

УДК 547.26'118

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ
С КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ
И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ
МЕТАЛЛОВ 10-й ГРУППЫ В РЕАКЦИИ ПУДОВИКА**

А.И. Курамшин, А.А. Николаев, Р.А. Черкасов, В.И. Галкин

Аннотация

Теоретически и экспериментально изучено взаимодействие ряда комплексов платины(II) и палладия(II) с диалкилфосфитами и показано, что для комплексов палладия(II) строение продукта зависит от величины эффективного положительного заряда на металле: малый заряд обуславливает стабилизацию гидрофосфорильной таутомерной формы фосфита в координационной сфере металла; большая «жесткость» палладия обуславливает координацию фосфита с металлом через атом кислорода фосфорильной группы. Для комплексов платины(II) окислительное присоединение функциональной группы Р–Н фосфита к металлоцентру является единственным наблюдавшимся путем реакции. Данные квантово-химических расчетов согласуются с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: диалкилфосфиты, платина, палладий, окислительное присоединение Р–Н к металлоцентру, гидрофосфорильная таутомерная форма диалкилфосфита, квантово-химические расчеты, катализ.

За прошедшие годы достигнут существенный прогресс в области фосфорилирования алкинов [1–3] и алкенов нециклическими [4] и циклическими фосфитами [5–9], фосфинировании алкинов [10, 11] и алкенов [12–14], фосфонировании непредельных соединений различного строения [15].

Следует отметить, что, несмотря на практическую значимость малостадийных присоединительных способов образования связи Р–С, до настоящего времени катализаторы, промотирующие такого рода процессы, подбираются просто путем скрининга. За этот период так и не были выявлены закономерности влияния лигандного окружения металлокомплексного катализатора на результат фосфорилирования.

Большинство авторов придерживаются наиболее распространенного взгляда на механизм, ключевой стадией которого постулируется окислительное внедрение металла в связь Р–Н. Этот механизм сформулирован в соответствии с результатами кинетических исследований, а также с выделением из реакционной смеси интермедиата каталитического цикла, описывающегося структурой $H-Pt-P(O)(OEt)_2$ [1].

Хотя для производных палладия фосфаметаллгидридный комплекс выделить не удалось, было зафиксировано образование частицы транс-

$\text{Pd}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2](\text{PPh}_2\text{Me})_2$, в которой атом палладия связан с двумя депротонированными молекулами фосфонатной формы лиганда [1]. Предполагается, что такой комплекс образуется в результате атаки фосфита на гидрид платины $\text{HPd}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2](\text{PPh}_2\text{Me})_2$. Следует отметить, что систематические исследования гидрофосфорилирования комплексов палладия и платины не проводились. Лишь сравнительно недавно было сообщено [16], что взаимодействие комплекса палладия(II) с диэтилфосфитом приводит к соединению, содержащему в координационной сфере металла две молекулы диалкилфосфита в гидрокситаутомерной форме.

В настоящей работе сообщаются результаты теоретического (квантово-химические расчеты) и экспериментального (методы ИК-, ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии) изучения взаимодействия диалкилфосфористых кислот с комплексами палладия(II) и платины(II), а также структуры образующихся при этом продуктов.

В качестве отправной точки мы выбрали результаты рентгеноструктурного анализа молекулы транс-дипропионитрилдихлороплатины(II), приведенные в работе [17], и оценили применимость ряда расчётных моделей для геометрической оптимизации модельных структур. Для выбранных модельных соединений наилучшее соответствие рассчитанных и наблюдаемых геометрических параметров комплексов палладия проявляется в рамках метода DFT при использовании комбинированного функционала B3LYP в сочетании с базисами LANL2Z и CEP-121G. Дальнейшее предсказание свойств продуктов взаимодействия плоскоквадратных комплексов металлов 10-й группы с диалкилфосфитами осуществляли методом DFT с использованием функционала B3LYP и базиса LANL2Z.

Были рассчитаны энергетические эффекты трех потенциально возможных реакций цис-бис(пропионитрил)дихлоропалладия(II) и цис-бис(пропионитрил)дихлороплатины(II) с диэтилфосфитом, приводящих к стабилизации ОН-таутомерной формы фосфита за счет координации с металлом σ^3 -атома фосфора [реакция (1)], к окислительному внедрению металла в связь P–H [реакция (2)] или к координации диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы диэтилфосфита [реакция (3)] (см. схему на рис. 1).

Анализ свободных энергий реакций (1)–(3) для палладиевого комплекса показывает высокую эндоэргичность процесса окислительного присоединения связи P–H к двухвалентному палладию [реакция (2)]. Величина энергии Гиббса этой реакции для образования цис-продукта окислительного присоединения составляет +19.7 кДж, для транс-продукта – +23.6 кДж. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что для комплексов двухвалентного палладия внедрение переходного металла по связи элемент – водород наименее благоприятно из всех возможных вариантов взаимодействия палладиевого прекурсора с диалкилфосфористой кислотой.

Образование как продукта координации диэтилфосфита с палладием по атому кислорода фосфорильной группы [реакция (3)], так и продукта координации через трехкоординированный атом фосфора гидрокситаутомерной формы диалкилфосфита кислоты [реакция (1)] слегка экзоэргично. Свободные энергии реакций (1) и (3) составляют –27.4 и –36.1 кДж соответственно. На основании этих данных сложно предложить наиболее вероятную структуру продукта взаимодействия диэтилфосфита с нитрильными комплексами палладия.

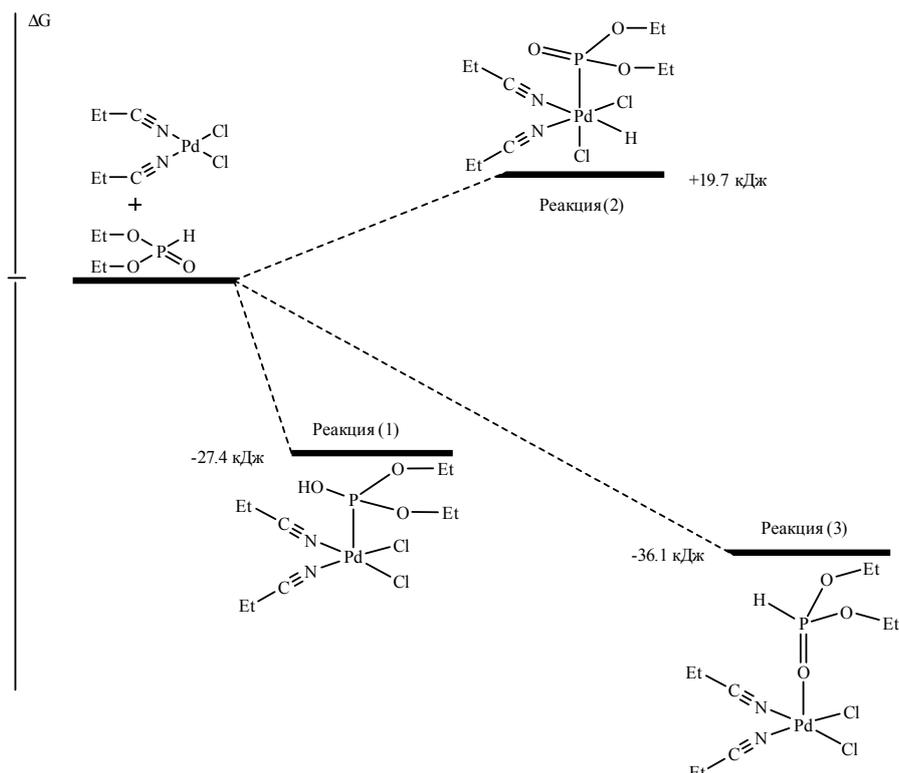
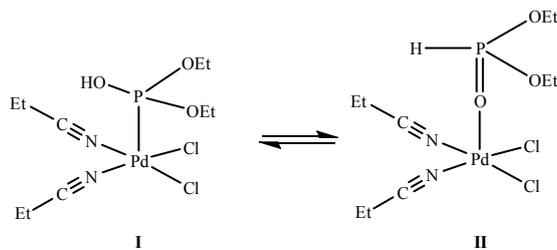


Рис. 1. Энергетическая диаграмма продуктов взаимодействия цис-бис(пропионитрил)-дихлоропалладия(II) с диэтилфосфитом

Формальный подход позволяет предположить, что после протекания реакции в течение относительно длительного времени в системе должно установиться термодинамическое равновесие



с соотношением продуктов **I** : **II**, равным 1 : 33.

Различие в 8.7 кДж, определяющее большую благоприятность реакции (3), было установлено для газовой фазы. При переносе реакции в конденсированную среду ее незначительное энергетическое преимущество, в принципе, может нивелироваться. Вместе с тем эти результаты не позволяют сделать однозначный выбор ни в пользу η^1 -O-, ни в пользу η^1 -P-координации. С одной стороны, кинетический контроль реакции диалкилфосфита с палладиевым комплексом должен благоприятствовать образованию бис-пропионитрилдихлор- η^1 -O-диэтилфосфитпалладия(+2) (**II**), так как координация переходного металла по фосфорильному

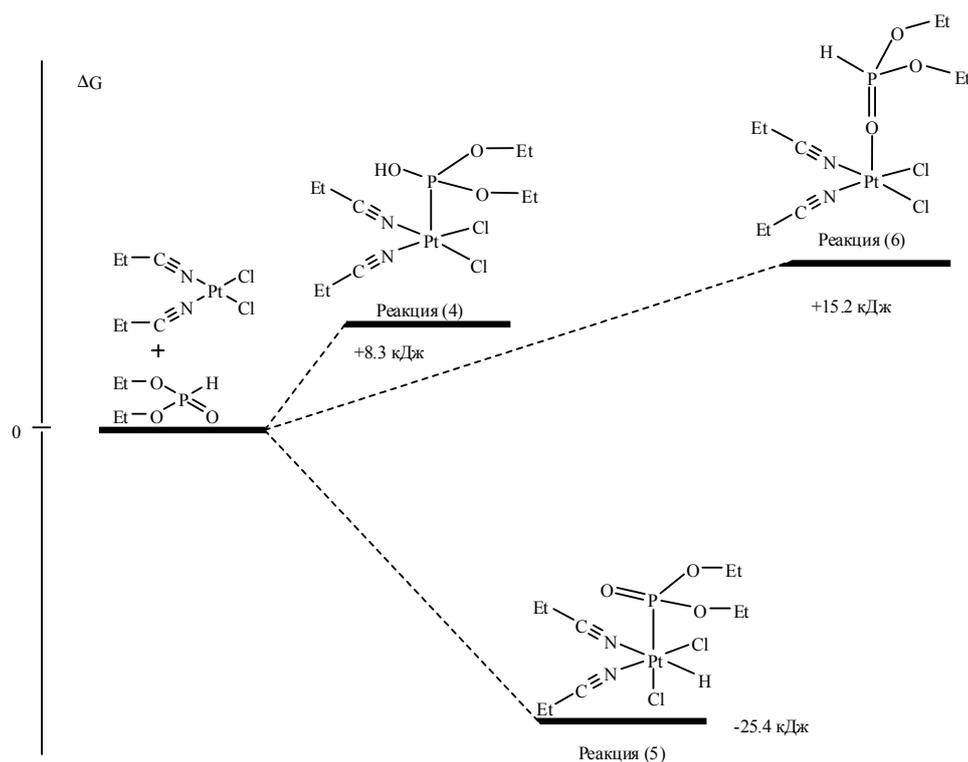


Рис. 2. Энергетическая диаграмма продуктов взаимодействия *цис*-бис(пропионитрил)-дихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом

кислороду не требует существенной структурной перестройки молекулы диэтилфосфита. С другой стороны, термодинамический контроль реакции может стимулировать образование бис-пропионитрилдихлор- η^1 -P-диэтилфосфитпалладия(+2) вследствие того, что палладий(+2) не является достаточно жесткой кислотой Льюиса, и в соответствии с теорией ЖМКО более благоприятным может являться связывание палладия с более мягким σ^3 -атомом фосфора. Таким образом, на основании проведенных квантово-химических оценок можно принять малую вероятность разрыва связи P–H диалкилфосфита в результате окислительного внедрения палладия(+2) в эту связь. Образование же продуктов η^1 -P- и η^1 -O-координации диалкилфосфита с палладием примерно равновероятно.

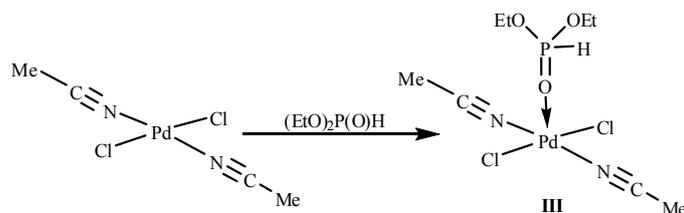
Значения свободных энергий (рис. 2) реакций (4)–(6) для комплекса платины(+2) показывают, что по термодинамической стабильности гипотетический комплекс, образующийся в результате взаимодействия нитрильного комплекса платины с диэтилфосфитом, значительно отличается по строению от аналогичного комплекса палладия.

В этом случае наиболее экзотермичным является процесс окислительного внедрения двухвалентной платины в связь фосфор – водород [реакция (5)]. Свободная энергия этого процесса составляет -25.4 кДж и -23.8 кДж для продукта *цис*- и *транс*-P–H-присоединения диэтилфосфита к двухвалентной платине соответственно. Полученные результаты согласуются с известной большой стабильностью *цис*-продуктов окислительного присоединения [18]. Примечательно,

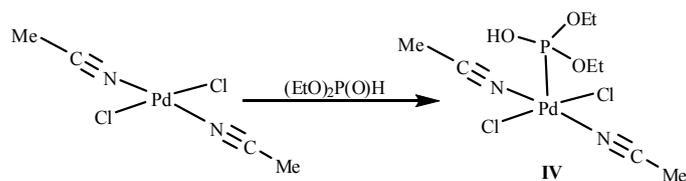
что реакции (4) и (6), протекание которых не сопряжено со значительными энергетическими потерями вследствие разрыва связи P–H, характеризуются слабым эндо-эффектом, что позволяет говорить о предпочтительности окислительного внедрения платины(+2) по связи фосфор – водород по сравнению с другими возможными продуктами взаимодействия диалкилфосфитов с нитрильными комплексами платины. Последнее обстоятельство может объяснить тем, что в ходе реакции (5) энергетические затраты на разрыв связи фосфор-водород компенсируются образованием двух достаточно прочных связей: платина – фосфор и платина – водород.

Таким образом, теоретический анализ реакционной способности нитрильных комплексов платины и палладия в реакции с диэтилфосфитом показывает, что структура продуктов должна существенно различаться. Для производных платины(+2) более вероятно образование продукта окислительного присоединения металлоцентра по связи P–H. Результатом взаимодействия нитрильных комплексов палладия с диалкилфосфитами, вероятнее всего, будет координация диалкилфосфита с металлом, которая осуществляется либо по фосфорильному кислороду, либо по σ^3 -атому фосфора гидрокситаутомерной формы.

Для проверки этих заключений, основанных на результатах теоретического анализа, было изучено взаимодействие диэтилфосфита с транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладием(II) в дейтерохлороформе при комнатной температуре. Через 168 ч после смешения реагентов в спектрах ЯМР ^{31}P реакционной смеси было зафиксировано наличие трех сигналов. Два дублетных сигнала примерно равной интенсивности имеют центры при 7.95 и 9.05 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{PH}}$ 694 и 690 Гц соответственно, что указывает на сохранение связи P–H в обоих продуктах, слабопольный сигнал (9.05 м.д.) отнесен к свободному диэтилфосфиту, а фосфитный лиганд, связанный с атомом палладия фосфорильным атомом кислорода, характеризуется полосой в слабом поле (7.95 м.д.).



Большой интерес представляет синглетный слабопольный сигнал 64 м.д. с незначительной интенсивностью, которая в 25 раз меньше интенсивности сигнала, отнесенного нами к бис-ацетонитрилдихлор- η^1 -O-диэтилфосфитпалладию(+2) (III). Сопоставление результатов с литературными данными дает основание приписать этот сигнал как продукту окислительного присоединения группы P–H к палладию [5], так и продукту, содержащему внутрисферную OH-таутомерную форму диэтилфосфита [16]. Однако анализ ПМР-спектра полученной смеси продуктов позволил приписать минорному продукту реакции структуру бис-ацетонитрилдихлор- η^1 -P-диэтилфосфитпалладия(+2) (IV).



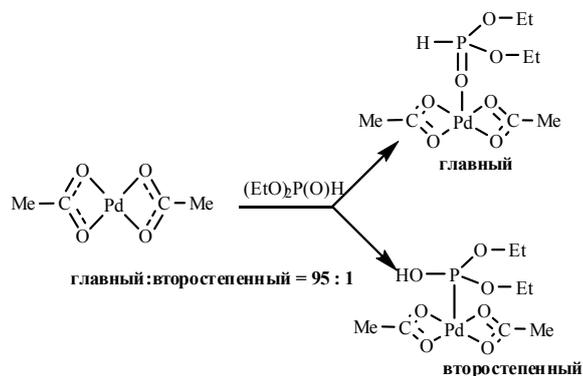
Пики при 4.11 м.д. соответствуют атомам водорода группы $-P-OCH_2-$, метильным атомам водорода этоксильных фрагментов отвечает сигнал 1.33 м.д., а дублет 6.78 м.д ($^1J_{PH}$ 693.5 Гц) приписан водороду P–H-группы диэтилфосфита.

Все эти сигналы отличаются существенным уширением (средняя ширина на полувысоте пиков, соответствующих протонам этоксильной группы, составляет 28 Гц). Это обстоятельство не только не позволяет наблюдать тонкую структуру сигналов протонов группы $-O-CH_2-CH_3$, но и не дает возможности различить сигналы координированной и свободной молекул диэтилфосфита. Однако логично было бы предположить, что координация металла с кислородом фосфорильной группы не должна существенно менять параметры экранирования атомов водорода лиганда. Помимо перечисленных, в спектре обнаруживается слабопольный синглетный сигнал колоколообразной формы с химическим сдвигом 9.15 м.д. Отношение интенсивности этого сигнала к интенсивности сигналов, соответствующих атомам водорода P–H, составляет 1 : 25, то есть оно равно соотношению интенсивностей сигналов 64 и 9.05 м.д. в спектре ЯМР ^{31}P . Мы приписали этот сигнал атомам водорода гидроксильной группы OH-таутомерной формы диэтилфосфита, координированного с палладием через атом трехкоординированного фосфора. Таким образом, среди продуктов взаимодействия диэтилфосфористой кислоты и транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладия(+2) зафиксировано оба продукта, формирование которых было предсказано на основе квантово-химических расчетов, – **III** и **IV**, количество которых соотносится как 25 : 1. Отметим, что предсказанное на основании квантово-химических расчетов соотношение аналогичных продуктов составляет 33 : 1. Расхождение между теоретически рассчитанным и экспериментально наблюдаемым соотношением двух изомеров может объясняться как различным типом нитрильных лигандов в соединениях палладия(+2), так и их различной геометрической конфигурацией. Вместе с тем анализ теоретически предсказанной и экспериментально определенной величин свободных энергий равновесия изомеризации продуктов **I** в **II** (8.7 кДж) или **III** в **IV** (8.5 кДж) показывает, что их разница невелика и составляет всего 200 Дж/моль!

Мы предположили, что при переходе от галогеннитрильного комплекса палладия к ацетату должно происходить увеличение эффективного положительного заряд на атоме металла, что, в свою очередь, приводит к увеличению оксофильности металлоцентра и, следовательно, к увеличению выхода продукта O-координации.

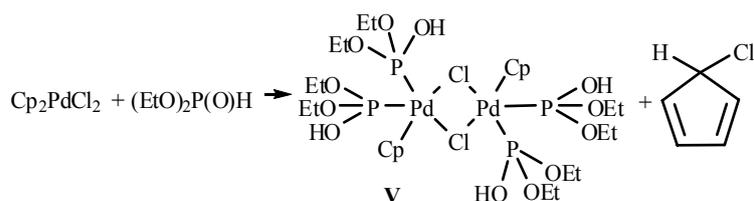
В спектрах ЯМР ^{31}P реакционной смеси, полученной при взаимодействии ацетата палладия(+2) с диэтилфосфитом, проявляются три сигнала, относительная интенсивность которых, однако, отлична от наблюдавшихся в тех же реакциях с участием транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладия(+2). Два сильнопольных дублета с центрами при 5.70 и 9.05 м.д. относятся как 2 : 1. Величины $^1J_{PH}$

составляют 671 и 695 Гц соответственно, что, как и в предыдущем случае, свидетельствует о сохранении в лиганде гидрофосфорильной группы. Очевидно, первый из этих сигналов (5.70 м.д.) следует отнести к атому фосфора в координированной по фосфорильной группе молекуле диэтилфосфита, а свободному диэтилфосфитному лиганду отвечает значение 9.05 м.д. Более выраженное смещение в сторону сильных полей сигнала ЯМР ^{31}P в продукте О-координации диэтилфосфита с палладий-ацетатом (5.70 м.д.), чем с палладий-хлоронитрильным узлом (7.95 м.д.), объясняется, по-видимому, большим эффективным зарядом на атоме палладия в ацетате. Как и при взаимодействии галогеннитрильного комплекса палладия(+2), в спектре ЯМР ^{31}P детектируется минорный слабый синглетный сигнал с химическим сдвигом 95.9 м.д., отнесенный нами к продукту Р-координации диэтилфосфита с атомом палладия(+2).



В этом случае соотношение продуктов О- и Р-координации диэтилфосфита с палладием(+2), определенное по интенсивности сигналов в ЯМР-спектре составляет 95 : 1. Таким образом, увеличение эффективного положительного заряда и, соответственно, жесткости палладоцентра приводит к увеличению доли продукта О-координации диалкилфосфита. Можно предположить, что уменьшение жесткости металлоцентра путем введения лигандов, способных к π -дативному взаимодействию с металлом, например циклопентадиенильных, может повысить долю продукта Р-координации.

Для проверки этого предположения было исследовано взаимодействие диэтилфосфита с дихлородициклопентадиенилпалладием(+4) при кипячении реакционной смеси в растворе этанола. При этом из реакционной смеси фильтрованием был выделен η^2 -хлор-бис-[бис-(η^1 -Р-диэтилфосфит)(η^5 -циклопентадиенил)монохлорпалладия(+3)] (V) в виде аморфного осадка красно-бурого цвета. В его протонном спектре наблюдаются пики этоксильных групп, связанных с атомом фосфора: триплет с химическим сдвигом 1.4 м.д. и квартет 4.2 м.д. Необычным является тот факт, что в спектре не обнаруживается дублет РН-протона, однако в слабых полях зафиксирован широкий колоколообразный сигнал с химическим сдвигом 8.3–8.4 м.д. Положение и форма сигнала (отсутствии расщепления) позволяет приписать его гидроксильному атому водорода. Отношение его интенсивности и сигналов этоксильных групп 1 : 4 : 6 также указывает на правильность такого отнесения, поскольку протонам циклопентадиенильного лиганда соответствует полоса с химическим сдвигом 2.2 м.д.



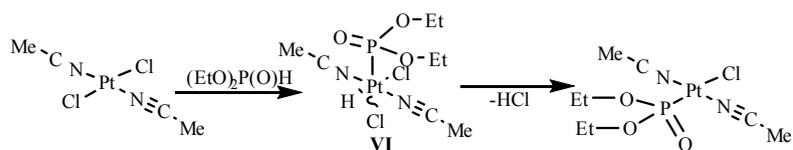
Подтверждением гидроксифосфитной структуры лиганда служит также обнаружение в спектре ^{31}P единственного сигнала 72.6 м.д., положение которого, а также небольшое его уширение указывают на координацию с атомом палладия σ^3 -атома фосфора. В ИК-спектре соединения **V** (раствор в CDCl_3) отсутствует характеристическая частота колебаний фосфорильной группы, но проявляются колебания связей $\text{Pd}-\text{Cl}$ (395, 452 cm^{-1}), $\text{Pd}-\text{P}$ (652 cm^{-1}), $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (1033 cm^{-1}). В соответствии с литературными данными [19] колебаниям гидроксильной группы, связанной с атомом фосфора, была приписана частота 2253 cm^{-1} . Циклопентадиенильным лигандам соответствуют полосы колебания в области 1700 cm^{-1} . Отношение интенсивностей сигналов протонов фосфита и циклопентадиенил-аниона указывает на то, что в изучаемом комплексе на один циклопентадиенильный фрагмент приходится две молекулы фосфита.

Поскольку при образовании фосфаметаллоорганического соединения **V** происходит понижение формальной степени окисления палладия ($\text{Pd}^{+4} \rightarrow \text{Pd}^{+2}$), представляется вполне вероятным предположение о том, что покидающие координационную сферу комплекса циклопентадиенил-анион и хлорид-анион окисляются четырехвалентным палладием, образуя хлорциклопентадиен.

На возможность протекания такого процесса указывает работа [18] – в водной среде потенциал полуреакции восстановления четырехвалентного палладия до двухвалентного [$E^\circ(\text{PdCl}_6^{2-} + 2e \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-) = +1.470 \text{ В}$] достаточен для окисления хлорид иона до молекулярного хлора [$E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-) = +1.396 \text{ В}$].

По-другому, чем с производными палладия, протекает взаимодействие диэтилфосфита с транс-бис(ацетонитрил)дихлороплатиной(+2): через неделю после смешения их растворов в дейтерохлороформе и выдерживания реакционной смеси при комнатной температуре в спектре ЯМР ^{31}P регистрируется только один сигнал с химическим сдвигом 87 м.д., $^1J_{\text{PtP}} = 3430 \text{ Гц}$ (по сателлитному расщеплению). Эти спектральные характеристики указывают, скорее всего, на наличие в продукте ковалентного взаимодействия $\text{Pt}-\text{P}$.

В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси наблюдаются квартет с центром 3.98 м.д. ($^3J_{\text{HH}} = 7.12 \text{ Гц}$) и триплет с центром 1.28 м.д. ($^3J_{\text{HH}} = 7.12 \text{ Гц}$), отвечающие протонам этоксигрупп; слабопольные сигналы атомов водорода $\text{P}-\text{H}$ и гидроксильных групп в спектре отсутствуют, что позволяет исключить образование продуктов, аналогичных палладиевым комплексам **III** и **IV**. Поскольку условия съемки спектра не позволяют зафиксировать гидридный атом водорода, возможно лишь предположение, что в результате взаимодействия транс-бис(ацетонитрил)дихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом происходит внедрение металла по связи $\text{P}-\text{H}$ и образование продукта окислительного присоединения **VI**, которое сопровождается отщеплением хлороводорода.



Подобное заключение согласуется как с результатами проведенных квантово-химических расчетов, так и со значениями химических сдвигов атомов фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P предполагаемых продуктов окислительного присоединения диалкилфосфитов к комплексам двухвалентной платины, приведенными в литературе [1].

Взаимодействие циклооктадиендихлорплатины(+2) с диэтилфосфитом в аналогичных условиях протекает подобным образом. Однако, наряду с основным сигналом Р, который по аналогии с описанными выше результатами был отнесен к продукту окислительного присоединения фрагмента Р–Н гидрофосфорильного соединения к платине ($\delta_{\text{P}} = 85$ м.д., $^1J_{\text{PtP}} = 3470$ Гц) (**VII**), в спектре ЯМР ^{31}P детектируется минорный (в 15 раз менее интенсивный) синглетный сигнал с химическим сдвигом +48 м.д. С учетом литературных данных [20] предположено, что этот сигнал соответствует О,О-диэтилциклооктаен-4-илфосфонату (**VIII**), образование которого может происходить в результате гидрофосфорилирования циклооктадиена.

Однако имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют с уверенностью заключить, происходит ли образование фосфоната **VIII** в результате внутрисферного фосфорилирования олефинового лиганда или же этот процесс более сложен и включает в себя диссоциацию циклооктадиена из координационной сферы и внедрение олефина по связи платина – водород.

Таким образом, при взаимодействии комплексов палладия(+2) и платины(+2) с диэтилфосфитом образуются продукты, которые предсказывались на основании расчетов.

Была исследована каталитическая активность полученных нами палладий- и платинафосфорорганических соединений в реакции Пудовика на примере гидрофосфорилирования циклогексена. Региоселективность присоединения диэтилфосфита в этом случае не требует подробного рассмотрения. Мониторинг каталитической активности проводился следующим образом. В раствор, содержащий смесь палладиевых или платиновых комплексов диэтилфосфита, добавляли эквимолярное (по отношению к суммарному содержанию диэтилфосфита) количество циклогексена, раствор кипятили в течение 4 ч, после чего полученную реакцию смесь анализировали методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Спектральная характеристика полученных соединений приведена в табл. 1.

Можно видеть, что, за исключением системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, все палладий- и платинафосфорорганические соединения способствуют образованию О,О-диэтилциклогексилфосфоната, что подтверждается также и данными спектров ПМР. Выход продукта гидрофосфорилирования невелик. Очевидно, для образования фосфоната при взаимодействии циклогексена с металлокомплексом необходимо наличие связи металл – фосфор, поскольку в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, где доля продукта Р-координации диэтилфосфита минимальна,

образование фосфоната не регистрируется. Платиновые комплексы обеспечивают несколько большую конверсию фосфоната, что согласуется с отмеченным в литературе фактом более высокой каталитической активности комплексов платины(+2) по сравнению с палладием(+2) в реакциях присоединения диалкилфосфитов к алкенам [21].

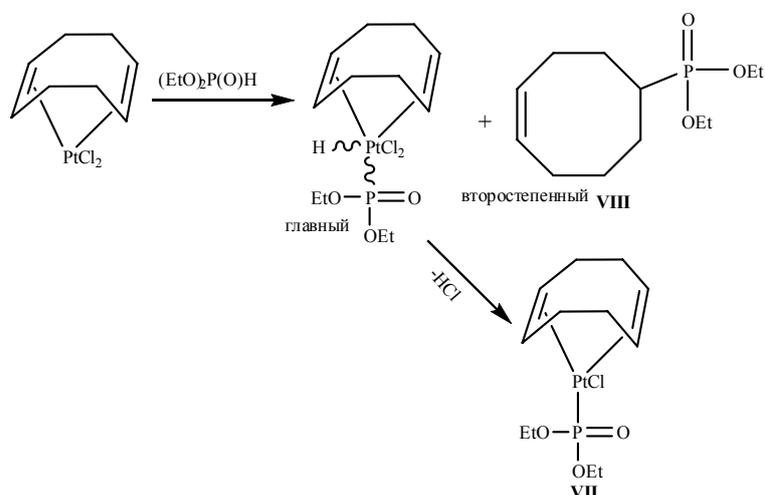


Табл. 1

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P систем C10H12 + $[\text{ML}_x(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$

Система	Химические сдвиги, δ_{P} , м.д.	Выход О,О-диэтилциклогексилфосфоната (по данным ЯМР ^{31}P)
$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	5.70 ^a (d) $^1J_{\text{PH}} = 671$ Гц; 9.05 ^a (d) $^1J_{\text{PH}} = 695$ Гц	—
$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2 + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	7.95 ^a (d) $^1J_{\text{PH}} = 694$ Гц; 9.05 ^a (d) $^1J_{\text{PH}} = 690$ Гц; 65 ^a (s); 32 ^b (s)	2%
$\text{Cr}_2\text{PdCl}_2 + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	72,6 ^a (s); 9.05 ^a (d) $^1J_{\text{PH}} = 695$ Гц; 32 ^b (s)	5%
$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PtCl}_2 + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	87 ^a (s, satt-d) $^1J_{\text{PPt}} = 3430$ Гц; 32 ^b (s)	12%
$(\text{COD})\text{PtCl}_2 + (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	85 ^a (s, satt-d) $^1J_{\text{PPt}} = 3430$ Гц; 32 ^b (s); 48 ^b (s)	13%

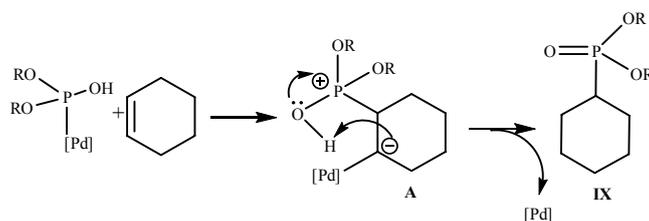
Примечание. ^a Сигналы в продуктах взаимодействия диэтилфосфита с исходными металлокомплексами.

^b Отнесен к О,О-диэтилциклогексилфосфонату. ^b Отнесен к О,О-диэтилциклоктенилфосфонату – продукту присоединения диэтилфосфита к циклооктадиеновому лиганду.

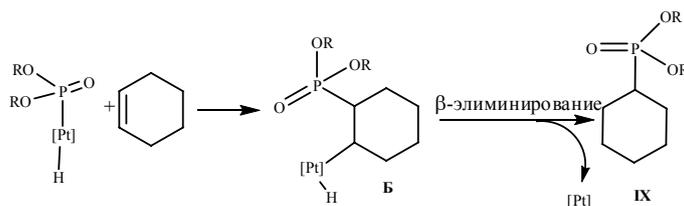
Вероятно, образование фосфоната как для комплексов платины, так и для комплексов палладия протекает через одну и ту же стадию. Такое предположение следует из того, что в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей, содержащих продукты реакций фосфаметаллоорганических соединений с алкеном, наблюдается только один дополнительный сигнал диэтилциклогексилфосфоната при

32 м.д. Комплексы палладия, содержащие Р-координированную гидрокситаутомерную форму диэтилфосфита, могли бы участвовать в реакции электрофильного присоединения гидроксигруппы по кратной связи алкена. Однако в этом случае должны были бы фиксироваться слабопольные (140–170 м.д.) синглетные сигналы диэтилциклогексилфосфита, для перегруппировки которого в фосфонат требуется температура значительно более высокая, чем достигавшаяся при кипячении реакционной смеси 70–80 °С [22].

Можно предположить, что в изученных случаях процесс формирования фосфоната (IX) начинается с внедрения кратной связи алкена по связи фосфор – металл. Для комплексов палладия образование фосфоната может осуществляться путем присоединения атома фосфора к олефиновому углероду (А) с внутримолекулярным переносом протона:



В комплексах платины в реакциях участвуют фосфонатный и металлгидридный фрагменты фосфаметаллоорганического соединения (Б):



Этот процесс согласуется с ранее приведенным механизмом гидрофосфорилирования алкенов/алкинов, катализируемого комплексами платины [1, 2].

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что решающим фактором в процессе гидрофосфорилирования олефинов, в условиях катализа комплексами металлов 10-й группы, является способность металлокомплекса-прекатализатора к образованию связи металл – фосфор, которая, в свою очередь, зависит от мягкости льюисовской кислоты – металлоцентра и может регулироваться лигандным окружением металла.

Для проведения экспериментов использовали реагенты и растворители промышленного производства (*n*-гексан, бензол, ацетонитрил, дейтерохлороформ), которые очищались в соответствии со стандартными методиками [23]. Диэтилфосфит, дибутилфосфит, комплексы палладия(+2) и платины(+2) получали и очищали в соответствии с литературными способами [24–26].

Тонкослойную хроматографию проводили на силиколовой пластинке. В качестве элюента использовали смеси изопропилового спирта с бензолом в объемном соотношении 3 : 1 или гексана с бензолом 2 : 1. В качестве проявителя использовали пары йода. Спектры ИК записаны на приборах Specord M-80 в вазелиновом масле или пленке в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹

и фурье-спектрометре Bruker Vector 22 при разрешающей способности 1 см^{-1} с накоплением 64 скана в таблетках KBr, вазелиновом масле или пленке в интервале волновых чисел $200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах Varian UNITY 300 (299.94 МГц) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в дейтерохлороформе- d_1 ; химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя. Спектры ЯМР ^{31}P записаны на спектрометре Varian UNITY 300 (121.4 МГц ^{31}P). В качестве стандарта использовали 85%-ный водный раствор H_3PO_4 (внешний стандарт). Квантово-химические расчеты с помощью программы Gaussian 98 [27] осуществляли на персональных ЭВМ Intel Pentium II-450/128Мб и AMD Athlon 64 3200+/512Мб.

Взаимодействие транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладия(+2) с диэтилфосфитом. В раствор 37.5 мг транс-бис(ацетонитрил)дихлоропалладия(+2) в 6.0 мл дейтерохлороформа добавляли 29.7 мг диэтилфосфита (молярное соотношение комплекс палладия : диалкилфосфит = 1 : 1.25), смесь выдерживали 168 ч и затем анализировали методами ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.): 64.0 – бис-ацетонитрилдихлор- η^1 -P-диэтилфосфитпалладий(+2); 9.05 (d, $^1J_{\text{PH}} = 690 \text{ Гц}$) – свободный диэтилфосфит; 7.95 (d, $^1J_{\text{PH}} = 694 \text{ Гц}$) – бис-ацетонитрилдихлор- η^1 -O-диэтилфосфитпалладия(+2) (сигнал фосфора диэтилфосфита, координированного с атомом палладия по фосфорильной группе). **ЯМР ^1H (CDCl_3 δ , м.д.):** 4.11 м.д. (широкий, вырожденный синглет $-\text{P}-\text{OCH}_2-$); 1.33 м.д. (широкий, вырожденный синглет $-\text{P}-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$); 6.78 м.д. (d $^1J_{\text{PH}} = 693.5 \text{ Гц}$ соответствует водороду P–H); 9.15 (широкий, синглет $-\text{P}-\text{OH}$).

Взаимодействие транс-бис(ацетонитрил)дихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом. В раствор 47.5 мг транс-бис(ацетонитрил)дихлороплатины(+2) в 6.0 мл дейтерохлороформа добавляли 29.7 мг диэтилфосфита (молярное соотношение комплекс палладия : диалкилфосфит = 1 : 1.25) и выдерживали 168 ч при комнатной температуре, затем реакционную смесь анализировали методами ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.): 87 (s, satt-d) $^1J_{\text{PPl}} = 3430 \text{ Гц}$. **ЯМР ^1H (CDCl_3 δ , м.д.):** 3.98 м.д. (q $^3J_{\text{HH}} = 7.12 \text{ Гц}$ $-\text{P}-\text{OCH}_2-$); 1.28 м.д. (t $^3J_{\text{HH}} = 7.12 \text{ Гц}$ $-\text{P}-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$).

Взаимодействие циклооктадиендихлороплатины(+2) с диэтилфосфитом. В раствор 43.0 мг, циклооктадиендихлороплатины(+2) в 6.0 мл дейтерохлороформа добавляли 29.7 мг диэтилфосфита (молярное соотношение комплекс палладия : диалкилфосфит = 1 : 1.25 и выдерживали 16 ч при комнатной температуре, полученную реакционную смесь анализировали методами ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.): 85 (s, satt-d) $^1J_{\text{PPl}} = 3470 \text{ Гц}$; 48 (s) – O,O-диэтилциклоктенилфосфонат.

Взаимодействие ацетата палладия с диэтилфосфитом. 42.5 мг ацетата палладия и 0.0488 мл диэтилфосфита растворяли в 1.5 мл этанола и добавляли 2 капли насыщенного раствора этилата натрия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2.5 ч и анализировали методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.): 95.9 – (η^1 -P-диэтилфосфит)диацетат палладия(+2); 9.05 (d, $^1J_{\text{PH}} = 695$ Гц) – свободный диэтилфосфит; 5.70 (d, $^1J_{\text{PH}} = 671$ Гц) – диэтилфосфит, координированный с атомом палладия по фосфорильной группе.

Взаимодействие диэтилфосфита с дихлордициклопентадиенилпалладием (+4) в этиловом спирте. В колбу, снабженную обратным воздушным холодильником, помещали 0.07 г хлорида дициклопентадиенилпалладия(+4), 0.06 мл диэтилфосфита, 1.5 мл этилового спирта и 3 капли насыщенного раствора этилата натрия в этиловом спирте. Смесь кипятили в течение 4 ч, через 2 ч выпал аморфный осадок бурого цвета, который отделяли от жидкой фазы, растворяли в дейтерохлороформе и анализировали методами ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^1H (CDCl_3 δ , м.д.): 8.4 (s., оч. ш.) 1H – водород гидроксильной группы; 4.2 (q.) 4H – метиленовая группа; 2.2 (m.) 5H – сигналы циклопентадиенильных протонов; 1.4 (t., оч. с.) 6H – сигналы водорода метильной группы. **ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.):** 72.6 (s., оч. с.) – сигнал фосфора μ^2 -хлор-бис-[бис-(η^1 -P-диэтилфосфит)(η^5 -циклопентадиенил)монохлорпалладия(III)]. **ИК-спектр, $\nu_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$, (CDCl_3):** 395, 452 (Pd–Cl), 652 (Pd–P), 1033 (P–O–C), 1700 (Cp), 2253 (P–OH).

Реакция продукта взаимодействия ацетата палладия и диэтилфосфита с циклогексеном. Для реакции брали 0.4 мл реакционной смеси, полученной при взаимодействии ацетата палладия и диэтилфосфита, 0.6 мл диэтилфосфита, 0.47 мл циклогексена и 2 мл этилового спирта. Смесь нагревали в течение 3 ч, концентрировали на вакууме водоструйного насоса и анализировали методами ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^1H (CDCl_3 δ , м.д.): 4.09 (m) ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--}$), 1.30 (m) ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{O--}$). **ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.):** 95.9 – сигнал фосфора (η^1 -P-диэтилфосфит)диацетат палладия(+2); 9.05 (d, $^1J_{\text{PH}} = 695$ Гц) – сигнал фосфора свободного диэтилфосфита; 5.70 (d, $^1J_{\text{PH}} = 671$ Гц) – сигнал фосфора диэтилфосфита, координированного с атомом палладия через фосфорильную группу.

Взаимодействие циклогексена с μ^2 -хлор-бис-[бис-(η^1 -P-диэтилфосфит)-(η^5 -циклопентадиенил)монохлорпалладием(+3)]. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали раствор образца μ^2 -хлор-бис-[бис-(η^1 -P-диэтилфосфит)(η^5 -циклопентадиенил) монохлорпалладия(+3)] в дейтерохлороформе, и 0.046 мл циклогексена. Смесь нагревали в течение 5 ч и анализировали методами ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

ЯМР ^1H (CDCl_3 δ , м.д.): 8.8 (s., оч. ш.) 2H – сигнал водорода гидроксильной группы координированного фосфита; 5.6 (s., оч. с.) – сигналы протонов при двойной связи циклогексена; 4.2 (m., сл.) 4H – сигналы метиленовой группы координированного фосфита; 3.7 (q.) – сигналы метиленовых групп этоксильных радикалов, связанных с атомом фосфора циклогексил-О,О-диэтил-фосфоната; 2.2 (m.) 5H – сигналы циклопентадиенильных протонов; 2.0 (s., с.); 1.6 (s.) – сигналы метиленовых протонов циклогексена; 1.35 (t., оч. с.) 6H – сигналы водорода метильной группы координированного фосфита. **ЯМР ^{31}P (CDCl_3 δ , м.д.):** 70 (s., оч. с.) – сигнал фосфора в бис-(η^1 -OH-диэтилфосфит)(η^5 -циклопентадиенил)дихлорпалладии(+3); 32 (s., оч. с.) – сигнал фосфора циклогексил-О,О-диэтилфосфоната.

Литература

1. *Han L.-B., Tanaka M.* Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of alkynes via oxidative addition of HP(O)(OR)_2 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, No 6. – P. 1571–1572.
2. *Allen A. Jr., Manke D.R., Lin W.* Synthesis of functional bisphosphonates via new palladium-catalyzed bis-hydrophosphorylation reactions // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41, No 2. – P. 151–154.
3. *Гулюкина Н.С., Долгина Т.М., Бондаренко Г.Н., Белецкая И.П.* Палладий-катализируемое гидрофосфорилирование терминальных алкинов // *Журн. орган. хим.* – 2003. – Т. 39, Вып. 6. – С. 847–856.
4. *Кураמיин А.И., Кураמיина Е.С., Черкасов Р.А.* Присоединение диалкилфосфитов к алкенам в присутствии карбонильных комплексов металлов VIБ группы и железа // *Журн. общ. хим.* – 2001. – Т. 71, Вып. 3. – С. 387–392.
5. *Han L.-B., Mirzaei F., Zhao C.-Q., Tanaka M.* High reactivity of a five-membered cyclic hydrogen phosphonate leading to development of facile palladium-catalyzed hydrophosphorylation of alkenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, No 22. – P. 5407–5408.
6. *Zhao C.-Q., Han L.-B., Tanaka M.* Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of allenes leading to regio- and stereoselective formation of allylphosphonates // *Organometallics.* – 2000. – V. 19, No 21. – P. 4196–4198.
7. *Mirzaei F., Han L.-B., Tanaka M.* Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of 1,3-dienes leading to allylphosphonates // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42, No 2. – P. 297–299.
8. *Reichwein J.F., Patel M.C., Pagenkopf B.L.* Rhodium-catalyzed regioselective olefin hydrophosphorylation // *Org. Lett.* – 2001. – V. 3, No 26. – P. 4303–4306.
9. *Xu Q., Han L.-B.* Palladium-catalyzed asymmetric hydrophosphorylation of norbornenes // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, No 10. – P. 2099–2101.
10. *Stone J.J., Stockland R.A. Jr., Reyes J.M. Jr., Kovach J., Goodman C.C., Tillman E.S.* Microwave-assisted solventless single and double addition of HP(O)Ph_2 to alkynes // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2005. – V. 226, No 1. – P. 11–21.
11. *Beletskaya I.P., Afanasiev V.V., Kazankova M.A., Efimova I.V.* New approach to phosphinoalkynes based on Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling of terminal alkynes with chlorophosphanes // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5, No 23. – P. 4309–4311.
12. *Takaki K., Koshiji G., Komeyama K., Takeda M., Shishido T., Kitani A., Takehira K.* Intermolecular hydrophosphination of alkynes and related carbon–carbon multiple bonds catalyzed by organoytterbiums // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68, No 17. – P. 6554–6565.
13. *Kovacik I., Scriban C., Glueck D.S.* Regiochemistry of platinum-catalyzed hydrophosphination of a diene. Formation of the chiral diphosphine $\text{Et}_2\text{PCH(CN)CH(CH}_2\text{CH}_2\text{CN)PEt}_2$ via monophosphine intermediates // *Organometallics.* – 2006. – V. 25, No 2. – P. 536–539.
14. *Shulyupin M.O., Kazankova M.A., Beletskaya I.P.* Catalytic hydrophosphination of styrenes // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4, No 5. – P. 761–763.
15. *Montchamp J.-L.* Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690, No 10. – P. 2388–2406.
16. *Pryjomskaja I., Ciunic Z., Trzeciak A.M., Zirolkowski J.* Chemistry of palladium phosphinite ($\text{PPh}_2(\text{OR})$) and phosphonite ($\text{P(OPh)}_2(\text{OH})$) complexes: catalytic activity in methoxy-carbonylation and Heck coupling reactions // *J. Dalton Trans.* – 2006. – V. 35, No 1. – P. 213–220.
17. *Svensson P., Lovqvist K., Kukushkin V.Yu., Oskarsson A.* 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrile oxides to free and Pt-bound nitriles: a theoretical study of the activation effect, reactivity and mechanism // *Inorganica Chim. Acta.* – 2003. – V. 356, No 12. – P. 85–94.

18. *Crabtree R.H.* The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. – N. Y.: John Wiley & Sons Inc., 2005. – 546 p.
19. *Шагидуллин Р.Р., Мухаметов Ф.С., Нигматуллина Р.Б.* Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
20. *Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С., Мухаметов Ф.С.* Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1984. – 336 с.
21. *Белецкая И.П., Казанкова М.А.* Каталитические методы образования связи фосфор-углерод // Журн. орган. хим. – 2002. – Т. 38, Вып. 10. – С. 1447–1483.
22. *Овчинников В.В., Черезов С.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* Реакционная способность циклофосфористых кислот в реакции электрофильного присоединения // Журн. общ. хим. – 1985. – Т. 55, Вып. 5. – С. 1021–1030.
23. *Schwetlick K.* Organikum. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 883 S.
24. *Кармачев В.В., Федосеев М.С.* Препаративная химия фосфора. – Пермь: УрО РАН, 1992. – 468 с.
25. *Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V.* New Pathways for Organic Synthesis. – N. Y. Plenum Press, 1985. – 384 p.
26. *Шульпин Г.Б.* Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. – М.: Наука, 1988. – 285 с.
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98, Revision A.9. – Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.

Поступила в редакцию
29.04.13

Курамшин Аркадий Искандерович – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: fea_naro@mail.ru

Николаев Андрей Александрович – кандидат химических наук, старший инженер, ООО «Миррико», г. Казань, Россия.

E-mail: mjelnir@yandex.ru

Черкасов Рафаэль Асхатович – доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: Rafael.Cherkasov@ksu.ru

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: Vladimir.Galkin@ksu.ru

* * *

INTERACTION OF DIALKYLPHOSPHITES WITH PLATINUM AND PALLADIUM COMPLEXES AND CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEXES OF GROUP 10 METALS IN THE PUDOVIK REACTION

A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov, V.I. Galkin

Abstract

A theoretical and experimental study of the interaction of a number of platinum(II) and palladium(II) complexes with dialkylphosphites has been carried out. It is shown that for palladium(II) complexes, the structure of the product depends on the size of the effective positive charge on the metal: small charge causes the stabilization of the hydrophosphoryl tautomeric form of the phosphite in the coordination sphere of the metal. The high hardness of palladium results in the coordination of the phosphite with the metal via an oxygen atom of the phosphoryl group. The only process observed for platinum(II) complexes is an oxidative addition of the phosphite's P-H bond to the metal center. The data of quantum-chemical calculations are in good agreement with the experimental results.

Keywords: dialkylphosphites, platinum, palladium, oxidative addition of P-H to a metal center, hydrophosphoryl tautomeric form of a dialkylphosphite, quantum-chemical calculations, catalysis.

References

1. Han L.-B., Tanaka M. Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of alkynes via oxidative addition of HP(O)(OR)_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, no. 6, pp. 1571–1572.
2. Allen A. Jr., Manke D.R., Lin W. Synthesis of functional bisphosphonates via new palladium-catalyzed bis-hydrophosphorylation reactions. *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol. 41, no. 2, pp. 151–154.
3. Gulyukina N.S., Dolgina T.M., Bondarenko G.N., Beletskaya I.P. Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of terminal alkynes. *Zh. Org. Khim.*, 2003, vol. 39, no. 6, pp. 847–856. (In Russian)
4. Kuramshin A.I., Kuramshina E.S., Cherkasov R.A. Addition of dialkyl hydrogen phosphites to alkenes in the presence of carbonyl complexes of chromium subgroup metals and iron. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 3, pp. 354–358.
5. Han L.-B., Mirzaei F., Zhao C.-Q., Tanaka M. High reactivity of a five-membered cyclic hydrogen phosphonate leading to development of facile palladium-catalyzed hydrophosphorylation of alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, no. 22, pp. 5407–5408.
6. Zhao C.-Q., Han L.-B., Tanaka M. Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of allenes leading to regio- and stereoselective formation of allylphosphonates. *Organometallics*, 2000, vol. 19, no. 21, pp. 4196–4198.
7. Mirzaei F., Han L.-B., Tanaka M. Palladium-catalyzed hydrophosphorylation of 1,3-dienes leading to allylphosphonates. *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 297–299.
8. Reichwein J.F., Patel M.C., Pagenkopf B.L. Rhodium-catalyzed regioselective olefin hydrophosphorylation. *Org. Lett.*, 2001, vol. 3, no. 26, pp. 4303–4306.
9. Xu Q., Han L.-B. Palladium-catalyzed asymmetric hydrophosphorylation of norbornenes. *Org. Lett.*, 2006, vol. 8, no. 10, pp. 2099–2101.
10. Stone J.J., Stockland R.A. Jr., Reyes J.M. Jr., Kovach J., Goodman C.C., Tillman E.S. Microwave-assisted solventless single and double addition of HP(O)Ph_2 to alkynes. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2005, vol. 226, no. 1, pp. 11–21.
11. Beletskaya I.P., Afanasiev V.V., Kazankova M.A., Efimova I.V. New approach to phosphinoalkynes based on Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling of terminal alkynes with chlorophosphanes. *Org. Lett.*, 2003, vol. 5, no. 23, pp. 4309–4311.
12. Takaki K., Koshiji G., Komeyama K., Takeda M., Shishido T., Kitani A., Takehira K. Intermolecular hydrophosphination of alkynes and related carbon-carbon multiple bonds catalyzed by organoytterbiums. *J. Org. Chem.*, 2003, vol. 68, no. 17, pp. 6554–6565.
13. Kovacic I., Scriban C., Glueck D.S. Regiochemistry of platinum-catalyzed hydrophosphination of a diene. Formation of the chiral diphosphine $\text{Et}_2\text{PCH(CN)CH(CH}_2\text{CH}_2\text{CN)PEt}_2$ via monophosphine intermediates. *Organometallics*, 2006, vol. 25, no. 2, pp. 536–539.

14. Shulyupin M.O., Kazankova M.A., Beletskaya I.P. Catalytic hydrophosphination of styrenes. *Org. Lett.*, 2002, vol. 4, no. 5, pp. 761–763.
15. Montchamp J.-L. Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds. *J. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 690, no. 10, pp. 2388–2406.
16. Pryjomska I., Ciunic Z., Trzeciak A.M., Zirolkowski J. Chemistry of palladium phosphinite (PPh₂(OR)) and phosphonite (P(OPh)₂(OH)) complexes: catalytic activity in methoxycarbonylation and Heck coupling reactions. *J. Dalton Trans.*, 2006, vol. 35, no. 1, pp. 213–220.
17. Svensson P., Lovqvist K., Kukushkin V.Yu., Oskarsson A. 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrile oxides to free and Pt-bound nitriles: a theoretical study of the activation effect, reactivity and mechanism. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, vol. 356, no. 12, pp. 85–94.
18. Crabtree R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. N. Y., John Wiley & Sons Inc., 2005. 546 p.
19. Shagidullin R.R., Mukhametov F.S., Nigmatullina R.B. Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds. Moscow, Nauka, 1977. 356 p. (In Russian)
20. Shagidullin R.R., Chernova A.V., Vinogradova V.S., Mukhametov F.S. Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds. Moscow, Nauka, 1984. 336 p. (In Russian)
21. Beletskaya I.P., Kazankova M.A. Catalytic Methods for Building up Phosphorus–Carbon Bond. *Russ. J. Org. Chem.*, 2002, vol. 38, no. 10, pp. 1391–1430.
22. Ovchinnikov V.V., Cherezov S.V., Cherkasov R.A., Pudovik A.N. Reactivity of cyclophosphoric acids in the reaction of electrophilic addition. *Zh. Obshch. Khim.*, 1985, vol. 55, no. 5, pp. 1021–1030. (In Russian)
23. Schwetlick K. *Organikum*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. 883 p.
24. Karmachev V.V., Fedoseev M.S. Preparatory phosphorus chemistry. Perm, Uralskoe Otdelenie Ross. Akad. Nauk, 1992. 468 p. (In Russian)
25. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. *New Pathways for Organic Synthesis*. N. Y., Plenum Press, 1985. 384 p.
26. Shulpin G.B. Organic reactions catalyzed with the transition metals complexes. Moscow, Nauka, 1988. 285 p. (In Russian)
27. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. *Gaussian 98*, Revision A.9. Pittsburgh, PA, Gaussian, Inc., 1998.

Received
April 29, 2013

Kuramshin Arcadii Iskanderovich – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of High-Molecular and Organoelement Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: fea_naro@mail.ru

Nikolaev Andrei Aleksandrovich – PhD in Chemistry, Senior Engineer, LLC “Mirrico”, Kazan, Russia.

E-mail: mjelnir@yandex.ru

Cherkasov Rafael Askhatovich – Doctor of Chemistry, Professor, Department of High-Molecular and Organoelement Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Rafael.Cherkasov@ksu.ru

Galkin Vladimir Ivanovich – Doctor of Chemistry, Professor, Director of A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Vladimir.Galkin@ksu.ru