

На правах рукописи

ЛИТВИНЦЕВ
Юрий Игоревич

**СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ И ИМИДАЗОЛОВ НА
ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук
Малышева Светлана Филипповна

Официальные оппоненты

Барышок Виктор Петрович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО Иркутский национальный
исследовательский технический
университет, кафедра химической
технологии, профессор.

Ясько Светлана Витальевна,
кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет путей сообщения, кафедра
техносферной безопасности, доцент.

Ведущая организация

ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет, г. Иркутск

Защита состоится 14 апреля 2020 года в 9 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А.
Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и на
сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета;
e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» марта 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из современных и актуальных задач химии фосфорорганических соединений является разработка новых удобных подходов к синтезу функциональных фосфинов и их производных. Особенно перспективно в этом плане – введение в фосфорорганические соединения фармакоформных групп (например, пиридиновых и имидазольных). Кроме использования этих функциональных фосфинов и фосфиноксидов как прекурсоров лекарственных средств, эти соединения являются востребованными полидентатными и хемилабильными лигандами для получения металлокомплексов специального назначения, а также строительными блоками в элементоорганическом синтезе.

Традиционные способы получения функциональных фосфинов и их производных базируются на агрессивных и высокотоксичных галогенидах фосфора и металлоорганических соединениях, что сопровождается большим количеством трудноутилизуемых кислых и ядовитых отходов, а также требует специальных экспериментальных условий (особо чистые сухие растворители, низкие температуры, специальные приемы выделения целевых соединений). На сегодняшний день создание простых, технологичных и экологически приемлемых методов синтеза фосфорорганических соединений является актуальной задачей. Перспективно в этом отношении использование элементного фосфора (особенно его негорючей и неядовитой красной модификации) в качестве альтернативного фосфорилирующего реагента. Данный подход также наиболее привлекателен и с экономической точки зрения, так как исключает промежуточные стадии синтеза (например, галогенирование элементного фосфора) и дает самые рациональные схемы превращений в целевые продукты.

В настоящей диссертации разработаны новые удобные подходы к синтезу фосфорилированных пиридинов и имидазолов, основанные на реакциях элементного фосфора с галогенидами, содержащими пиридиновые и имидазольные циклы, в присутствии оснований. Диссертация является логичным продолжением проводимых в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН исследований в области активации элементного фосфора сверхсильными основаниями, генерируемыми в системе гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или в условиях межфазного катализа (реакция Трофимова-Гусаровой).

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементоорганического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Отдельные разделы работы проводились при государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-7145.2016.3), а также были поддержаны Российским фондом

фундаментальных исследований (грант № 17-03-00739 а «Прямое фосфорилирование алкенил- и алкинилимидазолов и -пиридинов элементарным фосфором, *H*-фосфинами и их производными: синтез новых функциональных фосфорорганических соединений»).

Цель работы. Изучение реакций фосфорилирования галогенпиридинов и имидазолов элементарным фосфором в присутствии сильных оснований.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- реализовать оригинальную реакцию прямого фосфорилирования 2-(хлорметил)пиридина элементарным фосфором в условиях межфазного катализа и синтезировать ранее труднодоступный трис(2-пиридилметил)фосфиноксид;
- изучить реакцию фосфорилирования 2-хлорпиридина элементарным фосфором в сверхосновной системе МОН (М = Na, K)/ДМСО и разработать на ее основе хемоселективный метод синтеза трис(2-пиридил)фосфина – реакционноспособного строительного блока, используемого в данной работе для получения фосфониевых и дифосфониевых солей, органилди(2-пиридил)фосфиноксидов и арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]};
- изучить фосфорилирование имидазолов системой красный фосфор/КОН/органический растворитель/(H₂O).

Научная новизна и практическая значимость работы. Изучены реакции галогенсодержащих пиридинов, а также 1-*H*- и 1-органилимидазолов с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований, на основе которых синтезированы функциональные пиридилсодержащие фосфины, фосфиноксиды, а также гипофосфиты 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия.

На примере 2-хлорметил- и 2-хлорпиридинов получены фундаментальные и препаративно важные данные о прямом фосфорилировании электрофилов с элементарным фосфором в присутствии сверхоснований, генерируемых в системе КОН/ДМСО или в условиях межфазного катализа. В результате разработаны удобные “бесхлорные” (без использования галогенидов фосфора) методы синтеза функциональных третичных фосфинов и фосфиноксидов с пиридиновыми заместителями.

Ставший таким образом доступным трис(2-пиридил)фосфин успешно использован в синтезе четвертичных солей фосфония и дифосфония, а также для получения органил[ди(2-пиридил)]фосфиноксидов и арил{бис[ди(2-пиридил)органилфосфиноксидов]} – эффективных лигандов для дизайна люминесцентных металлокомплексов.

Впервые реализована реакция прямого фосфорилирования 1-*H*- и 1-органилимидазолов системой красный фосфор/КОН/EtOH, приводящая к образованию гипофосфитов 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия – эффективных протонпроводящих ионных жидкостей.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием современных подходов к направленному синтезу целевых фосфорилированных пиридинов и имидазолов, а также к их анализу методами мультитядерной спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Личный вклад автора. Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал экспериментальные данные, участвовал в интерпретации полученных результатов, а также в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлены на Всероссийских и международных конференциях: «V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского» (Иркутск, 2017); «VI Всероссийская конференция с международным участием к 50-летию Чувашского государственного университета им. И. Н. Ульянова» (Чебоксары, 2017); «VIII Байкальская международная конференция: Магнитные материалы. Новые технологии» (Иркутск, 2018); «Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске» (Иркутск, 2019). По материалам диссертации опубликовано 5 статей (3 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 статья в журнале из перечня ВАК и 1 статья в материалах конференции, цитируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus) и тезисы 4 докладов. За время обучения в аспирантуре соискателю присуждена именная стипендия губернатора Иркутской области 2018 г.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 142 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена рассмотрению и анализу известных методов синтеза фосфинов и их производных, содержащих пиридиновые группы; вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (256 наименований).

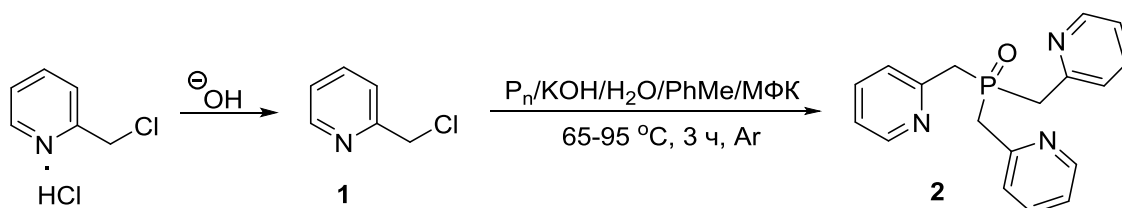
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Прямое фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина элементарным фосфором в условиях межфазного катализа: синтез трис(2-пиридилметил)фосфиноксида

Впервые показано, что элементарный фосфор реагирует с 2-(хлорметил)пиридином (**1**) (генерирован *in situ* из гидрохлорида пиридина **1**) в сверхосновной системе КОН/Н₂О/толуол/катализатор межфазного переноса (МФК), образуя в качестве основного продукта трис(2-пиридилметил)фосфиноксид (**2**), который ранее получали многостадийно на основе трихлорида фосфора и 2-метилпиридина.

Фосфорилирование хлорметилпиридина **1** красным фосфором протекает при нагревании (65-95 °С, 3 ч, аргон), в качестве МФК использованы триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ), 18-краун-6, ПЭГ-1000 и некоторые другие галогениды аммония или фосфония (таблица 1).

Таблица 1. Синтез трис(2-пиридилметил)фосфиноксида из красного фосфора и гидрохлорида 2-(хлорметил)пиридина^a



Опыт	Температура, °С	МФК, ммоль	Выход 2 (%)
1	95	ТЭБАХ, 1	50
2	-“-	-	7
3	-“-	18-краун-6, 1	2
4	-“-	ПЭГ-1000, 1	10 ^б
5	-“-	Et ₄ NCl, 1	12 ^б
6	-“-	Bu ₄ NBr, 1	20 ^б
7	-“-	Ph ₄ PBr, 1	12 ^б
8	-“-	ТЭБАХ, 0.5	31
9	-“-	ТЭБАХ, 5	20
10 ^б	90	ТЭБАХ, 1	36
11	65	ТЭБАХ, 1	27

^a Реагенты: гидрохлорид 2-(хлорметил)пиридина (6 ммоль), P_n (64 ммоль), КОН·0.5Н₂О (120 ммоль), Н₂О (4 мл), толуол (20 мл).

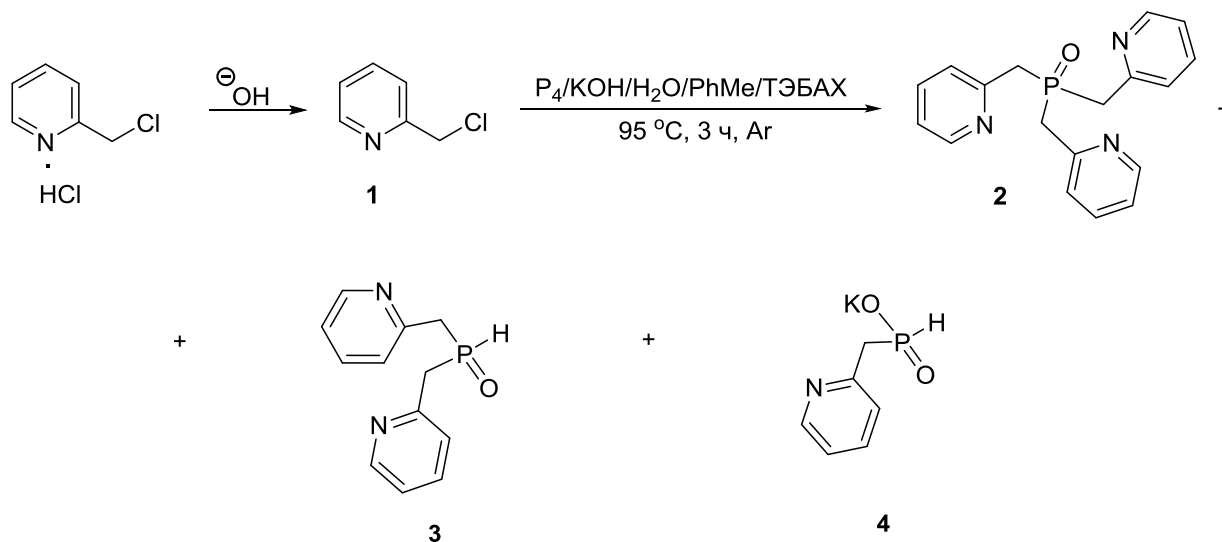
^б Выход рассчитан по спектру ЯМР ³¹P.

^в Гидрохлорид 2-(хлорметил)пиридина дробно добавляли в течение 1 ч.

В лучших условиях: температура 95 °С (3 ч), аргон, МФК – ТЭБАХ выход фосфиноксида **2** достигает 50% (таблица 1, опыт 1).

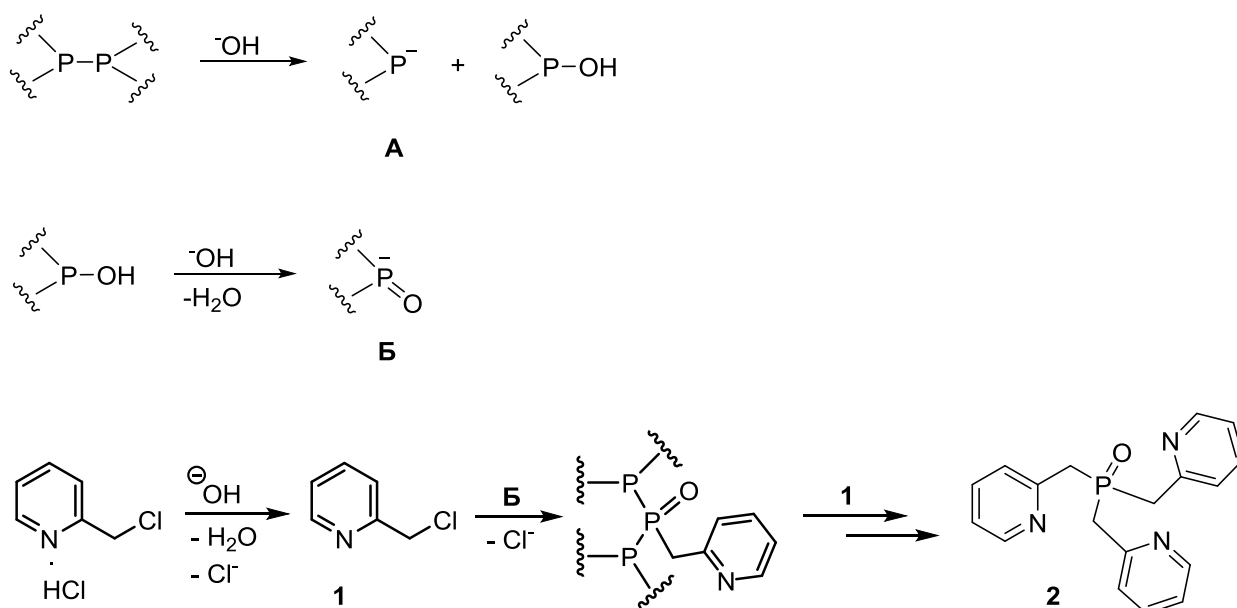
Белый фосфор (P₄) реагирует с 2-(хлорметил)пиридином в условиях опыта 1 (таблица 1), образуя, кроме фосфиноксида **2**, два других фосфорсодержащих соединения – ди(2-пиридилметил)фосфиноксид (**3**) и 2-пиридилметилфосфинат калия (**4**) с общим выходом 34% (схема 1).

Схема 1



В изученных условиях (таблица 1, схема 1) трис(2-пиридилметил)фосфин не обнаружен в реакционной смеси (ЯМР ³¹P). Это позволяет предположить, что фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина протекает с участием полифосфинит-анионов, образующихся вместе с полифосфид-анионами **A** при разрыве связи P–P в макромолекуле P_n или в тетраэдре P₄ под действием активированного гидроксид-аниона. Далее полифосфинит-анионы **B** реагируют с электрофилом **1**, что приводит в конечном счете к третичному фосфиноксиду **2** (схема 2).

Схема 2



Согласно данным РСА, молекула фосфиноксида **2** кристаллизуется в тригональной пространственной группе (рис. 1):

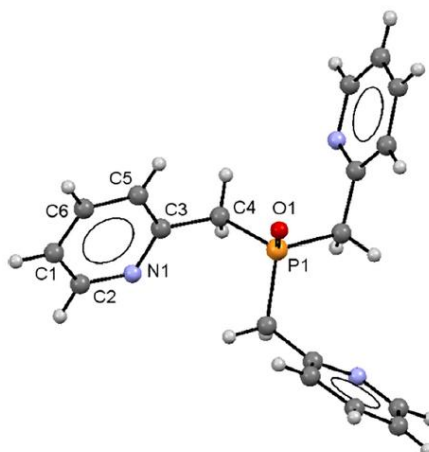


Рисунок 1. Молекулярная структура фосфиноксида **2**

Таким образом, разработан удобный, технологически и экологически приемлемый метод синтеза трис(2-пиридилметил)фосфиноксида – эффективного полидентатного лиганда для дизайна металлокомплексов многоцелевого назначения.

2. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементарного фосфора и 2-хлорпиридина в сверхосновной системе КОН/ДМСО

Трис(2-пиридил)фосфин является эффективным востребованным триподальным лигандом для синтеза скорпионатных комплексов переходных металлов и кластеров, которые катализируют важные промышленные реакции. Комплексы пиридилфосфина и его халькогенидов используются также для разработки оптоэлектронных устройств, термостойких фотоматериалов, одномолекулярных или одноионных магнитов, в качестве добавок к электролитам для литий-ионных батарей, прекурсоров для радиофармацевтических препаратов. Кроме того, этот полифункциональный фосфин является реакционноспособным строительным блоком для органического синтеза.

Традиционные методы синтеза трис(2-пиридил)фосфина основаны на взаимодействии пиридиллития или пиридилмагнийгалогенидов с галогенидами фосфора, т.е. не отвечают современным технологическим и экологическим требованиям.

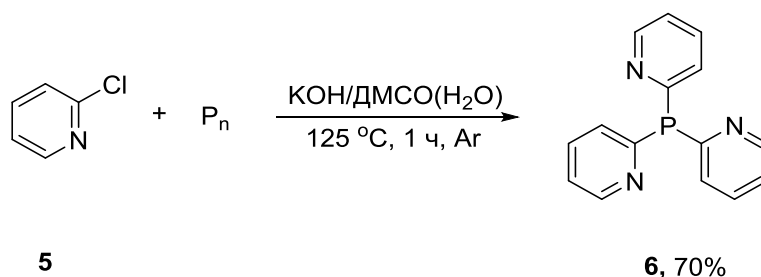
Недавно предложен оригинальный метод получения трис(2-пиридил)фосфина с выходом до 62% прямым фосфорилированием 2-бромпиридина элементарным фосфором (как красным, так и белым) в системе КОН/ДМСО.¹ В реакционных смесях зафиксировано также образование (до 10%) трис(2-пиридил)фосфиноксида.

¹ В. А. Трофимов, А. В. Артем'ев, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, А. О. Корочева, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53. – P. 2424-2427.

В то же время замена 2-бромпиридина на более доступный, дешевый и менее токсичный 2-хлорпиридин являлась важной задачей.

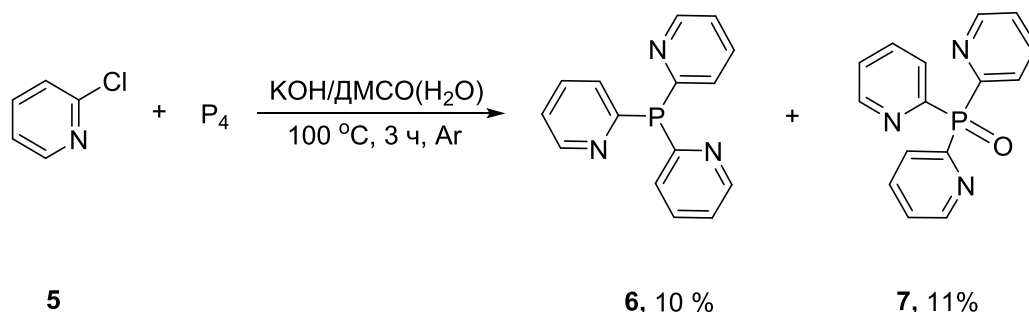
В настоящей работе впервые показано, что 2-хлорпиридин (**5**) реагирует с красным фосфором в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО в присутствии небольших количеств воды при нагревании (125 °С, 1 ч, аргон), образуя хемоселективно трис(2-пиридил)фосфин (**6**) с выходом 70% (схема 3).

Схема 3



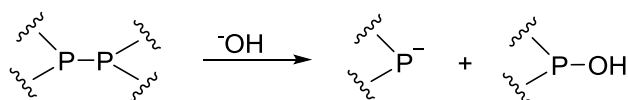
В близких условиях (КОН/ДМСО, 100 °С, 3 ч, аргон) фосфорилирование 2-хлорпиридина белым фосфором протекает менее эффективно и неселективно и приводит к образованию фосфина **6**, а также его оксида **7**, выход которых 10 и 11% соответственно (схема 4).

Схема 4

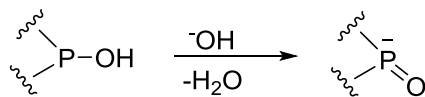


Как и в случае фосфорилирования 2-(хлорметил)пиридина (схема 2), реакция 2-хлорпиридина с элементарным фосфором протекает, вероятно, через первоначальное расщепление элементарного фосфора под действием слабосольватированных гидроксид-ионов с образованием фосфорцентрированных полифосфид- (А) и полифосфинит- (Б) анионов. Их дальнейшее взаимодействие с 2-хлорпиридином по схеме ароматического нуклеофильного замещения приводит к образованию трис(2-пиридил)фосфина **6** (когда конкуренцию за электрофил выигрывают полифосфид-анионы А), либо к соответствующему оксиду **7** (в случае участия в реакции полифосфинит-анионов Б) (схема 5).

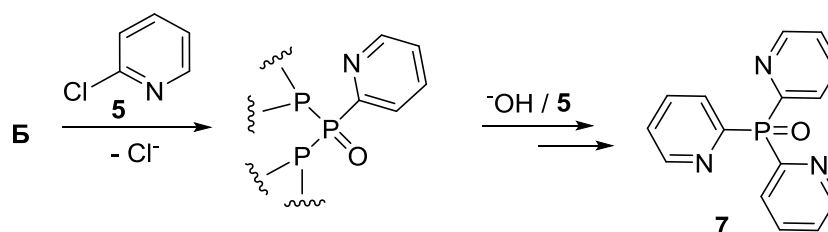
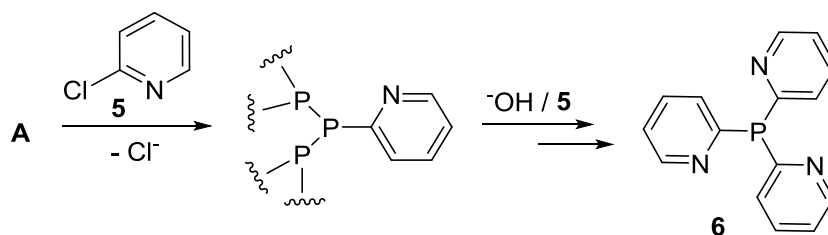
Схема 5



A



Б

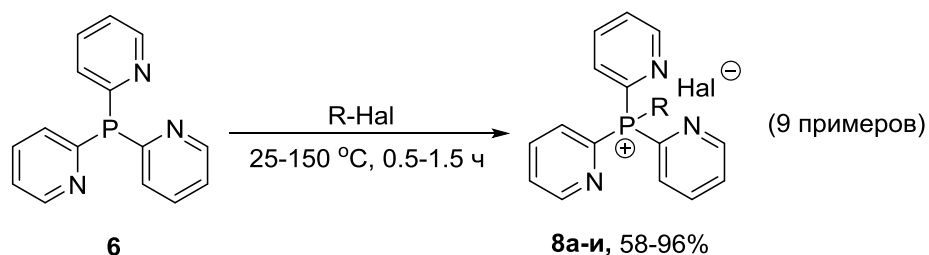


Таким образом, на основе реакции формирования $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$ связи непосредственно из красного фосфора и 2-хлорпиридина в сверхосновной суспензии KOH/DMCO разработан удобный, эффективный и хемоселективный метод синтеза востребованного трис(2-пиридил)фосфина.

3. Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина органическими галогенидами

Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина **6** алкил- и арилалкилгалогенидами (25-150 °C, 0.5-1.5 ч) приводит к получению солей фосфония **8a-и** с выходом до 96% (схема б).

Схема 6

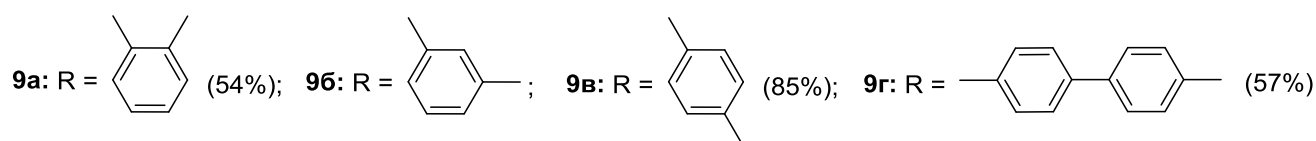
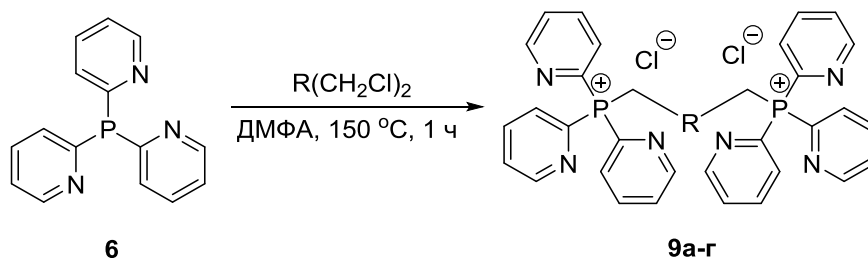


8а: R = Me, Hal = I (96%); **8б:** R = Et, Hal = I (63%); **8в:** R = *n*-Pr, Hal = I (58%); **8г:** R = *n*-Bu, Hal = I (75%); **8д:** R = *n*-C₉H₂₀, Hal = I (88%); **8е:** R = Bn, Hal = Cl (74%); **8ж:** R = Bn, Hal = Br (78%); **8з:** R = 1-NaphCH₂, Hal = Cl (60%); **8и:** R = 9*H*-флуоренил, Hal = Br (65%).

Реакцию осуществляли в избытке алкилгалогенидов, которые выполняли роль не только реагента, но и растворителя. Кватернизация фосфина **6** бензилгалогенидом, 1-хлорметилнафталином и 9-бром-9*H*-флуореном реализуется в среде ДМФА.

Разработанный способ хорошо адаптируется для получения дифосфониевых солей кватернизацией фосфина **6** органилдихлоридами. Синтез осуществляли в ДМФА при 150 °С за 1 ч. Общий характер реакции продемонстрирован на 1,2-фениленбисметиленхлориде, 1,3-фениленбисметиленхлориде, 1,4-фениленбисметиленхлориде и 4,4-бис(дихлорметил)-1,1-бифениле (схема 7).

Схема 7



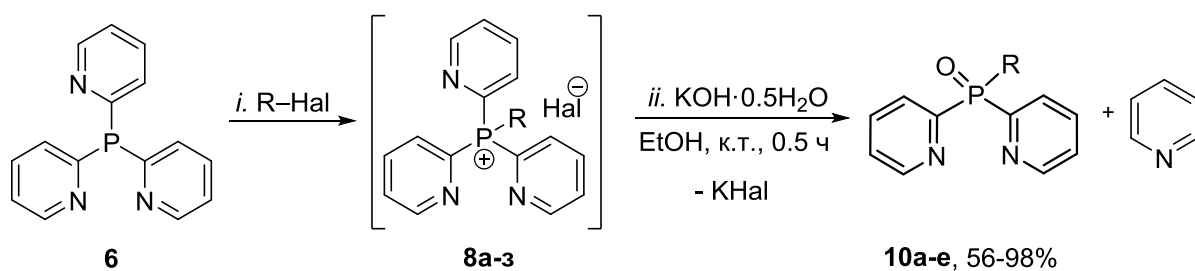
Структура выделенных солей **8** и **9** охарактеризована с помощью спектров ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P), ИК-спектроскопии, а их состав подтвержден элементным анализом.

4. Синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов и арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]}

Разработан одnoreакторный способ получения органилди(2-пиридил)фосфиноксидов (**10**) и арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]} (**11**), из фосфина **6**, органилгалогенидов и гидроксида калия.

Синтез органилфосфиноксидов (**10**) и органилбисфосфиноксидов (**11**), по-видимому, происходит через кватернизацию фосфина **6** органилгалогенидами и образование *in situ* солей фосфония, взаимодействие последних с гидроксидом калия в этаноле проходит при комнатной температуре за 0.5 ч и приводит к формированию третичных фосфиноксидов **10а-е** или бисфосфиноксидов **11а-г**. Получение органилди(2-пиридил)фосфиноксидов протекает в избытке алкилгалогенидов при температуре 25-140 °С (кватернизация) за 1-2 ч и были синтезированы третичные фосфиноксиды **10а-е** с выходом до 98% (схема 8). В случае кристаллических органилгалогенидов реакцию проводили в ДМФА при 140 °С в течение 1.5 ч.

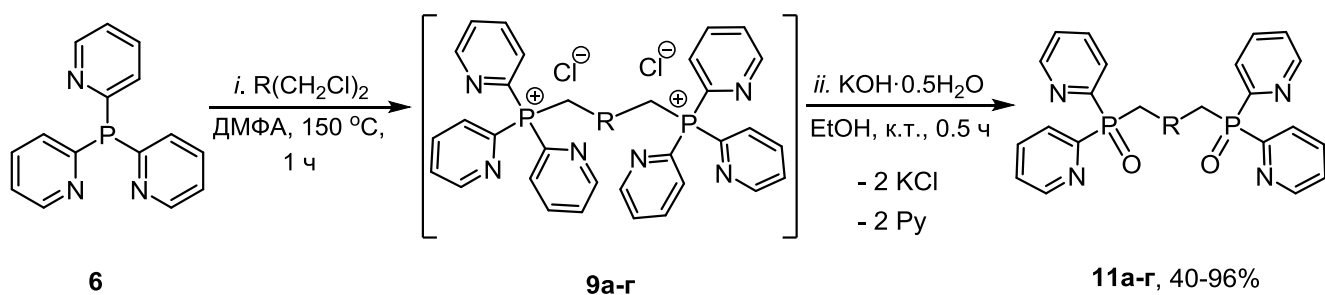
Схема 8



10а: R = Me (98%); **10б:** R = Et (72%); **10в:** R = *n*-Bu (86%), **10г:** R = *n*-C₉H₂₀ (56%); **10д:** R = Bn (50%); **10е:** R = 1-NaphCH₂ (57%).

Синтез арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]} осуществляли в ДМФА при температуре 150 °С (1 ч) и к образующимся *in situ* солям дифосфония при комнатной температуре добавляли гидроксид калия в этаноле и выделяли бисфосфиноксиды **11а-г** (схема 9).

Схема 9



11а: R = (40%); **11б:** R = (75%); **11в:** R = (96%); **11г:** R = (67%)

Все синтезированные соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P) и ИК спектроскопии, а их состав подтвержден элементным анализом.

Структура соединения бензилди(2-пиридил)фосфиноксида (**10д**) доказана данными РСА (рис. 2).

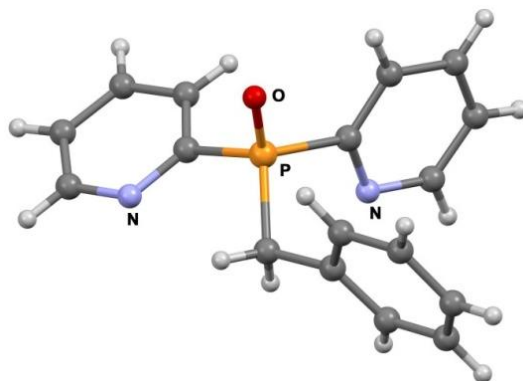


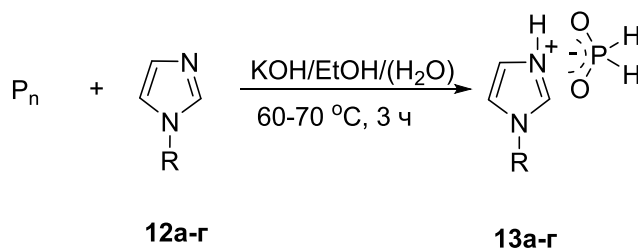
Рисунок 2. Молекулярная структура фосфиноксида **10д**

Опытные партии солей фосфония **8а,в,г**, а также оксидов **10** представлены в Институт неорганической химии СО РАН, где на их основе синтезированы новые фотолюминесцирующие двухъядерные комплексы Cu(I), перспективные для оптоэлектроники.²

5. Фосфорилирование 1-*H*- и 1-органилимидазолов элементарным фосфором в системе КОН/EtOH

Не известные ранее гипофосфиты 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия синтезированы из имидазолов **12а-г** и красного фосфора в системе КОН/EtOH/(H₂O) при нагревании (60-70 °С, 3 ч). Выход полученных солей **13а-г** до 62% (схема 10).

Схема 10

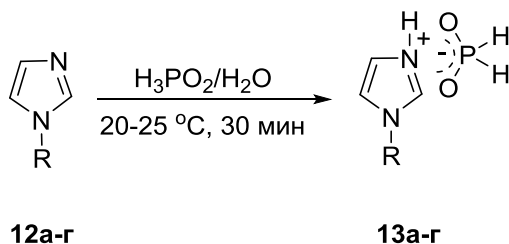


12а, 13а: R = H; **12б, 13б:** R = Me;
12в, 13в: R = Et; **12г, 13г:** R = Vinyl

Строение солей **13** доказано методами спектроскопии ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P) и ИК, а их состав подтвержден данными элементного анализа. Кроме того, эти соли были получены встречным синтезом из имидазолов **12а-г** и гипофосфористой кислоты (50%-ный водный раствор). Реакция протекает при комнатной температуре за 30 минут, выход солей **13** близок к количественному (схема 11).

² А. В. Artem'ev, Е. А. Pritchina, М. I. Rakhmanova, N. P. Gritsan, I. Yu. Bagryanskaya, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova // Dalton Trans. – 2019 – V. 48 – P. 2328-2337.

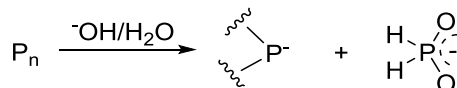
Схема 11



12a, 13a: R = H; **12б, 13б:** R = Me;
12в, 13в: R = Et; **12г, 13г:** R = Vinyl

Эти данные свидетельствуют, что фосфорилирование имидазолов системой $\text{P}_n/\text{KOH}/\text{EtOH}/(\text{H}_2\text{O})$ протекает через расщепление макромолекулы красного фосфора с образованием фосфид- и гипофосфит-анионов (схема 12).

Схема 12



Синтезированные гипофосфиты 3*H*-имидазолия **13** представляют собой густые глицериноподобные жидкости желтого цвета. Они являются перспективными протонпроводящими ионными жидкостями и могут быть использованы для придания электропроводности диэлектрическим полимерным материалам, что было продемонстрировано на примере промышленных микропористых трековых пленок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Сравнительный анализ ИК спектров, синтезированных гипофосфитов 3*H*-имидазолия **13**, исходной пленки ПЭТФ и пленок ПЭТФ, пропитанных синтезированными ионными жидкостями **13**, свидетельствует о включении последних в исходную пленку ПЭТФ. Пленки, полученные путем модификации ПЭТФ гипофосфитами имидазолия **13**, обладают высокой протонной проводимостью, достигающей $1.92\text{-}3.81 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (по данным импедансной спектроскопии), тогда как электрическая проводимость исходной пленки ПЭТФ не превышает $10^{-11}\text{-}10^{-12} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Использование новых протонпроводящих ионных жидкостей для модификации промышленной диэлектрической пленки ПЭТФ со сквозными микропорами (модель протонпроводящей мембраны для топливных элементов) позволяет увеличить на 7 порядков электропроводность этой пленки.

Таким образом, на основе реакций галогенсодержащих пиридинов, а также и 1-*H*- и 1-органилимидазолов с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований разработаны удобные подходы к синтезу функциональных пиридилсодержащих фосфинов, фосфиноксидов, а также гипофосфитов 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия.

ВЫВОДЫ

1. Реализованы и изучены реакции 2-хлорметил- и 2-хлорпиридинов с элементарным фосфором, протекающие в присутствии сильных оснований и приводящие к прямому образованию связей Csp^3-P и Csp^2-P .

- На основе оригинального прямого хемоселективного фосфорилирования 2-хлорметилпиридина (генерирован из его гидрохлорида *in situ*) красным фосфором в системе КОН/толуол/вода/катализатор межфазного переноса разработан одностадийный и эффективный метод синтеза востребованного трис(2-пиридилметил)фосфиноксида.

- Красный фосфор реагирует с 2-хлорпиридином в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО, образуя трис(2-пиридил)фосфин с высоким выходом. С белым фосфором эта реакция протекает не хемоселективно и приводит к смеси трис(2-пиридил)фосфина и его оксида.

2. Реализованы реакции трис(2-пиридил)фосфина с органическими моно- и дигалогенидами, и на их основе разработаны удобные однореакторные методы синтеза новых представителей функциональных, содержащих пиридиновые циклы третичных фосфиноксидов и бисфосфиноксидов, а также галогенидов органилфосфония и дифосфония.

- Третичные органилди(2-пиридил)фосфиноксиды и арил{бис[ди(2-пиридил)]фосфиноксиды} легко (однореакторно) получены путем последовательной обработки трис(2-пиридил)фосфина органическими моно- или дигалогенидами и водным КОН.

- Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина алкил-, бензил- и арилалкилгалогенидами, а также дигалогеналканами протекает хемоселективно и с высоким выходом с образованием галогенидов или дигалогенидов органилтрис(2-пиридил)фосфония или -дифосфония.

3. Обнаружено, что красный фосфор легко реагирует с 1-*H*- или 1-органилимидазолами в системе КОН/ $EtOH/(H_2O)$, образуя гипофосфиты 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия.

4. Синтезированные на основе красного фосфора гипофосфиты 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия являются перспективными протонпроводящими ионными жидкостями и позволяют, в частности, увеличить электропроводность полиэтилентерефталата (промышленный диэлектрик) на 7 порядков.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Malysheva, S. F. Efficient One-Pot Synthesis of Mono- and Bis[di(2-pyridyl)phosphine Oxides] from Tris(2-pyridyl)phosphine / S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Sutyryna, **Yu. I. Litvintsev**, A. I. Albanov, I. V. Sterkhova, A. V. Artem'ev // *Synlett* – 2016. – V. 27. – P. 2451-2454.
2. Малышева, С. Ф. Синтез новых протонпроводящих ионных жидкостей из 1-Н- и 1-алкилимидазолов и гипофосфористой кислоты / С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, **Ю. И. Литвинцев**, Н. М. Гоголева, А. Н. Чеснокова, С. Д. Максименко, Н. А. Иванов, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова // *Бутлеровские сообщения* – 2017. – Т. 52. – С. 50-55.
3. Malysheva, S. F. PCl_3 - and organometallics-free synthesis of tris(2-picolyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride / S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, **Yu. I. Litvintsev**, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Letters* – 2018. – V. 59. – P. 723-726.
4. Malysheva, S. F. 2-Halopyridines in the triple reaction in the Pn/KOH/DMSO system to form tri(2-pyridyl)phosphine: experimental and quantum-chemical dissimilarities / S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, A. B. Trofimov, N. A. Belogorlova, **Yu. I. Litvintsev**, A. M. Belogolova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Mendeleev Communications* – 2018. – V. 28 – P. 472– 474.
5. Sukhov, B. G. Electroconducting properties infusion for dielectric track membrane by means novel phosphorus-containing proton-conducting ionic liquids impregnation / B. G. Sukhov, N. M. Gogoleva, A. N. Chesnokova, S. D. Maksimenko, N. A. Ivanov, V. L. Paperny, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, **Yu. I. Litvintsev**, T. V. Kon'kova // *AIP Conference Proceedings* – 2019. – N. 1 – P. 040003(1) – 040003(5).
6. **Литвинцев, Ю. И.** Региоселективная реакция трис(2-пиридил)фосфина с органическими галогенидами / **Ю. И. Литвинцев**, Н. А. Белогорлова, А. О. Сутырина, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова // V научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского: Тезисы докладов школы-конференции молодых ученых с международным участием. – Иркутск, Россия. – 2017. – С. 82.
7. **Литвинцев, Ю. И.** Новый подход к N,P-содержащим ионным жидкостям / **Ю. И. Литвинцев**, Н. А. Белогорлова, С. Ф. Малышева // *Современные проблемы химической науки и фармации: сборник материалов VI всероссийской конференции с международным участием.* – Чебоксары. – 2017. – С. 66.

8. Гоголева, Н. М. Создание протонпроводящей мембраны в результате пропитки промышленной диэлектрической трековой полимерной пленки новыми фосфоросодержащими протонпроводящими ионными жидкостями / Н. М. Гоголева, Б. Г. Сухов, А. Н. Чеснокова, С. Д. Максименко, Н. А. Иванов, В. Л. Паперный, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, **Ю. И. Литвинцев**, Т. В. Конькова // Магнитные материалы. Новые технологии: тезисы докладов VIII Байкальской Международной конференции. – Иркутск. – 2018. – С. 66.

9. Седых, Н. М. Дизайн новых протонпроводящих материалов / Н. М. Седых, Б. Г. Сухов, А. Н. Чеснокова, С. Д. Максименко, Н. А. Иванов, В. Л. Паперный, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, **Ю. И. Литвинцев**, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // Материалы юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. – Иркутск. – 2019. – С. 85.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.