# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

## ЛИТВИНЦЕВ ЮРИЙ ИГОРЕВИЧ

# СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ И ИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

02.00.08 – химия элементорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, Малышева Светлана Филипповна

Иркутск – 2020

### оглавление

введение						5
ГЛАВА 1. (	СИНТЕЗ С	РГАНИЧЕ	ских фоо	СФИНОВ И І	АХ ПРОИЗ	водных,
СОДЕРЖАЦ	цих	ПИРИДИН	ЮВЫЕ	ГРУППЫ	(Лите	ературный
обзор)				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		9
1.1.	Синте	23	пиридилф	осфинов	И	ИХ
производн	ых					9
1.1.1. С фосфора	интез пири а	идилфосфин	юв и их пр	оизводных с	участием га	логенидов 10
1.1.2. произво	Другие одных	методы	синтеза	пиридилф	росфинов	и их
1.1.3. ( бромпиј	Синтез тр ридина	ис(2-пириди	ил)фосфина	из элемент	ного фосф	ора и 2- 28
1.2.	Синтез	П	иридилалки	лфосфинов	И	ИХ
оксидов						
1.2.1. ( галоген)	Синтез пи илов фосфо	ридилалкил ора	іфосфинов	и их произ	зводных с	участием 31
1 2 2	Прутно		011117020		Thoopmon	
произво	другие	методы	синтеза 	пиридилалки		и их 37
1.3. Заклю	чение к гла	аве 1				41
ГЛАВА 2. Ф	юсфориј	ТИРОВАНИ	ІЕ ГАЛОГЕ	ипиридин	ОВ И ИМИД	<b>ДАЗОЛОВ</b>
ЭЛЕМЕНТН	ЫМ	ΦΟϹΦ	POPOM	В	ПРИС	СУСТВИИ
OCHOBAHI	1Й					42
2.1. Прямо	е фосфори	лирование	2-(хлормети	л)пиридина э	лементным	фосфором
в системе КОН/толуол/H2O/катализатор межфазного переноса: синтез трис(2-						
пиридилм	етил)фосфи	иноксида				42

2.2. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементного фосфора и 2-
хлорпиридина в сверхосновной системе50
2.3. Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина органическими
галогенидами
2.4. Синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов и арил{бис[ди-(2- пиридил)фосфиноксидов]}
$241$ Harmannan in anima anima anima anima $(2 \pi n n n n n n)$ the definition in a solution
2.4.1. направленный синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов из солеи фосфония и оснований
2.4.2. Эффективный «One-Pot» синтез органилди(2-пиридил) фосфиноксидов
из трис(2-пиридил)фосфина и органических галогенидов в присутствии
оснований72
2.4.3. Эффективный «One-Pot» синтез арил{бис[ди-(2-
пиридил)фосфиноксидов]} из трис(2-пиридил)фосфина и органических дигалогенидов в присутствии оснований
2.5. Нуклеофильное фосфорилирование имидазолов
2.5.1. Фосфорилирование имидазолов элементным фосфором в системе
КОН/ДМСО
2.5.2. Фосфорилирование имидазолов элементным фосфором в системе
KOH/EtOH
ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ (Экспериментальная часть)94
3.1. Прямое фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина элементным фосфором
в системе КОН/толуол/H2O/катализатор межфазного переноса: синтез трис(2-
пиридилметил) фосфиноксида94
3.1.1. Синтез 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорида
3.1.2. Синтез трис(2-пиридилметил)фосфиноксида95

3.2. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементного фосфора и 2-
хлорпиридина в сверхосновной системе95
3.2.1. Методика получения трис(2-пиридил)фосфина из 2-хлорпиридина и красного фосфора
3.2.2. Методика получения трис(2-пиридил)фосфина из 2-хлорпиридина и белого фосфора
3.3. Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина органическими галогенидами97
3.4. Синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов и арил{бис[ди-(2- пиридил)фосфиноксидов]}103
3.4.1. Направленный синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов из солей фосфония и оснований103
3.4.2. Эффективный «One-Pot» синтез органилди(2-пиридил) фосфиноксидов
из трис(2-пиридил)фосфина и органических галогенидов в присутствии оснований
3.4.3.Эффективный«One-Pot»синтезарил {бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксидов]}пиридил)фосфиноксидов]}изтрис(2-пиридил)фосфинаиорганическихдигалогенидов в присутствии оснований
3.5. Фосфорилирование 1-Н- и 1-органилимидазолов элементным фосфором в системе КОН/ЕtOH
ВЫВОДЫ111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### введение

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 является введение В фосфорорганические соединения фармакоформных групп (например, пиридиновых и имидазольных). Кроме функциональных фосфинов фосфиноксидов использования этих И как [1-5], прекурсоров лекарственных средств эти соединения являются востребованными полидентатными и хемилабильными лигандами для получения металлокомплексов специального назначения [6-10], а также строительными блоками в элементоорганическом синтезе [11-18].

Традиционные способы получения функциональных фосфинов и их производных базируются на агрессивных и высокотоксичных галогенидах фосфора и металлорганических соединениях, что сопровождается большим количеством трудноутилизируемых 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 галогеналкилпиридинами, галогенпиридинами и имидазолами в присутствии оснований. Диссертация является логичным продолжением проводимых в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН исследований в области активации элементного фосфора сверхосновными системами, 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 производных (продуктов реакций ацетилена И его газо-, нефте-И углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных лля материалов И инновационных продуктов малотоннажной химии» (<u>№</u> 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 № 17-03-00739 фундаментальных исследований (грант a «Прямое фосфорилирование алкенил- и алкинилимидазолов и -пиридинов элементным фосфором, Н-фосфинами и их производными: синтез новых функциональных фосфорорганических соединений»).

**Цель работы**. Изучение реакций фосфорилирования галогенсодержащих пиридинов и имидазолов элементным фосфором в присутствии сильных оснований.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- фосфорилирования реализовать оригинальную реакцию прямого 2хлорметилпиридина фосфором элементным В присутствии сильных оснований синтезировать труднодоступный трис(2-И ранее пиридилметил)фосфиноксид;
- изучить реакцию фосфорилирования 2-хлорпиридина элементным фосфором в сверхосновной системе МОН (M = Na, K)/ДМСО и разработать

на основе этой реакции хемоселективный метод синтеза трис(2пиридил)фосфина – реакционноспособного строительного блока, например, для получения фосфониевых и дифосфониевых солей, органилди(2пиридил)фосфиноксидов и арил {бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]};

 изучить фосфорилирование имидазолов системой красный фосфор/КОН/органический растворитель/(H<sub>2</sub>O).

#### Научная новизна и практическая значимость работы.

Изучены реакции галогенсодержащих пиридинов, а также 1-*H*- и 1органилимидазолов с элементным 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 элементным 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)]фосфиноксидов]} – эффективных лигандов для дизайна люминесцентных металлокомплексов.

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

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием современных подходов к направленному синтезу целевых

7

фосфорилированных пиридинов и имидазолов, а также к их анализу методами мультиядерной 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 за период аспирантуры опубликовано 5 статей 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).

8

# ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ ГРУППЫ

(Литературный обзор)

Поскольку задачи настоящей диссертации В цель входило И фосфорилирование соединений, содержащих имидазольные или пиридиновые заместители, элементным фосфором (красным и белым), целесообразно было систематизировать и обсудить известные методы по созданию С-Р связи в таких востребованность соединениях. Несмотря высокую на и практическую значимость таких соединений, остается ещё не до конца раскрытым вопрос по разработке наиболее приемлемых методов синтеза.

#### 1.1. Синтез пиридилфосфинов и их производных

Три(пиридил)фосфин (Ру<sub>3</sub>Р) приобрел знаковый статус, И многие комплексы переходных металлов, содержащие РузР, сегодня известны [19-27]. Именно способность таких лигандов координироваться по атомам азота и фосфора с каталитически активными переходными металлами делает их идеальными для построения металлических и гетерометаллических комплексов. Такие комплексы используются для проектирования оптоэлектронных устройств [28, 29], термостойких фотоматериалов [30], а также катализаторов для процессов: метоксикарбоксилирование алкинов [31, 32]; циклоприсоединение [33]; Фриделя-Крафтса Дильса-Альдера циклотримеризация [34]; гидроформилирование алкенов [35]; полимеризация этилена [36]; окисление тетралина [37]. Пиридилфосфины и их оксиды также являются прекурсорами для получения люминисцентных материалов [29, 38, 39], прекурсорами для получения радиофармацевтической промышленности [40-43], строительными блоками для молекул хозяев в супрамолекулярных системах [44].

# 1.1.1. Синтез пиридилфосфинов и их производных с участием галогенидов фосфора

О синтезе пиридилфосфинов впервые было сообщено авторами в 1944 году [45], который включал получение на первом этапе реактива Гриньяра согласно следующей процедуре. К суспензии магния, йода (несколько кристалов) и бромистого этила в диэтиловом эфире, при перемешивании медленно добавляли 2-пиридилбромид при температуре 38-39 °С (2 ч) и выдерживали 1.5-2 ч (23-25 °С), затем в течение 30 минут прикапывали фенил(4-бромфенил)хлорфосфин в бензоле. Удаляли растворители, добавляли бензол и смесь кипятили в течение 1.5-2 ч. Органический слой отделяли, бензол удаляли, остаток перегоняли, получили фенил-п-бромфенил-2-пиридилфосфин (1) 5%. Из с выходом 3-пиридилмагнийбромида в тех же условиях получили фенил-л-бромфенил-3пиридилфосфин (2), выход составил 7% (схема 1).



Авторы [46] синтезировали трис(2-пиридил)фосфин (**3**) (выход 13%) из 2бромпиридина и трихлорида фосфора в присутствии магнийорганического соединения (полученного *in situ* из магния и EtBr) в диэтиловом эфире (схема 2).



В работе [41] авторы получили фосфин **3** с выходом 71% из тех же реагентов, когда магнийорганическое производное синтезировали в абсолютном тетрагидрофуране (ТГФ), использование которого позволило провести реакцию при более высокой температуре (70 °C). В этой же работе был синтезирован трис(3-пиридил)фосфин (4) с выходом 75% (схема 3).



Было замечено, что наличие пиридильных групп в фосфинах увеличивает их растворимость в воде [41]. Присутствие в реакционной смеси твердых катионов (таких как  $Mg^{2+}$ ) также способствует водорастворимости этих соединений в воде, что затрудняет выделение продукта экстракцией  $CH_2Cl_2$ . Было установлено, что экстракцию фосфина лучше проводить диэтиламином из сухого остатка: 100 мл  $Et_2NH$  добавляли к остатку и перемешивали в течение 5 мин, а затем остаток промывали диэтиламином 3 раза по 50 мл. Так как растворимость солей магния в диэтиламине низкая, то этот прием позволяет концентрировать только органические продукты. Кроме того,  $Et_2NH$  относительно дешёв, мало токсичен, имеет низкую температуру кипения.

Использование реактива Гриньяра, позволяет получать и другие фосфины содержащие пиридильные фрагменты. В работе [46] сообщается о синтезе

2-пиридилдифенилфосфина (5) и ди(2-пиридил)фенилфосфина (6) с выходом 16% и 18%, из магнийорганического производного пиридина и дифенилхлорида или фенилдихлорида фосфора (схема 4).



Авторы [41] сообщают о получении дифосфина, содержащем пиридильные фрагменты тем же методом. На первом этапе из 3-бромпиридина, магния (в присутствии 1,2-дибромэтана) в ТГФ получили магнийорганическое производное пиридина. Когда в качестве фосфорилирующего компонента взяли 1,2-бис(дихлорфосфин)этан, то синтезировали 1,2-бис(ди-3-пиридилфосфин)этан (7) с выходом 70% (схема 5).



Часто для синтеза пиридилфосфинов используют пиридиллитиевые производные пиридина. Впервые фосфин **3** из 2-пиридиллития и трихлорида фосфора был получен в 1980 году с выходом 20% [47]. В более поздних работах [35, 48] выход фосфина **3** повышен до 60%. Авторы установили, что использование процедуры обмена литий-бромида сопровождается побочными процессами нуклеофильного замещения и кросс-сочетания. Чтобы подавить эти

процессы синтез проводят при низких температурах (от -90 до -100 °C) [35, 48]. На первом этапе раствор бутиллития в Et<sub>2</sub>O охлаждали до -90 °C и добавляли 2бромпиридин, и перемешивали в течение 4-х часов при температуре -100 °C. Затем в реакционную смесь прикапывали в течение часа PCl<sub>3</sub> в диэтиловом эфире при -90 °C и перемешивали при этой температуре ещё 2 ч. Полученную суспензию медленно нагревали до комнатной температуры, добавляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 мл, 2 M) и нейтрализовали насыщенным раствором NaOH. Твердый осадок собирали, промывали H<sub>2</sub>O (100 мл) и петролейным эфиром (4 × 10 мл) и дважды перекристаллизовали из смеси ацетон-петролейный эфир (1: 1); выход составил около 60% (схема 6). Если реакцию проводили в TГФ, то фосфин **3** получали в следовых количествах. Также авторы отметили, что использование мольного соотношения *н*-бутил-литий и 2-бромпиридин (2: 1) приводит к образованию фосфина **3** с выходом 20% [35].



В работе [40] из тех же реагентов получили фосфин **3** с выходом 74%. Увеличить выход фосфина **3**, удалось из-за использования другого метода выделения, а именно, из реакционной смеси удаляли растворители и полученный твердый остаток, экстрагировали дихлорметаном.

В работах [35, 40] отметили, что из 3-пиридил- или 4-пиридилбромида, бутиллития и PCl<sub>3</sub> образуются трудноразделимые смеси продуктов, в которых третичные фосфины зафиксированы в следовых количествах. Авторы [40] считают, что на первом этапе обмена галогена на литий в этих условиях протекают побочные процессы, которые сопровождаются образованием бутилзамещённых пиридинов и дипиридинов. Изменение условий реакции позволило, направить реакцию на образование третичных фосфинов. К охлажденному раствору (-115 °C) бутиллития и тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) добавляли 3-бромпиридин или 4-бромпиридин, затем в реакционную смесь вводили порционно трихлорид фосфора (2 раза с интервалом 30 мин) и перемешивали 2 ч при -100 °C. Реакционную смесь разбавляли и экстрагировали хлороформом и получили трис-3-пиридил- и трис-4-пиридилфосфины с выходом до 50% (схема 7).



По мнению авторов, при низких температурах замедляется образование побочных продуктов (бутилпиридинов и дипиридинов), а использование ТМЭДА в этих процессах способствует взаимодействию пиридиллития с трихлоридом фосфора.

Стратегия литиирования была успешно использована и для синтеза функционально замещённых пиридилфосфинов. Авторы установили [39], что из 2,6-дибромпиридина и *n*-BuLi в диэтиловом эфире (-90 °C) образуется 6-бром-2-литийпиридин (9), взаимодействие которого с трихлоридом фосфора приводит к трис(6-бром-2-пиридил)фосфину (10) с выходом 75% (схема 8).



75%

Также авторы нашли, что если в качестве растворителя использовать ТГФ, то происходит замещение двух молекул брома, приводящее к образованию 2,6дилитийпиридину (11) (схема 9). Авторы отмечают, что это связано с растворимостью 2,6-дибромпиридина в ТГФ. Можно отметить, что производное 11 не вовлекали в реакцию с трихлоридом фосфора.



В работе [49] также синтезировали пиридилфосфиновые лиганды, содержащие заместители в положении 2 и 6. Целью синтеза таких соединений являлась разработка нового класса катализаторов реакции гидрирования, которые могут быть выделены из реакционной среды путем разделения фаз. Чтобы предотвратить образование полимерного комплекса переходного металла пиридилфосфинов (которые происходят через координацию Р и N атомов лигандов к металлическому центру), орто-водородные атомы пиридинового более объемными Наличие кольца заменялись заместителями. метоксизаместителей в орто-положении пиридильного кольца затрудняет координацию пиридильного азота с переходным металлом, но допускает образование комплексов пиридилфосфина с хлоридом родия, эти комплексы активны при каталитическом гидрировании олефинов, альдегидов и иминов. На первом этапе синтеза таких соединений к 2,6-диметоксипиридину в ТГФ добавляли *н*-бутиллитий в гексане (1: 1 при -40 °С, перемешивали в течение 1 ч), а затем 4 ч при комнатной температуре и в реакционную смесь медленно (при -40 °С) вводили трихлорид фосфора (1 ч). Реакционную смесь разбавили водой и растворитель удалили, получили трис[3-(2,6-диметоксипиридил)]фосфин (12) с выходом 45% (схема 10).



Редкий трис-[6-(1,3-диоксолан)пиридил]фосфин (13), содержащий гетероциклический заместитель в 6 положении пиридильного кольца, был получен с выходом 40% в работе [39] из 6-бром-(1,3-диоксолан)пиридина, бутиллития и трихлорида фосфора в сухом диэтиловом эфире при -50 °C (схема 11). Процесс сопровождался образованием 6,6'-бис(1,3-диоксолан-2-ил)-2,2-бипиридина [50].



Эти же авторы из 6-бром-2,2'-бипиридила, бутиллития и трихлорида фосфора в сухом диэтиловом эфире при -80 °C синтезировали трис-[6-(2,2'- бипиридил)]фосфин (14) с выходом 17% (схема 12). Если литирование проводили при -40 °C образуется 6,6'-ди(2-пириди)-2,2'-бипиридин, избежать это удается если литиировать при -80 °C [50].



фосфины с Третичные пиридильным фрагментом были получены фосфорилированием литиированных производных пиридина алкилдихлоридами фосфора. ди(2-пиридил)метилфосфин 2-Так, (15)синтезировали ИЗ бромпириридина, бутиллития и метилдихлорида фосфора в диэтиловом эфире с выходом 43% (схема 13) [39].



В работах [47, 51] в качестве фосфорилирующего агента использовали арилгалогениды. Синтез включал взаимодействие 2-пиридиллития с фенилдихлоридом или дифенилхлоридом фосфора в сухом диэтиловом эфире и приводил к 2-пиридилдифенилфосфину 5 или ди(2-пиридил)фенилфосфину 6 с выходом 39 и 44%, соответственно (схема 14).



Первоначальная попытка литиирования пиридина с метокси-заместителями в орто-положениях была успешной (схема 10). В работе [49] провели фосфорилирование 2,6-диметоксипиридиллитий производного фенилдихлоридом и дифенилхлоридом фосфора получили бис[3-(2,6диметоксипиридил)]фенилфосфин (16) и 3-(2,6диметоксипиридил)дифенилфосфин (17) с выходом 70% и 45% соответственно (схема 15).



Авторы работы [52] использовали для фосфорилирования 2-бромпиридина дифенилфосфид лития. Последний был получен по реакции дифенилхлорида фосфора и металлического лития. К перемешиваемому раствору лития в безводном ТГФ в атмосфере азота прикапывали раствор свежеперегнанного хлордифенилфосфина в сухом ТГФ в течении часа. Перед добавлением 2бромпиридина раствор кипятили с обратным холодильником 2 ч. Реакция фосфорилирования протекает на 55% с образованием 2-пиридилдифенилфосфина 5 (схема 16).



В работе [53] модифицировали способ получения дифенилфосфида лития, что позволило авторам разработать удобный "one-pot" синтез. К раствору металлического Li в ТГФ прикапывали Ph<sub>2</sub>PCl при комнатной температуре и перемешивали 12 ч, затем смесь охлаждали до -5 °C и медленно (1 ч) вводили 2бромпиридин, нагревали до комнатной температуры и кипятили ещё 30 мин. ТГФ удаляли, получали 2-пиридилдифенилфосфина **5** с выходом 84% (схема 17).



В работе [52] был получен 2,6-бис(дифенилфосфиноксид)пиридин (18) из 2,6-дибромпиридина и дифенилфосфида лития. На первом этапе синтезировали дифенилфосфид лития из металлического лития и дифенилхлорида фосфора в ТГФ, затем в полученную реакционную смесь добавили 2,6-дибромпиридин и получили дифосфин, который легко окисляется кислородом воздуха. Авторы смогли выделить дифосфиноксид 18 с выходом 32% (схема 18).



В этой же работе 2,6-бис(дифенилфосфин)пиридин (**19**) был получен восстановлением дифосфиноксида **18** трихлорсиланом в присутствии триэтиламина (схема 19) [54].



Редкий бис-[6,6'-(2,2'-бипиридил)дифенилфосфин] (**20**) получили (выход 21%) из 6,6'-дибром-2,2'-бипиридила и дифенилфосфида лития (схема 20) [52].



Авторы [40] синтезировали бидендатные дипиридилдифосфины общей формулы R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>, где R = 2-, 3- или 4-пиридильные заместители.

В этой работе 1,2-бис(ди-2-пиридилфосфин)этан (**21**) получили с выходом 81%. Первый этап синтеза включал образование литиевого производного пиридина из 2-бромпиридина и бутиллития в диэтиловом эфире при температуре -72 °C. Затем в реакционную смесь порционно добавили Cl<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> в Et<sub>2</sub>O (с интервалом 30 мин) и нагрели до комнатной температуры. Разбавили дегазированной водой и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (схема 21).



Реакция с 3- и 4-пиридинами в этих же условиях протекала с образованием трудно разделимых реакционных смесей, в которых соответствующие третичные фосфины присутствовали в следовых количествах. Авторы установили, что 3-или 4-бромпиридины при температуре -72 °C в основном расходуются на образование побочных продуктов, а именно, бутилзамещённых пиридинов и дипиридинов, что установлено методом масс-спектрального анализа. Использование комбинации низких температур (-115 °C), а также введение ТМЭДА в реакционную смесь позволило замедлить или исключить побочные процессы, что привело к образованию 1,2-бис(ди-4-пиридилфосфин)этана (22) или 1,2-бис(ди-3-пиридилфосфин)этана 7 с выходом 91 или 47% соответственно.

1,2-Бис(ди-4-пиридилфосфин)этан **22**, был получен из 4-бромпиридина, бутиллития, ТМЭДА и 1,2-бис(дихлорфосфин)этана в Et<sub>2</sub>O при температуре (-115 °C) с выходом 91% (схема 22) [40].





Авторы установили, что для 1,2-бис(ди-3-пиридилфосфин)этана 7 выход не превышал 47%. Литиевое производное 3-бромпиридина получали при медленном добавлении 3-бромпиридина к смеси бутиллития и ТМЭДА в Et<sub>2</sub>O (-115 °C),

затем без выделения литиевого производного в реакционную смесь (-80 °C) вводили 1,2-бис(дихлорфосфин)этан медленно в течении 11 ч, далее реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали ещё 3-4 ч (схема 23) [40]. Следует отметить, что в случае 3-бромпиридина побочные процессы протекают и при температуре -115 °C, в реакционной смеси на первой стадии формируется до 35% ди-3-пиридина (метод ГЖХ).



В работе [39] описан многостадийный бис(2путь получения пиридилфенилфосфин)алкана. Первая стадия включала взаимодействие 2бромпиридина с бутиллитием, затем следовало превращение 2-литийпиридина в присутствие дихлорида цинка в комплекс цинка 23 - 2-ая стадия, взаимодействие комплекса 23 с фенилдихлоридом фосфора И образование 2пиридилфенилхлорида фосфора (24) (температура -20 °C, выход 50%) - 3-я стадия, 4-ая стадия взаимодействие хлорида фосфора 24 с металлическим натрием или литием и образование фосфида металла 25, заключительная стадия (5-ая) добавление фосфиду 25 дихлоралкана К приводит К образованию органилдифосфинов 26-28. Авторы отмечают, что восстановление хлорида фосфора 24 литием проходит быстрее, чем при использовании натрия, но сопровождается образованием побочных процессов (схема 24). В работе не указаны выходы полученных органилдифосфинов [39, 55].



#### 1.1.2. Другие методы синтеза пиридилфосфинов и их производных

По мимо, классических методов получения триарилфосфинов с участием реактива Гриньяра, а также литийпроизводных, в литературе известны другие методы создания Р-С связи, например, реакции алкилирования наподобие синтеза Фриделя-Крафтса [56]. Авторы обнаружили, что реакция циклогексилфосфана с 2-бромпиридина ацетонитриле двумя эквивалентами В В присутствии количеств тетракис(трифенилфосфин)палладия каталитических приводит К образованию циклогексилди(2-пиридил)фосфина (29) с выходом 98% (схема 25) [57]. Этот тип реакции Р-С кросс-сочетания катализируемой Pd был описан ранее Stelzer [58], и напоминает реакцию Стилле [56]. Синтез 29 является первым примером, в котором первичный алифатический фосфин и 2-бромпиридин были успешно объединены.



Отдельная группа методов создания Р-С связи основана на металлировании исходных фосфинов. Авторы [59] нашли, что добавление раствора бутиллития в гексане к раствору дифенилфосфина в ТГФ при комнатной температуре и дальнейшее прикапывание раствора 2-хлорпиридина в ТГФ в течение часа при этой же температуре приводит к образованию 2-пиридилдифенилфосфина 5 с выходом 94% (схема 26).



Использование в этой реакции двух эквивалентов *n*-BuLi и последующее прямое взаимодействие литиевого производного с двумя эквивалентами 2хлорпиридина позволило получить авторам [60] ди(2-пиридил)фенилфосфин **6** с выходом 83% (схема 27).



Эти же авторы [60] получили 2-хлоро-6-дифенилфосфинопиридин (**30**) путем добавления разбавленного раствора Ph<sub>2</sub>PLi в ТГФ в толуольный раствор, содержащий избыток 2,6-дихлорпиридина, избыток которого удаляли под вакуумом (схема 28).



Авторы [61] разработали однореакторный синтез 2,6-бис(дифенилфосфин)пиридина **19** из дифенилфосфида натрия и 2,6дифторпиридина в толуоле с выходом 40% (схема 29). Первая стадия включала синтез дифенилфосфида натрия в сухом ТГФ из трифенилфосфина и натрия в жидком аммиаке (1 ч), затем в полученную реакционную смесь вносили 2,6дифторпиридин в ТГФ и через 30 мин добавляли толуол и выпаривали аммиак, толуол удаляли под вакуумом, получили дифенилфосфин **19**.



Авторы [40] разработали способ получения 1,2-бис(ди-2пиридилфосфин)этана **21**, из 2-пиридилфосфида лития и 1,2-дибромэтана. Трис(2-пиридил)фосфин и металлический литий в ТГФ обрабатывали ультразвуком (16 ч), затем в реакционную смесь добавляли сухой третбутилхлорид и перемешивали 1 ч при комнатной температуре, реакционную смесь охлаждали до -72 °C и добавляли 1,2-дибромэтан, перемешивали при этой температуре ещё 2 ч, после традиционной процедуры выделения получили 1,2бис(ди-2-пиридилфосфин)этан с выходом 45% (схема 30). Этот подход позволяет использовать в качестве реагента 1,2-дибромэтан вместо Cl<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>, который коммерчески доступен, но дорог и опасен при приготовлении в лабораторных условиях [62]. Однако авторы отмечают, что трудности получения 3- и 4пиридилфосфидов лития, не позволяет синтезировать соответствующие дипиридилдифосфинэтаны по этому маршруту.



Введение двух эквивалентов 2-хлоро-6-дифенилфосфинопиридина **30** в реакцию с PhPLi<sub>2</sub> позволило получить авторам [60] ди[2-(6дифенилфосфин)пиридил]фенилфосфин (**31**), который выделили колоночной хромотографией на силикагеле с выходом 60% (схема 31).



Эти же авторы синтезировали редкий ди[(2-пиридил)фенилфосфин]метан (**32**) с выходом 68% из фенилфосфида лития и одного эквивалента 2хлорпиридина с получением фенилпиридилфосфина, который литиировали с помощью *n*-BuLi до фенилпиридилфосфина лития к которому добавляли 0.5 эквивалента CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (схема 32).



Ещёболеередкийбис {ди[2-(6-дифенилфосфинпиридил)]фенилфосфин}метан(33)синтезировали аналогичнымобразомсиспользованием2-хлоро-6-дифенилфосфинопиридинавместо2-хлорпиридина в качестве исходного вещества (схема 33).



# 1.1.3. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементного фосфора и 2бромпиридина

В настоящее время особое внимание уделяется безгалогеновым методам синтеза органических соединений, эта методология названа в литературе реакцией Трофимова-Гусаровой и основана на использовании для получения фосфорорганических соединений элементного фосфора и различных электрофилов в сверхосновных средах.

Так, фосфорилирование 2-бромпиридина красным ( $P_n$ ) и белым ( $P_4$ ) фосфором проводят в системе КОН/ДМСО/( $H_2O$ ) при нагревании (100 °C, 3 ч для красного фосфора и 75 °C, 3 ч - в случае белого фосфора, аргон) с образованием трис(2-пиридил)фосфина **3**, препаративный выход которого 62 и 50% соответственно [63]. Молярное отношение 2-РуВг/Р/КОН в том и другом случае составляет 1: 2: 3. В этих условиях образуются также небольшие количества (выход по данным ЯМР <sup>31</sup>Р не превышает 10%) соответствующего фосфиноксида **34** (схема 34).



Микроволновое облучение (300 Вт) реакции 2-бромпиридина с красным фосфором в суспензии КОН/ДМСО дает выход 53% фосфина **3**, время синтеза при этом составляет 20 мин [64].

По мнению авторов [63], синтез фосфина **3**, вызван расщеплением Р–Рсвязи в сети Р<sub>n</sub> или в молекуле Р<sub>4</sub> под действием активированного гидроксида, генерирующего анионные кластеры фосфида типа **A**, ключевые нуклеофилы, которые затем атакуют  $C_{sp}^2$ -галоген (схема 35). Эти нуклеофилы замещают бром в 2-бромпиридине с образованием первой связи  $C_{sp}^2$ -Р (промежуточное соединение **C**) и всё ещё присоединены к фосфорному нанокластеру. Последующее повторение вышеуказанных шагов в конечном итоге приводит к окончательному фосфину **3**.



Авторами [65] показана возможность прямой реакции красного фосфора с 2-бромпиридином в присутствии сильного основания, генерируемого в системе CsF/NaOH/ДMCO. Процесс осуществляется при нагревании реагентов (100 °C, 3 ч, аргон) и приводит к фосфину **3** с выходом 57% (не оптимизирован) (схема 36).



В работе [66] авторам удалось получить фосфин **3** из красного фосфора, по аналогичной процедуре синтеза, с выходом 86% за счет увеличения температуры синтеза (120 °C) при этом молярное отношение 2-PyBr/P/KOH составило 1: 2,5: 3. Также авторами получен трис-(4-метилпиридин-2-ил)фосфин (**35**) из 2-бром-4-метилпиридина и красного фосфора в тех же условиях (схема 37).



Таким образом, известные в литературе методы синтеза пиридилфосфинов и их производных, основанные на взаимодействии реагентов пиридиллития или пиридилмагнийгалогенидов и их производных с галогенидами фосфора, являются многоступенчатыми и требуют специальных условий эксперимента. Так, существенным недостатком этих способов является проведение реакции при низких температурах, использование агрессивных реагентов, абсолютных растворителей, выделение колоночной хроматографией, большие количества растворителей делает эти способы не атом-экономными и экологически мало привлекательными в настоящее время. В этой связи развитие безгалогеновой методологии синтеза фосфорорганических соединений непосредственно из дешёвого и доступного элементного фосфора и легкодоступных электрофилов в суперосновных системах является перспективным и позволяет получить третичные фосфины однореакторно.

Исследования в этой области продолжаются, подбираются оптимальные условия синтеза для получения продуктов с ещё большим выходом и без побочных продуктов.

#### 1.2. Синтез пиридилалкилфосфинов и их оксидов

В последние годы активно изучаются пиридилалкилфосфины с атомом фосфора, отделенным от пиридильного кольца одним или двумя метиленовыми звеньями.

Присутствие метиленовой группы между пиридильным кольцом и фосфором делает пиридилалкилфосфины более гибкими лигандами для металлокомплексов [67-71]. Лиганды третичных фосфинов с пиридилметильными фрагментами входят в состав комплексов [72-77], которые изучены как катализаторы для таких важных промышленных реакций, как гидрирование неактивированных амидов [78], олигомеризация этилена [79-82], редуктивное аминирование [83]. Найдено, что трис(2-пиридилметил)фосфин является перспективным тридентатным лигандом [75, 76, 82]. В ряду тридентатных лигандов три(пиридилэтил)фосфины также проявили себя как эффективные лиганды [84] и строительные блоки [85].

## 1.2.1. Синтез пиридилалкилфосфинов и их производных с участием галогенидов фосфора

Первые сведения о синтезе трис(2-пиридилметил)фосфина относятся к 1967 году. В этой работе трис(2-пиридилметил)фосфин (**36**) был получен многоступенчатым синтезом с применением литиевого производного 2-

31

метилпиридина. На первой стадии из фенилбромида и лития синтезируют фениллитий, затем реакцией обмена с 2-метилпиридином получают 2метилпиридиллитий, который взаимодействует с трихлоридом фосфора при -40 °C. В этой работе фосфин **36** образуется с выходом 5% (схема 38) [86].

#### Схема 38



Через полвека, авторам работы [87] не удалось воспроизвести этот результат. Они предложили способ получения тетра(пиридилметил)фосфоний хлорида (**37**) из 2-(пиридилметил)хлорида и P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в дихлорметане. Продукт выделен с выходом 33% (схема 39).





Эти же авторы [87] разработали синтез фосфина **36**, который включал несколько стадий: 1) из 2-метилпиридина и *n*-BuLi синтезировали 2-

метилпиридиллитий; 2) затем с выходом 91% получили 2метилипиридилтриметилсилан из 2-метилпиридиллития и Me<sub>3</sub>SiCl; 3) последнюю стадию проводили при -78 °C с PCl<sub>3</sub> и получили фосфин **36** с выходом 76% (схема 40). Трис(2-пиридилметил)фосфиноксид (**38**) был синтезирован с выходом 60% окислением фосфина **36** пероксидом водорода.



В литературе найдено всего 4 представителя третичных фосфинов, содержащих в структуре две метилпиридильные группы.

Так, ди(2-пиридилметил)фенилфосфин (**39**) получен с выходом 10% из 2метилпиридиллития и фенилдихлорида фосфора в диэтиловом эфире (схема 41) [88].



В работе [89] из 2-метилпиридиллития и триметилсилилхлорида получили 2-[(триметилсилил)метил]пиридин (40) (выход 42%), который реагировал с PPhCl<sub>2</sub> при -78 °C в смеси тетрагидрофурана и диэтилового эфира, и фосфин 39 был выделен с выходом 68% (Схема 42).



Этот же реагент – 2-[(триметилсилил)метил]пиридин был использован в работе [90]. Авторы модифицировали методику, разработанную в работе [89], и перенесли её на метоксифенилбромиды. В отдельной колбе получали метоксифенилдихлорфосфин **41а-43а** в аппаратуре Шленка. В колбу помещали порошок LiCl и нагревали до 40 °C, затем добавляли Mg, прогревали при той же температуре и вносили абсолютный ТГФ и каталитическое количество Me<sub>3</sub>SiCl и 1,2-дибромэтана. При комнатной температуре вводили броманизол (6.25 мл) порционно и кипятили при 75 °C в течение 30 мин. Фильтрованием удалили твердый остаток, в реакционную смесь добавляли ZnCl<sub>2</sub> (в ТГФ) медленно при 0

°С. Полученный реактив Гриньяра, прикапывали к PCl<sub>3</sub> в ТГФ (при -78 °С) и добавляли 2-пиридилметилтриметилсилан при 0 °С.

Ди(2-пиридилметил)метоксифенилфосфины **41-43** были синтезированы с выходом до 84% (схема 43).



Авторами [91] получен пример третичного фосфина, содержащего один метилпиридильный фрагмент – 2-метил-6-[(дифенилфосфин)метил]-пиридин (44) по следующей процедуре. К раствору BuLi в гексане добавляли 2,6диметилпиридин (2,6-лутидин) в диэтиловом эфире при 0 °C в течение часа. Затем к раствору дифенилхлорида фосфора при -78 °C прикапывали литиевое производное лутидина в течении часа и медленно нагревали до комнатной температуры. Растворители удаляли, остаток фракционировали, получили фосфин 44 с выходом 63% (схема 44).



В работе [73] синтезированы дифосфины с метилпиридильным фрагментом. На первой стадии из метилпиридиллития и диорганилфосфинхлорида получали 2-[ди(изопропилфосфин)метил)]пиридин (45) (77%) и 2[ди(фенилфосфин)метил]пиридин **46** (выход не указан), которые повторно литиировали, фосфорилировали R<sub>2</sub>PCl и в результате синтезировали третичные дифосфины 2-{бис[ди(изопропил)фосфин]метил}пиридин (**47**) и 2-{бис[ди(фенил)фосфин]метил}пиридин (**48**) с выходом 52 и 48%, соответственно (схема 45).



В работах [39, 92, 93], сообщается об использовании аналогичной процедуре синтеза с участием стартового лутидина. Авторы в этой работе из 2,6лутидина и фениллития в смеси бензол-эфир (7: 3) синтезировали литиевое производное лутидина, которое фосфорилировали дифенилхлоридом фосфора и на первой стадии получили фосфин 44, повторное литиирование и фосфорилирование теми же реагентами позволило выделить с выходом 25% 2метил-6-{бис[ди(фенил)фосфин]метил}пиридин (49) (схема 46).



Пиридилалкилфосфиновые лиганды с переходными металлами, как образуют стабильные правило, цис-хелатные комплексы. Метиленовые фрагменты, содержащие три и более звеньев в пиридилалкилфосфинах в работах, Увеличение количества встречаются очень редко. метиленовых групп,
разделяющих пиридильное кольцо и фосфор, уменьшает возможность образования хелатных комплексов и, следовательно, может оказывать значительную роль в каталитических процессах.

2-[4-(диизопропилфосфин)бутил]пиридин (**50**) был получен авторами [73] по реакции Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-P(*i*-Pr)<sub>2</sub> с 2-метилпиридиллитием в ТГФ при 60 °С. Выход продукта составил 32% (схема 47).



#### 1.2.2. Другие методы синтеза пиридилалкилфосфинов и их производных

В отдельную группу методов вынесены реакции алкилирования металлированного фосфина с галойдпроизводными пиридилалкинов.

В работе [94] синтезированы дифенилпиридилалкилфосфины по общей методике, которая включает нейтрализацию солей 2-алкилпиридин гидрохлоридов поташом (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Полученный 2-алкилпиридин в ТГФ медленно прибавляли к дифенилфосфиду калия, содержащему 2 молекулы диоксана (1 ч, комнатная температура, инертная атмосфера). Реакционную смесь кипятили в течение 15 мин и фильтровали через цеолит. Непрореагировавший 2органилпиридилхлорид удаляли на вакууме (схема 48). Фракционированием остатка был выделен 2-[ди(фенилфосфин)метил]пиридин 46 с выходом 73%. 2-[Ди(фенилфосфин)этил]пиридин 38% (51) с выходом выделяли перекристаллизацией из бутанола. 2-[Ди(фенилфосфин)пропил]пиридин (52) выделяли колоночной хроматографией. Выход этого продукта в работе не указан [94].



Авторы [73] получили ряд соединений общей формулы 2-Ру(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub> где n = от 4 до 7 звеньев метиленовой группы. Такие пиридилалкилфосфины в литературе называют хемилабильными, они содержат два разных координационных центра, обеспечивает интересные свойства ЭТО В каталитических реакциях. В металлокомплексах сильная донорная группа в данном случае НЭП фосфора фиксируется на центральном атоме металла, а количество координационных участков варьируется путем добавления или удаления более слабых донорных групп, которые стабилизируются более слабыми лигандами, например, молекулами растворителя. Эта восприимчивость может играть важную роль в каталитическом цикле.

Реакцию начинали с синтеза 2-пиридилметиллития, к которому добавляли соответствующий 1-хлоралкилбромид в ТГФ. Смесь перемешивали в течение 36 ч при комнатной температуре; разбавляли водой, экстрагировали эфиром, растворители удаляли, получали соответствующие 2-(ω-хлоралкил)пиридины **53а-59а.** Фосфорилирование последних диизопропил- или дифенилфосфидами лития приводило к соответствующим ω-2-пиридил-п-алкилфосфинам **53-59** с выходом 58-89% (схема 49).



В работе [73] синтезировали дифосфиновое производное 2-метилпиридина с выходом 59%. Из диизопропилфосфина и BuLi при -50 °C, получили литиевое производное диизопропилфосфина, к которому добавляли 2,6бис(хлорметил)пиридин. Реакция прошла за 12 ч. Удалили растворители и фракционированием получили 2,6-[бис(ди-*изо*-пропилфосфин)метил]пиридин (**60**) (схема 50).



2,6-[Бис(ди-*изо*-пропилфосфин)метил]пиридин (61) с выходом 70% был синтезирован в работе [95] из дифенилфосфина лития и 2,6бис(бромметил)пиридина [96] (схема 51).



Подобный 2,6-бис[2-(дифенилфосфин)этил]пиридин (64) был отмечен в работе [39]. Авторами статьи приведена схема получения продукта от исходного лутидина (схема 52). На первом этапе из 2,6-лутидина получен 2,6-бис(2-гидроксиэтил)пиридин (62), обработка которого тионилхлоридом приводит к получению соответствующего хлорида 63. Взаимодействие последнего с дифенилфосфином натрия приводит к получению симметричного дифосфина 64 с выходом 24%.



Экзотический 6,6'-бис(дифенилфосфинметил)-2,2'-бипиридин (65) с выходом 62% получили из дифенилфосфина лития и 6,6'-бис(бромметил)-2,2'бипиридила [97] авторы работы [95] (схема 53).



#### 1.3. Заключение к главе 1

Рассмотренный в литературном обзоре цикл работ по фосфорилированию пиридина и его производных различными методами позволяет сделать следующие выводы.

Многие методы синтеза пиридилфосфинов, пиридилалкилфосфинов и их производных не отвечают требованиям «зеленой химии». В то же время важность получения таких соединений не вызывает сомнений. Поэтому разработка бесхлорных методов синтеза таких соединений является актуальной, поскольку использование галогенсодержащих исходных реагентов приводит к образованию большого количества различных опасных неиспользуемых отходов, в том числе диоксинов.

# ГЛАВА 2. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНПИРИДИНОВ И ИМИДАЗОЛОВ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРОМ В ПРИСУСТВИИ ОСНОВАНИЙ

(Обсуждение результатов)

## 2.1. Прямое фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина элементным фосфором в системе КОН/толуол/H<sub>2</sub>O/катализатор межфазного переноса: синтез трис(2-пиридилметил)фосфиноксида

Пиридилфосфины в настоящее время являются одним из самых популярных лигандов, который представляет значительный интерес для синтетической химии [17, 98, 99], катализа [100] и биомедицины [101, 102]. Эти соединения привлекают особое внимание в качестве мощных лигандов для конструирования комплексов обладают металлов И координационных полимеров, которые рядом функциональных свойств, таких как повышенная каталитическая активность [44, 103. 104], яркое свечение [105, 106, 107] (в том числе термически активированное), замедленная флуоресценция [108], различная биологическая активность [109] и т. д. Комбинация "твердого" атома (ов) азота в пиридине и "мягкого" атома фосфора, разделенных одним или несколькими атомами обеспечивает богатые углерода, координационные способности пиридилфосфинов, a также способствует образованию поли(гетеро)металлических комплексов [39, 103, 110, 111]. Например, большое полиметаллических комплексов известны обычно число моно-И для используемого дифенил-2-пиридилфосфина, В котором появляются координационные Р- или N-монодентатные, Р, N-хелатные и Р, N-мостиковые режимы [112]. Пиридилфосфины с двумя или тремя доступными пиридиновыми обладают значительно более кольцами широкими координационными возможностями [23, 105, 113-115].

Между тем, большинство известных пиридилфосфинов содержат прямые пиридин-фосфорные связи, в то время как лиганды, в которых атом Р и

пиридиновое кольцо разделены спейсером (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n > 1), изучены значительно коммерчески доступных дифенил[2-(пиридин-2меньше, за исключением ил)этил]фосфина [116-119] и 2,6-бис[(ди-*трет*-бутилфосфин)метил]пиридина [120-122]. Кроме того, пиридилфосфины с гибким плечом «(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Py» являются перспективными лигандами для конструирования функциональных молекулярных комплексов. В литературе описаны молекулы с такими структурными фрагментами, в которых присоединены к фосфору одна, две [88, 90] или три молекулы [87] пиридилметила. Пиридилметильный заместитель, с его метиленовой группой в качестве спейсера между пиридиновым кольцом и атомом фосфора обеспечивают геометрическую гибкость для таких соединений в качестве лиганда. В настоящее время только одна работа, полные производные ди(пиридилметил)фосфинов известна в литературе [90]. В последних работах по синтезу и описанию метоксифенил замещённых ди(пиридилметил)фосфинов, представлен подробный обзор доступных ди(пиридилметил)фосфинов И некоторые из их металлокомплексов, которые могут быть добавлены в имеющуюся библиотеку производных [88]. Bo всех известных ди(2метилпиридил)фосфинах все заместители у фосфора присоединены к нему ковалентной Р-С [123] связью. В работе представлен синтез первых аминозамещённых ди(пиридилметил)-И ди(хинальдинил)фосфинов, С карбазолильным и диизопропиламинным заместителями.

Разнообразные производные третичных фосфинов с пиридилметильными фрагментами позволили получить различные полезные комплексы [72, 73, 75-79], некоторые из которых исследуются в качестве катализаторов для таких важных промышленных реакций, как гидрирование неактивированных амидов [78], олигомеризация этилена [79-82, 89], восстановительное аминирование [83].

Однако известные синтезы 2-пиридилалкилфосфинов и их оксидов на основе металлоорганических и галогенсодержащих исходных материалов (хлоридов фосфора), и сопровождающиеся образованием большого количества разнообразных опасных неиспользуемых отходов (включая диоксины) не

43

соответствуют требованиям зеленой химии. Таким образом, ранее трис(2-пиридил метил)фосфин 36 был получен из PCl<sub>3</sub> и 2-метилпиридиллития в сухом эфире с выходом 5% [86]. Недавно фосфин 36 и его оксид 38 были синтезированы с 2использованием следующих многоэтапных процедур: синтез 2-2-метилпиридиллития *n*-BuLi; метилпиридиллития ИЗ И синтез метилипиридилтриметилсилана по реакции 2-метилпиридиллития с Me<sub>3</sub>SiCl; синтез фосфина 36 из 2-метилпирилтриметилсилана и PCl<sub>3</sub> при -78 °C; окисление фосфина 36 пероксидом водорода с получением трис(2-пиридил метил)фосфиноксида 38 (схема 54) [87, 90]:



Мы разработали метод получения трис(2-пиридилметил)фосфиноксида, без использования PCl<sub>3</sub> и металлоорганических соединений, из элементного фосфора (красного и белого) и 2-пиридилметилилхлорида, полученных *in situ* из доступного 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорида (**66**) [124], в условиях межфазного катализа (МФК) (схема 55).



2-(Хлорметил)пиридин гидрохлорид, который вовлекали в процесс фосфорилирования, синтезировали из 2-пиридилметанола и сульфохлорида при пониженной температуре (-6 °C) в хлористом метилене. Выход пиридин гидрохлорида **66** количественный (схема 56).



Мы обнаружили, что красный фосфор реагирует с 2-(хлорметил)пиридин гидрохлоридом **66** в суперосновной системе КОН/H<sub>2</sub>O/толуол/МФК в мягких (65-95 °C, 3 условиях ч, аргон) с образованием трис(2-пиридил метил)фосфиноксида 38 в качестве основного продукта (таблица 1). Наилучший выход (50%) последнего достигается при нагревании (95 °C, 3 ч) реакционной смеси с использованием триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) в качестве межфазного катализатора (таблица 1, опыт 1). Среди продуктов реакции также был обнаружен бензилди(2-пиридилметил)фосфиноксид (67) (данные массспектрометрии <sup>31</sup>Р ЯМР) в небольших количествах, т.е. ТЭБАХ, наряду с гидрохлоридом 66, участвует в реакции фосфорилирования (схема 57).

Схема 55



При использовании в условиях МФК других катализаторов, а именно, 18краун-6, ПЭГ-1000 и некоторых других галогенидов аммония или фосфония, выход целевого фосфиноксида **38** заметно снижается (таблица 1, опыты 3-7). Также неразумно проводить реакцию при 65 °C (таблица 1, опыт 11) и без катализатора (таблица 1, опыт 2).

'	Таблица 1.	Синтез	трис(2-	пириди	илметил)	фосфинокс	ида из	красного	фосфора	и 2-
(	(хлорметил	)пириди	ин гидро	охлори,	да. <sup>а</sup>					

Опыт	Температура, °С	МФК, ммоль	Выход <b>38</b> (%)
1	95	ТЭБАХ, 1	50
2	_^	-	7
3	_^	18-краун-6, 1	2
4	_^	ПЭГ-1000, 1	10 <sup>6</sup>
5	_^	Et <sub>4</sub> NCl, 1	126
6	_^	Bu <sub>4</sub> NBr, 1	20 <sup>6</sup>
7	_^	Ph <sub>4</sub> PBr, 1	12 <sup>6</sup>
8	_^	ТЭБАХ, 0.5	31
9	_^	ТЭБАХ, 5	20
10 <sup>в</sup>	90	ТЭБАХ, 1	36
11	65	ТЭБАХ, 1	27

<sup>а</sup> Реагенты и условия: гидрохлорид 2-(хлорметил)пиридина (6 ммоль), P<sub>n</sub> (64 ммоль), КОН·0.5H<sub>2</sub>O (120 ммоль), H<sub>2</sub>O (4 мл), толуол (20 мл). <sup>6</sup> Выход рассчитан по спектру ЯМР <sup>31</sup>Р.

<sup>в</sup>Гидрохлорид 2-(хлорметил)пиридина дробно добавляли в течение 1 ч.

Белый фосфор реагирует с гидрохлоридом 66 в условиях опыта 1 (таблица 1), с получением, кроме фосфиноксида **38** (20%), двух других фосфорсодержащих соединений, предположительно, ди(2-пиридилметил)фосфиноксида **68** и 2-пиридилметилфосфината калия **69** (схема 58). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р реакционной смеси содержит три сигнала при 42.2 м. д. (**38**), 31,33 (д,  $J_{PH} = 492 \Gamma \mu$ ) (**68**) и 21,04 (д,  $J_{PH} = 559 \Gamma \mu$ ) (**69**). Молярное соотношение соединений **38**: **68**: **69** составляет 9: 4: 1, а их общий выход составляет 34%.



В изученных условиях (таблица 1) трис(2-пиридилметил)фосфин **36** не обнаружен в реакционной смеси (ЯМР <sup>31</sup>Р). Это позволяет предположить, что фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина протекает с участием полифосфинитанионов, образующихся вместе с полифосфид-анионами **A** при разрыве связи P–P в макромолекуле  $P_n$  или в тетраэдре  $P_4$  под действием активированного гидроксид-аниона. Далее полифосфинитанионы **Б** реагируют с 2-(хлорметил)пиридином **67**, образующимся *in situ* из гидрохлорида **66** и КОН, что приводит в конечном счете к третичному фосфиноксиду **38** (схема 59).



Молекулярная структура и межмолекулярные взаимодействия в твердом состоянии изучены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристалла соединения **38** (рис. 1).



Рисунок 1. Молекулярная структура фосфиноксида 38

Основные кристаллографические данные соединения **38**: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OP, тригональная кристаллическая структура, пространственная группа R3, параметры решетки: a = 16.3086(7) Å, b = 16.3086(7) Å, c = 5.2997(2) Å,  $\alpha = 90$  °,  $\beta$ = 90 °,  $\gamma = 120$  °, объем элементарной ячейки V = 1220.7(1) Å<sup>3</sup>, число молекул в элементарной ячейке Z = 3. Финальные параметры  $R_1 = 0.0474$ ,  $wR_2 = 0.1121$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] и  $R_1 = 0.0496$ ,  $wR_2 = 0.1135$ .

По данным РСА молекула соединения 38 кристаллизуется в тригональной пространственной группе R3. В противоположность этому в работе [90] было показано, что трис(2-пиридилметил)фосфиноксид может образовывать две разные полиморфы: первая в тригональной пространственной группе R3 и вторая в моноклинной пространственной группе P21/n. В соединении 38 фрагмент P=O лежит на тройной оси, а одна треть молекулы находится в асимметричной элементарной ячейке. Следует отметить, что другие структурные аналоги соединения 38. такие как трибензилфосфиноксид И трис(αметилбензил)фосфиноксид, кристаллизуются тригональной также В пространственной группе R3 [125, 126]. Атомные расстояния и углы связи в молекулах соединения 38 близки к найденным ранее для указанных третичных фосфиноксидов [90, 125, 126]. Углы О – Р – С и С – Р – С в соединении **38** – 114.5  $^{\circ}$  и 104  $^{\circ}$  соответственно, что отличается от общего угла тетраэдра 109  $^{\circ}$  (таблица 2).

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Угол кручения	θ, °
P1-O1	1.490(3)	O1-P1-C4	114.5(1)	N1-C2-C1-C6	-3.7(9)
P1-C4	1.814(3)	C4-P1-C4	104.0(1)	C5-C6-C1-C2	4.5(9)
C6-C1	1.347(9)	C1-C6-C5	119.8(5)	C1-C2-N1-C3	0.0(7)
C6-C5	1.396(7)	C1-C2-N1	125.2(4)	C2-N1-C3-C5	2.6(7)
C2-C1	1.330(8)	C2-C1-C6	117.2(4)	C2-N1-C3-C4	179.6(3)
C2-N1	1.346(5)	C3-N1-C2	118.1(4)	N1-C3-C4-P1	-92.9(3)
N1-C3	1.314(4)	N1-C3-C5	120.6(4)	O1-P1-C4-C3	-58.9(2)
C3-C5	1.380(6)	N1-C3-C4	118.4(3)	C1-C6-C5-C3	-2.2(9)
C3-C4	1.504(4)	C5-C3-C4	121.0(3)	C5-C3-C4-P1	84.1(5)

Таблица 2. Основные длины связей, углы связи и углы кручения.

В кристалле молекулы соединения **38** образуют стопки между соседними молекулами, связанными древовидными водородными связями P=O ••• HC

длиной 2.59 Å (рис. 2), что на 0.01 Å короче, чем в кристаллической структуре трис(2-пиридилметил)фосфиноксида, описанной ранее.



Рисунок 2. Кристаллическая структура фосфиноксида 38

Таким образом, в суперосновной каталитической системе КОН/H<sub>2</sub>O/толуол/катализатор межфазного переноса образуется 2- (хлорметил)пиридина *in situ* из 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорида, который реагирует с элементным фосфором при 65-95 °C в течение 3 ч, образуя трис(2-пиридил метил)фосфиноксид с выходом 50%. РСА монокристаллов последнего выявил одну полиморфную форму этого третичного фосфиноксида.

### 2.2. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементного фосфора и 2хлорпиридина в сверхосновной системе

Трис(2-пиридил)фосфин является эффективным востребованным триподальным лигандом для синтеза скорпионатных комплексов переходных металлов [21-23, 110, 127], и кластеров [128], которые катализируют важные промышленные реакции [34, 36, 37]. Комплексы фосфина и его халькогенидов используются для разработки оптоэлектронных устройств [28, 29], термостойких фотоматериалов [30], одномолекулярных или одноионных магнитов [127], в качестве добавок к электролиту для литий-ионных батарей [129], прекурсоров

радиофармацевтических препаратов [1, 3-6, 43] для диагностики и лечения расстройств, а также в качестве строительных блоков [14-17].

В тоже время более широкое применение этого трис(2-пиридил)фосфина ограничено отсутствием отработанных синтезов, которые далеки от того, чтобы быть проведены в одном аппарате [39-41], и основаны на опасных, токсичных и чувствительных к влаге галогенидах фосфора и металлоорганических реагентов. Особенности и недостатки этих синтезов освещены в литературном обзоре (раздел 1.1).

Между тем, основной тенденцией современного органического синтеза является отход от многостадийных процедур и использования экологически злокачественных реагентов и металлических катализаторов для достижения pot, атомной и ступенчатой экономии (парадигма PASE - pot, atom and step economy) [130-133]. Концепция поэтапной экономики является движущей силой для увеличения эффективности синтеза за счет снижения количества синтетических процедур, что приводит к увеличению выхода желаемого продукта. Концепция атомной экономии Троста [134] заключается в том, что каждый атом реагента, участвующего в реакции должен быть включен в желаемый продукт. Эта концепция решает проблему отходов побочных продуктов реакции, в то же время не решена фундаментальная проблема устранение растворителей и образование отходов в процессе обработки или выделения при очистке продукта. Эти факторы учитываются в большей степени с помощью концепции pot экономии, заключается многошаговом последовательном которая синтетическом преобразовании в одном реакционном сосуде без необходимости выделения продуктов между последовательными этапами синтеза. Основной целью этой концепции является проведение многоступенчатого синтеза в одном сосуде. Pot экономичный синтез, таким образом, сокращает количество растворителей, используемых в синтезе, а также используемых при обработке и выделении продуктов и растворителей, используемые для очистки продуктов. Каждая из этих стратегий в отдельности заключает потенциал для «зеленого» органического синтеза, сокращение отходов (и стоимости), таким образом, объединение всех трех этих концепций по разработке *pot*, атом и поэтапного экономичного синтетического маршрута называется в современной литературе – PASE. Использование при планировании синтеза комбинации PASE предоставляет новое направление в развитии экологически чистых синтетических технологий.

Таким образом, синтез PASE должен сократить количество используемых реагентов за счет снижения числа синтетических этапов, уменьшить отходы, в виде побочных продуктов, присущих основной реакции, сократить растворители и связанные с ними отходы, вызванные многими процедурами обработки и выделения продукта в процессе синтеза.

В этой области лежат синтезы фосфорорганических соединений непосредственно из дешёвого и доступного элементного фосфора, как красного ( $P_n$ ), так и белого ( $P_4$ ), и легкодоступных электрофилов в супероновных системах типа МОН (M = Na, K)/ДМСО [63, 64]. Как показано в литературном обзоре, именно, такой подход позволил синтезировать трис(2-пиридил)фосфин из 2-бромпиридина и элементного фосфора за одну синтетическую стадию.

Однако остается практически важным в этом синтезе заменить 2бромпиридин на более доступный и недорогой 2-хлорпиридин. Экспериментальные детали этого синтеза и квантово-химическая рационализация начальной стадии нетрадиционного нуклеофильного замещения с участием полифосфидных нуклеофилов, образованных *in situ* позволила нам найти условия, отвечающие требованиям зеленой химии.

В реакцию с красным фосфором был введен 2-хлорпиридин. Мы использовали лучшие условия синтеза для 2-бромпиридина, заменив электрофил на 2-хлорпиридин **70** (схема 60). Все результаты поиска условий синтеза трис(2-пиридил)фосфина приведены в таблицах 3 и 4.

52



Оказалось, что лучшие условия синтеза красного фосфора и 2бромпиридина, в случае 2-хлорпиридина приводят к образованию трис(2пиридил)фосфина **3** только с выходом 30%, при этом конверсия 2-хлорпиридина составила 74% за 3 ч (таблица 3, опыт 2). В таблицу 3 для сравнения мы провели реакцию красного и белого фосфора с 2-бромпиридином в условиях, приведенных в литературе [63, 64] (таблица 3, опыты 6 и 7).

Опыт	Соотношение	Температура,	Время, ч	Конверсия	Выход
	<b>70</b> : P: KOH 0.5H <sub>2</sub> O	°C		70, %	<b>3</b> , <sup>6</sup> %
1	1:2:3	75	3	73	1
2	1:2:3	100	3	74	30
3	1:2:3	125	3	75	51
4	1:2:3в	125	3	89	12
5	1:2 <sup>r</sup> :3	100	3	65	21 <sup>д</sup>
6	1e:2:3	100	3	100	62ж
7	1°:2 <sup>r</sup> :3	75	3	-3	50

Таблица 3. Влияние температуры реакции на выход трис(2-пиридил)фосфина **3**, образующегося в системе элементный фосфор/2-галогенпиридин/КОН/ДМСО.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> H<sub>2</sub>O (2 мл), ДМСО (50 мл), аргон; <sup>6</sup> относительно **70**; <sup>в</sup> NaOH вместо КOH; <sup>г</sup> белый фосфор вместо красного фосфора; <sup>д</sup> смесь фосфина **3** и его оксида ~ 1: 1 (<sup>31</sup>Р ЯМР); <sup>е</sup> 2-РуВг вместо 2-РуСІ [135]; <sup>ж</sup> – формируется 10% трис(2пиридил)фосфиноксида **34**; <sup>3</sup> – не определить [135].

Фосфорилирование 2-бромпиридина белым фосфором протекает при температуре 75 °C и приводит к образованию фосфина **3** с выходом 50% (таблица 3, опыт 7). В этих условиях из красного фосфора и 2-хлорпиридина **70**, фосфин **3** образуется с выходом только 1%, несмотря на то, что конверсия 2-хлорпиридина

составляет 73% (таблица 3, опыт 1). Повышение температуры на 25 °С позволяет увеличить выход фосфина **3** на 29% при этом конверсия изменилась незначительно (таблица 3, опыт 2). Дальнейшее повышение температуры ещё на 25 °С позволяет при той же конверсии увеличить выход фосфина **3** до 51% (таблица 3, опыт 3). Из анализа влияния температуры реакции на выход фосфина **3** следует, что в интервале температур 75-125 °С выход фосфина **3** изменяется на 50% (таблица 3, опыты 1-3). Все опыты проводились в суперосновной системе красный фосфор/КОН. Можно отметить, что в оптимальных условиях суперосновная система красный фосфор/NaOH, оказалась гораздо менее эффективной для синтеза целевого фосфина **3** (выход только 12%) (таблица 3, опыт 4).

Белый фосфор взаимодействует с 2-бром- и 2-хлорпиридинами при более низкой температуре, что связано с тем, что молекула белого фосфора содержит 4 атома, расположенных в вершинах тетраэдра, в то время как красный фосфор представляет собой полимер, а, следовательно, для разрушения кристаллической решетки полимера требуется больше энергии. Реакция  $P_4$  с 2-бромпиридином проходит селективно при температуре 75 °C, образуя только фосфин **3** с выходом 50% (таблица 3, опыт 7). Поэтому реакцию фосфорилирования 2-хлорпиридина **70** белым фосфором провели при температуре 100 °C. Оказалось, что даже при этой температуре образуется смесь фосфина **3**, и его оксида в соотношении ~ 1: 1 с общим выходом 21%, в то время как конверсия 2-хлорпиридина **70** составляет 65% (таблица 3, опыт 5).

Дальнейшую оптимизацию условий проводим для реакции фосфорилирования 2-хлорпиридина красным фосфором. Было найдено, что результат реакции зависит не только от температуры реакции, но и от соотношения используемых реагентов. Использование соотношения **70**: P: KOH·0.5H<sub>2</sub>O равного 1: 2: 3 при температуре 125 °C за 3 ч позволяет получить фосфин **3** с выходом 51% при этом конверсия 2-хлорпиридина составила 75% (таблица 4, опыт 1). Увеличение количества КОН больше чем в 1.5 раза приводит

в тех же условиях к увеличению выхода до 57% при полной конверсии 2хлорпиридина за 3 ч (таблица 4, опыт 5).

Таблица 4. Влияние основности на выход трис(2-пиридил)фосфина 3, в системе красный фосфор/2-хлорпиридин/КОН/ДМСО.<sup>а</sup>

Опыт	Соотношение	Температура,	Время,	Конверсия	Выход <b>3</b> , <sup>б</sup>
	<b>70</b> : P: KOH·0.5H <sub>2</sub> O	°C	Ч	70, %	%
1	1:2:3	125	3	75	51
2	1:2:4.6	125	1	79	69
3	1:2:4.6	125	2	100	56
4	1:2:4.6 <sup>в</sup>	125	2	100	52
5	1:2:4.6	125	3	100	57
6	1:2:4.6	125	5	100	51
7	1:2:4.6	135	2	100	38
8	1:2:6	125	2	100	48
9	1:3:4.6	125	2	100	70
10	1:3:4.6 <sup>r</sup>	125	2	100	59

<sup>а</sup> H<sub>2</sub>O (2 мл), ДМСО (50 мл), аргон; <sup>6</sup> относительно 70; <sup>в</sup> ДМСО (75 мл);  $^{r}$  H<sub>2</sub>O (1 мл).

Продление времени реакции до 5 ч в тех же условиях приводит к уменьшению выхода фосфина **3** на 6% при полной конверсии 2-хлорпиридина **70** (таблица 4, опыт 6). Сокращение времени реакции до 1 ч ведет к образованию 69% трис(2-пиридил)фосфина при этом конверсия 2-хлорпиридина 79% (таблица 4, опыт 2). Продление реакции до 2-х ч при прочих равных условиях приводит к образованию 56% фосфина **3** при полной конверсии 2-хлорпиридина (таблица 4, опыт 3). Увеличение количества ДМСО в 1.5 раза в тех же условиях приводит к снижению выхода фосфина **3** на 4% при полной конверсии 2-хлорпиридина (таблица 4, опыт 4). Дальнейшее увеличение в 2 раза количества гидроксида калия (таблица 4, сравни опыт 1 и опыт 8) приводит к получению фосфина **3** с выходом 48% при полной конверсии 2-хлорпиридина. Повышение температуры реакции красного фосфора с 2-хлорпиридином на 10 °C за 2 ч приводит к снижению выхода трис(2-пиридил)фосфина до 38% (таблица 4, опыт 7).

Увеличение количества красного фосфора в 1.5 раза в тех же условиях позволяет получить фосфин **3** с выходом 70% (таблица 4, опыт 9). Но если в этих же условиях сократить в 2 раза количество используемой воды, то выход целевого продукта снижается до 59% (таблица 4, опыт 10).

Очевидным преимуществом и наиболее специфической особенностью разработанного нами синтеза является его строгая хемоселективность по отношению к третичному целевому фосфину: ни первичных, ни вторичных соответствующих фосфинов не было замечено ни в каких количествах в реакционных смесях (ЯМР <sup>31</sup>Р). Почему это происходит? Ответ скрыт в многофазной природе реакционной смеси, состоящей из жидкой фазы (~ 95%) водный ДМСО и 2-хлорпиридина) и ряда твердых фаз (красный фосфор, нерастворимые полифосфидные олигомеры, образующиеся в результате разрыва связи Р-Р полимерной сетки красного фосфора и частиц КОН мало растворимых в ДМСО). Полифосфидные олигомеры с короткой цепью (А) постепенно (при непрерывном расщеплении связи Р–Р) экстрагируются в небольшом количестве в жидкую фазу (вероятно, это можно рассматривать как тип межфазного катализа), здесь они встречаются с большим избытком 2-хлорпиридина 70 и низкой концентрацией КОН, которая должна приводить к образованию фосфина 3 через первичные (Б) и вторичные (В) промежуточные предшественники третичного фосфина (схема 61).







56



Скорость каждого следующего акта нуклеофильного замещения, должна увеличиваться при переходе от фосфида **A** к промежуточным соединениям **Б** и **B** из-за прогрессивно усиливающейся нуклеофильности этих соединений. Плохая растворимость КОН в ДМСО, и, следовательно, его низкая концентрация в жидкой фазе, объясняет неспособность гидроксид-иона конкурировать с фосфиданионными компонентами **A-B** за нуклеофильное замещение хлорид-иона в молекуле 2-хлорпиридина.

В конечном итоге, как и отмечалось ранее (литературный обзор), молекулы 3D-полимера элементного фосфора (P<sub>n</sub> и P<sub>4</sub>) фактически разбираются в многофазной суперосновной системе типа КОН/ДМСО до первоначального образования анионов полифосфида **Г** и полифосфинита **Д** (схема 62):

Cxema 62  
P<sub>n</sub> КОН 
$$P_m^- K^+ + P_l^- K^+$$
  
**Г Д**  
 $m+l=n$ 

Анионы Г и Д далее перехватываются подходящими электрофилами (например, 2-хлор- или 2-бромпиридинами), что согласуется со схемой 61, и получаются соответствующие третичный фосфин или его оксид [63, 64]. Также ранее установлено, (литературный обзор) что если электрофил взаимодействует с анионом Г, конечный продукт представляет собой третичный фосфин [63, 64, 135-137], в то время как взаимодействие с анионом Д приводит к образованию фосфиноксида [135] **34** (схема 54) или других окисленных фосфорорганических соединений [138, 139]. Фактически, реальная реакционная смесь представляет собой динамически изменяющийся спектр фосфорцентрированных анионов Р (III) и Р=О (V) с разным числом атомов фосфора. Формально, конечный результат разборки фосфорнополимерной сетки может содержать смесь анионных частиц:  $P^{3-}$ ,  $P^{2-}OH$ ,  $H_2(O)P^-$ ,  $(O^-)P^-(OH)_2$  и, иногда, их четырех координированных таутомеров, из которых образуются третичные фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты [63, 64, 135-139]. Разрыв связи Р–Р как в аллотропах фосфора, так и в частицах полифосфидов (включая микро-, субмикро- и наноразмерные) можно схематически представить следующим образом (схема 63):



На схеме 63 изображены прототипы анионов, образующиеся при расщеплении Р-Р связи в молекулах полимерного фосфора под действием анионов гидроксила ОН.

Эта простейшая схема была выбрана моделью для квантово-химической оценки (указанной ниже) исследованной реакции. Предполагается [138, 139], что ход реакции зависит от зарядной и орбитальной согласованности между электрофилом (в данном случае 2-хлорпиридином) и атакующими анионами. В последние годы галогенпиридины, благодаря особенностям их электронного строения, стали предметом теоретических исследований для оценки их реакционной способности с точки зрения орбитальной локализации и динамики

фотоионизации. Эти структурные особенности 2-хлор- и 3-хлорпиридинов были недавно изучены как экспериментально, так и теоретически [138, 139].

Чтобы рационализировать особенности реакционной способности 2-хлор- и 2-бромпиридинов по отношению к полифосфид Е и полифосфинит Ж анионам, были проведены квантово-химические расчеты значений атомных зарядов и локализаций LUMO/HOMO для электрофилов и Р-нуклеофилов с использованием простейших моделей H<sub>2</sub>P<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>P(O)<sup>-</sup>. Молекулярные структуры были оптимизированы с использованием метода MP2, а электронные структуры были проанализированы с использованием метода естественного орбитального анализа (NBO) связи и внешней валентной функции Грина (OVGF). В расчетах базисы cc-pVTZ. Соответствующие использовались молекулярные характеристики, выбранные из всего массива вычисленных данных, приведены в таблицах 5 и 6.

В таблице 5 представлены атомные заряды NBO на атоме C2 (а.е.), характер орбиты C2 (молекулярная орбитальная доля, локализованная на атоме C2) и энергии орбиты, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для 2хлорпиридина и 2-бромпиридина.

Таблица 5. Атомные заряды NBO на атоме C2 (а.е.), характер орбиты C2 (молекулярная орбитальная доля локализована на атоме C2) и энергии орбиты, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для 2-хлорпиридина и 2бромпиридина.

Молекулы	Заряд	Орбитал	Эрбитальный		Орбитальная	
	молекулы на	характер С2		энергия, eV		
	C2, a.e.	LUMO	LUMO+1	LUMO	LUMO+1	
2-хлорпиридин	0.25	0.07	0.26	1.23	1.63	
2-бромпиридин	0.19	0.09	0.24	1.18	1.54	

В таблице 6 приведены атомные заряды NBO (а.е.), заселенности атомов Mulliken в B3MO (единицы - электроны) и энергии B3MO, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для фосфид- и фосфинит анионов, H<sub>2</sub>P<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>P(O)<sup>-</sup> соответственно.

Таблица 6. Атомные заряды NBO (a.e.), заселенности атомов Мулликена в ВЗМО (единицы - электроны) и энергии ВЗМО, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для анионов H<sub>2</sub>P<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>P(O)<sup>-</sup>.

Анион	Атом	Связь	НОМО	атомный	НОМО энергия, eV
			характер		
H <sub>2</sub> P <sup>-</sup>	Р	-0.78	1.98		-0.70
$H_2P(O)^-$	Р	0.79	1.12		1.04
	0	-1.28	0.58		-1.94

Как следует из таблицы 6, разность зарядов на С2, хотя и небольшая, но в пользу 2-хлорпиридина, где заряд С2 составляет 0.25. Разница в локализации LUMO у одного и того же углерода (который не имеет значительного компонента у этого атома) также невелика. Орбитальный характер LUMO C2 несколько в 2-бромпиридина. Следующая незанятая сильнее случае орбиталь, расположенная выше (LUMO + 1), имеет ярко выраженный характер C2, который несколько сильнее у 2-хлорпиридина, чем у 2-бромпиридина. Отрицательный заряд в анионе  $H_2P^-$  локализован на атоме P (-0.78), в то время как в анионе  $H_2P(O^-$ ) атом Р заряжен положительно (0.79), а отрицательный заряд локализован на атоме кислорода О (-1.28) (таблица 6). Поэтому, учитывая небольшую разницу положительных зарядов на атоме С2 для 2-хлор- и 2-бромпиридинов (таблица 5), контролируемое зарядом нуклеофильное замещение с участием анионов H<sub>2</sub>P(O)<sup>-</sup> в этом случае маловероятно, следовательно, образование исключительно третичного фосфина 3 можно отнести к контролируемому орбитальному процессу. Энергетические щели между LUMO+1 электрофилов (2-хлор- и 2бромпиридины) и НОМО нуклеофила H<sub>2</sub>P<sup>-</sup> (2.33 и 2.24 эВ соответственно) указывают на то, что можно ожидать более высокую реакционную способность 2бромпиридина, что согласуется с нашими экспериментальными результатами (таблицы 3, 4). Примечательно, что соответствующая энергетическая разница

LUMO+1/HOMO для частиц H<sub>2</sub>P(O<sup>-</sup>) значительно больше (3.57 и 3.48 эВ соответственно), что делает их участие в нуклеофильном замещении атомов галогена в 2-хлор- и 2-бромпиридинах менее вероятным. Однако из-за простейшего приближения, принятого здесь для сложных Р-центрированных анионов, в реальной реакционной смеси эффективные частицы с концевыми полифосфинитами -HP(O<sup>-</sup>) могут иметь значительно меньшую энергетическую разницу LUMO+1/HOMO, что может привести к образование третичных фосфиноксидов и фосфиновых кислот, как сообщалось ранее [137-139]. Установлено, структура и реакционная способность образующихся полифосфиданионов зависит от аллотропного состояния фосфора и условий реакции. Это с белым фосфором образуется объясняет, почему в реакции трис(2пиридил) фосфиноксид вместе с соответствующим фосфином 3 (таблица 3, опыт 5).

Из этого следует, что многофазная суперосновная система красный фосфор/КОН/ДМСО эффективна для фосфорилирования 2-хлорпиридина и приводит к селективному образованию трис(2-пиридил)фосфина с выходом до 70%. Исключительная хемоселективность обусловлена многофазным характером реакционной смеси, подобно системе фазового переноса, доставляющей олигофосфидные анионные частицы в малых концентрациях в жидкую фазу, содержащую большой избыток 2-хлорпиридина. Квантово-химическая оценка (основание сс-pVTZ) взаимодействия электрофил-нуклеофил для разработанного синтеза показала, что орбитальный контроль является предпочтительным для первого акта нуклеофильного замещения атома хлора в 2-хлорпиридине с модельным фосфид анионом.

Таким образом, мы установили, что красный фосфор в многофазной суперосновной системе КОН/ДМСО выступает, как эффективный реагент для масштабируемого селективного фосфорилирования 2-хлорпиридина. Разработанный нами метод является однореакторным, простым в реализации, не требующим опасных исходных материалов или дорогостоящих катализаторов на

61

основе благородных металлов, может сделать трис(2-пиридил)фосфин гораздо более доступным для дальнейшего более широкого применения в качестве высокоэффективного триподального лиганда для конструирования фармацевтически важных комплексов.

#### 2.3. Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина органическими галогенидами

За последние несколько десятилетий наблюдается увеличение популярности фотополимеризации, которое породило новые функциональные материалы в различных областях науки о полимерах, от применения в биоматериалах до строительства трехмерных микроструктур. Фосфониевые соли представляют собой класс молекул, которые благосклонны к перестраиванию свойств, например, воздействуя на молекулярную структуру фосфониевого центра можно варьировать физические и химические свойства [140]. Ряд исследований в этом контексте включают химическую функциональность катиона фосфония для гидрофобных характеристик и синтетической перестраиваемости противоаниона для изменения твердости материалов [141, 142]. Интерес к использованию солей фосфония, включает в себя работы, которые продемонстрировали использование строительных структур фосфония для различных применений [143-146].

Фосфониевые соли остаются важными соединениями в органическом синтезе как прекурсоры для реагентов Виттига [147, 148], они используются в межфазном катализе [149, 150], как реагенты [151] или как ионные жидкости [152]. Кроме того, они используются при экстракции урановых соединений [153], а также как флотореагенты [154, 155] и ингибиторы коррозии [156].

В литературе есть только несколько работ посвященных солям органилтрис(2-пиридил)фосфония, что, вероятно, связано с отсутствием хороших методов синтеза трис(2-пиридил)фосфина [157].

Можно отметить, что получение солей органил-трис(2-пиридил)фосфония и дифосфония стало доступно, после того как был разработан эффективный способ получения трис(2-пиридил)фосфина из доступного красного фосфора и 2галогенпиридинов, подробности и особенности получения его приведены в главе 1 [63-66, 136].

Фосфониевые соли обычно получают кватернизацией фосфинов органическими галогенидами, именно, этот подход использовали мы в своей работе. Был разработан синтез фосфониевых и дифосфониевых солей (схема 64 и 65), а синтезированные соли использовали как прекурсоры для получения новых материалов.



71**a**: R = Me, Hal = I; 71**б**: R = Et, Hal = I; 71**в**: R = *n*-Pr, Hal = I; 71**г**: R = *n*-Bu, Hal = I; 71**д**: R = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, Hal = I; 71**е**: R = Bn, Hal = CI; 71**ж**: R = Bn, Hal = Br; 71**3**: R = 1-NaphCH<sub>2</sub>, Hal = CI; 71**и**: R = 9*H*-флуоренил, Hal = Br.

В реакцию с трис(2-пиридил)фосфином **3** были вовлечены алкил- и арилалкилгалогениды. В опытах 1-7 (таблица 7) реакцию осуществляли в избытке алкил- и бензилгалогенидов, которые выполняли роль не только реагента, но и растворителя. Фосфин **3** реагирует с иодистым метилом при комнатной температуре, образуя за 30 мин с почти количественным выходом соль фосфония (**71a**) (опыт 1, таблица 7). Иодистый этил взаимодействует с фосфином **3** при температуре 45 °C за 30 мин и выход соли (**716**) составил только 63% (опыт 2, таблица 7). Реакция *н*-бутилйодида с фосфином **3** протекает при более высокой температуре (70 °C), время синтеза увеличивается до 1 ч, выход соли (**71г**) составил 75% (опыт 4, таблица 6). Для взаимодействия фосфина **3** с *н*-нонилйодидом необходимо повышение температуры до 140 °C (опыт 5, таблица 6), выход соли (**71д**) составил 88% за 1 ч синтеза. Кватернизация фосфина **3** бензилхлоридом или бензилбромидом протекает при температуре 140 °C за 1,5 ч,

с образованием соли 71е или 71ж с выходом 74% и 78% соответственно (опыты 6, 7, таблица 7). Кватернизации фосфина 3 1-хлорметилнафталином и 9-бром-9*H*флуореном проходит в диметилформамиде, оба реагента твердые, за 1 ч при температуре 140 °C для 1-хлорметилнафталином и 150 °C для 9-бром-9*H*флуореном. Выход солей 71з и 71и составил 60% и 65% соответственно (опыты 8, 9, таблица 7). Эксперименты показали, что *изо*-пропил- и *изо*-бутилйодиды, а также трет-бутилбромид, не вступают во взаимодействие с фосфином 3, что вероятно связано со стерическими факторами.

Таблица 7. Синтез солей фосфония из трис(2-пиридил)фосфина 3 и органилгалогенидов<sup>а</sup>

№ опыта	R–Hal	Температура, °С	Время реакции, ч	Соль фосфония	Выход (%) <sup>б</sup>
1	MeI	24-25	0.5	$(71a) \overset{P}{\overset{P}}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}}{\overset{P}}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}{\overset{P}}}}}}}}}$	96
2	EtI	45	0.5	(716)	63
3	<i>n</i> -PrI	50	0.5	(71B)	58

Продолжение таблицы 7.

4	<i>n</i> -BuI	70	1	<sup>№</sup> <sup>№</sup> (71г)	75
5	n-C9H19I	140	1		88
6	BnCl	140	1.5	(71e)	74
7	BnBr	140	1.5	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	78
8 <sup>в</sup>	1-NaphCH <sub>2</sub> Cl	140	1	$(713)^{7-6}$	60
9в	9-Br-9 <i>Н-</i> флуорен	150	1	N B B B B C C C C C C C C C C C C C	65

<sup>а</sup> Условия: фосфин **3** (0.5 ммол), органический галогенид (5.0 ммол), перемешивание при 24-150 °С в течение 0.5-1.5 ч (в атмосфере аргона); <sup>6</sup> изолированный выход; <sup>в</sup> молярное соотношение **3**: 1-NaphCH<sub>2</sub>Cl (или 9-Br-9*H*флуорен) 1: 1, ДМФА (3 мл). Все синтезированные соли были полностью охарактеризованы с помощью спектров ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), ИК-спектроскопии и состав подтверждён элементным анализом.

Таким образом, было установлено, что условия кватернизации зависят от длины алкильного заместителя, чем длиннее алкильная часть, тем выше температура реакции кватернизации (опыты 1-5, таблица 7). Опыты 6 и 7 (таблица 7) показали, что на выход солей фосфония мало влияет природа галогенида.

Разработанный способ хорошо адаптируется для получения дифосфониевых солей кватернизацией фосфина **3** органилдихлоридами, такими как 1,2фениленбисметиленхлорид, 1,3-фениленбисметиленхлорид, 1,4фениленбисметиленхлорид и 4,4-бис(дихлорметил)-1,1-бифенил (схема 65).

Схема 65



72а: R = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 72б: R = *м*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 72в: R = *п*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 72г: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Кватернизацию фосфина 3 дихлорметиларилами проводили В диметилформамиде при температуре 150 °С в течение 1 ч. Соли 1,2фенил {ди[диметил]-ди[трис(2-пиридил)]фосфоний } хлорид 72a, 1.4фенил {ди[диметил]-ди[трис(2-пиридил)]фосфоний } хлорид 72в выделены c выходами 54% и 85% соответственно. Низкий выход соли 72а, вероятно, связан со стерическим фактором – объемные заместители расположены близко друг к другу (в орто положении арильного кольца). Кватернизацию фосфина 3 4,4бис(дихлорметил)-1,1-бифенилом проводили в тех же условиях, соль 1,1'-

дифенил-4,4'- {ди[диметил]-ди[трис(2-пиридил)]фосфоний}хлорид **72**г выделили с выходом 57%.

Таблица 8. Синтез солей дифосфония из трис(2-пиридил)фосфина **3** и дигалоидных арилов.<sup>а</sup>

№ опыта	Дигалоидный арил	Соль дифосфония	Выход (%) <sup>б</sup>
1	1,2-(ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	54
2	1,3-(C1CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(726)	Сигнал <sup>31</sup> Р 11.3 м. д.
3	1,4-(C1CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(72B)	85
4	[4-(C1CH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	$(72\Gamma)$	57

<sup>а</sup> Условия: фосфин **3** (0.5 ммол), дихлорид (0.25 ммол), ДМФА (3 мл), перемешивание при 150 °С в течение 1 ч; <sup>6</sup> изолированный выход.

Реакция фосфина **3** с 1,3-фениленбисметиленхлоридом, проходит с образованием соли 1,3-фенил{ди[диметил]-ди[трис(2-пиридил)]фосфоний}хлорида **726**, сигнал которой в спектре <sup>31</sup>Р (11.3 м. д.), но выделить её не удалось, что, вероятно, связано с её гигроскопичностью.

Структура выделенных солей (72а, 72в, 72г) охарактеризована с помощью спектров ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), ИК-спектроскопии и состав подтверждён элементным анализом.

Таким образом, был разработан синтез солей фосфония и наработаны опытные партии, которые представлены В Новосибирский институт неорганической химии. Из алкилтрис(2-пиридил)фосфоний галогенидов [R-PPy<sub>3</sub>]Hal и CuI был синтезирован ряд красно-эмиссионных кластеров: ионный комплекс  $[Cu(Me-PPy_3)I]_2Cu_2I_4$ , цвиттерионные комплексы  $[Cu_4I_6(Pr-TPP)_2]$  и [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>(Bn-TPP)<sub>2</sub>]. Фотофизические исследования, поддерживаемые расчетами TD-DFT, показали, что данные комплексы в твердом состоянии при 298 К проявляют красную фотолюминесценцию ( $\lambda$ em/max = 620-650 нм) с коротким временем жизни (0.04-2.10 мкс), которое устанавливает термически активированное замедление флюоресценции (TADF), смешанной фосфоресценцией. Таким образом, на сегодняшний день четыре из синтезированных нами солей уже использованы для получения первых, красно-излучающих цвиттерионных комплексов на основе CuI [158] (так называемые структуры «AIO») [159, 160].

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

В настоящее время пиридилфосфиноксиды находят широкое применение в материаловедении, катализе, координационной химии [161, 162]. Большинство исследований связано с трис(2-пиридил)фосфиноксидом, полезным лигандом и строительным блоком для функциональных материалов [19, 21, 163]. В то время, как ближайшие аналоги трис(2-пиридил)фосфиноксида, органилди(2-пиридил) фосфиноксиды, изучены мало, несмотря на то, что эти соединения, в перспективе

68

могут оказаться полезными лигандами для сборки уникальных комплексов металлов. В серии работ сообщалось о получении каталитически активных комплексов Cu(I) [164, 165], Ln(III) [166, 167] с фенилди(2-пиридил) фосфиноксидом, а также комплексы Rh(I) [168] и Mo [169, 170], которые показали каталитическую активность при гидрировании олефинов. Можно отметить, что в приведенных работах в качестве лиганда использовали только фенилди(2-пиридил)фосфиноксид. Такая исключительность, вероятно, связана с тем, что другие органилди(2-пиридил)фосфиноксиды по-прежнему остаются мало доступными, так как методы их получения ещё мало развиты.

В работе [60] описан двух ступенчатый метод синтеза фенилди(2-пиридил) фосфиноксида **73** (схема 66). Первый этап включал получение фенилди(2пиридил) фосфина **6**. К раствору фенилфосфина в ТГФ добавляли раствор бутиллития в гексане при комнатной температуре. Смесь перемешивали 30 мин и далее прикапывали раствор 2-хлорпиридина в ТГФ в течение часа. Полученную смесь оставляли перемешиваться всю ночь. После процедуры выделения фенилди(2-пиридил)фосфина **6**, его окисляли пероксидом водорода до соответствующего фосфиноксида **73**.

Схема 66



Авторы работы [14] разработали метод получения Е-этинилди(2пиридил)фосфиноксидов из трис(2-пиридил)фосфина и алкинов с электронноакцепторными заместителями, реакция протекала в воде, в мягких условиях (40-45 °C, без катализатора), получили ряд (Е)-пиридилвинилфосфиноксидов **74а-д** с выходом 45-56% и пиридин (схема 67). Реакция, вероятно, запускается цвиттерионом, аддуктом трис(2-пиридил)фосфина с электрофильным ацетиленом, вероятно, карбанионный центр которого затем нейтрализуется протоном из воды. Во всех случаях в реакциях с фосфином **3** в качестве электроноакцепторного реагента использовали алкины **75а-д**.



# 2.4.1. Направленный синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов из солей фосфония и оснований

В нашей работе мы синтезировали органилди(2-пиридил)фосфиноксиды из солей фосфония **71** и КОН (схема 68).



76a: R = Me (98%); 766: R = Et (72%); 76в: R = *n*-Bu (86%); 76г: R = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (56%); 76д: R = Bn (50); 76е: R = 1-NaphCH<sub>2</sub>Cl (57%); 34 (91%)

Соль 71 растворяли в этаноле, добавляли порошкообразный КОН. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Все летучие вещества удаляли в вакууме, к остатку добавляли СНСl<sub>3</sub> (5 мл), фильтровали и растворитель удаляли, остаток растворяли в Et<sub>2</sub>O (3 мл), фильтровали, удаляли растворитель, сушили в вакууме, получали третичный фосфиноксид 76.

При взаимодействии соли **71** с водным гидроксидом калия, в качестве побочных продуктов образуется пиридин и галогенид калия. Присутствие пиридина в реакционной смеси мы доказали с помощью хроматографического анализа реакционной смеси ГХ-МС.

Вероятно, образование фосфиноксида 76 в реакции происходит путем одной нуклеофильного замещения пиридильной группы в катионе органил[трис(2-пиридил)]фосфония на гидроксид анион. Во всех опытах реакция протекает строго хемоселективно, уходящая группа в солях 71 не может быть ни бензильной, ни нафтильной, ни тем более алкильной, а является только пиридильной группой. В случае, 9-бром-9*H*-флуорена, гидроксид-анионом легче заменяется 9*Н*-флуоренильный остаток, чем 2-пиридильный. В результате из соли фосфония 71и и гидроксида калия получены трис(2-пиридил)фосфиноксид 34 и флуорен почти с количественным выходом. Ожидаемый 9Н-флуоренилди(2пиридил)фосфиноксид не идентифицирован среди продуктов реакции (схема 69).





90%

# 2.4.2. Эффективный «One-Pot» синтез органилди(2-пиридил) фосфиноксидов из трис(2-пиридил)фосфина и органических галогенидов в присутствии оснований

Было найдено, что метилди(2-пиридил)фосфиноксид **76a** может быть получен из фосфина **3** и иодистого метила, минуя стадию выделения соли фосфония, если в реакционную смесь добавить при комнатной температуре КОН (опыт 1, таблица 10). В реакцию были вовлечены алкил- и арилалкилгалогениды (схема 70).



76а: R = Me; 766: R = Et; 76в: R = *n*-Bu; 76г: R = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>; 76д: R = Bn; 76е: R = 1-NaphCH<sub>2</sub>Cl.

Смесь фосфина **3** (0.5 ммоль) и соответствующего органилгалогенида (5.0 ммоль) перемешивали (температура и время реакции по каждому галогениду указаны в таблице 9). За ходом реакции следили по спектрам ЯМР <sup>31</sup>Р (мониторинг ЯМР). После образования солей, реакционную смесь охлаждали до 20-25 °С и к ней добавляли порошок КОН  $\cdot$  0.5H<sub>2</sub>O (0.55 ммоль). Смесь дополнительно перемешивали ещё в течение 30 мин при этой температуре (до исчезновения сигнала соли фосфония **71** ЯМР <sup>31</sup>Р). Затем к полученной смеси добавляли СНСl<sub>3</sub> (5 мл), осадок отфильтровывали, хлороформ удаляли, остаток вакуумировали (1 мм.рт.ст.). К полученному остатку добавляли безводный Et<sub>2</sub>O (3 мл) и смесь фильтровали.
	Условия реакции				
Опыт	R–Hal	Температура, °С, <sup>6</sup> <i>i</i>	Время реакции, ч	Фосфиноксид	Выход (%) <sup>в</sup>
1	MeI	24-25	0.5	(76a)	98
2	EtI	45	0.5	(766)	72
3	<i>n</i> -BuI	70	1	о	86
4	n-C9H19I	140	1	<sup>O</sup> N N (76Γ)	56
5	BnBr	140	1.5	(76д)	50
6 <sup>r</sup>	1-NaphCH <sub>2</sub> Cl	140	1	(76e)	57

Таблица 9. Однореакторный синтез фосфиноксидов 76а-е.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Фосфин **3** (0.5 ммол), органический галогенид (5.0 ммол), перемешивание, Ar; <sup>б</sup> *i*. температура кватернизации, *ii*. во всех опытах добавляли KOH·0.5H<sub>2</sub>O (0.55 ммол) и перемешивали при комнатной температуре ещё 0.5 ч; <sup>в</sup> изолированный выход; <sup>г</sup> молярное соотношение **3**/1-NaphCH<sub>2</sub>Cl и ДМФА (3 мл) 1: 1.

Все синтезированные соединения (включая промежуточные соли фосфония) были полностью охарактеризованы с помощью ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), ИК-

спектроскопии и элементного анализа. Структура соединения бензилди(2пиридил)фосфиноксида (76д) подтверждена спектрами РСА (рис. 3).



Рисунок 3. Молекулярная структура фосфиноксида 76д

Предполагаемый механизм реакции образования фосфиноксидов 76 представлен на схеме 71. Первый этап – кватернизация фосфина 3 органилгалогенидами, затем после добавления  $KOH \cdot 0.5H_2O$ , проходит нуклеофильная атака гидроксид иона на положительно заряженный атом вероятно, фосфора, что, приводит к образованию гидрокситрипиридилорганофосфорана, последний депротонируется гидроксидом анионом до оксианионного фосфорана, затем удаляется анион пиридина (протонируется и образуется пиридин) и выделяется фосфиноксид [171].



Синтезированные фосфиноксиды 76а-е представлены в ИНХ СО РАН и использованы, как прекурсоры для получения комплексов с люминесцентными свойствами.

За последние десятилетия люминесцентные комплексы металлов привлекают большое внимание из-за их применения в OLED-индустрии [172, 173], солнечных элементах [174], фотокатализе [175, 176], нанотехнологиях [177] и для анализов спектров [178, 179]. Широкое применение таких комплексов сильно стимулировало научное сообщество к поиску эффективных, недорогих и экологически чистых лигандов, которые могли бы заменить широко используемые комплексы из дорогих благородных, металлах, такие как Ru, Ir, Pt и Os [172, 173]. В этом направлении, комплексы меди (I) являются одними из самых перспективных материалов из-за их фотофизических свойств [180-184] в низкой стоимостью, стабильностью, большим сочетании с структурным более разнообразием [185-188], низкой токсичностью решенной И технологичностью. Множество комплексов Cu(I), в основном поддерживаемые С-, N-, P-, S-, N, N-, P, N- и P, Р-донорными лигандами показало, что это очень перспективные материалы для излучающих органический свет диодов (OLED) [189], светоизлучающих электрохимических ячеек [190, 191], кислородных датчиков [192, 193] и фотокатализаторов [175, 176]. Недавно, такие соединения также вызвали большой интерес, поскольку предполагаемый TADF (термически активированная замедленная флуоресценция) материалов обеспечивает короткий срок службы и высокие квантовые выходы фотолюминесценции (PLQY) в электролюминесцентных устройствах. Однако, число комплексов Cu(I), те, которые показывают высокоэффективный TADF, все ещё ограничено [105, 194-197]. Среди эмиссионных комплексов Cu(I), которые содержат плоские или в форме бабочки структуры { $Cu_2(\mu-X)_2$ } (X = Cl, Br, I) [198], в которых каждый атом металла связан с одним или двумя лигандами, представляют особый интерес. Большинство таких комплексов имеют структуру [Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>4</sub>], в которых атомы Cu(I), четырехкоординированы, гораздо более редкими являются комплексы

[Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>3</sub>] или [Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], в которых присутствуют четырех-И / или трехкоординированные ионы Cu(I) [198]. В работе [108, 199, 200] описано необычное семейство комплексов {Cu<sub>2</sub>(µ-Hal)<sub>2</sub>(PyN)<sub>3</sub>}, поддерживаемое тремя недавно обнаруженными NHetPHOS-лигандами. Как правило, все комплексы {Cu<sub>2</sub>(µ-X)<sub>2</sub>} легко синтезируются и проявляют твердотельную люминесценцию (часто под влиянием взаимодействий Cu-Cu), отличающихся высокой квантовой эффективностью коротким временем жизни [198]. Цвет И эмиссии И растворимость соединений могут сочетаться с выбором лигандов с характеристиками соответствующими электронными липофильными И соответственно [108, 198-200]. В силу таких преимуществ, эти соединения теперь рассматриваются как перспективные излучатели для высокопроизводительных OLED-устройств [108, 198-201]. Большинство люминофоров на основе {Cu<sub>2</sub>(µ-Х)<sub>2</sub>, демонстрируют эффективную зеленую эмиссию, довольно редкими остаются комплексы излучающие желтый цвет [38, 108, 198-203]. Можно отметить, что желтые люминофоры теперь особенно предпочтительны из-за их использования в белых светодиодах (WLED) [204]. Таким образом, разработка и синтез новых эффективных и практически осуществимых желто-излучающих динуклеарных комплексов Cu(I) представляют собой вызов современным исследованиям. Сказанное выше в полной мере касается органилди(2-пиридил) фосфиноксидов, которые до недавнего времени были практически недоступными.

Авторы [205] успешно синтезировали серию ярко излучающих двуядерных  $[Cu_2(\mu_2-I)_2]$  и  $[Cu_2(SCN)_2]$ , комплексов из органилди(2-пиридил)фосфиноксидных лигандов **76а,6,г,д,е**, которые проявили люминесцентные свойства. Йодные комплексы с ядром  $[Cu_2(\mu_2-I)_2]$  имеют либо плоскую форму или в форме бабочки, в то время как тиоцианатные комплексы представлены плоской структурой восьмичленного цикла  $[Cu(\frac{scn}{ncs})Cu]$ . При температуре окружающей среды, как йодидный, так и тиоцианатный комплексы испускают зеленую эмиссию в твердом состоянии с  $\lambda$ em/max = 540-590 нм и короткие времена затухания (1.9-10.0 мкс). Максимальные значения PLQY достигаются 63 и 90% при 300 и 77 К

соответственно. Отличные эмиссионные свойства в сочетании с высокой термостойкостью и доступностью делает комплексы очень перспективными излучателями для OLED и BlueExcitable желтые люминофоры для WLED [204]. Эти результаты способствуют развитию фотофизики, координации и структурной химии двухъядерных комплексов Cu (I).

# 2.4.3. Эффективный «One-Pot» синтез арил{бис[ди-(2пиридил)фосфиноксидов]} из трис(2-пиридил)фосфина и органических дигалогенидов в присутствии оснований

До нашей работы в литературе был только один пример получения органилбис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов], а именно, 1,2-бис[ди(2-пиридил)фосфиноксид]этан, в котором атомы фосфора соединены этиленовым спейсером. Это «one-pot» синтез, в котором из 2-бромпиридина и бутиллития в Et<sub>2</sub>O при температуре -72 °C, получали литиевое производное пиридина, затем в инертной атмосфере в реакционную колбу добавиляли Cl<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> в Et<sub>2</sub>O (порционно с интервалом 30 мин) и нагревали реакционную смесь до комнатной температуры (схема 72). После обычной обработки выделяли 1,2-бис[ди(2-пиридил)фосфиноксид]этан **21** с выходом 81% [40].



Нами разработан «one-pot» способ получения арил{бис[ди-(2пиридил)фосфиноксидов]} 77, из фосфина 3, дигалоидных алкилов и гидроксида калия. Первый шаг в этом методе сводится к кватернизации фосфина 3 дигалоидным алкилом. Реакция проходит в диметилформамиде при температуре 150 °С за 1 ч, затем к полученной *in situ* соли фосфония при комнатной температуре добавляли гидроксид калия в этаноле и после 0.5 ч перемешивания, выделяли соотвествующие бисфосфиноксиды 77а-г, выходы которых приведены в таблице 10 (схема 74).



Таблица 10. Однореакторный синтез арил {бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксидов]}.<sup>а</sup>

№ опыта	ClCH <sub>2</sub> -R-CH <sub>2</sub> Cl	Дифосфиноксид	Выход (%) <sup>б</sup>
1	1,2-(C1CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>72a</b> )	(77a)	40
2	1,3-(C1CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>726</b> )	(776)	75
3	1,4-(С1СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ( <b>72</b> в)	(77в)	96
4	[4-(ClCH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (72 <b>Γ</b> )	(77r)	67

<sup>а</sup> Условия: *і*. фосфин **3** (0.5 ммоль), органический дигалогенид (0.25 ммоль), ДМФА (3 мл), перемешивание при 150 °С в течение 1 ч; *іі*. КОН · 0.5H<sub>2</sub>O (1.1 ммоль), перемешивание при комнатной температуре в течение 0.5 ч; <sup>6</sup> изолированный выход.

Арил{бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксидов]} 77а-г стабильные на воздухе кристаллы или масла, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и практически нерастворимые в воде. Все синтезированные соединения были полностью охарактеризованы с помощью спектров ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), ИК-спектроскопии и состав подтверждён с помощью элементного анализа [17].

#### 2.5. Нуклеофильное фосфорилирование имидазолов

В последние годы все больший интерес уделяется имидазолилзамещённым фосфинам в качестве полидентататных лигандов для металлических комплексов [206-214]. Последние обеспечивают катализ гидроформилирования 1-октенов [207], гидратацию [209], гидроаминирование [214], и гидротиолизацию [214] терминальных алкинов, палладий катализируемые реакции Сузуки [210, 212] и Соногашира [212] арилгалогенидов, гидроксилирование [214], и Бухвальд-Хартвиг аминирование арилхлоридов [210].

Фосфорзамещённые имидазолы являются прекурсорами для синтеза биологически активных соединений, поскольку имидазольное кольцо является привилегированной структурой широкого ассортимента натуральных продуктов, в том числе пуринов [215, 216], имидазольных алкалоидов, аминокислот и нуклеиновых кислот, биотина и витамина В<sup>12</sup> [217, 218].

Известные синтезы имидазолилфосфинов являются многоступенчатыми, трудоемкими и основаны обычно на реакции опасных галогенидов фосфора и имидазолов лития.

В работе [219] из незамещённых по азоту имидазолов и PCl<sub>3</sub> пытались синтезировать третичные фосфины, но попытка не удалось. После обработки

*n*-BuLi N-замещённые имидазолы, литируются по положению C-2, затем к образовавшемуся литированному производному добавляют электрофильные реагенты. Однако, в этих процессах встречаются проблемы как на стадии литирования, так и при присоединении электрофила. Например, депротонизация лиитийпроизводных имидазолов, проходит в присутствии сильных кислот, что сопровождается образованием солей имидазолия. Чтобы устранить процессы солеобразования, авторы вводят защитную группы в положение один имидазола, которая может быть при необходимости удалена в нейтральных условиях [219]. Использование диэтоксиметильной группы отвечает этому требованию, так как эта группа легко гидролизуется за несколько минут в нейтральных или кислых условиях. Кроме того, в этой работе исходные имидазолов и триметил- и триэтилортоформиатов в *n*-толуолсульфокислоте (130 °C) (схема 75).

#### Схема 75



Введение защитной группы в имидазолы **78-80** позволило осуществить реакцию с *n*-BuLi в ТГФ или в эфире при -40 °C в атмосфере азота, соответствующие 2-литиевые производные **81-83** (схема 76), которые без выделения взаимодействовали с трихлоридом фосфора



82:  $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = CH(OEt)_2$ ; 83:  $R^1 = CH(CH_3)_2$ ;  $R^2 = CH(OMe)_2$ 

### и были выделены фосфины 84-86 с умеренным выходом (схема 77).



**84**: R = H (36%); **85**: R = CH<sub>3</sub> (46%); **86**: R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (55)%

Таким образом, введение защитной группы позволило авторам получить желаемые третичные фосфины.

Из N-диэтокиметилимидазола и трихлорида фосфора в присутствии *n*-BuLi в ТГФ при более низкой температуре (-78 °C) и без выделения литиевого производного получен трис(имидазол-2-ил)фосфин (**84**) с выходом 80% (схема 78) [220].



81

80%

Попытка получить замещённые по азоту имидазолил фосфины с использованием процедуры, описанной выше, не была успешной. Трис(1метилимидазол-2-ил)фосфин (87) был получен с использованием дополнительной стадии силилирования триметилсиланом литиированого производного имидазола [221]. Это авторы связывают с тем, что связь C-Si 2-(триметилсилил)-замещённых гетероароматических соединениях подвержена легкому электрофильному расщеплению. Литиирование имидазолов проходит при низкой температуре (-78 °C), затем в реакционную смесь добавляют триметилсилилхлорид, что приводит к образованию (1-метилимидазол-2-ил)триметилсилана. Последний взаимодействует с PCl<sub>3</sub> (-78 °C), и завершается образованием фосфина 87 (схема 79).



Авторы [220] осуществили однореакторный синтез трис(1-*н*бутилимидазол-2-ил)фосфина (**88**) с выходом 74% из 1-*н*-бутилимидазола и трихлорида фосфора, с использованием в качестве мягкого основания триэтиламина в пиридине (схема 80).



Фосфорилирование 1-винилилимидазола трихлоридом фосфора в системе пиридин-триэтиламин, протекает по второму положению имидазольного кольца, приводит к образованию трис[2-(1-винилимидазолил)]фосфина (**89**) с выходом 29% (схема 81) [222].



В работе [223] из 1,4-диизопропилимидазола или 1-изопропил-4-третбутилимидазола и PCl<sub>3</sub> в присутствии *n*-BuLi в гексане осуществлен однореакторный синтез трис[2-(1,4-диизопропилимидазолил)]фосфина (90) и трис[2-(1-изопропил-4-трет-бутиллимидазолил)]фосфина (91) с умеренным выходом (схема 82). Обычно стадию литиирования проводят при низкой температуре (от -90 до -70 °C).



**91**:  $R^1 = i$ -Pr,  $R^2 = i$ -Bu (47%)

Авторами работы [220] был получен трис(1-бензилимидазол-2-ил)фосфин (92) из 1-толилимидазола и PCl<sub>3</sub>, в присутствии *n*-BuLi в ТГФ, с выходом 48% (схема 83).



Соединения с двумя имидазольными группами синтезированы из 1алкилимидазолов и галогенидов фосфора в присутствии оснований с выходом 62-73% [224]. Формально замещение протекает также по второму положению имидазольного кольца (схема 84).



Дифенилфосфингалогениды 1также вступают В реакцию с алкилимидазолами 93а, б [224] при температуре 5-10 °C в пиридине. Авторы предполагают, что на первой стадии образуются аддукты по атому азота в третьем положении имидазольного кольца. Реакция проводилась в ампуле спектрометра. После смешения реагентов в спектре <sup>31</sup>Р ЯМР, кроме сигнала фосфингалогенида был зафиксирован сигнал в области ~30 м. д., который приписали аддукту 94. Через 30 минут от начала реакции в ампулу добавили расчетное количество триэтиламина, что привело к появлению сигнала в области -30 м. д., который относят к фосфину 95. Таким образом, авторы с помощью метода <sup>31</sup>Р ЯМР установили миграцию фосфорной группы от атома азота в третьем положении к атому углерода во втором положении имидазольного кольца. В этом случае использование триэтиламина значительно ускоряет процесс перегруппировки аддукта 94 в фосфин 95 (схема 80). Когда вместо триэтиламина использовали диэтиламин, в реакционной смеси зафиксирован сигнал 60.8 м. д., который относится к диэтиламинодифенилфосфину и имидазолу 93а,6 (схема 85).



Присутствие алкильных заместителей как в имидазольном кольце, так и у атома фосфора позволяет получать третичные фосфины **96а-в** с высоким выходом 73-81% в тетрагидрофуране при температуре -78 °C в присутствие *n*-BuLi (схема 86) [211].



В литературе есть несколько сообщений о фосфорилировании по двойной связи в N-винилимидазолах. Реакция реализуется как однореакторный синтез третичных N-алкилимидазолилфосфинов в присутствии каталитических количеств сильных оснований [225]. Реакция ди- или циклогексилфосфина и N-винилимидазола протекает в присутствии *n*-BuLi с образованием дициклогексил-

(2-этинилмидазолил-1)фосфина (97) и циклогексил-ди(2-этинилмидазолил-1)фосфина (98) соответственно (схема 87).



Дифенилфосфин или фенилфосфин присоединяются к двойной связи Nвинилимидазола в присутствии *t*-BuOK, приводя к дифенил-(2этинилимидазолил-1)фосфину (**99**) или бис(2-этинилимидазолил-1)фенилфосфину (**100**) (схема 88).



В работе [226] в качестве фосфорилирующего агента использовали фосфин (газ). Фосфин генерировали из красного фосфора и концентрированного раствора КОН в толуоле, а полученную смесь фосфина с водородом без выделения и очистки использовали в реакции. Взаимодействие фосфина с 1-винилимидазолом осуществляли в сверхосновной системе КОН/ДМСО(H<sub>2</sub>O) (схема 89). В этой системе фосфин реагирует с 1-винилимидазолом при нагревании (80-82 °C) с образованием аддуктов анти-Марковникова: первичного (101), вторичного (102) и третичного (103) фосфинов.



При медленном добавлении 1-винилимидазола в насыщенную фосфином суспензию КОН/ДМСО(H<sub>2</sub>O) и одновременном пропускании фосфина удалось получить вторичный фосфин **102**, выделенный с выходом 15% в виде соответствующего фосфиноксида **104** (схема 90).



Таким образом, на примере реакции 1-винилимидазола с фосфином авторами показано, что винилимидазолы способны вступать не только в традиционные для них радикальные процессы, но также реагируют с фосфорцентрированными нуклеофилами в сверхосновных системах.

## 2.5.1. Фосфорилирование имидазолов элементным фосфором в системе КОН/ДМСО

Наши эксперименты показали, что реакция красного фосфора с 1винилимидазолом в системе КОН/ДМСО за 1 ч приводит к образованию полимерного продукта, в спектре <sup>31</sup>Р которого имеется уширенный сигнал с центром 0.6 м. д. Из тех же реагентов за 2 ч образуется полимерный продукт, но в спектре <sup>31</sup>Р центр сигнала смещается более чем на 1 м. д. (1.7-1.74 м. д.). Таким образом, реакция красного фосфора с 1-винилимидазолом в системе КОН/ДМСО не приводи к образованию индивидуальных продуктов.

## 2.5.2. Фосфорилирование имидазолов элементным фосфором в системе КОН/ЕtOH

Дальнейшие эксперименты проводили в другой системе, а именно, использовали систему КОН/ЕtOH в результате была синтезирована ионная жидкость – 1-винил-имидозолилгипофосфит **105** (схема 91).



Ионные жидкости широко используются в органическом синтезе [227-229] (например, для повышения эффективности реакций этерификации [230, 231], алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу [232], карбонилирования [233]), в катализе [234-237], в электрохимии [238-241] для дизайна электролитов [242] и электрохимических сенсоров [243], в синтезе наноматериалов [244-246], а также для успешного проведения некоторых сложных биохимических процессов [247]. Ионные жидкости на основе имидазолов, зарекомендовали себя как уникальные "зеленые" среды для растворения биополимеров (целлюлозы, хитина, хитозана. лигнина) и являются реальной альтернативой традиционным органическим растворителям, нередко – токсичным [248-251]. Ионные жидкости, содержащие в качестве анионов гипофосфиты, обладают свойствами сильного самовоспламеняющихся восстановителя И используются для получения

жидкостей [252]. Кроме того, протонсодержащие ионные жидкости востребованы для обеспечения протонной проводимости в мембранах топливных элементов [253-256].

Традиционный метод синтеза гипофосфитов имидазолия (известных ионных жидкостей) многостадиен. Он включает стадию кватернизации исходных алкилимидазолов, последовательную обработку образующихся четвертичных солей алкилимидозолов водным раствором Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и гипофосфитом бария. Последний получают *in situ* из карбоната бария и фосфиновой кислоты, синтезируемой из элементного фосфора и водного КОН (схема 92) [252].



Мы разработали удобный одностадийный метод синтеза гипофосфитов 1*H*и 1-органил-3*Н*-имидазолия реакцией красного фосфора с имидазолами. Реакция алкилимидазолов С красным фосфором легко протекает В системе  $KOH \cdot 0.5H_2O/EtOH$ (60-70)°C 1*H*за 3 ч), целевые 1-И органилимидазолилгипофосфиты выделены из реакционной смеси после удаления этанола и нейтрализации реакционной смеси (схема 93).

Схема 93

$$P_n + \bigvee_{\substack{N \\ R}}^{N} \xrightarrow{KOH/EtOH} \bigvee_{\substack{n+1 \\ N \\ R}}^{H} \xrightarrow{N} \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{} } \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{} \stackrel{N}{\xrightarrow{}} \stackrel{N}{\xrightarrow{} } \stackrel{N}{\xrightarrow{}}$$

R = H (**109**), Me (**110**), Et (**111**) Таким образом нами синтезированы 4 ионные жидкости: 1*Н*-имидазолилгипофосфит (**109**), 1-метил-имидозолилгипофосфит (**110**), 1-этил-имидозолилгипофосфит (**105**).

Опыт	Имидазол <sup>а</sup>	Продукт	Выход, <sup>6</sup> %
1	Z Z-T	(109)	59 (62 с учетом конверсии, 96)
2	N N Me	$ \begin{array}{c} H & O \\ H & - P \\ H \\ N & O \\ H \\ Me \\ (110) \end{array} $	53 (60 с учетом конверсии, 88)
3	Z-Et	$ \begin{array}{c} H & O \\ H & - P \\ H \\ N & O \\ H \\ Et \\ (111) \end{array} $	30 (38 с учетом конверсии, 77)
4		(105)	41 (50 с учетом конверсии, 84)

Таблица 11. Синтез гипофосфитов 1*Н*-и 1-органил-3*Н*-имидазолия.

<sup>а</sup> Условия синтеза: имидазол (40 ммоль), P<sub>n</sub> (100 ммоль), КОН·0.5H<sub>2</sub>O (150 ммоль), этанол 95% 40 мл, 3 ч; 70 °C, <sup>6</sup> изолированный выход (<sup>1</sup>Н ЯМР).

Для доказательства структуры и изучения свойств ионных жидкостей был проведен встречный синтез. Эксперименты показали, что алкилимидазолы реагируют с 50%-ным водным раствором гипофосфористой кислоты при комнатной температуре за 30 мин, образуя гипофосфиты 1*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия **105**, **109-111** с выходом 90-95% (схема 95).



Синтезированные протонсодержащие ионные жидкости 105, 109-111 использовались для пропитки промышленных микропористых трековых пленок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с целью придания этому диэлектрику электропроводности. В результате были получены пленки 105а, 109а-111а, модифицированные, соответственно, гипофосфитами имидазолия 105, 109-111.

Сравнительный анализ ИК спектров исходной пленки ПЭТФ (рис. 4) и синтезированных ионных жидкостей 105, 109-111 (рис. 5, для гипофосфита 110) свидетельствует, что в ИК спектрах последних имеется отличительная полоса с максимумом 628 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания  $\sigma_{PO2}$ ) [32]. Эта полоса появляется также в ИК спектрах модифицированных пленок 105а, 109a-111a (рис. 6 для пленки 110a), что свидетельствует о включении ионной жидкости 110 в исходную пленку ПЭТФ, вероятно, с участием сквозных трековых микропор последней.



Рисунок 4. ИК спектр промышленной пленки ПЭТФ.



Рисунок 5. ИК спектр исходного гипофосфита 110



Рисунок 6. ИК спектр модифицированной пленки 110а

Оказалось, что пленки **105а**, **109а-111а**, полученные путем модификации промышленного диэлектрика ПЭТФ гипофосфитами имидазолия **105**, **109-111**, обладают высокой протонной проводимостью, достигающей 1.92-3.81·10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup> (по данным импедансной спектроскопии). Следует отметить, что электрическая проводимость исходной промышленной пленки ПЭТФ не превышает 10<sup>-11</sup>-10<sup>-12</sup> См·см<sup>-1</sup> [31].

Когда ПЭТ-пленку пропитывают ионной жидкостью **105**, несущей винильную группу, способную к полимеризации, её можно превратить в твердый полимер непосредственно в структуру ПЭТ, например, с помощью комплексного

плазменного излучения [240]. Таким образом, он позволяет получить новую протонпроводящую композиционную мембрану сополимера на основе промышленной ПЭТ-пленки.

Таким образом, на примере промышленной диэлектрической пленки ПЭТФ со сквозными микропорами, пропитанной новыми ионными жидкостями **105**, **109**-**111** (модель протонпроводящей мембраны для топливных элементов), показан эффект увеличения на 7 порядков электропроводности этой пленки, связанный с появлением протонной проводимости в микроканалах, заполненных ионными жидкостями.

### ГЛАВА З. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(Экспериментальная часть)

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>Р записаны на спектрометре Bruker AV-400 (400.13, 100.161, 161.98 и 40.55 МГц, соответственно), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), внешние стандарты – 85%-ная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P). ИКспектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex-70. Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112. Температуры плавления измерены на приборе Kofler. Масс-спектры ионизации электронов были получены с использованием прибора Shimadzu 5975C MSD.

Красный фосфор «KSAN Sia» был использован коммерческий. 2-Хлорпиридин, 2-бромпиридин, 1-хлорметилнафталин, 9-бром-9*H*-флуорен, бис(хлорметил)арены, 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорид являются коммерчески доступными реагентами (Aldrich, Alfa Aesar). КОН, ДМСО, ТЭБАХ использовали товарные.

# 3.1. Прямое фосфорилирование 2-(хлорметил)пиридина элементным фосфором в системе КОН/толуол/H<sub>2</sub>O/катализатор межфазного переноса: синтез трис(2-пиридилметил) фосфиноксида

#### 3.1.1 Синтез 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорида

В колбу поместили 2-пиридилметанол (6.6 г, 60 ммоль) и хлористый метилен (50 мл) сухой и охладили до -6 °С (-10 °С) (баня лед с солью) и прикапали в течение 30 мин раствор хлористого тионила (10.3 г, 87 ммоль) в хлористом метилене (50 мл), поддерживая температуру в колбе -6 °С. Затем в течение 30 мин довели температуру до комнатной и продолжали перемешивание в течение 1 ч при температуре 35-40 °С. Удалили хлористый метилен, полученный порошок промыли сухим эфиром (3 × 10 мл). Продукт сушили на роторе. Получили 9.8 г (99.6%) порошок серого цвета.

#### 3.1.2. Синтез трис(2-пиридилметил)фосфиноксида

Красный фосфор (2.00 г, 65 ммоль), КОН 0.5H<sub>2</sub>O (7.80 г, 120 ммоль), ТЭБАХ (0.32 г) в 20 мл толуола, раствора гидрохлорида 74 (1.48 г, 90 ммоль) в 4 мл H<sub>2</sub>O перемешивали при 95 °C в течение 3 ч в атмосфере аргона и охлаждали до комнатной температуры. Толуольный слой декантировали, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток промывали эфиром (5 × 1 мл) и получили 0.49 г (50%), порошок белого цвета, т. пл. 135 °C (гексан). ИК спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 3425, 3056, 3000, 2916, 1588, 1471, 1430, 1400, 1306, 1248, 1198, 1153, 1120, 1073, 1048, 993, 851, 786, 750, 710, 626, 578, 495. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 3.48 д (2 H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 14.8 Гц), 7.15 дд (1 H, H-5 <sup>3</sup>*J*<sub>5-6</sub> 4.4; <sup>3</sup>*J*<sub>5-4</sub> 7.6 Гц), 7.41 д (1 H, H-3, <sup>3</sup>*J*<sub>3-4</sub> 4 7.7 Гц), 7.60 т (1 H, H-4, <sup>3</sup>*J*<sub>4-3</sub> 7.6 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>4-5</sub> 7.6 Гц), 8.53 д (1 H, H-6, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 38.32 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 60.0 Гц), 121.75 д (C-5), 125.11 д (C-3, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 4.4 Гц), 136.60 (C-4), 149.40 (C-6), 153.13 д (C-2, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 7.8 Гц). Спектр <sup>31</sup>Р ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 42.81 м. д. Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): -67.7 м. д. Вычислено для С<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OP, %: С, 66.86; H, 5.61; N, 13.0; P, 9.58. Найдено, %: С, 66.76; H, 5.68; N, 12.92; P, 9.43.

# 3.2. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из элементного фосфора и 2хлорпиридина в сверхосновной системе

# 3.2.1. Методика получения трис(2-пиридил)фосфина из 2-хлорпиридина и красного фосфора

Смесь 2-хлорпиридина (5.68 г, 50 ммоль), красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), КОН·0.5H<sub>2</sub>O (15 г, 230 ммоль), ДМСО (50 мл) и H<sub>2</sub>O (2 мл) перемешивали в течение 1 ч при 125 °C в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (60 мл) и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 мл). Объединенный экстракт промывали водой (3 × 15 мл) и сушили. Растворитель удаляли при пониженном давлении и непрореагировавший 2-хлорпиридин (1.2 г, конверсия 79%) отгоняли на вакууме

(1 мм.рт.ст.). Остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили на вакууме (1 мм.рт.ст.), получили 2.41 г (69%) трис(2-пиридил)фосфина **3**.

# 3.2.2. Методика получения трис(2-пиридил)фосфина из 2-хлорпиридина и белого фосфора

Смесь 2-хлорпиридина (5.68 г, 50 ммоль), белого фосфора (3.10 г, 100 ммоль), КОН·0.5H<sub>2</sub>O (10 г, 154 ммоль), ДМСО (50 мл) и H<sub>2</sub>O (2 мл) перемешивали в течение 3 ч при 100 °C в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли H<sub>2</sub>O (60 мл) и экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 мл). Объединенный экстракт промывали водой (3 × 15 мл) и сушили. Растворитель удаляли при пониженном давлении и непрореагировавший 2-хлорпиридин (1.99 г, конверсия 65%) отгоняли на вакууме (1 мм.рт.ст.). Остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили на вакууме (1 мм.рт.ст.), получили 0.94 г (21%) смесь трис(2-пиридил)фосфина **3** и его оксида **34**.

*Трис(2-пиридил)фосфин 3.* Монокристаллический порошок, т. пл. 115 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3145, 3036, 2982, 2852, 1653, 1566, 1448, 1418, 1278, 1150, 1087, 1043, 985, 901, 769, 618, 502. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 7.19 дд (3H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>56</sub> 4.7 Гц, <sup>3</sup>J<sub>54</sub> 5.7 Гц), 7.39 д (3H, H-3, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> 7.7 Гц), 7.59 тт (3H, H-4, <sup>3</sup>J<sub>43</sub>, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> 7.7 Гц, <sup>4</sup>J<sub>46</sub>, <sup>4</sup>J<sub>4P</sub> 1.9 Гц), 8.69 ш. д (3H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>65</sub> 4.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 122.70 (C-5), 129.18 д (C-3, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 20.0 Гц), 135.75 д (C-4, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 3.9 Гц), 150.31 д (C-6, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 12.0 Гц), 161.85 д (C-2, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 2.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): -1.89 м. д. Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>P, %: С, 67.92; H, 4.56; N, 15.84; P, 11.68. Найдено, %: С, 68.03; H, 4.49; N, 15.89; P, 11.98.

### 3.3. Кватернизация трис(2-пиридил)фосфина органическими галогенидами

Общая методика приготовления фосфониевых солей 71а-и.

Смесь трис(2-пиридил)фосфина **3** (133 мг, 0.5 ммоль) и органического галогенида (5.0 ммоль) перемешивали при 24-140 °С в течение 0.5-1.5 ч (конкретные условия приведены в таблице 7). Реакцию контролировали с помощью ЯМР <sup>31</sup>Р по исчезновению сигнала фосфина **3** ( $\delta_P \sim 0.08$  м. д.) и появлению нового резонанса от соответствующей соли **71** ( $\delta_P$  10.37–14.81 м. д.). Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли Et<sub>2</sub>O (5 мл). Суспензию фильтровали и остаток трижды промывали Et<sub>2</sub>O (3 × 5 мл) и сушили в вакууме, получили соль **71**.

*Метилтри(пиридин-2-ил)фосфоний иодид 71а.* Выход: 195 мг (96%), порошок желтого цвета, т. пл. 116-117 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3027, 2973, 2925, 2865, 1634, 1573, 1453, 1428, 1307, 1295, 1135, 1084, 1048, 988, 903, 774, 521, 503. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 3.10 д (3 H, Me, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 14.1 Гц), 7.72-7.75 м (3 H, H-5, Py), 8.10-8.12 м (3 H, H-4, Py), 8.26 ш. т (3 H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.7 Гц), 8.89-8.90 м (3 H, H-6, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 6.17 д (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 58.7 Гц, Me), 128.48 д (C-5, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.2 Гц), 132.13 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 24.0 Гц), 138.23 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.2 Гц), 143.25 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 118.2 Гц), 151.89 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 20.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 11.61. Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>B<sub>3</sub>P, %: C, 47.19; H, 3.71; N, 10.32. Найдено, %: C, 47.08; H, 3.96; N, 10.24.

Этилтри(пиридин-2-ил)фосфоний иодид 716. Выход: 133 мг (63%), порошок желтого цвета, т. пл. 146-152 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3019, 2936, 2925, 1574, 1450, 1429, 1216, 1181, 1136, 1089, 1044, 988, 753, 669, 536. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 1.42 и 1.39 дт (3 H, Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4 Гц, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 20.2 Гц), 3.57 ш. д (2 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4 Гц, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 13.8 Гц,), 7.72-7.74 м (3 H, H-5, Py), 8.11-8.15 м (3 H, H-4, Py), 8.25-8.29 м (3 H, H-3, Py), 8.90 д (3 H, H-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 6.48 д (Me, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 5.6 Гц), 15.29 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 51.3 Гц,), 128.47 д (C-5, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.2 Гц), 132.80 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 24.0 Гц), 138.41 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.2 Гц), 142.94 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 118.2 Гц), 151.93 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 20.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.81. Вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>B<sub>3</sub>P, %: C, 48.47; H, 4.07; N, 9.98. Найдено, %: C, 48.56; H, 4.14; N, 9.90.

Пропилтри(пиридин-2-ил)фосфоний иодид 71в. Выход: 126 мг (58%), порошок бежевого цвета, т. пл. 103 °С. ИК спектр (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3040, 2962, 1638, 1572, 1443, 1424, 1277, 1210, 1151, 1133, 1086, 1040, 986, 774, 534, 511, 495. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 1.15 тд (3 H, Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4 Гц), 1.75-1.83 м (2 H, CH<sub>2</sub>Me), 3.44-3.51 м (2 H, CH<sub>2</sub>P), 7.70-7.74 м (3 H, H-5 в Ру), 8.11-8.16 м (3 H, H-4, Py), 8.24-8.26 м (3 H, H-3, Ру), 8.89 уш. д (3 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 15.25 д (CH<sub>2</sub>Me, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 17.2 Гц), 15.70 д (Me <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.8 Гц), 22.35 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 49.0 Гц), 128.29 д (C-5, Ру, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.0 Гц), 132.12 д (C-3, Ру <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 22.8 Гц), 138.12 д (C-4, Ру, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.8 Гц), 142.68 д (C-2, Ру <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 115.0 Гц), 151.71 д (C-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 12.42. Вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>1</sub>9l<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P, %: C, 49.67; H, 4.40; N, 9.65. Найдено, %: C, 49.63; H, 4.39; N, 9.34.

**Бутилтри(пиридип-2-ил)фосфоний иодид** 71г. Выход: 168 мг (75%), порошок желтого цвета, т. пл. 123-124 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3044, 2961, 2931, 2872, 2188, 1573, 1449, 1427, 1285, 1157, 1134, 1088, 1045, 987, 920, 767, 743, 641, 617, 535, 511. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 0.92 т (3 H, Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.53-1.58 м (2 H, CH<sub>2</sub>Me), 1.68-1.72 м (2 H, CH<sub>2</sub>Et), 3.45-3.55 м (2 H, CH<sub>2</sub>P), 7.70-7.71 м (3 H, H-5 в Ру), 8.10-8.16 м (3 H, H-4, Ру), 8.27-8.32 м (3 H, H-3, Ру), 8.89 д (3 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 13.49 (Ме), 20.71 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 49.5 Гц), 23.80 д (CH<sub>2</sub>Et, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 11.6 Гц), 23.91 (CH<sub>2</sub>Me), 128.47 д (C-5, Ру, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.8 Гц), 132.95 д (C-3, Ру, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 22.8 Гц), 138.51 д (C-4, Ру, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.0 Гц), 143.14 д (C-2, Ру, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 115.0 Гц), 151.90 д (C-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 13.61. Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>3</sub>P, %: C, 50.79; H, 4.71; N, 9.35. Найдено, %: C, 50.61; H, 4.80; N, 9.18.

*Нонилтри(пиридин-2-ил)фосфоний иодид 71д.* Выход: 228 мг (88%), масло желтого цвета. ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3043, 2925, 2855, 1603, 1573, 1525, 1449, 1427, 1284, 1180, 1133, 1088, 1044, 987, 746, 660, 540, 511. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 0.84 т (3H, Me, J<sub>HH</sub> 6.9 Гц), 1.21-1.27 м (10 H, C<sub>4,5,6,7,8</sub>H<sub>2</sub>), 1.46-

1.52 м (2 H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 1.69-1.73 м (2 H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 3.40-3.47 м (2 H, CH<sub>2</sub>P), 7.74-7.76 м (2 H, H-5, Py), 8.12-8.17 м (2 H, H-4, Py), 8.19-8.22 м (2 H, H-3 в Py), 8.91 д (2 H, H-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 4.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.02 (Me), 20.92 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 50.3 Гц), 21.88 д (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 4.2 Гц), 22.54 (C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>), 28.72 (C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>), 29.05 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 29.08 (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>), 30.56 д (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 13.9 Гц), 31.70 (C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>), 128.53 д (C-5, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 2.9 Гц), 132.66 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 22.9 Гц), 138.77 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.7 Гц), 143.03 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 115.8 Гц), 151.94 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 13.60. Вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>B<sub>3</sub>P, %: C, 55.50; H, 6.02; N, 8.09. Найдено, %: C, 55.36; H, 6.13; N, 8.05.

Бензилтри(пиридин-2-ил)фосфоний хлорид 71е. Выход: 132 мг (60%), порошок бежевого цвета, т. пл. 123-124 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3049, 2916, 2466, 1597, 1574, 1525, 1512, 1450, 1428, 1395, 1250, 1217, 1140, 1089, 1045, 1014, 988, 939, 875, 836, 805, 770, 659, 591, 549, 521, 489. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 5.64 д (2 H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 15.5 Гц), 7.11 т (1 H, H-6, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 7.6 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>6-7</sub> 7.6 Гц), 7.20 т (1 H, H-3 в Np, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> 7.7 Гц, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.7 Гц), 7.27 т (1 H, H-7, Np, <sup>3</sup>J<sub>7-8</sub> 7.7 Гц, <sup>3</sup>J<sub>7-6</sub> 7.7 Гц), 7.37 м (1 H, H-4, Np), 7.58 м (4 H, H-5 в Ру, H-5), 7.67 м (1 H, H-8), 7.68 м (1 H, H-2), 7.97 м (3 H, H-4, Py), 8.19 м (3 H, H-3, Py), 8.72 д (3 H, H-6, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 4.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 25.03 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 45.9 Гц), 122.91 (С-5, Np), 123.11 д (С-1, Np, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 125.22 д (С-3, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.8 Гц), 125.71 (С-7, Np), 126.28 (С-6, Np), 128.29 д (С-5, Ру, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.7 Гц), 128.58 (С-8, Np), 129.35 д (С-2, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 4.2 Гц), 129.74 д (С-4, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 7.3 Гц), 131.85 д (С-9, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.8 Гц), 133.04 д (С-3, Ру, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 22.6 Гц), 133.38 д (С-10, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.7 Гц), 138.02 д (С-4, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.6 Гц), 142.69 д (С-2, Ру, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 114.7 Гц), 151.42 д (С-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, б, м. д.): 10.37. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>3</sub>P, %: C, 70.67; H, 4.79; N, 9.51. Найдено, %: С, 70.55; Н, 4.86; N, 9.38.

*Бензилтри(пиридин-2-ил)фосфоний хлорид 71ж.* Выход: 170 мг (78%), порошок бежевого цвета, т. пл. 159-160 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3034, 2923, 2873, 1599, 1572, 1497, 1454, 1443, 1428, 1292, 1283, 1243, 1150, 1122, 1048, 987, 843, 788, 757, 741, 703, 660, 584, 509, 490. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 5.19 д (2 H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 15.8 Гц), 7.03-7.14 м (5 H, Ph), 7.68-7.69 м (3 H, H-5, Py), 8.04-8.10 м (3 H, H-4, Py), 8.34-8.37 м (3 H, H-3, Py), 8.83-8.84 м (3 H, H-6, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 27.78 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 45.9 Гц), 126.76 д (C<sub>*i*</sub>, Ph, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.4 Гц), 128.31 (C<sub>*p*</sub>, Ph), 128.34 д (C-5, Py, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.5 Гц), 128.80 д (C<sub>*m*</sub>, Ph, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.4 Гц), 130.58 д (C<sub>*o*</sub>, Ph, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 6.1 Гц), 133.09 д (C-3, Py, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 22.2 Гц), 138.10 д (C-4, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.6 Гц), 142.92 д (C-2, Py, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 115.5 Гц), 151.53 д (C-6, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 11.67. Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>3</sub>P, %: C, 60.56; H, 4.39; N, 9.63. Найдено, %: C, 60.48; H, 4.53; N, 9.46.

(Нафтален-1-илметил)три(пиридин-2-ил)фосфоний бромид 713. Выход: 132 мг (60%), порошок бежевого цвета, т. пл. 123-124 °C. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3049, 2916, 2466, 1597, 1574, 1525. 1512, 1450, 1428, 1395, 1250, 1217, 1140, 1089, 1045, 1014, 988, 939, 875, 836, 805, 770, 659, 591, 549, 521, 489.Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 5.64 д (2 H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 15.5 Гц), 7.11 т (1 H, H-6, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>6-7</sub>) 7.6 Гц), 7.20 т (1 H, H-3, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>3-2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>3-4</sub> 7.7 Гц), 7.27 т (1 H, H-7, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>7-8</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>7-6</sub> 7.7 Гц), 7.37 м (1 H, H-4, Np), 7.58 м (4 H, H-5, Py, H-5), 7.67 м (1 H, H-8), 7.68 м (1 H, H-2), 7.97 м (3 H, H-4, Ру), 8.19 м (3 H, H-3, Ру), 8.72 д (3 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 25.03 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 45.9 Гц), 122.91 (С-5, Np), 123.11 д (С-1, Np, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 125.22 д (С-3, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.8 Гц), 125.71 (С-7, Np), 126.28 (С-6, Np), 128.29 д (С-5, Ру, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.7 Гц), 128.58 (С-8, Np), 129.35 д (С-2, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 4.2 Гц), 129.74 д (С-4, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 7.3 Гц), 131.85 д (С-9, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.8 Гц), 133.04 д (С-3, Py, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 22.6 Гц), 133.38 д (С-10, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.7 Гц), 138.02 д (С-4, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.6 Гц), 142.69 д (С-2, Ру, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 114.7 Гц), 151.42 д (С-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 10.37. Вычислено для С<sub>26</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>3</sub>P, %: С, 70.67; Н, 4.79; N, 9.51. Найдено, %: C, 70.55; H, 4.86; N, 9.38.

(*9Н-Флуорен-9-ил)три(пиридин-2-ил)фосфоний бромид 71и.* Порошок бежевого цвета, т. пл. 80-82 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3047, 2967, 2746, 2183, 1572, 1449, 1427, 1286, 1142, 1087, 1045, 987, 923, 732, 704, 640, 585, 536. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 6.70 д (1 H, C-9, Flu, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 19.8 Гц), 6.96 д (2 H, H-2,7, Flu, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.4 Гц), 7.12 т (2 H, H-3,6, Flu, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.6 Гц), 7.37 т (2 H, H-1,8, Flu, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.6 Гц),

7.57 д (2 H, H-4,5, Flu,  ${}^{3}J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.70-7.72 м (3 H, H-5, Ру), 7.93 дд (3 H, H-3, Ру,  ${}^{3}J_{\text{PH}}$  4.7 Гц,  ${}^{3}J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 8.03-8.06 м (3 H, H-4, Ру), 8.86 д (3 H, H-6, Ру,  ${}^{3}J_{\text{HH}}$  4.7 Гц). Спектр ЯМР  ${}^{13}$ С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 41.59 д (С-9, Flu  ${}^{1}J_{\text{PC}}$  42.8 Гц), 120.62 (С-4,5, Flu), м 126.28 д (С-1,8, Flu  ${}^{3}J_{\text{PC}}$  3.1 Гц), 127.86 д (С-2,7, Flu  ${}^{4}J_{\text{PC}}$  3.1 Гц), 128.69 д (С-5, Ру,  ${}^{4}J_{\text{PC}}$  3.1 Гц), 129.75 д (С-3,6, Flu  ${}^{5}J_{\text{PC}}$  1.9 Гц), 132.74 д (С-3, Ру,  ${}^{2}J_{\text{PC}}$  21.4 Гц) 134.54 д (С-4а, 5а, Flu,  ${}^{3}J_{\text{PC}}$  4.6 Гц), 138.11 д (С-4, Ру,  ${}^{3}J_{\text{PC}}$  9.6 Гц), 142.11 д (С-2, Ру,  ${}^{1}J_{\text{PC}}$  114.4 Гц), 141.96 д (С-8а,9а, Flu,  ${}^{2}J_{\text{PC}}$  5.0 Гц), 151.46 д (С-6, Ру,  ${}^{3}J_{\text{PC}}$  19.9 Гц). Спектр ЯМР  ${}^{31}$ Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 14.47. Вычислено для С<sub>28</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>3</sub>P, %: С, 65.89; H, 4.15; N, 8.23. Найдено, %: С, 65.97; H, 4.28; N, 8.20.

Общая методика приготовления дифосфониевых солей 72а-г.

Смесь трис(2-пиридил)фосфина (**3**) (133 мг, 0.5 ммоль), органического дихлорида (0.25 ммоль) и ДМФА (3 мл) перемешивали при 150 °С в течение 1 ч. Растворитель удаляли на вакууме, к остатку добавляли  $Et_2O$  (5 мл). Суспензию фильтровали, остаток трижды промывали  $Et_2O$  (3 × 5 мл), сушили на вакууме, получили соль **72**.

(1,2-Фениленбис(метилен))бис(три(пиридин-2-ил)фосфоний хлорид 72а. Выход: 95 мг (54%), порошок белого цвета, т. пл. 232-233 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3048, 2961, 2923, 2196, 1732, 1608, 1585, 1574, 1527, 1454, 1428, 1278, 1201, 1143, 1089, 1045, 989, 925, 769, 728, 643, 512. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 5.36 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 14.8 Гц), 6.83 м (4 H, H-3,4,5,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.69 м (6 H, H-5, Py), 8.06 дтд (6 H, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> 7.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>4-6</sub> 1.3 Гц, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 5.4 Гц), 8.40 дд (6 H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.6 Гц, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 4.9 Гц), 8.85 уш. д (6 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 28.30 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 46.7 Гц), 128.31 (C-1,2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.47 (C-5, Py), 128.60 (C-4,5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.14 (C-3,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.29 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 23.7 Гц), 138.08 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.6 Гц), 143.35 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 116.3 Гц), 151.66 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 21.0 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 11.38. Вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 64.69; H, 4.57; N, 11.91. Найдено, %: C, 64.57; H, 4.71; N, 11.80.

(1,3-Фениленбис(метилен))бис(три(пиридин-2-ил)фосфоний хлорид 72в. Выход: 150 мг (85%), порошок белого цвета, т. пл. 124-125 °С. ИК спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 3036, 2976, 2949, 2864, 2781, 1616, 1571, 1513, 1444, 1427, 1280, 1131, 1045, 1026, 986, 837, 779, 770, 753, 738, 550, 515, 504. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4.84 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 14.7 Гц), 6.73 с (4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.71-7.75 м (6 H, H-5, Py), 7.94-7.98 м (6 H, H-4, Py), 7.80-8.05 м (6 H, H-3, Py), 8.82-8.83 м (6 H, H-6, Py). Спектр <sup>13</sup>С ЯМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 28.54 д (PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 46.7 Гц), 129.17 (C-1,4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.84 (C-5, Py), 133.65 д (C-3, Py, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 23.0 Гц), 132.28 (C-2,6,3,5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.19 д (C-4, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 144.30 д (C-2, Py, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 116.3 Гц), 153.14 д (C-6, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 20.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 11.86. Вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 64.69; H, 4.57; N, 11.91. Найдено, %: C, 64.57; H, 4.32; N, 11.74.

### ([1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис(метилен))бис(три(пиридин-2-ил)

**фосфоний)хлорид** 72г. Выход: 110 мг (57%), порошок светло-бежевого цвета, т. пл. 138-139 °С. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3047, 2918, 2770, 2461, 1670, 1610, 1574, 1498, 1451, 1428, 1404, 1283, 1250, 1215, 1132, 1090, 1045, 1007, 988, 926, 834, 746, 660, 589, 545, 514. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 5.29 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 15.3 Гц), 7.05-7.07 м (4 H, H-3,5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.14-7.16 м (4 H, H-2,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.68 м (6 H, H-5, Py), 8.06-8.08 м (6 H, H-4, Py), 8.39 м (6 H, H-3, Py), 8.82-8.83 м (6 H, H-6, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 27.44 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 44.7 Гц), 126.35 (C-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.09 (C-2,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.33 (C-5, Py), 131.14 и 131.20 (C-3,5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.14 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 22.8 Гц), 130.72 (C-1, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 138.14 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10.0 Гц), 143.15 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 114.6 Гц), 151.56 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.6 Гц,). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 11.42. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 67.61; H, 4.64; N, 10.75. Найдено, %: C, 67.46; H, 4.67; N, 10.59.

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

# 3.4.1. Направленный синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов из солей фосфония и оснований

К раствору соли 71 (0.5 ммоль) в EtOH (3 мл) добавляли КОН·0.5H<sub>2</sub>O (36 мг, 0.55 ммоль). Смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 30 минут. Все летучие вещества затем удаляли на вакууме и к остатку добавляли CHCl<sub>3</sub> (5 мл). Смесь фильтровали и растворитель из фильтрата удаляли. Полученный остаток повторно растворяли в Et<sub>2</sub>O (3 мл), нерастворенный остаток отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме, получая фосфиноксид 76, 34.

# 3.4.2. Эффективный «One-Pot» синтез органилди(2-пиридил)фосфиноксидов из трис(2-пиридил)фосфина и органических галогенидов в присутствии оснований

Смесь трис(2-пиридил)фосфина (**3**) (133 мг, 0.5 ммоль) и органического галогенида (5.0 ммоль) перемешивали при 24-140 °C в течение 0.5-1.5 ч (конкретные условия приведены в таблице 9). После завершения реакции (<sup>31</sup>Р ЯМР-мониторинг) реакционную смесь охлаждали до 20-25 °C и к ней добавляли КОН·0.5H<sub>2</sub>O (36 мг, 0.55 ммоль). Смесь дополнительно перемешивали в течение 30 мин при этой температуре (до исчезновения сигнала соли фосфония в спектре ЯМР <sup>31</sup>Р). Затем к полученной смеси добавляли CHCl<sub>3</sub> (5 мл), нерастворенный остаток отфильтровывали и фильтрат упаривали в вакууме. К полученному остатку добавляли безводный Et<sub>2</sub>O (3 мл) и смесь фильтровали. Все летучие вещества из фильтрата удаляли и остаток сушили на вакууме (1 мм.рт.ст.) с получением фосфиноксида **76**.

*Метилди(2-пиридин-2-ил)фосфиноксид 76а.* Выход: 106 мг (98%), масло желто-коричневого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 408, 513, 618, 706, 732, 761, 884, 990, 1045, 1084, 1150, 1197, 1242, 1292, 1426, 1455, 1569, 1575, 1660, 2854,

2918, 2992, 3048. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 2.20 д (3 H, Me, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 13.6 Гц), 7.34-7.38 м (2 H, H-3, Ру), 7.76-7.81 м (2 H, H-4, Ру), 8.04-8.07 м (2 H, H-5, Ру), 8.77 д (2 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 4.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 13.57 д (Me, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 76.6 Гц,), 125.42 д (C-5, Ру, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 1.9 Гц), 127.12 д (C-3, Ру, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.8 Гц), 136.11 д (C-4, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.5 Гц), 150.33 д (C-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 156.55 д (C-2, Ру, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 127.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 32.28. Вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OP, %: C, 60.55; H, 5.08; N, 12.84. Найдено, %: C, 60.42; H, 5.26; N, 12.65.

Этилди(2-пиридин-2-ил)фосфиноксид 76б. Выход: 84 МΓ (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 82 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 425, 510, 547, 618, 693, 758, 990, 1031, 1045, 1085, 1131, 1149, 1190, 1230, 1281, 1425, 1454, 1565, 1576, 1655, 2850, 2881, 2917, 2938, 2974, 3048. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1.20 и 1.15 д.т. (3 H, Me, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.6 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> 17.6 Гц), 2.60 ш. д (2 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> 7.6 Гц, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 12.9 Гц), 7.35-7.36 м (2 H, Py, H-5), 7.77-7.79 м (2 H, H-4, Py), 8.07-8.10 м (2 H, H-3, Ру), 8.78 д (2 H, H-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 4.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 5.06 д (Me,  ${}^{2}J_{PC}$  5.0 Гц), 20.04 д (CH<sub>2</sub>P,  ${}^{1}J_{PC}$  73.7 Гц), 125.34 д (C-5, Py  ${}^{4}J_{PC}$  2.1 Гц), 127.82 д (С-3, Ру, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 136.06 д (С-4, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.5 Гц), 150.39 д (С-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 18.4 Гц), 155.89 д (С-2, Ру, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 124.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 32.66. Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OP, %: C, 62.07; H, 5.64; N, 12.06. Найдено, %: C, 61.48; H, 5.60; N, 12.17.

Бутилди(2-пиридин-2-ил)фосфиноксид 766. Выход: 112 мг (86%), масло желто-коричневого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 514, 548, 618, 747, 894, 989, 1044, 1088, 1132, 1147, 1199, 1279, 1424, 1456, 1565, 1575, 1660, 2872, 2930, 2959, 3046. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 0.86 т (3 H, Me <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4 Гц), 1.36-1.45 м (2 H, CH<sub>2</sub>Me), 1.52-1.63 м (2 H, CH<sub>2</sub>Et), 2.57-2.64 м (2 H, CH<sub>2</sub>P), 7.33-7.36 м (2 H, H-5, Py), 7.76-7.80 м (2 H, H-4, Py), 8.07-8.10 м (2 H, H-3, Py), 8.78 д (2 H, H-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 13.57 (Me), 23.02 д (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 4.1 Гц), 23.97 д (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.2 Гц), 26.51 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 73.7 Гц), 125.26 д (C-5, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 1.9 Гц), 127.61 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 19.2 Гц), 136.00 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 8.6 Гц), 150.32 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 18.4 Гц), 156.14 д (C-2, Py <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 123.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.):

30.94. Вычислено для С<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OP, %: C, 64.61; H, 6.58; N, 10.76. Найдено, %: C, 64.43; H, 6.74; N, 10.58.

*Нонилди*(2-*пиридин-2-ил*)*фосфиноксид* 76г. Выход: 92 мг (56%), масло светло-желтого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 419, 423, 514, 554, 619, 737, 747, 765, 989, 1044, 1084, 1133, 1148, 1198, 1279, 1424, 1455, 1565, 1576, 1662, 2854, 2926, 2955, 3046. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 0.84 т (3H, Me,  $J_{HH}$  6.7 Гц), 1.20-1.24 м (10 H, C<sup>4,5,6,7,8</sup>H<sub>2</sub>), 1.34-1.39 м (2 H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.53-1.61 м (2 H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 2.55-2.63 м (2 H, CH<sub>2</sub>P), 7.33-7.36 м (2 H, H-5, Py), 7.75-7.80 м (2 H, H-4, Py,), 8.07-8.10 м (2 H, H-3, Py), 8.78 д (2 H, H-6, Py <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 14.14 (Me), 20.98 д (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 3.9 Гц), 22.69 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 26.82 д (C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 73.9 Гц), 29.09 (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 29.25 (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 29.29 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 30.88 д (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 14.7 Гц), 31.88 (C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 125.34 (C-5, Py), 127.62 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 19.4 Гц), 136.03 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.1 Гц), 150.36 д (C-6 в Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 18.5 Гц), 156.16 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 123.30 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 33.85. Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OP, %: C, 69.07; H, 8.24; N, 8.48. Найдено, %: C, 68.87; H, 8.16; N, 8.32.

Бензилди(2-пиридин-2-ил)фосфиноксид *76∂*. 73 Выход: (50%),МΓ бесцветные кристаллы, т. пл. 103 °С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 4.04 д (CH<sub>2</sub>P, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 15.1 Гц), 7.09-7.17 м (5 H, Ph), 7.32-7.35 м (2 H, H-5, Py), 7.72 тдд (2 H, <sup>3</sup>*J*<sub>4-3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>4-5</sub>, 7.7, <sup>4</sup>*J*<sub>4-6</sub>, 1.8 Гц, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> 3.8 Гц, H-4, Ру), 7.98 дд (2 H, <sup>3</sup>*J*<sub>3-4</sub> 7.7 Гц,  ${}^{3}J_{PH}$  6.6 Гц, H-3, Py), 8.83 д (2 H, H-6, Py,  ${}^{3}J_{6-5}$  4.6 Гц). Спектр ЯМР  ${}^{13}$ С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 34.67 д (СН<sub>2</sub>Р, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 68.3 Гц), 125.46 д (С-5, Ру, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.4 Гц), 126.64 д (С<sub>*p*</sub>, Ph, <sup>5</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.8 Гц), 128.16 д (С-3, Ру, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.2 Гц), 128.36 д (С<sub>*m*</sub>, Ph, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 2.0 Гц), 130.30 д (С<sub>0</sub>, Ph, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 5.6 Гц), 131.18 д (С<sub>i</sub>, Ph, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.0 Гц), 136.08 д (С-4, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.8 Гц), 150.28 д (С-6, Ру, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 18.8 Гц), 155.47 д (С-2, Ру, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 126.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>, б, м. д.): 30.41. Вычислено для С<sub>17</sub>Н<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OP, %: С, 69.38; Н, 5.14; N, 9.52. Найдено, %: С, 69.42; Н, 5.01; N, 9.44.

*(Нафтален-ил-метил)ди(2-пиридин-2-ил)фосфиноксид 76е.* Выход: 98 мг (57%), порошок светло-бежевого цвета, т. пл. 134 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 403, 428, 463, 472, 485, 513, 525, 551, 596, 618, 640, 663, 702, 751, 779, 800,

826, 861, 876, 990, 1013, 1044, 1083, 1132, 1147, 1165, 1205, 1243, 1268, 1280, 1396, 1424, 1454, 1511, 1565, 1575, 1596, 2853, 2924, 2978, 3048. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 4.53 д (CH<sub>2</sub>P, 2 H, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> 15.3 Гц), 7.23 т (1 H, H-3, Np <sup>3</sup>*J*<sub>3-2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>3-4</sub>, 7.7 Гц), 7.31 м (2 H, H-5, Py), 7.32 м (1 H, H-4, Np), 7.38 м (2 H, H-7,6, Np), 7.64 д (1 H, H-2, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>2-3</sub> 8.7 Гц), 7.66 м (2 H, H-4, Py), 7.72 д (1 H, H-8, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>8-7</sub> 7.4 Гц), 7.93 дд (2 H, H-3, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>3-4</sub> 7.7 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> 6.4 Гц), 8.14 д (1 H, H-5, Np <sup>3</sup>*J*<sub>5-6</sub> 4.4 Гц), 8.85 д (2 H, H-6, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>6-5</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 31.35 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 67.0 Гц), 124.90 (C-5, Np), 125.19 д (C-3, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 125.50 д (C-5, Py, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 125.57 и 125.83 (C-6,7, Np), 127.52 д (C-2, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 127.87 д (C-1, Np, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.4 Гц), 132.66 д (C-9, Np, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 4.6 Гц), 133.80 д (C-10, Np, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> 1.9 Гц), 136.05 д (C-4, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 8.8 Гц), 150.25 д (C-6, Py, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 155.60 д (C-2, Py, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> 125.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 27.61. Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OP, %: C, 73.25; H, 4.98; N, 8.14. Haйденo, %: C, 73.09; H, 5.15; N, 8.08.

# 3.4.3. Эффективный «One-Pot» синтез арил{бис[ди-(2пиридил)фосфиноксидов]} из трис(2-пиридил)фосфина и органических дигалогенидов в присутствии оснований

Смесь трис(2-пиридил)фосфина (**3**) (133 мг, 0.5 ммоль), органического дихлорида (0.25 ммоль) и ДМФА (3 мл) перемешивали при 150 °С в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и разбавляли этанолом (5 мл) и порошком КОН·0.5H<sub>2</sub>O (72 мг, 1.1 ммоль). Суспензию дополнительно перемешивали в течение 30 мин при температуре окружающей среды. Все летучие вещества затем удаляли на вакууме и к остатку добавляли СНСl<sub>3</sub> (3 мл). Смесь фильтровали и растворитель из фильтрата удаляли. Полученный остаток повторно растворяли в Et<sub>2</sub>O (3 мл), нерастворенный остаток отфильтровывали и фильтрат упаривали на вакууме, получили арил{бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксид]} 77.

(1,2-Фениленбис(метилен))бис(ди(пиридин-2-ил)фосфиноксид (77а). Выход: 51 мг (40%), порошок бежевого цвета, т. пл. 146 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 512, 545, 582, 612, 642, 728, 770, 865, 926, 988, 1045, 1089, 1143, 1202, 1279, 1386, 1428, 1453, 1471, 1494, 1528, 1575, 1585, 1608, 1730, 2196, 2854, 2923, 2961, 3048. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4.43 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 13.8 Гц), 6.74-6.76 м (2 H, H-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.89-6.90 м (2 H, H-2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.32 т (4 H, H-5, Py <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> 6.0 Гц), 7.69-7.70 м (4 H, H-4, Py), 7.97 дд (4 H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.5 Гц, <sup>3</sup>J<sub>P-3</sub> 5.1 Гц), 8.80 д (4 H, H-6, Py <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 32.29 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 66.9 Гц), 125.36 (C-5, Py), 126.50 (C-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.10 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 20.7 Гц), 131.68 (C-1,2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.98 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 8.8 Гц), 150.23 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.9 Гц), 155.54 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 125.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 28.79. Вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 65.88; H, 4.74; N, 10.98. Найдено, %: C, 65.69; H, 4.76; N, 10.70.

(1,3-Фениленбис(метилен))бис(ди(пиридин-2-ил)фосфиноксид (776). Выход: 96 мг (75%), порошок бежевого цвета, т. пл. 110 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 518, 580, 615, 630, 644, 697, 733, 768, 826, 909, 929, 990, 1044, 1084, 1131, 1147, 1204, 1281, 1396, 1425, 1454, 1487, 1565, 1576, 1605, 1729, 2227, 2854, 2920, 2960, 2994, 3049. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 3.88 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 15.1 Гц), 6.93 м (3 H, H-4,5,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.97 с (1 H, H-2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34-7.35 м (4 H, H-5, Py), 7.71 тдд (4 H, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub> 7.7 Гц, <sup>4</sup>J<sub>P-4</sub> 3.7 Гц, <sup>4</sup>J<sub>4-6</sub> 1.7 Гц), 7.71 дд (4 H, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub> 7.7 Гц, <sup>4</sup>J<sub>P-4</sub> 3.7 Гц, <sup>4</sup>J<sub>4-6</sub> 1.7 Гц), 7.71 дд (4 H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.7 Гц, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 5.4 Гц), 8.81 д (4 H, H-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 34.51 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>, 68.1 Гц), 125.46 (С-5, Ру), 128.11 д (С-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 19.5 Гц), 128.34 (С-5, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.68 (С-6,4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.16 и 131.25 (С-1,3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.25 (С-2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.03 д (С-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 150.30 д (С-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 154.48 д (С-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 125.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.), %: 26.67. Вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 65.88; H, 4.74; N, 10.98. Найдено, %: C, 65.94; H, 4.70; N, 11.10.

(1,4-Фениленбис(метилен))бис(ди(пиридин-2-ил)фосфиноксид (77в). Выход: 122 мг (96%), порошок белого цвета, т. пл. 290 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 418, 512, 555, 619, 724, 735, 746, 778, 859, 908, 989, 1027, 1046, 1083, 1130, 1146, 1186, 1208, 1240, 1282, 1393, 1421, 1452, 1513, 1575, 2225, 2890, 2923, 2967, 2992, 3050. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 3.91 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 14.0 Гц), 6.96 с (4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.31-7.34 м (2 H, H-5, Py), 7.68-7.92 м (4 H, H-4, Py), 7.93-7.95 м (4 H, H-3, Py), 8.79-8.80 м (5 H, H-6, Py). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 34.28 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 68.7 Гц), 125.42 (C-5, Py), 128.09 д (C-3, Py, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 20.4 Гц), 129.47 (C-1<sup>1</sup>,4<sup>1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.28 (C-2,3,5,6, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.01 д (C-4, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 8.8 Гц), 150.24 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.6 Гц), 155.47 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 126.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (м): 27.41. Вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 65.88; H, 4.74; N, 10.98. Найдено, %: C, 66.01; H, 4.57; N, 10.95.

### ([1,1'-Бифенил]-4,4'-диилбис(метилен))бис(ди(пиридин-2-ил)

**фосфиноксид)** 77г. Выход: 98 мг (67%), порошок белого цвета, т. пл. 232 °С (гексан). ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 508, 522, 591, 620, 700, 721, 732, 745, 752, 762, 777, 806, 847, 989, 1007, 1046, 1084, 1132, 1145, 1181, 1203, 1228, 1377, 1421, 1456, 1501, 1564, 1575, 1736, 2854, 2924, 2955. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4.04 д (4 H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 14.9 Гц), 7.18 д (4 H, H-3,5, biphenyl, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.9 Гц), 7.28 д (4 H, H-2,6, biphenyl, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.9 Гц), 7.35 м (4 H, H-5, Py), 7.72-7.73 м (4 H, H-4, Py), 7.99 т (4 H, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>3.4</sub> 6.4 Гц), 8.82-8.83 д (4 H, H-6, Py <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 33.51 д (CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 68.5 Гц), 125.76 д (C-5, Py, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> 3.1 Гц), 126.41 (C-2,6, biphenyl), 127.71 д (C-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 129.18 д (C-4, biphenyl, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 130.15 и 130.19 (C-3,5, biphenyl), 136.26 д (C-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 9.2 Гц), 138.78 (C-1, biphenyl), 150.00 д (C-6, Py, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 19.1 Гц), 153.74 д (C-2, Py, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 126.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 26.97. Вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, %: C, 69.62; H, 4.81; N, 9.55. Найдено, %: C, 69.51; H, 4.98; N, 9.28.
## 3.5. Фосфорилирование 1-*H*- и 1-органилимидазолов элементным фосфором в системе КОН/ЕtOH

Общая методика получения гипофосфитов 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия **105, 109-111**.

В 40 мл 95% этанола, добавляли красный фосфор (3.1 г, 0.1 моль), КОН·0.5 H<sub>2</sub>O (10 г, 0.15 моль), 1-*H*- или 1-органил-3*H*-имидазол (0.04 моль), гидрохинон (0.04 г) в случае винилимидазола, перемешивали при 60-70 °C в течение 3 ч, органический слой декантировали, растворитель удаляли, остаток промывали абсолютным эфиром (5 мл 3 раза), разбавляли 20 мл воды, нейтрализовали HCl, воду удаляли, остаток растворяли в этаноле, фильтровали от хлорида калия, растворитель удаляли, остаток сушили на вакууме, получили имидазолил гипофосфит.

Встречный синтез гипофосфитов **105**, **109-111**. К 50-% раствору фосфорноватистой кислоты (3.3 г, 0.025 моль) добавили имидазол или 1органилимидазол (0.028 моль) при комнатной температуре, воду удаляли, остаток промывали эфиром (3х5 мл), сушили на вакууме, получили гипофосфит (**105**, **109-111**).

*1-Винил-имидозолилгипофосфит (105)*. Выход: 1.6 г (41%, 50% с учетом конверсии), масло светло-желтого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3109, 3010, 2801, 2710, 2495, 2066, 1654, 1367, 1308, 1272, 1172, 1052, 974, 859, 763, 603, 465. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 5.41 д (1 H, =CH<sub>2</sub> <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8 Гц), 5.96 д (1 H, =CH<sub>2</sub> <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 15.4 Гц), 7.18 д (2 H, PH <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> 504.0 Гц), 7.36, 7.40 дд (1 H, =CH <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 15.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8.8 Гц), 7.66 с (1 H, H<sup>4</sup>- Imidazol), 8.04 с (1 H, H<sup>5</sup>- Imidazol), 9.25 с (1 H, H<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 109.41 (CH<sub>2</sub>=), 120.02 (C<sup>4</sup> - Imidazol), 122.42 (C<sup>5</sup> - Imidazol), 129.98 (=CH), 135.83 (C<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 2.83 т (PH <sup>-1</sup>J<sub>PH</sub> 504.0 Гц). Вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, %: C, 32.44; H, 6.13; N, 18.92; P, 20.91. Найдено, %: C, 32.44; H, 6.13; N, 18.92; P, 20.91.

*ІН-Имидазолилгипофосфит (109)*. Выход: 3.18 г (59%, 62% с учетом конверсии), масло светло-желтого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3114, 3024,

2929, 2838, 2605, 2320, 1976, 1648, 1594, 1536, 1480, 1450, 1327, 1256, 1162, 1046, 935, 875, 814, 756, 660, 634, 554, 468. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 6.66 д (2 H, PH <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> 501.6 Гц), 6.73 м (2 H, H<sup>4,5</sup>- Imidazol), 7.72 с (1 H, H<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 120.12 (C<sup>4,5</sup>- Imidazol), 134.42 (C<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 3.9 т (PH <sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> 501.6 Гц). Вычислено для C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, %: C, 26.87; H, 5.26; N, 20.89; P, 23.10. Найдено, %: C, 26.87; H, 5.26; N, 20.89; P, 23.10.

*1-Метил-имидозолилгипофосфит (110)*. Выход: 3.11 г (53%, 60% с учетом конверсии), масло светло-желтого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3120, 3035, 2956, 2814, 2734, 2618, 2471, 2320, 1970, 1645, 1585, 1553, 1463, 1379, 1328, 1283, 1166, 1084, 1042, 865, 814, 765, 628, 552, 468. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 3.61 с (3 H, Me), 6.78 д (2 H, PH, <sup>1</sup>J <sub>PH</sub> 501.0 Гц), 7.18 с (1 H, H<sup>4</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 34.95 (Me), 119.92 (C<sup>4</sup> - Imidazol), 123.13 (C<sup>5</sup> - Imidazol), 135.66 (C<sup>2</sup> - Imidazol). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD, δ, м. д.): 3.71 т (PH <sup>1</sup>J <sub>PH</sub> 501.0 Гц). Вычислено для C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, %: C, 32.44; H, 6.13; N, 18.92; P, 20.91. Найдено, %: C, 32.44; H, 6.13; N, 18.92; P, 20.91.

*1-Этил-имидозолилгипофосфит (111)*. Выход: 1.92 г (30%, 38% с учетом конверсии), масло светло-оранжевого цвета. ИК спектр (пленка), v, см<sup>-1</sup>: 3114, 3036, 2984, 2866, 2813, 2308, 1971, 1657, 1579, 1551, 1464, 1290, 1180, 1048, 879, 812, 661, 630, 552, 4768. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 1.53 т (3 H, Me <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2 Гц), 4.28, 4.30 дд (2 H, CH<sub>2</sub> <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Гц), 7.14 д (2 H, PH <sup>1</sup>J <sub>PH</sub> 501.4 Гц), 7.52 с (1 H, H<sup>4</sup>- Imidazol), 7.64 с (1 H, H<sup>5</sup>- Imidazol), 8.91 с (1 H, H<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 13.85 (Me), 43.74 (CH<sub>2</sub>), 119.51 (C<sup>4</sup> - Imidazol), 120.92 (C<sup>5</sup> - Imidazol), 134.08 (C<sup>2</sup>- Imidazol). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 3.72 т (PH <sup>1</sup>J <sub>PH</sub> 501.0 Гц). Вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, %: C, 37.04; H, 6.84; N, 17.28; P, 19.10.

## выводы

1. Реализованы и изучены реакции 2-хлорметил- и 2-хлорпиридинов с элементным фосфором, протекающие в присутствии сильных оснований и приводящие к прямому образованию связей Csp<sup>3</sup>-P и Csp<sup>2</sup>-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(2пиридил)]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/ЕtOH/(H<sub>2</sub>O), 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berners-Price, S. J. Structural and solution chemistry of gold(I) and silver(I) complexes of bidentate pyridyl phosphines: selective antitumour agents / S. J. Berners-Price, R. J. Bowen, P. Galettis, P. C. Healy, M. McKeage // J. Coord. Chem. Rev. – 1999. – V. 185-186. – P. 823-836.

2. Roman Luque-Ortega, J. New Benzophenone-Derived Bisphosphonium Salts as Leishmanicidal Leads Targeting Mitochondria through Inhibition of Respiratory Complex II / Roman Luque-Ortega, J.; Reuther, P.; Rivas, L.; Dardonville // C. J. Med. Chem. – 2010. – V. 53. – P. 1788-1798.

3. Kharat, A. N. Molecular structure and antimicrobial activity of a luminescent dinuclear silver(I) complex of phenyl-bis(2-pyridyl)phosphine / A. N. Kharat, A. Bakhoda, S. Foroutannejad, C. Foroutannejad // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2011. – V. 637. – P. 2260-2264.

4. Liu, J. J. *In vitro* antitumour and hepatotoxicity profiles of Au(I) and Ag(I) bidentate pyridyl phosphine complexes and relationships to cellular uptake / J. J. Liu, P. Galettis, A. Farr, L. Maharaj, H. Samarasinha, A. C. McGechan, B. C. Baguley, R. J. Bowen, S. J. Berners-Price, M. J. McKeage // J. Inorg. Biochem. – 2008. – V. 102. – P. 303-310.

5. Artem'ev, A. V. Luminescent Ag(I) scorpionates based on tris(2pyridyl)phosphine oxide: Synthesis and cytotoxic activity evaluation / A. V. Artem'ev, J. A. Eremina, E. V. Lidera, O. V. Antonova, E. V. Vorontsova, I. Yu. Bagryanskaya // Polyhedron – 2017. – V. 138. – P. 218-224.

6. Artem'ev, A. V. Complexation of tris(2-pyridyl)phosphine chalcogenides with copper(I) halides: The selective formation of scorpionate complexes, [Cu(N,N',N"-2-Py3PX)Hal] (X = O, S and Se) / A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, V. A. Shagun, S. F. Malysheva, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov // Polyhedron – 2015. – V. 90. - P. 1-6.

7. Barton, B. E. Hydride-Containing Models for the Active Site of the Nickel–Iron Hydrogenases / B. E. Barton, T. B. Rauchfuss // J. Am. Chem. Soc. – 2010.
V. 132. – P. 14877-14885.

8. Liu, J. The synthesis of, and characterization of the dynamic processes occurring in Pd(II) chelate complexes of 2-pyridyldiphenylphosphine / Jianke Liu, Chacko Jacob, Kelly J. Sheridan, Firas Al-Mosule, Brian T. Heaton, Jonathan A. Iggo, Mark Matthews, Jeremie Pelletier, Robin Whyman, Jamie F. Bickley, Alexander Steiner // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. - P. 7921-7935.

9. West, N. M. Heterobimetallic Complexes of Rhenium and Zinc: Potential Catalysts for Homogeneous Syngas Conversion / N. M. West, J. A. Labinger, J. E. Bercaw // Organometallics. – 2011. – V. 30. – P. 2690-2700.

10. Liu, S. Palladium and iridium complexes with a N,P,N-bis(pyridine)phenylphosphine ligand / S. Liu, R. Peloso, P. Braunstein // Dalton Trans. -2010. - V. 39. - P. 2563-2572.

11. Slagt, V. F. Encapsulation of transition metal catalysts by ligandtemplate directed assembly / V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 1526-1536.

12. Kleij, A. W. Template-Assisted Ligand Encapsulation; the Impact of an Unusual Coordination Geometry on a Supramolecular Pyridylphosphine–Zn(II)porphyrin Assembly / A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 7696-7698.

Uchida, Yu. Reactions of tris(2-pyridyl)phosphines and tris(2-pyridyl)phosphine oxides with some electrophiles / Yu. Uchida, K. M. R. Kajita, Yo. Kawasaki, Sh. Oae // Heteroatom Chem. – 2005. – V. 8. – P. 439.

14. Arbuzova, S. N. Reaction of Tris(2-pyridyl)phosphine with Electron-Deficient Alkynes in Water: Stereoselective Synthesis of Functionalized Pyridylvinylphosphine Oxides / S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, T. E. Glotova, I. A. Ushakov, S. I. Verkhoturova, A. O. Korocheva, B. A. Trofimov // Eur. J. Org. Chem. – 2014. – P. 639-643. 15. Arbuzova, S. N. P–C Bond Cleavage by Hydroxyl Function during the Addition of Tris(2-pyridyl)phosphine to Cyanopropargylic Alcohols in Water / S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, S. I. Verkhoturova, T. I. Kazantseva, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina and B. A. Trofimov // Heteroatom Chem. – 2015. – V. 26. – P. 231.

16. Vaughan, T. F. Transition metal complexes of the pyridylphosphine ligand o- $C_6H_4(CH_2PPy_2)_2$  / T. F. Vaughan, J. L. Spencer // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 16826-16837.

17. 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. Sutyrina, Yu. I. Litvintsev, A. I. Albanov, I. V. Sterkhova, A. V. Artem'ev // Synlett – 2016. – V. 27. – P. 2451-2454.

18. Gusarova, N. K. Structural effect in the reductive vinylation/phosphorylation of pyridines with alkyl propiolates and secondary phosphine chalcogenides: protonation vs. zwitterion generation / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // Mendeleev Communications – 2017. – V. 27. – P. 553-555.

19. Walden, A. G. Rapid water oxidation electrocatalysis by a ruthenium complex of the tripodal ligand tris(2-pyridyl)phosphine oxide / A. G. Walden, A. J. M. Miller // The Royal Society of Chemistry -2015. - V. 6. - P. 2405-2410.

20. Hanf, S. Sterically-constrained tripodal phosphorusbridged tris-pyridyl ligands / S. Hanf, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, E. Hey-Hawkins, D. S. Wright // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 276-283.

21. Gneuß, T. A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands
– TADF emitters for the yellow to red color range / T. Gneuß, M. J. Leitl, L. H. Finger,
N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 8506-8520.

22. Hanf, S. Multidentate 2-pyridyl-phosphine ligands – towards ligand tuning and chirality / S. Hanf, R. García-Rodríguez, S. Feldmann, A. D. Bond, E. Hey-Hawkins, D. S. Wright // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 814-824.

23. Suter, R. Tris(2-pyridyl)phosphine as a versatile ligand for pnictogen acceptors / R. Suter, H. Sinclair, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Schrader // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 7681-7685.

24. Bowen, T. F. Synthesis, properties and group 10 metal complexes of a bis(dipyridylphosphinomethyl)phenyl pincer ligand / T. F. Vaughan, J. L. Spencer // Inorganica Chimica Acta – 2016. – V. 442. – P. 24-29.

25. Zheng, C. Synthesis, structures and magnetic properties of two iron(ii) tris(pyridyl)phosphine sulfide complexes / C. Zheng, X. Hub, Q. Taoa // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 208-210.

26. Hu, X. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two iron (II) tris(pyridyl)phosphine selenides complexes / X. Hu, T. Sun, C. Zheng // Phosphorus, Sulfur, and Silicon – 2018. – V. 193. – P. 300-305.

27. Wu, Z. Novel Design of Iridium Phosphors with Pyridinylphosphinate Ligands for High-Efficiency Blue Organic Light-emitting Diodes / Zheng-Guang Wu, Yi-Ming Jing, Guang-Zhao Lu, Jie Zhou, You-Xuan Zheng, Liang Zhou, Yi Wang, Yi Pan // Scientific Reports 6 – 2016. – Article number: 38478. – P. 1-9.

28. Gneuß, T. Extrusionsanlage zur Herstellung von Formstücken aus Kunststoffen / T. Gneuß, J. Sundermeyer, M. Leitl and H. Yersin // DE Patent 102014116314, 2016.

29. Artem'ev, A. V. Luminescent Cu<sup>I</sup> thiocyanate complexes based on tris(2pyridyl)phosphine and its oxide: from mono-, di- and trinuclear species to coordination polymers / A. V. Artem'ev, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, A. O. Sutyrina, I. Yu. Bagryanskaya, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, A. S. Mazur, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // New J. Chem. – 2016. – V. 40. – P. 10028-10040.

30. Hanyu, T. Solventless universal colorants / T. Hanyu // WO Patent 2003057783, 2003.

31. Tang, C-M. A highly efficient catalyst for direct synthesis of methyl acrylate via methoxycarbonylation of acetylene / C-M Tang, X-L Li, G-Y Wang // Korean J Chem Eng. – 2012. – V. 29. – P. 1700-1707.

32. Shuttleworth, T.A. 2-Pyridyl substituents enhance the activity of palladium– phospha-adamantane catalysts for the methoxycarbonylation of phenylacetylene / T. A. Shuttleworth, A. M. Miles-Hobbs, P. G. Pringle, H. A. Sparkes // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 125-137.

33. Kuo, C.-Y. Syntheses and chemistry of tris(2-pyridyl)phosphine complexes of group VI transition metals. X-ray structural studies of the molybdenum complexes / C.-Y. Kuo, Y.-S. Fuh, J.-Y. Shiue, S. J. Yu, G.-H. Lee, S.-M. Peng // J. Organomet. Chem. – 1999. – V. 588. – P. 260-267.

34. Wang, H-S. Tandem reactions of Friedel–Crafts/aldehyde cyclotrimerization catalyzed by an organotungsten Lewis acid / H-S Wang, S. J. Yu // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43. – P. 1051-1055.

35. Kurtev, K. Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium(I). Hydroformylation of hex-1-ene by rhodium complexes / K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1980. – P. 55-58.

36. Karam, A. Iron(II) and cobalt(II) tris(2-pyridyl)phosphine and tris(2-pyridyl)amine catalysts for the ethylene polymerization / A. Karam, R. Tenia, M. Martinez, F. López-Linares, C. Albano, A. Diaz-Barrios, Y. Sánchez, E. Catarí, E. Casas, S. Pekerar, A. Albornoz // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – V. 265. – P. 127-132.

37. Kharat, A.N. Manganese(II), cobalts(II) and nickel(II) complexes of tris(2pyridyl)phosphine and their catalytic activity toward oxidation of tetralin / A.N Kharat, BT Jahromi, A Bakhoda // Transition Met Chem. – 2012. – V. 37. – P. 63-69.

38. Musina, E.I. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes / E. I. Musina, A. V. Shamsieva, I. D. Strelnik, T. P. Gerasimova, D. B. KriV.apov, I. E. Kolesnikov, E. V. Grachova, S. P. Tunik, C. Bannwarth, S. Grimme, S. A. Katsyuba, A. A. Karasika, O. G. Sinyashina // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 2250-2260.

39. Newkome, G. R. Pyridylphosphines / G. R. Newkome // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P. 2067-2089.

40. Bowen, R. J. Convenient synthetic routes to bidentate and monodentate 2, 3and 4-pyridyl phosphines: potentially useful ligands for water-soluble complex catalysts / R. J. Bowen, A. C. Garner, S. J. Berners-Price, I. D. Jenkins, R. E. Sue // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 554. – P. 181-184.

41. Kluwer, A. M. Improved synthesis of monodentate and bidentate 2- and 3pyridylphosphines / A. M. Kluwer, I. Ahmad, J. N. H. Reek // Tetrahedron Lett. - 2007. - V. 48. - № 17. - P. 2999-3001.

42. S. Liu and Z. He, US Patent 2007/0166227, 2007. Chem. Abstr. 2005, 143, 240815;

43. Luque-Ortega, J. R. New Benzophenone-Derived Bisphosphonium Salts as Leishmanicidal Leads Targeting Mitochondria through Inhibition of Respiratory Complex II / J. R. Luque-Ortega, P. Reuther, L. Rivas, C. Dardonville // J. Med. Chem. - 2010. – V. 53. - P. 1788-1798.

44. Wang, X. Tuning the Porphyrin Building Block in Self-Assembled Cages for Branched-Selective Hydroformylation of Propene / X. Wang, S. S. Nurttila, W. I. Dzik, R. Becker, J. Rodgers, J. N. H. Reek // Chem. Eur. J. – 2017. – V. 23. – P. 14769-14777.

45. Davies, W. C. The Synthesis of Acidic and Basic Dissymmetric Tertiary Phosphines. The Optical Resolution of Phenyl-p-(carboxymethoxy)phenyl-nbutylphosphine Sulphide / W. C. Davies, F. G. Mann // Organic Derivatives of Phosphorus – 1944. – Part I. – 276-283.

46. Mann, F. G. Conditions of salt formation in polyamines and kindred compounds. Salt formation in the tertiary 2-pyridylamines, phosphises and arsines / F. G. Mann, J. Watson // Organic Derivatives of Phosphorus – 1948. – Part I. – 502-531.

47. Schmidbaur, H. New Organophosphorus Ligands: 2-Pyridyl-phosphanes, phosphanemethylenes, and –phosphaneboranes / H. Schmidbaur, Y. Inoguchi // Z. Naturforsch. – 1980. – 35 b. – P. 1329-1334. 48. Keene, F. R. Ruthenium(II) Complexes of the C3u Ligands Tris(2-pyridyl)amine, Tris(2-pyridyl)methane, and Tris(2-pyridyl)phosphine. 1. Synthesis and X-ray Structural Studies of the Bis(1igand) Complexes / F. R. Keene, M. R. Snow, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink // Inorg. Chem. – 1988. – V. 27. – P. 2040-2045.

49. Chan, A. S. C. New Rhodium Pyridylphosphine Complexes and Their Application in Hydrogenation Reactions / A. S. C. Chan, Chih-Chiang Chen, R. Cao // Organometallics – 1997. – V. 16. – P. 3469-3473.

50. Parks, J. E. Syntheses employing pyridillithum reagents: new routes to 2,6disubstitued pyridines and 6,6'- disubstitued 2,2'-bypyridils / J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm // Journal of organometallic chemistry – 1973. – V. 56. – P. 53-66.

51. Kharat, A.N. Synthesis and chemistry of tris(2-pyridyl)phosphine and bis(2-pyridyl)phosphine complexes of mercury(II) X (X = Br, Cl) and X-ray crystal structural determination of  $[HgBr_2(PPh(2-py)_2)_2]$  / A. N. Kharat, A. Bakhoda, T. Hajiashrafi, A. Abbasi // Journal of Coordination Chemistry – 2010. – V. 63, N 21. – 3783-3791.

52. Newkome, G. R. An Improved Preparation of Pyridyldiphenylphosphines / G.
R. Newkome, D. C. Hager // J. Org. Chem. – 1978. – V. 43, N. 5. – P. 947-949.

53. Barder, T. J. Reactivity of 2-(Dipheny1phosphino)pyridine toward Complexes
Containing the Quadruply Bonded Re2<sup>6+</sup> Core: Ortho Metalation and Redox Chemistry /
T. J. Barder, F. A. Cotton, G. L. Powell, S. M. Tetrick, R. A. Walton // J. Am. Chem.
Soc. – 1984. – V. 106, N 5. – P. 1323-1332.

54. Cremer, S. E. Syntheses of Substituted Phosphetanes and Related Derivatives / S. E. Cremer, R. G. Chorvat // Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois.

55. Budzelaa, P. H. M. Synthesis and Coordination Chemistry of a New Class of Binucleating Ligands: Pyridyl-Substituted Diphosphines / P. H. M. Budzelaa, J. H. G. Frijns // Organometallics – 1990. – V. 4, N 9. – P. 1222-1127.

56. Tunney, S. E. Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with (Trimethylstanny1)diphenylphosphine and (Trimethylsily1)diphenylphosphine / S. E. Tunney, J. K. Stille // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52, N 5. – P. 748-753.

57. Driess, M. Facile Synthesis and Ambident Coordination of Cyclohexylbis-(2-pyridyl)phosphane: Novel Dinuclear Complexes of  $Cu^{+1}$ ,  $Ag^{+1}$ , and  $Co^{+2}$  Ions / M. Driess, F. Franke, K. Merz // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – N 10. – P. 2661-2668.

58. Stelzer, O. Palladium catalyzed P-C coupling – a powerful tool for the syntheses of hydrophilic phosphines / O. Herd, A. Heûler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer // Catalysis Today – 1998. – V. 42. – P. 413-420.

59. Maisonnet, A. Preparation of Binuclear Complexes Using 2-(Dipheny1phosphino)pyridine as a Bridging Ligand. Synthesis of Some Ruthenium Complexes and Their Interaction with Palladium Complexes / A. Maisonnet, J. P. Farr, M. M. Olmstead, C. T. Hunt, A. L. Balch // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21 – P. 3961-3967.

60. Zhang, T. One-Pot Synthetic Route to a Class of Polydental Pyridylphosphines / T. Zhang, Y. Qin, D. Wu, R. Zhou, X. Yi, C. Liu // Synthetic Communications – 2005. – V. 35 – P. 1889-1885.

61. Christina, H. E. 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridine: a convenient synthesis and complexation behavior / H. E. Christina, W. McFarlane, A. S. Muir // Polyhedron – 1990. – V. 9, N 14. – P. 1757-1764.

62. Henderson, R.A. 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan / Richard A. Henderson,
W. Hussain, G. J. Leigh and F. B. Normation // Inorg. Synth. – 1985. – V. 25. – P. 141.

63. Trofimov, B. A. Expedient one-pot organometallics-free synthesis of tris(2pyridyl)phosphine from 2-bromopyridine and elemental phosphorus / B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53. – P. 2424-2427.

64. Trofimov, B.A. Tris(2-pyridyl)phosphine: a straightforward microwaveassisted synthesis from 2-bromopyridine and red phosphorus and coordination with cobalt(ii) dichloride / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A.O. Korocheva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko // Mendeleev Commun. – 2012. – N 22. – P. 187-188.

65. Malysheva, S. F. Synthesis of Tris(2-pyridyl)phosphine from Red Phosphorus and 2-Bromopyridine in the CsF–NaOH–DMSO Superbasic System / S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Doklady Akademii Nauk. – 2012. – V. 445. – N 6. – P. 637-638.

66. Hu, X. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two iron (II) tris(pyridyl)phosphine selenides complexes / X. Hu, T. Sun, C. Zheng // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements – 2017. – V. 193. – P. 300-305.

67. Whiteoak, C. J. Tri(pyridylmethyl)phosphine: The Elusive Congener of TPA Shows Surprisingly Different Coordination Behavior / C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek // Inorg. Chem. – 2013. – N 52. – P. 7000-7009.

68. Hung-Low, F. The Variable Binding Modes of Phenylbis(pyrid-2-ylmethyl)phosphane and Bis(pyrid-2-ylmethyl) Phenylphosphonite with  $Ag^{I}$  and  $Cu^{I} / F$ . Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – N 20. – P. 2994-3002.

68. Hettstedt, C. Methoxyphenyl Substituted Bis(picolyl)phosphines and Phosphine Oxides / C. Hettstedt, M. Unglert, R. J. Mayer, A. Frank, K. Karaghiosoff // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – P. 1405-1414.

69. Gusarova, N. K. Reaction of Vinylpyridines with Active Modifications of Elemental Phosphorus in KOH/DMSO / N. K. GusarovaS. I. ShaikhudinovaT. I. KazantsevaB. G. SukhovV. I. DmitrievL. M. SinegovskayaYu. V. SmetannikovN. P. TarasovaB. A. Trofimov // Chemistry of Heterocyclic Compounds – 2001. – V. 37. – P. 576-580.

70. Pai, Z. P. Catalytic oxidation of organic substrates with hydrogen peroxide in two-phase systems in the presence of peroxo-polyoxotungstates containing organic ligands / Z. P. Pai, P. V. Berdnikova, A. G. Tolstikov, O. N. Roor, T. B. Khlebnikova,

N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. I. Ivanova, B. A. Trofimov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters – 2008. – V. 94. – P. 319-326.

71. Arbuzova S. N. Synthesis and structural characterization of novel zinc(II) and cadmium(II) complexes with pyridine-phosphine chalcogenide ligands / S. N. Arbuzova, P. A. V.kov, N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, L. I. Larina, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov // Journal of Organometallic Chemistry – 2011. – V. 696. – P. 2053-2058.

72. Yang, H. Study of the Bonding Properties of the New Ligands  $C_5H_3N(2-R^{\circ})(6-CH_2PPhR)$  toward Rhodium(I). Evidence for a Dynamic Competition for Bonding between O- and N-Donor Centers When R = o-Anisyl, R<sup>\circ</sup> = Me / H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu // Organometallics – 1997. – N 16. – P. 2089-2095.

73. Jansen, A. Synthesis of Hemilabile P,N Ligands: ω-2-Pyridyl-nalkylphosphines / A. Jansen, S. Pitter // Chemical Monthly – 1999. – V. 130. – P. 783-794.

75. Hung-Low, F. The Variable Binding Modes of Phenylbis(pyrid-2-ylmethyl)phosphane and Bis(pyrid-2-ylmethyl) Phenylphosphonite with Ag<sup>I</sup> and Cu<sup>I</sup> / F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 2994-3002.

76. Liu, S. Palladium and iridium complexes with a N,P,N-bis(pyridine)phenylphosphine ligand / S. Liu, R. Pelosoa, P. Braunstein // Dalton Trans. -2010. - V.39 - P.2563-2572.

77. Liu, S. Electrophilic activation and the formation of an unusual  $Tl^+/Cr^{3+}$  tetranuclear ion-complex adduct / S. Liu, R. Pattacini, R. Pelosoa, P. Braunstein // Dalton Trans. – 2010. – V. 39 – P. 7881-7883.

78. Miura, T. Catalytic hydrogenation of unactivated amides enabled by hydrogenation of catalyst precursor / T. Miura, Ingmar E. H, S. Oishia, M. Narutoa, S. Saito // Tetrahedron Letters – 2013. – V. 54 – P. 2674-2678.

79. Lang, H-F. Synthesis and structural studies of dimolybdenum(V), palladium(II) and dicopper(I) complexes that contain mixed pyridyl-iso-

propylphosphine ligands / H-F Lang, P. E. Fanwick, R. A. Walton // Inorg Chim Acta. – 2002. – V. 328 – P. 232-236.

80. Bluhm, M. E. Nitrogen- and phosphorus-coordinated nickel(II) complexes as catalysts for the oligomerization of ethylene / M. E. Bluhm, C. Folli, O. Walter, M. Döring // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2005. – V. 299 – P. 177-181.

81. Speiser, F. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands / F. Speiser,
P. Braunstein, L. Saussine // Acc. Chem. Res. – 2005. – N 38. – P. 784-793.

82. Liu, S. Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium(III)
Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a
Tridentate NPN Ligand / S. Liu, R. Pattacini, P. Braunstein // Organometallics. – 2011.
– N 30. – P. 3549-3558.

83. Jaafar, H. Phosphane-Pyridine Iron Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Reductive Amination through the Hydrosilylation Reaction / H. Jaafar, H. Li, L. C. M. Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J-B Sortais, C. Darcel // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. V. 22 – P. 3546-3550.

84. Casares, J. A.  $P(CH_2CH_2Py)_nPh_{3-n}$  (Py = 2-Pyridyl; n = 1, 2, 3) as Chelating and as Binucleating Ligands for Palladium / J. A. Casares, P. Espinet, K. Soulantica // Inorg. Chem. – 1997. – N 36. – P. 5251-5256.

85. Gusarova, N.K., Shaikhutdinova, S.I., Kazantseva, T.I., Sukhov, B.G., Dmitriev, V.I., Sinegovskaya, L.M., Smetannikov, Yu.V., Tarasova, N.P., and Trofimov, B.A., Khim. Geterotsikl. Soed., 2001, no. 5, p. 628.

86. Chiswell, B. A new quadridentate ligand / B. Chiswell // Aust. J. Chem. – 1967. – N 20. – P. 2533-2534.

87. Whiteoak, C. J. Tri(pyridylmethyl)phosphine: The Elusive Congener of TPA Shows Surprisingly Different Coordination Behavior / C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek // Inorg. Chem. – 2013. – N 52. – P. 7000-7009.

88. Lindner, E. Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Homologation of Methanol to Ethanol, I Synthesis of Basic Tridentate P - N Containing Chelate Ligands and their Behaviour Towards Carbonyl Compounds of Group VI Metals / E. Lindner, H. Rauleder, W. Hiller // Z. Naturforsch. – 1983. – 38b. – P. 417-425.

89. Kermagoret, A. Nickel and iron complexes with N,P,N-type ligands: synthesis, structure and catalytic oligomerization of ethylene / A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein // Dalton Trans. – 2008. – P. 2945-2955.

90. Hettstedt, C. Methoxyphenyl Substituted Bis(picolyl)phosphines and Phosphine Oxides / C. Hettstedt, M. Unglert, R. J. Mayer, A. Frank, K. Karaghiosoff // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – P. 1405-1414.

91. Yang, H. Study of the Bonding Properties of the New Ligands  $C_5H_3N(2-R')(6-CH_2PPhR)$  toward Rhodium(I). Evidence for a Dynamic Competition for Bonding between O- and N-Donor Centers When R = o-Anisyl, R'= Me / H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu // Organometallics – 1997. – N 16. – P. 2089-2095.

92. Anderson, M. P. Synthesis and X-ray Structural Characterization of a Rhodium(1) Complex of a Pyridyldiphosphine (PNP) Tridentate Ligand / M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet // Inorg. Chem. – 1983. – N 22. – P. 2644-2641.

93. Dahlhoff, W. V. Stereochemical Control in the Choice of Donor Atoms in Metal Complexes of a 'Bifunctional 'Bidentate Ligand / W. V. Dahlhoff, T. R. Dick, G. H. Ford, W. S. J. Kelly, S. M. Nelson // J. Chem. Soc. A – 1971. – P. 3495-3499.

94. Knebel, W. J. Phosphorus-Nitrogen Donor Ligand Complexes of Chromium, Molybdenum and Tungsten Carbonyls / W. J. Knebel, R. J. Angelic // Inorganica Chimica Acta – 1973. – V. 7 – 713-716.

95. Ziessel, R. A new family of aromatic polymine chelates substituted with two diphenilphosphines / R. Ziessel // Tetrahedron Letters – 1989. – V. 30 – P. 463-466.

96. Baker, W. Attempts to prepare new aromatic systems. Part VII. 15 : 16-Dihydro-15 : 16-diazapyrene. The synthesis of di(pyridine-2 : 6-dimethylene) / W. Baker, K. W. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watnis // J. Chem. Soc. – 1958. P. 3594-3603.

97. Rodriguez-Ubis, J.-C. Synthesis of the Sodium Cryptates of Macrobicyclic Ligands Containing Bipyridine and Phenanthroline Groups / J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn // Hefv. Ckim. Acta – 1984. –V. 67 – P. 2264-2269.

98. Artem'ev, A. V. Variable coordination of tris(2-pyridyl)phosphine and its oxide toward M(hfac)<sub>2</sub>: a metal-specifiable switching between the formation of monoand bis-scorpionate complexes / A. V. Artem'ev, A. V. Kashevskii, A. S. Bogomyakov, A. Yu. Safronov, A. O. Sutyrina, A. A. Telezhkin, I. V. Sterkhova // Dalton Trans – 2017. – V. 46 – P. 5965-5975.

99. Bakhoda, A. Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands:
Characterization of a mixed-valence Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> dimer / A. Bakhoda, N. Safari, V. Amani,
H. R. Khavasi, M. Gheidi // Polyhedron – 2011. – V. 30 – P. 2950-2956.

100. Artem'ev, A. V. A new family of clusters containing a silver-centered tetracapped  $[Ag@Ag_4(\mu_3-P)_4]$  tetrahedron, inscribed within a N<sub>12</sub> icosahedron / A. V. Artem'ev, I. Yu. Bagryanskaya, E. P. Doronina, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, M. I. Rakhmanova, A. Yu. Ivanov, A. O. Suturina // Dalton Trans – 2017. – V. 46 – P. 12425-12429.

101. Amine, K. Non-aqueous electrolyte for lithium-ion battery / K. Amine, L. Zhang, Zh. Zhang // US Patent 20140272607, 2014.

102. Clarke, P. A. Combining pot, atom and step economy (PASE) in organic synthesis. Synthesis of tetrahydropyran-4-ones / P. A. Clarke, S. Santos, W. H. C. Martin // Green Chem. -2007 - V.9 - P.438-440.

103. Vereshchagin, A. N. Pot, atom and step economic (PASE) synthesis of 5isoxazolyl-5H-chromeno[2,3-b]pyridine scaffold / A. N. Vereshchagin, M. N. Elinson,
Y. E. Anisina, F. V. Ryzhkov, A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, S. G. Zlotina, M.
P. Egorova // Mendeleev Commun. – 2015 – V. 25 – P. 424-426.

104. Romanov, A. R. One-Pot, Atom and Step Economy (PASE) Assembly of Trifluoromethylated Pyrimidines from CF<sub>3</sub>-Ynones / A. R. Romanov, A. Yu. Rulev, I.

A. Ushakov, V. M. Muzalevskiy, V. G. Nenajdenko // Eur. J. Org. Chem. – 2017 – P. 4121-4129.

105. Vereshchagin, A. N. PASE Pseudo-Four-Component Synthesis and Docking Studies of New 5-C-Substituted 2,4-Diamino-5H-Chromeno [2,3-b]pyridine-3-Carbonitriles / A. N. Vereshchagin, M. N. Elinson, Yu. E. Anisina, F. V. Ryzhkov, R. A. Novikov, M. P. Egorov // ChemistrySelect – 2017 – V. 2 – P. 4593-4597.

106. Trost, B. M. Atom Economy-A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way / B. M. Trost // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1995 – V. 34 – P. 259-281.

107. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus–strong base as a system for the synthesis of organophosphorus compounds / B. A. Trofimov, T. N. Rakhmatulina, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva // Russ. Chem. Rev. – 1991 – V. 60 – 1360.

108. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // Mendeleev Commun. – 2009 – V. 19 – P. 295-302.

109. Kuimov, V. A. The reaction of red phosphorus with 1-bromonaphthalene in the KOH–DMSO system: Synthesis of tri(1-naphthyl)phosphane / V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov // Heteroatom Chem. – 2011. – V. 22. – P. 198-203.

110. A. B. Trofimov, D.M. P. Holland, I. Powis, R. C. Menzies, A. W. Potts, L. Karlsson, E. V. Gromov, I. L. Badsyuk and J. Schirmer, J. Chem. Phys., 2017, 146, 244307/1-21.

111. D. M. P. Holland, I. Powis, A. B. Trofimov, R. C. Menzies, A. W. Potts, L. Karlsson, I. L. Badsyuk, T. E. Moskovskaya, E. V. Gromov, J. Schirmer, J. Chem. Phys., 2017, 147, 164307/1-15.

112. Guterman, R. Fluorinated Polymerizable Phosphonium Salts from  $PH_3$ : Surface Properties of Photopolymerized Films / R. Guterman, B. M. Berven, T. C. Corkery, H-Y Nie, M. Idacavage, E. R. Gillies, P. J. Ragogna // Jornal of polymer science – 2013 - 51 - P. 2782. 113. Tindale, J. J. Synthesis and characterization of fluorinated phosphonium ionic liquids / J. J. Tindale, C. Na, M. C. Jennings, P. J. Ragogna // Can. J. Chem. 2007, 85, 660-667.

114. Berven, B. M. Self-crosslinking borate anions for the production of tough UV-cured polyelectrolyte surfaces / B. M. Berven, R. O. Oviasuyi, R. J. Klassen, M. Idacavage, E. R. Gillies, P. J. Ragogna // J. Polym. Sci. 2012, 51, 499-508.

115. Hatakeyama, E. S. New protein-resistant coatings for water filtration membranes based on quaternary ammonium and phosphonium polymers / E. S. Hatakeyama, H. Ju, C. J. Gabriel, J. L. Lohr, J. E. Bara, R. D. Noble, B. D. Freeman, D. L. Gin // J. Membr. Sci. 2009, 330, 104-116.

116. Cheng, S. Phosphonium-Containing ABA Triblock Copolymers: ControlledFree Radical Polymerization of Phosphonium Ionic Liquids / S. Cheng, F. L. Beyer, B.D. Mather, R. B. Moore, T. E. Long // Macromolecules 2011, 44, 6509-6517.

117. Cheng, S. Ionic aggregation in random copolymers containing phosphonium ionic liquid monomers / S. Cheng, M. Zhang, T. Wu, S. T. Hemp, B. D. Mather, R. B. Moore, T. E. Long // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012, 50, 166-173.

118. Hemp, S. T. Phosphonium-Containing Polyelectrolytes for Nonviral Gene Delivery / S. T. Hemp, M. H. Allen, Jr.; M. D. Green, T. E. Long // Biomacromolecules 2012, 13, 231-238.

119. Tewari, A. Efficient palladium catalysts for the amination of aryl chlorides: a comparative study on the use of phosphium salts as precursors to bulky, electron-rich phosphines / A. Tewaria, M. Heina, A. Zapf, M. Beller // Tetrahedron – 2005 – V. 61 – P. 9705-9709.

120. Nozdryn, T. Selective reduction of the ester group in the 1,3-dithiol-2-(thi)one and tetrathiafulvalene series. Access to the related phosphonium salts and their Wittig reactions / T. Nozdryn, D. Clemenceau, J. Cousseau, V. Morisson, A. Gorgues, J. Orduna, S. Uriel, J. Garin // Synthetic Metals – 1991 – V. 56 – P. 1768-1771.

121. Moore, C. M. Effect of mixture casting phosphonium salts with Nafion on the proton exchange capacity and mass transport through the membranes / C. M. Moore,

S. Hackman, T. Brennan, S. D. Minteer // Journal of Membrane Science – 2005 – V. 254 – P. 63-70.

122. Terada, M. Novel metal-free Lewis acid catalysis by phosphonium salts through hypervalent interaction / M. Terada, M. Kouchi // Tetrahedron -2006 - V.62 - P.401-409.

123. Sugimoto, O. Application of Phosphonium Salts to the Reactions of Various Kinds of Amides / O. Sugimoto, M. Mori, K. Moriya, K. Tanji // Helvetica Chimica Acta – 2001 – V. 84 – P. 1112-1118.

124. McNulty, J. A mild esterification process in phosphonium salt ionic liquid /
J. McNulty, S. Cheekoori, J. J. Nair, V. Larichev, A. Capretta, A. J. Robertson //
Tetrahedron Letters – 2005 – V. 46 – P. 3641-3644.

125. Montalbetti, C. Amide bond formation and peptide coupling / C. Montalbetti, V. Falque // Tetrahedron – 2005 – V. 61 – P. 10827-10852.

126. Hedley, C. B. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants / C. B. Hedley, G. Yuan, B. K. G. Theng // Applied Clay Science -2007 - V.35 - P.180-188.

127. Hasmukh, A. P. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability / A. P. Hasmukh, S. S. Rajesh, C. B. Hari, V. J. Raksh // Applied Clay Science – 2007 – V. 35 – P. 194-200.

128. Gray, A. P. The Preparation of Some ı-Bromoalkyl Quaternary Ammonium Salts / A. P. Gray, D. C. Schlieper, E. E. Spinner, C. J. Cavallito // J. Am. Chem. Soc. – 1955 – V. 77 – P. 3648-3649.

129. Arnby, C. H. Questions for crystal engineering of halocuprate complexes: concepts for a difficult system / C. H. Arnby, S. Jagner, I. Dance // CrystEngComm – 2004 – V. 6 – P. 257-275.

130. Artem'ev, A. V. Alkyl-dependent self-assembly of the first red-emitting zwitterionic { $Cu_4I_6$ } clusters from [alkyl-P(2-Py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> salts and CuI: when size matters / A. V. Artem'ev, E. A. Pritchina, M. I. Rakhmanova, N. P. Gritsan, I. Yu. Bagryanskaya, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova // Dalton Trans. – 2018 – V. 48 – P. 2328-2337.

131. Liu, W. All-in-One: Achieving Robust, Strongly Luminescent and Highly Dispersible Hybrid Materials by Combining Ionic and Coordinate Bonds in Molecular Crystals / W. Liu, K. Zhu, S. J. Teat, G. Dey, Z. Shen, L. Wang, D. M. O'Carroll, J. Li // J. Am. Chem. Soc. – 2017 – V. 139 – P. 9281-9290.

132. Liu, Y. Approaching the Downsizing Limit of Maricite NaFePO<sub>4</sub> toward High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries / Y. Liu, N. Zhang, F. Wang, X. Liu, L. Jiao, Li-Z Fan // Adv. Funct. Mater. – 2018 – V. 28 – P. 1-9.

133. Vats, B. G. Steric effects in complexes of diphenyl(2-pyridyl)phosphine oxide with the uranyl ion. Synthetic, structural and theoretical studies / B. G. Vats, S. Kannan, K. Parvathi, D. K. Maity, M. G. B. Drew // Polyhedron – 2004 – V. 89 – P. 116-121.

134. Dubován, L. Tri(3-pyridyl)- and Tri(4-pyridyl)phosphine Chalcogenides and Their Complexes with ZnTPP (TPP = Tetraphenylporphyrinate) / L. Dubován, A. Pöllnitz, C. Silvestru // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016 – P. 1521-1527.

135. Artem'ev, A. V. Unexpected N,N'-coordination of tris(2-pyridyl)-phosphine chalcogenides to  $PdCl_2$  / A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov // Mendeleev Communications – 2015 – V. 25 – P. 196-198.

136. Tsuboyama, A. Metal complex compound and organic light-emitting element having the same / A. Tsuboyama, T. Ishii, H. Katsuako // JP Patent 2013112608, 2013.

137. Artem'ev, A. V. Chemoselective mechanochemical route toward a bright TADFemitting CuI–based coordination polymer / A. V. Artem'ev, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, O. A. Tarasova, I. Yu. Bagryanskayab, N. A. Nedolya // Inorganic Chemistry Frontiers – 2019 – V. 6 – P. 671-679.

138. Kathirgamanathan, P. Electroluminescent device / P. Kathirgamanathan, L.M. Bushby, R. D. Price // WO Patent 2003014256, 2003.

139. Akiyama, S. New rare earth complex, rare earth complex fluorescent substance and fluorescent substance-containing composition, laminate, color-converting

film, light-emitting device, illumination device and image display devise using the fluorescent substance / S. Akiyama, T. Yokoo, T. Murase, C. Miyano // JP Patent 2009023914, 2009

140. Casares, J. A. Rhodium(I) Complexes with OPPy<sub>2</sub>Ph and OPPy<sub>3</sub> (Py = 2-Pyridyl), and Their Behavior in Hydrogenation Reactions / J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, G. Espino, M. Pérez-Manrique, F. Vattier // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001 – P. 289-296.

141. Casares, J. A. Poly(2-pyridyl)phosphines,  $PPy_nPh_{3-n}$  (n = 2, 3), and Their P-Substituted Derivatives as Tripodal Ligands in Molybdenum(0) Carbonyl Complexes / J. A. Casares, P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, D. D. Ellis, A. G. Orpen // Inorg. Chem. – 1997 – V. 36 – P. 44-49.

(η<sup>3</sup>-142. Espinet. P. of Structure and Dynamic Behavior Allyl)bromodicarbonylmolybdenum(II) Complexes Containing Polydentate 2-Pyridylphosphanes or Their Oxides as Chelating Ligands: Occurrence of Three Fluxional Processes // P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafañe, A. G Orpen, I. Pascual // European Journal of Inorganic Chemistry – 2000 – P. 1031-1038.

143. Bowen, R. J. Synthesis and Characterization of Alkyltris(2pyridyl)phosphonium Salts / R. J. Bowen, M. A. Fernandes, P. W. Gitari, M. Layh // Phosphorus, Sulfur, and Silicon – 2006 – V. 181 – P. 1403-1418.

144. Xu, H. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications / H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu // Chem. Soc. Rev. - 2014 - V. 43 - P. 3259-3302.

145. Yam, V. W-W. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d<sup>8</sup> and d<sup>10</sup> Transition Metal Complexes / V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Yu-L. Leung // Chem. Rev. – 2015 – V. 115 – P. 7589-7728.

146. Magni, M. Versatile copper complexes as a convenient springboard for both dyes and redox mediators in dye sensitized solar cells / M. Magni, P. Biagini, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, A. Valore // Coordination Chemistry Reviews – 2016 – V. 322 – P. 69-93.

147. Knorn, M. [Copper(phenanthroline)(bisisonitrile)]<sup>+</sup>-Complexes for the Visible-Light-Mediated Atom Transfer Radical Addition and Allylation Reactions / M. Knorn, T. Rawner, R. Czerwieniec, O. Reiser // ACS Catal. – 2015 – V. 5 – P. 5186-5193.

148. Tang, X.-J. Efficient Cu-catalyzed Atom Transfer Radical Addition Reactions of Fluoroalkylsulfonyl Chlorides with Electron-deficient Alkenes Induced by Visible Light / X.-J. Tang, W. R. Dolbier // Angew. Chem., Int. Ed. – 2015 – V. 54 – P. 4246-4249.

149. Ma, D.-L. Bioactive Luminescent Transition-Metal Complexes for Biomedical Applications / D.-L. Ma, H.-Z. He, K.-H. Leung, D. Sh.-H. Chan, Ch.-H. Leung // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013 – V. 52 – P. 7666-7682.

150. Zhao, Q. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes /
Q. Zhao, F. Li, Ch. Huang // Chem. Soc. Rev. - 2010 - V. 39 - P. 3007-3030.

151. Lo, K. K.-W. Design of luminescent iridium(III) and rhenium(I) polypyridine complexes as in vitro and in vivo ion, molecular and biological probes / K.
K.-W. Lo, M.-W. Louie, K. Y. Zhang // Coordination Chemistry Reviews – 2010 – V.
254 – P. 2603-2622.

152. Ford, P. C. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds / P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa // Chem. Rev. – 1999 – V. 99 – P. 3625-3648.

153. Perruchas, S. Mechanochromic and Thermochromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster / S. Perruchas, X. F. Le Goff, S. Maron, I. Maurin, F. Guillen, A. Garcia, T. Gacoin, J-P. Boilot // J. Am. Chem. Soc. – 2010 – V. 132 – P. 10967-10969.

154. Benito, Q. Polymorphic Copper Iodide Clusters: Insights into the Mechanochromic Luminescence Properties / Q. Benito, X. F. Le Goff, S. Maron, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, F. Taulelle, S. Kahlal, T. Gacoin, J-P. Boilot, S. Perruchas // J. Am. Chem. Soc. – 2014 – V. 136 – P. 11311-11320.

155. Perruchas, S. Thermochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands / S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A.

Garcia, S. Kahlal, J-Y. Saillard, T. Gacoin, J-P. Boilot // Inorg. Chem. – 2011 – V. 50 – P. 10682-10692.

156. Benito, Q. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism / Q. Benito, X. F. Le Goff, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, A. Berhault, S. Kahlal, J-Y. Saillard, C. Martineau, J. Trébosc, T. Gacoin, J-P. Boilot, S. Perruchas // Inorg. Chem. – 2015 – V. 54 – P. 4483-4494.

157. Peng, R. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering / R. Peng, M. Li, D. Li // Coord. Chem. Rev. – 2010 – V. 254 – P. 1-18.

158. Hietsoi, O. Structural diversity and photoluminescence of copper(I) carboxylates: From discrete complexes to infinite metal-based wires and helices / O. Hietsoi, A. S. Filatov, C. Dubceac, M. A. Petrukhina // Coord. Chem. Rev. – 2015 – V. 295 – P. 125-138.

159. Trose, M. Dinuclear N-heterocyclic carbene copper(I) complexes / M. Trosea, F. Nahra, C. S. J. Cazin // Coord. Chem. Rev. – 2018 – V. 355 – P. 380-403.

160. Dhayal, R. S. Polyhydrido Copper Clusters: Synthetic Advances, Structural Diversity, and Nanocluster-to-Nanoparticle Conversion / R. S. Dhayal, W. E. van Zyl, C. W. Liu // Acc. Chem. Res. – 2016 – V. 49 – P. 86-95.

161. Leitl, M. J. Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties / M. J. Leitl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. V.z and H. Yersin // Top. Curr. Chem. – 2016 – V. 374 – P. 25.

162. Armaroli, N. Highly Luminescent CuI Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells / N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter // Adv. Mater. – 2006 – V. 18 – P. 1313-1316.

163. Keller, S. Shine bright or live long: substituent effects in [Cu(N^N)(P^P)]<sup>+</sup>based light-emitting electrochemical cells where N^N is a 6-substituted 2,2'-bipyridine / S. Keller, A. Pertegás, G. Longo, L. Martínez, J. Cerdá, J. M. Junquera-Hernández, A. Prescimone, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. Ortí, H. J. Bolink // J. Mater. Chem. C – 2016 – V. 4 – P. 3857-3871.

164. Smith, C. S. Oxygen Gas Sensing by Luminescence Quenching in Crystals of Cu(xantphos)(phen)<sup>+</sup> Complexes / C. S. Smith, C. W. Branham, B. J. Marquardt, K. R. Mann // J. Am. Chem. Soc. – 2010 – V. 132 – P. 14079-14085.

165. Wang, D. A CuI-Phosphonotriazolate Coordination Polymer Based on [CuI<sub>4</sub>Cl] Cluster for Fluorescent Sensing of  $O_2$  / D. Wang, W. Zhang, J. Sun, Y. Ling, Z. Chen, Y. Zhou // ChemistrySelect – 2016 – V. 1 – P. 1917-1920.

166. Czerwieniec, R. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design / R. Czerwieniec, M. J. Leitl, H. H. Homeier, H. Yersin // Coord. Chem. Rev. – 2016 – V. 325 – P. 2-28.

167. Leitl, M. J. Phosphorescence versus Thermally Activated Delayed Fluorescence. Controlling Singlet–Triplet Splitting in Brightly Emitting and Sublimable Cu(I) Compounds / M. J. Leitl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin // J. Am. Chem. Soc. – 2014 – V. 136 – P. 16032-16038.

168. Czerwieniec, R. Diversity of Copper(I) Complexes Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence: Basic Photophysical Analysis / R. Czerwieniec, H. Yersin // Inorg. Chem. – 2015 – V. 54 – P. 4322-4327.

169. Kobayashi, A. Environmentally Friendly Mechanochemical Syntheses and Conversions of Highly Luminescent Cu(I) Dinuclear Complexes / A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, M. Kato // Inorg. Chem. – 2016 – V. 55 – P. 1978-1985.

170. Ohara, H. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence / H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato // Dalton Trans. -2014 - V.43 - P.17317-17323.

171. Byrne, P. A. The Mechanism of Phosphonium Ylide Alcoholysis and Hydrolysis: Concerted Addition of the O-H Bond Across the P=C Bond / P. A. Byrne, D. G. Gilheany // Chem. Eur. J. – 2016 – V. 22 – P. 9140-9154.

172. Zink, D. M. Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P^N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence

Properties / D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopper, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse // Inorg. Chem. – 2013 – V. 52 – P. 2292-2305.

173. Zink, D. M. Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes / D. M. Zink, D. V.z, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse // Chem. Mater. – 2013 – V. 25 – P. 4471-4486.

174. Wallesch, M. Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N–P Ligands and Their Applications / M. Wallesch, D. V.z, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse // Chem. – Eur. J. – 2014 – V. 20 – P. 6578-6590.

175. Wallesch, M. Towards Printed Organic Light-Emitting Devices: A Solution-Stable, Highly Soluble Cu<sup>I</sup>–NHetPHOS / M. Wallesch, A. Verma, C. Fléchon, H. Flügge, D. M. Zink, S. Seifermann, J. M. Navarro, T. Vitova, J. Göttlicher, R. Steininger, L. Weinhardt, M. Zimmer, M. Gerhards, C. Heske, S. Bräse, T. Baumann, D. V.z // Chem. – Eur. J. – 2016 – V. 22 – P. 16400-16405.

176. Okano, Y. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes / Y. Okano, H. Ohara, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato // Inorg. Chem. – 2016 – V. 55 – P. 5227-5236.

177. Liu, W. A mechanochemical route toward the rational, systematic, and costeffective green synthesis of strongly luminescent copper iodide based hybrid phosphors / W. Liu, K. Zhu, S. J. Teat, B. J. Deibert, W. Yuan, J. Li // J. Mater. Chem. C - 2017 -V. 5 - P. 5962-5969.

178. Ye, S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang // Mater. Sci. Eng., R - 2010 - V. 71 - P. 1-34.

179. Artem'ev, A. V. Bright green-to-yellow emitting Cu(I) complexes based on bis(2-pyridyl)phosphine oxides: synthesis, structure and effective thermally activated-delayed fluorescence / A. V. Artem'ev, M. R. Ryzhikov, I. V. Taidakov, M. I.

Rakhmanova, E. A. Varaksina, I. Yu. Bagryanskaya, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova // Dalton Trans. – 2018 – V. 47 – P. 2701-2710.

180. Karasik, A. A. Luminescent complexes on a scaffold of  $P_2N_2$ -ligands: design of materials for analytical and biomedical applications / A.A. Karasik, E.I. Musina, I.D. Strelnik, I.R. Dayanova, J.G. Elistratova, A.R. Mustafina, O.G. Sinyashin // Pure Appl. Chem. -2019 - V.91 - P.839-850.

181. Gusarova, N. K. Chemoselective Synthesis of New Functionalized Tri(pyridinium) Triflates and Tosylates bearing Chalcogenophosphoryl Moieties / N.K. Gusarova, N.I. Ivanova, P.A. V.kov, L.I. Larina // Synthesis – 2008 – V. 21 – P. 3525-3529.

182. Espinet, P. Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis /
P. Espinet, K. Soulantica // Coord. Chem. Rev. – 1999 – V. 193-195 – P. 499-556.

183. Aliende, C. Preparation of new half sandwich ruthenium arene complexes with aminophosphines as potential chemotherapeutics / C. Aliende, M. Manrique, F. Jalón, B. Manzano, A. Rodríguez, J. Cuevas, G. Espino, M. Martínez, A. Massaguer, M. Bártulos, R. Llorens, V. Moreno // J. Inorg. Biochem. – 2012 – V. 117 – P. 171-188.

184. Kumar, P. Bio-catalysts and catalysts based on ruthenium(II) polypyridyl complexes imparting diphenyl-(2-pyridyl)-phosphine as a co-ligand / P. Kumar, A. Singh, R. Pandey, D. Pandey // J. Organomet. Chem. -2011 - V.696 - P.3454-3464.

185. Rong, M. K. 1,3-P,N hybrid ligands in mononuclear coordination chemistry and homogeneous catalysis / M. K. Rong, F. Holtrop, J. C. Slootweg, K. Lammertsma // Coord. Chem. Rev. – 2019 – V. 380 – P. 1-16.

186. Rong, M. K. Enlightening developments in 1,3-P,N-ligand-stabilized multinuclear complexes: A shift from catalysis to photoluminescence / M. K. Rong, F. Holtrop, J. C. Slootweg // Coord. Chem. Rev. – 2019 – V. 382 – P. 57-68.

187. Wei, F. Structural and photophysical study of copper iodide complex with P^N or P^N^P ligand / F. Wei, X. Liu, Z. Liu, Z. Bian, Y. Zhao. C. Huang // CrystEngComm. -2014 - V. 16 - P. 5338-5344.

188. Strelnik, I.D. The Assembly of Unique Hexanuclear Copper(I) Complexes with Effective White Luminescence / I.D. Strelnik, I.R. Dayanova, I.E. Kolesnikov, R.R. Fayzullin, I.A. Litvinov, A.I. Samigullina, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, E.I. Musina, A.A. Karasik // Inorg. Chem. – 2019 – V. 58 – P. 1048-1057.

189. Ssemaganda, A. Gold(I) phosphine compounds as parasite attenuating agents for malaria vaccine and drug development / A. Ssemaganda, L.M. Low, K.R. Verhoeft, M. Wambuzi, B. Kawoozo, S.B. Nabasumba, J. Mpendo, B.S. Bagaya, N. Kiwanuka, D.I. Stanisic, S.J. Berners-Price, M.F. Good // Metallomics – 2018 – V. 10 – P. 444-454.

190. Lei, Z. Full Protection of Intensely Luminescent Gold(I)–Silver(I) Cluster by Phosphine Ligands and Inorganic Anions / Z. Lei, X. Pei, Z. Guan, Q. Wang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017 – V. 56 – P. 7117-7120.

191. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016 – B72 – P. 171-179.

192. Zhang, T. First Halogen Anion-Bridged (MMX)<sub>n</sub>-Type One-Dimensional Coordination Polymer Built upon d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Dimers / T. Zhang, C. Ji, K. Wang, D. Fortin,
P. D. Harvey // Inorg. Chem. - 2010 - V. 49 - P. 11069-11076.

193. Pei, X. Highly Active Gold(I)–Silver(I) Oxo Cluster Activating sp<sup>3</sup> C–H Bonds of Methyl Ketones under Mild Conditions / X. Pei, Y. Yang, Z. Lei, S. Chang, Z. Guan, X. Wan, T. Wen, Q. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 2015 – V. 137 – P. 5520-5525.

194. Donovan, E. S. Facilitated carbon dioxide reduction using a Zn(II) complex / E. S. Donovan, B. M. Barry, C. A. Larsen, M. N. Wirtz, W. E. Geigerc, R. A. Kemp // Chem. Commun. – 2016 – V. 52 – P. 1685-1688.

195. Essoun, E. Disassembly of diruthenium(II,III) tetraacetate with P–N donor ligands / E. Essoun, R. Wang, M.A.S. Aquino // Inorg. Chim. Acta – 2017 – V. 454 – P. 97-106.

196. Boone, M. P. Ru– $\eta^6$ -Arene Cations [{(Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B( $\eta^6$ -Ph)}RuX]<sup>+</sup> (X=Cl, H) as Lewis Acids / M. P. Boone, D. W. Stephan // Chem. Eur. J. – 2014 – V. 20 – P. 3333-3341.

197. Kumar, P. Synthetic, Spectral, Structural, and Catalytic Aspects of Some
Piano-Stool Complexes Containing 2-(2-Diphenylphosphanylethyl)pyridine / P. Kumar,
M. Yadav, A.K. Singh, D.S. Pandey // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010 – V. 5 – P. 704-715.

198. Calhorda, M.J. Heteropolynuclear Gold Complexes with Metallophilic Interactions: Modulation of the Luminescent Properties / M.J. Calhorda, C. Ceamanos, O. Crespo, M.C. Gimeno, A. Laguna, C. Larraz, P.D. Vaz, M.D. Villacampa // Inorg. Chem. – 2010 – V. 49 – P. 8255-8269.

199. Rebreyend, C. Electrocatalytic Azide Oxidation Mediated by a Rh(PNP) Pincer Complex / C. Rebreyend, Y. Gloaguen, M. Lutz, I. Vlugt, I. Siewert, S. Schneider, B. Bruin // Chem. Eur. J. – 2017 – V. 23 – P. 17438-17443.

200. Shaffer, D.W. Spin-state diversity in a series of Co(II) PNP pincer bromide complexes / D.W. Shaffer, I. Bhowmick, A.L. Rheingold, C. Tsay, B.N. Livesay, M.P. Shores, J.Y. Yang // Dalton Trans. – 2016 – V. 45 – P. 17910-17917.

201. Lease, N. PNP-Pincer Complexes of Osmium: Comparison with Isoelectronic (PCP)Ir and (PNP)Ir<sup>+</sup> Units / N. Lease, E.M. Pelczar, T. Zhou, S. Malakar, T.J. Emge, F. Hasanayn, K. Krogh-Jespersen, A.S. Goldman // Organometallics – 2018 – V. 37 – P. 314-326.

202. Hettstedt, C. Synthesis of the first representatives of amino bis(picolyl) and amino bis(quinaldinyl) phosphines / C. Hettstedt, P. K $\in$ ostler, E. Ceylan, K. Karaghiosoff // Tetrahedron – 2016 – V. 72 – P. 3162-3170.

203. Mathes, W. (Halogenomethyl)pyridines and (Halogenomethyl)quinolones / W. Mathes, H. Schüly // Angew. Chem., Int. Ed. – 1963 – V. 2 – P. 144-159.

204. Wyatt, P. Synthesis of Racemic and Enantiomerically Pure (R\*, R\*, R\*)-Tris( $\alpha$ -methylbenzyl)phosphane – X-ray Crystal Structures of the Phosphane Oxides and Borane Complexes / P. Wyatt, H. Eley, J. Charmant, B. J. Daniel, A. Kantacha // Eur J Org Chem. – 2003 – P. 4216-4226.

205. Ainscough, E. W. Structural and Spectroscopic Characterisation of Linearly Coordinated Gold(I) Tribenzylphosphane Complexes / E. W. Ainscough, G. A. Bowmaker, A. M. Brodie, G. H. Freeman, J. V. Hanna, P. C. Healey, W. T. Robinson, B. W. Skelton, M. E. Smith, A. N. Sobolev, A. H. White // Eur J Inorg Chem. – 2010 – P. 2044-2053.

206. Kläui, W. Biomimetic Zinc Complexes With A New Tripodal Nitrogen-Donor Ligand: Tris[2-(1-methyl-4-tolylimidazolyl)phosphane] (Pim<sup>Me,pTol</sup>) / W. Kläui, C. Piefer, G. Rheinwald, H. Lang // Eur J Inorg Chem. – 2000 – P. 1549-1555.

207. Brauer, D. J. Phosphines with 2-imidazolium and para-phenyl-2imidazolium moieties — synthesis and application in two-phase catalysis / D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Like, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid // J. Organomet. Chem. – 2001 – V. 630 – P. 177-184.

208. Jalil, M. A. An imidazole-based P–N bridging ligand and its binuclear copper(I), silver(I) and palladium(I) complexes: synthesis, characterizations and X-ray structures / M. A. Jalil, T. Yamada, S. Fujinami, H. Nishikawa // Polyhedron – 2001 – V. 20 – P. 627-633.

209. Grotjahn, D. B. Combined Effects of Metal and Ligand Capable of Accepting a Proton or Hydrogen Bond Catalyze Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes / D. B. Grotjahn, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold // Angew. Chem. Int. Ed. -2001 - V.40 - P.3884-3887.

210. Harkal, S. Dialkylphosphinoimidazoles as New Ligands for Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides / S. Harkal, F. Rataboul, A. Zapf, C. Fuhrmann, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller // Adv. Synth. Catal. – 2004 – V. 346 – P. 1742-1748.

211. Grotjahn, D. B. Changes in Coordination of Sterically Demanding Hybrid Imidazolylphosphine Ligands on Pd(0) and Pd(II) / D. B. Grotjahn, Yi. Gong, L. Zakharov, J. A. Golen, A. L. Rheingold // J. Am. Chem. Soc. – 2006 – V. 128 – P. 438-453.

212. Debono, N. An Atropo-Stereogenic Diphosphane Ligand with a Proximal Cationic Charge: Specific Catalytic Properties of a Palladium Complex Thereof / N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008 – P. 2991-2999.

213. Canac, Y. NHC-Derived Bis(amidiniophosphine) Ligands of Rh(I) Complexes: Versatile cis-trans Chelation Driven by an Interplay of Electrostatic and Orbital Effects / Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin // Inorg. Chem. – 2009 – V. 48 – P. 5562–5568.

214. Field, L. D. Rhodium(I) and iridium(I) complexes containing bidentate phosphine-imidazolyl donor ligands as catalysts for the hydroamination and hydrothiolation of alkynes / L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner // Inorg. Chem. – 2009 – P. 3599-3614.

215. Steenken, S. Purine bases, nucleosides, and nucleotides: aqueous solution redox chemistry and transformation reactions of their radical cations and e- and OH adducts / S. Steenken // Chem. Rev. -1989 - V. 89 - P. 503-520.

216. Parker, W. B. Enzymology of Purine and Pyrimidine Antimetabolites Used in the Treatment of Cancer / W. B. Parker // Chem. Rev. – 1989 – V. 109 – P. 2880-2893.

217. Jin, Z. Imidazole, oxazole and thiazole alkaloids / Z. Jin // Nat. Prod. Rep. – 2006 – V. 23 – P. 464-496.

218. Bellina, F. Synthesis and biological activity of vicinal diaryl-substituted 1Himidazoles / F. Bellina, S. Cauteruccio, R. Rossi // Tetrahedron – 2007 – V. 63 – P. 4571-4624.

219. Curtis, B. C. An Easily Introduced and Removed Protecting Group for Imidazole Nitrogen: A Convenient Route to 2-Substituted Imidazoles / N. J. Curtis, R.
S. Brown // J. Org. Chem. – 1980 – V. 45 – P. 4038-4040.

220. Enders, M. An Evaluation of Ligand Properties of Neutral and Anionic Tris(imidazol-2-yl)phosphines / M. Enders, O. Fritz, H. Pritzkow // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2004 – V. 630 – P. 1501-1506.

221. Moore, S. S. Synthesis and Coordinating Properties of Heterocyclic-Substituted Tertiary Phosphines / S. S. Moore, G. M. Whitesides // J. Org. Chem. – 1982 – V. 47 – P. 1489-1493. 222. Schiller, A. Highly Cross-linked Polymers Containing N,N',N''-Chelate Ligands for the Cu(II)-Mediated Hydrolysis of Phosphoesters / A. Schiller, R. Scopelliti, M. Benmelouka, K. Severin // Inorganic Chem. – 2005. – V. 44 – N 18. – P. 6482-6492.

223. Sorrell, T. N. Sterically Hindered [Tris(imidazolyl)phosphine]copper Complexes: Formation and Reactivity of a Peroxo-Dicopper(II) Adduct and Structure of a Dinuclear Carbonate-Bridged Complex / T. N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34 – P. 952-960.

224. Tolmachev, A. A. Phosphorylation of 1-Alkylmidazoles and 1-Alkylbenzimidazoles with Phosphorus(III) Halides in the Presence of Bases / A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk // Heteroatom Chem. – 1999. – V. 10, N 7. – P. 585-597.

225. Kottsieper, K. W. 1-Vinylimidazole – a versatile building block for the synthesis of cationic phosphines useful in ionic liquid biphasic catalysis / K. W. Kottsieper, O. S. P. Wasserscheid // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. - N 175. - P. 285-288.

226. Gusarova, N. K. Nucleophilic Addition of Phosphine to 1-Vinylimidazole /
N. K. Gusarova, S. I. Verkhoturova, S. N. Arbuzova, T. I. Kazantseva, B. A. Trofimov
// Russian journal of general chemistry – 2011. – V. 81, N 12. – P. 1269-1271.

227. Martinez-Palou, R. Microwave-assisted synthesis using ionic liquids / R. Martinez-Palou // Mol. Divers. – 2010. – V. 14, N 1. – P. 3-25.

228. Chen, L.-C. An Efficient Protocol for the Friedlander Quinoline Synthesis Using the Lewis Acidic Ionic Liquid Choline Chloride ZnCl<sub>2</sub> / L.-C. Chen, H.-M. Wang, R.-S. Hou, H.-T. Cheng // Heterocycles. – 2009. – V. 78, N 2. – P. 487-493.

229. Wu, W. Highly selective synthesis of 2,6-Dimethylnaphthanlene by green catalysts – N-alkyl-pyridinium halides-aluminum chloride ionic liquids / W. Wu, G. Wu, M. Zhang // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 326, N 2. – P. 189-193.

230. Deng, Y. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications / Y. Deng, F. Shi, J. Beng, K. Qiao // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2001. – V. 165, N 1-2. – P. 33-36.

231. Sunitha, S. Liquid-liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride  $ZnCl_2$  / S. Sunitha, S. Kanjilal, P. S. Reddy, R. B. N. Prasad // Tetrahedron Lett. – 2007. – V. 48, N 39. – P. 6962-6965.

232. Xin-hua, Y. Friedel-Crafts acylation of anthracene with oxalyl chloride catalyzed by ionic liquid of [bmim]Cl/AlCl<sub>3</sub> / Y. Xin-hua, C. Min, D. Qi-xun, C. Xiao-nong // Chem. Eng. J. – 2009. – V. 146, N 2. – P. 266-269.

233. Angueira, E. J. Surer acidic ionic liquids for arene carbonylation derived from dialkylimidazolium chlorides and MCL<sub>3</sub> (M=Al, Ga, or In) / E. J. Angueira, M. G. White // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2007. – V. 277, N 1-2. – P. 164-170.

234. Yoke, J. T. Reactions of triethylamine with copper (I) and copper (II) halides / J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin // Inorganic Chem. – 1963. – V. 2, N 6. –P. 1209-1216.

235. Chauvin, Y. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts / Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard // Chem. Commun. – 1990. – V. 23. – P. 1715-1716.

236. Welton, T. Ionic liquids in catalysis / T. Welton // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, N 21-24. – P. 2459-2477.

237. Chen, X. Chloroferrate(III) Ionic Liquid: Efficient and Recyclable Catalyst for Solvent-free Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones / X. Chen, Y. Peng // Catal. Lett. – 2007. – V. 122, N 3-4. – P. 266-269.

238. Hapiot, P. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids / P. Hapiot, C. Lagrost // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, N 7. – P. 2238-2264.

239. Wei, D. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors / D. Wei, A. Ivaska // Anal. Chim. Acta. – 2008. – V. 607, N 2. – P. 126-135.

240. Abedin, S. Z. E. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials / S. Z. E. Abedin, M. Polleth, S. A. Meiss, J. Janek, F. Enders // Green Chem. – 2007. – V. 9, N 6. – P. 549-553.

241. Qin, W. D. 1,3-Dialkylimidazolium-based room-temperature ionic liquids as background electrolyte and coating material in aqueous capillary electrophoresis / W. D. Qin, H. P. Wei, S. F. Y. Li // J. Chromatogr. A. – 2003. – V. 985, N 1-2. – P. 447-454.

242. Wilkes, J. S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids / J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko // Chem. Commun. – 1992. – V.13. – P. 965-967.

243. Шведене, Н. В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах / Н.
В. Шведене, Д. В. Чернышёв, И. В. Плетнёв / Журнал Росийского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 80-91.

244. Antonietti, M. Ionische Flüssigkeiten für die Synthese funktioneller Nanopartikel und anderer anorganischer Nanostrukturen / M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou // Angew. Chem. – 2004. – V. 116, N 38. – P. 5096-5100.

245. Dupont, J. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids / J. Dupont, J. D. Scholten – Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39, N 5. – P. 1780-1804.

246. Luska, K. L. Ruthenium nanoparticle catalyst stabilized in phosphonium and imidazolium ionic liquids: dependence of catalyst stability and activity on the ionicity of the ionic liquid / K. L. Luska, A. Moores // Green Chem. – 2012. – V. 14, N 6. - P. 1736-1742.

247. Freemantle, M. NATO workshop examines the industrial potential of green chemistry using room-temperature 'designer solvents / M. Freemantle // Chem. Eng. News. – 2000. – V. 78, N 20. – P. 37-50.

248. Abe, M. Extraction of polysaccharides from bran with phosphonate or phosphinate-derived ionic liquids under short mixing time and low temperature / M. Abe, Yu. Fukaya, H. Ohno // Green Chem. -2010. - V. 12. - P. 1274-1280.

249. Vo, H. T. Ionic-Liquid-Derived, Water-Soluble Ionic Cellulose / H. T. Vo, Yo. J. Kim, Eu. H. Jeon, C. S. Kim, Ho. S. Kim, H. Lee // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 9019.

250. Vo, H. T. Hydrolysis of ionic cellulose to glucose / H. T. Vo, V. T. Widyaya, K. S. Hoon, H. Lee // Bioresource Technology. – 2014. – V. 167. – P. 484-489.

251. Chiappe, C. From pollen grains to functionalized microcapsules:a facile chemical route using ionic liquids / C. Chiappe, G. C. Demontis, V. Di Bussolo, M. J. R. Douton, F. Rossella, Ch. S. Pomelli, S. Sartinia, S. Caporali // Green Chem. – 2017. – V. 19. – P. 1028-1033.

252. Maciejewski, J. P. Synthetic Methods for Preparing Ionic Liquids Containing Hypophosphite and Carbon-Extended Dicyanamide Anions / J. P. Maciejewski, H. Gao, J. M. Shreeve // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19 – P. 2947-2950.

253. Doyle, M. High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites / M. Doyle, S. Choi, G. Proulx // J. Electrochem. Soc. -2000. - V. 147 - P. 34-37.

254. Galiński, M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, Stępniak I. // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 51 – P. 5567-5580.

255. Trindade, L. G. Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes / L. G. Trindade, L. Zanchet, J. C. Padilha, F. Celso, S. D. Mikhailenko, M. R. Becker, M. O. Souza, R. F. Souza // Mat. Chem. Phys. – 2014. – V. 148. – P. 648-654.

256. Schmidt, C. Modification of Nafion Membranes by Impregnation with Ionic Liquids / C. Schmidt, T. Glück, G. Schmidt-Naake // Chem. Eng. Technol. – 2008. – V. 31, N 1. – P. 13-22.