

УДК 544.642+546.18+546.73+541.49

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ ФОСФОР-МЕТИЛ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСА [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄

© 2024 г. Айрат М. Кучкаев^{a, b, *}, Айдар М. Кучкаев^{a, b}, А. В. Сухов^{a, b}, А. С. Иванов^b,
Х. Р. Хаяров^b, А. Б. Добрынин^{a, c}, О. Г. Синяшин^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cКазанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

*e-mail: 95ka@bk.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ и проведено его электрохимическое метилирование в присутствии иодметана с образованием в качестве конечного продукта двойной фосфониевой соли – метиленбис(метилдифенилфосфоний) диоида. Установлено, что данный процесс протекает с разрывом связи P–P полифосфорного лиганда и образованием новых связей P–C.

Ключевые слова: комплексы кобальта, белый фосфор, метилирование, полифосфорные лиганды, циклическая вольтамперометрия, препаративный электролиз, медиаторное восстановление

DOI: 10.31857/S0424857024020031, EDN: RFMWNH

ELECTROCHEMICALLY INDUCED PHOSPHORUS-METHYL BOND FORMATION INVOLVING THE COMPLEX [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄

© 2024 Airat M. Kuchkaev^{a, b, *}, Aidar M. Kuchkaev^{a, b}, A. V. Sukhov^{a, b}, A. S. Ivanov^b,
Kh. R. Khayarov^b, A. B. Dobrynin^{a, c}, O. G. Sinyashin^a, D. G. Yakhvarov^{a, b, **}

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia

^bKazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia

^cKazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

*e-mail: 95ka@bk.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

The electrochemical properties of [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ complex have been studied by the method of cyclic voltammetry. The electrochemical methylation of this complex have been conducted in the presence of iodomethane which has led to the formation of phosphonium salt—ethylene bis(methyldiphenylphosphonium) diiodide as final product. It was found, that this reaction proceeds with the breakage of the P–P bonds in polyphosphorus ligand and with the formation of new P–C bonds.

Keywords: cobalt complexes, white phosphorus, methylation, polyphosphorus ligands, cyclic voltammetry, preparative electrolysis, mediated reduction

Мидоллини, Гиларди,
Орландини
1984, 1986 [5, 6]

Яхваров, Мидоллини,
Перуццини
2006 [7]

Кучкаев, Яхваров
2022 [8]

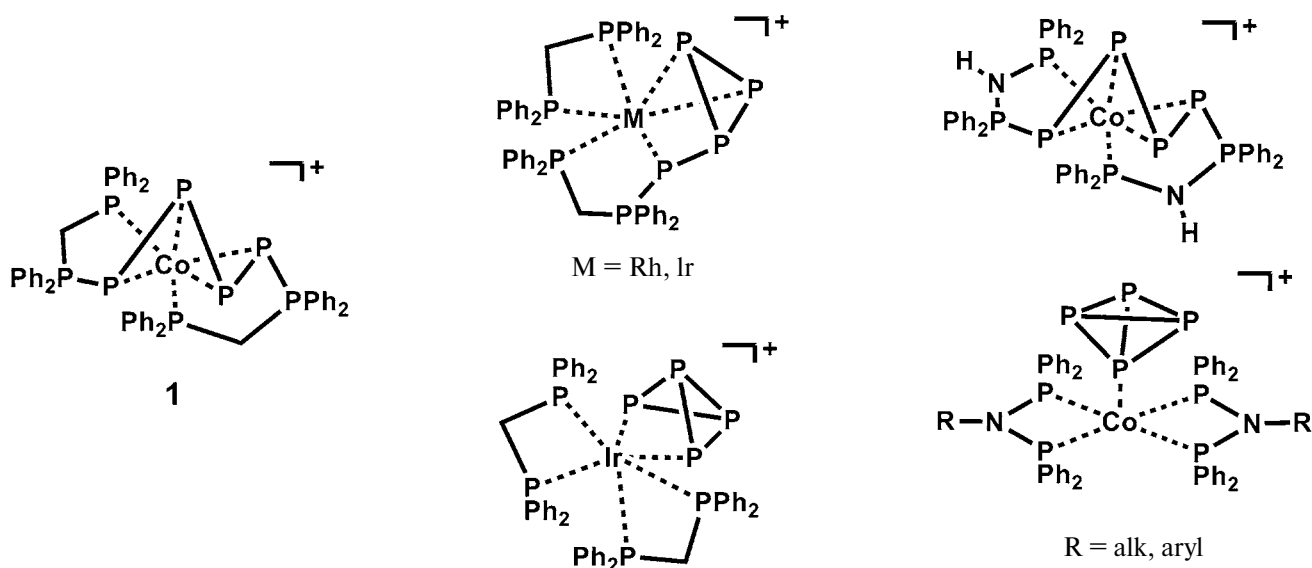


Рис. 1. Продукты активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта с дифосфиновыми (PCP и PNP) лигандами.

ВВЕДЕНИЕ

Белый фосфор P_4 является основным промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений. Синтез этих соединений – сложный, многостадийный и экологически опасный процесс, требующий использования токсичных (Cl_2 , PH_3), коррозионно-активных (PCl_3 , PCl_5), пирофорных (щелочные металлы, металлоорганические соединения) соединений и сопровождающийся выделением больших количеств неорганических отходов. Поэтому в качестве экологичной альтернативы получения фосфорорганических соединений на настоящий момент широко разрабатываются методы металлокомплексной активации и функционализации белого фосфора [1–4].

Ранее было показано, что комплексы подгруппы кобальта с дифосфиновыми лигандами проявляют высокую реакционную способность по отношению к белому фосфору. Продуктами таких взаимодействий являются комплексы, содержащие олигофосфорные P_n фрагменты (рис. 1) [5–8].

Первый пример таких координационных систем – комплекс $[Co(Ph_2PCH_2P(Ph)_2)PPPP(Ph)_2CH_2PPh_2]BF_4$ (**1**) (рис. 1) – был

получен группой С. Мидоллини в середине 1980-х годов путем нагревания смеси, содержащей $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, 1,1-бис(дифенилфосфино)метан (**dppm**) и P_4 , в среде ТГФ/ $BuOH$ [5]. Важно отметить, что эта реакция протекает высокоселективно и с количественной конверсией P_4 , что представляет большой интерес для потенциального использования комплекса **1** в процессах образования фосфорорганических соединений из белого фосфора в условиях металлокомплексного катализа. Несмотря на относительную открытость и стерически выгодное положение тетрафосфорного фрагмента лиганда, комплекс **1** оказался химически инертным по отношению к различным органическим (алкил- и арилгалогениды) и неорганическим (S_8 , I_2) реагентам [6]. Поэтому исследование электрохимических свойств комплекса **1** и разработка методов электрохимической активации и функционализации полифосфорного лиганда в координационной сфере этого комплекса представляют актуальную фундаментальную и практическую задачу.

В данной работе приведены результаты исследования электрохимических свойств комплекса **1** и его метилирования иодметаном в условиях препаративного электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с проведением реакций и пробоподготовкой проводились в инертной атмосфере сухого азота с использованием перчаточного бокса или стандартной аппаратуры Шленка. Органические растворители были очищены перегонкой и хранились в инертной атмосфере. Коммерчески доступные реагенты тетрабутиламмония тетрафторборат и иодметан (все – 99%, Sigma Aldrich) были использованы без дополнительной очистки; комплекс $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ (**1**) был получен согласно ранее опубликованной методике [6]. Спектры ESI-MS регистрировались с использованием масс-спектрометра с ионной ловушкой AmazonX (Bruker Daltonics, Германия) в режиме регистрации положительно заряженных ионов с массовым распределением 100-2000 Да. Элементный анализ проводился с использованием CHNS анализатора Elementar vario MACRO cube (Elementar, Германия). Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 400 MHz (Bruker, США) при температуре 294 К на частотах 400.1 (^1H), 100.6 (^{13}C) и 161.9 (^{31}P) МГц. Химические сдвиги (δ) показаны в м.д. с применением внешних стандартов тетраметилсилана (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и 85%-ной фосфорной кислоты (^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов продукта электролиза (метиленис(метилдифенилфосфоний) диiodида) (табл. 1) проведен при температуре 296 К на дифрактометре Bruker D8 QUEST (Bruker AXS Inc., США) с детектором PHOTON II. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение параметров пространственной группы кристалла выполнены посредством пакета программ APEX2 [9]. Учет поглощения проводился программой SADABS [10]. Структура кристалла расшифрована и уточнена с использованием программы SHELX [11]. Параметры атомного смещения для атомов (кроме водорода) уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические параметры соединения депонированы в Кембриджском банке структурных соединений (CCDC № 2251915) и доступны на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и детали уточнения структуры метиленис(метилдифенилфосфоний) диiodида

Соединение	$[(\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]\text{I}_2$
CCDC	2251915
Брутто-формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{P}_2$
<i>M</i>	668.23
Температура, К	296
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	19.5960(3)
<i>b</i> , Å	8.7292(2)
<i>c</i> , Å	16.1748(3)
α , °	90.0
β , °	90.0
γ , °	90.0
<i>V</i> , Å ³	2766.82(9)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.604
μ , мм ⁻¹	2.401
F(000)	1304
Размер кристалла, мм ³	0.16 x 0.16 x 0.24
Излучение	MoK_α 0.71073
Диапазон сбора данных по 2θ , °	2.1, 32.1
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–29: 28; –12: 13; –24: 24
Число измеренных рефлексов/независимых	61427 / 4808
R_{int} , R_{sigma}	0.046
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	4808 / 0 / 142
GOOF по F^2	1.110
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	0.0407 / 0.1016
<i>R</i> -фактор (все данные)	0.0486 / 0.1071
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	1.77, –0.97

Циклическая вольтамперометрия. В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали электроды из стеклоуглерода (СУ) с видимой площадью рабочей поверхности 7 мм^2 . Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне $0.1 \text{ М Вu}_4\text{NBF}_4$ и скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с при использовании потенциостата SPELEC UV-VIS Instrument (200–900 нм) (Metrohm, Швейцария). Электродом сравнения служила система $\text{Ag}/0.01 \text{ М AgNO}_3$ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 0.5 мм и длиной 20 мм . Измерения проводили в стеклянной ячейке без термостатирования в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл , а концентрация субстрата составляла $5 \times 10^{-3} \text{ М}$.

Препаративный электролиз. Препаративный электролиз проводился в стеклянной ячейке с разделением анодного и катодного пространств с пористой стеклянной мембраной в атмосфере азота при комнатной температуре. Навеску комплекса **1** (0.104 г , 0.1 ммоль) растворили в 10 мл 0.1 М раствора $\text{Вu}_4\text{NBF}_4$ в ДМФА. Полученный темно-красный раствор поместили в катодную область электрохимической ячейки с разделением и добавили CH_3I (0.5 ммоль , 0.031 мл). В анодную область ячейки добавили 10 мл 0.1 М раствора $\text{Вu}_4\text{NBF}_4$ в ДМФА. В качестве катода использовался стеклоуглеродный электрод, в качестве анода – металлический кобальт. Электрохимическое восстановление проводили при потенциале $E = -1.65 \text{ В}$ (отн. $\text{Ag}/0.01 \text{ М AgNO}_3$ в CH_3CN) в течение 40 мин при перемешивании. Наблюдали изменение окраски раствора из темно-красной в темно-коричневую. По окончании электролиза раствор из катодной области сконцентрировали в токе азота до $\sim 1 \text{ мл}$. К получившейся вязкой жидкости добавили 25 мл гексана и перемешивали в течение 12 ч . Затем летучие компоненты были удалены под вакуумом. При добавлении к получившемуся твердому коричневому порошку 25 мл EtOH наблюдали выпадение светло-желтого осадка. Осадок отфильтровали и высушили под вакуумом. Пригодные для РСА кристаллы были

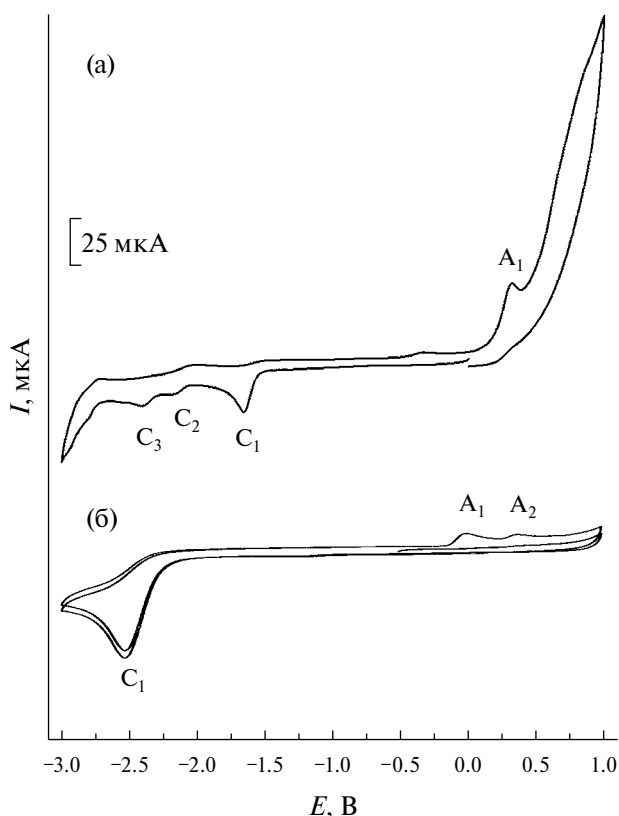


Рис. 2. Кривые ЦВА для комплекса **1** ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) (кривая (а)) и CH_3I ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) (кривая (б)) в среде ДМФА в присутствии $\text{Вu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

Таблица 2. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых для комплекса **1** и CH_3I

Соединение	Катодные пики <i>E</i> , В		Анодные пики <i>E</i> , В	
	Комплекс 1	C_1	-1.65	A_1
	C_2	-2.17		
	C_3	-2.40		
CH_3I	C_1	-2.53	A_1	-0.01
			A_2	0.36

* ЦВА зарегистрированы без *IR*-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$).

получены перекристаллизацией из ацетона. Выход $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{I}_2 = 0.053 \text{ г}$ (39.7 %).

^1H ЯМР (400.1 МГц , DMSO-d_6 , 294 К): $\delta = 7.75\text{--}7.25 \text{ м.д.}$ (м, 20H, 4Ph), 5.36 (т, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{P-H}} = 17.1 \text{ Гц}$), 2.72 (д, 6H, 2 CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 14.1 \text{ Гц}$);

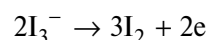
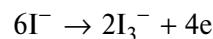
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, DMSO-d₆, 294 К): $\delta = 136.6\text{--}128.6$ (м, Ph), 17.3 (т, CH₂), 7.6 (д, CH₃); ^{31}P ЯМР (161.9 МГц, DMSO-d₆, 294 К): $\delta = 20.43$ (s). ESI-MS. m/z (%): 200.5 ([(CH₃Ph₂P)₂CH₂]²⁺). Элементный анализ: рассчитано для C₂₇H₂₈I₂P₂ С, 48.53; Н, 4.22; Найдено С, 48.02; Н, 4.29.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования электрохимических свойств комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂)₂PPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ (**1**) проводились с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ДМФА с использованием Bu₄NBF₄ в качестве фонового электролита. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА-кривая) комплекса **1** (рис. 2, кривая (а)) имеет 3 пика необратимого восстановления C₁–C₃ с потенциалами пиков $E_p^{C_1} = -1.65$, $E_p^{C_2} = -2.17$ и $E_p^{C_3} = -2.40$ В соответственно, а также пик необратимого анодного окисления A₁ с потенциалом пика $E_p^{A_1} = 0.36$ В (табл. 2).

Электрохимические свойства алкилгалогенидов на настоящий момент достаточно хорошо изучены [12]. Электрохимическое восстановление таких соединений сопровождается образованием алкил-радикалов и высвобождением галогенид-анионов X⁻ (где X = Cl, Br, I). Сгенерированные таким образом алкил-радикалы обладают высокой реакционной способностью и способны функционализировать различные субстраты. В частности, данный подход был недавно применен нами для электрохимического метилирования черного фосфора – материала, содержащего двумерные полифосфорные фрагменты [13]. Однако для молекулярной химии данный подход имеет свои ограничения: алкил-радикалы образуются в приэлектродном слое и склонны к димеризации с образованием продуктов гомосочетания, а также к дальнейшему восстановлению с образованием менее электрохимически активных и склонных к протонированию алкил-анионов [14, 15]. Поэтому для того, чтобы предотвратить нежелательные электродные процессы, зачастую в реакционную смесь добавляют специальные электрохимические медиаторы. На рис. 2 (кривая (б)) приведена кривая ЦВА для иодметана, зарегистрированная в режиме анодной развертки потенциала в два цикла сканирования. Можно заметить, что в ходе первого сканирования в область анодных потенциалов, в анодной области отсутствуют пики окисления. При развертке потенциала рабочего электрода в катодную область

на ЦВА-кривой наблюдается присутствие пика C₁ ($E_p^{C_1} = -2.53$ В), соответствующего катодному восстановлению CH₃I с образованием CH₃[•] и анионов I⁻ (табл. 2) [16]. Последние в дальнейшем подвергаются последовательному двухстадийному окислению



при потенциалах анодных пиков A₁ и A₂ ($E_p^{A_1} = -0.01$ и $E_p^{A_2} = 0.36$ В) соответственно, что подтверждается присутствием на ЦВА-кривой пиков окисления при сканировании потенциала рабочего электрода в область анодных значений после предварительной катодной поляризации [17].

Также были проведены ЦВА исследования комплекса **1** в присутствии возрастающих количеств CH₃I (рис. 3). Морфология катодной ветви кривой изменяется незначительно в присутствии CH₃I, выражаясь в виде единственного пика восстановления при потенциале $E_p^{C_1} = -1.65$ В. Однако последующая развертка потенциала в анодную область сопровождается существенным изменением морфологии ЦВА-кривой. В присутствии CH₃I на анодной ветви кривой ЦВА

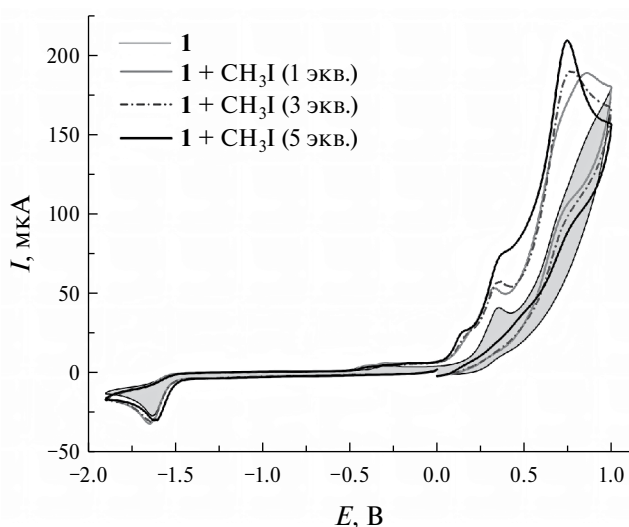


Рис. 3. Кривые ЦВА для системы, содержащей комплекс **1** (5×10^{-3} М) в присутствии возрастающих количеств CH₃I (0–5 экв.) в среде ДМФА в присутствии Bu₄NBF₄ (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $\nu = 100$ мВ/с. Серым фоном отмечена кривая ЦВА для системы, содержащей комплекс **1** без добавления CH₃I.

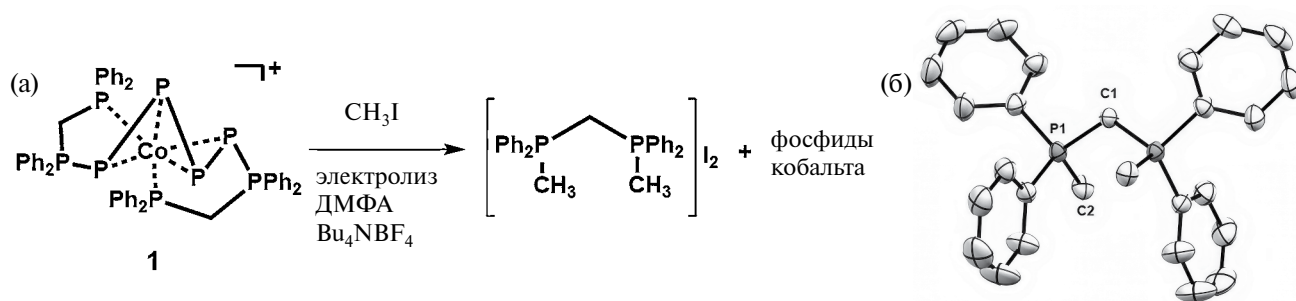


Рис. 4. (а) Preparative electroreduction of complex **1** in the presence of CH_3I . (б) Molecular structure of the dication $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]^{2+}$ in a crystal. Ellipsoids of thermal displacement are shown with 50% probability. Hydrogen atoms and iodide anions are not shown. Ph-atoms of carbon are not labeled.

комплекса **1** появляются три пика окисления с потенциалами пиков $E = 0.12$ В, $E = 0.36$ В и $E = 0.74$ В. Появление этих сигналов свидетельствует о наличии в растворе иодид-анионов, образующихся в ходе реакции электрохимически восстановленных форм комплекса **1** с иодметаном. Важно заметить, что развертка потенциала в катодной области не достигает значения потенциала восстановления CH_3I , следовательно, пики окисления иодид-анионов появляются вследствие протекания ЕС процесса. Это свидетельствует о медиаторном типе передачи электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH_3I , что в свою очередь приводит к присутствию в растворе высокорекреационноспособных метил-радикалов. Следовательно, при электрохимическом восстановлении комплекса **1** в присутствии CH_3I в реакционной смеси создаются условия для функционализации комплекса **1** реакцией с метил-радикалами. С целью определения продукта такого взаимодействия был проведен препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **1** и CH_3I .

Препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **1**, CH_3I (5 экв.) и Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита, в ДМФА проводился в потенциостатическом режиме при потенциале пика восстановления комплекса кобальта **1** ($E_p^{C_1} = -1.65$ В отн. $\text{Ag}/0.01$ М AgNO_3 в CH_3CN) в ячейке с разделением анодного и катодного пространств. В качестве катода применялся стеклоуглеродный электрод, в качестве анода – металлический кобальт. По завершении электролиза раствор из катодного пространства ячейки был сконцентрирован, промыт гексаном и высушен с выделением твердого коричневого порошка. Добавление EtOH к последнему привело к выпадению светлого

осадка – метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodида (схема на рис. 4), который в дальнейшем удалось перекристаллизовать из раствора в ацетоне и охарактеризовать физическими методами анализа, включая рентгеноструктурный анализ. Другими продуктами реакции являются фосфиды кобальта переменного состава, которые не удалось выделить в чистом виде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы были исследованы электрохимические свойства комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ (**1**). Методом ЦВА обнаружено, что электрохимическое восстановление комплекса **1** в присутствии иодметана является ЕС процессом с переносом электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH_3I . Preparative electroreduction of complex **1** in the presence of иодметана позволило выделить продукт функционализации лиганда – метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodид $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{I}_2$, образующийся в результате разрыва связей Р-Р полифосфорного лиганда и образования новых связей Р-С под действием электрохимически генерируемых из иодметана метил-радикалов. Реакция сопровождается процессом демедалирования фосфорсодержащего лиганда и образованием свободного фосфорорганического продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставление необходимого оборудования для выполнения данной работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 23-13-00427).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Айрат М. Кучкаев 0000-0002-2284-0081

Айдар М. Кучкаев 0000-0001-5980-9865

А.В. Сухов 0000-0001-8481-8544

А.С. Иванов 0000-0002-9511-0653

Х.Р. Хаяров 0000-0003-2913-5120

А.Б. Добрынин 0000-0002-4912-3699

О.Г. Синяшин 0000-0002-2241-9764

Д.Г. Яхваров 0000-0002-3906-8841

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cossairt, V.M., Piro, N.A., and Cummins, C.C., Early-transition-metal-mediated activation and transformation of white phosphorus, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4164.
- Caporali, M., Gonsalvi, L., Rossin, A., and Peruzzini, M., P₄ activation by late-transition metal complexes, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 4178.
- Giusti, L., Landaeta, V.R., Vanni, M., Kelly, J.A., Wolf, R., and Caporali, M., Coordination chemistry of elemental phosphorus, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 441, p. 213927.
- Hoidn, C.M., Scott, D.J., and Wolf, R., Transition-Metal-Mediated Functionalization of White Phosphorus, *Chem. Europ. J.*, 2021, vol. 27, p. 1886.
- Cecconi, F., Ghilardi, C.A., Midollini, S., and Orlandini, A., Opening of the P₄ molecule: preparation and crystal structure of a cobalt complex of an eta.4-tetraphosphabutadiene ligand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, vol. 106, p. 3667.
- Cecconi, F., Ghilardi, C.A., Midollini, S., and Orlandini A., A tetraphosphorus chain as part of a P₈-containing ligand. Synthesis and properties of the eta.4-phosphabutadiene cobalt complex [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₄P(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ and of its carbonyl derivatives {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₄P(Ph)₂CH₂PPh₂)]{Cr(CO)₅}] BF₄ and {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₄P(Ph)₂CH₂PPh₂)] [W(CO)₅]}Y (Y = BPh₄, BF₄). X-ray crystal structure of [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₄P(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄, *Inorg. Chem.*, 1986, vol. 25, p. 1766.
- Yakhvarov, D., Barbaro, P., Gonsalvi, L., Mañas Carpio, S., Midollini, S., Orlandini, A., Peruzzini, M., Sinyashin, O., and Zanobini, F., A snapshot of P₄ tetrahedron opening: Rh- and Ir-mediated activation of white phosphorus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, p. 4182; *Angew. Chem.*, 2006, vol. 118, p. 4288.
- Kuchkaev, A.M., Kuchkaev, A.M., Khayarov, K.R., Zueva, E.M., Dobrynin, A.B., Islamov, D.R., and Yakhvarov, D.G., PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol. 61, e202210973; *Angew. Chem.*, 2022, vol. 134, e202210973.
- APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
- Sheldrick, G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990–2004.
- Sheldrick, G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr.*, 2015, vol. C71, p. 3.
- Savéant, J.M., Electron transfer, bond breaking and bond formation, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2000, vol. 35, p. 117.
- Kuchkaev, A.M., Kuchkaev, A.M., Sukhov, A.V., Saparina, S.V., Gnezdilov, O.I., Klimovitskii, A.E., Ziganshina, S.A., Nizameev, I.R., Asanov, I.P., Brylev, K.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, p. 3095.
- Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Simbirtseva, G.V., Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2119.
- Бендерский, В.А., Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А., Симбирцева, Г.В. Реакции п-алкильных радикалов на ртутном электроде. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 158,
- Fedurco, M., Sartoretti, C.J., and Augustynski, J., Medium effects on the reductive cleavage of the carbon–halogen bond in methyl and methylene halides, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, p. 2003.
- Popov, A.I. and Geske, D.H., Studies on the Chemistry of Halogen and of Polyhalides. XIII. Voltammetry of Iodine Species in Acetonitrile, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1340.