиновых кислот [17–19] и *H*-фосфинатов [20, 21]. Традиционные способы получения *H*-фосфиновых кислот трудоемки и неэкологичны, поскольку основаны на использовании агрессивных и малодоступных дихлоралкил(или арил)фосфинов [17–19] и требуют особых условий и специального оборудования. В последние годы разрабатываются методы синтеза *H*-фосфиновых кислот взаимодействием гипофосфорной кислоты, Н<sub>3</sub>РO<sub>2</sub>

(получается из белого фосфора [17, 18]), с алкенами [7, 20–22], алкинами [21, 23], алкилгалогенидами [20, 22]. Эти реакции протекают в присутствии Pd-катализаторов [20–22, 24, 25] или радикальных инициаторов [2, 7, 26, 27], а также в условиях микроволновой активации [22, 28].

Недавно мы сообщили о синтезе алкил-*H*-фосфиновых кислот из элементного фосфора и алкилбромидов в условиях межфазного катализа [29]. Реакция протекает при нагревании (60–62°C, 5–6 ч) в системе КОН/Н<sub>2</sub>O/толуол в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида (ТЭБАХ) как межфазного катализатора. Выход алкил-*H*-фосфиновых кислот (выделены после подкисления водного слоя хлористоводородной кислотой) при использовании красного фосфора (P<sub>н</sub>) составил 18–41%. В этих условиях образуются также заметные количества диалкил- и триалкилфосфиноксидов, суммарный выход которых до 36% (схема 1).

Схема 1



Следует отметить, что реакция удовлетворительно протекает только с алкилбромидами нормального строения и практически не реализуется с изобутил- и изоамилбромидами.

Цель настоящей работы – повысить эффективность и хемоселективность образования алкил-*H*-фосфиновых кислот и расширить их ряд за счет использования при фосфорилировании алкилбромидов красным фосфором более подходящих катализаторов межфазного переноса (МФК), а также путем изменения некоторых других условий реакции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере взаимодействия *n*-октилбромида **1a** с системой  $P_n/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{PhMe}/\text{МФК}$  (62–65°C, 6 ч, время добавления бромида **1a** 0.7 ч) мы показали, что среди изученных галогенидов аммония наиболее эффективным МФК оказался триметилцетиламмоний бромид (ЦТАБ) – известный мицеллярный катализатор [30–34]: выход октилфосфиновой кислоты **2a** 51%, тогда как при использовании ТЭБАХ ее выход 30% (схема 2).

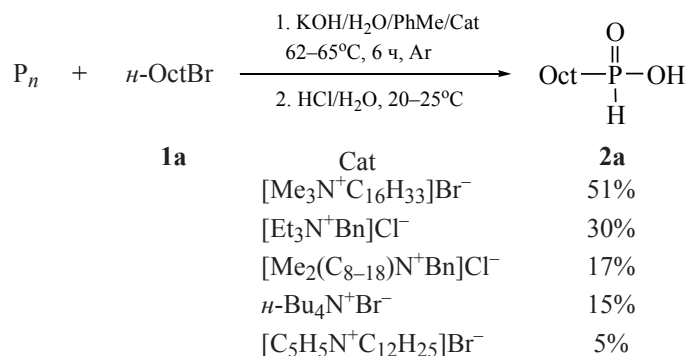
Оказалось, что эффективность и хемоселективность фосфорилирования октилбромида **1a** красным фосфором в системе  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{PhMe}/\text{ЦТАБ}$

можно повысить, увеличив температуру процесса до 85–90°C и время добавления бромида **1a** в разогретую реакционную смесь до 2 ч (см. таблицу, ср. оп. 1–3). В указанных условиях выход фосфиновой кислоты **2a** составил 75%, а суммарный выход ди- и триоктилфосфиноксидов ~ 5%. Выход целевой кислоты **2a** повышается также при увеличении количества ЦТАБ с 5 мол % по отношению к AlkBr **1a** до 10 мол % (см. таблицу, оп. 4). Однако при этом, во-первых, наблюдается значительное вспенивание реакционной смеси, а также затрудняется очистка кислоты **2a** от данного катализатора.

Общность данного метода мы подтвердили введением в реакцию различных алкилбромидов (от C<sub>4</sub> до C<sub>14</sub>) и синтезом алкил-*H*-фосфиновых кислот **2a–i** (включая длинноцепочечные) с выходом до 76%; при этом конверсия исходных AlkBr **1** близка к количественной (см. таблицу, схема 3). Наименьшие выходы зафиксированы для кислот **1b** и **1i** (47 и 55%), полученных при фосфорилировании бутил- и тетрадецилбромидов (см. таблицу, оп. 6 и 13).

Схема фосфорилирования алкилбромидов системой  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{PhMe}$  в присутствии мицеллярного катализатора ЦТАБ, успешно используемого во многих межфазных процессах [33–35], может

Схема 2



Синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот в условиях мицеллярного катализа<sup>a</sup>

№	<i>n</i> -AlkBr <b>1</b>	Температура реакции, °C <sup>b</sup>	AlkP(O)(OH)H <b>2</b>	Выход <b>2</b> , % <sup>c</sup>
1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br <b>1a</b>	62–65	<b>2a</b>	51
2	<b>1a</b>	62–65	<b>2a</b>	62
3	<b>1a</b>	85–90	<b>2a</b>	75
4 <sup>d</sup>	<b>1a</b>	85–90	<b>2a</b>	91 <sup>d</sup>
5	<b>1a</b>	90–95	<b>2a</b>	32
6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br <b>1b</b>	85–90	<b>2b</b>	47
7	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br <b>1c</b>	—“—	<b>2c</b>	60
8	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br <b>1d</b>	—“—	<b>2d</b>	64
9	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br <b>1e</b>	—“—	<b>2e</b>	70
10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Br <b>1f</b>	—“—	<b>2f</b>	76
11	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br <b>1g</b>	—“—	<b>2g</b>	74
12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br <b>1h</b>	—“—	<b>2h</b>	68
13	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Br <b>1i</b>	—“—	<b>2i</b>	55

<sup>a</sup> Условия реакции: P<sub>n</sub> (100 мг-атом), AlkBr **1** (30 ммоль), KOH·0.5H<sub>2</sub>O (307 ммоль), H<sub>2</sub>O (13 мл), [Me<sub>3</sub>N<sup>+</sup>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]Br<sup>-</sup> (0.05 ммоль), PhMe (60 мл)

<sup>b</sup> Общее время нагрева 6 ч; время прибавления AlkBr **1** – 0.7 ч (оп. 1) и 2 ч (оп. 2–13)

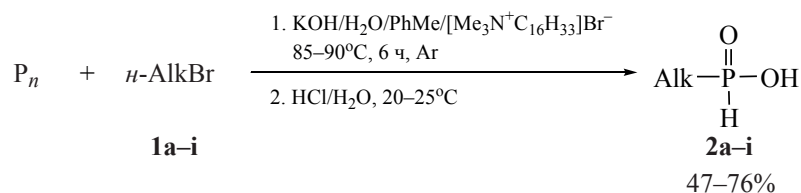
<sup>c</sup> Препаративный выход кислоты **2** рассчитан на взятое количество AlkBr **1**, конверсия которого 97–99%

<sup>d</sup> Использовали 0.1 ммоль катализатора ЦТАБ; чистота целевого продукта 91% (данные ЯМР <sup>1</sup>H)

быть представлена следующим образом. В насыщенном водном растворе KOH молекулы ЦТАБ, могут образовывать наноразмерные (40–100 нм) [36, 37] сферические мицеллы **A** с гидроксид-анионом, расположенным вне мицеллярной оболочки (схема 4). Эти гидроксид-анионы становятся более активными за счет слабого контакта с объемным гидрофобным катионом аммония. Под действием таких активированных («сверхосновных») гидроксид-анионов трехмерная полимерная молекула красного фосфора подвергается разборке путем разрыва связи P–P и образования нейтральных

частиц полифосфинитного типа **B** и полифосфид-анионов **B** [38, 39]. При этом разрыв связи P–P должен осуществляться легче, чем под действием обычного насыщенного водного раствора KOH, в котором гидроксид-анионы более тесно связаны с катионами калия и сольватированы молекулами воды. Реакционноспособные полифосфид-анионы **B** замещают далее гидроксид-анионы во внешней оболочке мицелл **A**, образуя полифосфидсодержащие мицеллы **Г**. Последние переходят в органическую фазу (процесс фазового переноса), тем самым сольбилизируя полифосфидные анионные

Схема 3



Alk = *n*-Oct (**a**), *n*-Bu (**b**), *n*-Am (**c**), *n*-Hex (**d**), *n*-Hept (**e**), *n*-Non (**f**), *n*-Dec (**g**), *n*-Dodec (**h**), *n*-Tetradec (**i**).

Схема 4

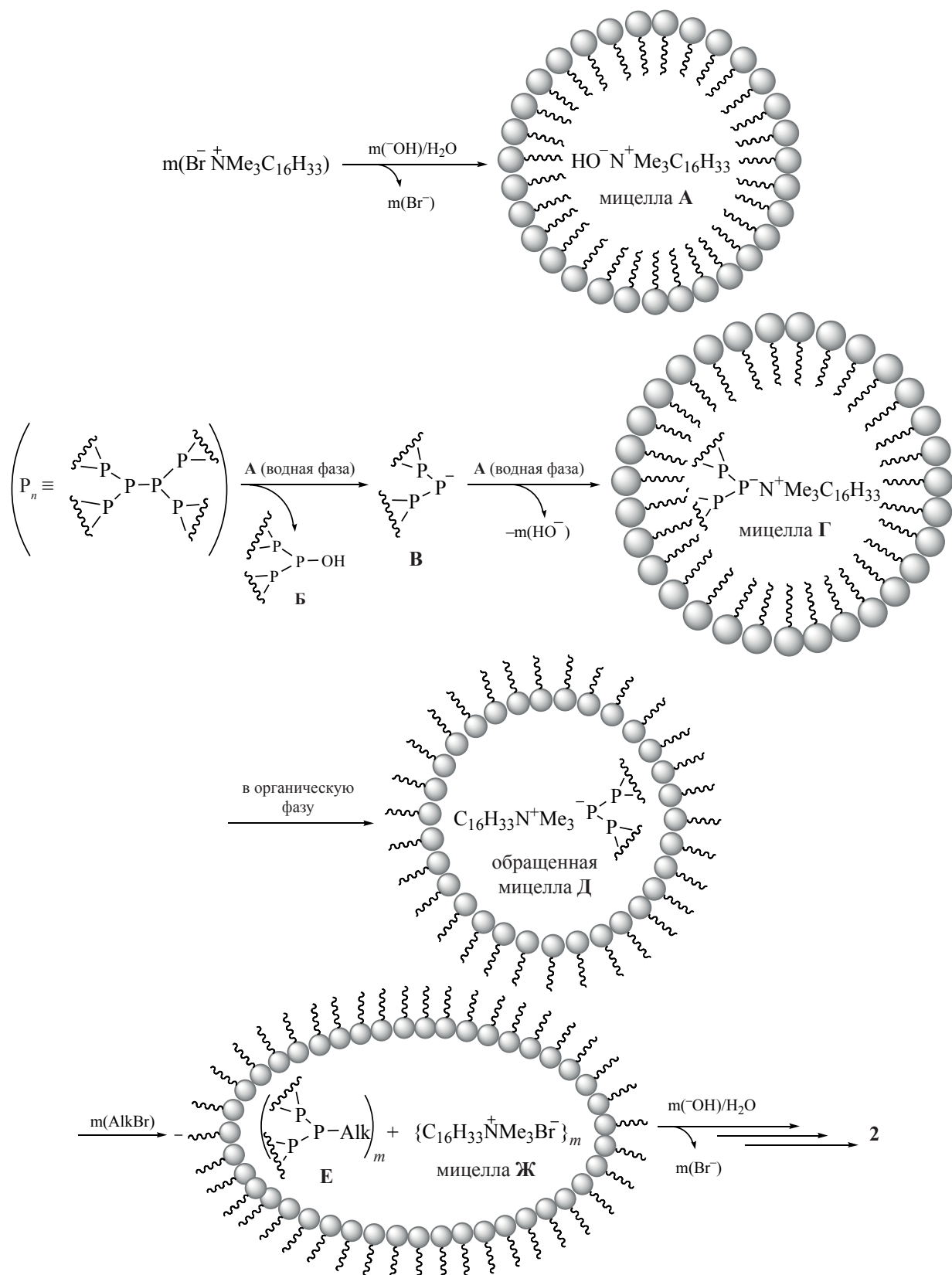
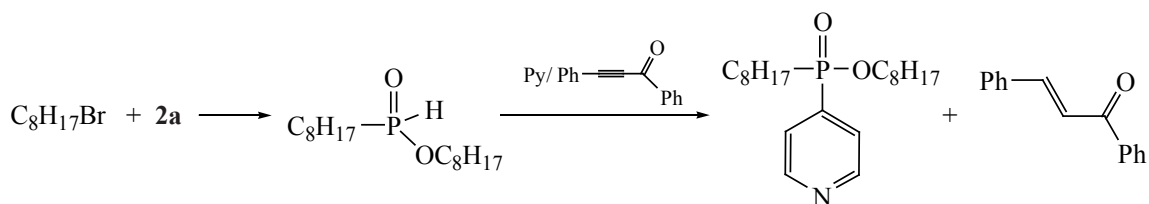


Схема 5



частицы с одновременным превращением в «обращенные мицеллы» Д. В мицеллах Д полифосфид-анионы находятся внутри мицеллярной оболочки, при этом их длинные гидрофобные хвосты ориентируются в органическую фазу за счет гидрофобного взаимодействия.

Основной процесс фосфорилирования происходит внутри такого «обращенного» мицеллярного нанореактора за счет внедрения в оболочку мицелл алкилбромидов и их участия в реакции нуклеофильного замещения фосфор-центрированными анионами, что приводит к образованию моноалкилированных полифосфидных частиц Е и восстановлению молекул ЦТАБ до обращенных мицелл Ж. Обмен в этих мицеллах бромид-анионов на гидроксид-анионы из водной фазы (процесс фазового переноса) и дальнейшее окислительно-восстановительное расщепление связи Р–Р приводит к образованию фосфиновой кислоты 2 (схема 4).

Получены предварительные оригинальные результаты об успешном алкилировании синтезированных алкил-*H*-фосфиновых кислот алкилбромидами в присутствии оснований с образованием алкил-*H*-алкилфосфинатов. Последние были впервые введены в известную для вторичных фосфинхалькогенидов [40] реакцию кросс-сочетания с пиридинами, протекающую с участием ацилфенилацетиленов и приводящую к алкил-алкил(пиридин-4-ил)фосфинатам (схема 5). Подробно эти данные будут опубликованы позднее.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61 и 161.98 МГц соответственно) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ГМДС ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), внешний стандарт – 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ). ИК спектры записаны на спектрометре Varian 3100 FT-IR в таблетках KBr или в микрослое. Элементный

анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series. Температуру плавления определяли на століке Kofler.

#### Синтез *n*-октил-*H*-фосфиновой кислоты (2а).

К смеси 3.1 г (100 ммоль) красного фосфора, 0.55 г (0.05 ммоль) триметилцетиламмоний бромида, 20.0 г (307.7 ммоль) полугидрата гидроксида калия, 13 мл (722 ммоль) воды и толуол (50 мл), продутой аргоном и нагретой до 85–90°C, добавляли по каплям раствор 5.79 г (30 ммоль) *n*-октилбромида в 10 мл толуола в течение 2 ч при интенсивном перемешивании и продолжали нагрев (85–90°C) еще в течение 4 ч. Реакционную смесь охлаждали, добавляли 50 мл воды, водный и органический (толуол) слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Хлороформный экстракт и органический слой объединяли, сушили поташом, органические растворители и непрореагировавший *n*-октилбромид удаляли в вакууме (100°C, 3 Торр) (конверсия *n*-октилбромида 99%). Остаток содержал 0.2 г *n*- $\text{Oct}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  {36.2 м.д. ( $^1J_{\text{PH}}$  465 Гц), лит.  $\delta_{\text{P}}$ : 35.6 м.д. ( $^1J_{\text{PH}}$  458 Гц) [41]} и *n*- $\text{Oct}_3\text{P}=\text{O}$  (47.9 м.д., лит.  $\delta_{\text{P}}$  48.9 м.д. [41]) в соотношении 3:1, суммарный выход 5% (данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ ).

Водный слой, подкисляли HCl до pH 5, экстрагировали хлористым метиленом (3 раза по 50 мл). Органический экстракт сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали (40°C, 3 Торр). Получили 4.01 г (выход 75%) *n*-октил-*H*-фосфиновой кислоты (маслообразное вещество светло-желтого цвета). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2857, 2671, 2365, 1659, 1464, 1406, 1379, 1175, 984, 791, 718, 534, 437. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.89 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 1.24–1.32 м (8H,  $\text{CH}_2$ -4–7), 1.38–1.40 м (2H,  $\text{CH}_2$ -3), 1.56–1.62 м (2H,  $\text{CH}_2$ -2), 1.72–1.78 м (2H,  $\text{CH}_2$ -1), 7.07 д (1H, PH,  $^1J_{\text{PH}}$  540.1 Гц), 11.55 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.96 ( $\text{CH}_3$ ), 20.53 (C-2),

22.51 (C-7), 28.91, 28.99 (C-4,5), 29.01 д (C-1,  $^1J_{PC}$  94.5 Гц), 31.56 д (C-3,  $^3J_{PC}$  16.2 Гц), 31.59 (C-6). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.00 д ( $^1J_{PH}$  539.3 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 37.5 д ( $^1J_{PH}$  558.0 Гц) [29]. Найдено, %: С 52.92; Н 10.75; Р 17.38.  $C_8H_{19}O_2P$ . Вычислено, %: С 52.72; Н 10.59; Р 17.61.

*n*-Фосфиновые кислоты **2b–i** синтезированы в аналогичных условиях.

***n*-Бутил-*n*-фосфиновая кислота (2b).** Выход 1.72 г (47%), масло светло-желтого цвета. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2959, 2934, 2871, 2656, 2361, 2171, 1716, 1678, 1658, 1463, 1404, 1382, 1310, 1275, 1227, 1171, 1096, 1067, 983, 886, 787, 714, 517. Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.21 ( $CH_3$ ), 22.44 д (C-3,  $^3J_{PC}$  2.8 Гц), 23.16 д (C-2,  $^2J_{PC}$  16.2 Гц), 28.59 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 37.5 ( $^1J_{PH}$  534.5 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 35.4 д ( $^1J_{PH}$  549.0 Гц) [29]. Найдено, %: С 39.35; Н 9.08; Р 25.37.  $C_4H_{11}O_2P$ . Вычислено, %: С 39.12; Н 9.14; Р 25.52.

***n*-Пентил-*n*-фосфиновая кислота (2c).** Выход 2.45 г (60%), масло светло-желтого цвета. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2956, 2929, 2867, 2675, 2364, 2171, 1717, 1678, 1651, 1564, 1463, 1404, 1381, 1218, 1168, 1106, 1070, 993, 816, 777, 712, 528. Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.71 ( $CH_3$ ), 20.34 (C-2), 22.11 (C-4), 29.15 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.9 Гц), 32.51 д (C-3,  $^3J_{PC}$  15.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.22 д ( $^1J_{PH}$  539.4 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 34.2 д ( $^1J_{PH}$  551.0 Гц) [29]. Найдено, %: С 44.12; Н 9.63; Р 22.75.  $C_5H_{13}O_2P$ . Вычислено, %: С 44.32; Н 9.74; Р 22.52.

***n*-Гексил-*n*-фосфиновая кислота (2d).** Выход 2.88 г (64%), масло светло-желтого цвета. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2946, 2925, 2861, 2667, 2362, 2180, 1657, 1460, 1405, 1382, 1295, 1181, 1082, 996, 863, 792, 713, 527, 454. Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.86 ( $CH_3$ ), 20.54 (C-2), 22.21 (C-4), 29.87 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.8 Гц), 30.51 д (C-3,  $^3J_{PC}$  16.2 Гц), 31.79 (C-4). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.00 д ( $^1J_{PH}$  539.4 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 38.8 д ( $^1J_{PH}$  545.0 Гц) [29]. Найдено, %: С 44.99; Н 10.07; Р 20.63.  $C_6H_{15}O_2P$ . Вычислено, %: С 44.72; Н 9.94; Р 20.52.

***n*-Гептил-*n*-фосфиновая кислота (2e).** Выход 3.45 г (70%), масло светло-желтого цвета. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2949, 2925, 2858, 2675, 2359, 2192,

1661, 1461, 1405, 1380, 1178, 1087, 979, 891, 784, 717, 529. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.88 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.3 Гц), 1.24–1.32 м (6H,  $CH_2$ -4–6), 1.37–1.41 м (2H,  $CH_2$ -3), 1.55–1.62 м ( $CH_2$ -2), 1.71–1.79 м (2H,  $CH_2$ -1), 7.08 д (1H, PH,  $^1J_{PH}$  540.4 Гц), 10.55 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.86 ( $CH_3$ ), 20.54 (C-2), 22.41 (C-6), 28.65 (C-4), 29.80 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.6 Гц), 30.31 д (C-3,  $^3J_{PC}$  15.2 Гц), 31.49 (C-5). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.00 д ( $^1J_{PH}$  539.3 Гц). Найдено, %: С 50.51; Н 10.44; Р 18.87.  $C_7H_{17}O_2P$ . Вычислено, %: С 50.72; Н 10.54; Р 18.62.

***n*-Нонил-*n*-фосфиновая кислота (2f).** Выход 4.38 г (76%), бесцветное масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2952, 2925, 2856, 2732, 2661, 2631, 2359, 2193, 1702, 1676, 1659, 1465, 1402, 1376, 1230, 1177, 1119, 1092, 1043, 985, 942, 869, 781, 717, 528, 446. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.88 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.0 Гц), 1.25–1.36 м (10H,  $CH_2$ -4–8), 1.37–1.40 м (2H,  $CH_2$ -3), 1.55–1.62 м (2H,  $CH_2$ -2), 1.71–1.78 м (2H,  $CH_2$ -1), 7.08 д (1H, PH,  $^1J_{PH}$  540.3 Гц), 10.05 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.95 ( $CH_3$ ), 20.58 (C-2), 22.53 (C-7), 29.01, 29.10 и 29.18 (C-4–6), 29.10 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.5 Гц), 30.36 д (C-3,  $^3J_{PC}$  16.2 Гц), 31.69 (C-7). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 37.80 д ( $^1J_{PH}$  539.5 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 39.45 д ( $^1J_{PH}$  540.0 Гц) [1]. Найдено, %: С 56.23; Н 11.01; Р 16.11.  $C_9H_{21}O_2P$ . Вычислено, %: С 56.52; Н 10.99; Р 16.41.

***n*-Децил-*n*-фосфиновая кислота (2g).** Выход 4.58 г (74%), бежевое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2925, 2856, 2641, 2357, 2197, 1714, 1677, 1652, 1464, 1403, 1381, 1176, 1075, 983, 784, 714, 505. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.88 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.9 Гц), 1.24–1.33 м (12H,  $CH_2$ -4–9), 1.37–1.39 м (2H,  $CH_2$ -3), 1.54–1.64 м (2H,  $CH_2$ -2), 1.71–1.77 м (2H,  $CH_2$ -1), 7.07 д (1H, PH,  $^1J_{PH}$  544.3 Гц), 12.05 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.90 ( $CH_3$ ), 20.53 д (C-2,  $^2J_{PC}$  2.2 Гц), 22.48 (C-9), 28.95 д (C-1,  $^1J_{PC}$  93.5 Гц), 28.96, 29.10, 29.18 и 29.28 (C-4–7), 30.26 д (C-3,  $^3J_{PC}$  15.2 Гц), 31.69 (C-8). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.10 д ( $^1J_{PH}$  539.5 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 39.45 ( $^1J_{PH}$  540.0 Гц) [2]. Найдено, %: С 58.23; Н 11.24; Р 15.02.  $C_{10}H_{23}O_2P$ . Вычислено, %: С 58.52; Н 11.09; Р 15.31.

***n*-Додецил-*n*-фосфиновая кислота (2h).** Выход 4.78 г (68%), т.пл. 36.5–38°C (36–38°C [1]),

порошок бежевого цвета. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2954, 2922, 2850, 2736, 2642, 2366, 2318, 2191, 1702, 1649, 1562, 1466, 1403, 1327, 1175, 1075, 1027, 995, 970, 787, 718, 465. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.86 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 1.23–1.34 м (16H,  $\text{CH}_2$ -4–11), 1.37–1.38 м (2H,  $\text{CH}_2$ -3), 1.53–1.63 м (2H,  $\text{CH}_2$ -2), 1.71–1.78 м (2H,  $\text{CH}_2$ -1), 7.09 д (1H, PH,  $^1J_{\text{PH}}$  544.4 Гц), 10.95 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.00 ( $\text{CH}_3$ ), 20.57 д (C-2,  $^2J_{\text{PC}}$  2.2 Гц), 22.58 (C-11), 29.09 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  93.5 Гц), 29.09, 29.18, 29.28 и 29.52 (C-4–9), 30.36 д (C-3,  $^3J_{\text{PC}}$  15.2 Гц), 31.79 (C-10). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.35 д ( $^1J_{\text{PH}}$  539.5 Гц), лит.  $\delta$ , м.д.: 39.45 ( $^1J_{\text{PH}}$  540.0 Гц) [1]. Найдено, %: C 61.51; H 11.61; P 13.12.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: C 61.58; H 11.79; P 13.31.

#### *n*-Тетрадецил-*H*-фосфиновая кислота (2i).

Выход 4.33 г (55%), т.пл. 48.5–49.5°C (лит. 52–53°C [2]), порошок бежевого цвета. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2956, 2918, 2851, 2729, 2646, 2378, 2327, 2186, 1703, 1654, 1468, 1403, 1381, 1307, 1171, 1129, 1073, 1002, 979, 945, 785, 717, 508, 477, 425. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.86 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.23–1.37 м (20H,  $\text{CH}_2$ -4–13), 1.38–1.39 м (2H,  $\text{CH}_2$ -3), 1.53–1.64 м (2H,  $\text{CH}_2$ -2), 1.71–1.78 м (2H,  $\text{CH}_2$ -1), 7.08 д (1H, PH,  $^1J_{\text{PH}}$  540.4 Гц), 11.75 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.96 ( $\text{CH}_3$ ), 20.58 (C-2), 22.56 (C-13), 29.07 д (C-1,  $^1J_{\text{PC}}$  94.5 Гц), 29.01, 29.05, 29.26 и 29.52 (C-4–11), 30.35 д (C-3,  $^3J_{\text{PC}}$  16.2 Гц), 31.81 (C-12). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 37.65 д ( $^1J_{\text{PH}}$  539.5 Гц). Найдено, %: C 60.09; H 11.91; P 13.12.  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: C 60.18; H 11.85; P 13.31.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате использования мицеллярного катализа в реакции прямого фосфорилирования алкилбромидов красным фосфором в системе KOH/ $\text{H}_2\text{O}$ /толуол/триметилцетиламмоний бромид и отработки условий этого процесса предложен эффективный и хемоселективный метод синтеза алкил-*H*-фосфиновых кислот, способных к дальнейшей химической функционализации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования синтезированных соединений выполнены с использованием матери-

ально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК-5606.2021.1.3).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мальшева Светлана Филипповна, ORCID: <http://doi.org/0000-0002-7210-9406>

Куимов Владимир Анатольевич, ORCID: <http://doi.org/0000-0001-8230-0266>

Белогорлова Наталия Алексеевна, ORCID: <http://doi.org/0000-0002-4883-8289>

Храпова Ксения Олеговна, ORCID: <http://doi.org/0000-0003-0040-8877>

Апарцин Константин Анатольевич, ORCID: <http://doi.org/0000-0003-0577-9001>

Гусарова Нина Кузьминична, ORCID: <http://doi.org/0000-0001-5013-1824>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Markoulides M.S., Regan A.C. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2954–2956. doi 10.1016/j.tetlet.2011.03.107
2. Markoulides M.S., Regan A.C. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 119–129. doi 10.1039/C2OB26395E
3. Jia X., Weber S., Schols D., Meier C. *J. Med. Chem.* **2020**, 63, 11990–12007. doi 10.1021/acs.jmedchem.0c01294
4. Yakhvarov D., Trofimova E., Sinyashin O., Kataeva O., Budnikova Y., Lonneck P., Hey-Hawkins E., Petr A., Krupskaya Y., Kataev V., Klingeler R., Buchner B. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4553–4558. doi 10.1021/ic2002546
5. Yakhvarov D.G., Trofimova E.A., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 27–28. doi 10.1016/j.mencom.2015.01.009
6. Nifant'ev I., Ivchenko P., Tavgorkin A., Vinogradov A., Vinogradov A. *Pure Appl. Chem.* **2017**, 89, 1017–1032. doi 10.1515/pac-2016-1131

7. Nifant'ev E., Minyaev M.E., Tavgorkin A.N., Vinogradov A.A., Ivchenko P.V. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 24122–24128. doi 10.1039/C7RA03770H
8. Esalah J., Husein M.M. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 3461–3475. doi 10.1080/01496390802219661
9. Du R., Xu J., Cheng Q., Yuan S., Wang L., Guo T. Пат. WO 2014101346 (**2014**). *С.А.* **2014**, *161*, 216413.
10. Xu P., Yang H., Bai J., Zhou P., Zhou Q. Пат. 110527832 (**2019**). Китай. *С.А.* **2019**, *172*, 274994.
11. Linares G.E.G., Ravaschino E.L., Rodriguez J.B. *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 335–360. doi 10.2174/092986706775476043
12. Ермолаев Е.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук., Казань, **2008**.
13. Schneider F., Osterod F., Bauer H., Sicken M. Пат. US 20180030355 (**2018**). США. *С.А.* **2013**, *159*, 76030.
14. Ordonez M., Rojas-Cabrera H., Cativiela C. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 17–49. doi 10.1016/j.tet.2008.09.083
15. Troupa P., Katsioulari G., Vassiliou S. *Synlett.* **2015**, *26*, 2714–2719. doi 10.1055/s-0035-1560209
16. He Y., Wu H.M., Toste F.D. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1194–1198. doi 10.1039/C4SC03092C
17. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2 Edn. Oxford–Boston: Butterworth-Heinemann. **1997**.
18. Corbridge D.E.C. *Phosphorus. Chemistry, Biochemistry and Technology*. 6 Edn. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group. **2013**.
19. Hill M., Krause W., Sicken M. Пат. US 9018413 (**2015**). США. *С.А.* **2010**, *153*, 88871.
20. Montchamp J.L. *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 2388–2406. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.10.005
21. Coudray L., Montchamp J.L. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3601–3613. doi 10.1002/ejoc.200800331
22. Montchamp J.L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77–87. doi 10.1021/ar400071v
23. Chen T., Zhao C.-Q., Han L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3139–3155. doi 10.1021/jacs.8b00550
24. Montchamp J.L. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* **2013**, *188*, 66–75. doi 10.1080/10426507.2012.727925
25. Montchamp J.L. *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 113–120. doi 10.1515/pac-2018-0922
26. Deprele S., Montchamp J.L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6745–6755. doi 10.1021/jo015876i
27. Troev K.D. *Reactivity of P-H Group of Phosphorus Based Compounds*. London: Elsevier, Academic Press, **2018**, *4*, 199–244.
28. Kalek M., Stawinski J. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 10406–10412. doi 10.1016/j.tet.2009.10.028
29. Gusarova N.K., Sutyryna A.O., Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Volkov P.A., Trofimov B.A. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 328–330. doi 10.1016/j.mencom.2019.05.030
30. Вебер В., Гокель Г. *Межфазный катализ в органическом синтезе*. Ред. И.П. Белецкая. М: Мир, **1980**.
31. Rathman J.F. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* **1996**, *1*, 514–518. doi 10.1016/S1359-0294(96)80120-8
32. Bhat V.A., Shairgojray B.A. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2020**, *17*, 289–296. doi 10.2174/1570193X16666181228112834
33. Белецкая И.П., Najera C., Yus M. *Усп. хим.* **2020**, *89*, 1074–1114. [Beletskaya I.P., Najera C., Yus M. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1074–1114.] doi 10.1070/RCR4953
34. Белецкая И.П., Najera C., Yus M. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 70–93. [Beletskaya I.P., Najera C., Yus M. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 70–93.] doi 10.1070/RCR4983
35. Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1596–1602. doi 10.1002/ejoc.202100067
36. Das N.C., Cao H., Kaiser H., Warren G.T., Gladde J.R., Sokol P.E. *Langmuir.* **2012**, *28*, 11962–11968. doi 10.1021/la2022598
37. Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. *Изв. Казан. техн. Ун-та.* **2009**, *6*, 45–51.
38. Гусарова Н.К., Брандсма Л., Арбузова С.Н., Малышева С.Ф., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 269–276. [Gusarova N.K., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 252–259.]
39. Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *Усп. хим.* **2020**, *89*, 249–249. [Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 249–249.] doi 10.1070/RCR4903
40. Trofimov B.A., Volkov P.A., Khrapova K.O., Telezhkin A.A., Ivanova N.I., Albanov A.I., Gusarova N.K., Chupakhin O.N. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3371–3374. doi 10.1039/c8cc01155a
41. Wang F., Tang R., Buhro W.E. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3521–3524. doi 10.1021/nl801692g



## Chemoselective Synthesis of Alkyl-*H*-phosphinic Acids from Red Phosphorus and Alkyl Bromides in the System KOH/H<sub>2</sub>O/Toluene/Micellar Catalyst

S. F. Malysheva<sup>a</sup>, V. A. Kuimov<sup>a</sup>, N. A. Belogorlova<sup>a</sup>, K. O. Khrapova<sup>a</sup>,  
K. A. Apartsin<sup>b</sup>, and N. K. Gusarova<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> *A.E. Favorskii Irkutsk institute of chemistry SB RAS, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia*

<sup>b</sup> *Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Lermontova, 134, Irkutsk, 664033 Russia*

*\*e-mail: gusarova@irioch.irk.ru*

Received July 29, 2021; revised August 13, 2021; accepted August 16, 2021

Alkyl-*H*-phosphinic acids, including long-chain ones, were synthesized in up to 76% yield from red phosphorus and *n*-AlkBr (Alk = from C<sub>4</sub> to C<sub>14</sub>) under micellar catalysis conditions. The reaction proceeds efficiently and chemoselectively upon heating (85–90°C, 6 h) of the reagents in the KOH/H<sub>2</sub>O/toluene/trimethylcetylammmonium bromide system.

**Keywords:** alkyl bromides, red phosphorus, phosphorylation, micellar catalysis, alkyl-*H*-phosphinic acids