

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Закирова Гладис Гидовна

**Каталитическое фосфорилирование (гетеро)арилгалогенидов в синтезе
перспективных экстрагентов для разделения f -элементов**

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
с.н.с, к.х.н. Борисова Н. Е.

Москва – 2019

Оглавление

1. Список использованных обозначений	4
2. Введение.....	6
3. Литературный обзор	11
3.1. Синтез третичных фосфиноксидов без образования связей C–P.....	11
3.1.1. Окисление фосфинов	12
3.1.2. Гидролиз четвертичных фосфониевых солей.....	13
3.2. Синтез третичных фосфиноксидов с использованием реагентов вида R ₂ P–X.....	14
3.2.1. Реакция Михаэлиса-Арбузова	14
3.2.2. Перегруппировки.....	16
3.3. Использование POCl ₃ и его аналогов.....	17
3.4. Синтез третичных фосфиноксидов через присоединение различных фосфорных реагентов по кратным связям	19
3.4.1. Присоединение по кратным связям C=C	19
3.4.2. Присоединение по связям C=O, C=N	21
3.4.3. Использование аринов	23
3.5. Синтез третичных фосфиноксидов с помощью каталитического образования связи C–P между вторичным фосфиноксидом и органическим электрофилом	24
3.5.1. Металл-катализируемый синтез фосфиноксидных производных аллена.....	25
3.5.2. Cu-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами	27
3.5.3. Ni-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами	31
3.5.4. Pd-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами	40
3.5.5. Синтез третичных фосфиноксидов, основанный на C–H активации.....	46
3.6. Прочие методы.....	49
4. Обсуждение результатов	51

4.1.	Синтез галогенсодержащих гетероциклических соединений	53
4.2.	Синтез вторичных фосфиноксидов	57
4.3.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(дифенилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$	58
4.4.	Синтез (гетеро)арилдифенилфосфиноксидов – $\text{HetArP}(\text{O})\text{Ph}_2$ и $\text{ArP}(\text{O})\text{Ph}_2$	64
4.5.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(диарилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2)_2$	67
4.6.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(диалкилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Alk}_2)_2$	70
4.7.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис((алкил)(арил)фосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{AlkAr})_2$	74
4.8.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(фосфоновых кислот) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$	75
4.9.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(дифенилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ ($\text{HetAr} = \text{Quin}, \text{Thz}, \text{Im}$)	76
4.10.	Синтез несимметричных гетероарен- α, α' -диилбис(диорганилфосфиноксидов) – $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{HetArP}(\text{O})\text{R}'_2$	81
4.11.	Синтез гетероарен- α, α' -диилбис(диорганилфосфинсульфидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{S})\text{R}_2)_2$	85
4.12.	Изучение строения лигандов методом рентгеноструктурного анализа (РСА)	87
4.13.	Особенности ^{31}P и ^{13}C ЯМР для $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$)	89
4.14.	Исследование структуры комплексных соединений 4f-элементов	91
4.15.	Экстракционные испытания лигандов по извлечению ионов f-элементов	95
5.	Экспериментальная часть	108
6.	Основные результаты и выводы	147
7.	Список литературы	148
8.	Приложение	169

1. Список использованных обозначений

Ac	ацетил
Alk	алкил
An ³⁺	трехзарядный катион актинида
Ar	арил
BINAP	2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
BipyCl ₂	6,6'-дихлор-2,2'-бипиридин
срBipyCl ₂	2,8-дихлор-5,5-диэтил-5 <i>H</i> -циклопента[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]дипиридин
<i>t</i> Bu	<i>трет</i> -бутил
Cy	циклогексил
D	коэффициент распределения ($D = [M]_{org}/[M]_{aq}$)
dba	(1 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-1,5-дифенилпента-1,4-диен-3-он
dcypt	3,4-бис(дициклогексилфосфино)тиофен
dippf	1,1'-бис(ди- <i>изо</i> -пропилфосфино)ферроцен
DPEPhos	бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир
dppb	1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
dppe	1,2-бис(дифенилфосфино)этан
dppf	1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
dtbpf	1,1'-бис(ди- <i>трет</i> -бутилфосфино)ферроцен
EDG	электронодонорные группы
EWG	электроноакцепторные группы
HPA	(гетероарендиил)бис(фосфоновая) кислота
HPE	(гетероарендиил)бис(фосфоновый) эфир
HRMS	масс-спектропия высокого разрешения
ImBr ₂	2,4-дибром-1-метил-1 <i>H</i> -имидазол
Ln ³⁺	трехзарядный катион лантаноида
PhenCl ₂	2,9-дихлор-1,10-фенантролин
PyBroP	гексафторфосфат бромтрис(<i>N</i> -пирролидино)фосфония
PyCl ₂	2,6-дихлорпиридин
QuinBrCl	8-бром-2-хлорхинолин
SF	фактор селективности ($SF = D_1/D_2$)
ThzBr ₂	2,4-дибромтиазол
XantPhos	4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен
XPhos	2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-три- <i>изо</i> -пропилбифенил

ДМФА	N,N-диметилформамид
КССВ	константа спин-спинового взаимодействия
мол. %	мольные проценты
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТГФ	тетрагидрофуран
экв.	эквивалент
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

2. Введение

Актуальность работы. Третичные фосфиноксиды, содержащие гетероциклические фрагменты, имеют широкое практическое применение в области координационной химии в качестве хелатирующих лигандов благодаря высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности. Известны их комплексы как с ранними [1], так и с поздними переходными металлами [2], однако наибольший интерес представляет их комплексообразование с ионами f -элементов [3-5] из-за интересных фотофизических характеристик комплексов лантаноидов и высокой практической важности изучения комплексов актинидов [6,7]. Последние входят в состав отработанного ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций (АЭС), которое содержит около 1% (по массе) трансурановых элементов (ТУЭ). Наиболее опасными ТУЭ являются минорные актиниды – америций (Am), кюрий (Cm) и нептуний (Np) – вследствие высокой активности, интенсивного тепловыделения и значительных периодов полураспада. По этой причине необходимо проводить переработку ОЯТ, чтобы снизить его радиационную опасность для человека и окружающей среды.

Актиниды в ОЯТ, как правило, находятся в смеси с лантаноидами, обладающими схожим с актинидами атомным строением и, следовательно, химическим поведением, что сильно усложняет задачу выделения минорных актинидов из ОЯТ. В настоящее время данную проблему решают с помощью экстракционных методов, которые включают в себя использование специальных органических соединений (экстрагентов). Данный подход основывается на селективном связывании лиганда с тем или иным ионом металла и его выделении из смеси в составе комплексного соединения. Таким образом, поиск подходящих экстрагентов для выделения и разделения актинидов и лантаноидов является сложной задачей, которая имеет большую актуальность в развитых странах, использующих ядерную энергетику.

У предложенных на настоящий момент экстрагентов есть определенные недостатки, такие как неудовлетворительная гидролитическая и радиолитическая устойчивость, низкая эффективность и/или селективность и т.д. В литературе наиболее широко представлены экстрагенты, содержащие донорные центры одного определенного типа – жесткие (кислородные) или мягкие (азотные или серные). Лиганды с жесткими группами (чаще всего в составе амидных или фосфиноксидных фрагментов [8]) демонстрируют высокую эффективность связывания с ионами f -элементов, но при этом имеют низкую селективность; реагенты с мягкими центрами (атом азота в гетероциклах [9], атом серы в производных тиофосфоновых кислот [10]), напротив, характеризуются высокой

селективностью, но их использование осложняется низкой эффективностью. В нашей работе мы решили совместить в одной структуре сразу два разных донорных центра для связывания, чтобы добиться их синергического эффекта: целевыми соединениями нашего исследования являются N,O- или N,S-донорные фосфиноксидные и фосфинсульфидные производные азотсодержащих гетероциклов, впервые предложенные для экстракционного разделения ионов *f*-элементов.

Известно большое количество методов получения третичных фосфиноксидов с тремя арильными заместителями, однако количество синтетических подходов к фосфиноксидам, несущим хотя бы одну гетероарильную группу, крайне ограничено. Для синтеза библиотеки (гетероарендиил)бис(диорганилфосфиноксидов) необходимо варьировать как природу гетероциклов, так и остальных органических групп, поэтому синтетический метод должен обеспечивать хорошие выходы целевых соединений вне зависимости от их структуры. Вторым, но не менее важным, требованием к обсуждаемому методу является возможность использования недорогих материалов, а также лёгкая масштабируемость. Этим параметрам удовлетворяет подход, использующий металл-катализируемую реакцию образования связи фосфор–углерод, которая в одну стадию открыла бы путь к целому семейству третичных фосфиноксидов на основе гетероциклических соединений. Разработка такого метода является актуальной и сложной задачей.

Цель работы заключается в разработке методов получения новых третичных фосфиноксидов на базе гетероциклических соединений с использованием реакции кросс-сочетания.

Задачи работы состояли в а) разработке синтетического подхода к получению бис(фосфиноксидов), содержащих фрагменты шестичленных электронодефицитных гетероциклов: пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и хинолина; б) разработке синтетического подхода к получению бис(фосфиноксидов) на основе пятичленных электроноизбыточных гетероциклов; в) изучении закономерностей протекания фосфорилирования данных гетероциклических соединений; г) синтезе (гетероарендиил)бис(диорганилфосфиноксидов), содержащих различные органические группы у двух атома фосфора; д) проведении исследования по комплексообразованию с ионами лантаноидов; е) исследовании экстракционных свойств полученных экстрагентов на модельной системе $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, и выяснении влияния заместителей в структурах фосфиноксидов на их экстракционные свойства.

Научная новизна. Разработан универсальный метод палладий-катализируемого синтеза третичных бис(фосфиноксидов), содержащих гетероциклические фрагменты;

изучено влияние природы вторичного фосфиноксида и галогенпроизводных гетероаренов на протекание реакции фосфорилирования.

Найдено, что диарил-, алкиларил- и диалкилфосфиноксиды активно вступают в реакцию с различными арил- и гетероарилгалогенидами в условиях палладиевого катализа. Данный метод позволяет варьировать структуру электрофильного партнера реакции в широких пределах (ароматические соединения бензольного ряда, гетероциклы семейства пиридина и 1,3-азолы, наличие электронодонорных или акцепторных групп и стерической нагрузки); также было показано, что высокие выходы целевых соединений могут быть достигнуты вне зависимости от природы уходящего галогена.

Разработанные условия адаптированы для получения бис(фосфиноксидов), содержащих объемные (вторичные и третичные алкильные и *орто*-замещенные ароматические) заместители на атоме фосфора.

Было найдено, что в условиях палладий-катализируемого фосфорилирования 2,4-дибром-1,3-азолов протекает реакция дегалогенирования под действием вторичных фосфиноксидов.

Впервые показана возможность использования Pd-катализируемого фосфорилирования для поэтапного введения различных фосфиноксидных групп в гетероциклы для синтеза третичных бис(фосфиноксидов) несимметричного строения.

Осуществлен синтез третичных фосфинсульфидов на основе азотистых гетероциклов исходя из соответствующих фосфиноксидов.

Синтезирована серия комплексов лантаноидов с бис(фосфиноксидными) лигандами, изучены их структурные и спектральные особенности.

Все полученные хелатирующие лиганды были впервые использованы в экстракционных испытаниях по выделению и разделению ионов *f*-элементов.

Практическая значимость. заключается в разработке синтетического метода, открывающего возможность направленного синтеза N,O- и N,S-донорных экстрагентов для выделения и разделения *f*-элементов.

Изучены закономерности влияния структуры обоих партнеров (вторичного фосфиноксида и галогенарена) на протекание палладий-катализируемого образования связи фосфор–углерод.

Отработано применение Pd-катализируемого фосфорилирования к синтезу ароматических и гетероароматических моно- и бис(фосфиноксидов), содержащих как арильные, так и алкильные заместители (включая стерически затрудненные группы) различной структуры на атоме фосфора.

С использованием предложенного метода была успешно синтезирована библиотека третичных бис(фосфиноксидов) на основе электронодефицитных гетероциклов пиридинового ряда.

Разработанный метод оптимизирован для получения аналогичных соединений на основе пятичленных гетероциклов – имидазола и тиазола.

Отработаны условия тионирования третичных бис(фосфиноксидов) на основе пиридина и 2,2'-бипиридина.

Получены координационные соединения 4f-элементов с бис(фосфиноксидными) лигандами на основе пиридина, изучена их структура в кристалле.

Синтезированное семейство новых N,O- и N,S-донорных соединений было использовано в качестве экстрагентов для разделения пары $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Положения, выносимые на защиту.

1. Третичные моно- и бис- диарил-, алкиларил, и диалкилфосфиноксиды получают при взаимодействии галогенпроизводных аренов и гетероаренов пиридинового ряда с соответствующими вторичными фосфиноксидами в условиях Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания при использовании бидентатных фосфиновых лигандов.
2. Взаимодействие 2,4-дибром-1,3-азолов с двукратным избытком вторичного фосфиноксида в условиях палладиевого катализа приводит преимущественно к продукту монодегалогенирования вместо ожидаемого двукратного кросс-сочетания.
3. Третичные бис(фосфиноксиды) несимметричного строения на основе хинолина, пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, тиазола и имидазола получают при последовательном введении двух фосфиноксидных групп в условиях палладиевого катализа с выделением промежуточного галогенсодержащего производного.
4. Оптимальным реагентом для тионирования третичных бис(фосфиноксидов), содержащих гетероциклические фрагменты, является декасульфид тетрафосфора.
5. Взаимодействие пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфиноксида) с нитратами лантаноидов приводит к образованию координационных соединений, имеющих полимерную структуру в кристаллической фазе.
6. Полученные N,O- и N,S-донорные соединения в условиях двухфазной экстракции в системе вода–органический растворитель способны к селективному связыванию ионов f-элементов и их переносу в органическую фазу.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа: 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете

МГУ по специальности 02.00.03 – органическая химия, и 16 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях: Кластер конференций «Оргхим-2016» (Санкт-Петербург, Россия, 2016); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (Москва, Россия, 2017); XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии (Казань, Россия, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, Россия, 2017); 4ая Зимняя конференция молодых ученых по органической химии «WSOC-2018» (Красновидово, Россия, 2018); XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» (Москва, Россия, 2018); 18th Radiochemical Conference (Марианске-Лазне, Чехия, 2018); Eighth Biennial Symposium on “Emerging Trends in Separation Science and Technology (Гоа, Индия, 2018); 19th Tetrahedron Symposium (Рива дель Гарда, Италия, 2018); IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018); 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендай, Япония, 2018); Динамические процессы в химии элементоорганических соединений (Казань, Россия, 2018); XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019); The Fifth International Scientific Conference «Advances in Synthesis And Complexing» (Москва, Россия, 2019); The Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (Херцег-Нови, Черногория, 2019).

Личный вклад автора. Автор проводил сбор и анализ литературных данных по теме исследования, синтез, выделение и очистку целевых и промежуточных соединений, анализ данных, полученных методами ЯМР, масс-спектропии и РСА, принимал непосредственное участие в составлении плана исследований, обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и их представлении на научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 118 схем, 19 рисунков и 21 таблицу. Список литературы включает 239 наименований.

3. Литературный обзор

Настоящий литературный обзор посвящен методам синтеза третичных фосфиноксидов, несущих как ароматические, так и алифатические группы. В первую очередь (раздел 3.1) рассмотрены превращения, в которых образуется только связь фосфор–кислород, а все три связи C–P уже присутствуют в исходных соединениях: окисление соответствующих третичных фосфинов (3.1.1) и гидролиз четвертичных фосфониевых солей (3.1.2). Далее приведен обзор методов (раздел 3.2), в которых исходными реагентами являются хлорфосфины, фосфиниты и родственные соединения – реакция Михаэлиса-Арбузова (раздел 3.2.1) и сигматропные перегруппировки (раздел 3.2.2). Затем рассматривается группа превращений, основанных на замещении галогенидных или эфирных групп в соединениях вида $P(O)R_nX_{3-n}$ ($n=0, 1, 2$) под действием различных металлоорганических нуклеофилов (раздел 3.3). В следующем разделе 3.4 приведены методы, общей чертой которых является присоединение различных фосфорных реагентов к кратным связям, а внутри раздела группировка материала проведена согласно природе кратных связей – углерод–углерод (3.4.1) и углерод–гетероатом (3.4.2), причем арины в качестве электрофилов рассмотрены отдельно (3.4.3). Наиболее широкий раздел 3.5 посвящен металл-катализируемому взаимодействию вторичных фосфиноксидов с различными органическими электрофилами (галогенидами, нитрилами, тиолами, борными кислотами и т.д.). На основании общности механизма были выделены реакции образования третичных фосфиноксидов, у которых одна из органических групп была алленильной (раздел 3.5.1), а также те, которые протекали через активацию связи C–H (раздел 3.5.5). В остальных случаях из-за большого разнообразия исходных соединений и, как следствие, механизмов реакций, разбиение материала было проведено по природе металла, являющегося частью каталитической системы – медь (3.5.2), никель (3.5.3) и палладий (3.5.4). Внутри трех последних разделов материал структурируется в соответствии с природой органического электрофила, начиная с наиболее привычных галогенидов. Завершается обзор литературы кратким описанием подходов к синтезу третичных фосфиноксидов, которые невозможно классифицировать ни в один из предыдущих разделов, но которые, тем не менее, представляют синтетический интерес (раздел 3.6).

3.1. Синтез третичных фосфиноксидов без образования связей C–P

В данном разделе приведены две основные группы методов синтеза третичных фосфиноксидов без образования связей между фосфором и углеродом – окисление

третичных фосфинов различными реагентами, а также гидролитическое расщепление четвертичных фосфониевых солей.

3.1.1. Окисление фосфинов

Одним из наиболее старых и широко используемых методов получения третичных фосфиноксидов является окисление соответствующих фосфинов (Схема 1).

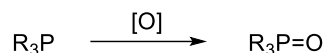


Схема 1

Данная реакция может быть проведена во многих вариантах (в зависимости от структуры заместителей на атоме фосфора) путем подбора подходящего окислительного агента [O]. Наиболее старым, но тем не менее по-прежнему используемым, является окисление кислородом воздуха ([O] = O₂). Его используют либо в индивидуальном виде в условиях фотокатализа [11], либо при содействии различных металлических катализаторов, таких как производные кобальта [12], никеля [13], палладия [14], рутения [15]. Известны примеры [16] успешного окисления фосфинов таким необычным окислителем, как синглетный кислород ([O] = ¹O₂).

Другим широким классом окислителей для третичных фосфинов, который активно используется в настоящее время, являются пероксидные соединения ([O] = H₂O₂ [17], *m*CPBA [18], *t*BuOOH [19,20], TMSOOTBu [21], TMSOOTMS [22,23], HOONO [24] и др.). В некоторых случаях окисление может быть проведено с сохранением конфигурации атома фосфора; так, оптически активный комплекс фосфина с бораном окисляется до фосфиноксида с помощью *m*CPBA [25] (Схема 2).

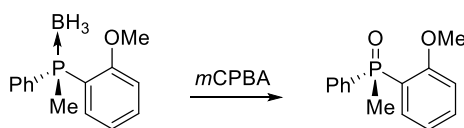


Схема 2

Также в качестве окислителя для фосфинов может выступать оксид азота (II) ([O] = NO), который используется как в обычных [26], так и в сверхкритических условиях [27]. Кроме того, третичные фосфины переводятся в соответствующие оксиды действием гидрохлорида гидроксилamina в кипящем пиридине [28] (вероятно, реальным окислителем является оксид азота (I), образующийся при термическом разложении гидроксилamina; окисление самим N₂O в условиях никелевого катализа также описано [29]).

В более редких случаях применяются такие необычные органические окислители, как N-оксид пиридина [30], димерный триарилвисмут оксид [31], метилцианат [32]. N-фенилсульфонилоксазиридин, нанесенный на полимерную подложку, известный как

реагент Дэвиса (Рисунок 1) также может выступать окислителем для различных соединений, в том числе и фосфинов [33]. Одно из преимуществ данного окислителя заключается в том, что его регенерация возможна с минимальными потерями активности после нескольких окислений.

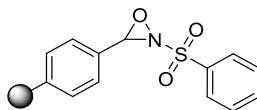


Рисунок 1. N-фенилсульфонилоксиридиин (реагент Дэвиса).

Фосфины можно окислить до фосфиноксидов с использованием разнообразных неорганических окислителей, таких как MnO_2 [34], KMnO_4 [35], FSO_2Cl [36], NaClO_2 [37], $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [38], HOCl [39], $\text{Mo}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3/\text{H}_2\text{O}$ [40].

3.1.2. Гидролиз четвертичных фосфониевых солей

Одним из методов синтеза третичных фосфиноксидов является гидролиз четвертичных фосфониевых солей в щелочной среде, общая схема которого представлена ниже (Схема 3). Уходящей группой обычно бывает та, которая наиболее эффективно стабилизирует отрицательный заряд, поэтому бензильная группа уходит легче арильной, а наименьшую склонность к разрыву связи углерод–фосфор имеют алкильные группы.

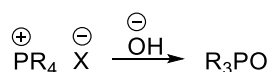


Схема 3

Значительное количество работ было посвящено изучению кинетики [41], стереохимии [42] и механизма [43] данной реакции, недавно был также опубликован обзор [44], посвященный гидролизу илидов и фосфониевых солей. В качестве примера можно привести гидролиз циклической фосфониевой соли (Схема 4), на которой была показана значительная селективность между двумя ароматическими группами на атоме фосфора [45]. Отметим также, что для синтеза симметричных третичных фосфиноксидов используется подход, в котором фосфониевая соль генерируется из элементарного фосфора в щелочной среде и сразу же происходит ее гидролиз [46].

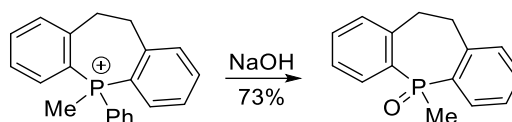


Схема 4

3.2. Синтез третичных фосфиноксидов с использованием реагентов вида R₂P–X

Методы, рассмотренные в данном разделе, сводятся к превращению соединений фосфора (III) с двумя органическими группами в третичные фосфиноксиды с использованием широко известной реакции Михаэлиса-Арбузова и сигматропных перегруппировок.

3.2.1. Реакция Михаэлиса-Арбузова

Реакция Михаэлиса-Арбузова является общим способом превращения P^{III} в P^V (Схема 5). В течение долгого времени после открытия данной реакции А. Михаэлисом и А. Арбузовым в 1898 году [47,48], метод был ограничен использованием триорганилфосфитов и алкилгалогенидов, которые, как правило, взаимодействовали друг с другом при температурах выше 100°C в течение длительного времени.

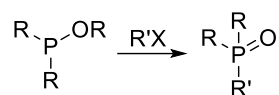


Схема 5

Подавляющее число работ посвящено образованию именно фосфонатов, однако в случае использования в качестве исходного вещества алкилдиарилфосфинитов реакцию Михаэлиса-Арбузова удастся применить для синтеза третичных фосфиноксидов [49]. Условия проведения данного превращения становятся значительно более мягкими при использовании ионных жидкостей [50], причем можно снизить как температуру, так и время протекания реакции (Схема 6).

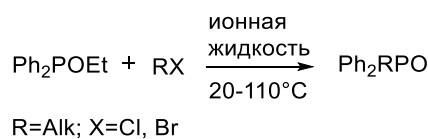


Схема 6

Также, как и в случае триалкилфосфитов, существуют различные условия реакции алкилдиарилфосфинитов с галогенидами. Например, известен каталитический вариант реакции Михаэлиса-Арбузова с использованием соединений меди [51], что позволяет провести реакцию с электрофилами, неактивными в условиях обычных реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения – арилгалогенидами (Схема 7).

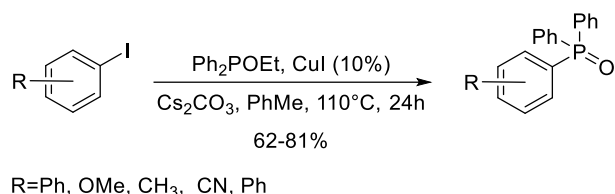


Схема 7

Фосфиниты в результате перегруппировки Михаэлиса-Арбузова, катализируемой кислотами Льюиса, могут превращаться в третичные фосфиноксиды [52]. Отметим, что при использовании TMSOTf алкильная группа фосфинита мигрирует с кислорода на фосфор (в отличие от классических вариантов этой реакции, где эта группа приходит от второго реагента). Проведя исследование, авторы вышеупомянутой работы предположили, что после активации фосфинитного кислорода кислотой Льюиса вторая молекула фосфинита проводит деалкилирование первой, после чего сама превращается в фосфониевое производное, которое далее деалкилируется первым фосфинитом.

При не слишком высоких температурах третичные фосфиноксиды могут образовываться из фосфорных эфиров в присутствии каталитических количеств Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). В этом случае механизм превращения, как и следовало ожидать, отличается от двух вышеприведенных. На первой стадии при реакции $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}-\text{OR}$ с Me_3SiX образуется галогенид $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}-\text{X}$ и Me_3SiOR , взаимодействие которых в свою очередь приводит к $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}-\text{OSiMe}_3$ и RX . Далее нагревание этих двух интермедиатов дает возможность получить необходимый $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{R}$. Более подробно аспекты данного метода и его механизма представлены в работе [53]. В качестве фосфорной компоненты вместо алкилового эфира можно использовать также триметилсилил дифенилфосфинит $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$ [54].

В результате реакции 1,1-дибромалкенов с Ph_2POEt в присутствии карбоната цезия (Схема 8) могут быть получены различные алкинилфосфиноксиды [55]; данное превращение включает в себя перегруппировку Михаэлиса-Арбузова в качестве одной из стадий. Авторы предполагают, что механизм реакции включает в себя элиминирование HBr , полученный бромалкин далее реагирует с Ph_2POEt с образованием кватернизированной фосфониевой соли, которая претерпевает перегруппировку Михаэлиса-Арбузова, приводя к целевому фосфиноксиду.

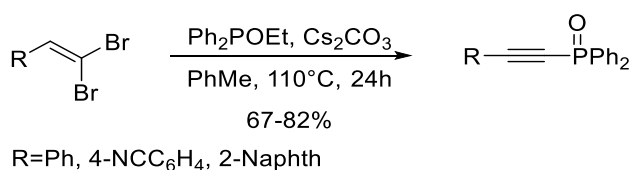


Схема 8

Многие аспекты реакции Михаэлиса-Арбузова рассмотрены в классическом обзоре [56].

3.2.2. Перегруппировки

Третичные фосфиноксиды могут быть получены в результате сигматропных перегруппировок подходящим образом замещенных диорганилфосфинитов. Алкилирование пропаргилового спирта дифенилхлорфосфином в присутствии триэтиламина [57] приводит к пропаргил дифенилфосфиниту, который далее легко подвергается [2,3]-сигматропной перегруппировке в присутствии HCl как катализатора. В результате указанных превращений образуется соответствующий дифенил(алленил)фосфиноксид (Схема 9). Подобные превращения с другими спиртами, содержащими тройную связь, также описаны в литературе [58,59].

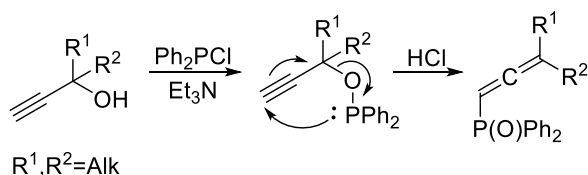


Схема 9

Родственная перегруппировка была найдена группой ученых [60], которые описали новый тип [1,3]-фосфоротропной миграции. По аналогии с описанным выше, азааллиловый спирт алкилируется дифенилхлорфосфином по атому кислорода, после чего термически происходит [1,3]-перегруппировка с образованием третичного фосфиноксида и одновременной миграцией кратной связи (Схема 10).

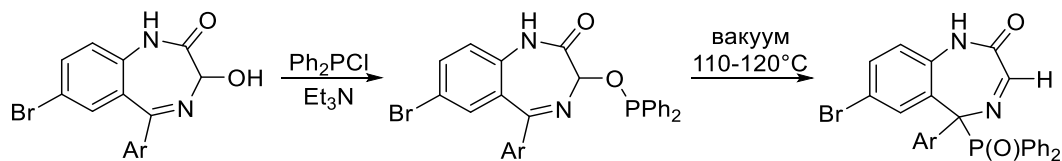


Схема 10

Триарилфосфаты также могут служить исходными реагентами для получения фосфиноксидов, что можно проиллюстрировать на примере образования трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида из трифенилфосфата [61]. Фосфат при обработке тремя эквивалентами LDA подвергается *орто*-металлированию (P=O выступает в качестве ориентирующей группы) с образованием трилитиевой соли, которая при повышении температуры самопроизвольно перегруппировывается в трифенолят (Схема 11). Движущей силой данной перегруппировки, по-видимому, является разница в стабильности отрицательного заряда на углероде и кислороде.

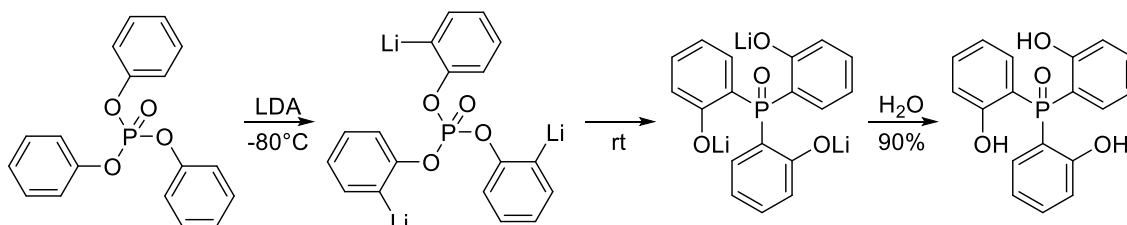


Схема 11

3.3. Использование POCl_3 и его аналогов

Классическим методом синтеза третичных фосфиноксидов является взаимодействие оксихлорида фосфора и его замещенных аналогов с металлоорганическими соединениями (Схема 12), причем наиболее часто используются производные лития и магния.

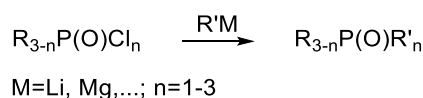


Схема 12

Взаимодействие магниевой соли замещенного ацетилена с POCl_3 при низкой температуре позволило [62] получить соответствующий три(этинил)фосфиноксид, однако выход реакции был невысок (Схема 13).

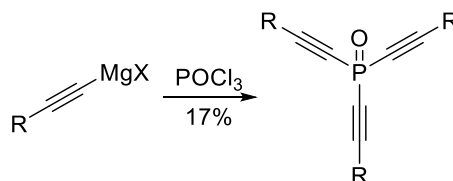


Схема 13

В некоторых случаях для получения третичных ароматических фосфиноксидов не требуется использовать нуклеофильные металлоорганические производные. В случае, если собственная нуклеофильность ароматической системы высока (как, например, в случае индола), удастся провести прямое взаимодействие арена с галогенидом фосфора (Схема 14). Так, трис(2-алкил-1-метил-2-индолил) фосфиноксиды [63] были получены реакцией соответствующего индола с POBr_3 в присутствии пиридина.

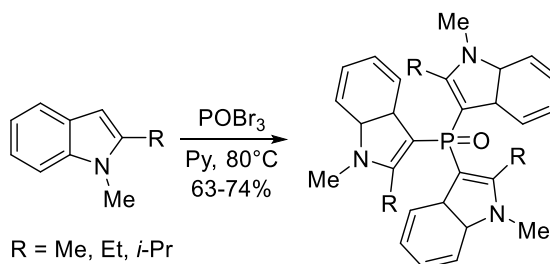


Схема 14

Органозамещенные оксихлориды более активны в указанных превращениях. Иллюстрацией реакционной способности PhP(O)Cl_2 является его взаимодействие с двойными реактивами Гриньяра с образованием циклических фосфиноксидов [64]. Серия таких соединений была успешно синтезирована в соответствии с уравнением реакции, приведенным ниже (Схема 15).

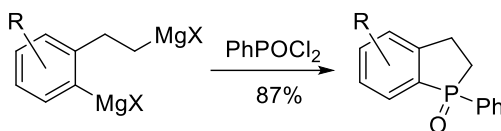


Схема 15

Примером реакции с участием диарилдоксихлорида фосфора Ph_2POCl является синтез бис(фосфиноксидного) производного дибензофурана через промежуточное образование его дилитиевой соли [65] (Схема 16):

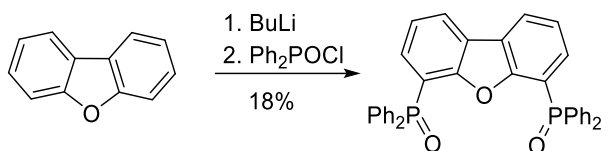


Схема 16

Фосфинаты $\text{R}_2\text{P(O)OR}$ и фосфонаты RP(O)(OR)_2 являются близкими аналогами оксихлоридов фосфора с точки зрения структуры и реакционной способности, поэтому также оказываются подходящими исходными реагентами для синтеза третичных фосфиноксидов. Так, диалкилфосфонаты взаимодействием с 2 эквивалентами реактива Гриньяра в присутствии трифторметансульфоната натрия [66] были превращены в третичные фосфиноксиды (Схема 17).

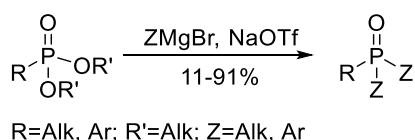


Схема 17

Интересно отметить, что циклические фосфинаты также успешно реагируют с реактивами Гриньяра с образованием третичных фосфиноксидов (Схема 18). Пример ниже необычен также тем, что атом фосфора содержит одновременно и галоген, и алкокси-группу, то есть является средним между эфиром и хлорангидридом соответствующей фосфорсодержащей кислоты. В работе [67] таким образом был получен фосфиноксид, содержащий три разных заместителя, которые можно варьировать независимо друг от друга.

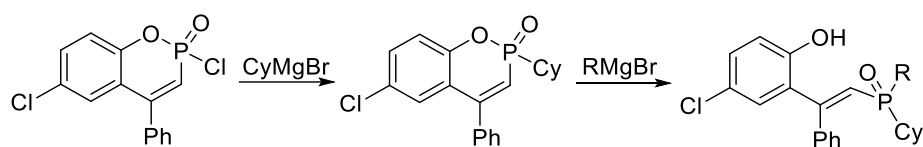


Схема 18

3.4. Синтез третичных фосфиноксидов через присоединение различных фосфорных реагентов по кратным связям

Являясь по своему электронному строению нуклеофилами, соединения фосфора, имеющие неподеленную пару электронов, способны при определенных условиях присоединяться к различным ненасыщенным соединениям. Данный раздел посвящен обзору таких превращений.

3.4.1. Присоединение по кратным связям C=C

Одним из методов получения третичных фосфиноксидов являются реакции присоединения -P(O)H соединений по кратным связям (Схема 19). С точки зрения механизма они являются аналогами широко известной реакции Михаэля, где в роли донора выступает неподеленная пара электронов атома фосфора в составе вторичного фосфиноксида, а вторым партнером являются типичные акцепторы Михаэля.

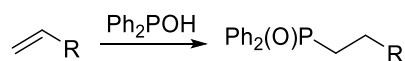


Схема 19

Как и реакция Михаэля, присоединение фосфиноксидов по кратной связи может быть как каталитическим, так и некаталитическим. Примером каталитической реакции является энантиоселективное присоединение Ar_2POH к имиду итаконовой кислоты (Схема 20) или β -нитростирола в присутствии хирального бициклического гуанидина [68,69].

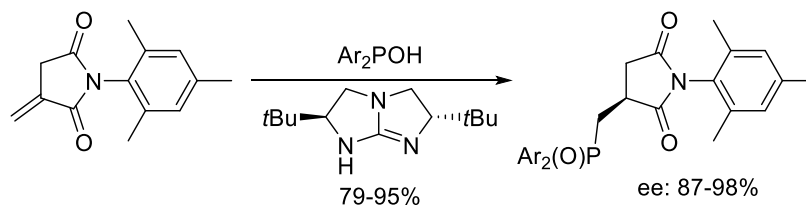


Схема 20

Подобные превращения могут быть также проведены с использованием других катализаторов, как органических, так и комплексов металлов [70-74], причем в присутствии хиральных комплексов металлов, обладающих Льюисовской кислотностью, (например, бинафтолата магния) удастся осуществить присоединение диарилфосфиноксидов к

акцепторам Михаэля стереоселективно [75]. В одной из работ присоединение $-P(O)H$ соединений по двойной связи винилфосфиноксидов проходит в присутствии PMe_3 [76].

Примером некаталитического присоединения является реакция бис(пентафторфенил)фосфиноксида с амидами коричной кислоты [77] (Схема 21).

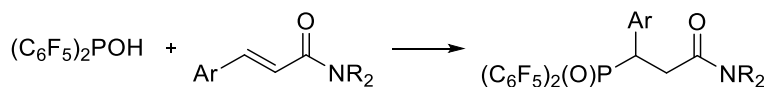


Схема 21

Подобные реакции присоединения часто ускоряются при микроволновом облучении, но в случае фосфорных соединений это не всегда так. Авторами работы [78] изучалось присоединение Ph_2POH к производным малеиновой кислоты под действием микроволнового излучения (Схема 22). Было показано, что как минимум в некоторых случаях традиционное использование основания в качестве катализатора приводит к лучшему выходу и селективности, чем использование микроволнового излучения [79].

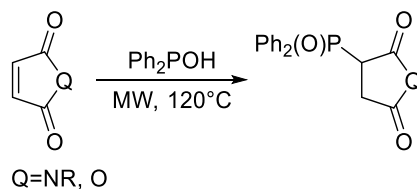


Схема 22

В литературе имеются [80-82] примеры присоединения фосфиноксидов также и к неактивированным кратным связям. Например, присоединение Ph_2POH к алкинам в присутствии комплекса палладия дает смесь соединений [83], состоящую из двух региоизомерных продуктов монофосфорилирования и продукта двойного присоединения фосфорилильной группы (Схема 23).

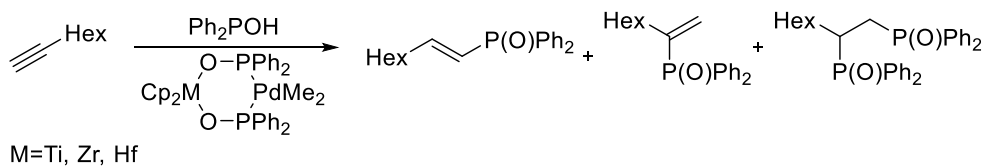
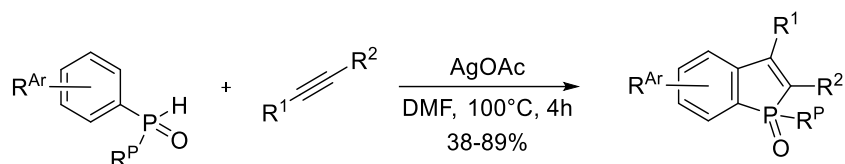


Схема 23

Присоединение нуклеофильного атома фосфора в составе фосфиноксида к неактивированной двойной связи может быть также проведено фотохимически [84,85].

Отдельно хочется отметить реакции присоединения по кратным связям, которые одновременно включают в себя образования $C-P$ и $C-C$ связей. Серия бензофосфолоксидов была синтезирована при помощи каскадной реакции присоединения и циклизации [86], ацетат серебра выступал в качестве катализатора (Схема 24). Данный метод в дальнейшем использовался для получения различных библиотек бензофосфолоксидов [87,88].



$R^1, R^2 = \text{Alk, Ar, SiR}_3, \text{CO}_2\text{R, Ac, PO(OEt)}_2$; $R^P = \text{Ar, Alk}$; $R^{\text{Ar}} = \text{Alk, OMe}$

Схема 24

3.4.2. Присоединение по связям C=O, C=N

В результате реакции присоединения вторичных фосфиноксидов по кратным связям углерод–кислород и углерод–азот в карбонильных соединениях и иминах образуются третичные фосфиноксиды (Схема 25).

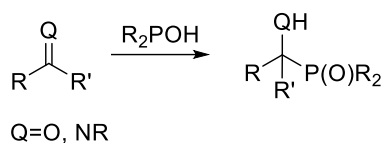


Схема 25

Так, серия α -гидроксифосфиноксидов была получена реакцией различных вторичных фосфиноксидов с альдегидами при 20–52°C без растворителя [89–91] (Схема 26).

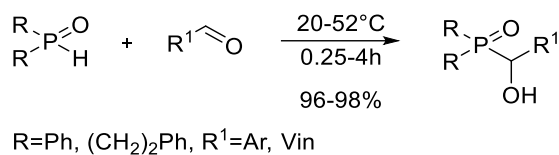


Схема 26

Данная реакция может быть проведена и с дикарбонильными соединениями селективно по одной группе при условии значительного различия в их реакционной способности. Так, реакция Ph_2POH с ацилтрифторацетоном [92] в присутствии триэтилбората дает продукт присоединения исключительно по более электрофильной карбонильной группе.

Присоединение $-\text{P(O)H}$ соединений по двойной связи C=N в иминах называется реакцией Пудовика. Данную реакцию также можно рассматривать как один из методов получения α -аминофосфиноксидов [93–95]. В общем, кислоты, особенно кислоты Льюиса, являются эффективными катализаторами реакции Пудовика [96]. При использовании хиральных катализаторов можно провести реакцию энантиоселективно, например, в присутствии хиральной гуанидиниевой соли удастся получить энантиомерно чистый α -аминофосфиноксид [97] (Схема 27).

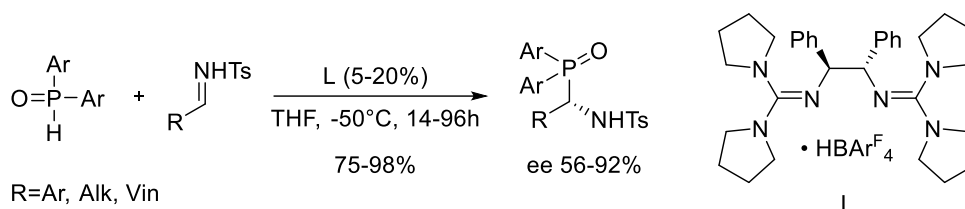


Схема 27

Подобное превращение с использованием хирального магниевого катализатора описано в работе [98].

В случае, когда вместо имида используется смесь амина и карбонильного соединения, говорят о реакции Кабачника-Филдса. В данной реакции, в отличие от реакции Пудовика, использование кислот Льюиса не всегда приводит к нужному результату, так как некоторые из них могут быть деактивированы водой, выделяющейся при образовании имида. В связи с этим, реакцию проводят либо при наличии дегидратирующих агентов, либо в присутствии катализаторов, устойчивых к воде, например, трифлатов редкоземельных металлов, таких как трифлаты лантаноидов/ MgSO_4 [99], InCl_3 [100], $\text{TaCl}_5\text{-SiO}_2$ [101].

Как и многие другие родственные превращения, реакция Кабачника-Филдса может быть проведена стереоселективно [102], что было показано на примере этилового эфира пролина [103] (Схема 28).

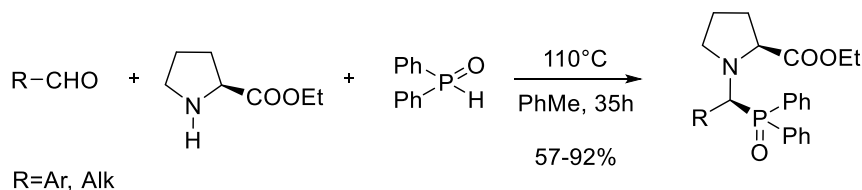


Схема 28

Несмотря на то, что для проведения реакции Кабачника-Филдса обычно требуется температура выше 80°C , в некоторых случаях (использование $\text{AcCl}/\text{Ac}_2\text{O}$) удается получить производные α -аминофосфиноксидов при комнатной температуре [104]. Данная реакция может также проводится в условиях микроволнового облучения [105-107].

Иногда реакция Кабачника-Филдса приводит к неожиданным результатам [108]. Авторы провели трехкомпонентную реакцию в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора, но преимущественно получили продукт α -окислительной функционализации, в то время как ожидаемый продукт оказался минорным (Схема 29).

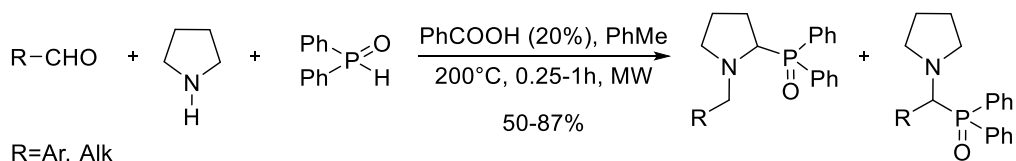


Схема 29

Недавно был опубликован обзор, включающий последние исследования реакции Кабачника-Филдса [109]. Отметим, что если в качестве карбонильного компонента выступает формальдегид [110-112], то данный метод превращается в разновидность реакции Манниха.

3.4.3. Использование аринов

Одним из способов получения третичных ароматических фосфиноксидов является фосфорилирование аринов, генерируемых *in situ* из 2-(триметилсилил)фенилтрифлатов с помощью фторидов щелочных металлов, действием различных фосфорсодержащих соединений, таких как Ph_2POEt [113], $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{NHA}\text{r}$ [114] и $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ [115,116]. В работе [113] третичные фосфиноксиды были получены с выходами 68–83% (Схема 30, А); стоит отметить, что стерический эффект ($\text{R}^{\text{Ar}}=3,6\text{-диметил}$) не понижал выход целевого вещества относительно $\text{R}^{\text{Ar}}=\text{H}$ (81%), а также наблюдалась высокая селективность образования 2-фосфорильного производного в случае использования 1-(триметилсилил)-2-нафтилтрифлата. Авторы статей [115,116] показали возможность получения третичных фосфиноксидов с использованием в качестве фосфорсодержащих исходных соединений вторичных фосфиноксидов (отметим, что в работе [113] попытка провести реакцию с такими веществами не увенчалась успехом). Было проведено варьирование структуры как в $\text{R}^{\text{P}}_2\text{POH}$, так и в трифлате (Схема 30, В), при этом выходы продуктов в обеих работах находились в одном диапазоне ($\approx 70\text{--}90\%$). Введение донорных заместителей в структуру вторичного фосфиноксида ($\text{R}^{\text{P}}=4\text{-MeOPh}$, 95%, [116]) не влияло на выход продуктов относительно $\text{R}^{\text{P}}=\text{Ph}$ (93%); акцепторные заместители снижали выход ($\text{R}^{\text{P}}=4\text{-FPh}$, 81%, [116]). При использовании 1-(триметилсилил)-2-нафтилтрифлата [116], как и у других авторов [113], преимущественно образуется 2-замещенный фосфиноксид (73%); тот же продукт образуется из 3-(триметилсилил)-2-нафтилтрифлата. Диалкилфосфиноксиды также активно вступают в данную реакцию: использование $n\text{Bu}_2\text{POH}$ и $c\text{Pent}_2\text{POH}$ привело к соответствующим продуктам с выходами 92% и 85% [115]. Превращение аринов в арилфосфориламины при помощи синхронного образования связей C–P и C–N описано в работе [114]. Различные N-арилдифенилфосфиновые амиды вводили в реакцию с силилтрифлатами (Схема 30, С); варьирование велось как по замещению на атомах фосфора и азота, так и по структуре трифлата. Было найдено, что при $\text{R}^{\text{N}}=4\text{-EDGAr}$, 4-AlkAr продукты образовывались с выходами 42–47%, в то время как при $\text{R}^{\text{N}}=3\text{-HalPh}$ – с выходами 53–56%, а с $\text{R}^{\text{N}}=4\text{-HalPh}$ – с выходами 63–72%. Интересно, что при $\text{R}^{\text{N}}=\text{Alk}$ продукт реакции образовывался только в следовых количествах. Наличие в структуре трифлата донорных заместителей снижало выход третичных фосфиноксидов (42–64%) по сравнению с

вышеописанными. При использовании 1-(триметилсилил)-2-нафтилтрифлата в реакционной смеси были обнаружены только исходные реагенты.

В каждой работе предложен механизм протекающего превращения. Все авторы сходятся в том, что в первую очередь образуется арин; в трех работах [113,115,116] следующим шагом постулируется нуклеофильная атака атома фосфора по тройной связи, в то время как в статье [114] первичная атака приписывается анионному атому азота. Полученный арил-анион далее депротонирует растворитель (в случае вторичных фосфиноксидов и этил дифенилфосфонита) или нуклеофильно атакует атом фосфора с замыканием четырехчленного цикла (в случае фосфорного амида). Фосфониевое производное далее реагирует с фторид-анионом по механизму реакции Михаэлиса-Арбузова, а четырехчленный гетероцикл раскрывается и после протонирования атома азота образуется продукт.

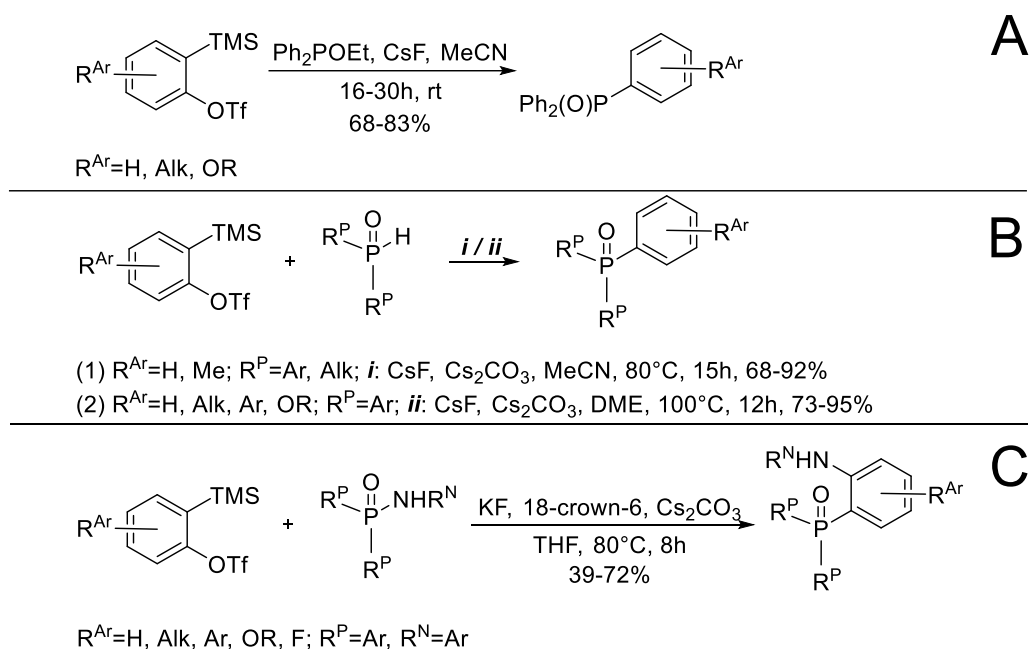


Схема 30

3.5. Синтез третичных фосфиноксидов с помощью каталитического образования связи C–P между вторичным фосфиноксидом и органическим электрофилом

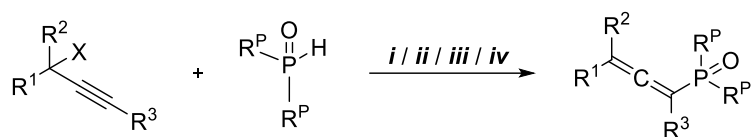
Данный раздел содержит достаточно подробный обзор методов синтеза третичных фосфиноксидов с использованием вторичных в качестве одного из реагентов и органических электрофилов в качестве второго. Как будет показано далее, успешное сочетание между вторичным фосфиноксидом может быть достигнуто не только за счет

металл-катализируемой активации связи углерод–галоген, но и таких связей как C–B, C–N, C–O и C–S, а также C–H и C–C.

3.5.1. Металл-катализируемый синтез фосфиноксидных производных аллена

Относительно недавно были исследованы металл-катализируемые способы получения аллен-содержащих фосфиноксидов [117-120], исходными реагентами в которых выступают вторичные фосфиноксиды и производные пропаргилового спирта. Первый пример подобного превращения в условиях палладиевого катализа представлен в работе [117]. Стоит отметить, что при $R^1=R^2=H$ (но не другие группы) (Схема 31, А) наблюдается образование побочного соединения с двумя дифенилфосфиноксидными группами – формального продукта присоединение еще одной молекулы вторичного фосфиноксида к аллену.

Медь-катализируемое образование аллен-содержащих фосфиноксидов при реакции пропаргиловых спиртов с R^P_2POH описано в работе [118]. Данный метод в условии отсутствия лиганда и основания (Схема 31, В) позволяет синтезировать целевые вещества с различными выходами, лежащими в диапазоне 26–95. Электронные эффекты групп во вторичных фосфиноксидах не влияют на выход реакции ($R^P=4-MeOPh$, 78%, $R^P=4-ClPh$, 76%), при $R^P=Alk$ целевой продукт образуется с выходом 44%. В случае Cu-катализируемого кросс-сочетания $-P(O)H$ соединений с пропаргилацетатами выходы продуктов становятся выше, чем при реакции со спиртами – 73–95% [119]. Отличие данного метода от предыдущего заключается в более мягких условиях проведения процесса, а также в необходимости использовать лиганд и основание (Схема 31, С). Заместители во всех протестированных соединениях не оказали заметного влияния на выход реакции. Схожие результаты были получены (Схема 31, D) в работе [120]; кроме того, авторами было найдено, что в случае $R^3=2-HOPh$ вместо ожидаемых алленильных фосфиноксидов были выделены производные бензофурана, содержащие фосфиноксидную группу.



	X	R ¹ =R ² / R ₃	R ^P	Условия	Выход, %
A	Cl, OCO ₂ Me	H, Me / H	Ph	<i>i</i> : Pd ₂ dba ₃ •CHCl ₃ (1,5%), DPEPhos (3%), Et ₃ N, THF, 68°C; 0,5h-1,5h	42-84
B	OH	H, Alk, Ar / H, Alk, Ar	Alk, Ar	<i>ii</i> : Cu(OTf) ₂ (30%), DCE, 100°C, 4h	26-99
C	OAc	Alk, Ar, Vin / H	Ar	<i>iii</i> : CuI (5%), TMEDA (6%), DIPEA, EtOH, 0°C, 2-12h	73-95
D	OH	Ar / Ar	Ar	<i>iv</i> : Cu(OTf) ₂ (15%), Ag ₂ CO ₃ , DCE, 90°C, 6h	38-82

Схема 31

На схеме представлен возможный механизм Pd-катализируемого пропаргильного замещения (Схема 32). Каталитический цикл начинается с окислительного присоединения пропаргильного субстрата **1** к комплексу Pd(0). Образующийся при этом алленильный субстрат, который находится в равновесии **2** с пропаргильным изомером, вступает далее в реакцию трансметаллирования, приводя к катионному интермедиату **3**. Кислотность протона в **3** повышается за счет координации вторичного фосфинооксида с палладием, что приводит к его легкому депротонированию под действием Et₃N с образованием комплекса **4**. Заключительным этапом каталитического цикла является восстановительное элиминирование, в результате которого образуется алленильный фосфинокид **5** и происходит регенерация катализатора.

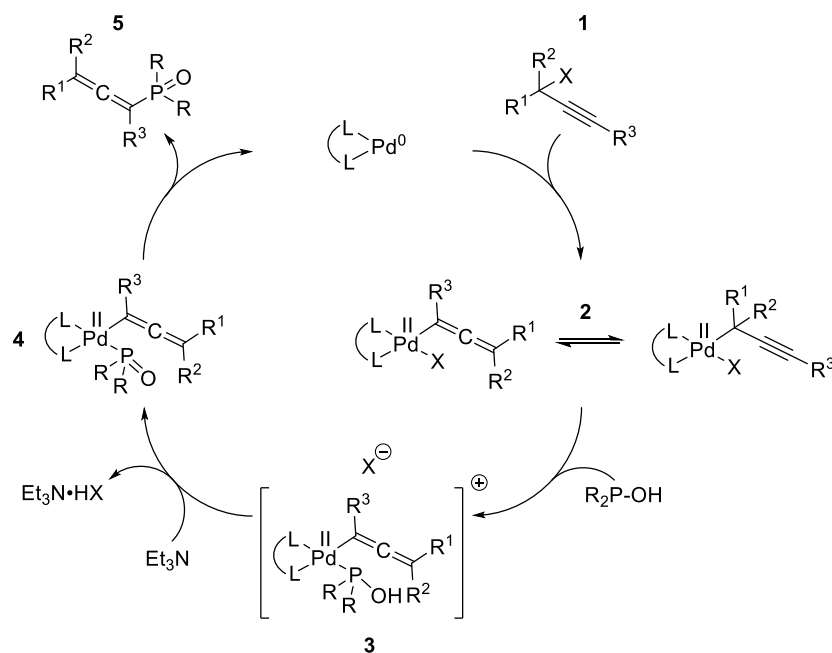
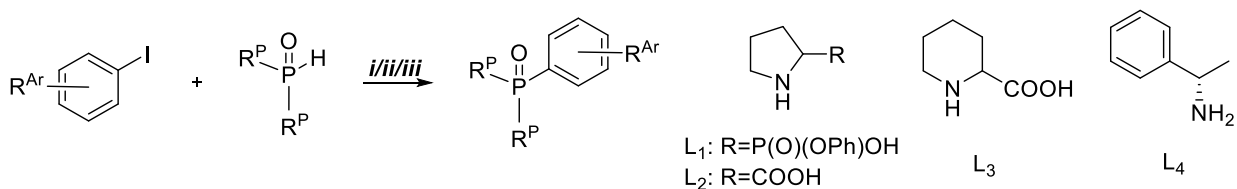


Схема 32

3.5.2. Си-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами

Одна из первых работ, посвященных медь-катализируемому получению третичных фосфиноксидов, исходя из ароматических электрофилов, была опубликована в 2006 году [121]. Она содержала пример сочетания дифенилфосфиноксида с иодбензолом с использованием иодида меди (I) и фосфорной кислоты L_1 в качестве каталитической системы (Схема 33, А). В том же году была опубликована статья [122], содержащая фосфорилирование уже нескольких арилиодидов в схожих условиях (Схема 33, В); каждый эксперимент был проведен на двух лигандах, но значительного влияния на выходы продуктов это не оказало. В обеих работах родоначальный трифенилфосфиноксид был получен с выходами 71–74%, при этом наличие донорных заместителей в исходном арилиодиде понижало выход целевого продукта, а наличие акцепторных, наоборот, повышало ($R^{Ar}=4\text{-Me}$, 67%, $R^{Ar}=4\text{-Cl}$, 87%). В 2013 году вышла работа [123], включающая в себя более подробное исследование медь-катализируемого фосфорилирования арилиодидов: было получено более 20 третичных фосфиноксидов (Схема 33, С). Наихудшие результаты наблюдались в случае *орто*-замещенных арилиодидов, в то время как донорные заместители в *пара*-положении не приводили к существенному снижению выхода. Несмотря на значительное количество синтезированных в данной работе соединений, нельзя сделать однозначного вывода о влиянии заместителей на атоме фосфора на результат реакции кросс-сочетания. В отличие от двух ранних работ, авторы провели фосфорилирование на арилбромиде, однако безуспешно. В целом, авторы всех

трех работ исследуют схожие условия независимо от структуры реагентов. Основными недостатками всех трех методов являются их неприменимость к другим арилгалогенидам, а также длительные времена реакции. Была также опубликована работа, описывающая реакцию кросс-сочетания между незамещенными иод- и бромфенолами с дифенилфосфиноксидом в условиях катализа медью ($\text{CuI}/\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$) с выходами 94–96% [124].



	R^{Ar}	R^{P}	Условия	Выход, %
A	H	Ph	<i>i</i> : CuI (20%), L_1 (20%), Cs_2CO_3 , PhMe, 110°C, 36h	71
B	H, Alk, Hal	Ph	<i>ii</i> : CuI (10%), L_2/L_3 (40%), Cs_2CO_3 , PhMe, 110°C, 36h	66-87
C	H, Alk, Hal, OMe, NH_2 , CO_2R	Ar, Alk	<i>iii</i> : CuI (10%), L_4 (20%), K_2CO_3 , PhMe, 110°C, 24h	69-99

Схема 33

Медь-катализируемое кросс-сочетание 2-галоацетанилидов с Ph_2POH (Схема 34, А) было описано в литературе [125]. Бромиды и иодиды давали продукты с более высокими выходами (78–80%), чем хлорид (50%), несмотря на то, что в случае хлорида были использованы значительно более жесткие условия (50–75°C, 4–5 ч для иодида и бромид, 110°C, 10 ч для хлорида). Авторы также исследовали *орто*-эффект трифторацетонидной группы: при попытке провести реакцию с дибромидом ($\text{R}=\text{X}=\text{Br}$), реагировал только тот бром, который находился в *орто*-положении к амидной группе, что может являться свидетельством неэффективности описанных условий для широкого набора субстратов. Еще одним примером успешного медь-катализируемого кросс-сочетания была реакция арилбромидов, имеющих в *орто*-положении дигидрооксазольный заместитель [126], со вторичными фосфиноксидами, содержащими в своей структуре акцепторные заместители (Схема 34, В). На одном из примеров авторы пробовали сократить время реакции (38–42 ч) в два раза, добавив эквимольное количество CuI , однако выход продукта практически не изменился. В целом, чем больше было акцепторных групп, тем ниже наблюдался выход. Хотя никаких подтверждающих экспериментов проведено не было, вероятно, что наличие оксазольного заместителя, как и ранее ацетанилидного, являлось важным фактором, определяющим успех протекания реакции.

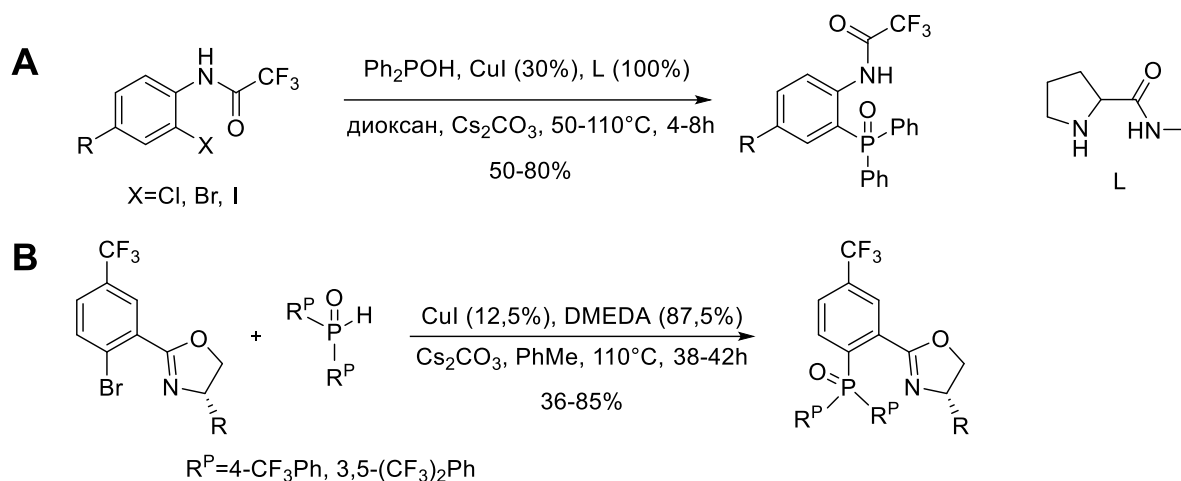


Схема 34

Кроме арилгалогенидов, в качестве электрофильных партнеров медь-катализируемого кросс-сочетания могут выступать диарилиодониевые соли [127]. В работе значительно варьируются структуры фосфиноксида и диарилиодониевой соли; кроме того, изучалась возможность использования несимметричных солей с селективным переносом одной из ароматических групп на фосфор, а также влияние противоиона на результат реакции (Схема 35). Следует отметить, что при арилировании диалкилфосфиноксидов наблюдались пониженные выходы. Опубликована также работа, посвященная энантиоселективному арилированию фосфиноксидов диарилиодониевыми солями с образованием хиральных третичных фосфиноксидов [128].

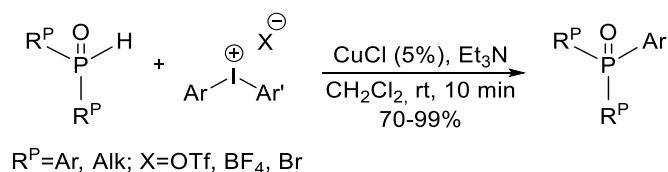


Схема 35

Еще одним типом негалогенидных электрофилов для кросс-сочетания являются алкенил- и алкинилкарбоновые кислоты [129]; в результате реакции выделяется CO_2 (Схема 36). Если $\text{R}=\text{EWG}$, то выход продуктов немного снижался относительно $\text{R}=\text{EDG}$, а при наличии двух акцепторов падал значительно (20%). Несмотря на то, что для синтеза ацетиленовых фосфиноксидов были модифицированы условия реакции (добавлена пара $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{Ph}_3\text{P}$), их выходы (50–80%) в целом оказались ниже по сравнению с алкенилфосфиноксидами (20–94%), причем в случае производных ацетилена стерические факторы играли более значительную роль ($\text{R}=4\text{-OMe}$, 80%, $\text{R}=2\text{-OMe}$, 50%), чем в случае аналогичных этиленовых соединений ($\text{R}=3,5\text{-(MeO)}_2$, 78%, $\text{R}=2,5\text{(MeO)}_2$, 76%).

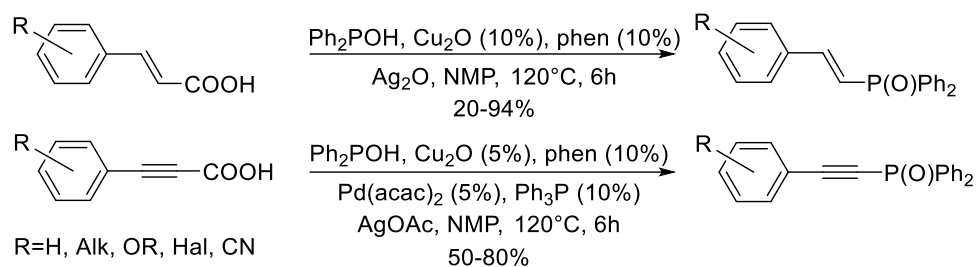


Схема 36

Интересно, что алкинильные карбоновые кислоты в условиях медного катализа могут давать не только алкинильные фосфиноксиды (Схема 37). Было показано [130], что использование ацетиленкарбоновых кислот позволяет стереоселективно получать *E*-алкенилфосфиноксиды с хорошими выходами. Отметим, что как R=EDG, так и R=EWG понижают выход реакции относительно R=H или R=Alk. Если R=Hal, то выходы значительно снижаются от фтора к иоду, что говорит о конкуренции со стороны атома галогена в реакции кросс-сочетания. При проведении данной реакции с (алкилацетилен)карбоновыми кислотами, выходы падают до 30%.

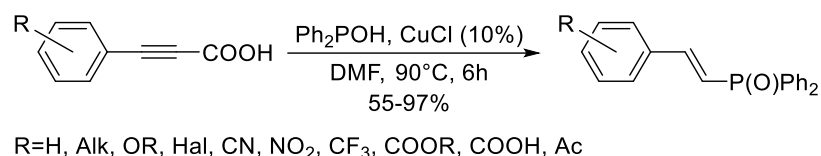


Схема 37

В работе [131] в качестве электрофильного партнера в реакции кросс-сочетания используются тозилгидразоны, получаемые из соответствующих кетонов (Схема 38). Стерические и электронные свойства ароматического кольца (R¹) незначительно влияли на выход продукта; наихудший результат был получен при R¹=4-Br (59%), что может быть объяснено частичным протеканием реакции кросс-сочетания по связи C–Br. Отметим, что при R²=Ag продукт не образовывался совсем.

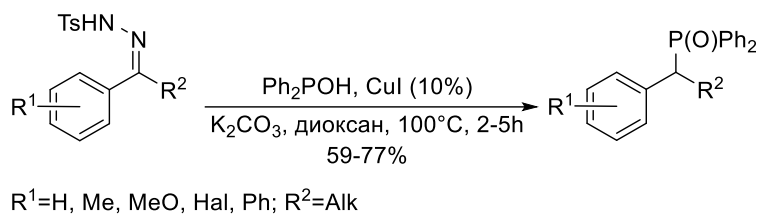
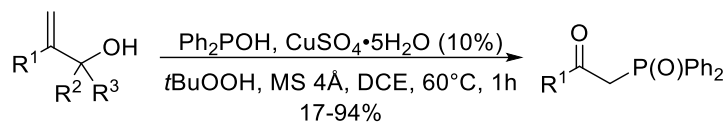


Схема 38

Еще одним методом [132], основанным на медном катализе и позволяющем получать третичные фосфиноксиды с одной алкильной группой, является радикальная реакция между аллиловым спиртом и вторичным фосфиноксидом (Схема 39). При R¹=Me реакция не шла, но при использовании более длинных алкильных групп выход возрастал до 17–38%;

при $R^1=Ph$, $R^2=R^3=H$ реакция также не протекала. Электронные эффекты заместителей в ароматической системе (при $R^1=Ar$) практически не влияли на выход целевых соединений.

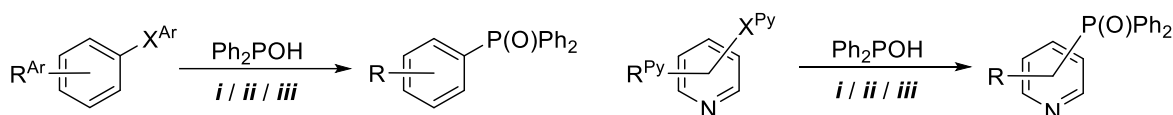


$R^1=\text{Alk, AlkPh, MeOPh, FPh, ClPh, Ar; R}^2, \text{R}^3=\text{Ar, Alk}$

Схема 39

3.5.3. Ni-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами

Известны примеры кросс-сочетания между вторичными фосфиноксидами и ароматическими галогенидами в условиях никелевого катализа. Одни из первых работ такого типа были опубликованы в 2011–2012 годах [133-135]. Ниже (Схема 40) представлены условия реакций, структуры субстратов и выходы, полученные авторами указанных работ.



	$R^{\text{Ar}} / R^{\text{Py}}$	$X^{\text{Ar}} / X^{\text{Py}}$	Условия	Выход, %
A	Alk, Ar, OR, NH ₂ , OH, Hal / Hal	Cl, Br, I / Br	i: NiCl ₂ ·6H ₂ O (10%), bipy (20%), Zn, H ₂ O, 70°C, 15-24h	75-99
B	Alk, Ar, OR, CN, NHR, CF ₃ / Alk, Ar, OMe, CO ₂ R	Cl / Cl	ii: NiCl ₂ (Ph ₃ P) ₂ /NiCl ₂ (DME) ₂ , K ₂ CO ₃ /tBuONa, DMF, 50-90°C, 8-10h	46-87
C	Ar, OMe, CN, CO ₂ R, Ac / Alk	Cl, Br / Cl, Br	iii: NiCl ₂ (dppp), K ₃ PO ₄ , диоксан, 100-120°C, 12-24h	14-97

Схема 40

Условия (i) применяли [133], в основном, для бромидов и иодидов, однако был приведен и один пример реакции кросс-сочетания с использованием арилхлорида (Схема 40, A). Реакцию проводили как с моно-, так и с дигалогенидами, получая при этом соответствующие фосфиноксиды. Природа атома галогена и различные функциональные группы в ароматической системе (EDG, EWG) не оказывали значительного влияния на выход продукта. Реакция также была успешно проведена на гетероароматическом соединении – 2,6-дибромпиридине (81%). Данная работа интересна также тем, что все реакции были проведены в нетипичном растворителе – воде.

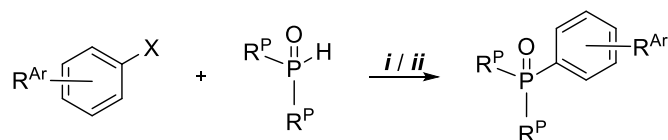
В работе [134] было исследовано получение ароматических фосфиноксидов из соответствующих хлоридов, причем как бензольного, так и пиридинового ряда (Схема 40,

В). Фосфиноксиды на основе азотсодержащих гетероциклов были получены с выходами 70–87%. Замещенные хлорбензолы вступали в эту реакцию хуже, несмотря на повышенную температуру и использование более сильного основания: выходы продуктов составили 46–85%. Влияние природы заместителей на выход продукта явно не прослеживается: для 4-цианохлорбензола выход продукта составил 85%, а для 4-(трифторметил)хлорбензола – только 46%. Стерические факторы не играли значительной роли, так как независимо от положения заместителя в фенильном кольце (*орто*-, *мета*-, *пара*-) выход продуктов практически не менялся (45–55%).

С использованием условий (**iii**) авторам удалось [135] синтезировать библиотеку арил- и гетероарилдифенилфосфиноксидов из соответствующих хлор- и бромпроизводных (Схема 40, С). Менее активные в реакции кросс-сочетания арилхлориды, как и ожидалось, вступали в данную реакцию чуть хуже, чем арилбромиды, несмотря на повышение температуры до 120°C. Стоит отметить, что авторы практически не варьировали электронные эффекты функциональных групп в арилгалогенидах, и использовали, в основном, акцепторные заместители (70–95%). Единственный субстрат с донорным заместителем – 4-метоксихлорбензол – практически не активен в данной реакции (14%). Таким образом, проанализировав литературные источники, посвященные Ni-катализируемому C–P кросс-сочетанию между арилгалогенидами и вторичными фосфиноксидами, можно сделать вывод, что в этой реакции бромиды и иодиды являются предпочтительными исходными веществами по сравнению с хлоридами, при этом акцепторные заместители в целом повышают выход продукта, а *орто*-замещение немного понижает.

Для получения третичных фосфиноксидов в условиях Ni-катализа в качестве электрофильных партнеров можно использовать различные сульфонаты – арилмезилаты и тозилаты [136], а также трифлаты [137]. В обеих работах в качестве лиганда для никеля использовался *drpf*, однако остальные условия проведения значительно отличались (Схема 41, А и В, соответственно). Как выяснилось [136], природа уходящей группы (OMs или OTs) практически не влияет на выход реакции, в отличие от температурного фактора. Кросс-сочетание Ph₂POH с *пара*-толилтозилатом при 100°C приводил к продукту с выходом 47%, при повышении температуры до 140°C выход увеличивался до 68%. При R^{Ar}=H или 4-Me реакция идет лучше, чем при наличии других функциональных групп. Самый низкий выход наблюдается у *орто*-замещенного субстрата (R^{Ar}=2-Me, 29%). Структура вторичного фосфиноксида также варьировалась: при R^P=4-AlkPh или 4-MeOPh выход практически не менялся (по сравнению с R^P=Ph), но при R^P=4-CF₃Ph в процессе реакции образовывалась неразделимая смесь продуктов. По сравнению с арилтозилатами и арилмезилатами (29–

87%), арилтрифлаты более активно вступают в реакцию с Ph_2POH (75–95%) [137], независимо от электронных свойств R^{Ar} . 3-Пиридилтрифлат также показал высокую активность в изученных условиях (85%). При использовании фосфиноксидов с $\text{R}^{\text{P}}=\text{Cu}$ или $t\text{Bu}$ выходы третичных фосфиноксидов значительно падали (до 56%), несмотря на использование повышенной температуры.



	$\text{R}^{\text{Ar}} / \text{R}^{\text{P}}$	X	Условия	Выход, %
A	H, Alk, Ar, OR, CO_2R / Ph, CF_3Ph , ROPh , AlkPh	OMs, OTs	i: $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ (10%), dppf (20%), DIPEA, Zn, DMF, 100-160°C, 36h	29-87
B	H, Alk, Ar, F, OR, CN, CF_3 / Ph, Alk	OTf	ii: $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (10%), dppf (10%), Na_2CO_3 , диоксан, 80-100°C, 20h	56-96

Схема 41

В качестве еще одного примера образования C–P связи с помощью C–O/P–H кросс-сочетания может выступать реакция арилпивалатов со вторичными фосфиноксидами (Схема 42, А). В работе [138] авторы проводили кросс-сочетание между 1- и 2-нафтилпивалатами и вторичными фосфиноксидами. В данной реакции ключевую роль сыграл выбор подходящего лиганда (нужен был стерически затрудненный фосфиновый лиганд dsure) и основания (K_2CO_3), так как при попытках провести ее в незначительно отличающихся условиях (например, $\text{dppe}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$) выходы продуктов сильно падали, а в некоторых случаях продукт не образовывался совсем. Нафтилпивалаты как с донорными, так и с акцепторными заместителями активно вступали в реакцию с Ph_2POH , образуя продукты с выходами 80–90%. Более низкий выход наблюдался для субстрата с альдегидной группой – 51%, а наличие в структуре галогенов (Cl, Br) приводило к продукту двойного сочетания. В дополнение к Ph_2POH , авторы также использовали $n\text{Bu}_2\text{POH}$ и $n\text{BuPhPOH}$ и было найдено, что структура вторичного фосфиноксида незначительно влияла на выход третичного фосфиноксида. Эта же группа в работе [139] исследовала кросс-сочетание фенилпивалатов со вторичными фосфиноксидами в похожих условиях (Схема 42, В). В фенилпивалатах варьировались заместители в 4-ом положении: их электронные свойства не повлияли на выход целевых фосфиноксидов. Кроме того, в данных условиях $n\text{Bu}_2\text{POH}$, $t\text{Bu}(\text{Ph})\text{POH}$ и Cu_2POH активно вступали в реакцию, образуя продукты с выходами 95, 93 и 97%, соответственно.

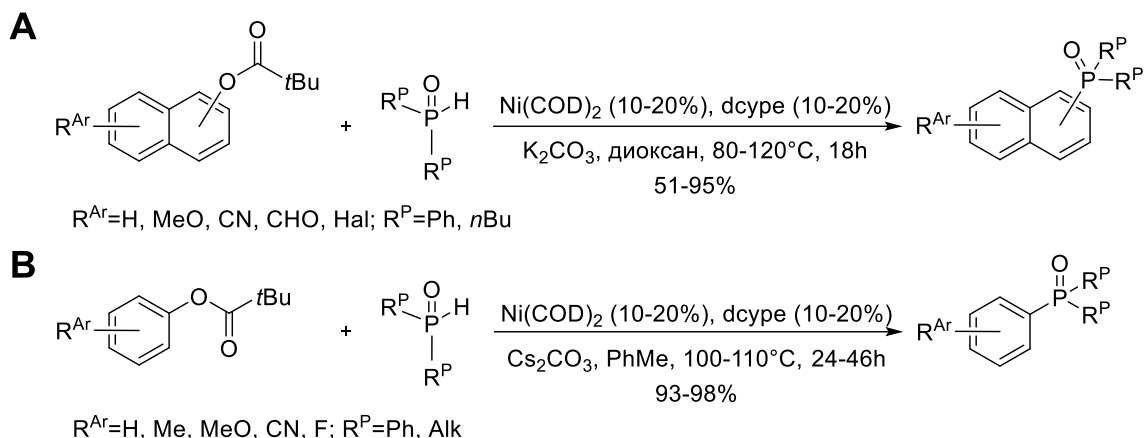


Схема 42

Каталитический разрыв C–O связи для образования связи C–P возможен не только в тозилатах, мезилатах, трифлатах и пивалатах, но также и в обычных фенолах [140]. В данной работе, кроме стандартных реагентов кросс-сочетания (каталитическая система/основание), авторы использовали также PyBroP (Схема 43), необходимый для активации связи C–O. Стоит отметить, что при постановке синтеза изначально смешивались PyBroP, основание и фенол, которые выдерживались в течении 3 ч при 100°C. После этого добавлялись остальные реагенты и нагревание продолжалось в течение еще 18 ч. Замещенные нафтолы достаточно активно вступали в данную реакцию (60–96%), пониженный выход наблюдался у продукта с *орто*-заместителем в кольце (53%). Результаты, полученные при изучении поведения производных фенола, неоднозначны: и акцепторный (CN), и донорный заместители (OMe) приводили к низким выходам продуктов (50% и 30%, соответственно). Это может быть связано с тем, что указанные группы также вступали в реакцию кросс-сочетания. В данных условиях с хорошими выходами (60–90%) были синтезированы фосфиноксиды, содержащие фрагменты гидроксизамещенных N-гетероциклов – пиридина, хинолина, фенантридина.

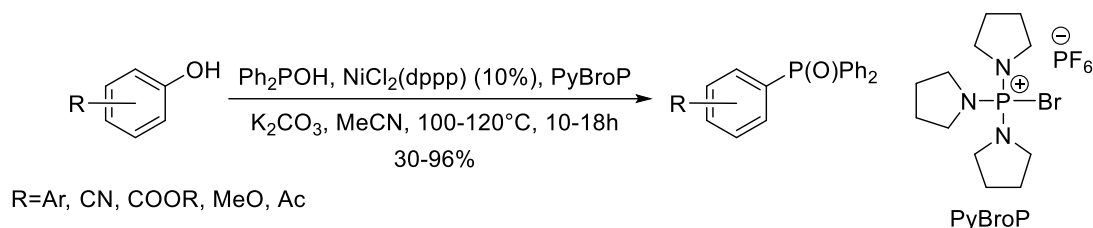


Схема 43

Третичные фосфиноксиды могут быть получены в результате Ni-катализируемого кросс-сочетания между вторичными фосфиноксидами и арилборными кислотами [141]. При использовании различных арилборных кислот и $-P(O)H$ соединений была получена серия фосфиноксидов с хорошими выходами (Схема 44). При $R^{Ar}=4\text{-MeS}$ наблюдался невысокий выход целевого соединения (56%), что может быть связано с активацией связи

C–S в условиях реакции; аналогичная ситуация (50%) имела место при $R^{Ar}=4\text{-Cl}$. Соединения с донорными группами и с *орто*-заместителями были получены с высокими выходами (<90%), акцепторные заместители на борной кислоте немного снижали выход продуктов (70–80%). Авторы отметили, что кислоты, содержащие карбонильные группы, не вступали в данную реакцию, однако при замене лиганда с пиридина на 2,2'-бипиридин нужные продукты образовывались с высокими выходами (80%). Взаимодействие диарил- и диалкилфосфиноксидов с фенилборной кислотой показало, что заместители на атоме фосфора слабо влияли на выход продуктов (83–99%).

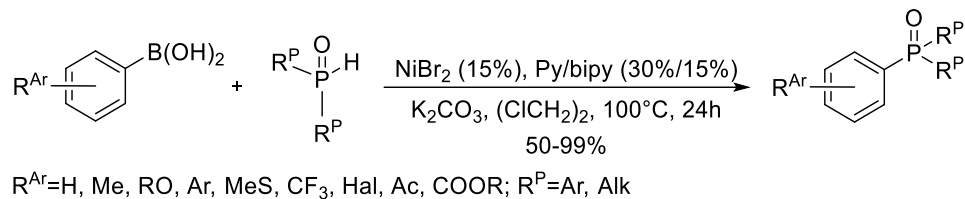


Схема 44

В литературе описан довольно интересный пример образования третичных фосфиноксидов, которому предшествует каталитический разрыв C–S связи [142]. В качестве исходных соединений могут выступать различные арилсульфиды, арилсульфоксиды и арилсульфоны (Схема 45). Используется очень низкая загрузка катализатора (1.25%), причем авторы приводят один пример кросс-сочетания теоанизола с Ph_2POH в присутствии 0.1% (!) катализатора, в результате которого продукт образовывался с выходом 92%, что всего на 2% ниже, чем при стандартной загрузке. При взаимодействии арилсульфидов, содержащих донорные заместители, с Ph_2POH целевые фосфиноксиды образовывались с выходами 65–98%, в то время как наличие акцепторных заместителей понижало выход до 30–60%. В работе использовались также гетероциклические сульфиды, например, 2-(метилтио)пиридин привел к соответствующему фосфиноксиду с выходом 70%. Наличие донорных или акцепторных групп в арилсульфонах практически не влияло на выход реакции (80–95%), однако такие заместители как алкены, тиофен или пиримидин в 4-ом положении кольца снижали выход (50–70%). Кроме диарилфосфиноксидов в работе исследовались также и диалкилфосфиноксиды, однако они были менее активными в условиях данной реакции (50–60%). Интересно отметить, что диалкилфосфиноксиды вступали в реакцию с фенилметилсульфоном даже в отсутствие катализатора (60–96%), а в случае наличия в сульфоне акцепторных групп то же поведение наблюдается для менее нуклеофильного дифенилфосфиноксида (97%). Кроме того, было показано, что заместитель R^S практически не оказывает влияния на результат кросс-сочетания.

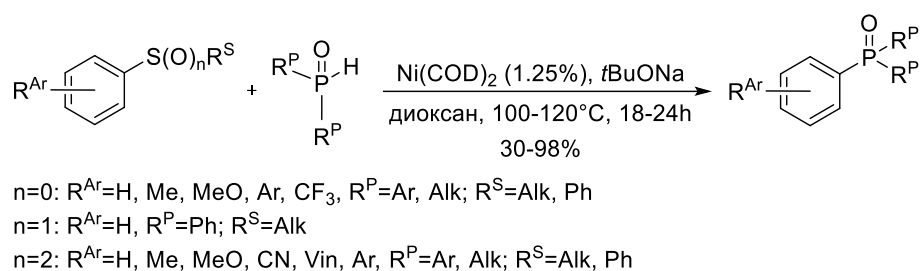


Схема 45

Помимо реакций кросс-сочетания, протекающих через активацию связей углерод–гетероатом, в литературе описаны примеры родственных превращений, включающих в себя разрыв связи углерод–углерод. Например, в качестве электрофила можно использовать арилцианиды [143]. Структуры изученных субстратов и условия реакции представлены ниже (Схема 46). Сразу можно отметить значительное влияние стерических факторов на результат реакции: при $\text{R}^{\text{Ar}}=2\text{-Me}$ продукт образовывался с выходом только 13%, а при $\text{R}^{\text{Ar}}=3\text{-Me}$ или 4-Me – 85 и 89%, соответственно. Реакция также чувствительна к электронным эффектам заместителей: EDG понижают выход по сравнению с незамещенным арилцианидом ($\text{R}^{\text{Ar}}=\text{H}$, 90%, $\text{R}^{\text{Ar}}=\text{NMe}_2$, 76%, $\text{R}^{\text{Ar}}=\text{OMe}$, 68%), третичный фосфиноксид с акцепторным заместителем ($\text{R}^{\text{Ar}}=\text{CF}_3$) в условиях данной реакции вовсе не удалось получить (другие акцепторные заместители авторы не тестировали). В работе также варьировались вторичные фосфиноксиды, причем выход реакции возрастал от диалкилфосфиноксидов ($\approx 30\%$) через алкиларилфосфиноксиды ($\approx 80\%$) к диарилфосфиноксидам ($\approx 90\%$).

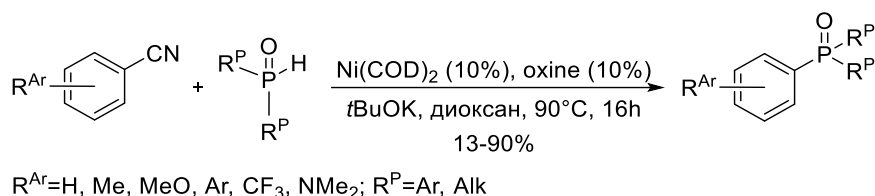


Схема 46

Еще одним примером образования связи C–P с разрывом связи C–C может служить реакция между Ph_2POH и коричными кислотами [144]. Из приведенных данных (Схема 47) можно сделать вывод, что электронные эффекты заместителей практически не оказывали влияния на выход реакции.

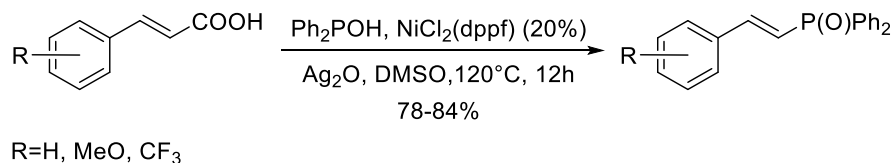


Схема 47

Кроме реакции кросс-сочетания с карбоновыми кислотами, Ni-катализ позволяет провести успешное фосфорилирование сложных эфиров [145]. Протекание реакции в отсутствии основания является особенностью данного метода (Схема 48), так как это нетипично для реакций с участием вторичных фосфиноксидов. Авторы делают акцент на необходимости использовать определенный фосфиновый лиганд – dcypt, так как многие другие испробованные лиганды в данной реакции неактивны. Кроме бензоидных ароматических соединений использовались также пиридины, хинолины, тиофены и фураны различного строения. Большинство третичных фосфиноксидов было получено с выходами 40–60%, но некоторые вещества, например, 3-пиридил, 4-пиридил, 1-нафтил фосфиноксиды удалось синтезировать с более высокими выходами (69–82%). 2-Пиридилдифенилфосфиноксид и *орто*-замещенные соединения в условиях данной реакции образуются очень плохо (авторы указали этот факт, но не привели примеры выходов). Влияние донорных заместителей не изучено, приведены примеры соединений только с акцепторными группами (45–55%). Отметим, что метиловые эфиры (R=COOMe) не вступают в данную реакцию.

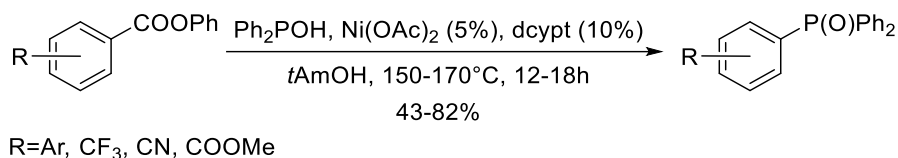


Схема 48

В 2019 году появилась работа [146], посвященная образованию третичных фосфиноксидов с использованием четвертичных аммонийных солей в качестве электрофилов, то есть через промежуточную активацию связи углерод–азот. В работе была синтезирована библиотека нафтил- и бензилфосфиноксидов (Схема 49). Варьирование заместителей проводилось как в арене, так и в бензильном реагенте: в первом случае оказалось, что EDG снижают выход, в то время как остальные заместители позволяют получить целевой продукт с выходами 80–99%; во втором случае выход фосфиноксида только с амидным заместителем оказался выше 80%. Было изучено и влияние заместителей в фосфиноксидном партнере: самый низкий выход (11%) был получен для диалкифосфиноксида; для диарилфосфиноксидов было найдено, что наличие EWG сильно снижало выход (R^P=4-CF₃Ph, 38%; R^P=4-FPh, 70%), в то время как при R^P=4-MeOPh выход составлял 85%. Отметим, что в данной работе изучалось также влияние противоионов, но никакой закономерности выявлено не было (49–67% для модельной системы).

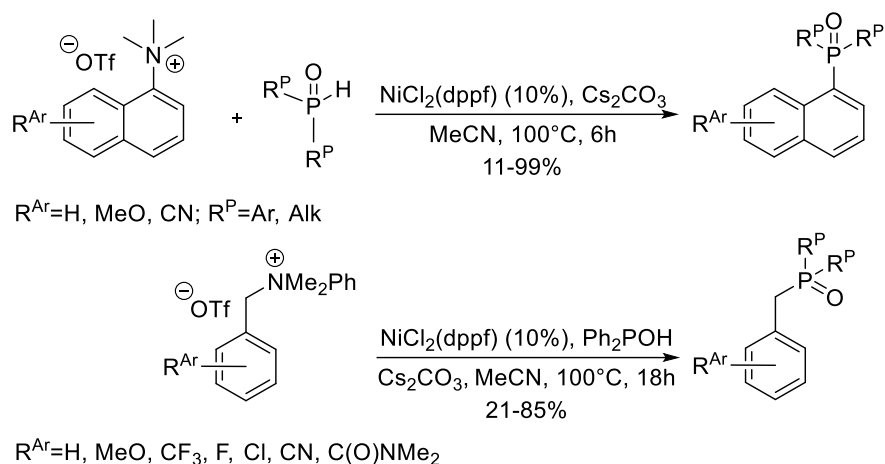


Схема 49

В последние годы широкое развитие получило направление, связанное с проведением известных превращений в условиях фотокатализа. Не стало исключением и образование С–Р связи. Взаимодействие диарилфосфиноксидов и арилиодидов с использованием биметаллической каталитической системы Ru-Ni описано в работе [147]. Каталитический цикл начинается с фотовозбуждения комплекса Ru(II), который далее окисляет фосфиноксид до радикала (переходя в Ru(I)). Никелевый комплекс внедряется по связи С–I, затем к нему присоединяется фосфорсодержащий радикал с образованием Ni(III). После восстановительного элиминирования частица Ni(I) окисляет комплекс Ru(I) до Ru(II), таким образом регенерируя как фотокатализатор, так и Ni(0). Помимо необходимости двойного катализа, данная реакция отличается от вышеописанных тем, что не требует нагревания и успешно проходит при комнатной температуре. Варьирование структуры в данном случае проводилось как для арилиодида (другие галоарены не вступали в данную реакцию), так и для вторичного фосфиноксида (Схема 50). При реакции замещенных арилиодидов (донорные и акцепторные группы в *мета* и *пара*-положениях) с Ph₂POH третичные фосфиноксиды образовывались с выходами 80–90%, что говорит о слабом влиянии электронных эффектов заместителей на выход реакции. Кроме диарилфосфиноксидов также изучалось поведение Су₂РОН и было найдено, что он неактивен в данных условиях.

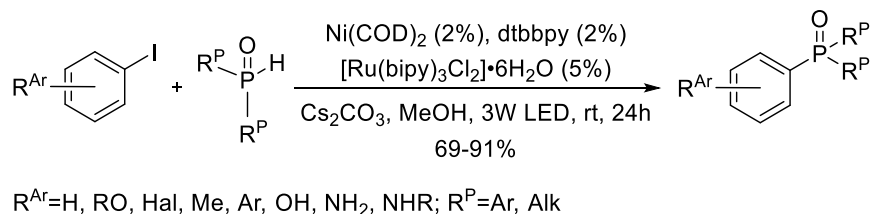


Схема 50

Фотокаталитический вариант существует и для С–Р кросс-сочетания, протекающего через разрыв связи углерод–кислород [148]. Авторам удалось провести взаимодействие

сульфоновых эфиров с Ph₂POH (Схема 51) в условиях, схожих с описанными ранее [147]. Независимо от природы группы R (тозилат, мезилат, сульфонамид) продукты образовывались с высокими выходами (87–97%).

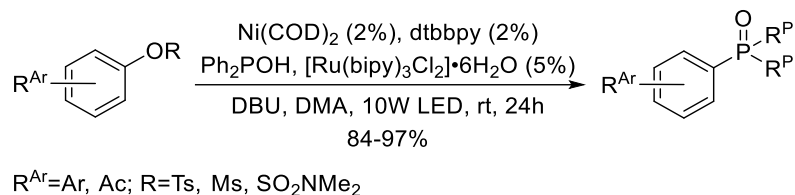
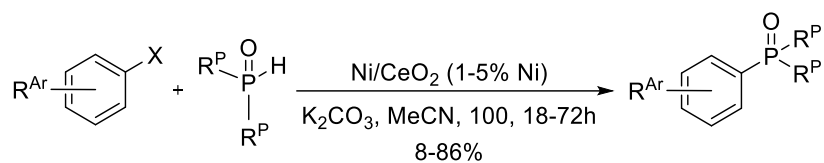


Схема 51

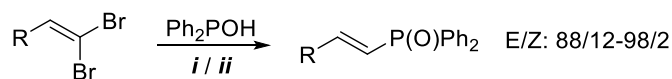
Существуют примеры образования третичных фосфиноксидов, в которых катализатором являются наночастицы никеля, нанесенные на подложку CeO₂. Такой катализатор [149] использовали (в количестве 1–5% чистого никеля по отношению к субстратам) для реакции между вторичными фосфиноксидами и ароматическими бромидами и иодидами (Схема 52), с хлоридами данная реакция не протекает. Донорные и объемные заместители в арилбромиде значительно снижали выход целевого вещества (EWG≈50–60%, EDG<10%; R^{Ar}=2-Me, <10%). Эксперименты показали, что для получения третичного фосфиноксида с донорными группами лучше использовать арилиодиды (выход 30–40%). Для дибромидов кросс-сочетание протекает по одному атому брома, вместо второго кросс-сочетания происходило дегалогенирование. Отметим, что арилбромиды, содержащие альдегидную группу в своей структуре, дают смесь двух продуктов, один из которых – ожидаемый третичный фосфиноксид, а другой – фосфиновый эфир, причем выход последнего намного выше. Образование фосфинового эфира может быть объяснено двухстадийным превращением, включающем нуклеофильное присоединение вторичного фосфиноксида по карбонильному углероду и последующей перегруппировке [1,2]-Брука промежуточно образующегося соединения в присутствии основания. Авторы данной работы также варьировали заместители во вторичных фосфиноксидах: реакция с Ph₂POH приводила к третичному фосфиноксиду с выходом 80%, слабые донорные группы способствовали понижению выхода (40–50%), а при R^P=4-MeOPh выход падал вплоть до 8%. Менее активными в данной реакции оказались алкиларилфосфиноксиды (25%); диалкилфосфиноксиды обеспечивали образование продукта только в следовых количествах.



$\text{X}=\text{Br}, \text{I}; \text{R}^{\text{Ar}}=\text{H}, \text{RO}, \text{Ar}, \text{Alk}, \text{Ac}, \text{CHO}, \text{CF}_3; \text{R}^{\text{P}}=\text{Ar}, \text{Alk}$

Схема 52

В завершение обсуждения никель-катализируемых реакций приведем пример кросс-сочетания между геминальными винильными дибромидами и дифенилфосфиноксидом [150,151], приводящего к *E*-алкенам, несущим одну фосфиноксидную группу (Схема 53, А и В, соответственно). Данная реакция требует ровно двух эквивалентов фосфиноксида, так как первый расходуется на дегалогенирование в *цис*-положении к заместителю. В случае использования трех эквивалентов фосфиноксида протекало его присоединение по Михаэлю к продукту кросс-сочетания [150]. Следует отметить, что наиболее низкие выходы наблюдались при $\text{R}=\text{Alk}$; при $\text{R}=\text{Ar}$ выходы продуктов слабо зависят от заместителей в ароматической системе. Интересно, что при $\text{R}=4\text{-HalPh}$ кросс-сочетание протекало строго по *гем*-дигалогенидному фрагменту.



	R	Условия	Выход, %
A	Alk, Ar	i: NiBr ₂ (10%), bipy (20%), Mg, K ₃ PO ₄ , THF, 70°C, 3h	66-90
B	Alk, Ar	ii: NiCl ₂ (10%), bipy (20%), Zn, K ₃ PO ₄ , DMF, 80°C, 20h	56-77

Схема 53

3.5.4. Pd-катализируемое сочетание между вторичными фосфиноксидами и органическими электрофилами

В одной из самых ранних работ по данной тематике кросс-сочетание проводили между арилбромидами и арилалкилфосфиноксидами [152]. Реакцию проводили, в основном, без растворителя, а в случае твердых ArBr использовали толуол. В зависимости от структуры исходного арилбромида выходы продуктов сильно менялись (Схема 54), кроме того в некоторых случаях приходилось увеличивать время реакции (от 1 до 48 ч). Наименьшие выходы наблюдались у продуктов с донорными группами в *пара*-положении (EDG – 40–50%, EWG – 80%), а также при наличии *орто*-заместителей (30%), что говорит о чувствительности метода к стерическому фактору. Структуры трех исследуемых в данных условиях реакции вторичных фосфиноксидов незначительно отличались друг от

друга ($R^P=nBu$, $nHex$, Bn), поэтому выходы кросс-сочетаний с их использованием были близки. Этой же научной группой была изучена применимость данных условий для аналогичной реакции (Схема 54) с алкенилбромидом [153]. При их реакции с Ph_2POH и $PhBnPOH$ все целевые алкенилфосфиноксиды были получены с выходом 64–85%, из которых чуть более низкие выходы соответствовали алкенилбромидом с $R=Z-Me$, что, скорее всего, является результатом стерического фактора.

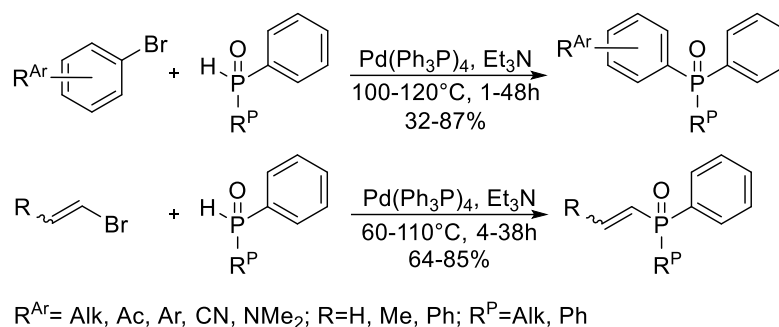


Схема 54

Несколько позже было изучено получение третичных фосфиноксидов из 2,2'-дитрифлатов бинафтола [154], причем была показана возможность селективного проведения одного кросс-сочетания с сохранением второй трифлатной группы ($R=OTf$). Отметим, что условия реакции оказались подходящими для селективного монофосфорилирования и других бинафтольных и бифенольных систем (Схема 55), что представлено в работах, посвященных схожим соединениям [155-158].

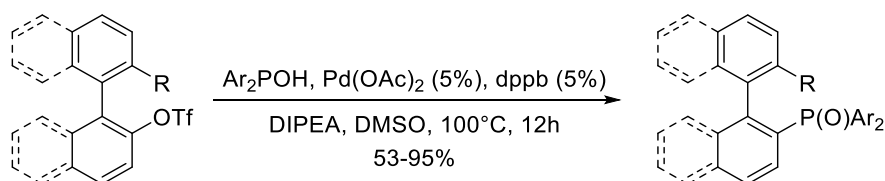


Схема 55

Возможность проводить реакцию кросс-сочетания в условиях палладиевого катализа не только на бромидов и трифлатах, но и на иодидах, была показана в работе [159]. В качестве вторичного фосфиноксида использовали энантиомерно чистый дифенилфосфолан оксид (Схема 56). Выход для трифлатов оказался немного хуже (порядка 50%), чем для бромидов и иодидов (60–80%). EDG в арилиодидах не влияли на выход реакции, а исследование EWG не проводилось.

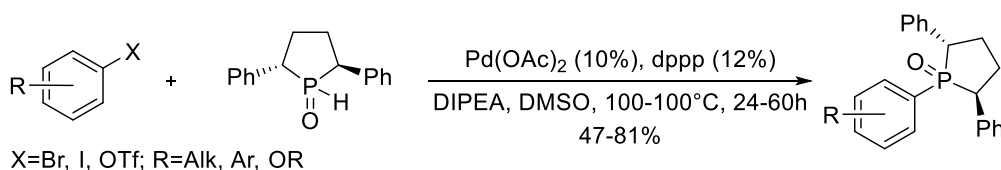


Схема 56

Авторы статьи [160] улучшили метод получения третичных фосфиноксидов реакцией арилиодидов со вторичными фосфиноксидами. Использование XantPhos позволило провести кросс-сочетание при комнатной температуре за 2 ч в присутствии всего лишь 0.5% Pd_2dba_3 (Схема 57). Изучение влияния заместителей проводилось и для арилиодидов, и для фосфиноксидов: наименьшие выходы наблюдались для фосфиноксидов со вторичными и третичными алифатическими группами на атоме фосфора (64–72%), а также при $\text{R}^{\text{Ar}}=3,4\text{-(OR)}_2$, $\text{R}^{\text{Ar}}=4\text{-COOH}$ и $\text{R}^{\text{Ar}}=4\text{-CHO}$ (55–70%); все остальные соединения были получены с выходами более 80%. Стерическое влияние заместителей изучено не было, но стоит отметить, что кроме производных бензола в данных условиях были введены в реакцию также и разные гетероциклические соединения – тиофен, пиридин и фуран: к примеру, третичный фосфиноксид из 3-иодпиридина был получен с выходом 89%.

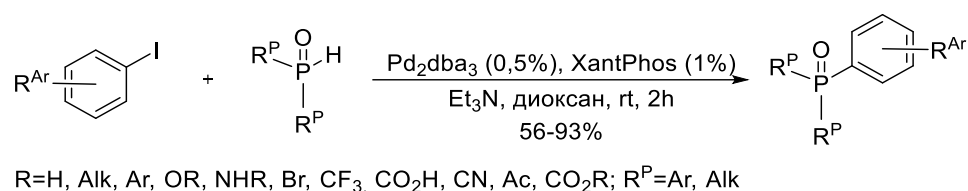


Схема 57

Первый пример Pd-катализируемого кросс-сочетания арилхлоридов и Ph_2POH был представлен в 2013 году авторами работы [161]. В качестве электрофильных компонентов в данной реакции были использованы хлорбензол и его производные с акцепторными группами в *para*-положении (Схема 58). Отметим, что при отсутствии акцепторных групп реакция протекала очень медленно (для получения Ph_3PO из PhCl с выходом 80% последний нужно было использовать в трехкратном избытке по отношению к Ph_2POH , в то время как при наличии EWG реакция протекала гораздо лучше (93–96%). Поведение арилхлоридов с EDG изучено не было, но полученные данные позволяют предположить, что такие попытки не привели бы к получению целевых соединений.

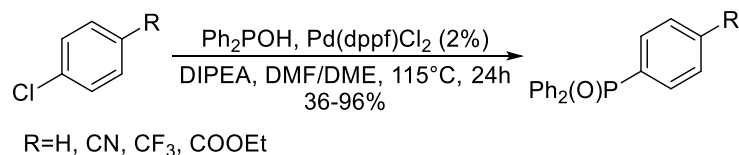


Схема 58

Получение третичных фосфиноксидов в воде с использованием палладацикла описано в работе [162]. Арилиодиды, арилбромиды и хлорбензол были введены в реакцию с Ph_2POH в условиях, представленных ниже (Схема 59). Ph_3PO из хлорбензола был получен с выходом 35% (только при условии замены трифенилфосфина в палладацикле на XPhos), а из иод- и бромбензола с выходами 97% и 99%, соответственно.

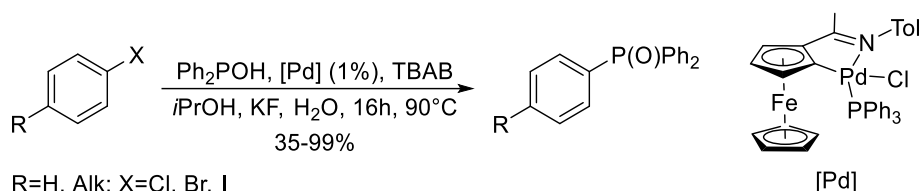


Схема 59

Водорастворимые третичные фосфиноксиды (Схема 60) могут быть получены с помощью безлигандной Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между галогенбензойными кислотами и Ph_2POH при микроволновом излучении [163]. В работе представлены примеры реакций, в основном, на арилбромиде (40–85%) и арилиодидах (50–80%), так как использование 4-хлорбензойной кислоты привело к образованию соответствующего продукта с выходом только 18%. В одних и тех же условиях кросс-сочетание бромидов проходило немного лучше, чем иодидов, что скорее всего связано с большей склонностью последних к дегалогенированию. Наличие заместителей (Me, NH_2 , OMe) в *орто*-положении к галогену снижало выход продуктов (40–60%), кроме того продукт не образовывался совсем, если *орто*-заместителем оказывалась COOH группа. Фосфорилирование в условиях микроволнового облучения известно также в условиях $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_3\text{N}$ [164-166].

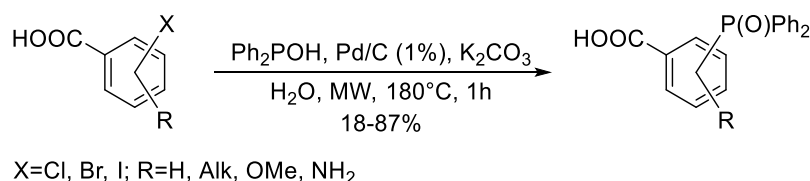


Схема 60

В Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания со вторичными фосфиноксидами в качестве уходящей группы могут выступать не только галогены, но и, например, молекула N_2 (генерируемая при разложении соли арендиазония) [167]. Можно отметить, что электронные эффекты групп, а также их расположение в кольце довольно сильно влияли на выход реакции, так как соединения с донорными группами образовывались с выходом 75–90%, а акцепторные заместители снижали выход до 50–60%. В случае $\text{R}=4\text{-Cl}$ и $\text{R}=2\text{-Cl}$ (Схема 61) выход соответствующих продуктов был 50% и 12%, что может быть связано со стерическим фактором и с тем, что связь C-Cl также могла реагировать в данных условиях. Продукт не образовывался вовсе, если $\text{R}=2\text{-Me}$ (что еще раз подтверждает чувствительность реакции к стерическим факторам).

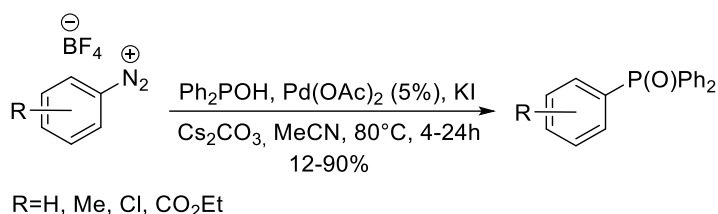


Схема 61

Арилборные кислоты (Схема 62) также являются подходящими реагентами для получения третичных фосфиноксидов [168]. Интересно отметить, что данная реакция кросс-сочетания оказалась нечувствительна к кислороду, но чувствительна к следам воды. Фенилборные кислоты, исследованные в данной работе, содержали донорные и акцепторные заместители в 3-м и 4-м положениях кольца. При R^{Ar}=4-Cl, 4-CHO, 4-Vin выходы продуктов были наименьшими, 48%, 61% и 60%, соответственно. При R^{Ar}=4-MeS реакция приводила к соответствующему фосфиноксиду с выходом 90%, что демонстрирует высокую эффективность катализатора в присутствии серосодержащих соединений. Использование 3-пиридилбороновой кислоты привело к получению соответствующего фосфиноксида с выходом 88%.

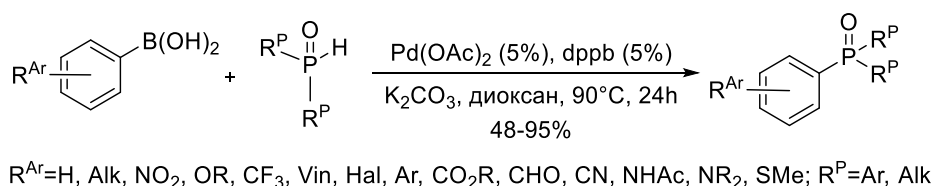


Схема 62

Была предпринята попытка синтеза третичных фосфиноксидов через активацию связи C–Si в ArSi(OEt)₃ в условиях Pd-катализа (катализатор – Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5%), добавки – Ag₂CO₃, KF, растворитель – ДМФА, 80°C, 12 ч), однако она не увенчалась успехом [169].

Необычный пример образования третичных фосфиноксидов описан в работе [170], где в качестве электрофила использовали триарилвисмут (Схема 63); данная работа является первым примером образования связи C–P при активации связи C–Bi. При реакции триарилвисмута с донорными заместителями (R^{Ar}=2-Me, 4-OMe) с Ph₂POH продукты образовывались с более низкими выходами (60–67%), чем при наличии EWG (R^{Ar}=4-F, 4-Cl, 4-CF₃, 80–88%). Кроме диарилфосфиноксидов в данной реакции исследовался также и арилалкилфосфиноксид, однако он вступал в реакцию не так активно.

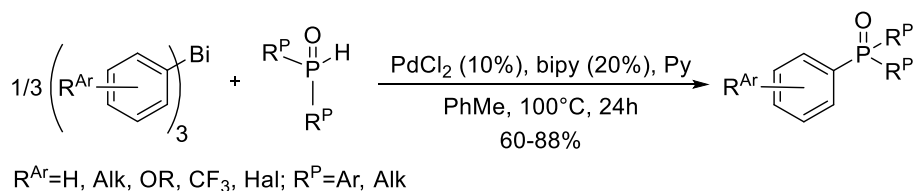


Схема 63

Недавно была опубликована работа [171], в которой в условиях Pd-катализа образовывалась связь С–Р после активации связи С–С. В качестве исходных соединений выступали ароилгидразиды, которые вводили в реакцию с фосфиноксидами в довольно необычных условиях для кросс-сочетания (Схема 64). Ароилгидразиды с двумя донорными заместителями в фенильном кольце ($R^{Ar}=3,4-(OR)_2$, $3,5-(OR)_2$) приводили к продуктам с высоким выходом – 88%, с одним донорным заместителем ($R^{Ar}=4-Alk$, $4-OR$) – 67–75%, наличие акцепторных групп ($R^{Ar}=4-Hal$, $4-CF_3$) снижало выход продуктов до 50%. Наличие акцепторных ($R^P=4-CF_3$, $4-F$, $4-Cl$) заместителей на вторичных фосфиноксидах, наоборот, повышало выход продуктов 64–87% (в случае EDG – 56%). Стоит отметить, что реакция не протекала при $R^{Ar}=CHO$, $COOH$, $CONH_2$, а также в случае наличия N-заместителей в ароилгидразидах.

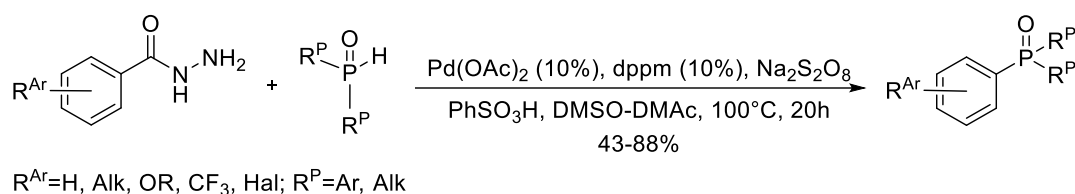


Схема 64

В литературе также изучалось Pd-катализируемое кросс-сочетание вторичных фосфиноксидов и гетероциклических галогенидов. В результате реакции между Ph_2POH и 2,6-дихлорпиразином ($Pd(dppf)Cl_2$ (2%), DBU, CH_3CN , $81^\circ C$, 3 ч) авторам работы [172] удалось получить бис(дифенилфосфиноксидное) производное данного гетероцикла с выходом 95%. Кросс-сочетание вторичных фосфиноксидов и 5-бром- и 5-иодпиразолов (Схема 65) также было изучено [173], причем иод-пиразолы активнее вступали во взаимодействие, образуя продукты с более высокими выходами. Количество катализатора также довольно сильно влияло на выход реакции, например, при использовании $[Pd]/XantPhos$ в соотношении 2.5%/5% целевой третичный фосфиноксид образовывался с выходом 32%, а при увеличении количества катализатора в 4 раза, выход возрастал до 75%. Взаимодействие между 5-галопиразолом и tBu_2POH провести так и не удалось, несмотря на увеличенное количество каталитической системы ($[Pd]/XantPhos$ – 10%/20%) и на повышение температуры до $100^\circ C$.

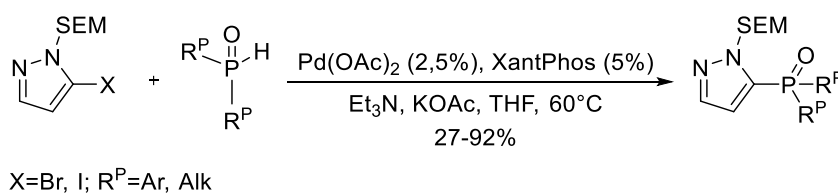


Схема 65

3.5.5. Синтез третичных фосфиноксидов, основанный на C–H активации

C–H активация – перспективный синтетический метод, в котором уходящей группой на одном из веществ является атом водорода. Серия дибензофосфолоксидов была получена [174] именно таким образом (Схема 66). Исходными соединениями были вторичные фосфиноксиды с бифенильной группой, в которой атом фосфора находился в положении 2 одного из колец, а в положении 2' происходила активация связи C–H. Фосфиноксиды с донорными группами ($R=MeO$) позволили получить продукты с высокими выходами (<90%). Повышенная температура (110°C) и увеличенное время реакции (24 ч) были необходимы для образования дибензофосфолоксидов с акцепторными группами, которые тем не менее были получены с высокими выходами ($R=4-Cl$, 90%; $R=4-CF_3$, 86%). Фосфиноксиды с $R=3-Me$ образовывали смесь двух региоизомеров, но образование C–P связи происходило региоселективно в 1-ое положение нафтильной ($R=3',4'$ -бензо) группы (92%). Если на атоме фосфора находился алкильный заместитель, реакция также приводила к высоким выходам продуктов ($R^P=iPr$, 94%; $R^P=tBu$, 95%).

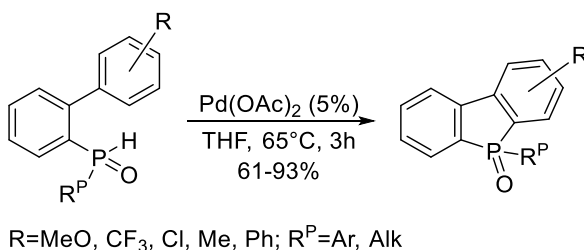


Схема 66

Третичные фосфиноксиды могут быть получены в результате Pd-катализируемой C–H активации в 2-фенилпиридине при его реакции с Ar_2POH [175]. Различные вторичные фосфиноксиды с донорными и акцепторными заместителями приводили к образованию третичных фосфиноксидов с умеренными выходами. Авторами использовался бензохинон (BQ), который облегчал восстановительное элиминирование (Схема 67).

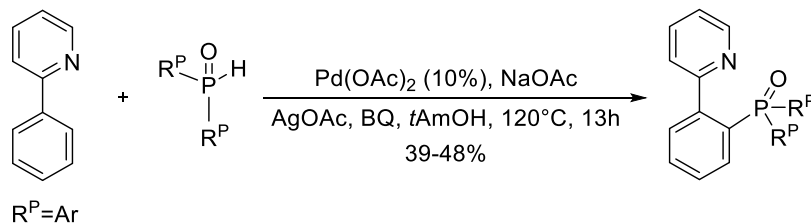


Схема 67

Интересный пример sp^3 -C–H активации с использованием Au-катализа представлен в работе [176]. Метод дает возможность получить фосфиноксидсодержащие N-арилтетрагидроизохинолины в достаточно мягких условиях с выходами 68–94% (Схема

68), причем электронные эффекты заместителя R^{Ar} практически не оказывали влияния на результат кросс-сочетания.

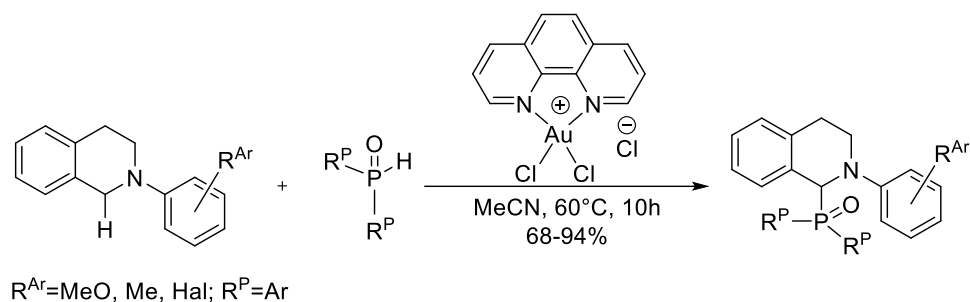


Схема 68

Первый пример Cu-катализируемого окислительного кросс-сочетания алкенов с Ph_2POH описан в работе [177]. Авторы отмечают, что именно такой катализатор, как $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволял получить целевые фосфиноксиды, а в случае использования других галогенидов как одновалентной, так и двухвалентной меди помимо целевого вещества также образовывался фосфиноксид с одинарной связью. При использовании симметричных исходных алкенов соответствующие ароматические алкенилфосфиноксиды были получены с выходами 71–84%, при этом электронные эффекты заместителей на выход не влияли (Схема 69). Если этиленовый фрагмент содержал различные ароматические группы (несимметричные алкены), то выходы продуктов лежали в диапазоне 60–87%, причем в некоторых случаях образовывалась смесь алкенов *Z*- или *E*-конфигурации. Стоит отметить, что стирол не вступал в данную реакцию.

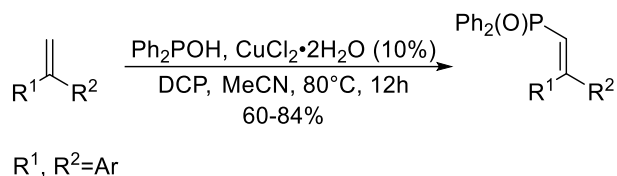


Схема 69

Значительное внимание в литературе уделено введению фосфиноксидной группы через C–H активацию в тиазолы и бензотиазолы [178-180]. В одной из работ [178] было найдено, что заместители в гетероарене (Схема 70, А) не оказывают значительного влияния на выход реакции (69–90%) При взаимодействии 4,5-диметилтиазола и Ph_2POH продукт образовывался с выходом 72%, но при использовании незамещенного тиазола выход соответствующего фосфиноксида снижался до 23%, что может быть связано с образованием других региоизомеров. Структура исходного вторичного фосфиноксида также варьировалась: диалкилфосфиноксиды хорошо вступали в данную реакцию, а галоарильные группы на фосфоре снижали выход в значительной степени ($R^P = 4\text{-BrPh}$, 23%). Этой же научной группе удалось модифицировать условия (Схема 70, В) данного

превращения [179], заменив нитрат серебра на более доступный на $K_2S_2O_8$. В целом, если сравнивать одни и те же по структуре продукты, то их выходы при использовании $AgNO_3$ оказывались немного выше. Однако, метод на основе $K_2S_2O_8$, в отличие от вышеописанного, дает возможность фосфорилировать другие гетероциклические соединения, такие как бензотиофен (83% при реакции с Ph_2POH), 2-метилтиофен (54%), бензофуран (24%). Третичные фосфиноксиды из тиазолов и бензотиазолов могут быть получены в условиях фотокатализа [180] при отсутствии металлических катализаторов и окислителей (Схема 70, С). В качестве катализатора использовался органический краситель Эозин Б. Бензотиазолы с электронодонорными группами приводили к продуктам с выходами 54–73%, акцепторные заместители заметно его увеличили до 83–94% (кроме NO_2 -группы, для которой был получен выход 54%). 4,5-Диметилтиазол в условиях данной реакции не вступал во взаимодействие с Ph_2POH . Различные Ar_2POH и Alk_2POH также были исследованы в данной работе, и было найдено, что *пара*-заместители в фенильном кольце вторичного фосфиноксида приводили к продуктам с выходом 54–96%, *мета* – 44–75%, *орто* – 35%. В случае диарилфосфиноксида с двумя *орто*-группами в фенильном кольце, а также для диалкилфосфиноксидов реакция не протекала вовсе.

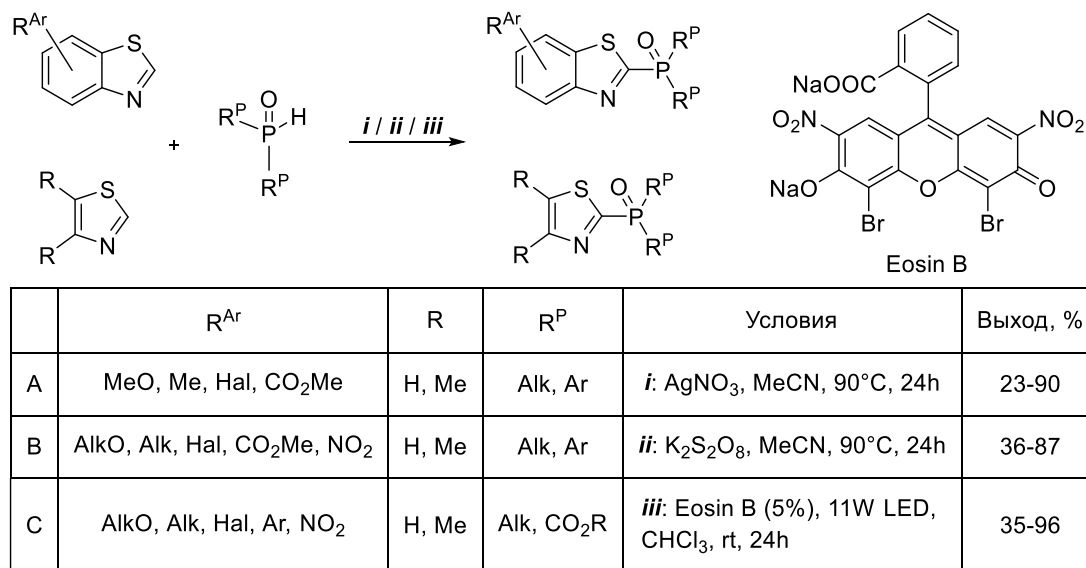


Схема 70

Медь-катализируемая реакция C-H активации была успешно использована для получения фосфорилированных индолов [181], причем формальным побочным продуктом являлся только H_2 (Схема 71). Стоит отметить, что данная реакция не требовала наличия основания и протекала в достаточно мягких условиях. Структуры индолов широко варьировались: при $R^2=H$ или Me, третичный фосфиноксид в процессе реакции не образовывался; при $R^1=Ac$ наблюдался наименьший выход в серии (18%), что может быть объяснено важностью электронной плотности кольца для успеха реакции.

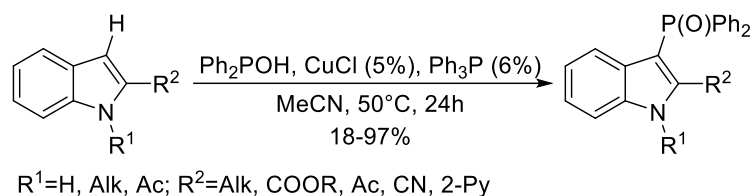


Схема 71

3.6. Прочие методы

Кросс-сочетание моноацеталей хинона со вторичными фосфиноксидами в присутствии Ph_3P в качестве добавки приводит к образованию *орто*-фосфиноилфенолов [182]. Кроме того, моноацетали хинона можно получать *in situ* из более коммерчески доступных реагентов – фенолов. В процессе изучения реакции варьировали структуру моноацетала хинона, вводя различные заместители в C(α)-положение (Схема 72). В этом случае все целевые фосфиноксиды были получены с выходами 60–97%: реакция толерантна к стерически затрудненным группам (*t*Bu – 70%) и к присутствию галогенов (60–90%). При наличии донорных заместителей в C(β)-положении выходы продуктов были также довольно высокими – 80–90%, однако β -галогениды приводили к образованию двух региоизомеров. Реакция была также распространена на моноацетали 1,4-нафтохинона (78–86%). В структуре Ar_2POH варьировались как донорные, так и акцепторные заместители, а также алкильные группы в *орто*-положении, были изучены ArAlkPOH и Alk_2POH , однако выходы всех продуктов были близки (70–98%). Стоит отметить, что данное превращение также можно проводить с использованием $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ [183].

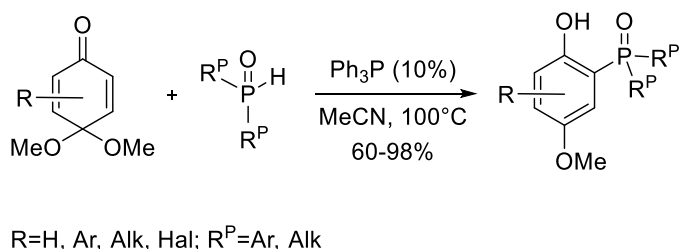


Схема 72

Образование $\text{sp}^3\text{-C-P}$ связи происходит при реакции спиртов со вторичными фосфиноксидами в присутствии tBuONa [184]. Механизм реакции не установлен, но авторы предполагали образование алкена как промежуточного соединения, к которому далее присоединяется фосфиноксид (фосфо-Михаэль). Исходными соединениями (Схема 73) выступали первичные феноливые спирты с донорными и акцепторными заместителями в фенольном кольце (59–89%), полициклические и гетероциклические субстраты (65–91%), вторичные спирты (32–71%), а также линейные алифатические спирты, которые наименее

активно вступали в реакцию (35–38%). Варьирование структуры вторичного фосфиноксида практически не сказалось на выходе продуктов (60–76%).

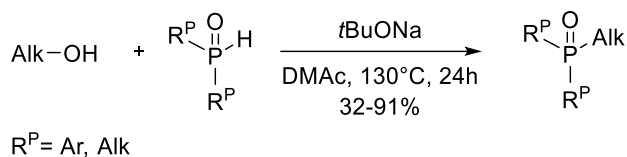


Схема 73

В работе [185] описано Ag-катализируемое образование фенантридинов с фосфиноксидными группами из 2-изоцианобиариллов и Ph_2POH (Схема 74). Реакция включает в себя присоединение фосфорного радикала к исходному изоцианиду и последующую циклизацию. Реакция Ph_2POH с изонитрилами, содержащими донорные и акцепторные заместители в 4-ом положении, привела к продуктам с выходами 62–80%. *Орто*-замещенные системы давали фосфиноксиды с чуть более низкими выходами – 56–58%. Для изучения региоселективности данной реакции в качестве исходных соединений также использовали *мета*-замещенные изоцианобиариллы, которые были превращены в соответствующие фосфиноксиды с хорошей региоселективностью (выход – 40–70%). В данной работе дополнительно исследовались исходные соединения с пиридиновым фрагментом, а также вещества, несущие различные заместители в ароматическом кольце, содержащем изонитрильную группу (50–75%). Позднее была опубликована статья, в которой условия изменили таким образом, что указанное выше превращение протекало успешно с использованием каталитических количеств AgOAc [186].

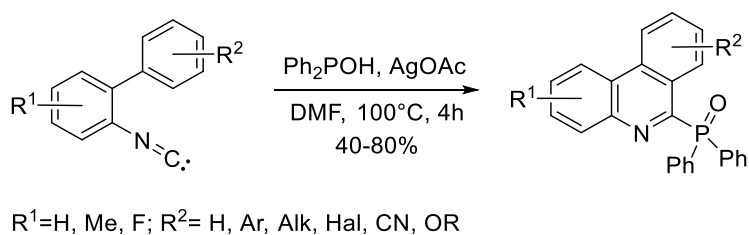


Схема 74

Интересный пример образования β -гидроксифосфиноксидов в результате взаимодействия алкенов и Ph_2POH в присутствии $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ представлен в работе [187]. Вероятно, реакция протекает через фосфорилирование алкена Р-радикалом; образующийся при этом новый радикал окисляется до катиона, который в свою очередь вступает во взаимодействие с нуклеофилом (Схема 75).

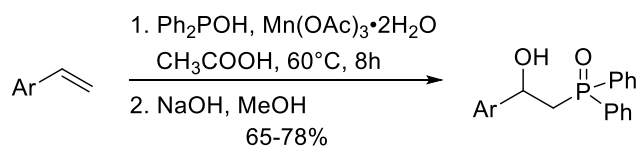


Схема 75

4. Обсуждение результатов

Для получения целевых соединений (Рисунок 2) с учетом их возможного практического применения требуется разработка новых, эффективных и универсальных условий синтеза фосфорилированных гетероциклов. Такой метод должен обладать следующими характеристиками: доступность исходных соединений, минимально возможное количество стадий, высокие и воспроизводимые выходы для различных субстратов, масштабируемость методик и т.д.

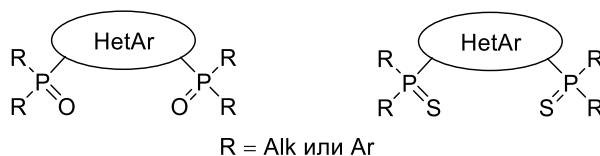


Рисунок 2. Общий вид исследуемых в работе третичных фосфиноксидов (слева) и третичных фосфинсульфидов (справа).

Ретросинтетический анализ целевого фосфиноксидного лиганда (Схема 76) показал, что разбиение может быть осуществлено тремя путями (с учетом симметрии молекул): по связям фосфор–углерод (1 и 2), а также по связи фосфор–кислород (3). Путь 3 незначительно упрощает структуру, так как при ретросинтетическом анализе фосфина необходимо снова проводить разбиение по связям фосфор–углерод, поэтому более перспективными выглядят пути 1 и 2. Каждый из них может привести либо к нуклеофильным (1b, 2b), либо к электрофильным (1a, 2a) атомам фосфора. В первом случае фосфорным реагентом окажется соответствующий вторичный фосфиноксид, а во втором – галогенангидрид фосфиновой кислоты; в качестве второго партнера реакции должны выступать органический галогенид или металлоорганическое производное, соответственно. Разбиение 1a предполагает взаимодействие между металлоорганическим нуклеофилом RM и фосфорным электрофилом $HetArP(O)(R)X$; с учетом того, что целевыми гетероциклами в нашей работе являются электронодефицитные ароматические соединения, такие как пиридин, 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин, $HetArP(O)(R)X$ содержит два типа электрофильных центров, что может привести к низкому выходу указанного выше превращения. Синтетический путь 2a является близким аналогом 1a, однако лишенным его основного недостатка – нескольких электрофильных центров; тем не менее, металлоорганическое производное $HetArM$ в случае электронодефицитных $HetAr$ будет достаточно сложным для получения, так как оно содержит сразу и нуклеофильный (карбанион), и электрофильный (гетероцикл) фрагменты. Разбиения 1b и 2b используют собственную нуклеофильность фосфиноксидного атома фосфора (или его аниона). В случае 1b электрофил RX должен иметь либо первичный алифатический заместитель (для

осуществления S_N2 процесса), либо ароматический с акцепторными группами (для реализации механизма S_NAr), а третичные алифатические или неактивированные ароматические RX не могут быть использованы вовсе, что накладывает ограничения на общность метода и возможность широкого варьирования структур целевых соединений. Для варианта 2b эта проблема не стоит, так как эффективное замещение галогена в $HetArX$ может осуществляться независимо от наличия или отсутствия электроноакцепторных групп.

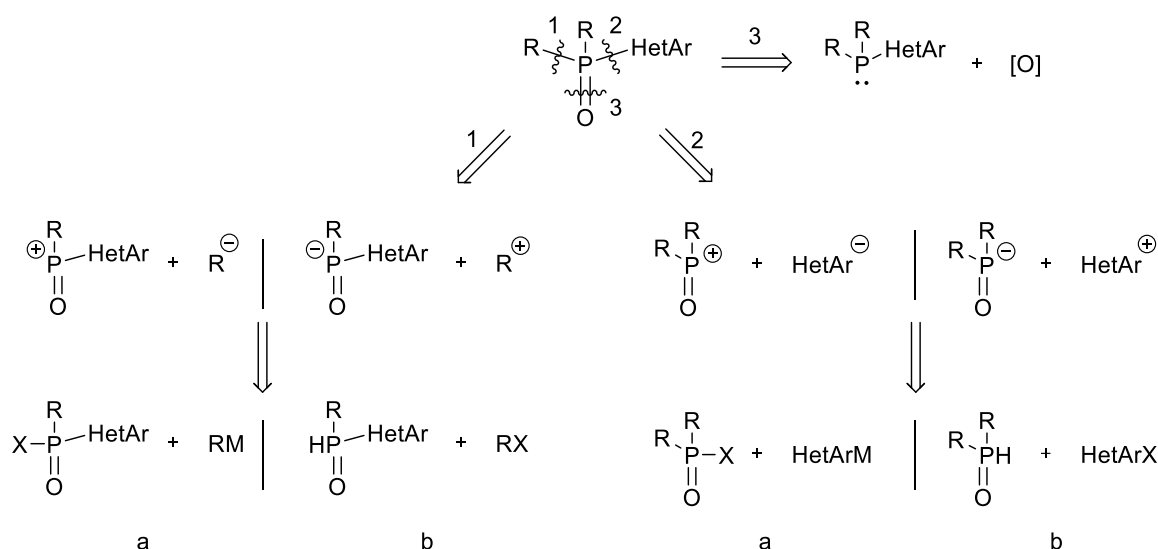


Схема 76

Таким образом, синтез третичных фосфиноксидов было решено проводить через реакцию кросс-сочетания между вторичными фосфиноксидами и гетероциклическими галогенидами (Схема 77). Данная реакция позволяет в одну стадию получить целевые соединения, кроме того, в зависимости от ее условий и структуры исходных соединений выходы могут достигать 90–99%.

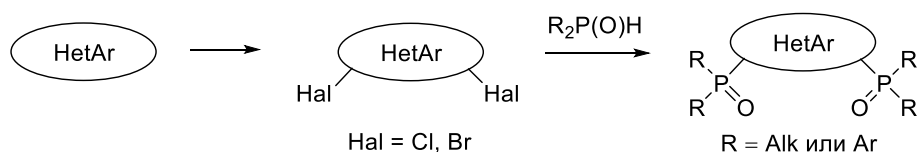


Схема 77

На Рисунок 3 приведены исследуемые в работе гетероциклические каркасы с указанием расположения фосфорсодержащих групп. Их можно разделить на две группы – с одним донорным атомом азота и с двумя, которые входят в состав пяти- или шестичленных ароматических гетероциклов. Из-за различной дентатности, геометрии и электронных свойств лигандов координационные соединения на их основе могут иметь разнообразное строение с варьирующимися в широких пределах длинами и энергиями связей металл–донорный атом.

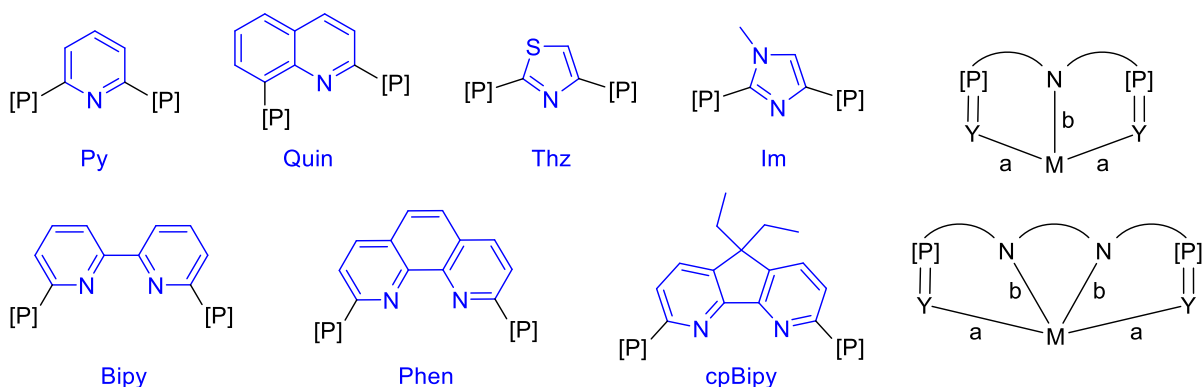
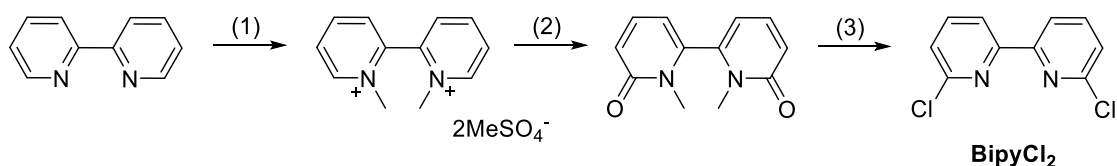


Рисунок 3. Общий вид целевых фосфорорганических соединений и комплексов металлов на их основе.

4.1. Синтез галогенсодержащих гетероциклических соединений

Во всех случаях, кроме **PyCl₂** и **ThzBr₂**, синтез целевых соединений начинался с необходимого гетероциклического дигалогенида. Первой частью синтетической работы было получение **BipyCl₂**, оптимальным методом синтеза которого является введение атомов галогена в незамещенный 2,2'-бипиридин. Стоит отметить, что простейший метод получения **BipyCl₂** через образование ди-*N*-оксида не подходит для его синтеза в граммовых количествах, так как на стадии хлорирования ди-*N*-оксида образуются изомерные дихлор-2,2'-бипиридины, из-за чего сильно снижается выход необходимого соединения, к тому же их отделение является весьма затруднительным процессом [188]. Мы решили прибегнуть к другому методу, включающему в себя 3 стадии (Схема 78). Первой стадией данного превращения является кватернизация атомов азота действием диметилсульфата с образованием соли 1,1'-диметил-2,2'-бипиридиния. Вторая стадия – ее окисление красной кровяной солью до 1,1'-диметил-[2,2'-бипиридин]-6,6'-диона и третья – хлорирование полученного соединения путем кипячения в POCl₃. С помощью этой методики целевой **BipyCl₂** удалось получить в мультigramмовых количествах с общим из трех стадий выходом 48% [189].



1) Me₂SO₄ (95%); 2) K₃FeCN₆, NaOH, H₂O (60%); 3) POCl₃, PCl₅ (84%)

Схема 78

Все литературные источники описывают получение **PhenCl₂** модификацией 1,10-фенантролина путем введения атомов хлора в *орто*-положения к атомам азота. Прежде

всего мы отказались от идеи синтезировать **PhenCl₂** через промежуточное образование *N,N'*-диоксида (по аналогии с **BipyCl₂**), так как его образование возможно только при взаимодействии 1,10-фенантролина с таким сильным и неудобным в работе окислителем, как HO⁺F [190].

Другой метод, заключающийся в последовательном образовании моно-*N*-оксида и последующем хлорировании, также не был нами использован, так как на стадии образования 9-хлор-1,10-фенантролин-1-оксида получались два изомерных продукта в соотношении 1 к 1, несмотря на ожидаемые различия в реакционной способности неэквивалентных атомов азота (Схема 79).

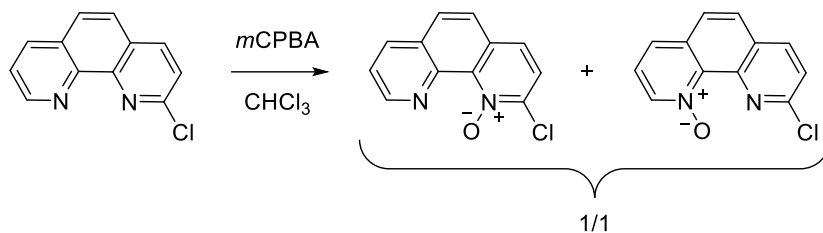


Схема 79

Следующий способ включал в себя получение **PhenCl₂** через 3-стадийное превращение [191-194], заключающееся в образовании четвертичной соли (продукт реакции 1,10-фенантролина с 1,3-дибромпропаном), ее окислении и хлорировании. Однако на стадии окисления при использовании $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в щелочной среде выход соответствующего дикетона составил примерно 10% (Схема 80), что связано с его высокой растворимостью в воде (для его выделения необходимо проводить длительную экстракцию хлороформом в приборе Сокслета). Использование других окислительных систем, например, таких как *t*BuOK/*t*BuOH [195] и EtONa/EtOH, привело к хорошим выходам целевого продукта (примерно 60% для обеих систем), но при масштабировании синтеза выход сильно падал (15%), модифицировать методику, с целью получения вещества с более высоким выходом, на данный момент не удалось.

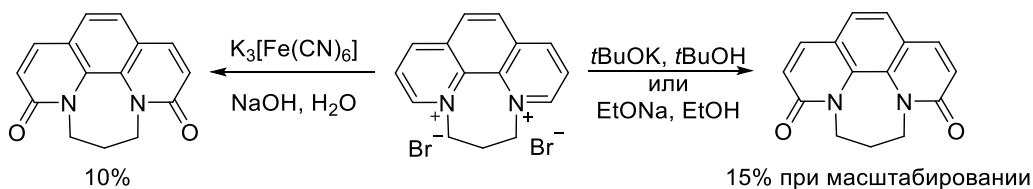


Схема 80

После этого мы применили метод [196,197], который в целом схож с вышеописанным, однако кватернизация атома азота, окисление аммонийной соли и хлорирование пиридона были проведены отдельно для каждого пиридинового кольца (Схема 81).

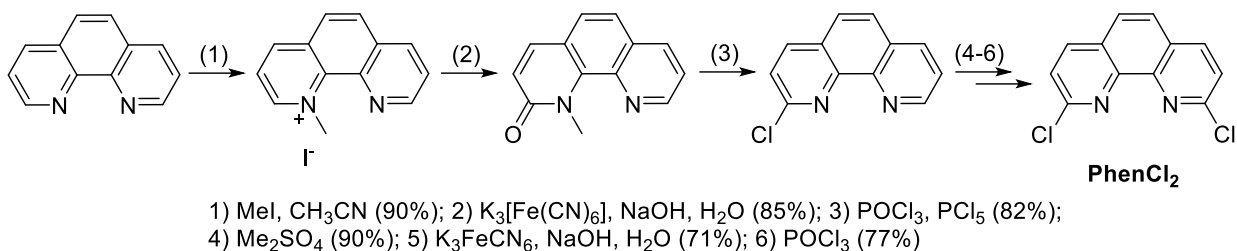


Схема 81

Несмотря на то, что это самый многостадийный способ получения **PhenCl₂** из тех, что были нами испробованы, он является воспроизводимым и масштабируемым на каждой стадии. Метод не требует сложных процедур выделения, на четырех стадиях из шести полупродукты используются дальше без проведения дополнительной очистки. Данный способ позволил получить целевой продукт в мультиграммовых количествах с общим выходом 31% (шесть стадий).

Для получения **QuinBrCl** была использована трехстадийная методика [198]: на первой стадии при реакции циннамил хлорида и 2-броманилина в присутствии K₂CO₃ в качестве основания происходит образование 2-бромциннаманилида, который далее при нагревании с AlCl₃ в хлорбензоле подвергается внутримолекулярной циклизации. Образующийся в ходе этого процесса 8-бромхинолин-2-он далее вводили в реакцию хлорирования для замещения гидроксильной группы (таутомерная форма – 8-бромхинолин-2-ол) на атом хлора с помощью POCl₃. Целевой **QuinBrCl** был получен с общим выходом 42% (Схема 82).

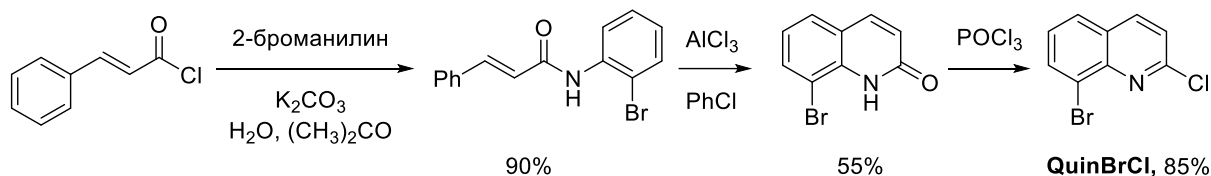


Схема 82

Для изучения влияния природы каркаса на эффективность комплексообразования и способность к экстракции была синтезирована еще одна гетероциклическая система, а именно 5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридин. Данное соединение является близким структурным аналогом 2,2'-бипиридина (в смысле геометрии) и 1,10-фенантролина (в смысле закрепленности колец в конформации, при которой оба атома азота находятся рядом). За счет наличия мостикового фрагмента в данном гетероцикле изменяются многие структурные параметры (углы, расстояния), влияющие на размер его внутренней полости O,N,N,O, что может сказаться на способности связывать ионы *f*-элементов. Исходным соединением для получения 5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридина служил 1,10-фенантролин (Схема 83), из которого окислением с последующей бензильной

перегруппировкой получается соответствующий кетон (побочным продуктом реакции является 2,2'-бипиридил-3,3'-бипиридилдикарбоновая кислота, что отражается на выходе реакции). Кетон затем восстанавливали по Кижнеру-Вольфу с помощью гидразингидрата до соответствующего углеводорода. В литературе описан метод восстановления, требующий 30 эквивалентов гидразингидрата [199], однако нами было обнаружено, что при снижении его количества до 10 эквивалентов с одновременным незначительным увеличением времени реакции, выход продукта увеличивается. Далее, используя стандартную методику окисления до N-оксида и последующее хлорирование с помощью POCl_3 , мы хотели получить дихлорпроизводное, но этого сделать не удалось, так как CH_2 -мост оказался весьма лабильным в окислительных условиях (о чем судили по исчезновению соответствующего сигнала в ^1H ЯМР спектре).

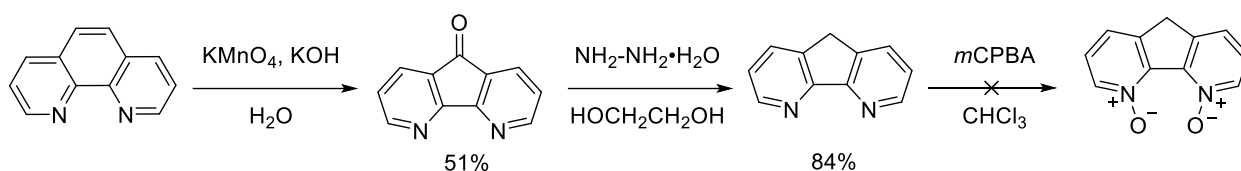


Схема 83

На основании данного наблюдения было принято решение незначительно модифицировать структуру – ввести два алкильных заместителя в CH_2 -мост, которые в некотором роде служили бы защитными группами от нежелательного окисления. Изначально мы хотели ввести метильные группы, но отказались от этой идеи, так как MeBr – газ и с ним сложно работать, а MeI с большой вероятностью реагировал бы по атому азота примерно с такой же скоростью, как и по углероду, поэтому в качестве алкилирующего агента был выбран бромэтан. Таким образом, общая схема синтеза осталась неизменной, за исключением добавления еще одной стадии введения этильных групп (Схема 84). На заключительной стадии хлорирования помимо целевого 2,8-дихлор-5,5-диэтил-5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридина (**cpVipyCl₂**) также образовался изомерный дихлорид, который был успешно отделен с помощью колоночной хроматографии. Стоит отметить, что мы не использовали метод получения через алкилирование–окисление–хлорирование, так как полученный на стадии окисления дикетон, скорее всего имел бы слишком высокую растворимость в воде, что затруднило бы его выделение (по аналогии с 1,10-фенантролином).

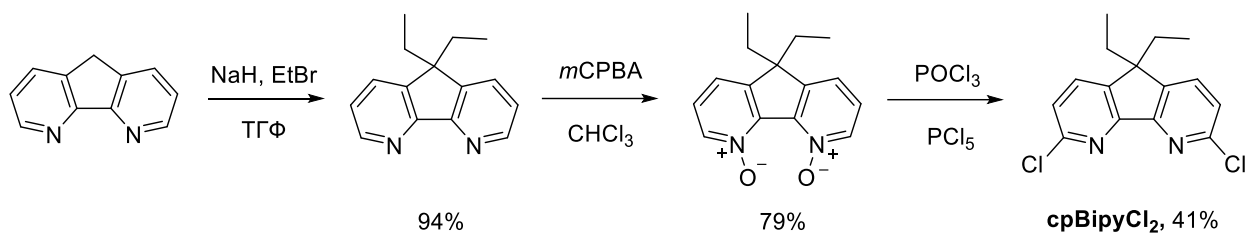


Схема 84

Для синтеза 2,4-дибром-1-метилимидазол (**ImBr₂**) была использована двухстадийная последовательность: обработка 1-метилимидазола раствором брома в уксусной кислоте позволила получить трибромимидазол с выходом 53% [200], который при реакции с EtMgBr образовывал смесь двух изомерных дибромидов в равном соотношении. **ImBr₂** удалось отделить от 4,5-дибром-1-метилимидазола с помощью метода колоночной хроматографии. Выход целевого соединения и схема его синтеза представлена ниже (Схема 85):

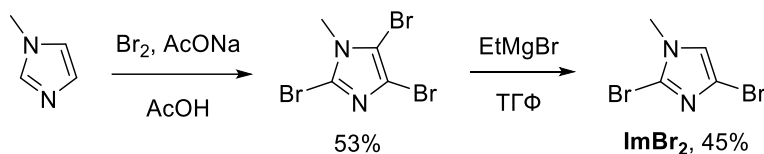


Схема 85

4.2. Синтез вторичных фосфиноксидов

Вторичные фосфиноксиды, используемые в работе, делятся на два типа: симметричные (несущие одинаковые группы на атоме фосфора) и несимметричные. Некоторые соединения первого типа были синтезированы реакцией гидролиза соответствующих коммерчески доступных диорганилфосфинхлоридов [201,202] (Схема 86).

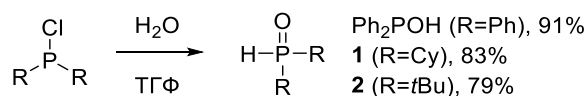
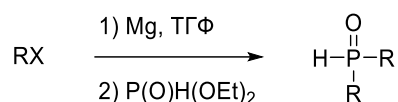


Схема 86

Также они были получены через последовательность, включающую две стадии – образование реагента Гриньяра из соответствующего арил- или алкилгалогенида и последующая реакция его с диэтилфосфитом [203] (Таблица 1).

Таблица 1. Получение симметричных вторичных фосфиноксидов.



№	R	X	Продукт	Выход, %
1	2-MePh	Br	3	82
2	3-MePh	Br	4	81
3	3-EtPh	I	5	77
4	4-EtPh	I	6	75
5	3,5-Me ₂ Ph	Br	7	81
6	3,5-Et ₂ Ph	Br	8	75
7	4-MeOPh	Br	9	79
8	4-MeO-3,5-Me ₂ Ph	Br	10	74
9	4-FPh	Br	11	85
10	4-CF ₃ Ph	Br	12	82
11	nOct	Cl	13	74

Получение несимметричных фосфиноксидов проводилось с использованием обоих вышеупомянутых методов. Вторичный фосфиноксид **14** был синтезирован реакцией гидролиза (Схема 87):

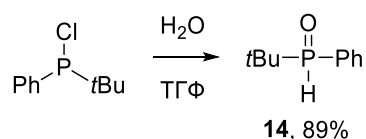


Схема 87

Для получения несимметричных (органил)фенилфосфиноксидов использовали взаимодействие между реактивом Гриньяра и этил фенилфосфинатом [204] (Схема 88).

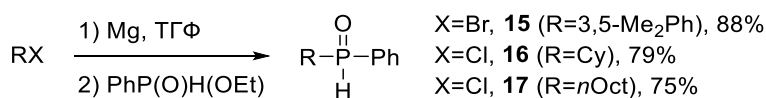


Схема 88

Приведенные методы синтеза вторичных фосфиноксидов были выбраны исключительно из-за соображений дешевизны исходных реагентов и возможности масштабировать методику без ущерба выходам целевых продуктов.

4.3. Синтез гетероарен-α,α'- диилбис(дифенилфосфиноксидов) – HetAr(P(O)Ph₂)₂

Несмотря на большое структурное разнообразие третичных фосфиноксидов, синтезированных различными научными группами во всем мире, гетероциклические

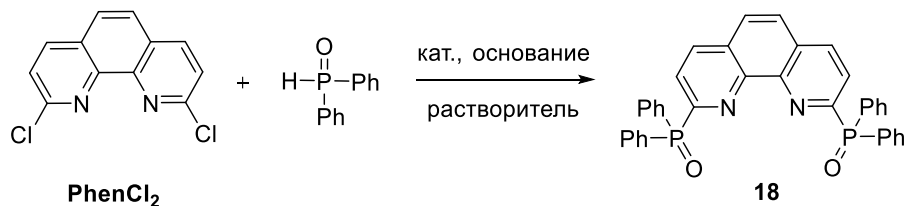
соединения с двумя фосфиноксидными группами в литературе практически не представлены. В связи с этим необходимо было подобрать оптимальные условия синтеза подобных третичных фосфиноксидов через реакцию кросс-сочетания, используя в качестве исходных соединений описанные выше галогенсодержащие гетероциклы и вторичные фосфиноксиды.

Первичная оптимизация была проведена на модельной реакции между **PhenCl₂** и Ph₂РОН (Таблица 2). В первую очередь был поставлен эксперимент без катализатора, где в реакционной смеси присутствовали только два исходных реагента и основание (№0). Теоретически их нагревание могло привести к желаемому продукту по механизму нуклеофильного ароматического замещения, так как известно, что галогениды подобного типа могут активно реагировать с нуклеофилами по S_NAr. Тем не менее, содержание продукта в реакционной смеси составило 10% (³¹P ЯМР), в то время как значительная часть исходных реагентов превратилась в неидентифицируемые побочные соединения.

На основании литературного обзора можно заключить, что для синтеза третичных фосфиноксидов чаще всего используются каталитические системы на основе таких металлов, как Ni, Cu и Pd. Анализ литературы, посвященной медному катализу, позволяет сделать вывод, что он эффективен только в случае иодидов и некоторых бромидов, но не хлоридов в качестве электрофильных партнеров реакции, поэтому эксперименты с использованием соединений меди нами не осуществлялись. Изначально каталитическая реакция кросс-сочетания была осуществлена с использованием NiCl₂(PPh₃)₂ – одним из самых простых и доступных фосфиновых комплексов никеля. Как можно увидеть из таблицы (№1–4), целевые продукты образовывались с низкими выходами, а реакционная смесь в соответствии с ¹H и ³¹P ЯМР спектрами, в основном, содержала непрореагировавшие исходные соединения. С увеличением количества катализатора (с 10% до 20%) и полярности растворителя (с PhMe до ДМФА) выход увеличивался, но в целом все равно оставался низким. Применение (№5–6) двух никелевых комплексов с бидентатными фосфинами также не привело к высокому выходу целевых соединений. Далее был использован простейший фосфиновый комплекс палладия – тетраakis(трифенилфосфин)палладий (№7), однако и с его помощью осуществить превращение с хорошим выходом не удалось. Следующим шагом оптимизации условий стала замена лиганда на бидентатный dppf при использовании ацетата палладия в качестве источника металла. Первые эксперименты с этой каталитической системой были поставлены в таких растворителях как ТГФ и PhMe (№8–9) с *t*BuOK в качестве основания (более сильного и лучше растворимого в органических растворителях, чем карбонат калия, использовавшийся ранее). Несмотря на все изменения выходы продуктов все равно

оказались низкими. Увеличение количества катализатора, как и в случае с $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, привело к более высокому выходу целевого третичного фосфиноксида (№10), но в общем результат все равно оставался неудовлетворительным. Стоит отметить, что при Pd-катализе происходили побочные процессы, так как в соответствии с ЯМР спектрами исходные реагенты в реакционной смеси отсутствовали. При замене основания на более слабое (K_2CO_3) и растворителя на более полярный (ДМФА) удалось успешно получить (1,10-фенантролин-2,9-диил)бис(дифенилфосфиноксид) **18** с выходом 81% (№11).

Таблица 2^а. Оптимизация реакции кросс-сочетания между **PhenCl₂** и Ph_2POH .



№	Основание	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход, % ⁱ
0	K_2CO_3	—	ДМФА	80	7	10
1	K_2CO_3	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2^b$	ДМФА	80	7	27
2	K_2CO_3	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2^c$	ТГФ	66	7	7
3	K_2CO_3	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2^c$	ТГФ	66	14	17
4	K_2CO_3	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2^c$	PhMe	100	7	следы
5	K_3PO_4	$\text{NiCl}_2(\text{dppe})^d$	ДМФА	110	14	10
6	K_3PO_4	$\text{NiCl}_2(\text{dppp})^e$	ДМФА	110	14	31
7	Et_3N	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4^f$	PhMe	100	14	15
8	<i>t</i> -BuOK	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}^g$	ТГФ	66	7	12
9	<i>t</i> -BuOK	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}^g$	PhMe	100	7	18
10	<i>t</i> -BuOK	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}^h$	PhMe	100	7	33
11	K_2CO_3	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}^g$	ДМФА	110	7	85

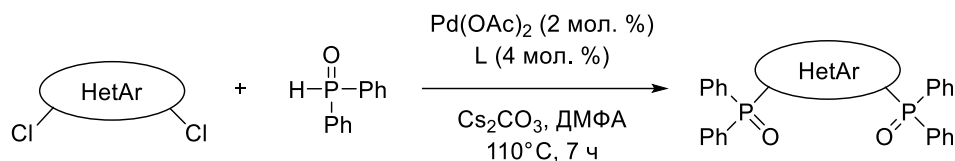
^аУсловия реакции: **PhenCl₂** – 1 экв., Ph_2POH – 2.4 экв. ^b $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ – 20 мол. %. ^c $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ – 10 мол. %.

^d $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ – 10 мол. %. ^e $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ – 10 мол. %. ^f $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ – 5 мол. %. ^g $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – 2 мол. %, dppf – 4 мол. %. ^h $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – 5 мол. %, dppf – 10 мол. %. ⁱВыход после колоночной хроматографии.

После выбора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в качестве источника металла были протестированы различные фосфиновые лиганды. Известно множество фосфиновых лигандов для Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания, которые отличаются дентатностью, а также стерическими и электронными свойствами. Стерические свойства лигандов [205] можно оценить с помощью конического угла Толмана, а электронные – с помощью электронного параметра Толмана, причем эти параметры применимы только для монодентатных фосфиновых лигандов. В связи с нашими результатами, демонстрирующими лучшее поведение бидентатных лигандов по сравнению с монодентатными, для дальнейших исследований мы преимущественно использовали именно первые. Для оценки их

геометрических параметров можно использовать угол β , образованный двумя атомами фосфора и атомом металла (англ. bite angle [206]), речь о котором пойдет ниже.

Таблица 3^а. Варьирование фосфинового лиганда в Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между **PhenCl₂** и **PyCl₂** с Ph₂POH.



PyCl ₂			PhenCl ₂		
№	L	Выход, % ^b	№	L	Выход, % ^b
1	BINAP	83	10	BINAP	64
2	XPhos	72	11	XPhos	67
3	XantPhos	87	12	XantPhos	84
4	dppf	89	13	dppf	85
5	dippf	84	14	dippf	69
6	dtbpf	92	15	dtbpf	82
7	DPEPhos	89	16	DPEPhos	71
8	dppe	79	17	dppe	60
9	dppb	80	18	dppb	66

^аУсловия реакции: HetArCl₂ – 1 экв., Ph₂POH – 2.4 экв. ^бВыход после колоночной хроматографии.

При выборе лигандов для оптимизации мы, в первую очередь, руководствовались частотой их использования в подобных превращениях. Варьирование фосфиновых лигандов было проведено в модельных реакциях между **PyCl₂** и Ph₂POH, а также между **PhenCl₂** и Ph₂POH, условия которых представлены в Таблица 3. Несмотря на то, что выходы для **PyCl₂** в целом выше, чем для **PhenCl₂**, тенденции в обоих случаях примерно одинаковые. При использовании монодентатного лиганда Xphos (№2, №11) выходы соответствующих фосфиноксидов оказались низкими для обоих гетероциклов. Невысокие выходы были достигнуты с использованием диарилалкильных фосфинов – dppe, dppb (№8–9, №17–18), а также BINAP (№1, №10). Среди ферроценсодержащих фосфиновых лигандов менее активным оказался dippf (№5, №14), а самый стерически затрудненный лиганд dtbpf (№6, №15) приводил к довольно высоким выходам продуктов, также, как и простейший представитель их класса dppf (№4, №13). Два оставшихся сходных по структуре лиганда XantPhos (№3, №12) и DPEPhos (№7, №16) дают примерно такие же, как и в случае dppf с dtbpf, выходы, однако dppf остается лидером. При окончательном выборе лигандов мы опирались, в основном, на данные, полученные из таблицы (характеристика их активности в реакции фосфорилирования), но также не менее важным параметром была их стоимость в каталогах поставщиков химических реактивов. Фосфиновый лиганд dtbpf оказался

значительно дороже, чем dppf, XantPhos и DPEPhos, поэтому на начальном этапе мы решили все превращения проводить с этими тремя лигандами. Интересной особенностью полученных результатов является качественная закономерность в случае фенантролина: с увеличением угла β возрастает выход продукта. Это может свидетельствовать о том, что медленной стадией каталитического цикла является восстановительное элиминирование, ускоренное лигандами с большими углами β . Как видно из таблицы, для пиридина такой закономерности не наблюдается, так как выходы во всех случаях высоки и лежат в узком диапазоне. Такое поведение становится более понятным, если рассмотреть два комплекса палладия, представленных ниже (Рисунок 4): фенантролин, как более крупный заместитель, чем пиридин, должен сильнее стерически взаимодействовать с дифосфиновым лигандом, поэтому при увеличении угла β комплекс для фенантролина должен становиться менее стабильным, приводя к ускорению восстановительного элиминирования.

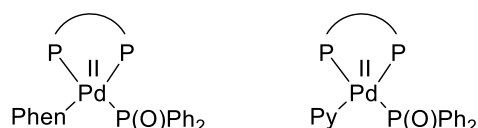


Рисунок 4. Комплексы палладия, образующиеся в результате кросс-сочетания между **PhenCl₂** (слева) и **PyCl₂** (справа) с Ph₂POH.

Дальнейшим этапом было изучение влияния других параметров, таких как растворитель, температура и количество катализатора, на результат рассматриваемого кросс-сочетания. Растворители, представленные в Таблица 4, наиболее часто встречаются в реакциях кросс-сочетания. Для данного исследования исходным галогенгетероциклом был выбран **PhenCl₂** ввиду его меньшей растворимости в органических растворителях, по сравнению с **PyCl₂**. Сразу можно отметить, что выходы в реакциях с использованием PhMe, ТГФ и диоксана (№2–4) ниже, чем при использовании ДМФА (№1). Вероятно, ключевую роль в процессе играет полярность, которая среди обсуждаемых растворителей наивысшая как раз у ДМФА. При использовании ТГФ (№3) одной из причин невысокого выхода скорее всего была более низкая температура реакции по сравнению с остальными растворителями. **Таблица 4^a.** Варьирование растворителя в Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между **PhenCl₂** и Ph₂POH.

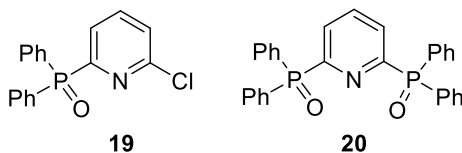
№	Растворитель	Температура, °С	Выход, % ^b
1	ДМФА	110	85
2	PhMe	100	68
3	ТГФ	66	54
4	Диоксан	100	64

^aУсловия реакции: **PhenCl₂** – 1 экв., Ph₂POH – 2.4 экв., Pd(OAc)₂ – 2 мол. %, dppf – 4 мол. %, Cs₂CO₃, 7 ч.

^bВыход после колоночной хроматографии.

При использовании ДМФА в качестве растворителя снижение температуры реакции (Таблица 5) привело к появлению в смеси продукта однократного сочетания **19** (№2–3), чего не наблюдается в случае проведения реакции при 110°C (№1).

Таблица 5^а. Варьирование температуры в Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между **PyCl₂** и Ph₂POH.



№	Температура, °C	Результаты ^б
1	110	20
2	80	Ph ₂ POH/ 19/20 – 2.9/1.4/1
3	50	Ph ₂ POH/ 19/20 – 4.8/1.8/1

^аУсловия реакции: **PyCl₂** – 1 экв., Ph₂POH – 2.4 экв., Pd(OAc)₂ – 2 мол. %, dppf – 4 мол. %, Cs₂CO₃, ДМФА, 7 ч. ^бНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Снижение количества каталитической системы вплоть до 20 раз относительно начального количества (Таблица 6), использовавшегося во всех предыдущих экспериментах (№1), не влияет на протекание реакции, так как бис(фосфиноксид) продолжает оставаться единственным продуктом как для пиридинового, так и для фенантролинового производного (№4, №6). Тем не менее, одновременное снижение количества катализатора и времени отрицательно сказывается на протекании реакции (№5), так как в реакционной смеси начинает преобладать Ph₂POH, а также появляется полупродукт **19**.

Таблица 6^а. Варьирование количества каталитической системы и времени в Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между **PyCl₂** и **PhenCl₂** с Ph₂POH.

№	Гетероцикл	Pd(OAc) ₂ /dppf (%/%)	Время, ч	Результаты ^б
1	PyCl₂	2/4	7	20
2	PyCl₂	1/2	7	20
3	PyCl₂	0.5/1	7	20
4	PyCl₂	0.1/0.2	7	20
5	PyCl₂	0.1/0.2	2	Ph ₂ POH/ 19/20 – 2.9/1/2
6	PhenCl₂	0.1/0.2	7	18

^аУсловия реакции: **HetArCl₂** – 1 экв., Ph₂POH – 2.4 экв., Cs₂CO₃, ДМФА, 110°C. ^бНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Из данных Таблица 5 и Таблица 6 можно заключить, что снижение температуры (даже на 30°C) сильнее сказывается на реакции фосфорилирования, чем одновременное уменьшение количества катализатора (в 20 раз) и времени реакции (в 3.5 раза). Интересно, что разница между соотношениями веществ в реакционной смеси при 80°C и 50°C не столь существенная, как при 110°C и 80°C.

На основании данных по оптимизации процесса фосфорилирования было найдено, что самыми подходящими условиями проведения данной реакции оказались следующие: каталитическая система – $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ в количестве 2 мол. % и 4 мол. %, соответственно; основание – Cs_2CO_3 ; растворитель – ДМФА; температура – 110°C . Несмотря на то, что в ходе некоторых оптимизационных экспериментов использовался карбонат калия, а не цезия, мы остановились на применении последнего в дальнейших экспериментах в силу его большей растворимости в ДМФА, что позволило воспроизводимо проводить синтез с увеличенными количествами вещества (в случае карбоната калия в реакциях с большими загрузками выход продукта сильно зависел от перемешивания и часто оказывался более низким, чем в оптимизационных экспериментах). Отметим также, что несмотря на успешное использование очень низкого количества палладия и лиганда (Таблица 6, №4 и №6), что, несомненно, демонстрирует высокую активность и стабильность катализатора, с некоторыми другими фосфиноксидами (см. ниже) реакция протекала хуже, что может быть связано с наличием в них незначительных количеств каталитических ядов. В связи с этим было найдено, что указанные выше количества катализатора являются оптимальными для большинства объектов данного исследования.

В приведенных условиях реакцию удалось успешно распространить на другие гетероциклы, такие как **VipyCl₂** и **cpVipyCl₂** (Схема 89).

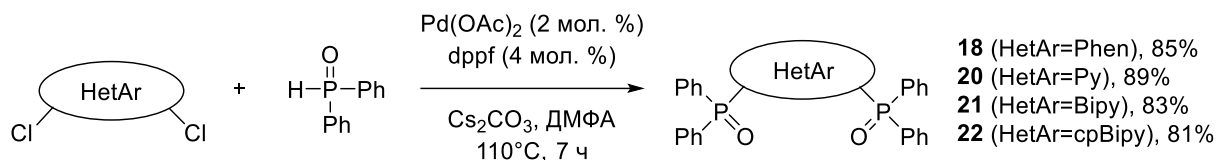


Схема 89

Таким образом, на данном этапе было синтезировано четыре третичных фосфиноксида, полученные в результате реакции четырех разных гетероциклов (**PhenCl₂**, **VipyCl₂**, **PyCl₂**, **cpVipyCl₂**) с Ph_2POH .

4.4. Синтез (гетеро)арилдифенилфосфиноксидов – **HerArP(O)Ph₂** и **ArP(O)Ph₂**

После получения соединений **18**, **20–22**, в разработанных условиях реакции кросс-сочетания было изучено поведение моногалогенидов различного строения. В качестве модельного фосфиноксида был использован Ph_2POH , который был введен в реакцию с различными хлор- и бромзамещенными гетероциклами (Схема 90). Количество основания и каталитической системы было сокращено в два раза по сравнению с получением бис(фосфиноксидов). В случае пиридинового каркаса было изучено влияние стерических и

электронных факторов, а также положения галогена на реакцию кросс-сочетания. Независимо от электронных свойств заместителя, будь то слабая донорная (Me, **24**), сильная донорная (OtBu, **28**) или сильная электроноакцепторная группа (COOMe, **25**; C(O)NEtPh, **26**), соответствующие продукты образовались с отличными выходами. Позиция (**23**, **27**) и природа галогена (Br, Cl) также не повлияли на выходы продуктов. Другие гетероциклы, такие как 2-хлоро-4,6-диметилпиримидин и 2-хлоро-1,10-фенантролин, также активно вступали в реакцию кросс-сочетания, образуя соответствующие фосфиноксиды **29** и **30** с выходами 68% и 98%, соответственно.

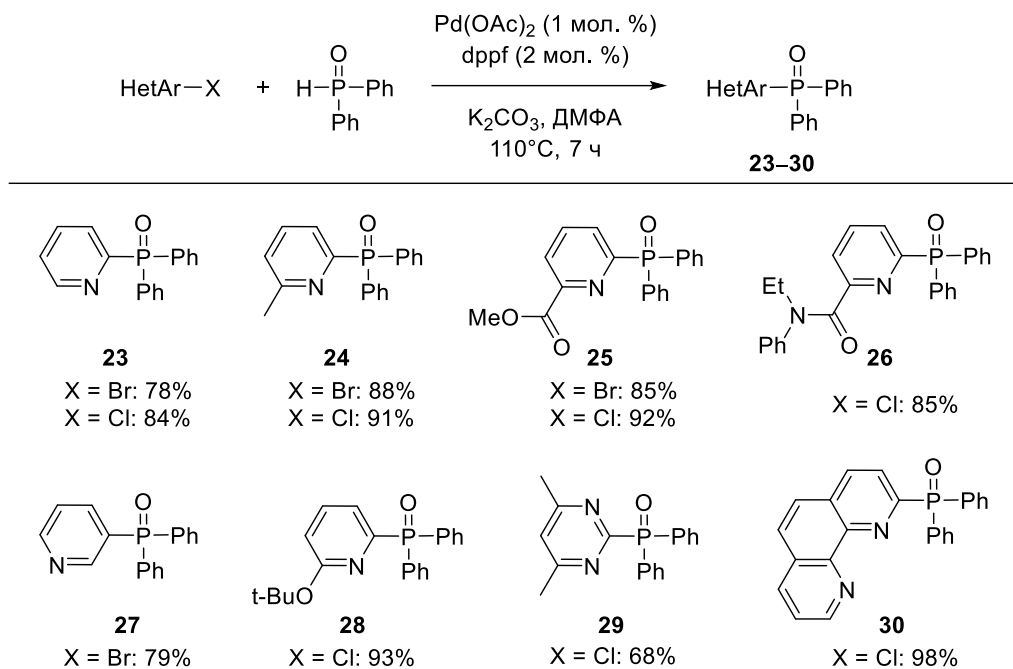


Схема 90

Стоит отдельно упомянуть соединение **26**: из-за наличия в нем в двух атомах кислорода, находящихся в составе фосфиноксидной и амидной групп, данное соединение может рассматриваться в качестве потенциального гибридного экстрагента для ионов *f*-элементов. В тех же условиях были дополнительно получены еще два несимметричных лиганда подобного типа (Рисунок 5):

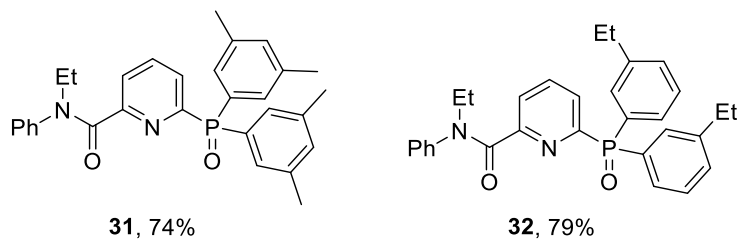


Рисунок 5. Гибридные лиганды, содержащие в своей структуре фосфиноксидный и амидный фрагменты.

После успешного применения реакции кросс-сочетания на моногалогенгетероциклах, те же условия были использованы и для арилгалогенидов с целью изучения границ их применимости (Схема 91). В реакции были исследованы галогенбензолы с различными заместителями (**33**, **34**, **36–40**), 1-бромнафталин (**35**), а также 2,2'-дибром-1,1'-бифенил (**41**). Пример соединения **33** показывает, что все три галогена являются хорошими уходящими группами, а незначительное снижение в выходе при реакции с иодбензолом может являться результатом восстановления промежуточного интермедиата PhPdI. Наличие различных электроноакцепторных (F, **34**, **36**; COOMe, **39**) и электронодонорных групп (Me, **38**; OMe, **40**), а также их положение в ароматическом кольце (**34**, **36**) практически не повлияло на протекание реакции: все соответствующие фосфиноксиды были получены с выходами от хороших до отличных. Кроме того, 2-бромтолуол также активно вступал в данную реакцию (**38**), несмотря на стерическую нагрузку, обусловленную *орто*-заместителем. При использовании дигалогенаренов в качестве исходных реагентов (**37**, **41**) в данном превращении, выходы соответствующих бис(фосфиноксидов) оказывались ниже, чем у монопроизводных. Побочными продуктами (в соответствии со спектрами ^{31}P ЯМР) в одном случае являлся трифенилфосфиноксид, а в другом [1,1'-бифенил]-2-илдифенилфосфиноксид, что свидетельствует о протекании дегалогенирования после первого кросс-сочетания.

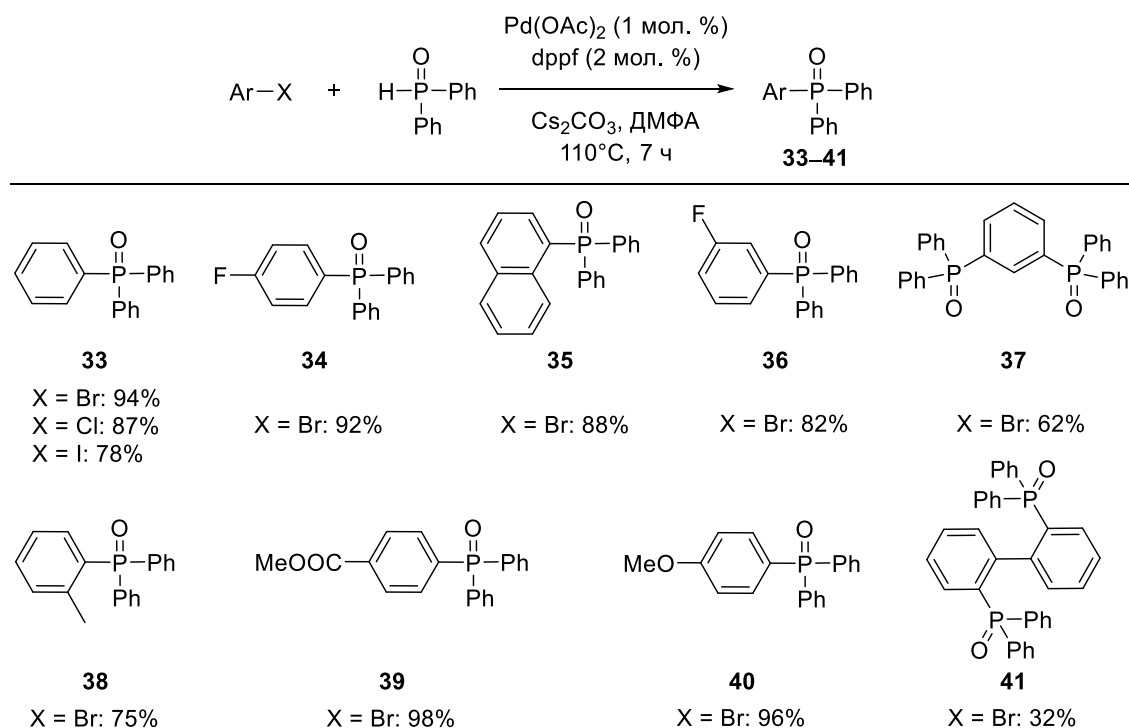


Схема 91

4.5. Синтез гетероарен- α,α' - диилбис(диарилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2)_2$

После успешного синтеза гетероциклических лигандов с дифенилфосфиноксидными группами, было проведено исследование влияния заместителей в фенильных кольцах вторичных фосфиноксидов на протекание реакции кросс-сочетания. В качестве модельного соединения был выбран PyCl_2 в связи с его коммерческой доступностью и наименьшей вероятностью протекания побочных реакций, которые могут дать неверное представление о влиянии природы вторичных фосфиноксидов.

Для данного исследования были выбраны вторичные фосфиноксиды **3–8**, **15** с алкильными (Me, Et) заместителями во всех возможных положениях фенильного кольца. Реакцию кросс-сочетания проводили в условиях, аналогичных использованным для реакции между PyCl_2 и Ph_2POH . Все пиридинские фосфиноксиды с алкилфенильными заместителями на атоме фосфора (**42–48**) были получены с довольно высокими выходами (Схема 92), чуть более низкий выход наблюдался у **46** (75%). Стоит отметить, что стерически затрудненный вторичный фосфиноксид **3** (*орто*-толильный заместитель на атоме фосфора) также активно вступал в реакцию кросс-сочетания, не образуя побочных соединений.

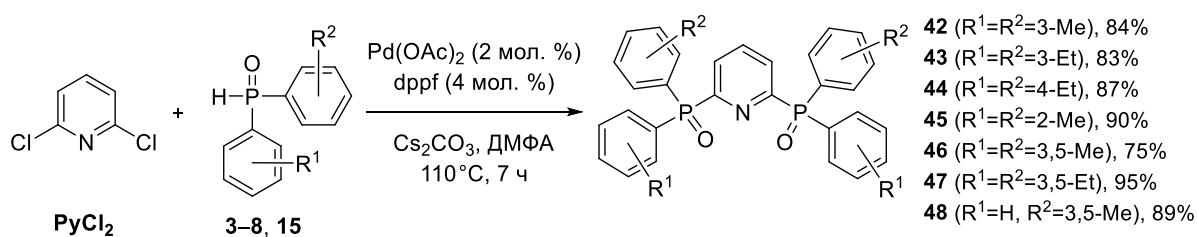


Схема 92

Следующим этапом исследования было варьирование донорных и акцепторных групп на ароматических кольцах вторичных фосфиноксидов (Схема 93). В качестве донорных фрагментов была использована MeO -группа в 4-ом положении кольца (**9**), а также комбинация MeO -группы с двумя метильными группами (**10**), в качестве акцепторных заместителей – F - и CF_3 -группа (**11** и **12**, соответственно). Донорные вторичные фосфиноксиды (**9**, **10**) при реакции с PyCl_2 приводили к продуктам с выходами 93% и 75%, соответственно (наблюдалось небольшое снижение выхода для соединения **50** по сравнению с **49**; аналогичное поведение было найдено для **46** и **20**). Однако фторсодержащие электронодефицитные вторичные фосфиноксиды при реакции с дигалогенгетероциклом образовывали только следовые количества целевых **51** и **52**, причем в соответствии с ^{31}P ЯМР спектром, исходные соединения полностью исчезали. ^{31}P ЯМР

спектр содержал большое количество сигналов в широком интервале частот, что могло свидетельствовать о процессе разложения вторичного фосфиноксида. Для проверки данного предположения мы провели эксперимент в отсутствие электрофильного партнера и получили практически такой же ^{31}P ЯМР спектр. На основании этого нами был сделан вывод о нестабильности фторсодержащих вторичных фосфиноксидов в условиях данной реакции, что послужило причиной неудачи при проведении кросс-сочетания.

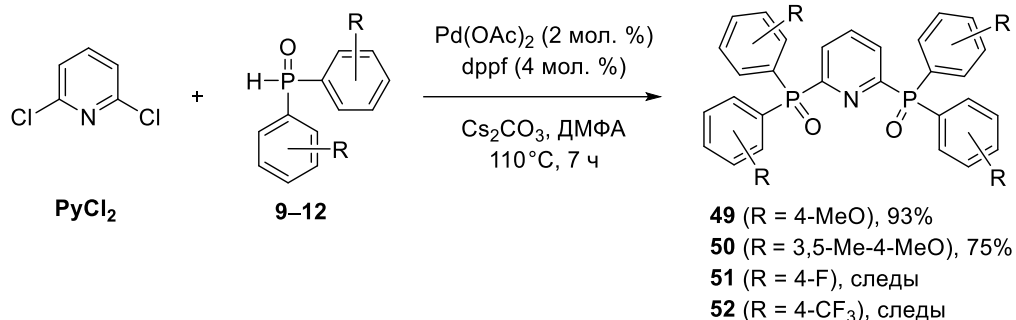


Схема 93

После изучения влияния природы и положения заместителей во вторичных фосфиноксидах на реакцию кросс-сочетания с PyCl_2 , было синтезировано несколько примеров бис(диарилфосфиноксидов) на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина. Синтез производного 2,2'-бипиридина с 3,5-диметилфенильными заместителями (**53**) на атоме фосфора (Схема 94) прошел успешно в условиях взаимодействия BipyCl_2 с Ph_2POH :

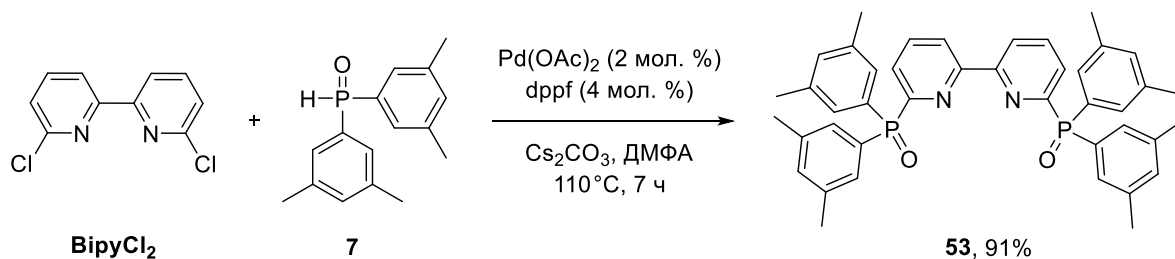


Схема 94

При синтезе третичных бис(диарилфосфиноксидов) на основе фенантролина в реакционных смесях было обнаружено (с помощью ^{31}P ЯМР) присутствие триарилфосфиноксидов (характеристическая область в районе 30 м.д.). Их образование мы связываем с возможным обменом арильных групп между палладием и фосфором в dppf [207], что влечет за собой уменьшение выхода желаемого продукта (Схема 95).

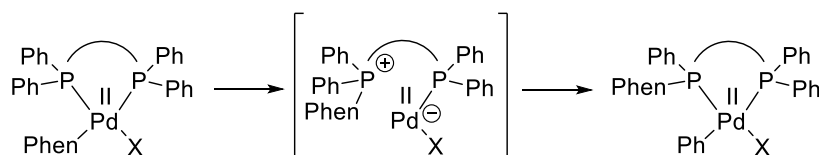


Схема 95

Таким образом, соединения **54–56** были синтезированы с более низкими выходами, чем **18** (содержащий незамещенные фенильные кольца на атоме фосфора) и бис(диарилфосфиноксиды) на основе пиридина и 2,2'-бипиридина (Схема 96).

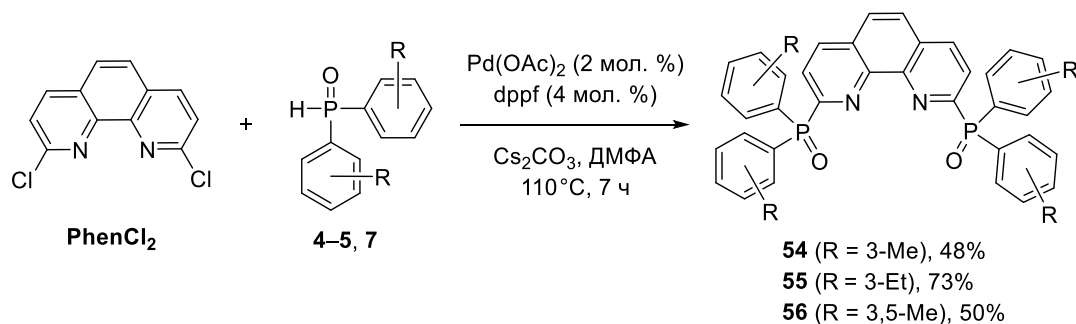


Схема 96

На Схема 97 представлен вероятный механизм Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания между гетероарилгалогенидами и вторичными фосфиноксидами в присутствии карбонатов щелочных металлов как слабых оснований (условия реакции соответствуют Схема 96). После образования каталитически активного комплекса нольвалентного палладия с бидентатным лигандом (PdL_2) происходит окислительное присоединение связи C–X в **1** с образованием тетракоординированного комплекса двухвалентного палладия **2**. Последующее трансметаллирование под действием вторичного фосфиноксида приводит к фосфониевому интермедиату **3**, который после депротонирования карбонат-анионом превращается в нейтральный комплекс двухвалентного палладия **4**. Следует отметить, что депротонирование таким основанием, вероятно, происходит только после координации атома фосфора с палладием, так как до нее кислотность фосфиноксида слишком мала для протекания реакции с заметной скоростью. Далее происходит восстановительное элиминирование, в результате которого образуется продукт кросс-сочетания **5**, а также регенерируется катализатор.

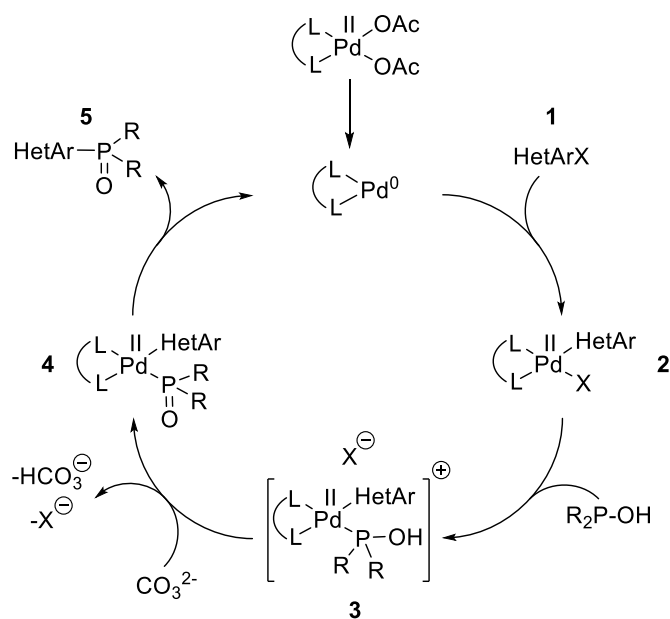


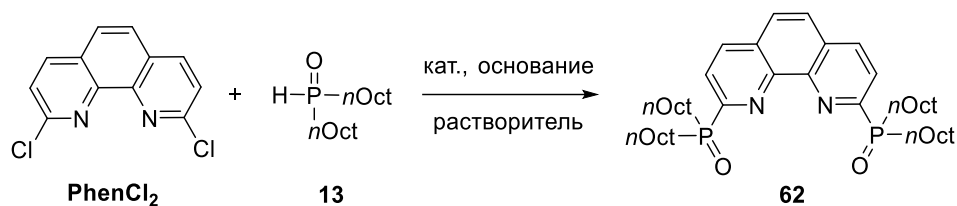
Схема 97

4.6. Синтез гетероарен- α, α' - диилбис(диалкилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Alk}_2)_2$

Замена арильных групп во вторичном фосфиноксиде на алкильные также позволяет успешно проводить реакцию кросс-сочетания. Третичные фосфиноксиды с различными алкильными группами на атоме фосфора, также как и их аналоги с ароматическими группами (разделы 4.3–4.5) интересны и как объекты органического синтеза, и с точки зрения координационной химии f -элементов. В качестве алкильных групп на атоме фосфора были выбраны $n\text{Oct}$ – первичная группа, Cy – вторичная и $t\text{Bu}$ – третичная.

В процессе получения веществ с октильными группами было обнаружено, что $n\text{Oct}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ менее активно вступает в реакцию кросс-сочетания, чем $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, что иллюстрируется результатами, представленными в Таблица 7. Как можно заметить, в условиях №1 реакция не идет, также, как и при использовании более стерически нагруженного фосфинового лиганда (№2). В условиях №3 нужный продукт образовывался (неполная конверсия исходного вторичного фосфиноксида **13**), но он был не единственным (по данным ^{31}P ЯМР). Появление лишних сигналов в области целевого соединения (41–45 м.д.), возможно, связано с металлизацией метиленовой группы, находящейся рядом с фосфором, под действием $t\text{BuOK}$.

Таблица 7^а. Оптимизация условий реакции кросс-сочетания между **PhenCl₂** и **13**.



№	[Pd]/L (%/%)	Основание	Время	Результаты ^d
1 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	K ₂ CO ₃	7	13
2 ^b	Pd(OAc) ₂ /dippf (2/4)	Cs ₂ CO ₃	7	13
3 ^c	Pd(OAc) ₂ /dippf (2/4)	<i>t</i> BuOK	7	13 и неидент. побочные соединения
4 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (5/10)	Cs ₂ CO ₃	14	13/62 – 1/1
5 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (5/10)	Cs ₂ CO ₃	21	62

^aУсловия реакции: **PhenCl₂** – 1 экв., **13** – 2.4 экв. ^bДМФА, 110°C. ^cPhMe, 100°C. ^dНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Взяв большее количество Pd(OAc)₂/dppf, заменив K₂CO₃ на Cs₂CO₃ и увеличив время реакции мы обнаружили, что в реакционной смеси присутствуют только продукт **62** и исходное соединение в равном соотношении (№4). Увеличение времени реакции в три раза относительно начального привело к успешному синтезу целевого бис(фосфиноксида) **62** (№5). Вероятной причиной более низкой реакционной способности **13** является медленное восстановительное элиминирование, так как октильная группа имеет наименьший стерический объем среди всех изученных. Несмотря на наличие единственного сигнала в ³¹P ЯМР спектре, после выделения выход соединения **62** составил только 35%, что связано с его нестабильностью в условиях хроматографического разделения.

В условиях №5, помимо производного фенантролина **62**, были также получены бис(диоктилфосфиноксиды) на основе пиридина (**63**) и 2,2'-бипиридина (**64**) (Схема 98).

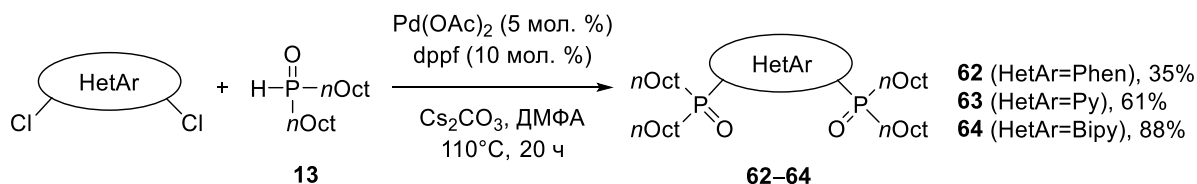


Схема 98

Оптимизация условий синтеза фосфиноксидов с затрудненными алкильными заместителями (Cy, *t*Bu) на атоме фосфора проводилась на реакции между **1** и **VipyCl₂**; результаты суммированы в Таблица 8.

Таблица 8^a. Оптимизация реакции кросс-сочетания между **BipyCl₂** и **1**.



№	[Pd]/L (%/%)	Основание	Время, ч	Результаты ^d
1 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	K ₂ CO ₃	7	1/57 – 1.6/1
2 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	CS ₂ CO ₃	7	1/57 – 1/1
3 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	CS ₂ CO ₃	14	1/57 – 1/1.4
4 ^b	Pd(OAc) ₂ /dppf (4/8)	CS ₂ CO ₃	14	1/57 – 1/3.2
5 ^c	Pd(OAc) ₂ /dippf (2/4)	<i>t</i> BuOK	7	57

^aУсловия реакции: **BipyCl₂** – 1 экв., **1** – 2.4 экв. ^bДМФА, 110°C. ^cPhMe, 100°C. ^dНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Видно, что реакция протекает лучше при увеличении количества катализатора (№3–4), времени (№2–3), а также при замене K₂CO₃ на CS₂CO₃ (№1–2), однако во всех случаях (№1–4) реакция не доходила до конца, поэтому условия были модифицированы. Так как эффективность окислительного присоединения не вызывала сомнений (из-за активности галогенида), следовало провести изменения, призванные ускорить стадии трансметаллирования и восстановительного элиминирования. В связи с тем, что скорость реакции трансметаллирования зависит от силы нуклеофила, было использовано более сильное основание *t*BuOK, чтобы увеличить концентрацию нуклеофильной анионной формы вторичного фосфиноксида в реакционной смеси. Для повышения эффективности восстановительного элиминирования необходимо было создать стерическую нагрузку в промежуточном комплексе двухвалентного палладия L₂Pd(HetAr)(P(O)R₂), что было успешно достигнуто применением более затрудненного лиганда – dippf. С использованием условий №5, удалось успешно синтезировать стерически нагруженные третичные фосфиноксиды **57–61** на основе пиридина, 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (Схема 99). Все выходы варьируются от 50 до 69%, что в целом ниже значений для соответствующих бис(диарилфосфиноксидных) соединений.

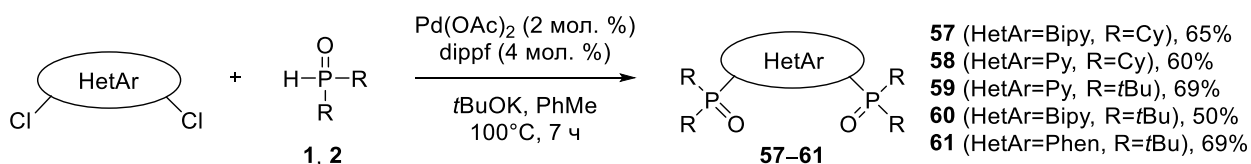


Схема 99

На основе проведенных экспериментов не удалось выявить закономерностей между структурами алкильной группы и гетероциклического каркаса и протеканием реакции кросс-сочетания. Отметим, что в случае фенантролина выделить целевой бис(дициклогексилфосфиноксид) так и не удалось из-за образования сложной смеси,

4.7. Синтез гетероарен- α,α' - диилбис((алкил)(арил)фосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{AlkAr})_2$

После синтеза (гетероарендиил)бис(диарилфосфиноксидов) и (гетероарендиил)бис(диалкилфосфиноксидов) исследование было дополнено взаимодействием дигалогенгетероциклов с (алкил)(арил)фосфиноксидами, где в качестве арильной выступала фенильная группа, а в качестве алкильных – *n*Oct, Cy, *t*Bu.

При использовании вторичного фосфиноксида **14** (Схема 101), несмотря на наличие стерически затрудненной *t*Bu-группы в его структуре, удалось успешно получить три целевых соединения на основе пиридина, 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина в условиях, аналогичным получению их тетрафенильных аналогов (**18**, **20**, **21**).

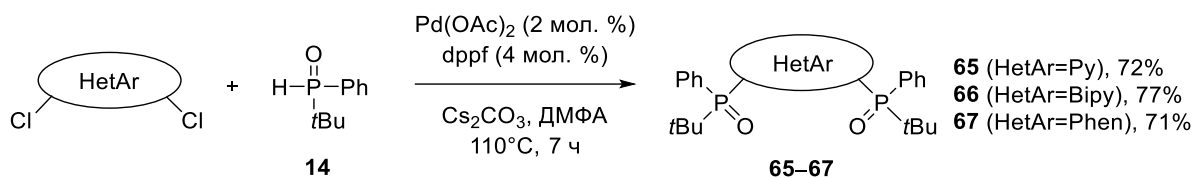


Схема 101

В ходе синтеза **68** потребовались такие же условия, как для получения его бис(диоктильного) аналога **63** (Схема 102). При снижении количества катализатора, температуры или времени, реакция проходила не до конца (в спектрах присутствовали исходные вещества). Несмотря на различные структуры алкильных заместителей на атоме фосфора, соединения **68** и **65** были получены с одинаковыми выходами.

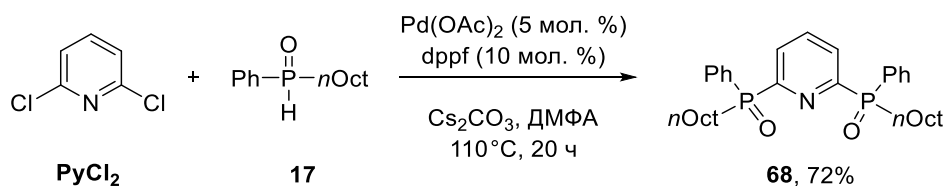


Схема 102

Соединение **69**, в отличие от *трет*-бутильного аналога **65**, удалось получить только в условиях синтеза фосфиноксидов со стерически напряженными группами ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dippf}$ (2/4 мол. %), *t*BuOK, ДМФА, 7 ч) (Схема 103). При использовании стандартных условий получения бис(диарилфосфиноксидов) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ (2/4 мол. %), Cs_2CO_3 , ДМФА, 7 ч) в спектрах наблюдались только исходные соединения, а в условиях синтеза бис(диоктилфосфиноксидов) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ (5/10 мол. %), Cs_2CO_3 , ДМФА, 20 ч) реакция проходила не до конца (соотношение **16/69** – 1/1.5 по данным ^{31}P ЯМР). Выход **69** составил только 35%, так как в процессе реакции образовывались побочные соединения, структура которых не была установлена (их сигналы в ^{31}P ЯМР спектре находились в области 30–

32 м.д., как и у целевого соединения, что, вероятно, свидетельствует в пользу образования родственных по структуре веществ).

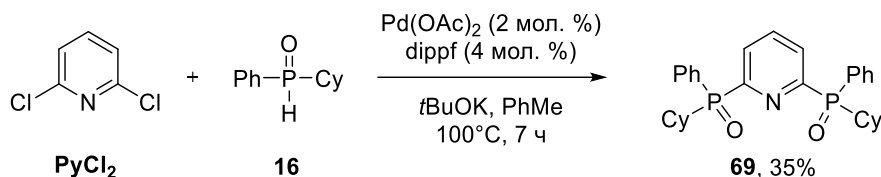


Схема 103

4.8. Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(фосфоновых кислот) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

Описанные в данной работе (разделы 4.3, 4.5–4.7) различные третичные гетероциклические фосфиноксиды могут использоваться в качестве лигандов для экстракции f -элементов. В ходе экстракционных экспериментов эти соединения должны преимущественно находиться в органической фазе. Далее были синтезированы фосфоновые кислоты на основе уже использовавшихся гетероциклических каркасов (пиридин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин), которые имеют хорошую растворимость в воде и изучить их поведение, так как помимо разницы в растворимости фосфиноксидная группа более жесткая и основная, чем фосфонатная, что может отразиться на селективности комплексообразования.

В литературе известен только многостадийный метод получения бис(фосфоновых) кислот на основе пиридина [208], включающий в себя образование N -оксида пиридина, его дальнейшее взаимодействие с диметилсульфатом для активации к реакции замещения с $\text{LiP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ и заключительный гидролиз. Общий выход целевой дикарбоновой кислоты меньше 10% (7 стадий). Введение фосфонатных групп в гетероциклы осуществляли в условиях, аналогичных введению фосфиноксидных – посредством реакции кросс-сочетания между диалогенидами и диэтилфосфитом [209,210], а сами кислоты были получены гидролизом.

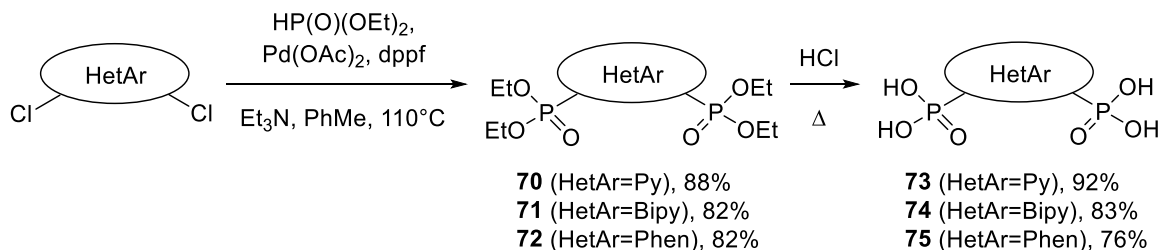


Схема 104

На первой стадии синтетической последовательности (Схема 104) эфиры фосфорных кислот **70–72** были получены с высокими выходами (82–88%) при использовании

каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$. Кроме того, полученные эфиры после стандартной обработки реакционной смеси можно было сразу использовать в следующей стадии. Гидролиз проводился путем кипячения эфиров в 6М соляной кислоте в течение нескольких часов. Выход целевых соединений **73–75** составил 76–92%.

4.9. Синтез гетероарен- α,α' -диилбис(дифенилфосфиноксидов) – $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ (HetAr = Quin, Thz, Im)

Применение разработанных условий для синтеза третичного фосфиноксида на основе хинолина привело к преимущественному образованию двух веществ: продукту реакции кросс-сочетания R_2POH по пиридильному фрагменту (без атома брома – один сигнал в ^{31}P ЯМР спектре на 20.64 м.д.) и целевому хинолин-2,8-диилбис(дифенилфосфиноксиду) **76** (два сигнала в ^{31}P ЯМР спектре на 21.70 м.д. и 29.05 м.д.), причем оба этих вещества образовывались в близких количествах (Схема 105); увеличение количества каталитической системы не повлияло на результат реакции.

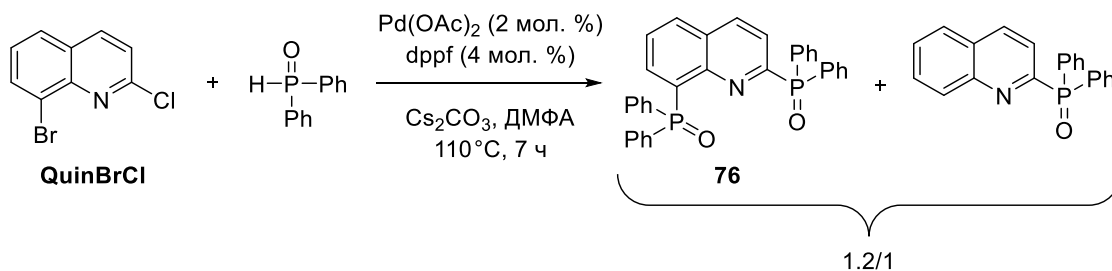


Схема 105

Для подавления нежелательного процесса дебромирования было решено изменить растворитель с ДМФА на PhMe. Такая модификация была проведена потому, что известны случаи [211-213], когда дегалогенирование протекает под действием ДМФА (Схема 106). Предполагаемый механизм включает замещение бромидного лиганда на палладию, после чего происходит β -гидридное элиминирование с образованием палладий-гидридного комплекса, приводящего после восстановительного элиминирования к продукту дебромирования.

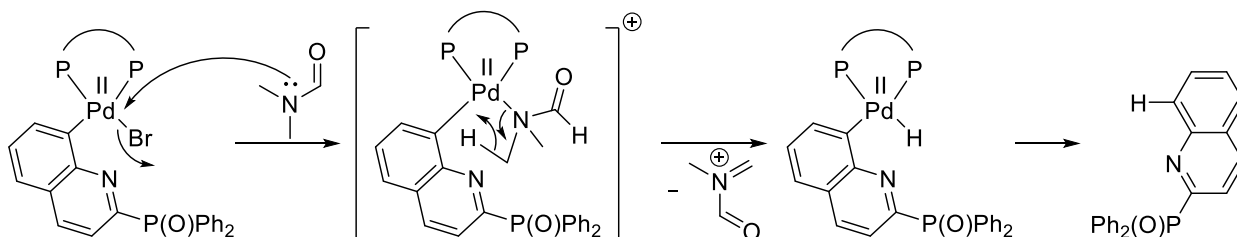


Схема 106

Замена растворителя положительно отразилась на протекании реакции, однако наилучшие результаты были достигнуты при дополнительной замене лиганда и увеличении количества каталитической системы. Синтезированное в указанных условиях соединение **76** (Схема 107) было выделено в индивидуальном виде с выходом 74%.

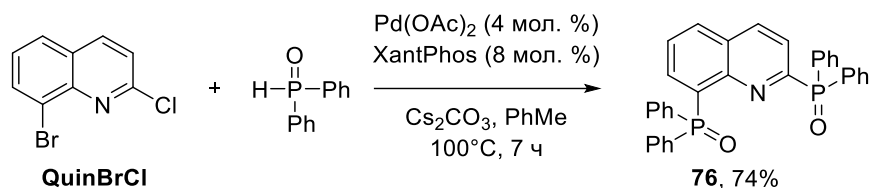
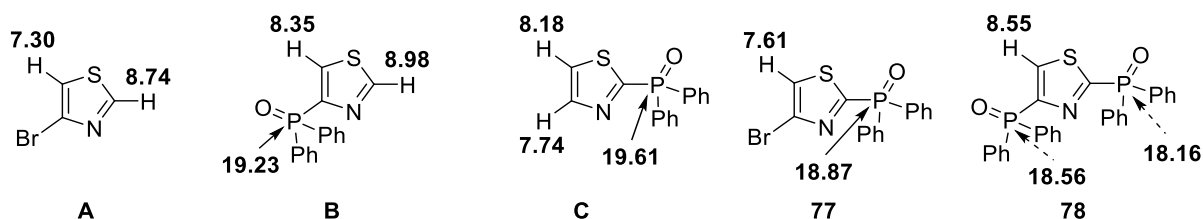


Схема 107

Тиазол-2,4-диилбис(дифенилфосфиноксид) **78** не удалось получить в оптимизированных для всех ранее изученных гетероциклов (**Py**, **Bipy**, **cpBipy**, **Phen**) условиях, поэтому встала задача их модификации с целью успешного синтеза целевого продукта. В Таблица 9 представлены условия и результаты взаимодействия 2,4-дибромтиазола (**ThzBr₂**) с Ph₂POH (рядом с атомами водорода и фосфора приведены численные значения химических сдвигов в миллионных долях – м.д., аббревиатура была опущена для краткости, растворитель – CDCl₃).

Таблица 9^a. Результаты взаимодействия **ThzBr₂** с Ph₂POH в различных условиях.



№	Ph ₂ POH (экв.)	[Pd]/L (%/%)	Результаты ^e
1 ^b	2.4	Pd(OAc) ₂ /dppf (4/8)	B
2 ^c	2.4	Pd(OAc) ₂ /XantPhos (4/8)	B/C/78 – 3.8/1.1/1
3 ^c	2.4	Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (4/8)	B/C/78 – 3.3/1/1
4 ^c	2.4	Pd(OAc) ₂ /Sphos (4/8)	A и Ph ₂ POH
5 ^c	2.4	Pd(OAc) ₂ /Xphos (4/8)	A и Ph ₂ POH
6 ^c	2.4	Pd ₂ (dba) ₃ /Xphos (4/8)	явные сигналы гетероцикла отсутствуют, Ph ₂ POH
7 ^d	1.1	Pd(OAc) ₂ /XantPhos (4/8)	77/78 – 5.7/1
8 ^d	1.1	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	77/78 – 3.3/1
9 ^d	0.66	Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	77 и ThzBr₂
10 ^c	1.1	–	A/77 – 19/1

^aУсловия реакции: **ThzBr₂** – 1 экв., Cs₂CO₃. ^bДМФА, 110°C, 15 ч. ^cPhMe, 100°C, 15 ч. ^dPhMe, 100°C, 5.5 ч. ^eНа основании анализа ¹H и ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Из таблицы видно, что при реакции кросс-сочетания **ThzBr₂** с Ph₂POH (2.4 экв.) с использованием каталитических систем Pd(OAc)₂/dppf, Pd(OAc)₂/XantPhos и

$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEPhos}$ (№1–3) образовывались побочные дебромированные изомеры **B** и **C**. Использование в аналогичных условиях моодентатных фосфиновых лигандов SPhos и XPhos (№4–6), привело к образованию 4-бромтиазола **A**, таким образом, происходило дегалогенирование между двумя гетероатомами, а второй бром не вступал ни в реакцию кросс-сочетания, ни в побочное дебромирование; также стоит отметить наличие непрореагировавшего Ph_2POH в спектрах. В связи с тем, что двойное кросс-сочетание на данном субстрате провести не удалось, дифенилфосфиноксидные группы были введены поэтапно. Так, при взаимодействии **ThzBr₂** и Ph_2POH (1.1 экв.) с использованием $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{XantPhos}$ (№7–8) образовывался преимущественно продукт с C–P связью между двумя гетероатомами, причем второй бром оставался нетронутым. Таким образом, можно сделать вывод о том, что процесс дебромирования связан с концентрацией Ph_2POH в реакционной смеси: при его избытке основным процессом является образование связи C–H, а при эквимольном соотношении – связи C–P. В экспериментах №7–8 дебромирование не происходило, вместо этого образовывалось небольшое количество **78**. Реакция также была проведена в недостатке Ph_2POH относительно исходного **ThzBr₂** (№9): в реакционной смеси, как и ожидалось, были обнаружены непрореагировавший **ThzBr₂** и целевой (4-бромтиазол-2-ил)дифенилфосфиноксид **77**. Для подтверждения наших предположений относительно данной реакции мы решили провести «холостой» эксперимент в отсутствие каталитической системы (№10) и получили в качестве основного продукта 4-бромтиазол (**1**) со следовым количеством **77**, который предположительно образовался по механизму ароматического нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$.

После получения **77** необходимо было ввести вторую $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -группу. Результаты оптимизации реакции между **77** и Ph_2POH представлены ниже (Таблица 10).

Таблица 10^a. Результаты введения второй $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -группы в **77**.

№	Ph_2POH (экв.)	$[\text{Pd}]/\text{L}$ (%/%)	Результаты ^e
1 ^b	1.1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ (2/4)	C/77/78 – 2.2/2.3/1
2 ^c	1.2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEPhos}$ (2.5/5)	C/77/78 – 7.1/1/3
3 ^d	0.8	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEPhos}$ (4/8)	C/77/78 – 6.8/1/12.2
4 ^d	0.6	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEPhos}$ (2.5/5)	B/C/77/78 – 1.8/1/5.8/11.4
5 ^d	0.6	$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ (2.5/5)	C/77/78 – 1/1.2/1.1
6 ^d	1.2	–	C/77/Ph₂POH – 1.3/1.1/1

^aУсловия реакции: **77** – 1 экв., Cs_2CO_3 , PhMe , 100°C. ^b10 ч. ^c7 ч. ^d5 ч. ^eНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

При взаимодействии с практически эквимольным количеством Ph_2POH (№1–2) в спектре ³¹P ЯМР преобладал продукт дебромирования **C**. После увеличения загрузки каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEPhos}$ и снижения количества Ph_2POH (№3) выход целевого соединения **78** увеличился, однако процесс дебромирования не прекратился.

Практически полностью подавить дегалогенирование удалось, снизив количество Ph_2POH до 0.6 эквивалентов (№4): основными продуктами реакции были **78** и исходный **77**, который впоследствии отделяли методом колоночной хроматографии и использовали повторно. Стоит отметить, что в полностью аналогичных условиях реакции, за исключением замены фосфинового лиганда DPEPhos на dppf (№5), были получены худшие результаты, так как все три вещества – **77**, **78** и **С** образовывались примерно в одинаковом соотношении.

Как и ранее, взаимодействие **77** с Ph_2POH было проведено в отсутствие каталитической системы (№6). Продуктом реакции, как и ожидалось, был дебромированный фосфиноксид **С**. Таким образом, варьируя условия кросс-сочетания, можно получить не только целевой продукт двойного сочетания **78** (Схема 108), но также и изомерные дебромированные фосфиноксиды **В** и **С**.

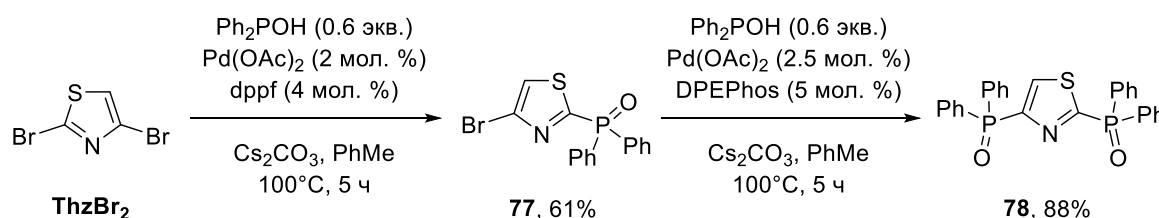


Схема 108

Следующими объектами исследования были третичные фосфиноксиды на основе имидазола; эксперименты начали с изучения взаимодействия Ph_2POH (3.5 экв.) с 2,4,5-трибром-1-метилимидазолом (Таблица 11). В случае №1 продуктом был (1-метилимидазол-2-ил)дифенилфосфиноксид **Е** (см. структуру ниже), таким образом, два эквивалента Ph_2POH ушли на дебромирование, а третий эквивалент вступил в кросс-сочетание с оставшейся связью $\text{C}-\text{Br}$. В условиях №2 образовалась сложная смесь из четырех продуктов (судя по количеству метильных групп в ^1H ЯМР спектре), среди которых присутствовало соединение **Е**.

Таблица 11^а. Результаты взаимодействия 2,4,5-трибром-1-метилимидазола с Ph_2POH в условиях Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания.

№	[Pd]/L (%/%)	Результаты ^б
1	$\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$ (6/12)	Е
2	$\text{Pd(OAc)}_2/\text{SPhos}$ (6/12)	Е и побочные неидент. продукты

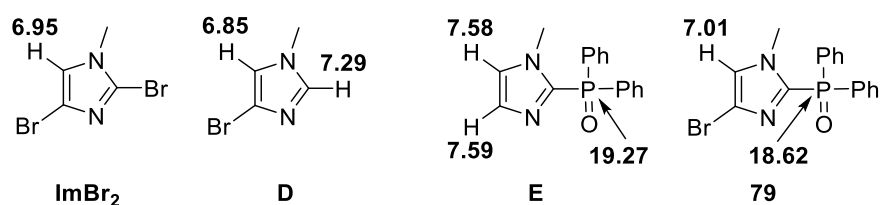
^аУсловия реакции: 2,4,5-трибром-1-метилимидазол – 1 экв., Ph_2POH – 3.5 экв., Cs_2CO_3 , ДМФА, 110°C, 20 ч.

^бНа основании анализа ^{31}P ЯМР реакционных смесей.

2,4-Дибром-1-метил-1*H*-имидазол (**ImBr₂**) также ввели во взаимодействие с Ph_2POH (2.4 экв.) (Таблица 12). Результаты практически повторяют случай с **ThzBr₂**, так как бидентатные лиганды – XantPhos (№2) и DPEPhos (№3) преимущественно приводили к образованию соединения **Е**, а монодентатный XPhos (№1) оказался неактивным в реакции кросс-сочетания; в реакционной смеси не было найдено третичных фосфиноксидов, при

этом дебромирование с образованием **D** все равно протекало. Стоит отметить, что в данной реакции дегалогенирование протекало по положению 2 (аналогично **ThzBr₂**). Далее, используя уже проверенный на **ThzBr₂** подход, количество Ph₂POH было уменьшено в два раза, чтобы подавить образование **D** и **E** и получить (4-бром-1-метилимидазол-2-ил)дифенилфосфиноксид **79**. При использовании каталитической системы Pd(OAc)₂/XantPhos (2/4 мол. %, №4) мы получили смесь, состоящую из **D** и **79** в соотношении 2.3/1, соответственно. При увеличении количества катализатора вдвое (№5) соединения **D** стало примерно в 1.5 раза меньше по сравнению с условиями №4. После замены фосфинового лиганда с XantPhos на dppf **79** и **D** образовывались уже в равном соотношении (№7), причем, если проводить эту реакцию в ДМФА, результат становится хуже (№6).

Таблица 12^а. Результаты взаимодействия **ImBr₂** с Ph₂POH в различных условиях.



№	Ph ₂ POH (экв.)	[Pd]/L (%/%)	Основание	Результаты ^е
1 ^b	2.4	Pd ₂ dba ₃ /XPhos (4/8)	Cs ₂ CO ₃	D и непрореагировавший Ph ₂ POH
2 ^b	2.4	Pd ₂ dba ₃ /XantPhos (4/8)	Cs ₂ CO ₃	E и неидентифицируемое побочное соединение
3 ^b	2.4	Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (4/8)	Cs ₂ CO ₃	E и неидентифицируемое побочное соединение
4 ^c	1.1	Pd(OAc) ₂ /XantPhos (2/4)	Cs ₂ CO ₃	D/79 – 2.3/1
5 ^c	1.1	Pd(OAc) ₂ /XantPhos (4/8)	Cs ₂ CO ₃	D/79 – 1.6/1
6 ^d	1.1	Pd(OAc) ₂ /dppf (4/8)	Cs ₂ CO ₃	D/79 – 8.1/1
7 ^c	1.1	Pd(OAc) ₂ /dppf (4/8)	Cs ₂ CO ₃	D/79 – 1/1
8 ^c	0.8	Pd(OAc) ₂ /dppf (4/8)	Cs ₂ CO ₃	ImBr₂/D/79 – 1/1/2
9 ^c	0.8	Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (4/8)	Cs ₂ CO ₃	ImBr₂/D/79 – 6.3/9.3/1
10 ^c	0.6	Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (3/6)	Cs ₂ CO ₃	ImBr₂/D/79 – 19/13.3/1
11 ^c	0.6	Pd(OAc) ₂ /dppf (3/6)	Cs ₂ CO ₃	ImBr₂/D/79 – 13.3/10.8/1
12 ^c	1.1	—	Cs ₂ CO ₃	D
13 ^c	1.1	—	<i>t</i> BuOK	ImBr₂/D – 1/13.3
14 ^c	1.1	—	—	ImBr₂/D/79 – 4.2/14.8/1

^аУсловия реакции: **ImBr₂** – 1 экв. ^bPhMe, 100°C, 20 ч. ^cPhMe, 100°C, 5.5 ч. ^dДМФА, 110°C, 5.5 ч. ^еНа основании анализа ¹H и ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Следующим шагом было уменьшение количества Ph₂POH до 0.8 эквивалентов. В условиях №8 все три возможных соединения: **79**, **D** и исходный **ImBr₂** в спектре ³¹P ЯМР

наблюдались в соотношении 2/1/1, соответственно. Интересно, что при использовании лиганда, родственного XantPhos, – DPEPhos выход **79** сильно падал (№9). При уменьшении количества Ph₂POH до 0.6 экв. соединение **79** образовывалось в следовых количествах (№10–11). Для получения дополнительных сведений о данной реакции **ImBr₂** вводили во взаимодействие с Ph₂POH в присутствии оснований Cs₂CO₃ и *t*BuOK, но в отсутствии каталитической системы (№11–12). Спектры ¹H ЯМР показали практически полную конверсию **ImBr₂** в соединение **D**. Стоит отметить, что реакция дебромирования протекает и в отсутствии основания (№13), только с более низкой скоростью.

Получив **79** в условиях №8, необходимо было ввести вторую Ph₂P(O)-группу. Так как при синтезе **78** оптимальным лигандом был DPEPhos, мы решили здесь также использовать его. Взаимодействие **79** с избытком Ph₂POH (1.5 экв.), к нашему удивлению, привело к образованию только нужного (1-метил-1*H*-имидазол-2,4-диил)бис(дифенилфосфиноксида) **80**, в то время как дебромированное побочное соединение **E** не было обнаружено. Полную конверсию **79** в целевой бис(фосфиноксид) **80** удалось достичь с использованием большего количества катализатора (Pd(OAc)₂/DPEPhos, 10/20 мол. %). Таким образом, **80** можно получить в две стадии в условиях, представленных на Схема 109.

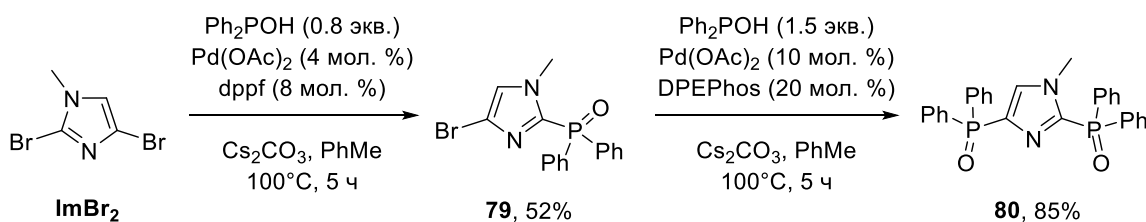


Схема 109

4.10. Синтез несимметричных гетероарен- α, α' -диилбис(диорганилфосфиноксидов) – R₂P(O)HetArP(O)R'₂

В разделе 4.7 был описан синтез третичных бис(фосфиноксидов), структуру которых можно назвать несимметричной с точки зрения различных заместителей на одном атоме фосфора. В этом разделе также будет продолжена тема несимметричных целевых соединений, общая структура которых представлена на Рисунок 6.

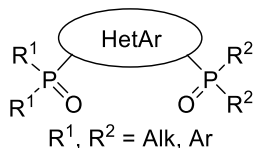


Рисунок 6. Общий вид несимметричных гетероциклических бис(фосфиноксидов) типа R₂P(O)HetArP(O)R'₂.

Рассмотрим два подхода к их синтезу (Схема 110). Мы уже обсуждали, почему синтетический подход к целевым соединениям через реакцию кросс-сочетания (Схема 76) между вторичными фосфиноксидами и гетероароматическими галогенидами является наиболее предпочтительным из возможных, поэтому первое разбиение на Схема 110 проведено по связи гетероцикл–фосфор. Галогенфосфиноксид может быть разбит двумя способами – с получением дигалогенгетероцикла (1) или третичного фосфиноксида (2), который далее приводится к моногалогенгетероциклу. Второй путь имеет преимущество с точки зрения однозначности протекания первого кросс-сочетания, так как присутствует всего один атом галогена, однако введение второго галогена в фосфиноксид является нетривиальной задачей в силу того, что многие галогенирующие реагенты могут также реагировать с фосфиноксидной группой. В связи с этим мы решили воспользоваться разбиением 1 и изучать возможность селективного проведения однократного кросс-сочетания на дигалогенгетероциклах.

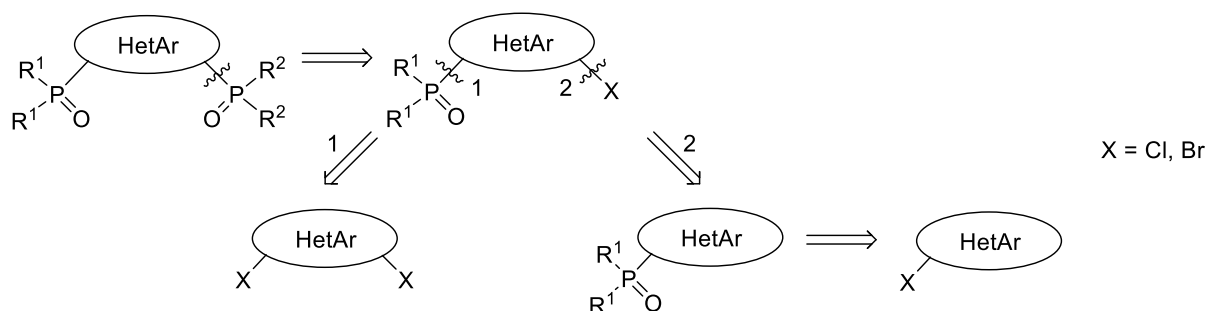


Схема 110

Так как **QuinBrCl** является единственным гетероциклом в настоящей работе, в котором присутствуют два разных атома галогена, было решено начать синтез несимметричных фосфиноксидов с него, предполагая различную реакционную способность Br и Cl в реакции фосфорилирования. При проведении первого кросс-сочетания между **QuinBrCl** и Ph_2POH с высоким выходом был получен полупродукт **81**, из которого далее был синтезирован несимметричный фосфиноксид **82** (Схема 111). Стоит отметить, что ни на одной из стадий побочные продукты дебромирования не образовывались.

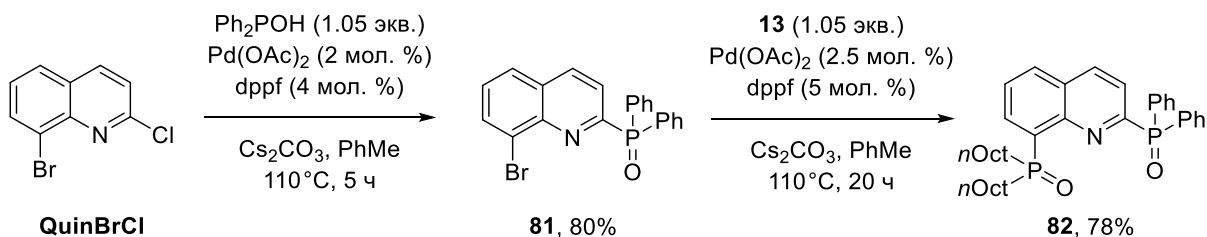
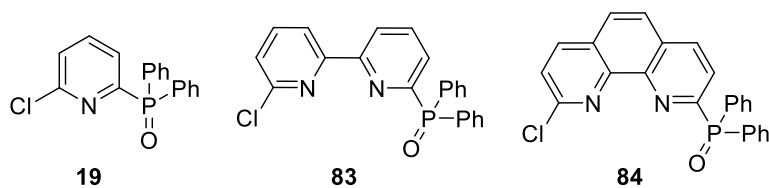


Схема 111

При введении в реакцию дихлоргетероциклов пиридинового ряда и Ph_2POH в эквимольном соотношении мы столкнулись с проблемой образования бис(фосфиноксидов) как побочных веществ (Таблица 13). В случае всех гетероциклов, представленных в таблице, бис(фосфиноксидов) образовывалось в 2–3 раза больше, чем продуктов однократного сочетания (№1, №4, №7). Снижение температуры реакции (№2), а также увеличение количества катализатора (№5, №6) не подавляло образование побочного продукта. Полученные результаты свидетельствуют о том, что первая фосфиноксидная группа, введенная в гетероцикл, ускоряет второе кросс-сочетание, что является довольно неожиданным результатом, особенно в случаях полиароматических гетероциклов, где реакционные центры значительно удалены друг от друга. Решением данной проблемы стало сокращение количества вторичного фосфиноксида до 0.55 экв. по отношению к дихлорпроизводному. Данный подход оправдал наши ожидания: в случае **PyCl₂** и **BipyCl₂** целевой продукт однократного сочетания образовывался в гораздо большем количестве по отношению к нежелательному бис(фосфиноксиду) (№3, №6). При реакции **PhenCl₂** как с эквимольным количеством (№7), так и с недостатком вторичного фосфиноксида (№8, №10), помимо ожидаемых соединений, образовывались также неидентифицируемые побочные вещества (по данным ^{31}P ЯМР). Наилучшие результаты были достигнуты при использовании DPEPhos и 0.55 экв. Ph_2POH (№11). Вероятно, такие параметры как количество вторичного фосфиноксида и подбор подходящего лиганда играют ключевую роль в данном превращении, а температура процесса и количество катализатора влияют слабо.

Таблица 13^a. Результаты взаимодействия **PyCl₂**, **BipyCl₂** и **PhenCl₂** с Ph_2POH в различных условиях Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания.



№	HetArCl ₂	Ph_2POH (экв.) [Pd]/L (%/%)	Время, ч	Результаты ^d
1 ^b	PyCl₂	1.05 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	19/20 – 3/1
2 ^c	PyCl₂	1.05 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	$\text{Ph}_2\text{POH}/\mathbf{19/20}$ – 9/4.3/1
3 ^b	PyCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	19/20 – 10.1/1
4 ^b	BipyCl₂	1.05 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	83/21 – 2.6/1

№	HetArCl ₂	Ph ₂ POH (экв.) [Pd]/L (%/%)	Время, ч	Результаты ^d
5 ^b	BipyCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	20	83/21 – 4.5/1
6 ^b	BipyCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /dppf (2/4)	20	83/21 – 5.3/1
7 ^c	PhenCl₂	1.05 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	84/18 – 1/1
8 ^c	PhenCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /dppf (1/2)	7	84/18 – 1/1
9 ^c	PhenCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /XantPhos (1/2)	7	Ph ₂ POH/ 84/18 – 17/7/1
10 ^b	PhenCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /XantPhos (2/4)	20	84 и побочные соединения
11 ^c	PhenCl₂	0.55 Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (2/4)	20	84
12 ^c	PhenCl₂	0.7 Pd(OAc) ₂ /DPEPhos (2/4)	20	84/18 – 4/1

^aУсловия реакции: HetArCl₂ – 1 экв., K₂CO₃, ДМФА. ^b110°C. ^c80°C. ^dНа основании анализа ³¹P ЯМР реакционных смесей.

Таким образом, хлорфосфиноксиды **19**, **83**, **84** для трех гетероциклов удалось получить согласно приведенным уравнениям (Схема 112):

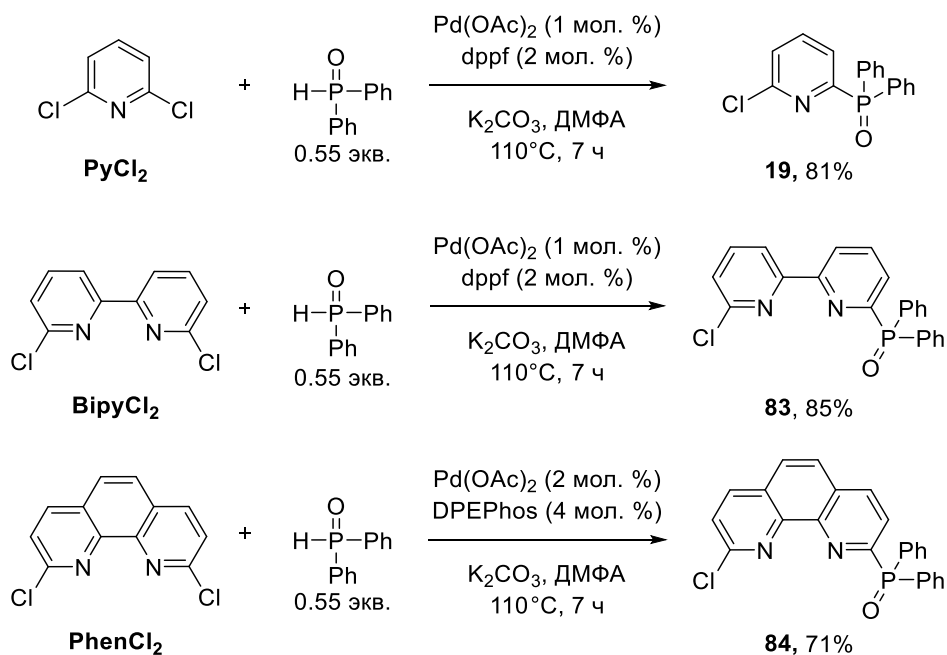


Схема 112

Введение второй фосфиноксидной группы уже не составило труда, так что целевые несимметричные бис(фосфиноксиды) **83–86** были получены с высокими выходами (Схема 113). В зависимости от того диалкил- или диарилфосфиноксид вводился по оставшейся

связи C–Cl, использовались условия, в которых были получены соответствующие симметричные производные.

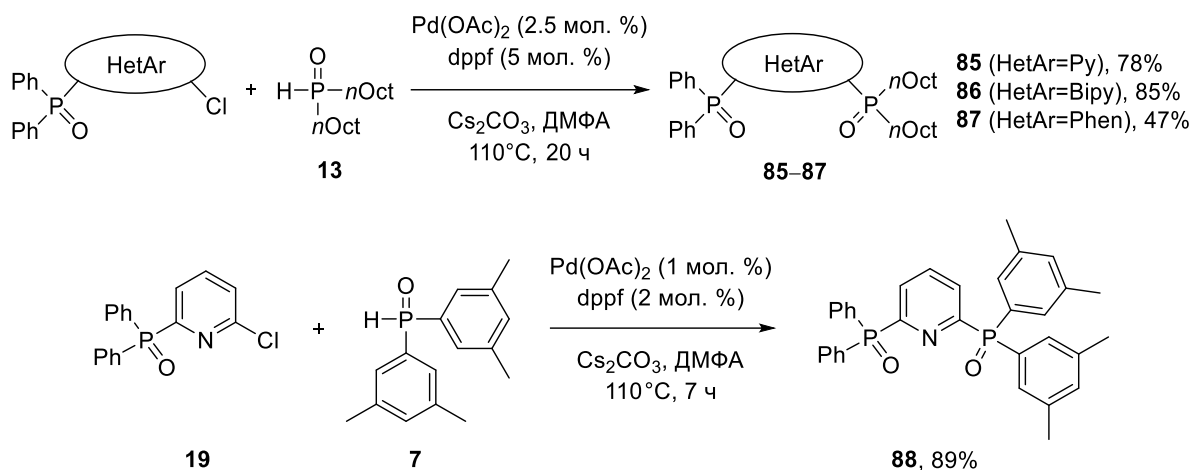


Схема 113

На основе **ThzBr₂** и **ImBr₂** также удалось получить несимметричные производные **89** и **90** из галогенсодержащих фосфиноксидов **77** и **79** (Схема 114), которые были синтезированы ранее в ходе изучения подходов к симметричным бис(фосфиноксидам). В отличие от соединения **89**, фосфиноксид **90** образовывался с хорошим выходом только при увеличенном количестве катализатора.

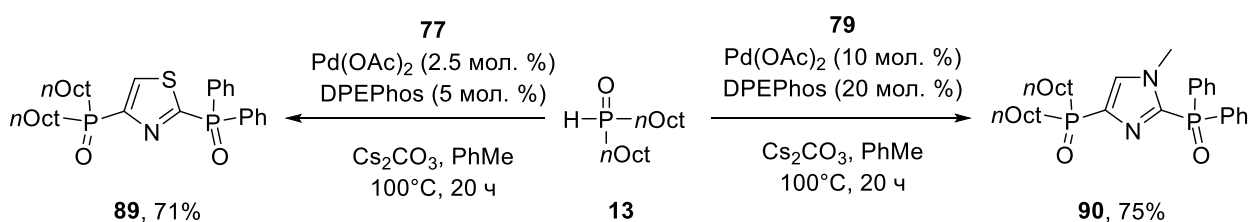


Схема 114

4.11. Синтез гетероарен- α,α' - диалбис(диорганилфосфинсульфидов) – **HetAr(P(S)R₂)₂**

Третичные фосфинсульфиды в большинстве случаев получают (Схема 115) из соответствующих оксидов (способ 1) или фосфинов (способ 2). Во втором случае наиболее широко используемым реагентом является элементарная сера, выступающая в качестве окислителя, в то время как в первом применяются сульфид фосфора (V) [214], реагент Лоуссона [215] или его производные, а также некоторые другие. В данной работе синтез сульфидов осуществлялся для сравнения их экстракционного поведения с соответствующими оксидами, поэтому оптимальным способом синтеза оказалось тионирование фосфиноксидов в соответствии со способом 1.

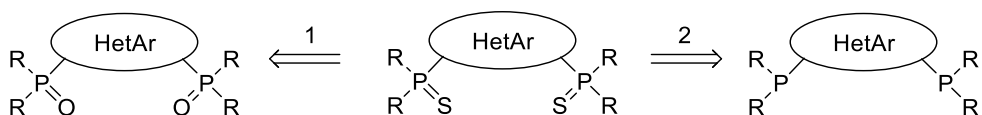


Схема 115

Среди широко известных реагентов, таких как P_4S_{10} , реагента Лоуссона и B_2S_3 [216], мы решили в первую очередь протестировать реагент Лоуссона, ввиду его высокой реакционной способности и значительной растворимости в горячих органических растворителях. Однако, при его взаимодействии (в количестве 1.2 экв. и 2.4 экв.) с **21** в кипящем толуоле или хлорбензоле [2,2'-бипиридин]-6,6'-диилбис(дифенилфосфинсульфид) **91** образовывался в следовых количествах, а основными соединениями были соответствующий моносulfид и непрореагировавший исходный фосфиноксид. Дальнейшее увеличение количества реагента Лоуссона и времени реакции не повлияло на ее результат, что, возможно, связано с разложением данного реагента в условиях реакции. Использование 2 экв. P_4S_{10} в хлорбензоле при $120^\circ C$ позволило нам получить **91** с отличным выходом (86%) (Схема 116). Конверсия исходного соединения была практически количественной (в соответствии с ^{31}P ЯМР спектром), поэтому не было необходимости в дополнительной оптимизации условий проведения реакции.

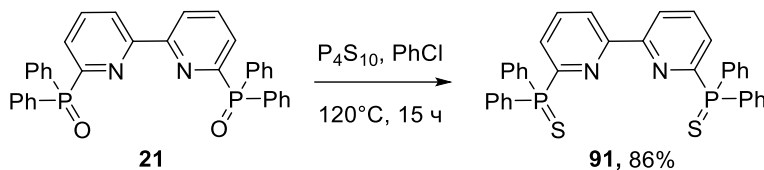


Схема 116

Указанную методику удалось распространить на различные пиридинсодержащие фосфинсульфиды как симметричного, так и несимметричного строения (Схема 117). В качестве заместителей на атоме фосфора выступали первичные, вторичные и третичные алкильные, а также фенильные и арильные группы. Чуть более низкие выходы наблюдались в случае стерически затрудненных заместителей на атоме фосфора (**96**, **99**), в то время как все остальные соединения были получены с высокими выходами 80–90%.

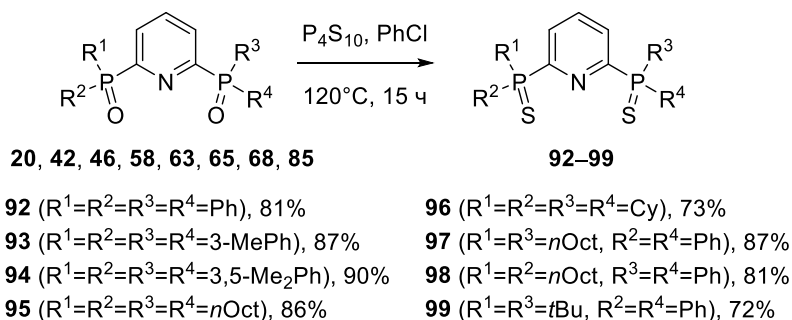


Схема 117

4.12. Изучение строения лигандов методом рентгеноструктурного анализа (РСА)

Данные РСА показали, что в кристалле все исследованные фосфиноксидные и фосфинсульфидные соединения не предорганизованы для связывания ионов металла: фосфиноксидные(сульфидные) группы развернуты таким образом, что донорные атомы N и O(S) максимально удалены друг от друга. Кроме того, атомы азота потенциальных тетрадентатных лигандов сближены между собой только в том случае, если их положение закреплено в гетероциклическом фрагменте (1,10-фенантролин, 4,5-диазафлуорен).

Соединение 22. Два пиридиновых кольца (Рисунок 7) практически лежат в одной плоскости (угол N–C–C–N составляет 1.35°). Лиганд находится в конформации, при которой атомы кислорода лежат в плоскости гетероцикла и максимально удалены друг от друга ($10.67 \text{ \AA}$); все четыре фенильных кольца направлены друг к другу (ближайшие контакты между атомами водорода в *мета*-положениях составляют 2.645 и $2.831 \text{ \AA}$).

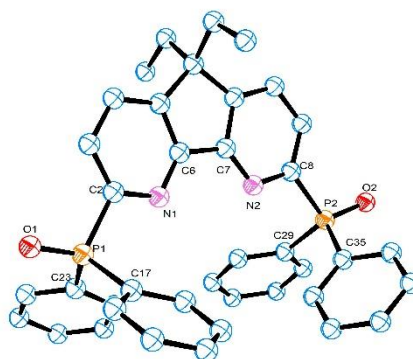


Рисунок 7. Кристаллическая структура соединения 22.

Соединение 67. Гетероарен- α,α' -диилбис((алкил)(арил)фосфиноксиды) были получены в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1. Для производного 1,10-фенантролина **67** были выделены оба диастереомера в индивидуальном виде (этого удалось достичь путем перекристаллизации смеси из метанола). Один из них был охарактеризован методом РСА, и было установлено, что он имеет *транс*-конфигурацию (Рисунок 8). Геометрия атомов фосфора близка к тетраэдрической, обе P=O группы находятся в *анти*-конформации по отношению к гетероциклическому кольцу. Этот факт уже наблюдался для дифенилфосфиноксидных аналогов [217]. Такая *анти*-ориентация является общей особенностью для гетероциклов с фосфиноксидными группами. Связь PO имеет длину $1.485 \text{ \AA}$, что довольно типично для ароматических фосфиноксидных соединений [217]. Длина связи C1–P1 составляет $1.828 \text{ \AA}$. Длина связи P–C сильно зависит от природы заместителей на атоме фосфора. Например, связь P1–C7 (между фенильным кольцом и атомом фосфора) составляет $1.808 \text{ \AA}$, в то время как длина связи P1–C13 (между *трет*-

бутильной группой и атомом фосфора) длиннее и составляет 1.835 Å. Значительное увеличение длины связи P–C ранее наблюдалось для объемных фосфиноксидных заместителей [218].

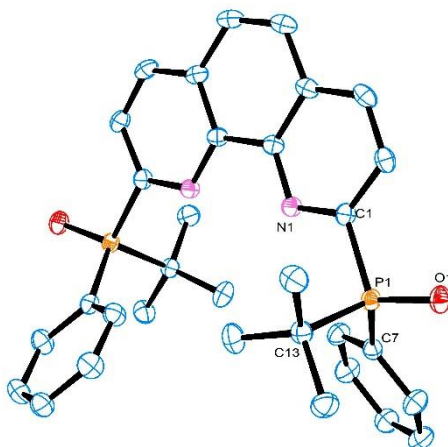


Рисунок 8. Кристаллическая структура *транс*-диастереомера **67**.

Соединение 91. Два пиридиновых кольца (Рисунок 9) бипиридинового каркаса лежат в одной плоскости и имеют *анти*-конформацию, также, как и структурно родственный фосфиноксид [217]. Длины связей фосфор–фенил (1.811 и 1.815 Å) имеют значения, близкие к литературным [219], в то время как связь фосфор–пиридин несколько длиннее (1.840 Å). Все эти параметры находятся в соответствии с литературными данными для близкого структурного аналога – пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфинсульфида) **92** [219] (1.806, 1.810 и 1.823 Å, соответственно). Связи P–S имеют длину 1.942 Å (что очень близко к литературной величине в 1.943 Å [219]) причем эти связи симметрично выходят из плоскости каркаса на 16.91°, в то время как для **92** [219] это искажение несимметрично и имеет большую величину (21.26 и 27.99°). Углы C–P–C лежат в интервале 103.80°–107.21°; для **92** [219] интервал того же параметра близок (101.31°–105.52°). Углы P–C–N в нашем случае значительно больше, чем для пиридинового фосфинсульфида [219] (117.10° против 113.12° и 114.30°).

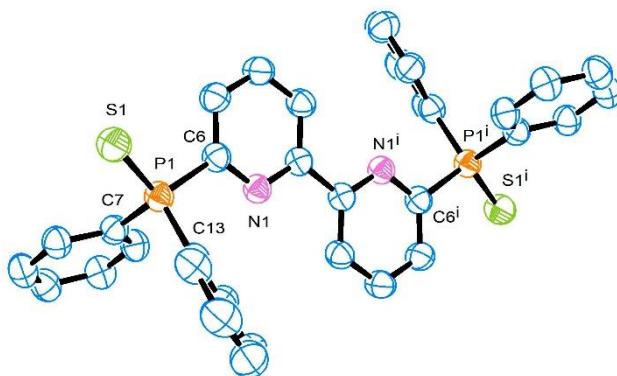


Рисунок 9. Кристаллическая структура соединения **91**.

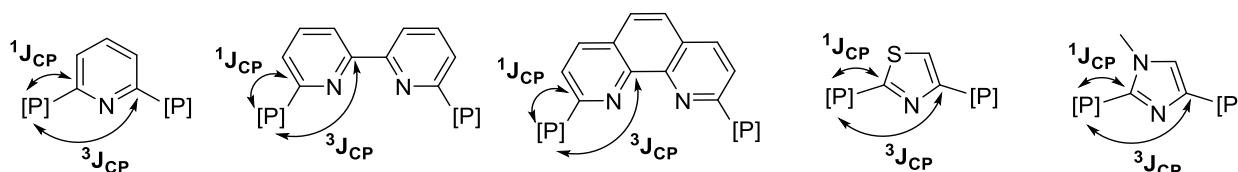
4.13. Особенности ^{31}P и ^{13}C ЯМР для $\text{HetAr}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_2$ ($\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$)

При анализе ЯМР-спектров (в особенности ^{31}P) изученных бис(фосфиноксидов) были обнаружены некоторые закономерности, которые мы хотели бы обсудить. Все полученные в данной работе бис(фосфиноксиды) с точки зрения заместителей на атоме фосфора в можно разделить на три типа: первые содержат только арильные заместители, вторые – только алкильные, а третьи – и те, и другие (смешанные). Также бис(фосфиноксиды) можно разделить в соответствии с типом каркаса, использованного при их синтезе. Частоты резонансов в ^{31}P ЯМР спектрах находятся в хорошей корреляции с природой заместителей на атоме фосфора, в то время как структура гетероцикла оказывает незначительное влияние. Фосфор, несущий две третичные алкильные группы, лежит в более слабом поле по сравнению с тем, который несет две вторичные алкильные группы. Такая же ситуация наблюдается при сравнении вторичных и первичных заместителей. Таким образом, $(-\text{P}(\text{O})(n\text{Oct})_2) \approx 42\text{--}44$ м.д. $< (-\text{P}(\text{O})(\text{Cy})_2) \approx 45$ м.д. $< (-\text{P}(\text{O})(t\text{Bu})_2) \approx 50\text{--}51$ м.д. Бис(диарилфосфиноксиды) имеют сигналы в ^{31}P ЯМР спектрах в довольно узком диапазоне 19–23 м.д., независимо от природы и положения заместителей на фенильных кольцах. У смешанных фосфиноксидов с арильными и алкильными группами $(-\text{P}(\text{O})(\text{Ar})(\text{Alk}))$ химический сдвиг фосфорного сигнала находится в районе 30 м.д. Частоты фосфорных сигналов у пятичленных гетероциклических бис(дифенилфосфиноксидов) (**78**, **80**) сдвинуты в более сильное поле по сравнению с шестичленными аналогами (**18**, **20–22**, **76**): например, для **20** сигнал наблюдается при 20.18 м.д., а ^{31}P для **80** – при 17.82/17.33 м.д., что может быть объяснено различиями между пятичленными и шестичленными гетероциклами как в геометрии, так и в электронной плотности.

При анализе КССВ углерод–фосфор для соединений **18**, **20**, **21**, **78**, **80**, несущих только фенильные заместители на атоме фосфора (№1, №5, №9, №12, №13), можно обнаружить интересные закономерности (Таблица 14). Прежде всего стоит отметить, что $^1J_{\text{CP}}$ для атома углерода, находящегося между азотом и фосфором, составляет величины порядка 125–145 Гц, что намного больше аналогичных величин для трифенилфосфиноксида (104.4 Гц); то же наблюдается и для константы $^3J_{\text{CP}}$ (величина для Ph_3PO – 12,1 Гц), что может быть связано с акцепторной природой этих гетероциклов относительно фенильной группы трифенилфосфиноксида. Интересно, что величина констант $^1J_{\text{CP}}$ для имидазола является наибольшей, затем идут значения для пиридиновых гетероциклов, а наименьшая константа наблюдается для тиазола. Эти данные коррелируют с соответствующим падением σ -электронной плотности на рассматриваемых атомах углерода. В Таблица 14 также

представлены КССВ углерод-фосфор ($^1J_{CP}$) для веществ **57–64**, несущих различные алифатические заместители на атоме фосфора (№2-4, №6-8, №10-11). С увеличением объема алифатического заместителя КССВ уменьшается, однако в этом же ряду увеличивается донорная способность алкильных групп, что может являться причиной наблюдаемой зависимости. Величина $^3J_{CP}$ практически не меняется для всех рассматриваемых соединений. Следует также отметить, что для всех указанных в Таблица 14 соединений время релаксации обсуждаемых атомов углерода было наибольшим по сравнению со всеми остальными.

Таблица 14. КССВ углерод-фосфор ($^1J_{CP}$ и $^3J_{CP}$) для некоторых третичных бис(фосфиноксидов), исследованных в работе.



№	Каркас	R	$^1J_{CP}$, Гц	$^3J_{CP}$, Гц
1	Py	Ph	127.0	17.5
2		<i>n</i> Oct	113.4	16.0
3		Cy	108.5	16.0
4		<i>t</i> Bu	98.6	14.8
5	Bipy	Ph	131.3	18.5
6		<i>n</i> Oct	118.4	18.5
7		Cy	111.0	17.3
8		<i>t</i> Bu	103.6	16.0
9	Phen	Ph	131.0	20.2
10		<i>n</i> Oct	118.4	18.4
11		<i>t</i> Bu	102.3	18.5
12	Im	Ph	142.5/143.9	16.3/14.4
13	Thz	Ph	123.8/125.5	18.8/18.4

В Таблица 15 приведены значения $^1J_{CP}$ для атома углерода алифатического заместителя, напрямую соединенного с атомом фосфора (**57–64**). Величина данных КССВ примерно вдвое меньше, чем для ароматических атомов углерода, однако их значения при переходе от первичного к третичному атому углерода уменьшается. Как и ранее, однозначно сказать, является ли наблюдаемый порядок результатом стерических или электронных факторов, не представляется возможным. Из литературы известно [220], что понижение электронной плотности на атоме углерода обычно приводит к увеличению прямой КССВ, поэтому закономерности, найденные при анализе значений $^1J_{CP}$, представленных в обеих таблицах, с большей вероятностью являются результатом

электронного окружения углерода, а не стерического фактора. Дополнительно это подтверждается тем, что данная константа при R=Ph во всех случаях больше, чем при R=nOct, хотя размер фенильной группы, очевидно, больше, чем октильной.

Таблица 15. КССВ $^1J_{\text{CP}}$ для алифатического заместителя в соединениях **57–64**.

Каркас	nOct	Cy	tBu
Py	67.8	65.4	59.2
Bipy	69.1	65.4	59.2
Phen	67.8	— ^a	59.2

^a Данное вещество не было синтезировано в настоящей работе.

4.14. Исследование структуры комплексных соединений 4f-элементов

Для более детального понимания особенностей поведения синтезированных лигандов необходимо иметь данные, касающиеся их взаимодействия с ионами металлов, то есть информацию о стадии комплексообразования. С этой целью были синтезированы комплексы бис(фосфиноксидных) лигандов с лантаноидами и различными методами установить их строение и структурные параметры. Наибольшее количество третичных фосфиноксидов, синтезированных в ходе настоящей работы, содержали фрагменты пиридина, 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, поэтому целесообразным было бы получение комплексов с представителями данного типа лигандов. Однако для комплексов лантаноидов с лигандами **18** и **21** нашей научной группой уже были опубликованы рентгеноструктурные данные [217], поэтому были получены (Схема 118) комплексы только на основе соединения **20**. Их синтез проводился в атмосфере аргона путем кипячения смеси лиганда и гидрата нитрата металла (изучены все лантаноиды, кроме Pm) в течение нескольких часов в ацетонитриле. Следует отметить, что лиганд практически нерастворим в ацетонитриле даже при нагревании, в то время как при добавлении нитрата лантаноида он постепенно переходил в раствор.

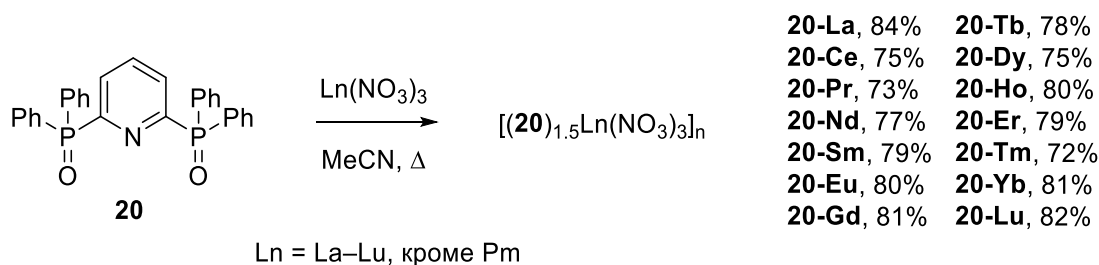


Схема 118

Все лантаноиды, кроме лантана и лютеция, имеющих конфигурации f^0 или f^{14} , соответственно, содержат от одного до семи неспаренных электронов, что делает их соединения парамагнитными. Известно, что парамагнитные вещества являются трудными

объектами для анализа методом спектроскопии ЯМР из-за слишком быстрой релаксации наблюдаемых ядер, обуславливаемой большим магнитным моментом μ неспаренного электрона, а также значительным уширением сигналов. Наличие парамагнитного лантаноида в соединении вызывает два основных эффекта [221] в спектре ЯМР – индуцированный сдвиг (lanthanide-induced shift, LIS) и индуцированную релаксацию (lanthanide-induced relaxation, LIR). Оба этих эффекта исчезают по мере удаления изучаемых ядер от металла, а также зависят от его магнитного момента. Так как магнитный момент лантаноида определяется его $4f$ -орбиталями, являющимися внутренними, то он не зависит от лигандного окружения центрального атома, и, следовательно, одинаков для всех комплексов одного и того же элемента. Величины магнитных моментов для серии лантаноидов приведены в Таблица 16 [222].

Таблица 16. Величины магнитных моментов μ для серии лантаноидов.

E	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
μ	0	2.46	3.48	3.44	1.64	3.36	7.97	9.81	10.6	10.7	9.46	7.51	4.47	0

Как видно из таблицы, магнитные моменты лантаноидов сначала возрастают вместе с числом неспаренных электронов, а потом спадают, причем наибольшие величины наблюдаются для Gd–Tm. Влияние центрального атома очень хорошо прослеживалось на полученных протонных спектрах ЯМР: соединения La–Eu и Tm–Lu имели разрешенный спектр, лежащий в обычной области (хотя и в более широкой, чем спектр самого лиганда), в то время как для ряда Gd–Er интервал химического сдвига сильно увеличивался (LIS) и сигналы находились в области 54 – -45 м.д., а также в значительной степени терялась информация о мультиплетности (LIR). Кроме того, для ядер с большим магнитным моментом Gd–Er часть протонов (вероятнее всего, *орто*-протонов фенильных колец) в спектре вообще не была обнаружена (LIR). В целом, спектры в «нормальной» области, содержащие сигналы с выраженной мультиплетностью наблюдались для элементов с $\mu < 5$.

Атом фосфора в обсуждаемых комплексах находится ближе к лантаноиду, чем любой из протонов, поэтому влияние металла на спектр оказывается весьма значительным. Так, в случае металлов с невысокими магнитными моментами фосфорный сигнал был сдвинут на 15–20 м.д. относительно лиганда, что является результатом комбинации магнитных и кислотных (по Льюису) свойств металлического центра, но при этом оставался достаточно узким. Лантаноиды серии Gd–Er демонстрируют намного более сильное смещение (LIS) фосфорного сигнала (на 35–60 м.д.) из-за большего магнитного момента (вклад Льюисовской кислотности должен быть примерно одинаков для всех лантаноидов из-за

схожести их радиусов и одинакового заряда) и значительное его уширение вплоть до полного отсутствия для Gd (LIR).

В литературе известен [219] всего один пример комплекса металла с таким лигандом – $[(20)SnCl_3]^+[Sn(H_2O)Cl_5]^-$. Радиус катиона четырехвалентного олова в октаэдрическом окружении составляет 0.69 Å, в то время как радиус трехзарядного катиона при том же координационном числе у наименьшего из лантаноидов – Lu^{3+} – 0.86 Å, что является значительно большей величиной и может привести к другим типам координации того же лиганда. Отметим, что связи Sn–O (2.09 Å) и связь Sn–N (2.24 Å) значительно короче, чем для соединений лютеция (III) (Lu–O (2.16–2.25 Å) и Lu–N (2.41–2.47 Å)) с близким лигандным окружением [223–225], что также говорит о том, что в случае наших соединений геометрические параметры координации должны сильно отличаться. Для установления структуры полученных комплексных соединений были выращены монокристаллы для Eu (из ацетонитрильного и нитробензольного растворов) и Lu (из ацетонитрильного раствора). С помощью РСА было найдено, что в обоих случаях комплекс имеет структуру регулярного полимера (Рисунок 10), в котором каждый металл связан с тремя фосфиноксидными группами и тремя нитрат-анионами, а каждая единица лиганда – с двумя металлами. Таким образом координационное число лантаноидов составляет 9, что является весьма типичным для комплексов этих элементов [222]. Атомы металлов во всех комплексах находятся в окружении, близком к октаэдрическому; интересно, что для европиевого комплекса, чей кристалл был получен из нитробензола, молекулы этого растворителя встроились в кристаллическую решетку, что может быть причиной заметных различий в структурных параметрах между двумя европиевыми комплексами (см. ниже). В кристаллическом состоянии все три комплекса имеют структуры *mer*-изомера.

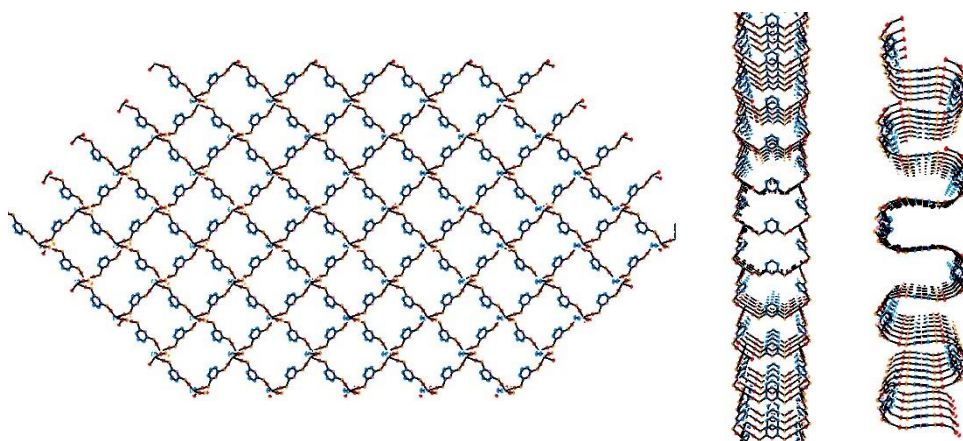


Рисунок 10. Вид кристаллической структуры **20-Lu**. Слева–направо: перпендикулярно кристаллографической плоскости 001, 100, 010. Все атомы водорода, фенильные и нитратные группы опущены для простоты. Термические эллипсоиды приведены для 30% вероятности.

Избранные структурные параметры полимерных комплексов европия и лутеция приведены в Таблица 17. Прежде всего необходимо отметить значительные различия в величинах длин связей и углов между двумя комплексами европия, полученными из разных растворителей. Связи между металлом и фосфиноксидным кислородом значительно длиннее для комплекса, чей кристалл был получен из ацетонитрила, чем для того, который был выращен из нитробензола, в то время как обратная зависимость наблюдается между длинами связей с кислородами нитратных групп. Интересно, что данные структурные параметры **20-Eu** (PhNO₂) очень близки к аналогичным для известного из литературы комплекса Eu(Ph₃PO)₃(NO₃)₃ [226]. Связи фосфор–кислород в **20-Eu** (PhNO₂) заметно длиннее, чем для **20-Eu** (MeCN); при этом для обоих комплексов они в целом короче, чем для упомянутого Eu(Ph₃PO)₃(NO₃)₃ (1.498–1.503 Å). Углы М–О–Р примерно одинаковы для обоих комплексов и лежат в интервале того же параметра для Eu(Ph₃PO)₃(NO₃)₃. Оба комплекса имеют более заметное отклонение связей Р–О от плоскости пиридинового кольца, чем в исходном лиганде [217]. Как и следовало ожидать, величины всех структурных параметров комплекса лутеция **20-Lu** (MeCN), кроме угла М–О–Р, оказались меньше, чем для европиевых аналогов. В литературе не известны комплексы лутеция, одновременно содержащие фосфиноксидные и нитратные лиганды, поэтому сравнение структурных параметров возможно провести только с комплексами ([Lu(NO₃)₂(H₂O)₂(30-краун-10)]⁺)₂[Lu(NO₃)₅]⁻ [227] и Lu(Ph₃PO)₂(NH-2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)(CH₂TMS)₂ [228]. Длины связей между лутецием и атомами кислорода как в фосфиноксидных, так и в нитратных лигандах больше, чем в литературных комплексах, в то время как связь фосфор–кислород оказалась несколько короче известного аналога [228]. Интересно отметить, что углы М–О–Р в трех наших и двух литературных комплексах [226,228] практически одинаковы и лежат в диапазоне 165–172°.

Таблица 17. Структурные параметры полимерных комплексов европия (**20-Eu**) и лутеция (**20-Lu**).

Параметр	20-Eu (MeCN)	20-Eu (PhNO ₂)	20-Lu (MeCN)
М–О _Р , Å	2.351; 2.382; 2.391	2.267; 2.299; 2.326	2.239; 2.245; 2.256
М–О _Н , Å	2.430–2.484	2.488–2.520	2.390–2.503
Р–О, Å	1.428; 1.457; 1.474	1.480; 1.498; 1.530	1.471; 1.493; 1.501
М–О–Р, °	165.83; 168.44; 169;88	166.59; 168.37; 173.16	167.38; 172.56
О–Р–C _{Py} –C _{Py} , °	10.64–22.68	6.97–11.77	7.25–25.14

Комплекс **20-Eu** был дополнительно охарактеризован методом ESI-HRMS. В спектре наблюдалось 4 сигнала, которые отвечают ионам [ML₃]³⁺, [ML₂]³⁺, [ML₃(NO₃)]²⁺,

$[\text{ML}_2(\text{NO}_3)]^{2+}$. Данный факт может свидетельствовать о том, что структура комплекса в растворе отличается от таковой в кристалле.

4.15. Экстракционные испытания лигандов по извлечению ионов *f*-элементов*

В первую очередь стоит отметить, что экстрагенты, используемые для выделения ионов *f*-элементов, принято делить на два типа – неселективные и селективные. Экстрагенты первого типа способны выделить из ОЯТ смесь актинидов и лантаноидов, а их последующее разделение происходит, как правило, во время процесса реэкстракции, экстрагенты второго типа селективно выделяют актиниды из их смеси с лантаноидами. Для выделения катионов актинидов и лантаноидов (An^{3+} и Ln^{3+}) используют лиганды [229,230] с донорными атомами азота, кислорода и серы, способными образовывать координационные связи с ионами *f*-элементов. В целом, координация подчиняется общей закономерности, которая заключается в том, что чем жестче донорный атом, тем менее селективно и более эффективно он будет связывать из раствора ионы как актинидов, так и лантаноидов, а чем он мягче, тем селективнее будет координация с ионами An^{3+} (которые в целом мягче, чем Ln^{3+}). Основными параметрами, характеризующими процесс экстракции, являются коэффициент распределения $D([\text{M}_{\text{org}}]/[\text{M}_{\text{aq}}])$ и фактор селективности $SF (D(\text{M}_1)/D(\text{M}_2))$. Первый показывает относительные концентрации металла в органической и водной фазах, а второй демонстрирует во сколько раз больше одного металла, чем другого, перешло в органическую фазу из водной. Эффективными экстрагентами считаются те, которые имеют D порядка нескольких сотен, а селективными – обладающие значением $SF > 5$.

Среди фосфорных О-донорных соединений [231] в качестве экстрагентов могут использоваться различные монодентатные фосфиноксиды, фосфонаты, фосфинаты, фосфорорганические кислоты, бидентатные карбамоилфосфиноксиды, полидентатные фосфорилкаликсарены и др. (Рисунок 11).

* Работа проводилась совместно с сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ.

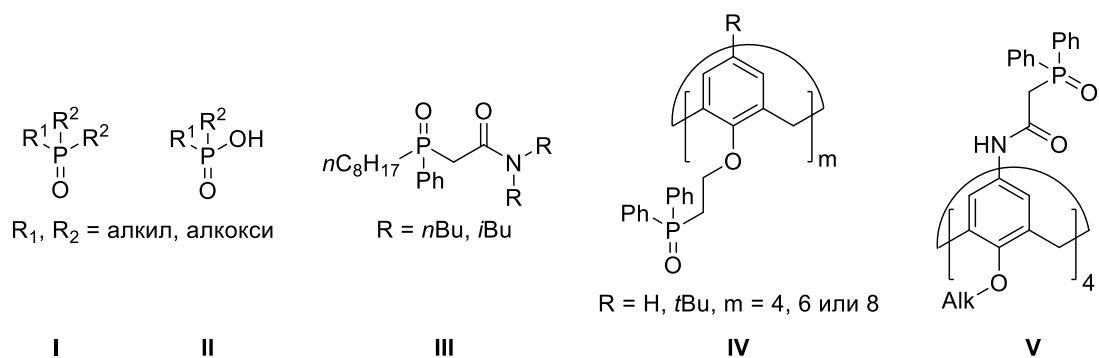


Рисунок 11. Фосфорсодержащие О-донорные экстрагенты.

Основность атома кислорода возрастает в ряду фосфаты (OP(OR)_3) < фосфонаты (RP(O)OR_2) < фосфинаты ($\text{R}_2\text{P(O)OR}$) < фосфиноксиды (R_3PO). Одним из самых старых и известных экстрагентов данного семейства является трибутилфосфат (ТБФ), с помощью которого, в основном, извлекают ионы урана и плутония. В настоящее время в радиохимической промышленности широко известны экстрагенты на основе различных фосфорных соединений под коммерческим названием CYANEX (например, CYANEX-923 представляет собой смесь четырех триалкилфосфиноксидов ($\text{C}_6\text{--C}_8$)). Другой важный представитель О-донорных лигандов – карбамоилметилфосфиноксиды (III), который показывает хорошую экстракционную селективность по отношению к Ам. Известно, что основная координация с ионом металла происходит за счет фосфиноксидного кислорода, а амидный кислород, в свою очередь, связывается слабо. Экстрагенты типа III, в отличие от фосфиноксидов (I) и фосфонатов (II), дают возможность извлекать ионы лантаноидов и актиноидов из 4-5 М HNO_3 .

Сейчас активно развиваются экстрагенты на базе каликсаренов (IV, V), так как предорганизованная структура хелатирующего агента, как правило, приводит к лучшим экстракционным свойствам: значение фактора селективности SF может достигать нескольких сотен.

Другие широко известные О-донорные лиганды представляют собой диамиды малоновой и дигликолевой кислот [232,233] (Рисунок 12).

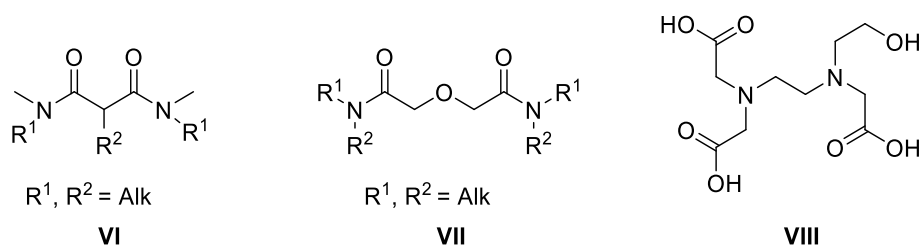


Рисунок 12. О-донорные экстрагенты на основе диамидов малоновой и дигликолевой кислот.

Одна из причин развития амидных экстрагентов заключается в том, что при использовании фосфорсодержащих реагентов образуется большое количество вторичных отходов. Соединения **VI–VIII**, содержащие амидные фрагменты, подчиняются CHON-концепции, что весьма актуально с экологической точки зрения (только газообразные продукты при полном сгорании), однако коэффициенты распределения для актинидов и лантаноидов у них в целом ниже ($D(\text{Am}) \approx 10$), чем у фосфорсодержащих экстрагентов. Диамиды дигликолевой кислоты (**VII**) представляют собой важный класс тридентатных лигандов, которые, как правило, извлекают ионы лантаноидов эффективнее, чем ионы актинидов, в отличие от фосфорорганических соединений. Ярким представителем обсуждаемого класса является TODGA ($R^1 = R^2 = n\text{C}_8\text{H}_{17}$), для которого $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu}) \approx 510$ в 2М HNO_3 . Водорастворимое соединение **VIII** в tandem с диалкилфосфиновой кислотой (**II**, где $R^1 = 2\text{-этилгексилокси}$, $R^2 = \text{этилгексил}$), может селективно извлекать Am^{3+} из его смеси с Eu^{3+} .

Соединения, содержащие в своем составе в качестве донорного атома только атом кислорода, хорошо подходят для экстракции и лантаноидов, и актинидов, однако в случае, когда необходимо провести разделение смеси, содержащей ионы как $4f$ -, так и $5f$ -элементов, такие лиганды показывают неудовлетворительные результаты.

Селективными экстрагентами являются соединения, содержащие в своем составе серу в качестве донорного атома [10,234] (Рисунок 13).

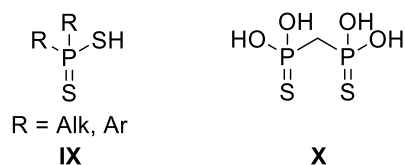


Рисунок 13. Фосфорсодержащие S-донорные экстрагенты.

Бидентатные S-донорные фосфиновые кислоты – это первый тип лигандов, который показал высокую селективность по отношению к актинидам в присутствии лантаноидов, за счет наличия в своей структуре мягкого донорного атома. Для соединения **IX** ($R = 2,4,4\text{-триметилпентил}$ или $n\text{C}_8\text{H}_{17}$, CYANEX-301) значения фактора селективности $SF(\text{Am}/\text{Eu})$ достигают 4000. Однако CYANEX-301 не устойчив к радиолизу и подвергается гидролизу при $\text{pH} < 2.5$. Диарилдитиофосфиновые кислоты (**IX**, $R = \text{Ar}$) показали более низкую экстракционную способность, но более высокую устойчивость к радиолитическому разложению. Водорастворимая бис(дитиофосфиновая кислота) **X** также является сильным комплексоном для ионов f -элементов, однако она не проявляет значимую селективность при извлечении пары Am/Eu , в отличие от водорастворимых диамидных лигандов.

При разработке селективных экстрагентов значительное внимание было уделено полидентатным гетероциклическим лигандам (Рисунок 14), ввиду их высокой окислительной стабильности [234-236]. По селективности экстракции они находятся между O- и S-донорными лигандами. Одними из первых типов таких лигандов стали производные 2,2':6,2'' терпиридина (**XI**) и 2,4,6-три(2-пиридил)-1,3,5-триазина (**XII**). SF при использовании этих лигандов достигает 15–20, но они не обладают гидролитической стабильностью при pH<1. 2,6-Бис(бензоксазол-2-ил)пиридин (**XIII**) позволяет достичь более высоких факторов селективности (≤ 80), но также, как и лиганды **XI** и **XII**, не способен экстрагировать ионы *f*-элементов из >0.1 М растворов азотной кислоты.

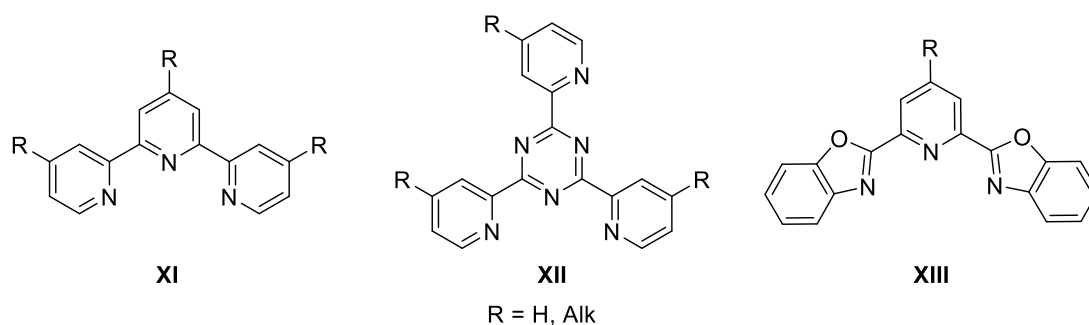


Рисунок 14. Экстрагенты на основе производных терпиридина.

Для улучшения гидролитических свойств структуры были модифицированы (Рисунок 15): так, соединение **XIV** может работать в более широком диапазоне концентраций HNO₃ (1–4 М) с достаточно высокими коэффициентами селективности (SF(Am/Eu)>100). Его недостатком является низкая скорость экстракции, а также высокие значения коэффициентов распределения, что влечет за собой проблему выделения металла на стадии реэкстракции.

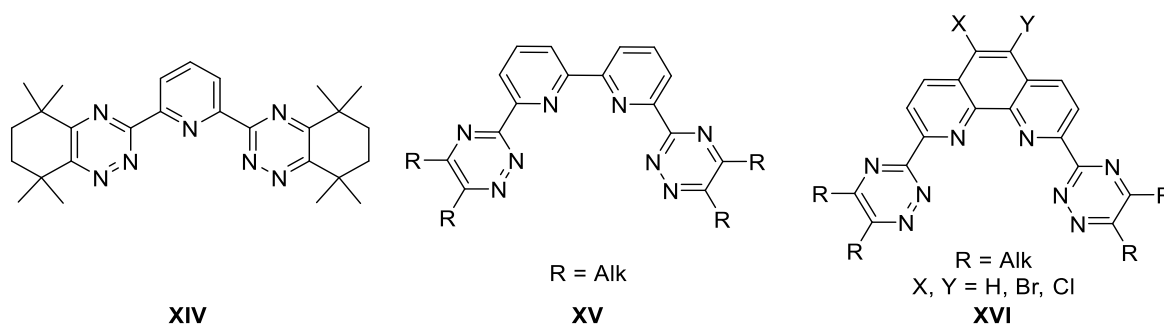


Рисунок 15. Полидентатные азотсодержащие гетероциклические экстрагенты.

Экстрагенты на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (**XV** и **XVI**) также используются для разделения *f*-элементов. Интересно отметить, что в случае **XVI** наличие атомов галогена на периферии кольца влияет на комплексообразование таким образом, что селективность по отношению к лантаноидам падает (на порядок), что вероятно связано с *I*-эффектом галогенов. В целом, несмотря на отличные показатели азотсодержащих

гетероциклических лигандов, данные соединения не столь просты в синтезе по сравнению с вышеприведенными экстрагентами и потому получили меньшее распространение.

Одними из широко известных экстрагентов, сочетающих в себе одновременно жесткий кислородный центр и более мягкий атом азота, являются диамиды гетероциклических карбоновых кислот (Рисунок 16). Регулировка экстракционных характеристик таких лигандов достигается за счет изменения природы гетероцикла и варьирования заместителей в амидном фрагменте [237].

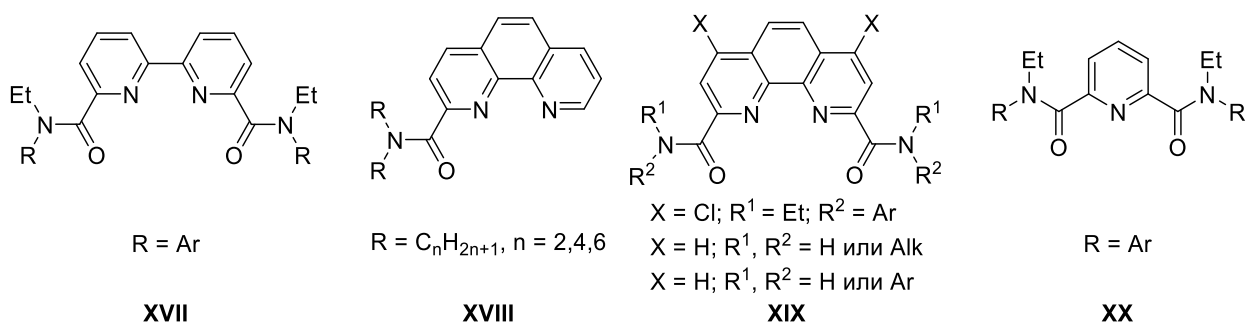


Рисунок 16. Экстрагенты на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот.

Диамиды карбоновых кислот на основе 2,2'-бипиридина (**XVII**) в зависимости от R могут проявлять совершенно разные экстракционные свойства. $D(\text{Am})$ варьируется от 0.1 до 50, а фактор селективности – от 1 до 19, причем лучшие результаты наблюдаются у соединений с заместителями в *пара*- и *мета*-положениях арильного кольца. В соединениях типа **XVIII** на $D(\text{Am})$ влияет длина цепи, чем она меньше, тем выше D ($n = 2$, $D \approx 25$, $n = 4$, $D \approx 3$, $n = 6$, $D \approx 0$). В случае диамидов карбоновых кислот на основе 1,10-фенантролина хорошие результаты были достигнуты, когда их структура была схожа с **XVII**, то есть $X = \text{H}$, $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Ar}$. При сравнении эффективности извлечения серии лантаноидов лигандами **XVII**, **XIX** ($X = \text{Cl}$, $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Ar}$) и **XX**, было найдено, что D зависит от размера полости и гибкости. **XX** преимущественно связывал более тяжелые лантаноиды в связи с небольшой хелатирующей полостью ($D(\text{La}) \approx 1$, $D(\text{Lu}) \approx 100$). Расстояние между донорными центрами в **XVII** больше, чем в **XX**, а также этот тип лиганда обладает большей гибкостью за счет свободного вращения вокруг связи $\text{C2}-\text{C2}'$, вследствие этого он может образовывать комплексы как с легкими, так и тяжелыми лантаноидами, но менее эффективно ($D(\text{La}) \approx 1$, $D(\text{Lu}) \approx 0.1$), чем **XVII**. Исходя из этого можно предположить, что **XIX** из-за более жесткого каркаса и большей хелатирующей полости, чем у **XX**, будет эффективнее связывать более крупные лантаноиды, что подтверждается практикой ($D(\text{La}) \approx 500$, $D(\text{Lu}) \approx 0.1$). Однако стоит отметить, что в зависимости от органического растворителя картина может полностью меняться. Диамиды гетероциклических карбоновых кислот также проявляют

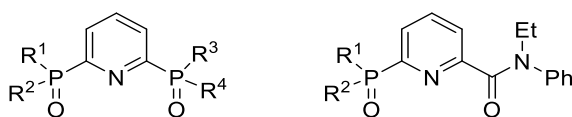
селективность при разделении Am^{3+} и Ln^{3+} , например, для **XIX** ($\text{X} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = 4\text{-MePh}$) $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu}) = 67$ при экстракции из 1М HNO_3 .

С фосфиноксидными (**18**, **20–23**, **37**, **42–50**, **53**, **54**, **56–68**, **78**, **80**, **85**, **88**) и фосфинсульфидными (**91–99**) лигандами, полученными в ходе данной работы, были проведены экстракционные испытания по извлечению модельной пары $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ с использованием методики, описанной в [238]. Водная фаза представляла собой раствор азотной кислоты (1–5 М), в которой были растворены радиометрические количества ^{241}Am и ^{152}Eu в виде их нитратов, а органической фазой выступал нитробензол с растворенным в нем лигандом (10^{-3} М). В результате экстракционных экспериментов были получены коэффициенты распределения для каждого металла $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$, а также фактор селективности – $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu})$. Все эксперименты были проведены три раза, погрешность составила не более 10%. В Таблица 18 и Таблица 19 представлены максимальные значения коэффициентов распределения и селективности, которые удалось достичь в ходе экспериментов.

Таблица 18 демонстрирует экстракционные результаты для пиридинсодержащих бис(фосфиноксидов) (№1–17), а также их гибридных аналогов с амидными группами (№18–20). Лиганды со стерически затрудненными алкильными заместителями (Cy, *t*Bu) обладают низкой селективностью и неэффективно извлекают ионы обоих металлов (№5–6), такая же картина наблюдается у бис(диарильного) лиганда с метильными заместителями в *орто*-положениях к фосфору (№16). Мы связываем данный результат с тем, что объемные неполярные группы на атоме фосфора в этих лигандах (Cy, *t*Bu, *o*-Tol) экранируют полярную связь P–O, тем самым препятствуя образованию водородных связей и понижая растворимость лиганда в водной фазе. Это приводит к недостаточному времени нахождения лигандов в одной фазе с солями металлов и, следовательно, к неэффективности комплексообразования. Такие же результаты были получены для лигандов на основе других гетероциклов (Таблица 19). При замене вторичной и третичной группы на первичный алкильный заместитель (№7) коэффициенты распределения для Am и Eu возрастают на несколько порядков, а селективность по отношению к Am увеличивается в несколько раз. Интересно, что лиганды (№9–10) в зависимости от расположения октильных и фенильных групп в своей структуре показывают разные результаты – в одном случае эффективность преобладает над селективностью, в другом – наоборот. Одни из наилучших значений $D(\text{Am})$ были получены для **46** (№1) и **49** (№14), однако **46** в отличие от **49** обладает также и более высокой селективностью. Это вполне объяснимо, так как донорный заместитель (OMe) повышает электронную плотность на фосфиноксидном кислороде, что потенциально должно приводить к эффективному связыванию обоих металлов и не

настолько высокой, как в случае №1, селективности, что мы и наблюдаем. Введение в **49** двух метильных групп в положения 3 и 5 (№15) повышают селективность по отношению к Am, но она все равно меньше, чем у **46**. Самые высокие факторы селективности наблюдаются у лигандов, содержащих 3,5-диметилфенильный и фенильный фрагменты (№1–3). Для понимания связи «структура–свойство» были протестированы лиганды с одной метильной и этильной группами в *мета*-положении к атому фосфора (№11, №13), а также аналог **46** с этильными группами – **47**. Все три лиганда обладали на порядок более низкими значениями коэффициентов распределения и селективности по сравнению с №1–3. Кроме того, эти экстрагенты уступали по всем параметрам родоначальному фенилсодержащему лиганду (№4). Введение этильной группы в 4-ое положение (№17) практически никак не сказалось на экстракционных свойствах, так как результаты у **20** и **44** почти одинаковые. Экстрагенты, содержащие амидную группу (№18–20), оказались хуже, чем бис(фосфиноксиды), но тем не менее, у амида с 3,5-диметилфенильным заместителем (№18), как и в случае бис(фосфиноксидов), наблюдается увеличение D(Am) и SF по сравнению с **26** и **32**.

Таблица 18^а. Результаты экстракции для лигандов на основе пиридина.



№	Лиганд	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	D(Am)	D(Eu)	SF
1	46	3,5-Me ₂ Ph				2600	100	26
2	88	3,5-Me ₂ Ph		Ph		380	12	32
3	48	3,5-Me ₂ Ph	Ph	3,5-Me ₂ Ph	Ph	370	11	34
4	20	Ph				30	4	7.5
5	58	Cy				0.02	0.01	2
6	59	tBu				0.003	0.002	1.5
7	63	nOct				18	3	6
8	65	Ph	tBu	Ph	tBu	0.12	0.12	1
9	68	Ph	nOct	Ph	nOct	1	0.14	7
10	85	nOct		Ph		49	14	3.5
11	43	3-EtPh				10	2.3	4
12	47	3,5-Et ₂ Ph				11.4	1.5	7.4
13	42	3-MePh				1.8	0.5	3.6
14	49	4-MeOPh				3000	330	9
15	50	4-MeO-3,5-Me ₂ Ph				378	30	12.6
16	45	2-MePh				0.006	0.025	0.24
17	44	4-EtPh				26	3	8.7
18	31	3,5-Me ₂ Ph		—		8	4	2

№	Лиганд	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	D(Am)	D(Eu)	SF
19	32	3-EtPh		—		1.6	1.1	1.5
20	26	Ph		—		1.5	0.8	1.9

^aУсловия экстракции: орг. фаза – 0.001 М лиганда в нитробензоле; вод. фаза – радиометрические количества ²⁴¹Am и ¹⁵²Eu в растворе азотной кислоты.

На Рисунок 17 представлено влияние заместителей на атоме фосфора в фосфиноксидной группе пиридинного лиганда на D(Am). Самые низкие коэффициенты распределения соответствуют лигандам с циклогексильными ($D(\text{Am}) \approx 0,02$) и трет-бутильными ($D(\text{Am}) \approx 0,003$) группами; при замене одного алкильного заместителя на фенил D(Am) вырастает на несколько порядков, так называемый эффект аномального арильного упрочнения. Интересно, что D(Am) у реагентов, содержащих фенильные и н-октильные заместители в фосфиноильных фрагментах примерно одинаковы. Максимальные значения D(Am) демонстрируют третичные фосфиноксиды с алкилфенильными группами ($R=3,5\text{-Me}_2\text{Ph}$): использование четырех таких заместителей на атоме фосфора приводит к увеличению коэффициента распределения америция на два порядка по сравнению с аналогичным соединением, несущим незамещенные фенильные группы. Таким образом, экстракция практически полностью подавляется в случае наличия в пиридинном лиганде стерически затрудненных алкильных групп, однако при переходе к ароматическим аналогам, в особенности к реагентам с 3,5-диметилфенильными заместителями, D(Am) значительно увеличивается.

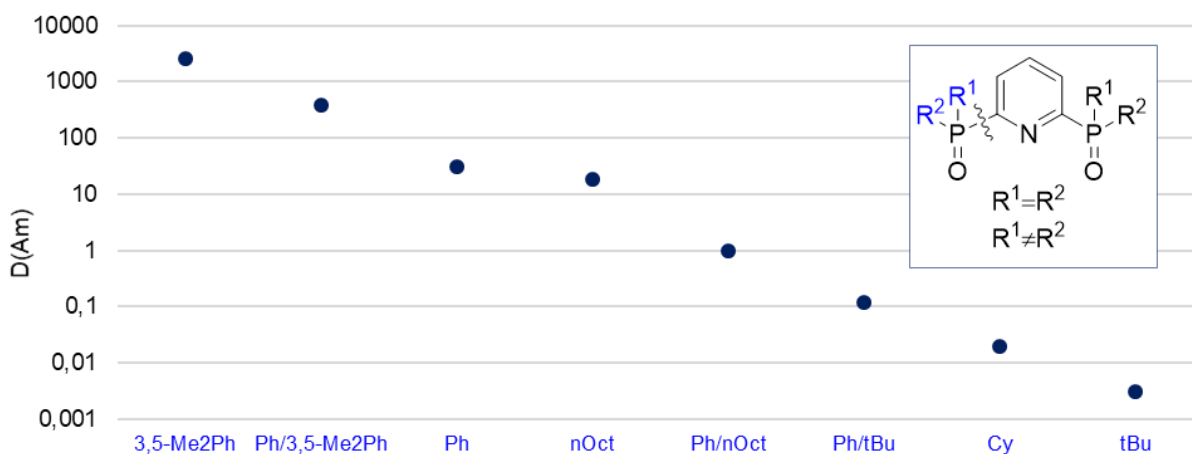


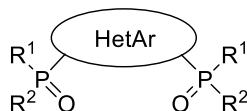
Рисунок 17. Зависимость D(Am) от природы заместителя на атоме фосфора в фосфиноксидной группе.

Получив экстракционные результаты серии тридентатных лигандов на основе пиридина, мы решили протестировать схожие по строению структуры – **23** и **37**. Соединение **23** содержит в качестве доноров одну фосфиноксидную и одну пиридиновую группу, а **37** является геометрическим аналогом **20** без атома азота. D(Am) и D(Eu) оказались очень низкими ($\leq 10^{-3}$) для обоих экстрагентов во всем интервале концентраций

HNO₃ (1–5 М). Данный результат является свидетельством того, что для хорошей–отличной эффективности извлечения ионов *f*-элементов необходимо одновременное присутствие в целевой структуре как пиридинового ядра, так и двух фосфиноксидных групп.

Бис(фосфиноксидные) экстрагенты на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина (Таблица 19) обладали на порядок худшими экстракционными свойствами по сравнению с пиридиновыми аналогами. При экстракции бипиридинсодержащими лигандами (№1–6) коэффициенты распределения для обоих металлов оказались меньше единицы и не наблюдалась заметная селективность. Среди экстрагентов на основе 1,10-фенантролина (№7–12) самыми низкими коэффициентами распределения обладали лиганды с *t*Bu группами (№8, №10). Наличие метильных заместителей в 3 и 5 положениях фенильного кольца (№12) повышало эффективность извлечения (такая же тенденция наблюдалась у пиридиновых лигандов), однако в данном случае это происходило одновременно для обоих металлов, что приводило к довольно низкой селективности. Стоит отметить, что **18** является единственным экстрагентом в этой таблице, имеющим инверсную селективность. Введение в экстрагент других гетероциклических фрагментов (№13–15) отрицательно сказалось как на коэффициентах распределения, так и на селективности. Неудовлетворительные экстракционные результаты для лиганда **78**, возможно, связаны с его повышенной растворимостью в воде по сравнению с пиридинсодержащими экстрагентами. *N*-Метилимидазол является более сильным основанием, чем пиридин, поэтому можно ожидать того же для их бис(фосфиноксидных) производных; следовательно, для **80** одной из причин плохих результатов экстракционных экспериментов может являться протонирование азотной кислотой, которое конкурирует с процессом комплексообразования.

Таблица 19^а. Результаты экстракции для лигандов на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина.



№	Лиганд	HetAr	R ¹	R ²	D(Am)	D(Eu)	SF
1	21	Bipy	Ph		0.42	0.25	1.7
2	66		Ph	<i>t</i> Bu	0.26	0.13	2
3	57		Cy		0.7	0.7	1
4	53		3,5-Me ₂ Ph		0.6	0.5	1.2
5	60		<i>t</i> Bu		—	—	—
6	64		<i>n</i> Oct		—	—	—
7	18	Phen	Ph		39	51	0.8
8	67		Ph	<i>t</i> Bu	1.4	0.7	2

№	Лиганд	HetAr	R ¹	R ²	D(Am)	D(Eu)	SF
9	62		<i>n</i> Oct		17	6	2.8
10	61		<i>t</i> Bu		0.08	0.04	2
11	54		3-MePh		10	8.3	1.2
12	56		3,5-Me ₂ Ph		8.8	3.5	2.5
13	22	cpBipy	Ph		0.05	0.02	2.5
14	78	Thz	Ph		0.05	0.05	1
15	80	Im	Ph		—	—	—

^aУсловия экстракции: орг. фаза – 0.001 М лиганда в нитробензоле; вод. фаза – радиометрические количества ²⁴¹Am и ¹⁵²Eu в растворе азотной кислоты.

Как было сказано выше, лиганд **67** существует в виде двух диастереомеров, один из которых (*транс*-) удалось выделить в чистом виде. Также были получены смеси с 30% и 70% содержанием *транс*-изомера, которые были протестированы в экстракционных испытаниях вместе с чистым *транс*-**67**. На Рисунок 18 (для Eu графики имеют аналогичный вид и не показаны) представлены зависимости эффективности извлечения Am от концентрации азотной кислоты.

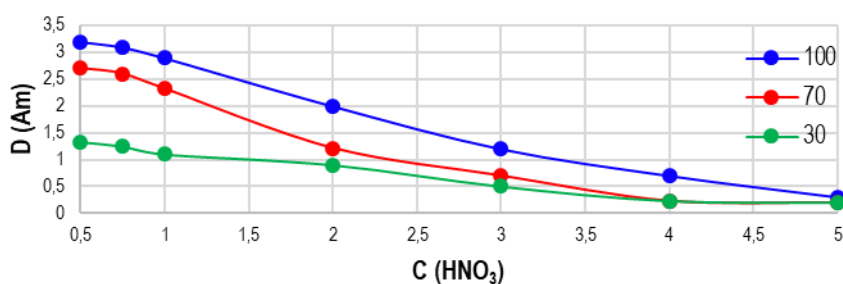


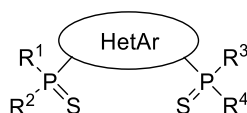
Рисунок 18. Зависимости D(Am) от C(HNO₃) при использовании лиганда **67** с различным соотношением *транс*-изомера.

Из графиков можно увидеть, что D(Am) для чистого *транс*-изомера выше, чем для его смесей со вторым изомером, причем с увеличением содержания *цис*-изомера эффективность извлечения падает в два раза. С уменьшением концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения растут. Значения коэффициентов селективности для трёх образцов этого лиганда близки и их значения варьируются в диапазоне от 1 до 2.

Все синтезированные в работе третичные фосфинсульфиды (№1–9) были также протестированы в экстракции по извлечению пары Am³⁺/Eu³⁺ (Таблица 20). Прежде всего стоит отметить, что несмотря на окислительные свойства раствора азотной кислоты, P=S экстрагенты оказались стабильными в условиях экстракции (в соответствии с ¹H и ³¹P ЯМР спектрами). Бис(дифенилфосфинсульфиды) пиридина (№2) и 2,2'-бипиридина (№1) при экстракции из азотной кислоты демонстрируют низкие D(Am) и SF. То же самое наблюдается у соединений со стерически затрудненными заместителями (№6, №9); в случае (№9) селективность вообще пропадала. Введение в фенильное кольцо пиридинового

лиганда метильных групп (№3, №4) не повлияло на селективность, но увеличило значения $D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ по сравнению с **92**. Наличие в лиганде октильных групп (№7–8) значительно увеличивало эффективность извлечения обоих металлов ($D \leq 650$), причем лиганды **95** и **98**, в отличие от **97**, проявляли селективность по отношению к Eu (инверсная селективность). Для исследования экстракции в менее кислой среде раствор HNO_3 был заменен на NH_4NO_3 . В данных условиях инверсное поведение наблюдалось практически у всех лигандов, причем октилсодержащие экстрагенты (№5, №7–8) снова были лучшими с точки зрения коэффициентов распределения ($D(\text{Am})$ и $D(\text{Eu})$ стали, в целом, ниже, чем при экстракции из азотной кислоты). Причины инверсного поведения пока не ясны, однако следует отметить, что это первый пример инверсного поведения, наблюдаемого для экстрагентов данного типа.

Таблица 20^а. Результаты экстракции для фосфинсульфидных лигандов.



						3M HNO_3			3M NH_4NO_3		
№	Лиганд	R^1	R^2	R^3	R^4	$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	SF	$D(\text{Am})$	$D(\text{Eu})$	SF
1	91	Ph				0.003	0.003	1	0.023	0.029	0.8
2	92	Ph				0.017	0.009	1.9	1.2	2.1	0.6
3	93	3-MePh				0.421	0.221	1.9	0.364	0.545	0.7
4	94	3,5-Me ₂ Ph				0.431	0.246	1.8	0.241	0.405	0.6
5	95	<i>n</i> Oct				283	504	0.6	88	112	0.8
6	96	Cy				0.014	0.007	2	0.228	0.39	0.6
7	97	Ph	<i>n</i> Oct	Ph	<i>n</i> Oct	657	385	1.7	165	159	1
8	98	<i>n</i> Oct		Ph		375	564	0.7	140	204	0.7
9	99	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	0.004	0.004	1	0.585	0.856	0.7

Условия экстракции: орг. фаза – 0.01 М лиганда в 1-нитро-3-(трифторметил)бензоле; вод. фаза – радиометрические количества ^{241}Am и ^{152}Eu в 3M HNO_3 или 3M NH_4NO_3 .

Для соединений **18**, **92**, **94**, связывающих Eu^{3+} более эффективно, чем Am^{3+} , было изучено комплексообразование с остальными лантаноидами (кроме Pm). В случае лиганда **18** наблюдается увеличение D по мере уменьшения радиуса лантаноида (от La к Tm) (Рисунок 19), что, вероятно, связано с увеличением жесткости поздних лантаноидов, однако данный параметр не может быть единственной причиной наблюдаемого поведения. В случае **91** (3 M NH_4NO_3) не было найдено явной селективности связывания лантаноидов, а в двух других, также, как и при экстракции с помощью **18**, коэффициенты распределения увеличивались с увеличением атомного номера элемента. Из приведенных данных можно заключить, что на эффективность связывания определенного лиганда с конкретным металлом влияют множество факторов, причем основными являются геометрия лиганда и

его электронные свойства. Вероятно, при экстракции с использованием **92** и **94**, а также **18** (в случае извлечения Yb^{3+} и Lu^{3+}) геометрические особенности лиганда превалировали над ожидаемым связыванием согласно теории ЖМКО, что привело к неожиданным результатам.

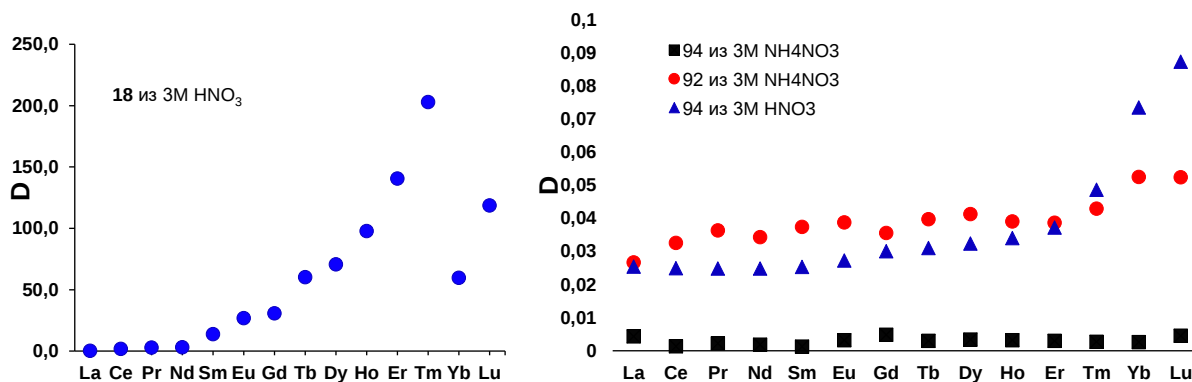
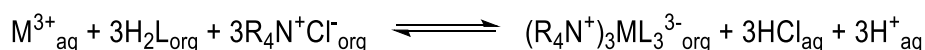


Рисунок 19. Коэффициенты распределения (D) при экстракции ионов лантаноидов лигандами **18** (слева) и **92, 94** (справа).

С бис(фосфоновыми) кислотами **73–75** также были проведены испытания по извлечению пары Am/Eu. В нашей научной группе было найдено, что в случае **73** образуется анионный комплекс состава ML_3^{3-} , поэтому для перевода комплекса в органическую фазу экстракционные эксперименты были проведены с использованием межфазного катализатора – Aliquat 336, представляющего собой четвертичную аммониевую соль с жирными алкильными цепями (C_8 и C_{10}). Предполагаемый механизм экстракции для **73** может быть представлен в следующем виде:



где M – Am или Eu, H_2L – **73** и $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ – Aliquat 336. Аналогично, для двух других лигандов были обнаружены комплексы состава ML_2^- . В Таблица 21 представлены экстракционные данные по извлечению ионов Am^{3+} и Eu^{3+} с помощью Aliquat 336 и водорастворимых лигандов **73–75**.

Таблица 21^а. Результаты экстракции для лигандов **НРА-1–3**.

№	Лиганд	D(Am)	D(Eu)	SF
1	73	$>10^3$	$>10^3$	~1
2	74	2.7	2.67	1.01
3	75	144	170	0.8

^аУсловия экстракции: орг. фаза – 0.5 М Aliquat 336 в CHCl_3 ; вод. фаза – 0.001 М лиганда (L), радиометрические количества ^{241}Am и ^{152}Eu , pH 3.4.

Самые высокие значения D для обоих металлов были у **73**, а самые низкие – у **74**. Возможно, это связано с тем, что заряд анионных комплексов с **74** и **75** ниже, чем в случае **73**, и это приводит к связыванию с меньшим количеством Aliquat 336 (что делает комплекс

менее липофильным), однако экспериментальных подтверждений данному предположению пока не получено. Стоит также отметить, что все три экстрагента не обладают селективностью по отношению к Am , кроме того, у фенантролинового производного (75) наблюдается инверсная селективность, как было в случае **18**.

5. Экспериментальная часть

Общие сведения

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборах “Bruker Avance-400” (рабочие частоты 400 МГц для ^1H и 101 МГц для ^{13}C) и Bruker Avance-600 (рабочие частоты 600 МГц для ^1H и 150 МГц для ^{13}C). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (рабочая частота 162 МГц). В качестве дейтерированных растворителей использовали CDCl_3 , CD_3CN и DMSO-d_6 . Химические сдвиги даны относительно достаточного сигнала растворителя. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на масс-спектрометре Orbitrap Elite ESI. Хроматографическое разделение проводили с использованием силикагеля марки Merck Silica Gel 40-60. Все работы с чувствительными к воде и/или воздуху соединениями проводились в атмосфере аргона с использованием техники Шленка.

Коммерчески доступные реактивы, в том числе 2,6-дихлорпиридин, 2,4-дибромтиазол, металлические прекурсоры и фосфиновые лиганды были приобретены у различных химических фирм (Sigma-Aldrich, Acros, abcr) и использовались без дополнительной очистки. Вторичные фосфиноксиды Ph_2POH , **1–4**, **7**, **9–14**, **16** были синтезированы согласно литературной методике [239]. Эфиры фосфоновых кислот (**70–72**) были получены из соответствующих хлоридов реакцией кросс-сочетания, описанной в работе [210].

ДМФА выдерживали над молекулярными ситами MS 4Å в течении двух дней перед использованием. ТГФ и диоксан выдерживали над КОН в течении двух дней, затем кипятили над Na в присутствии бензофенона до появления темно-фиолетовой или синей окраски, и перегоняли непосредственно перед использованием. Тoluол и ацетонитрил перед использованием выдерживали над молекулярными ситами MS 4Å в течение 12 часов. Остаточное количество воды определяли по методу Фишера.

Синтез

6,6'-Дихлор-2,2'-бипиридин (ViryCl_2). Смесь 2,2'-бипиридина (8.00 г, 50.0 ммоль) и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (37.2 г, 300 ммоль) перемешивали течение 1 часа при 100°C. К охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси добавили Et_2O (80 мл), после чего продукт отделили фильтрованием. Полученный белый гигроскопичный порошок в количестве 19.9 г (95%) использовали далее без дополнительной очистки. К холодному раствору $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (48.0 г, 0.15 моль) в воде (140 мл) сначала добавили небольшими порциями раствор NaOH (60.0 г, 1.50 моль) в воде (200 мл), а затем полученный сульфат 1,1'-диметил-[2,2'-бипиридин]-1,1'-ия (19.9 г, 48.0 ммоль) так, чтобы температура не превышала 8°C. После этого добавили концентрированный раствор HCl до pH 8–9. Смесь экстрагировали

CHCl_3 (3×100 мл), объединенные органические фракции высушили над Na_2SO_4 и затем упарили на роторном испарителе. Полученное желтое кристаллическое вещество в количестве 6.20 г (60%) использовали далее без дополнительной очистки. В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили полученный 1,1'-диметил-[2,2'-бипиридин]-6,6'-(1H,1'H)-дион (6.20 г, 29.0 ммоль), PCl_5 (13.0 г, 0.06 моль) и POCl_3 (197 г, 1.28 моль). Смесь кипятили в течение 20 часов, затем избыток POCl_3 отогнали при пониженном давлении. В полученную смесь добавили холодную воду и NH_4OH до pH 8–9. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, перерастворили в CH_2Cl_2 . Раствор высушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Дальнейшую очистку проводили перекристаллизацией из бензола. Получили 5.40 г (84%) светло-коричневых кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.36 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц, 5-*H*, 5'-*H*), 7.79 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц, 3-*H*, 3'-*H*), 7.37 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц, 4-*H*, 4'-*H*).

Спектр ЯМР ^1H согласуется с литературными данными [189].

2-Хлор-1,10-фенантролин. 1,10-Фенантролин моногидрат (10.0 г, 50.0 ммоль) растворили в CH_3CN (50 мл). Добавили CH_3I (10.0 мл, 160 ммоль) и смесь кипятили в течение 1.5 часов. Дали раствору остыть до комнатной температуры и отфильтровали осадок. Получили 14.6 г ярко-желтого кристаллического вещества (90%), которое использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

К холодному раствору $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (18.2 г, 55.0 ммоль) в воде (130 мл) добавили небольшими порциями раствор NaOH (25.1 г, 0.63 моль) в воде (130 мл). После этого прибавляли по каплям раствор 1-метил-1,10-фенантролин-1-иум иодида (7.00 г, 22.0 ммоль) в воде (250 мл, растворяется полностью только при 50°C) в течение 30 минут так, чтобы температура не превышала 8°C. Оставили перемешиваться реакционную смесь в течение 1 часа. Отфильтровали получившийся осадок, тщательно на фильтре промыли его водой (4×100 мл). Полученное твердое вещество растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и высушили над Na_2SO_4 . Упарили растворитель на роторном испарителе. Получили 3.90 г желтоватого твердого вещества (85%), которое использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

В атмосфере аргона в колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 1-метил-1,10-фенантролин-2(1*H*)-он (3.90 г, 18.0 ммоль), PCl_5 (4.90 г, 0.02 моль) и POCl_3 (49.5 г, 0.30 моль). Смесь кипятили в течение 8 часов. Избыток POCl_3 отгоняли при пониженном давлении при температуре не выше 50–60°C. После этого добавили ледяной воды (60 мл) и довели смесь до pH 9–10 с помощью гранул NaOH . Полученную смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×50 мл). Органические фракции сушили над Na_2SO_4 после чего упарили на

роторном испарителе, полученный порошок очищали методом колоночной хроматографии (элюент – $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 50:1). Получили 3.20 г светло-желтого порошка (82%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.13 (дд, 1H, $J = 4.2$, 1.6 Гц, 8-*H*), 8.14 (дд, 1H, $J = 8.0$, 1.5 Гц, 6-*H*), 8.06 (д, 1H, $J = 8.3$ Гц, 2-*H*), 7.63–7.69 (м, 2H, 4-*H*, 5-*H*), 7.55 (дд, 1H, $J = 8.1$, 4.3 Гц, 7-*H*), 7.49 (д, 1H, $J = 8.3$ Гц, 3-*H*).

Спектр ЯМР ^1H согласуется с литературными данными [197].

2,9-Дихлор-1,10-фенантролин (PhenCl₂). 2-Хлор-1,10-фенантролин (3.20 г, 15.0 ммоль) и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (18.9 г, 150 ммоль) поместили в круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником. Систему заполнили аргоном и оставили перемешиваться при 120°C на 3 часа. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили к ней Et_2O (60 мл), после чего оставили в холодильнике на ночь. Осадок отфильтровали, промыли холодным Et_2O и высушили. Получили 4.60 г бежевого порошка (90%), который использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

Колбу, в которой растворили $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (15.5 г, 0.05 моль) в воде (70 мл), поместили в ледяную баню и подождали, пока температура раствора не станет 7-9°C. В отдельных стаканах приготовили растворы NaOH (10.0 г, 0.25 моль) в воде (70 мл) и полученного выше 9-хлор-1-метил-1,10-фенантролиниум метилсульфата (4.60 г, 13.5 ммоль) в воде (70 мл). После этого поместили их в капельные воронки и одновременно лобавляли по каплям к раствору $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в воде в течении 1 часа. Отфильтровали получившийся осадок, тщательно на фильтре промыли его водой. Полученное твердое вещество растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и высушили над Na_2SO_4 . Упарили растворитель на роторном испарителе. Получили 2.30 г желтоватого твердого вещества (71%), которое использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

В атмосфере аргона в колбу, снабженную обратным холодильником, поместили полученный на предыдущей стадии 9-хлор-1-метил-1,10-фенантролин-2(1*H*)-он (2.30 г, 9.00 ммоль), PCl_5 (2.50 г, 0.01 моль) и POCl_3 (23.0 г, 0.15 моль). Смесь кипятили в течение 5 часов. Избыток POCl_3 отгоняли при пониженном давлении при температуре не выше 50-60°C. После этого добавили ледяную воду (30 мл) и довели смесь до pH 9-10 с помощью гранул NaOH. Полученную смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×20 мл). Органические фракции сушили над Na_2SO_4 после чего упарили на роторном испарителе, и полученное вещество очищали методом колоночной хроматографии (элюент – $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 50:1). Получили 1.80 г бежевого порошка (77%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.20 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, 3-*H*, 8-*H*), 7.81 (с, 2H, 5-*H*, 6-*H*), 7.63 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, 4-*H*, 7-*H*).

Спектр ЯМР ^1H согласуется с литературными данными [197].

8-Бром-2-хлорхинолин (QuinBrCl) Смесь циннамил хлорида (3.50 г, 21.0 ммоль), 2-броманилина (3.60 г, 21.0 ммоль) и K_2CO_3 (4.40 г, 0.03 моль) в воде (13 мл) и ацетоне (10 мл) перемешивали в течении 2 часов при 0°C. После этого вылили смесь в ледяную воду (20 мл), осадок отфильтровали и перекристаллизовали из н-гексана. Получили 5.70 г (90%) белого кристаллического вещества.

Раствор полученного 2-бромциннаманилида (5.70 г, 19.0 ммоль) и $AlCl_3$ (15.3 г, 0.11 моль) в $PhCl$ (18 мл) нагревали при 125°C в течении 2 часов. После этого реакционную смесь вылили в лед, образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Получили 2.30 г (55%) белого кристаллического вещества.

$POCl_3$ (3.20 г, 0.02 моль) и полученный 8-бромхинолин-1-он (2.30 г, 10.0 ммоль) перемешивали при 125°C в течении 2 часов. После этого реакционную смесь вылили в лед, образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Получили 2.10 г (85%) белого кристаллического вещества.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.12 (д, 1H, $J = 8.4$ Гц, 7-*H*), 8.07 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц, 3-*H*), 7.80 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц, 4-*H*), 7.41–7.52 (м, 2H, 5-*H*, 6-*H*).

Спектр ЯМР 1H согласуется с литературными данными [198].

5*H*-Циклопента [2,1-*b*:3,4-*b'*] дипиридин. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 1,10-фенантролин моногидрат (8.00 г, 40.0 ммоль) и раствор КОН (8.00 г, 0.14 моль) в воде (600 мл), смесь нагрели до кипения. Горячий раствор $KMnO_4$ (20.0 г, 0.13 моль) в воде (300 мл) прикапывали к смеси в течении 3 часов. После этого полученный раствор фильтровали горячим, маточный раствор охладили и экстрагировали $CHCl_3$ (3×200 мл). Объединенные органические фракции высушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Дальнейшую очистку проводили перекристаллизацией из ацетона. Получили 3.80 г (51%) желтых кристаллов, которые далее поместили в колбу вместе с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (10.4 г, 0.21 моль) и этиленгликолем (35 мл). Смесь кипятили в течении 15 часов, после чего охладили до комнатной температуры, разбавили водой (200 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×80 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Дальнейшую очистку проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием EtOAc в качестве элюента. Получили 2.90 г (84%) бежевого кристаллического вещества.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.74 (д, 2H, $J = 4.6$ Гц, 2-*H*, 8-*H*), 7.88 (д, 2H, $J = 7.5$ Гц, 4-*H*, 6-*H*), 7.29 (дд, 2H, $J = 7.6, 4.9$ Гц, 3-*H*, 7-*H*), 3.87 (с, 2H, 5-*H*).

Спектр ЯМР 1H согласуется с литературными данными [199].

2,8-Дихлор-5,5-диэтил-5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридин (cpVipyCl₂). В атмосфере аргона в колбу добавили NaH (1.40 г, 60 мас. %, 0.04 моль) и раствор 5*H*-

циклопента [2,1-*b*:3,4-*b'*] дипиридина (2.90 г, 17.0 ммоль) в ТГФ (130 мл). После этого добавили к реакционной смеси раствор $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (11.3 г, 100 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре в течении 4 часов. После этого добавили воды (100 мл) и избыток ТГФ упарили на роторном испарителе. Водную смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×50 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Получили 3.60 г (94%) вязкого светло-желтого вещества, которое использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

Полученный 5,5-диэтил-5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридин (3.60 г, 16 ммоль) растворили в CHCl_3 (35 мл), добавили (7.70 г, 70 мас. %, 45.0 ммоль) *мета*-хлорпербензойной кислоты и оставили перемешиваться при комнатной температуре на 4 часа. Смесь отфильтровали, осадок промыли CHCl_3 , маточный раствор упарили на роторном испарителе, после чего еще раз отфильтровали, промыли остаток CHCl_3 и упарили. Получили 3.30 г вязкого темно-красного вещества, которое использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили полученный 5,5-диэтил-5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридин 1,9-диоксид (3.30 г, 13.0 ммоль), PCl_5 (5.60 г, 0.03 моль) и POCl_3 (64.4 г, 0.42 моль). Смесь кипятили в течение 20 часов, затем избыток POCl_3 отогнали при пониженном давлении. После отгонки добавили холодную воду и насыщенный раствор Na_2CO_3 до pH 8–9. Смесь экстрагировали CHCl_3 (3×50 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и упарили на роторном испарителе. Дальнейшую очистку проводили методом колоночной хроматографии (элюент – $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$, 50:1). Получили 1.50 г (41%) белого кристаллического вещества.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.16 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, 3-*H*, 7-*H*), 7.35 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, 4-*H*, 6-*H*), 2.4 (кв., 4H, $J = 7.2$ Гц, H (Et)), 0.39 (т, 6H, $J = 7.3$ Гц, H (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 153.17 (2C), 151.56 (2C), 146.32 (2C), 135.66 (2C), 124.72 (2C), 54.18 (1C), 31.32 (2C), 11.58 (2C).

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 293.0607., найдено: 293.0611.

2,4-Дибром-1-метилимидазол (ImBr₂). К смеси 1-метилимидазола (10.0 г, 120 ммоль) и CH_3COONa (40.0 г, 0.48 моль) в CH_3COOH (200 мл) добавили раствор Br_2 (58.4 г, 0.37 моль) в CH_3COOH (20 мл) так, чтобы температура реакционной смеси была ниже 60°C. Затем смесь оставили перемешиваться еще на 2 часа, после чего вылили ее в лед (300 мл) и отфильтровали осадок. Маточный раствор упарили вдвое и выпавший осадок еще раз отфильтровали. Полученное вещество очищали флеш-хроматографией на силикагеле с

использованием CH_2Cl_2 в качестве элюента. Получили 20.6 г (53%) светло-желтого кристаллического вещества.

Полученный выше 2,4,5-трибром-1-метилимидазол (7.00 г, 22.0 ммоль) растворили в сухом ТГФ (200 мл) и медленно в течение 3 часов прибавили по каплям раствор EtMgBr в Et_2O (9.2 мл, 24.0 ммоль), после этого смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре на 2 часа. Добавили воду (50 мл), затем упарили ТГФ на роторном испарителе. Вещество экстрагировали CH_2Cl_2 (3×50 мл), органические фракции сушили над Na_2SO_4 , после чего упарили на роторном испарителе. Полученную смесь очищали методом колоночной хроматографии (элюент – ПЭ/ EtOAc , 10:1). Получили 2.40 г (45%) бежевого кристаллического вещества.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.95 (с, 1H, 5-*H*), 3.61 (с, 3H, *H* (Me)).

Общая методика получения вторичных фосфиноксидов. Отоженную круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вакуумировали и заполняли аргоном три раза. В нее поместили магниевую стружку (100 ммоль, 3.3 экв.), сухой ТГФ (70 мл, 0.7 мл/ммоль) и несколько кристаллов I_2 . Смесь кипятили до обесцвечивания, после этого через капельную воронку добавляли по каплям раствор галогенида (100 ммоль, 3.3 экв.) в сухом ТГФ (70 мл, 0.7 мл/ммоль) так, чтобы поддерживалось легкое кипение. После окончания добавления смесь кипятили еще 2–3 часа, затем охладили до 0°C и добавили раствор P(O)H(OEt)_2 (30.0 ммоль, 1 экв.) в сухом ТГФ (30 мл, 1 мл/ммоль) в течении 30 минут. Оставили перемешиваться реакционную смесь на ночь. Охладили до 0°C и осторожно добавили к ней 1M HCl до pH 4–5. Смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (2×100 мл), объединенные органические фракции промыли водой, после чего высушили над Na_2SO_4 , затем упарили на роторном испарителе. Полученную смесь очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием растворителей CH_2Cl_2 - MeOH (100:1 – 10:1) в качестве элюента. Вторичные фосфиноксиды из PhP(O)H(OEt) были получены в соответствии с вышеприведённой методикой, однако магния и галогенида брали 2.2 экв. вместо 3.3 экв., а также использовали PhP(O)H(OEt) вместо P(O)H(OEt)_2 .

Бис(3-этилфенил)фосфиноксид (5) синтезировали по общей методике из 23.2 г (100 ммоль) 1-этил-3-иодбензола, 2.43 г (100 ммоль) Mg и 4.14 г (3.86 мл, 0.03 моль) P(O)H(OEt)_2 . Выход 5.92 г (77%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.03 (д, $J = 478.9$ Гц, 1H, *P-H*), 7.58 (д, 2H, $J = 13.7$ Гц, 2-*H*), 7.41–7.49 (м, 2H, 6-*H*), 7.387.40 (м, 4H, 4-*H*, 5-*H*). 2.68 (кв, 4H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.23 (т, 6H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 144.11 (д, $J = 12.9$ Гц, 2С), 131.18 (д, $J = 2.8$ Гц, 2С), 130.49 (д, $J = 10.5$ Гц, 2С), 128.82 (д, $J = 102.0$ Гц, 2С), 128.58 (д, $J = 10.9$ Гц, 2С), 128.15 (д, $J = 14.0$ Гц, 2С), 28.63 (2С), 15.30 (2С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.37.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 259.1247, найдено: 259.1251.

Бис(4-этилфенил)фосфиноксид (6) синтезировали по общей методике из 23.2 г (100 ммоль) 1-этил-4-иодбензола, 2.43 г (100 ммоль) Mg и 4.14 г (3.86 мл, 0.03 моль) $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})_2$. Выход 5.78 г (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.04 (д, 1H, $J = 477.6$ Гц, P-*H*), 7.58–7.63 (м, 4H, 2-*H*, 6-*H*), 7.32 (дд, 4H, $J = 8.1, 2.5$ Гц, 3-*H*, 5-*H*), 2.70 (кв., 4H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.24 (т, 6H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 149.06 (д, $J = 3.0$ Гц, 2С), 130.64 (д, $J = 11.8$ Гц, 4С), 128.38 (д, $J = 103.7$ Гц, 2С), 128.26 (д, $J = 13.3$ Гц, 4С), 28.78 (2С), 15.03 (2С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 21.67.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 259.1247, найдено: 259.1248.

Бис(3,5-диэтилфенил)фосфиноксид (8) синтезировали по общей методике из 21.3 г (100 ммоль) 1-бром-3,5-диэтилбензола, 2.43 г (100 ммоль) Mg и 4.14 г (3.86 мл, 0.03 моль) $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})_2$. Выход 7.13 г (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.00 (д, 1H, $J = 476.6$ Гц, P-*H*), 7.35 (дд, 4H, $J = 14.1, 1.4$ Гц, 2-*H*, 6-*H*), 7.21–7.23 (м, 2H, 4-*H*), 2.66 (кв., 8H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.22 (т, 12H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 144.95 (д, $J = 13.6$ Гц, 4С), 131.84 (д, $J = 2.5$ Гц, 2С), 131.32 (д, $J = 103.5$ Гц, 2С), 127.40 (д, $J = 11.1$ Гц, 4С), 28.67 (4С), 15.39 (4С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.93.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 315.1873, найдено: 315.1872.

(3,5-Диметилфенил)(фенил)фосфиноксид (15) синтезировали по общей методике из 12.3 г (66.0 ммоль) 1-бром-3,5-диметилбензола, 1.60 г (66.0 ммоль) Mg и 5.10 г (0.03 моль) $\text{PhP}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})$. Выход 6.09 г (88%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.99 (д, 1H, $J = 479.0$ Гц, P-*H*), 7.65–7.71 (м, 2H, 2-*H* (Ph), 6-*H* (Ph)), 7.51–7.56 (м, 1H, 4-*H* (Ph)), 7.44–7.49 (м, 2H, 3-*H* (Ph), 5-*H* (Ph)), 7.29 (д, 2H, $J = 14.2$ Гц, 2-*H* (3,5- Me_2Ph), 6-*H* (3,5- Me_2Ph)), 7.16–7.18 (м, 1H, 4-*H* (3,5- Me_2Ph)), 2.32 (с, 6H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 138.64 (д, $J = 13.6$ Гц, 2C), 134.26 (д, $J = 2.5$ Гц, 1C), 132.33 (д, $J = 2.5$ Гц, 1C), 131.62 (д, $J = 101.1$ Гц, 1C), 130.89 (д, $J = 101.1$ Гц, 1C), 130.58 (д, $J = 12.3$ Гц, 2C), 128.74 (д, $J = 12.3$ Гц, 2C), 128.06 (д, $J = 11.1$ Гц, 2C), 21.12 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.21.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 231.0934, найдено: 231.0929.

Октил(фенил)фосфиноксид (17) синтезировали по общей методике из 9.81 г (66.0 ммоль) *n*-октилхлорида, 1.60 г (66.0 ммоль) Mg и 5.10 г (0.03 ммоль) $\text{PhP}(\text{O})\text{H}(\text{OEt})$. Выход 5.35 г (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.68 (дд, 2H, $J = 13.1$, 7.0 Гц, 2-*H* (Ph), 6-*H* (Ph)), 7.46 (д, 1H, $J = 463.0$ Гц, *P-H*), 7.53–7.56 (м, 1H, 4-*H* (Ph)), 7.47–7.51 (м, 2H, 3-*H* (Ph), 5-*H* (Ph)), 1.93–2.01 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.53–1.63 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.18–1.41 (м, 10H, *H* (*n*Oct)), 0.83 (т, 3H, $J = 7.0$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 132.30 (д, $J = 2.4$ Гц, 1C), 131.05 (д, $J = 97.4$ Гц, 1C), 129.75 (д, $J = 11.1$ Гц, 2C), 128.79 (д, $J = 12.3$ Гц, 2C), 31.63 (1C), 30.45 (д, $J = 14.8$ Гц, 1C), 30.25 (д, $J = 67.8$ Гц, 1C), 28.90 (д, $J = 6.2$ Гц, 2C), 22.49 (1C), 21.39 (д, $J = 3.7$ Гц, 1C), 13.97 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 28.16.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 239.1560, найдено: 239.1553.

Общая методика Pd-катализируемого фосфорилирования галогензамещенных гетероаренов (A). Отожжённую двугорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, вакуумировали и заполняли аргоном три раза. В токе аргона туда поместили дихлоргетероарен (0.56–20.0 ммоль) и K_2CO_3 или Cs_2CO_3 (0.84–30.0 ммоль). Вторичный фосфиноксид (0.67–24.0 ммоль) растворили в ДМФА (8 мл/ммоль для двойного кросс-сочетания, 4 мл/ммоль для однократного кросс-сочетания), полученный раствор добавили в колбу. После этого в противотоке аргона добавили одновременно $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1–5 мол. %) и фосфиновый лиганд (2–10 мол. %). Полученную смесь перемешивали при 110°C в течении 7–20 часов. После окончания реакции дали ей остыть до комнатной температуры и вылили в четырехкратный избыток насыщенного раствора NaCl. Смесь экстрагировали CH_2Cl_2 три раза (по 40 мл/ммоль). Объединенные органические фракции промывали насыщенным раствором NaCl, чтобы удалить избыток ДМФА, после этого сушили над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Полученную смесь очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием растворителей CH_2Cl_2 -MeOH (100:1 – 10:1) в качестве элюента.

Общая методика Pd-катализируемого фосфорилирования галогензамещенных гетероаренов (Б). Отожжённую двугорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, вакуумировали и заполняли аргоном три раза. В токе аргона туда поместили дихлоргетероарен (2.77–20.6 ммоль) и Cs₂CO₃ или *t*BuOK (2.47–18.2 ммоль). Вторичный фосфиноксид (1.98–14.6 ммоль) растворили в PhMe (8 мл/ммоль для двойного кросс-сочетания, 4 мл/ммоль для однократного кросс-сочетания), полученный раствор добавили в колбу. После этого в противотоке аргона добавили одновременно Pd(OAc)₂ (2–10 мол. %) и фосфиновый лиганд (4–20 мол. %). Полученную смесь нагревали при 100°C в течении 5–20 часов. После окончания реакции смесь упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием растворителей CH₂Cl₂-MeOH (100:1 – 10:1) в качестве элюента.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (18) синтезировали по общей методике **A** из 2.10 г (8.43 ммоль) **PhenCl₂**, 4.09 г (20.2 ммоль) Ph₂POH, 8.24 г (25.3 ммоль) Cs₂CO₃, 37.9 мг (2 мол. %) Pd(OAc)₂ и 187 мг (4 мол. %) dppf. Выход 4.16 г (85%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.72 (дд, 2H, *J* = 8.1 Гц, 4.4 Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.42 (дд, 2H, *J* = 8.1 Гц, 3.6 Гц, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 8.06-8.11 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 7.88 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.43 (тд, 4H, *J* = 7.4 Гц, 1.2 Гц, 4-*H* (Ph)), 7.23-7.29 (м, 8H, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 157.14 (д, *J* = 131.0 Гц, 2C), 146.22 (д, *J* = 20.2 Гц, 2C), 136.22 (д, *J* = 8.9 Гц, 2C), 132.56 (д, *J* = 103.6 Гц, 4C), 132.08 (д, *J* = 9.1 Гц, 8C), 131.64 (4C), 129.46 (2C), 128.33 (д, *J* = 11.9 Гц, 8C), 128.20 (2C), 126.39 (д, *J* = 21.0 Гц, 2C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 19.00.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₃₆H₂₆N₂O₂P₂, *m/z*: вычислено для [M+Na]⁺ 603.1362, найдено: 603.1360.

Пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфиноксид) (20) синтезировали по общей методике **A** из 1.48 г (10.0 ммоль) **PуCl₂**, 4.85 г (24.0 ммоль) Ph₂POH, 9.77 г (30.0 ммоль) Cs₂CO₃, 44.9 мг (2 мол. %) Pd(OAc)₂ и 222 мг (4 мол. %) dppf. Выход 4.27 г (89%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.39 (т, 2H, *J* = 6.3 Гц, 3-*H* (Pу), 5-*H* (Pу)), 8.03 (тд, 1H, *J* = 8.1, 7.4, 3.7 Гц, 4-*H* (Pу)), 7.60 (дд, 8H, *J* = 11.9, 7.6 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.50 (т, 4H, *J* = 7.4 Гц, 4-*H* (Ph)), 7.31 (тд, 8H, *J* = 7.7, 2.4 Гц, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 157.37 (дд, *J* = 128.5, 17.6 Гц, 2C), 136.79 (т, *J* = 7.4 Гц, 1C), 131.84–131.92 (м, 12C), 131.37 (д, *J* = 104.5 Гц, 2C), 129.07 (д, *J* = 18.5 Гц, 2C), 128.24 (д, *J* = 12.0 Гц, 8C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 20.80.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 480.1278, найдено: 480.1279.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(дифенилфосфиноксид) (21) синтезировали по общей методике **A** из 2.10 г (9.33 ммоль) **ViPyCl₂**, 4.52 г (22.4 ммоль) Ph_2POH , в присутствии 9.12 г (28.0 ммоль) Cs_2CO_3 , 41.9 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 207 мг (4 мол. %) dppf . Выход 4.31 г (83%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.33 (д, 4H, $J = 7.7$ Гц, 3-*H* (ViPy), 5-*H* (ViPy), 3'-*H* (ViPy), 5'-*H* (ViPy)), 7.89-7.98 (м, 10H, 4-*H* (ViPy), 4'-*H* (ViPy), 2-*H* (Ph)), 7.44-7.54 (м, 12H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 155.61 (д, $J = 131.3$, 2C), 155.30 (д, $J = 18.5$ Гц, 2C), 137.37 (д, $J = 9.25$ Гц, 2C), 132.10 (д, $J = 104.5$ Гц, 4C), 132.03 (д, $J = 9.3$ Гц, 8C), 131.90 (4C), 128.58 (д, $J = 19.4$ Гц, 2C), 128.28 (д, $J = 12.0$ Гц, 8C), 122.54 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 21.51.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 557.1542, найдено: 557.1543.

(5,5-Диэтил-5*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дипиридин-2,8-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (22) синтезировали по общей методике **A** из 0.55 г (1.87 ммоль) **crViPyCl₂**, 0.91 г (4.49 ммоль) Ph_2POH , 1.83 г (5.61 ммоль) Cs_2CO_3 , 8.39 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 41.6 мг (4 мол. %) dppf . Выход 0.95 г (81%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.35 (т, 2H, $J = 5.3$ Гц, 3-*H* (crViPy), 7-*H* (crViPy)), 8.18 (дд, 8H, $J = 11.4, 7.9$ Гц, 2-*H* (Ph)), 7.90 (д, 2H, $J = 6.3$ Гц, 5-*H* (crViPy), 6-*H* (crViPy)), 7.53–7.56 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.46 (тд, 8H, $J = 7.2, 2.6$ Гц, 3-*H* (Ph)), 2.07 (м, 4H, *H* (Et)), 0.47 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 158.22 (д, $J = 19.5$ Гц, 2C), 156.30 (д, $J = 131.3$ Гц, 2C), 146.76 (д, $J = 1.8$ Гц, 2C), 132.76 (д, $J = 103.3$ Гц, 4C), 132.05 (д, $J = 9.0$ Гц, 8C), 131.62 (д, $J = 2.0$ Гц, 4C), 131.11 (д, $J = 10.1$ Гц, 2C), 128.18 (д, $J = 12.0$ Гц, 8C), 127.37 (д, $J = 21.0$ Гц, 2C), 52.71 (1C), 31.26 (2C), 8.96 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 17.89.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 625.2168, найдено: 625.2182.

Хинолин-2,8-диилбис(дифенилфосфиноксид) (76) синтезировали по общей методике **B** из 1.20 г (4.95 ммоль) **QuinBrCl**, 2.40 г (11.9 ммоль) Ph_2POH , 4.84 г (14.9 ммоль) Cs_2CO_3 , 44.4 мг (4 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 229 мг (8 мол. %) XantPhos. Выход 1.94 г (74%), светло-желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.45–8.48 (м, 1H, 3-*H* (Quin)), 8.37–8.40 (м, 1H, 4-*H* (Quin)), 8.02–8.10 (м, 2H, 5-*H* (Quin), 7-*H* (Quin)), 7.63–7.67 (м, 1H, 6-*H* (Quin)), 7.49–7.59 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 7.4–7.46 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.27–7.30 (м, 8H, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 158.59 (д, $J = 126.9$ Гц, 1C), 148.16 (дд, $J = 21.2, 5.0$ Гц, 1C), 138.63 (д, $J = 8.7$ Гц, 1C), 137.01 (д, $J = 8.9$ Гц, 1C), 133.08 (д, $J = 107.9$ Гц, 2C), 133.22 (2C), 132.05 (д, $J = 9.8$ Гц, 4C), 131.74 (д, $J = 10.1$ Гц, 4C), 131.66 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 131.50 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 131.14 (д, $J = 101.5$ Гц, 2C), 128.70 (дд, $J = 6.9, 2.3$ Гц, 1C), 128.31 (д, $J = 4.6$ Гц, 4C), 128.19 (д, $J = 4.4$ Гц, 4C), 127.27 (д, $J = 12.9$ Гц, 1C), 124.35 (д, $J = 20.8$ Гц, 1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 28.97, 21.63

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 530.1434, найдено: 530.1418.

(4-Бромтиазол-2-ил)дифенилфосфиноксид (77) синтезировали по общей методике **Б** из 5.00 г (20.6 ммоль) ThzBr_2 , 2.49 г (12.4 ммоль) Ph_2POH , 5.03 г (15.4 ммоль) Cs_2CO_3 , 92.2 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 457 мг (4 мол. %) dppf . Выход 2.74 г (61%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.88–7.93 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.61 (д, 1H, $J = 2.3$ Гц, 5-*H* (Thz)), 7.56–7.60 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.47–7.52 (м, 4H, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 166.51 (д, $J = 124.5$ Гц, 1C), 132.67 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 131.71 (д, $J = 10.5$ Гц, 4C), 130.63 (д, $J = 110.0$ Гц, 2C), 128.95 (1C), 128.65 (д, $J = 13.1$ Гц, 4C), 123.29 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 18.89.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrNOPS}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 363.9555, найдено: 363.9543.

Тиазол-2,4-диилбис(дифенилфосфиноксид) (78) синтезировали по общей методике **Б** из 1.20 г (3.29 ммоль) **77**, 0.40 г (1.98 ммоль) Ph_2POH , 0.81 г (2.47 ммоль) Cs_2CO_3 , 18.5 мг (2.5 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 88.7 мг (5 мол. %) DPEPhos . Выход 0.84 г (88%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.55 (дд, 1H, $J = 3.3, 2.0$ Гц, 5-*H* (Thz)), 7.75–7.85 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 7.51–7.57 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.41 (кв.д, 8H, $J = 7.8, 3.2$ Гц, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 168.17 (дд, $J = 123.8, 18.8$ Гц, 1C), 154.49 (дд, $J = 125.5, 18.4$ Гц, 1C), 134.94 (д, $J = 23.04$, 1C), 132.50 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 132.1 (д, $J = 107.2$ Гц, 2C), 132.05 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 131.62 (д, $J = 10.1$ Гц, 8C), 131.03 (д, $J = 107.8$ Гц, 2C), 128.46 (д, $J = 12.9$ Гц, 4C), 128.31 (д, $J = 12.7$ Гц, 4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 18.55, 18.14.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{27}H_{21}NO_2P_2S$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 486.0841, найдено: 486.0833.

(4-Бром-1-метил-1H-имидазол-2-ил)дифенилфосфиноксид (79) синтезировали по общей методике **Б** из 3.50 г (14.6 ммоль) **ImBr₂**, 2.36 г (11.7 ммоль) Ph_2POH , 4.75 г (14.6 ммоль) Cs_2CO_3 , 131 мг (4 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 647 мг (8 мол. %) **dppf**. Выход 2.19 г (52%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 7.78–7.83 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.51–7.55 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.43–7.48 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 7.01 (д, 1H, $J = 1.9$ Гц, 5-*H* (Im)), 3.96 (с, 3H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 140.33 (д, $J = 144.6$ Гц, 1C), 132.31 (д, $J = 3.0$ Гц, 2C), 131.69 (д, $J = 10.3$ Гц, 4C), 131.41 (д, $J = 111.4$ Гц, 2C), 128.50 (д, $J = 12.9$ Гц, 4C), 124.69 (д, $J = 2.8$ Гц, 1C), 119.29 (д, $J = 18.1$ Гц, 1C), 35.14 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 18.71.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{16}H_{14}BrN_2OP$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 361.0100, найдено: 361.0091.

(1-Метил-1H-имидазол-2,4-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (80) синтезировали по общей методике **Б** из 1.00 г (2.77 ммоль) **79**, 0.84 г (4.15 ммоль) Ph_2POH , 1.69 г (5.19 ммоль) Cs_2CO_3 , 62.2 мг (10 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 298 мг (20 мол. %) **DPEPhos**. Выход 1.14 г (85%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 7.78–7.86 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 7.65 (д, 1H, $J = 1.3$ Гц, 5-*H* (Thz)), 7.36–7.56 (м, 12H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 4.02 (с, 3H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 143.32 (дд, $J = 142.4$, 16.2 Гц, 1C), 136.06 (дд, $J = 143.9$, 14.4 Гц, 1C), 133.68 (дд, $J = 27.6$, 3.5 Гц, 1C), 133.16 (д, $J = 108.3$ Гц, 2C), 132.14 (д, $J = 3.0$ Гц, 2C), 131.72 (д, $J = 111.1$ Гц, 2C), 131.62 (д, $J = 10.3$ Гц, 4C), 131.54 (д, $J = 3.0$ Гц, 2C), 131.45 (д, $J = 10.0$ Гц, 4C), 128.27 (д, $J = 12.9$ Гц, 4C), 128.05 (д, $J = 12.5$ Гц, 4C), 35.11 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 17.85, 17.38.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{28}H_{24}N_2O_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 483.1386, найдено: 483.1379.

Пиридин-2,6-диилбис(ди-мета-толилфосфиноксид) (42) синтезировали по общей методике **А** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PyCl₂**, 1.68 г (7.30 ммоль) **4**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 13.7 мг (2 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 67.4 мг (4 мол. %) **dppf**. Выход 1.37 г (84%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.38–8.42 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.02–8.08 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.58 (д, 4H, $J = 12.8$ Гц, 2-*H* (Ph)), 7.31–7.37 (м, 8H, 4-*H* (Ph), 6-*H* (Ph)), 7.17 (тд, 4H, $J = 7.6$, 3.5 Гц, 5-*H* (Ph)), 2.27 (с, 12H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.32 (дд, $J = 127.0, 17.3$ Гц, 2C), 138.13 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 136.73 (т, $J = 8.0$ Гц, 1C), 132.60 (4C), 132.20 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 131.40 (д, $J = 103.5$, 4C), 128.95–129.1 (м, 2C), 128.94 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 128.02 (д, $J = 13.6$ Гц, 4C), 21.26 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 21.05.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 536.1903, найдено: 536.1907.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(3-этилфенил)фосфиноксид) (43) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) PyCl_2 , 1.88 г (7.30 ммоль) **5**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 13.7 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 67.4 мг (4 мол. %) dppf . Выход 1.49 г (83%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.38–8.42 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.01–8.07 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.62 (д, 4H, $J = 12.6$ Гц, 2-*H* (Ph)), 7.30–7.35 (м, 8H, 4-*H* (Ph), 6-*H* (Ph)), 7.17 (тд, 4H, $J = 7.6, 3.5$ Гц, 5-*H* (Ph)), 2.56 (кв., 8H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.14 (т, 12H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.45 (дд, $J = 127.0, 17.3$ Гц, 2C), 144.39 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 136.66 (т, $J = 8.6$ Гц, 1C), 131.39 (д, $J = 103.5$, 4C), 131.34 (4C), 131.20 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 129.27 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 128.99 (дд, $J = 19.7, 3.7$ Гц, 2C), 128.06 (д, $J = 13.6$ Гц, 4C), 28.54 (4C), 15.26 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 21.23.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 592.2529, найдено: 592.2537.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(4-этилфенил)фосфиноксид) (44) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) PyCl_2 , 1.88 г (7.30 ммоль) **6**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 13.7 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 67.4 мг (4 мол. %) dppf . Выход 1.56 г (87%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.36–8.39 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 7.97–8.04 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.56 (дд, 8H, $J = 11.7, 8.2$ Гц, 2-*H* (Ph)), 7.15 (дд, 8H, $J = 8.0, 2.4$ Гц, 3-*H* (Ph)), 2.69 (кв., 8H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.25 (т, 12H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.66 (дд, $J = 128.6, 18.2$ Гц, 2C), 148.23 (д, $J = 1.6$ Гц, 4C), 136.54 (т, $J = 8.4$ Гц, 1C), 132.06 (д, $J = 10.1$ Гц, 8C), 128.68 (д, $J = 107$ Гц, 4C), 128.76 (дд, $J = 19.7, 2.6$ Гц, 2C), 127.73 (д, $J = 12.9$ Гц, 8C), 28.83 (4C), 15.11 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 20.85

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 591.2529, найдено: 592.2533.

Пиридин-2,6-диилбис(ди-орто-толилфосфиноксид) (45) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PuCl₂**, 1.68 г (7.30 ммоль) **3**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs₂CO₃, 13.7 мг (2 мол. %) Pd(OAc)₂ и 67.4 мг (4 мол. %) dppf. Выход 1.47 г (90%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.45–8.49 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.10–8.16 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.31–7.35 (м, 4H, 6-*H* (Ph)), 7.15 (дд, 4H, *J* = 7.5, 4.3 Гц, 4-*H* (Ph)), 6.99–7.04 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 6.92–6.96 (м, 4H, 5-*H* (Ph)), 2.27 (с, 12H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 157.53 (дд, *J* = 126.9, 17.5 Гц, 2C), 143.63 (д, *J* = 8.7 Гц, 4C), 136.92 (т, *J* = 8.4 Гц, 1C), 132.65 (д, *J* = 12.2 Гц, 4C), 131.75 (4C), 131.54 (д, *J* = 11.2 Гц, 4C), 129.80 (д, *J* = 102.6 Гц, 4C), 129.87 (дд, *J* = 20.0, 3.0 Гц, 2C), 125.11 (д, *J* = 13.1 Гц, 4C), 21.43 (д, *J* = 4.1 Гц, 4C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 29.21.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₃₃H₃₁NO₂P₂, *m/z*: вычислено для [M+H]⁺ 536.1903, найдено: 536.1911.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(3,5-диметилфенил)фосфиноксид) (46) синтезировали по общей методике **A** из 0.90 г (6.08 ммоль) **PuCl₂**, 3.77 г (14.6 ммоль) **7**, 5.94 г (18.2 ммоль) Cs₂CO₃, 27.3 мг (2 мол. %) Pd(OAc)₂ и 135 мг (4 мол. %) dppf. Выход 2.70 г (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.40–8.44 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.02–8.08 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.28 (д, 8H, *J* = 12.0 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.09 (с, 4H, 4-*H* (Ph)), 2.15 (с, 24H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 157.13 (дд, *J* = 127.2, 17.3 Гц, 2C), 137.79 (д, *J* = 13.0 Гц, 8C), 136.67 (т, *J* = 8.2 Гц, 1C), 133.60 (д, *J* = 1.8 Гц, 4C), 131.60 (д, *J* = 103.5 Гц, 4C), 129.40 (д, *J* = 10 Гц, 8C), 129.12–129.39 (м, 2C), 21.04 (8C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.84.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₃₇H₃₉NO₂P₂, *m/z*: вычислено для [M+H]⁺ 592.2529, найдено: 592.2531.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(3,5-диэтилфенил)фосфиноксид) (47) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PuCl₂**, 2.30 г (7.30 ммоль) **8**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs₂CO₃, 13.7 мг (2 мол. %) Pd(OAc)₂ и 67.4 мг (4 мол. %) dppf. Выход 2.03 г (95%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.46–8.49 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.06–8.11 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.26 (дд, 8H, *J* = 12.4, 1.7 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.11 (с, 4H, 4-*H* (Ph)), 2.40 (кв., 16H, *J* = 7.6 Гц, *H* (Et)), 1.04 (т, 24H, *J* = 7.6 Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.14 (дд, $J = 127.0, 17.3$ Гц, 2C), 144.12 (д, $J = 12.3$ Гц, 8C), 136.47 (т, $J = 8.0$ Гц, 1C), 131.55 (д, $J = 102.3$ Гц, 2C), 131.05 (4C), 129.49 (дд, $J = 19.7, 2.4$ Гц, 2C), 129.97 (д, $J = 9.9$ Гц, 8C), 28.56 (8C), 15.32 (8C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 23.18.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 704.378, найдено: 704.3783.

Пиридин-2,6-диилбис((3,5-диметилфенил)(фенил)фосфиноксид) (48)

синтезировали по общей методике **A** из 0.90 г (6.08 ммоль) PyCl_2 , 3.36 г (14.6 ммоль) **15**, 5.94 г (18.2 ммоль) Cs_2CO_3 , 27.3 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 135 мг (4 мол. %) dppf . Выход 2.90 г (89%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.38–8.42 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.02–8.08 (м, 2H, 4-*H* (Py)), 7.64 (дд, 8H, $J = 11.6, 7.3$ Гц, 2-*H* (Ph)), 7.50 (дтд, 4H, $J = 14.8, 7.4, 1.4$ Гц, 4-*H* (Ph)), 7.27–7.36 (м, 16H, 3-*H* (Ph), 2-*H* (3,5- Me_2Ph)), 7.18 (с, 2H, 4-*H* (3,5- Me_2Ph)), 7.12 (с, 2H, 4-*H* (3,5- Me_2Ph)), 2.24 (с, 12H, *H* (Me)), 2.18 (с, 12H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 158.10, 157.93, 156.83, 156.66, 138.15, 138.11, 138.01, 137.98, 136.97, 136.89, 136.80, 133.85, 133.72, 132.60, 132.30, 131.95, 131.85, 131.78, 131.47, 131.26, 130.80, 130.44, 129.50, 129.40, 129.20, 129.03, 128.33, 128.28, 128.20, 128.15, 21.30, 21.14.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 21.02, 20.94.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 536.1903, найдено: 536.1905.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(4-метоксифенил)фосфиноксид) (49) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) PyCl_2 , 1.91 г (7.30 ммоль) **9**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 13.7 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 67.4 мг (4 мол. %) dppf . Выход 1.70 г (93%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.34–8.38 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 7.99–8.04 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.54 (дд, 8H, $J = 11.4, 8.8$ Гц, 2-*H* (Ph)), 6.84 (дд, 8H, $J = 8.9, 2.3$ Гц, 3-*H* (Ph)), 3.85 (с, 12H, *H* (OMe)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 162.27 (д, $J = 2.2$ Гц, 4C), 157.87 (дд, $J = 129.4, 17.3$ Гц, 2C), 136.52 (т, $J = 8.6$ Гц, 1C), 133.78 (д, $J = 11.1$ Гц, 8C), 128.45 (дд, $J = 19.7, 3.0$ Гц, 2C), 122.92 (д, $J = 110.9$ Гц, 4C), 113.72 (д, $J = 13.6$ Гц, 8C), 55.17 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 21.10.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 600.1699, найдено: 600.1704.

Пиридин-2,6-диилбис(бис(4-метокси-3,5-диметилфенил)фосфиноксид) (50)

синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PyCl₂**, 2.32 г (7.30 ммоль) **10**, 2.97 г (9.12 ммоль) **Cs₂CO₃**, 13.7 мг (2 мол. %) **Pd(OAc)₂** и 67.4 мг (4 мол. %) **dppf**. Выход 1.62 г (75%), светло-желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.39 (ддд, 2H, *J* = 7.7, 4.8, 2.6 Гц, 3-*H* (Py)), 5-*H* (Py)), 8.01–8.06 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.31 (д, 8H, *J* = 11.9 Гц, 2-*H* (Ph)), 3.69 (с, 12H, *H* (OMe)), 2.10 (с, 24H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 160.02 (д, *J* = 2.2 Гц, 4C), 157.20 (дд, *J* = 128.4, 17.5 Гц, 2C), 136.64 (т, *J* = 8.3 Гц, 1C), 132.58 (д, *J* = 10.5 Гц, 8C), 131.11 (д, *J* = 13.6 Гц, 8C), 129.10 (дд, *J* = 15.5, 2.6 Гц, 2C), 126.60 (д, *J* = 106.5 Гц, 4C), 59.47 (4C), 15.88 (8C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.09

Масс-спектр ESI-HRMS для C₄₁H₄₇NO₆P₂, *m/z*: вычислено для [M+Na]⁺ 734.2771, найдено: 734.2773.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(бис(3,5-диметилфенил)фосфиноксид) (53)

синтезировали по общей методике **A** из 0.90 г (4.00 ммоль) **BipyCl₂**, 2.48 г (9.60 ммоль) **7**, 5.94 г (12.0 ммоль) **Cs₂CO₃**, 18.0 мг (2 мол. %) **Pd(OAc)₂** и 88.7 мг (4 мол. %) **dppf**. Выход 2.43 г (91%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.41 (ддд, 2H, *J* = 8.1, 2.2, 1.2 Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.30 (ддд, 2H, *J* = 7.6, 5.4, 1.1 Гц, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 7.96 (тд, 2H, *J* = 7.8, 3.7 Гц, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)), 7.55 (дд, 8H, *J* = 12.1, 1.7 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.17 (с, 4H, 4-*H* (Ph)), 2.34 (с, 24H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 155.98 (д, *J* = 131.9, 2C), 155.42 (д, *J* = 18.5 Гц, 2C), 137.91 (д, *J* = 12.3 Гц, 8C), 137.07 (д, *J* = 8.6 Гц, 2C), 133.62 (д, *J* = 2.4 Гц, 4C), 131.89 (д, *J* = 103.5 Гц, 4C), 129.64 (д, *J* = 8.6 Гц, 8C), 128.44 (д, *J* = 18.5 Гц, 2C), 122.34 (д, *J* = 2.3 Гц, 2C), 21.29 (8C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.95.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₄₂H₄₂N₂O₂P₂, *m/z*: вычислено для [M+Na]⁺ 691.2614, найдено: 691.2615.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(ди-мета-толилфосфиноксид) (54) синтезировали по общей методике **A** из 1.10 г (4.42 ммоль) **PhenCl₂**, 2.44 г (10.6 ммоль) **4**, 4.32 г (13.3 ммоль) **Cs₂CO₃**, 19.8 мг (2 мол. %) **Pd(OAc)₂** и 98.0 мг (4 мол. %) **dppf**. Выход 1.35 г (48%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.73 (дд, 2H, *J* = 8.2, 4.4 Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.44 (дд, 2H, *J* = 8.1, 3.7 Гц, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 7.94 (дд, 4H, *J* = 11.2, 7.8 Гц, 6-

H (Ph)), 7.85–7.89 (м, 6H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 7.24 (д, 4H, *J* = 7.6 Гц, 4-*H* (Ph)), 7.02 (тд, 4H, *J* = 7.7, 3.7 Гц, 5-*H* (Ph)), 2.26 (с, 12H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.33 (д, *J* = 130.7 Гц, 2C), 146.24 (д, *J* = 19.7 Гц, 2C), 138.07 (д, *J* = 11.1 Гц, 2C), 136.10 (д, *J* = 8.6 Гц, 2C), 132.39 (д, *J* = 103.5 Гц, 4C), 132.39 (2C), 132.13 (д, *J* = 8.6 Гц, 4C), 129.43 (д, *J* = 9.9 Гц, 4C), 129.38 (2C), 128.21 (д, *J* = 13.6 Гц, 4C), 128.14 (4C), 126.31 (д, *J* = 21.0 Гц, 4C), 21.26 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 19.29.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, *m/z*: вычислено для $[\text{M}+1/2\text{Ca}^{2+}]^+$ 656.1903, найдено: 656.1915.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(бис(3-этилфенил)фосфиноксид) (23)

синтезировали по общей методике **A** из 1.10 г (4.42 ммоль) **PhenCl₂**, 2.74 г (10.6 ммоль) **5**, 4.32 г (13.3 ммоль) Cs_2CO_3 , 19.8 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 98.0 мг (4 мол. %) *dppf*. Выход 2.23 г (73%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.74 (дд, 2H, *J* = 8.1, 4.4 Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.44 (дд, 2H, *J* = 8.2, 3.6 Гц, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 7.99 (дд, 4H, *J* = 11.3, 7.6 Гц, 6-*H* (Ph)), 7.90–7.93 (м, 6H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 7.26–7.28 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.00 (тд, 4H, *J* = 7.6, 3.7 Гц, 5-*H* (Ph)), 2.60 (кв., 8H, *J* = 7.6 Гц, *H* (Et)), 1.16 (т, 12H, *J* = 7.6 Гц, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.40 (д, *J* = 129.4 Гц, 2C), 146.22 (д, *J* = 19.7, 2C), 144.28 (д, *J* = 11.1, 4C), 136.05 (д, *J* = 8.6, 2C), 132.46 (д, *J* = 102.3, 4C), 131.17 (4C), 131.08 (4C), 129.77 (д, *J* = 9.9, 4C), 129.34 (2C), 128.28 (д, *J* = 12.3, 4C), 128.09 (2C), 126.30 (д, *J* = 21.0, 2C), 28.05 (4C), 15.25 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 19.39.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, *m/z*: вычислено для $[\text{M}+1/2\text{Ca}^{2+}]^+$ 712.2529, найдено: 712.2545.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(бис(3,5-диметилфенил)фосфиноксид) (56)

синтезировали по общей методике **A** из 1.10 г (4.42 ммоль) **PhenCl₂**, 2.74 г (10.6 ммоль) **7**, 4.32 г (13.3 ммоль) Cs_2CO_3 , 19.8 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 98.0 мг (4 мол. %) *dppf*. Выход 1.53 г (50%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.74 (дд, 2H, *J* = 8.1, 4.5 Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.47 (дд, 2H, *J* = 8.2, 3.6 Гц, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 7.95 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.65 (д, 8H, *J* = 12.2 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.01 (с, 4H, 4-*H* (Ph)), 2.01 (с, 24H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.22 (д, *J* = 129.4 Гц, 2C), 146.53 (д, *J* = 21.0 Гц, 2C), 137.97 (д, *J* = 12.3 Гц, 8C), 136.14 (д, *J* = 8.6 Гц, 2C), 133.51 (д, *J* = 2.5 Гц, 4C),

132.45 (д, $J = 102.3$ Гц, 4С), 129.62 (2С), 129.59 (д, $J = 9.9$ Гц, 8С), 128.32 (2С), 126.88 (д, $J = 21.0$ Гц, 2С), 20.93 (8С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 20.44.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+1/2\text{Ca}^{2+}]^+$ 712.2529, найдено: 712.2541.

Пиридин-2,6-диилбис(дициклогексилфосфиноксид) (58) синтезировали по общей методике **Б** из 0.90 г (6.08 ммоль) PyCl_2 , 3.13 г (14.6 ммоль) **1**, 2.05 г (18.2 ммоль) $t\text{BuOK}$, 27.3 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 102 мг (4 мол. %) dippf . Выход 1.84 г (60%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.14–8.18 (м, 2Н, 3-Н (Py), 5-Н (Py)), 7.94–7.99 (м, 1Н, 4-Н (Py)), 1.07–2.27 (м, 44Н, Н (Cy)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 155.95 (дд, $J = 108.5$, 16.0 Гц, 2С), 135.63 (т, $J = 7.4$ Гц, 1С), 130.20 (дд, $J = 16.0$, 2.4 Гц, 2С), 34.78 (д, $J = 65.4$ Гц, 4С), 26.40 (д, $J = 12.3$ Гц, 4С), 26.23 (д, $J = 12.3$ Гц, 4С), 25.71 (4С), 25.47 (д, $J = 2.4$ Гц, 4С), 24.65 (д, $J = 2.4$ Гц, 4С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 45.22.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 526.2974, найдено: 526.2975.

Пиридин-2,6-диилбис(ди-*трет*-бутилфосфиноксид) (59) синтезировали по общей методике **Б** из 0.90 г (6.08 ммоль) PyCl_2 , 2.37 г (14.6 ммоль) **2**, 2.05 г (18.2 ммоль) $t\text{BuOK}$, 27.3 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 102 мг (4 мол. %) dippf . Выход 1.68 г (69%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.31–8.35 (м, 2Н, 3-Н (Py), 5-Н (Py)), 7.91–7.96 (м, 1Н, 4-Н (Py)), 1.29 (д, 36Н, $J = 13.9$ Гц, Н ($t\text{Bu}$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.91 (дд, $J = 98.6$, 14.8 Гц, 2С), 135.27 (т, $J = 7.4$ Гц, 2С), 130.97 (дд, $J = 14.8$, 2.3 Гц, 1С), 35.65 (д, $J = 59.2$, 4С), 26.79 (12С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 50.95.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 400.2528, найдено: 400.2536.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(дициклогексилфосфиноксид) (57) синтезировали по общей методике **Б** из 1.10 г (4.89 ммоль) BipyCl_2 , 2.51 г (11.7 ммоль) **1**, 1.65 г (14.7 ммоль) $t\text{BuOK}$, 22.0 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 81.8 мг (4 мол. %) dippf . Выход 1.85 г (65%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.47 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.14 (дд, 2H, $J = 7.4$, 4.5 Гц, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 7.99 (тд, 2H, $J = 7.7$, 3.0 Гц, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)), 1.13–2.37 (м, 44H, H (Cy)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 155.20 (д, $J = 110.9$ Гц, 2C), 155.05 (д, $J = 16.0$ Гц, 2C), 136.86 (д, $J = 8.6$ Гц, 2C), 129.57 (д, $J = 16.0$ Гц, 2C), 121.83 (д, $J = 3.0$ Гц, 2C), 35.03 (д, $J = 65.4$ Гц, 4C), 26.53 (д, $J = 13.6$ Гц, 4C), 26.35 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 25.83 (4C), 25.52 (д, $J = 3.6$ Гц, 4C), 24.77 (д, $J = 3.6$ Гц, 4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 45.41.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 603.3239, найдено: 603.3240.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(ди-*трет*-бутилфосфиноксид) (60) синтезировали по общей методике **Б** из 1.10 г (4.89 ммоль) **BipyCl₂**, 1.90 г (11.7 ммоль) **2**, 1.65 г (14.7 ммоль) *t*BuOK, 22.0 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 81.8 мг (4 мол. %) *dppf*. Выход 1.17 г (50%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.42 (дт, 2H, $J = 8.1$, 1.4 Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.22 (ддд, 2H, $J = 7.5$, 4.4, 1.2 Гц, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 7.97 (тд, 2H, $J = 7.8$, 2.9 Гц, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)), 1.38 (д, 36H, $J = 13.7$ Гц, H (*t*Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.09 (д, $J = 103.5$, 2C), 154.61 (д, $J = 16.0$ Гц, 2C), 136.86 (д, $J = 8.6$ Гц, 2C), 129.80 (д, $J = 14.8$ Гц, 2C), 121.58 (д, $J = 2.5$ Гц, 2C), 35.75 (д, $J = 59.2$ Гц, 4C), 26.96 (12C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 49.94.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 499.2614, найдено: 499.2616.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(ди-*трет*-бутилфосфиноксид) (61) синтезировали по общей методике **Б** из 1.20 г (4.82 ммоль) **PhenCl₂**, 1.88 г (11.6 ммоль) **2**, 1.62 г (14.5 ммоль) *t*BuOK, 21.6 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 80.6 мг (4 мол. %) *dppf*. Выход 1.66 г (69%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.60 (дд, 2H, $J = 8.1$, 3.7 Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.39 (дд, 2H, $J = 8.1$, 2.8 Гц, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 7.91 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 1.40 (д, 36H, $J = 13.9$ Гц, H (*t*Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 158.74 (д, $J = 102.3$ Гц, 2C), 145.86 (д, $J = 18.5$ Гц, 2C), 135.41 (д, $J = 8.6$ Гц, 2C), 129.15 (д, $J = 2.3$ Гц, 2C), 128.01 (2C), 127.76 (д, $J = 16.0$ Гц, 2C), 35.96 (д, $J = 59.2$ Гц, 4C), 27.05 (12C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 50.70.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{28}H_{42}N_2O_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+Na]^+$ 523.2614, найдено: 523.2617.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(диоктилфосфиноксид) (62) синтезировали по общей методике **A** из 1.10 г (4.42 ммоль) **PhenCl₂**, 2.91 г (10.6 ммоль) **13**, 4.32 г (13.3 ммоль) Cs_2CO_3 , 49.6 мг (5 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 245 мг (10 мол. %) **dppf**. Выход 1.12 г (35%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.44 (кв.д, 4H, $J = 8.1, 3.5$ Гц, 3-*H* (Phen), 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 7.93 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 2.14–2.34 (м, 8H, *H* (*n*Oct)), 1.73–1.86 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.45–1.58 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.09–1.37 (м, 40H, *H* (*n*Oct)), 0.80 (т, 12H, $J = 6.9$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 157.59 (д, $J = 118.3$ Гц, 2C), 145.86 (д, $J = 18.5$ Гц, 2C), 135.84 (д, $J = 7.4$ Гц, 2C), 129.22 (д, $J = 2.2$ Гц, 2C), 127.88 (2C), 125.79 (д, $J = 18.5$ Гц, 2C), 31.67 (4C), 31.07 (д, $J = 14.8$ Гц, 4C), 29.00 (4C), 28.97 (4C), 28.75 (д, $J = 67.8$ Гц, 4C), 22.50 (4C), 21.47 (д, $J = 3.7$ Гц, 4C), 13.93 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 43.68.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{44}H_{74}N_2O_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+1/2Ca^{2+}]^+$ 744.5033, найдено: 744.5041.

Пиридин-2,6-диилбис(диоктилфосфиноксид) (63) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PyCl₂**, 2.32 г (7.30 ммоль) **13**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 34.1 мг (5 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 167 мг (10 мол. %) **dppf**. Выход 1.16 г (61%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.18–8.22 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 7.98–8.03 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 1.97–2.04 (м, 8H, *H* (*n*Oct)), 1.22–1.40 (м, 48H, *H* (*n*Oct)), 0.86 (т, 12H, $J = 6.9$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 157.40 (дд, $J = 113.4, 16.0$ Гц, 2C), 136.34 (т, $J = 8.0$ Гц, 1C), 129.01 (дд, $J = 17.3, 2.4$ Гц, 2C), 31.72 (4C), 31.08 (д, $J = 14.8$ Гц, 4C), 29.05 (4C), 29.13 (4C), 28.62 (д, $J = 67.8$ Гц, 4C), 22.56 (4C), 21.48 (д, $J = 3.7$ Гц, 4C), 14.01 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 42.17.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{37}H_{71}NO_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 624.5033, найдено: 624.5038.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(диоктилфосфиноксид) (64) синтезировали по общей методике **A** из 0.90 г (4.00 ммоль) **BiPyCl₂**, 2.63 г (9.60 ммоль) **13**, 5.94 г (12.0 ммоль) Cs_2CO_3 , 44.9 мг (5 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 222 мг (10 мол. %) **dppf**. Выход 2.47 г (88%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.50 (дт, 2H, $J = 8.0$, 1.6 Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.17 (ддд, 2H, $J = 7.5$, 4.8, 1.2 Гц, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 8.00 (тд, 2H, $J = 7.8$, 3.3 Гц, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)), 2.02–2.19 (м, 8H, H (nOct)), 1.66–1.79 (м, 4 H, H (nOct)), 1.19–1.52 (м, 44 H, H (nOct)), 0.83 (т, 12 H, $J = 7.0$ Гц, H (nOct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.29 (д, $J = 118.3$ Гц, 2C), 155.32 (д, $J = 17.3$ Гц, 2C), 137.03 (д, $J = 7.4$ Гц, 2C), 128.19 (д, $J = 17.3$ Гц, 2C), 122.19 (д, $J = 2.2$ Гц, 2C), 31.68 (4C), 30.88 (д, 13.6 Гц, 4C), 28.89–28.94 (м, 8C), 28.48 (д, $J = 69.1$, 4C), 22.50 (4C), 21.32 (д, $J = 3.7$, 4C), 13.98 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 42.59.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 723.5118, найдено: 723.5125.

Пиридин-2,6-диилбис(*трет*-бутил(фенил)фосфиноксид) (65) синтезировали по общей методике **A** из 0.75 г (5.07 ммоль) PyCl_2 , 2.22 г (12.2 ммоль) **14**, 4.95 г (15.2 ммоль) Cs_2CO_3 , 22.8 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 112 мг (4 мол. %) dppf . Выход 1.60 г (72%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.39–8.42 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.13–8.17 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.95–8.04 (м, 6H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.49–7.54 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.43–7.46 (м, 4H, 3-*H* (Ph), 5-*H* (Ph)), 7.33–7.37 (м, 4H, 3-*H* (Ph), 5-*H* (Ph)), 1.30 (д, 18H, $J = 15.2$ Гц, H (tBu)), 1.22 (д, 18H, $J = 15.2$ Гц, H (tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 157.98, 156.88, 136.40, 132.75, 132.68, 132.61, 131.95, 131.84, 131.03, 130.86, 130.10, 129.80, 129.20, 128.96, 128.17, 128.07, 34.28, 33.59, 24.87, 24.76.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 34.87, 34.76.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 440.1903, найдено: 440.1904.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(*трет*-бутил(фенил)фосфиноксид) (66) синтезировали по общей методике **A** из 0.90 г (4.00 ммоль) BipyCl_2 , 1.75 г (9.60 ммоль) **14**, 5.94 г (12.0 ммоль) Cs_2CO_3 , 18.0 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 88.7 мг (4 мол. %) dppf . Выход 1.59 г (77%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.59 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.32–8.34 (м, 4H, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 8.20–8.22 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 8.03–8.06 (м, 4H, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)), 7.44–7.56 (м, 12H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 1.26–1.32 (м, 36H, H (tBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 157.04, 155.87, 155.15, 155.01, 137.44, 132.50, 131.47, 130.19, 129.64, 129.49, 127.93, 127.87, 122.21, 34.17, 33.46, 29.53, 24.63, 24.60.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 33.13.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 517.2168, найдено: 517.2169.

(1,10-Фенантролин-2,9-диил)бис(*трет*-бутил(фенил)фосфиноксид) (67)

синтезировали по общей методике **A** из 1.10 г (4.42 ммоль) **PhenCl₂**, 2.91 г (10.6 ммоль) **14**, 4.32 г (13.3 ммоль) Cs_2CO_3 , 19.8 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 98.0 мг (4 мол. %) **drpf**. Выход 1.70 г (71%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., чистый диастереомер – *транс*-изомер): 8.73 (дд, 2H, $J = 8.3, 4.2$ Гц, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.41-8.46 (м, 6H, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 7.93 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.46-7.49 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.48-7.42 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.45 (д, 18H, $J = 15.2$ Гц, *H* (*t*Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., чистый диастереомер – *транс*-изомер): 157.93 (д, $J = 155.0$ Гц, 2C), 146.28 (д, $J = 18.0$ Гц, 2C), 136.19 (д, $J = 8.1$ Гц, 2C), 132.80 (д, $J = 7.8$ Гц, 4C), 131.47 (д, $J = 2.4$ Гц, 2C), 129.73 (д, $J = 89.7$ Гц, 2C), 129.58 (д, $J = 2.3$ Гц, 2C), 128.32 (2C), 127.86 (д, $J = 10.7$ Гц, 4C), 127.61 (д, $J = 17.6$ Гц, 2C), 34.05 (д, $J = 69.4$ Гц, 2C), 24.88 (6C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., чистый диастереомер – *транс*-изомер): 33.49.

Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.71-8.75 (м, 4H, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.41-8.51 (м, 12H, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 7.94 (с, 4H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.38-7.53 (м, 12H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 1.45 (д, 18H, $J = 15.2$ Гц, *H* (*t*Bu)), 1.38 (д, 18H, $J = 15.3$ Гц, *H* (*t*Bu)).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 33.91, 33.49.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 541.2168, найдено: 541.2169.

Пиридин-2,6-диилбис(октил(фенил)фосфиноксид) (68) синтезировали по общей методике **A** из 0.45 г (3.04 ммоль) **PyCl₂**, 1.74 г (7.30 ммоль) **17**, 2.97 г (9.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 34.1 мг (5 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 167 мг (10 мол. %) **drpf**. Выход 1.21 г (72%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.19–8.23 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 7.90–7.98 (м, 6H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.80 (дд, 4H, $J = 10.8, 7.8$ Гц, 2-*H*

(Ph)), 7.47–7.57 (м, 8H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 7.38–7.42 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 2.26–2.54 (м, 8H, *H* (*n*Oct)), 1.20–1.73 (м, 48H, *H* (*n*Oct)), 0.85–0.88 (м, 12H, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 158.36, 158.32, 158.19, 158.15, 157.16, 157.11, 156.99, 156.95, 136.68, 136.65, 136.60, 136.57, 136.52, 136.50, 132.47, 132.26, 131.82, 131.70, 131.51, 131.29, 130.86, 130.76, 130.66, 128.68, 128.50, 128.46, 128.38, 128.34, 128.26, 31.64, 31.60, 31.04, 30.97, 30.89, 30.82, 29.40, 29.03, 28.94, 28.89, 28.68, 22.47, 21.21, 21.18, 21.08, 21.05, 13.93.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 30.14, 29.85.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 574.2974, найдено: 574.2974.

Пиридин-2,6-диилбис(циклогексил(фенил)фосфиноксид) (69) синтезировали по общей методике **Б** из 0.90 г (6.08 ммоль) PyCl_2 , 3.04 г (14.6 ммоль) **16**, 2.05 г (18.2 ммоль) *t*BuOK, 27.3 мг (2 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 102 мг (4 мол. %) *dppf*. Выход 1.05 г (35%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.21–8.25 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 7.86–8.03 (м, 10H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.41–7.57 (м, 12H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 2.54–2.68 (м, 4H, *H* (Cy)), 1.27–1.93 (м, 40H, *H* (Cy)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 158.20, 158.13, 158.00, 157.84, 157.04, 156.88, 156.67, 136.62, 136.55, 136.46, 131.79, 131.45, 131.38, 131.30, 131.20, 131.12, 130.53, 130.22, 129.39, 129.22, 128.55, 128.44, 128.35, 37.41, 37.22, 36.68, 36.48, 26.65, 26.47, 26.33, 25.76, 25.71, 24.79, 24.49, 23.95, 23.85.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 31.68, 31.10.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 514.2035, найдено: 514.2036.

(6-Хлорпиридин-2-ил)дифенилфосфиноксид (19) синтезировали по общей методике **А** из 2.96 г (20.0 ммоль) PyCl_2 , 2.22 г (11.0 ммоль) Ph_2POH , 1.90 г (13.8 ммоль) K_2CO_3 , 44.9 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 222 мг (2 мол. %) *dppf*. Выход 2.80 г (81%), коричневое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.26 (ддд, 1H, $J = 7.4, 5.7, 1.0$ Гц, 5-*H* (Py)), 7.90–7.95 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.81 (тд, 1H, $J = 7.8, 3.9$ Гц, 3-*H* (Py)), 7.52–7.56 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.44–7.49 (м, 2H, 3-*H* (Ph)), 7.41 (ддд, 1H, $J = 8.1, 1.8, 0.9$ Гц, 4-*H* (Py)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.14 (д, $J = 128.0$ Гц, 1C), 151.84 (д, $J = 20.6$ Гц, 1C), 138.72 (д, $J = 9.4$ Гц, 1C), 131.92–132.03 (6C), 131.41 (д, $J = 103.5$ Гц, 2C), 128.35 (д, $J = 12.6$ Гц, 4C), 126.78 (д, $J = 18.2$ Гц, 1C), 126.32 (д, $J = 2.4$ Гц, 1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 19.14.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{17}H_{13}ClNOP$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 314.0496, найдено: 314.0498.

(8-Бромхинолин-2-ил)дифенилфосфиноксид (81) синтезировали по общей методике **Б** из 0.50 г (2.06 ммоль) **QuinBrCl**, 0.44 г (2.16 ммоль) Ph_2POH , 0.87 г (2.68 ммоль) Cs_2CO_3 , 9.3 мг (2 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 46 мг (4 мол. %) $dppf$. Выход 0.67 г (80%), светло-желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР 1H (600 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.45 (дд, 1H, $J = 8.3, 3.9$ Гц, H (Quin)), 8.31 (дд, 1H, $J = 8.3, 3.6$ Гц, H (Quin)), 8.22–8.25 (м, 4H, 2- H (Ph)), 8.10 (д, 1H, $J = 7.4$ Гц, H (Quin)), 7.82 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц, H (Quin)), 7.44–7.51 (м, 7H, 3- H (Ph), 4- H (Ph), H (Quin)).

Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 158.50 (д, $J = 128.9$ Гц, 1C), 145.00 (д, $J = 20.9$ Гц, 1C), 136.70 (д, $J = 8.7$ Гц, 1C), 133.60 (1C), 132.37 (д, $J = 103.4$ Гц, 2C), 132.15 (д, $J = 9.1$ Гц, 4C), 131.72 (д, $J = 2.6$ Гц, 2C), 129.41 (д, $J = 2.6$ Гц, 1C), 128.46 (1C), 128.26 (д, $J = 12.1$ Гц, 4C), 127.64 (1C), 126.06 (1C), 123.82 (д, $J = 20.7$ Гц, 1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (243 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 19.71.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{21}H_{15}BrNOP$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 407.0075, найдено: 407.0073.

(8-(Диоктилфосфорил)хинолин-2-ил)дифенилфосфиноксид (82) синтезировали по общей методике **Б** из 0.25 г (0.61 ммоль) **81**, 0.18 г (0.64 ммоль) **13**, 0.26 г (0.80 ммоль) Cs_2CO_3 , 3.4 мг (2.5 мол. %) $Pd(OAc)_2$ и 17 мг (5 мол. %) $dppf$. Выход 0.29 г (78%), вязкая желтая жидкость.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.52–8.57 (м, 1H, H (Quin)), 8.42–8.45 (м, 1H, H (Quin)), 8.37–8.40 (м, 1H, H (Quin)), 8.06 (д, 1H, $J = 8.2$ Гц, H (Quin)), 7.77 (т, 1H, $J = 7.6$ Гц, H (Quin)), 7.66–7.71 (м, 4H, 2- H (Ph)), 7.56–7.60 (м, 2H, 4- H (Ph)), 7.45–7.49 (м, 4H, 3- H (Ph)), 1.61–1.77 (м, 4H, H ($nOct$)), 1.32–1.45 (м, 2H, H ($nOct$)), 0.97–1.27 (м, 22H, H ($nOct$)), 0.83 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц, H ($nOct$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 157.39 (д, $J = 129.3$ Гц, 1C), 146.79 (дд, $J = 20.5, 7.6$ Гц, 1C), 138.68 (д, $J = 4.2$ Гц, 1C), 137.55 (д, $J = 9.0$ Гц, 1C), 132.44 (1C), 132.37 (д, $J = 2.4$ Гц, 2C), 132.10 (д, $J = 9.8$ Гц, 4C), 131.47 (д, $J = 104.8$ Гц, 2C), 131.61 (1C), 128.65 (д, $J = 12.6$ Гц, 4C), 128.30 (д, $J = 4.2$ Гц, 1C), 128.01 (д, $J = 10.7$ Гц, 1C), 124.08 (д, $J = 21.6$ Гц, 1C), 31.70 (2C), 30.91 (д, $J = 14.6$ Гц, 2C), 29.80 (д, $J = 68.9$ Гц, 2C), 29.12 (2C), 29.01 (2C), 22.56 (2C), 21.34 (д, $J = 4.4$ Гц, 2C), 14.05 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 41.64, 27.76.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{37}H_{49}NO_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 601.3239, найдено: 601.3233.

(6'-Хлор-[2,2'-бипиридин]-6-ил)дифенилфосфиноксид (83) синтезировали по общей методике **A** из 2.10 г (9.33 ммоль) **ВіруCl₂**, 1.04 г (5.13 ммоль) Ph₂РОН, 0.89 г (6.42 ммоль) K₂СО₃, 21.0 мг (1 мол. %) Pd(ОАс)₂ и 104 мг (2 мол. %) dppf. Выход 1.71 г (85%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.52 (д, 1H, J = 8.9 Гц, 3-*H* (Віру)), 8.29–8.32 (м, 1H, 5-*H* (Віру)), 8.13 (д, 1H, J = 7.7 Гц, 5'-*H* (Віру)), 7.99 (тд, 1H, J = 7.8, 3.8 Гц, 4-*H* (Віру)), 7.88–7.93 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.73 (т, 1H, J = 7.8 Гц, 4'-*H* (Віру)), 7.52–7.56 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.44–7.49 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 7.35 (д, 1H, J = 7.9 Гц, 3'-*H* (Віру)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 155.84 (1C), 155.49 (д, J = 132.1 Гц, 1C), 154.69 (д, J = 18.6 Гц, 1C), 150.92 (1C), 139.55 (1C), 137.36 (д, J = 9.2 Гц, 1C), 132.10 (д, J = 104.3 Гц, 2C), 132.06 (д, J = 9.6 Гц, 4C), 131.89 (д, J = 2.8 Гц, 2C), 128.59 (д, J = 20.1 Гц, 1C), 128.27 (д, J = 12.2 Гц, 4C), 124.63 (1C), 122.89 (д, J = 2.8 Гц, 1C), 119.41 (1C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.71.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₂₂H₁₆ClN₂OP, m/z: вычислено для [M+H]⁺ 391.0762, найдено: 391.0759.

(9-Хлор-1,10-фенантролин-2-ил)дифенилфосфиноксид (84) синтезировали по общей методике **A** из 3.50 г (14.1 ммоль) **PhenCl₂**, 1.56 г (7.73 ммоль) Ph₂РОН, 1.34 г (9.66 ммоль) K₂СО₃, 63.1 мг (2 мол. %) Pd(ОАс)₂ и 303 мг (4 мол. %) DPEPhos. Выход 1.37 г (71%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.58 (дд, 1H, J = 8.1, 4.1 Гц, 3-*H* (Phen)), 8.31–8.39 (м, 5H, 4-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 8.06 (д, 1H, J = 8.4 Гц, 8-*H* (Phen)), 7.68–7.73 (м, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.57 (д, 1H, J = 8.4 Гц, 7-*H* (Phen)), 7.49–7.51 (м, 6H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 157.39 (д, J = 131.3, 1C), 151.52 (1C), 145.97 (1C), 144.89 (д, J = 19.9 Гц, 1C), 138.40 (1C), 135.95 (д, J = 8.9 Гц, 1C), 132.58 (д, J = 103.3 Гц, 2C), 132.36 (д, J = 9.0 Гц, 4C), 131.70 (д, J = 2.6 Гц, 2C), 128.98 (д, J = 2.8 Гц, 1C), 128.30 (д, J = 12.2 Гц, 4C), 127.43 (1C), 127.34 (1C), 126.47 (1C), 125.55 (д, J = 21.2 Гц, 1C), 124.44 (1C).

Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 16.96.

Масс-спектр ESI-HRMS для C₂₄H₁₆ClN₂OP, m/z: вычислено для [M+H]⁺ 415.0762, найдено: 415.0761.

(6-(Диоктилфосфорил)пиридин-2-ил)дифенилфосфиноксид (85) синтезировали по общей методике **A** из 1.40 г (4.46 ммоль) **19**, 1.47 г (5.36 ммоль) **13**, 2.18 г (6.69 ммоль) Cs₂СО₃, 25.0 мг (2.5 мол. %) Pd(ОАс)₂ и 124 мг (5 мол. %) dppf. Выход 1.93 г (78%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.38 (т, 1H, $J = 6.5$ Гц, 3-*H* (Py)), 8.18 (т, 1H, $J = 5.7$ Гц, 5-*H* (Py)), 8.00–8.05 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.76–7.81 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.52–7.56 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.42–7.46 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.78–1.92 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.46–1.58 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.08–1.33 (м, 22H, *H* (*n*Oct)), 0.86 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.34 (д, $J = 114.6$, 17.3, 1C), 156.98 (д, $J = 128.2$, 16.0, 1C), 136.47 (т, $J = 8.0$ Гц, 1C), 131.70 (д, $J = 104.8$ Гц, 2C), 132.00 (2C), 131.90 (д, $J = 8.6$ Гц, 4C), 128.94–129.33 (м, 2C), 128.21 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 31.63 (2C), 30.88 (д, $J = 13.6$ Гц, 2C), 28.87–28.92 (м, 4C), 28.54 (д, $J = 69.1$ Гц, 2C), 22.49 (2C), 21.21 (д, $J = 3.7$ Гц, 2C), 13.98 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 42.65, 21.79.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 574.2974, найдено: 574.2973.

(6'-(Диоктилфосфорил)-[2,2'-бипиридин]-6-ил)дифенилфосфиноксид (86)

синтезировали по общей методике **A** из 0.21 г (0.54 ммоль) **83**, 0.18 г (0.66 ммоль) **13**, 0.26 г (0.80 ммоль) Cs_2CO_3 , 3.00 мг (2.5 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 17.9 мг (5 мол. %) dppf . Выход 0.29 г (85%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.48 (д, 1H, $J = 8.1$ Гц, *H* (Bipy)), 8.32–8.35 (м, 1H, *H* (Bipy)), 8.30 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц, *H* (Bipy)), 8.10–8.12 (м, 1H, *H* (Bipy)), 7.99 (тд, 1H, $J = 7.8$, 3.8 Гц, *H* (Bipy)), 7.90–7.93 (м, 5H, 2-*H* (Ph), *H* (Bipy)), 7.51 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, 4-*H* (Ph)), 7.41–7.46 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.99–2.11 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.62–1.71 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.36–1.45 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.27–1.35 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.10–1.22 (м, 16H, *H* (*n*Oct)), 0.78 (т, 6H, $J = 6.9$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.15 (д, $J = 117.5$ Гц, 1C), 155.75 (д, $J = 131.0$ Гц, 1C), 155.34 (д, $J = 18.9$ Гц, 1C), 155.25 (д, $J = 17.4$ Гц, 1C), 137.19 (д, $J = 19.2$ Гц, 1C), 137.13 (д, $J = 18.1$ Гц, 1C), 132.81 (д, $J = 104.3$ Гц, 2C), 132.02 (д, $J = 9.5$ Гц, 4C), 131.88 (д, $J = 2.0$ Гц, 2C), 128.56 (д, $J = 20.0$ Гц, 1C), 128.24 (д, $J = 12.1$ Гц, 4C), 128.13 (д, $J = 19.0$ Гц, 1C), 122.33 (д, $J = 9.7$ Гц, 1C), 122.32 (д, $J = 8.8$ Гц, 1C), 31.63 (2C), 30.84 (д, $J = 13.9$ Гц, 2C), 28.89 (2C), 28.86 (2C), 28.46 (д, $J = 68.1$ Гц, 2C), 22.46 (2C), 21.28 (д, $J = 4.0$ Гц, 2C), 13.94 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 42.64, 21.45.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 651.3240, найдено: 651.3243.

(9-(Диоктилфосфорил)-1,10-фенантролин-2-ил)дифенилфосфиноксид (87)

синтезировали по общей методике **A** из 1.30 г (3.13 ммоль) **84**, 1.03 г (3.76 ммоль) **13**, 1.53

г (4.70 ммоль) Cs_2CO_3 , 17.6 мг (2.5 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 86.9 мг (5 мол. %) dppf . Выход 0.96 г (47%), вязкая коричневая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.66 (дд, 1H, $J = 8.1$, 4.3 Гц, 3-*H* (Phen)), 8.46–8.59 (м, 1H, 8-*H* (Phen)), 8.40–8.45 (м, 2H, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 8.28–8.34 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.89–7.94 (м, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.47–7.51 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.41–7.45 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 2.19–2.36 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.68–1.81 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.40–1.53 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.04–1.33 (м, 20H, *H* (*n*Oct)), 0.77 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 157.69 (д, $J = 118.6$ Гц, 1C), 157.21 (д, $J = 132.2$ Гц, 1C), 146.12 (д, $J = 19.0$ Гц, 1C), 145.85 (д, $J = 20.1$ Гц, 1C), 136.05 (д, $J = 25.6$ Гц, 1C), 135.96 (д, $J = 24.9$ Гц, 1C), 132.79 (д, $J = 103.3$ Гц, 2C), 132.03 (д, $J = 9.0$ Гц, 4C), 131.62 (д, $J = 2.6$ Гц, 2C), 129.29 (д, $J = 2.6$ Гц, 1C), 129.22 (д, $J = 2.6$ Гц, 1C), 128.18 (д, $J = 12.0$ Гц, 4C), 128.17 (1C), 127.82 (1C), 125.99 (д, $J = 18.8$ Гц, 1C), 125.88 (д, $J = 21.0$ Гц, 1C), 31.59 (2C), 30.95 (д, $J = 13.6$ Гц, 2C), 28.94 (2C), 28.92 (2C), 28.71 (д, $J = 67.8$ Гц, 2C), 22.45 (2C), 21.40 (д, $J = 4.2$ Гц, 2C), 13.93 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 43.64, 16.55.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+1/2\text{Ca}^{2+}]^+$ 672.3155, найдено: 672.3159.

(6-(Бис(3,5-диметилфенил)фосфорил)пиридин-2-ил)дифенилфосфиноксид (88) синтезировали по общей методике **A** из 1.40 г (4.46 ммоль) **38**, 1.38 г (5.36 ммоль) **7**, 2.18 г (6.69 ммоль) Cs_2CO_3 , 10.0 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 49.5 мг (2 мол. %) dppf . Выход 2.12 г (89%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.35–8.43 (м, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.00–8.06 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.66 (дд, 8H, $J = 11.7$, 7.6 Гц, 2-*H* (Ph)), 7.47 (т, 4H, $J = 7.2$ Гц, 4-*H* (Ph)), 7.23–7.30 (м, 8H, 3-*H* (Ph), 2-*H* (3,5- Me_2Ph)), 7.15 (с, 4-*H* (3,5- Me_2Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.26–157.92 (м, 2C), 137.95 (д, $J = 113.6$ Гц, 4C), 136.79 (т, $J = 8.0$ Гц, 1C), 133.66 (д, $J = 2.6$ Гц, 2C), 131.70–131.78 (6C), 131.77 (д, $J = 104.8$ Гц, 2C), 131.26 (д, $J = 104.8$ Гц, 2C), 129.45 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 128.85–129.28 (м, 2C), 128.15 (д, $J = 11.1$ Гц, 4C), 21.25 (4C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 23.40, 18.90.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 536.1903, найдено: 536.1906.

(4-(Диоктилфосфорил)гиазол-2-ил)дифенилфосфиноксид (89) синтезировали по общей методике **B** из 1.20 г (3.29 ммоль) **77**, 0.90 г (3.29 ммоль) **13**, 1.34 г (4.12 ммоль) Cs_2CO_3 , 18.5 мг (2.5 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 88.7 мг (5 мол. %) DPEPhos . Выход 1.30 г (71%), вязкое темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.47 (дд, 1H, $J = 2.9, 2.1$ Гц, 5-*H* (Thz)), 7.83–7.88 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.57–7.61 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.46–7.51 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.95–2.02 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.53–1.66 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.20–1.41 (м, 22H, *H* (*n*Oct)), 0.87 (т, 6H, $J = 7.0$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 167.64 (дд, $J = 124.5, 17.9$ Гц, 1C), 154.96 (дд, $J = 96.2, 19.9$ Гц, 1C), 134.34 (д, $J = 20.3$ Гц, 1C), 132.65 (д, $J = 2.4$ Гц, 2C), 131.62 (д, $J = 10.1$ Гц, 4C), 130.94 (д, $J = 109.8$ Гц, 2C), 128.55 (д, $J = 12.9$ Гц, 4C), 31.67 (2C), 30.83 (д, $J = 14.4$ Гц, 2C), 29.55 (д, $J = 69.7$ Гц, 2C), 28.95 (4C), 22.51 (2C), 21.35 (д, $J = 3.7$ Гц, 2C), 14.02 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 39.43, 18.92.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 558.2719, найдено: 558.2711.

(4-(Диоктилфосфорил)-1-метил-1*H*-имидазол-2-ил)дифенилфосфиноксид (90) синтезировали по общей методике **Б** из 0.20 г (0.56 ммоль) **77**, 0.18 г (0.67 ммоль) **13**, 0.27 г (0.83 ммоль) Cs_2CO_3 , 12.5 мг (10 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 65.2 мг (20 мол. %) DPEPhos. Выход 0.23 г (75%), вязкое темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.78–7.82 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.61 (с, 1H, 5-*H* (Im)), 7.53–7.55 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.43–7.46 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.81–1.92 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.54–1.63 (м, 2H, *H* (*n*Oct)), 1.21–1.44 (м, 22H, *H* (*n*Oct)), 0.86 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 142.66 (дд, $J = 143.8, 15.2$ Гц, 1C), 136.22 (дд, $J = 128.5, 14.4$ Гц, 1C), 132.98 (дд, $J = 24.2, 3.4$ Гц, 1C), 131.19 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 131.8 (д, $J = 111.7$ Гц, 2C), 131.61 (д, $J = 10.2$ Гц, 4C), 128.33 (д, $J = 12.9$ Гц, 4C), 35.19 (1C), 31.72 (2C), 30.94 (д, $J = 14.5$ Гц, 2C), 29.50 (д, $J = 71.1$ Гц, 2C), 29.04 (2C), 28.99 (2C), 22.53 (2C), 21.42 (д, $J = 4.0$ Гц, 2C), 14.01 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (243 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 41.47, 21.09.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 554.3191, найдено: 554.3186.

Метил 6-(дифенилфосфорил)пиколинат (25) синтезировали по общей методике **А** из 0.15 г (0.87 ммоль) метил-6-хлорпиридин-2-карбоксилата, 0.21 г (1.05 ммоль) Ph_2POH , 0.18 г (1.31 ммоль) K_2CO_3 , 1.95 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 9.65 мг (2 мол. %) dppf. Выход 0.27 г (92%), бежевое кристаллическое вещество.

25 также синтезировали по общей методике **А** из 0.15 г (0.69 ммоль) метил-6-бромпиридин-2-карбоксилата, 0.17 г (0.83 ммоль) Ph_2POH , 0.14 г (1.04 ммоль) K_2CO_3 , 1.6 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 7.7 мг (2 мол. %) dppf. Выход 0.20 г (85%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.49 (дд, 1H, $J = 7.9, 5.7$ Гц, 3-*H* (Py)), 8.16 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц, 5-*H* (Py)), 7.97–8.07 (м, 5H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.43–7.54 (м, 6H, 3-*H*, 4-*H* (Ph)), 3.99 (с, 3H, *H* (COOMe)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 165.02 (1C), 157.13 (д, $J = 129.4$ Гц, 1C), 148.29 (д, $J = 18.5$ Гц, 1C), 137.20 (д, $J = 8.6$ Гц, 1C), 131.93 (д, $J = 103.5$ Гц, 2C), 132.01 (д, $J = 8.6$ Гц, 4C), 131.88 (д, $J = 3.6$ Гц, 2C), 130.54 (д, $J = 19.7$ Гц, 1C), 128.31 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 126.18 (д, $J = 3.2$ Гц, 1C), 52.81 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 17.77.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 338.0941, найдено: 338.0942.

6-(Дифенилфосфорил)-*N*-этил-*N*-фенилпиколинамид (26) синтезировали по общей методике **A** из 1.51 г (5.75 ммоль) 6-хлор-*N*-этил-*N*-фенилпиридин-2-карбоксамид, 1.39 г (6.90 ммоль) Ph_2POH , 1.19 г (8.63 ммоль) K_2CO_3 , 12.9 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 63.8 мг (2 мол. %) dppf . Выход 2.09 г (85%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.15 (уш. с, 1H, 3-*H* (Py)), 7.79 (уш. с, 1H, 5-*H* (Py)), 7.66–7.72 (м, 5H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.49–7.55 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.37–7.48 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 6.82–6.97 (м, 5H, *H* (N-Ph)), 3.92 (уш. с, 2H, *H* (Et)), 1.16 (уш. с, 3H, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 167.69 (1C), 155.06 (д, $J = 129.4$ Гц, 1C), 154.99 (д, $J = 19.7$ Гц, 1C), 141.55 (1C), 136.62 (1C), 132.03 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 131.71 (д, $J = 2.2$ Гц, 2C), 131.50 (д, $J = 104.4$ Гц, 2C), 128.79 (2C), 128.23 (1C), 128.13 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 127.68 (2C), 126.78 (1C), 124.95 (1C), 45.00 (1C), 12.73 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.09.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 427.1570, найдено: 427.1571.

(6-Трет-бутоксипиридин-2-ил)дифенилфосфиноксид (28) синтезировали по общей методике **A** из 0.12 г (0.65 ммоль) 2-*трет*-бутоксипиридина, 0.16 г (0.78 ммоль) Ph_2POH , 0.13 г (0.97 ммоль) K_2CO_3 , 1.46 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 7.21 мг (2 мол. %) dppf . Выход 0.21 г (93%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.75–7.84 (м, 5H, 3-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.65–7.70 (м, 1H, 4-*H* (Py)), 7.50–7.54 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.41–7.46 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 6.73 (ддд, 1H, $J = 8.4, 1.7, 0.9$ Гц, 5-*H* (Py)), 1.35 (с, 9H, *H* (OtBu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 163.16 (д, $J = 21.0$ Гц, 1C), 152.19 (д, $J = 133.1$ Гц, 1C), 138.34 (д, $J = 11.1$ Гц, 1C), 132.23 (д, $J = 102.3$ Гц, 2C), 132.19 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 131.73 (д, $J = 3.5$ Гц, 2C), 128.17 (д, $J = 12.3$ Гц, 4C), 121.52 (д, $J = 19.7$ Гц, 1C), 116.07 (д, $J = 2.5$ Гц, 1C), 80.01 (1), 28.14 (3C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 24.49.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 352.1461, найдено: 352.1462.

(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)дифенилфосфиноксид (29) синтезировали по общей методике **A** из 0.12 г (0.84 ммоль) 2-хлор-4,6-диметилпиримидина, 0.20 г (1.01 ммоль) Ph_2POH , 0.17 г (1.26 ммоль) K_2CO_3 , 1.89 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 9.32 мг (2 мол. %) dppf . Выход 0.18 г (68%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.94–8.00 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.50–7.54 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.42–7.47 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 7.07 (д, 1H, $J = 3.2$ Гц, *H* (Pyrim)), 2.54 (с, 6H, *H* (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 166.81 (д, $J = 14.8$ Гц, 1C), 166.32 (д, $J = 161.5$ Гц, 2C), 132.31 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 131.76 (д, $J = 3.5$ Гц, 2C), 131.66 (д, $J = 103.5$ Гц, 2C), 128.10 (д, $J = 11.1$ Гц, 4C), 120.98 (д, $J = 2.7$ Гц, 1C), 24.03 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 18.58.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 309.1152, найдено: 309.1154.

(1,10-Фенантролин-2-ил)дифенилфосфиноксид (30) синтезировали по общей методике **A** из 0.12 г (0.56 ммоль) 2-хлор-1,10-фенантролина, 0.14 г (0.67 ммоль) Ph_2POH , 0.12 г (0.84 ммоль) K_2CO_3 , 1.26 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 6.21 мг (2 мол. %) dppf . Выход 0.21 г (98%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.24 (дд, 1H, $J = 4.4, 1.8$ Гц, 9-*H* (Phen)), 8.62 (дд, 1H, $J = 8.1, 4.3$ Гц, 7-*H* (Phen)), 8.41 (дд, 1H, $J = 8.2, 3.8$ Гц, 3-*H* (Phen)), 8.25–8.34 (м, 5H, 4-*H* (Phen), 2-*H* (Ph)), 7.82–7.88 (м, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)), 7.68 (дд, 1H, $J = 8.0, 4.4$ Гц, 8-*H* (Phen)), 7.46–7.53 (м, 6H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.75 (д, $J = 131.9$ Гц, 1C), 150.83 (2C), 146.32 (д, $J = 18.5$ Гц, 1C), 146.29 (1C), 135.91 (д, $J = 9.9$ Гц, 1C), 135.75 (1C), 132.77 (д, $J = 103.5$ Гц, 2C), 132.27 (д, $J = 8.6$ Гц, 4C), 131.62 (д, $J = 2.4$ Гц, 2C), 128.97 (1C), 128.90 (д, $J = 2.4$ Гц, 1C), 128.29 (д, $J = 11.1$ Гц, 4C), 126.17 (1C), 125.54 (д, $J = 21.0$ Гц, 1C), 123.29 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 17.48.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 381.1152, найдено: 381.1154.

6-(Бис(3,5-диметилфенил)фосфорил)-*N*-этил-*N*-фенилпиколинамид (31) синтезировали по общей методике **A** из 1.51 г (5.75 ммоль) 6-хлор-*N*-этил-*N*-фенилпиридин-2-карбоксиамида, 1.78 г (6.90 ммоль) **7**, 1.19 г (8.63 ммоль) K_2CO_3 , 12.9 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 63.8 мг (2 мол. %) dppf . Выход 2.05 г (74%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.09 (уш. с, 1H, 3-*H* (Py)), 7.72 (уш. с, 1H, 5-*H* (Py)), 7.44 (уш. с, 1H, 4-*H* (Py)), 7.28–7.36 (м, 4H, 2-*H* (3,5- Me_2Ph)), 7.15 (уш. с, 2H, 4-*H* (3,5- Me_2Ph)), 6.68–6.93 (м, 5H, *H* (N-Ph)), 3.92 (уш. с, 2H, *H* (Et)), 2.33 (с, 12H), 1.19 (уш. с, 3H, *H* (Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 167.84 (1C), 155.56 (д, $J = 129.4$ Гц, 1C), 154.94 (д, $J = 18.5$ Гц, 1C), 141.50 (1C), 137.73 (д, $J = 13.6$ Гц, 4C), 136.36 (1C), 133.57 (д, $J = 3.1$ Гц, 2C), 131.33 (д, $J = 103.5$ Гц, 2C), 129.71 (д, $J = 9.9$ Гц, 4C), 128.51 (2C), 128.06 (1C), 127.72 (2C), 126.73 (1C), 124.38 (1C), 44.67 (1C), 21.29 (4C), 12.88 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.83.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 483.2196, найдено: 483.2201.

6-(Бис(3-этилфенил)фосфорил)-*N*-этил-*N*-фенилпиколинамид (32) синтезировали по общей методике **A** из 1.51 г (5.75 ммоль) 6-хлор-*N*-этил-*N*-фенилпиридин-2-карбоксамид, 1.78 г (6.90 ммоль) **5**, 1.19 г (8.63 ммоль) K_2CO_3 , 12.9 мг (1 мол. %) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 63.8 мг (2 мол. %) dppf . Выход 2.19 г (79%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.11 (уш. с, 1H, 3-*H* (Py)), 7.72 (уш. с, 1H, 5-*H* (Py)), 7.64 (д, 2H, $J = 12.4$ Гц, 2-*H* (3-EtPh)), 7.49 (уш. с, 1H, 4-*H* (Py)), 7.36–7.43 (м, 2H, 6-*H* (3-EtPh)), 7.27–7.34 (м, 4H, 4-*H* (3-EtPh), 5-*H* (3-EtPh)), 6.76–6.99 (м, 5H, *H* (N-Ph)), 3.81–3.91 (м, 2H, *H* (N-Et)), 2.65 (кв., 4H, $J = 7.5$ Гц, *H* (Et)), 1.21 (т, 6H, $J = 7.6$ Гц, *H* (Et)), 1.04–1.16 (м, 3H, *H* (N-Et)).

Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 167.74 (1C), 155.91 (д, $J = 129.3$ Гц, 1C), 155.16 (д, $J = 18.8$ Гц, 1C), 144.18 (д, $J = 11.6$ Гц, 1C), 141.79 (1C), 136.37 (д, $J = 8.6$ Гц, 2C), 131.92 (д, $J = 103.9$ Гц, 2C), 131.44 (д, $J = 8.9$ Гц, 2C), 131.21 (д, $J = 2.8$ Гц, 2C), 129.59 (д, $J = 9.7$ Гц, 2C), 128.71 (2C), 128.03 (д, $J = 13.0$ Гц, 2C), 127.96 (1C), 127.77 (2C), 126.70 (1C), 124.61 (1C), 45.00 (1C), 28.70 (2C), 15.14 (2C), 12.85 (1C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.28.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 483.2196, найдено: 483.2196.

Общая методика получения гетероциклических фосфоновых кислот. В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили соответствующий эфир **70–72** (5.40 ммоль) и концентрированный раствор HCl (28 мл), смесь кипятили в течении 20 часов. Затем добавили воду и упарили досуха на ротаторном испарителе. Процедуру повторили трижды. Сухой остаток очищали перекристаллизацией из смеси $\text{MeOH-Et}_2\text{O}$.

Пиридин-2,6-диилбис(фосфоновая кислота) (73) синтезировали по общей методике из 1.92 г (5.40 ммоль). Выход 1.19 г (92%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.50–10.00 (уш. с, 4H, P-OH), 7.94 (уш. с, 1H, 4-*H* (Py)), 7.86 (уш. с, 2H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 6.11.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_6\text{P}_2$, m/z : вычислено для M^+ 239.9822, найдено: 239.9822.

[2,2'-Бипиридин]-6,6'-диилбис(фосфоновая кислота) (74) синтезировали по общей методике из 2.29 г (5.40 ммоль). Выход 1.49 г (87%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 8.53 (уш. с, 2H, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.08 (уш. с, 2H, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 7.87 (уш. с, 2H, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy)).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 6.49.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$, m/z : вычислено для M^+ 317.0087, найдено: 317.0087

(1,10-Фенантролин-2,9-диилбис)бис(фосфоновая кислота) (75) синтезировали по общей методике из 2.43 г (5.40 ммоль). Выход 1.40 г (76%), бежевое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 8.62 (уш. с, 2H, 3-*H* (Phen), 8-*H* (Phen)), 8.18 (уш. с, 2H, 4-*H* (Phen), 7-*H* (Phen)), 8.10 (с, 2H, 5-*H* (Phen), 6-*H* (Phen)).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, DMSO- d_6 , δ , м.д.): 5.86.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$, m/z : вычислено для M^+ 341.0087, найдено: 341.0087.

Общая методика получения третичных фосфинсульфидов. К раствору третичного фосфиноксида (0.80–2.50 ммоль) в хлорбензоле (20 мл/ммоль) добавили P_4S_{10} (1.60–5.00 ммоль). Смесь нагревали при 120°C в течении 15 часов в атмосфере аргона. Далее охладили ее до комнатной температуры и добавили к ней CH_2Cl_2 (40 мл/ммоль). Органическую фазу промыли сначала раствором Na_2CO_3 , а затем насыщенным раствором NaCl . После этого сушили над Na_2SO_4 и упаривали на ротаторном испарителе. Полученную смесь очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием растворителей CH_2Cl_2 –MeOH (100:1 – 10:1) в качестве элюента.

2,2'-Бипиридин-6,6'-диилбис(дифенилфосфинсульфид) (91) синтезировали по общей методике из 1.21 г (2.16 ммоль) **21** и 1.92 г (4.31 ммоль) P_4S_{10} . Выход 1.09 г (86%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.57 (т, 2H, $J = 7.2$ Гц, 5-*H* (Bipy), 5'-*H* (Bipy)), 8.18 (дд, 2H, $J = 7.8, 1.9$ Гц, 3-*H* (Bipy), 3'-*H* (Bipy)), 7.90–7.95 (м, 10H, 4-*H* (Bipy), 4'-*H* (Bipy), 2-*H* (Ph)), 7.49–7.53 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.42–7.46 (м, 8H, 3-*H* (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 155.50 (д, $J = 111.6$ Гц, 2С), 154.62 (д, $J = 17.9$ Гц, 2С), 137.62 (д, $J = 10.5$ Гц, 2С), 132.41 (д, $J = 85.9$ Гц, 4С), 132.36 (д, $J = 10.3$ Гц, 8С), 131.52 (д, $J = 2.8$ Гц, 4С), 128.91 (д, $J = 25.6$ Гц, 2С), 128.23 (д, $J = 12.5$ Гц, 8С), 122.14 (д, $J = 2.2$ Гц, 2С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 38.31.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 589.1085, найдено: 589.1100.

Пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфинсульфид) (92) синтезировали по общей методике из 1.22 г (2.50 ммоль) **20** и 2.23 г (5.01 ммоль) P_4S_{10} . Выход 1.04 г (81%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.69 (м, 2Н, 3-Н (Py), 5-Н (Py)), 8.05 (тт, 1Н, $J = 7.8$, 3.9 Гц, 4-Н (Py)), 7.57 (ддд, 8Н, $J = 13.3$, 8.2, 1.7 Гц, 2-Н (Ph)), 7.48 (м, 4Н, 4-Н (Ph)), 7.28 (тд, 8Н, $J = 7.8$, 3.2 Гц, 3-Н (Ph)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.60 (дд, $J = 107.8$, 16.4 Гц, 2С), 137.30 (т, $J = 9.8$ Гц, 1С), 132.25 (д, $J = 10.9$ Гц, 8С), 131.57 (д, $J = 86.4$ Гц, 4С), 131.48 (4С), 129.16 (дд, $J = 25.6$, 3.1 Гц, 2С), 128.20 (д, $J = 13.1$, 8С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 37.83.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 512.0819, найдено: 512.0833.

Пиридин-2,6-диилбис(ди-мета-толилфосфинсульфид) (93) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.93 ммоль) **42** и 0.83 г (1.87 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.46 г (87%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.70 (м, 2Н, 3-Н (Py), 5-Н (Py)), 8.05 (тт, 1Н, $J = 7.8$, 3.9 Гц, 4-Н (Py)), 7.55 (д, 4Н, $J = 14.3$ Гц, 2-Н (Ph)), 7.26 (кв., 8Н, $J = 6.8$ Гц, 4-Н (Ph), 6-Н (Ph)), 7.09 (тд, 4Н, $J = 7.7$, 3.6 Гц, 5-Н (Ph)), 2.24 (с, 12Н, Н (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.49 (дд, $J = 107.9$, 16.6 Гц, 2С), 138.09 (д, $J = 13.3$ Гц, 4С), 137.16 (т, $J = 9.7$ Гц, 1С), 132.64 (д, $J = 11.4$ Гц, 4С), 132.25–132.29 (м, 4С), 131.56 (д, $J = 85.7$ Гц, 4С), 129.31 (д, $J = 10.5$ Гц, 4С), 129.23 (дд, $J = 25.4$, 3.1 Гц, 2С), 127.88 (д, $J = 13.6$ Гц, 4С), 21.35 (4С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 38.14.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NS}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 568.1446, найдено: 568.1459.

Пиридин-2,6-диилбис[(3,5-диметилфенил)(фенил)фосфинсульфид] (94) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.85 ммоль) **46** и 0.75 г (1.69 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.47 г (90%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.59–8.74 (м, 4Н, 3-Н (Ру), 5-Н (Ру)), 8.02–8.10 (м, 2Н, 4-Н (Ру)), 7.56–7.66 (м, 8Н, 2-Н (Ph)), 7.43 (м, 4Н, 4-Н (Ph)), 7.18–7.30 (м, 16Н, 3-Н (Ph), 2-Н (3,5- Me_2Ph)), 7.11 (с, 2Н, 4-Н (3,5- Me_2Ph)), 7.08 (с, 2Н, 4-Н (3,5- Me_2Ph)), 2.17 (с, 12Н, Н (Me)), 2.13 (с, 12Н, Н (Me)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 159.78, 159.60, 158.70, 158.54, 140.70, 140.62, 140.56, 140.48, 139.98, 139.88, 136.15, 136.04, 135.32, 135.05, 134.99, 134.94, 134.87, 134.81, 134.52, 134.46, 134.19, 134.03, 133.95, 133.67, 133.34, 132.57, 132.52, 132.46, 132.41, 132.36, 132.30, 132.11, 131.86, 130.84, 130.76, 130.71, 130.63, 23.95, 23.83.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 38.22, 38.19.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NS}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 568.1446, найдено: 557.1453.

Пиридин-2,6-диилбис(диоктилфосфинсульфид) (95) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.80 ммоль) **63** и 0.71 г (1.60 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.45 г (86%), вязкое темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.48 (м, 2Н, 3-Н (Ру), 5-Н (Ру)), 8.02 (м, 1Н, 4-Н (Ру)), 2.25 (м, 4Н, Н ($n\text{Oct}$)), 2.08 (м, 4Н, Н ($n\text{Oct}$)), 1.68 (м, 4Н, Н ($n\text{Oct}$)), 1.23 (м, 44Н, Н ($n\text{Oct}$)), 0.86 (т, 12Н, $J = 6.8$ Гц, Н ($n\text{Oct}$)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 155.83 (дд, $J = 95.3, 15.3$ Гц, 2С), 136.89 (т, $J = 8.9$ Гц, 1С), 129.50 (дд, $J = 22.5, 2.8$ Гц, 2С), 31.73 (д, $J = 53.6$ Гц, 4С), 31.72 (4С), 30.78 (д, $J = 15.9$ Гц, 4С), 29.13 (д, $J = 7.7$ Гц, 4С), 22.55 (4С), 22.17–22.22 (м, 8С), 14.02 (4С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 48.28.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{37}\text{H}_{71}\text{NS}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 656.4576, найдено: 656.4594.

Пиридин-2,6-диилбис(дициклогексилфосфиноксид) (96) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.99 ммоль) **58** и 0.88 г (1.99 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.39 г (73%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.48 (м, 2Н, 3-Н (Ру), 5-Н (Ру)), 7.97 (тт, 1Н, $J = 7.8, 3.1$ Гц, 4-Н (Ру)), 2.11 (м, 4Н, Н (Cy)), 2.44 (м, 4Н, Н (Cy)), 1.78 (м, 12Н, Н (Cy)), 1.25 (м, 24Н, Н (Cy)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 154.32 (дд, $J = 89.2, 14.7$ Гц, 2С), 136.20 (т, $J = 8.7$ Гц, 1С), 131.18 (дд, $J = 21.01, 2.8$ Гц, 2С), 36.87 (д, $J = 49.8$ Гц, 4С), 26.40 (д, $J = 11.1$ Гц, 4С), 26.26 (д, $J = 11.6$ Гц, 4С), 26.9–26.13 (м, 4С), 25.63 (4С), 25.53 (4С).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 59.45.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{29}H_{47}NS_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 536.2698, найдено: 536.2711.

Пиридин-2,6-диилбис[октил(фенил)фосфинсульфид] (97) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.91 ммоль) **68** и 0.71 г (1.81 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.46 г (87%), вязкое темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.44 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.01 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.90 (м, 6H, 4-*H* (Py), 2-*H* (Ph)), 7.49 (м, 8H, 3-*H* (Ph), 4-*H* (Ph)), 7.37 (тд, 4H, $J = 7.7, 2.8$ Гц, 3-*H* (Ph)), 2.49 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 2.71 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.41 (м, 48H, *H* (*n*Oct)), 0.87 (тд, 12H, $J = 6.8, 2.0$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., смесь диастереомеров): 157.02, 156.90, 156.86, 156.74, 156.01, 155.89, 155.85, 155.73, 136.98, 136.93, 136.89, 136.84, 136.80, 136.74, 131.48, 131.34, 131.17, 130.93, 130.87, 130.83, 130.78, 130.73, 130.70, 130.55, 128.60, 128.57, 128.54, 128.51, 128.36, 128.33, 128.30, 128.27, 128.12, 128.05, 128.00, 127.92, 31.58, 31.40, 31.36, 31.01, 30.83, 30.55, 30.43, 30.38, 30.26, 28.86, 28.76, 28.74, 28.70, 22.21, 22.19, 21.73, 21.63, 13.68.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., смесь диастереомеров): 41.47.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{33}H_{47}NS_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 584.2698, найдено: 584.2709.

[6-(Диоктилфосфоротионил)пиридин-2-ил]дифенилфосфинсульфид (98) синтезировали по общей методике из 0.50 г (0.91 ммоль) **85** и 0.71 г (1.81 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.43 г (81%), вязкое темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.65 (м, 1H, 3-*H* (Py)), 8.45 (дддд, 1H, $J = 7.6, 6.3, 2.7, 1.1$ Гц, 5-*H* (Py)), 8.04 (тт, 1H, $J = 7.7, 3.8, 3.6$ Гц, 4-*H* (Py)), 7.79 (м, 4H, 2-*H* (Ph)), 7.52 (м, 2H, 4-*H* (Ph)), 7.43 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 1.90 (м, 4H, *H* (*n*Oct)), 1.32 (м, 24H, *H* (*n*Oct)), 0.87 (т, 6H, $J = 7.1$ Гц, *H* (*n*Oct)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 156.40 (дд, $J = 108.1, 15.5$ Гц, 1C), 155.61 (дд, $J = 95.3, 16.4$ Гц, 1C), 137.04 (т, $J = 9.0$ Гц, 1C), 132.14 (д, $J = 87.2$ Гц, 2C), 132.21 (д, $J = 10.3$ Гц, 4C), 131.67–131.72 (м, 2C), 129.44 (дд, $J = 25.1, 2.2$ Гц, 1C), 129.35 (дд, $J = 22.3, 2.6$ Гц, 1C), 128.25 (д, $J = 12.7$ Гц, 4C), 31.54 (д, $J = 53.4$ Гц, 2C), 31.69 (2C), 30.55 (д, $J = 15.7$ Гц, 2C), 29.02 (2C), 28.99 (2C), 22.54 (2C), 21.96 (д, $J = 3.5$ Гц, 2C), 14.05 (2C).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 48.75, 39.08.

Масс-спектр ESI-HRMS для $C_{33}H_{47}NS_2P_2$, m/z : вычислено для $[M+H]^+$ 584.2698, найдено: 584.2704.

Пиридин-2,6-диилбис[трет-бутил(фенил)фосфинсульфид] (99) синтезировали по общей методике из 0.50 г (1.14 ммоль) **65** и 1.01 г (2.28 ммоль) P_4S_{10} . Выход 0.39 г (72%), желтое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 8.77 (м, 4H, 3-*H* (Py), 5-*H* (Py)), 8.15 (м, 8H, 2-*H* (Ph)), 7.98 (м, 2H, 4-*H* (Py)), 7.51 (м, 4H, 4-*H* (Ph)), 7.43 (м, 4H, 3-*H* (Ph)), 7.36 (тд, 4H, $J = 7.8, 2.9$ Гц, 3-*H* (Ph)), 1.35 (д, 18H, $J = 16.9$ Гц, *H* (*t*Bu)), 1.28 (д, 18H, $J = 17.1$ Гц, *H* (*t*Bu)).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 156.76, 156.69, 156.61, 156.54, 155.82, 155.77, 155.65, 155.60, 136.13, 133.17, 133.13, 133.07, 133.04, 132.94, 131.06, 130.93, 130.79, 127.57, 127.45, 36.08, 35.59, 25.41, 25.35.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., смесь диастереомеров): 57.89, 57.69.

Масс-спектр ESI-HRMS для $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NS}_2\text{P}_2$, m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 472.1446, найдено: 472.1450.

Общая методика получения комплексов. К раствору лиганда (0.07 ммоль) в сухом CH_3CN (20 мл) при перемешивании добавили соответствующий гидрат нитрата лантаноида (0.07 ммоль). Раствор кипятили в течении 12 часов после чего концентрировали на роторном испарителе. Полученное сухое вещество промывали на фильтре небольшим количеством CH_3CN после чего сушили в вакууме.

20-La синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 50.0 мг (84%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 8.40–8.47 (м), 8.16–8.21 (м), 8.04–8.12 (м), 7.39–7.58 (м), 7.16–7.24 (м), 7.02–7.09 (м).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 40.13.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{La}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: C, 50.04%; H, 3.33%; N, 6.04%. Найдено: C, 49.78%; H, 3.36%; N, 6.13%.

20-Ce синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 44.0 мг (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 14.42 (уш. с), 10.40 (уш. с), 10.14 (т, $J = 7.6$ Гц), 6.27 (т, $J = 7.7$ Гц), 5.72 (уш. с), 5.50 (т, $J = 7.4$ Гц), 4.65 (уш. с), 3.06 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 36.83.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{Ce}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: C, 49.98%; H, 3.33%; N, 6.03%. Найдено: C, 49.81%; H, 3.38%; N, 6.09%.

20-Pr синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 43.1 мг (73%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 15.16 (уш. с), 10.85 (уш. с), 10.51 (т, $J = 7.5$ Гц), 6.11 (т, $J = 7.5$ Гц), 5.29 (уш. с), 4.24 (уш. с), 2.60–2.65 (м).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 36.28.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Pr}_2$: С, 49.94%; Н, 3.32%; N, 6.03%.
Найдено: С, 49.71%; Н, 3.38%; N, 6.10%.

20-Nd синтезировали по общей методике 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 46.2 мг (77%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 11.16 (уш. с), 8.98 (уш. с), 7.12 (уш. с), 6.77 (т, $J = 7.4$ Гц), 6.40 (уш. с), 6.24 (уш. с), 4.72 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 32.34.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{Nd}_2\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 49.79%; Н, 3.31%; N, 6.01%.
Найдено: С, 49.94%; Н, 3.27%; N, 6.06%.

20-Sm синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 47.4 мг (79%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 8.08 (дд, $J = 13.6, 7.5$ Гц), 7.98–8.04 (м), 7.72–7.80 (м), 7.46 (тд, $J = 7.5, 3.2$ Гц), 7.30 (т, $J = 7.5$ Гц), 6.92 (тд, $J = 7.7, 3.4$ Гц), 6.42 (дд, $J = 12.7, 7.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 45.04.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Sm}_2$: С, 49.50%; Н, 3.29%; N, 5.97%.
Найдено: С, 49.75%; Н, 3.22%; N, 5.89%.

20-Eu синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 33.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 48.1 мг (80%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 9.75 (уш. с), 9.39 (уш. с), 9.09 (уш. с), 8.15 (т, $J = 7.2$ Гц), 8.00 (уш. с), 5.91 (т, $J = 7.3$ Гц), 5.10 (уш. с), 3.11 (уш. с), 2.98 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 45.44.

Масс-спектр ESI-HRMS, m/z : вычислено для $[\text{ML}_3]^{3+}$ 529.4268, найдено: 529.4269; вычислено для $[\text{ML}_2]^{3+}$ 369.7200, найдено: 369.7211; вычислено для $[\text{ML}_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ 825.1344, найдено: 825.1328; вычислено для $[\text{ML}_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ 585.5742, найдено: 585.5731.

Элементный анализ был проведен для монокристаллов, полученных из нитробензола (**20-Eu**(PhNO_2)) и ацетонитрила (**20-Eu**(MeCN)). **20-Eu**(PhNO_2): вычислено для $\text{C}_{105}\text{H}_{84}\text{Eu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{30}\text{P}_6$: С, 50.78%; Н, 3.41%; N, 6.77%. Найдено: С, 51.03%; Н, 3.29%; N, 6.90%. **20-Eu**(MeCN): вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{Eu}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 49.42%; Н, 3.29%; N, 5.96%. Найдено: С, 49.73%; Н, 3.21%; N, 6.07%.

20-Gd синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 33.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 48.9 мг (81%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 8.50 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): Нет сигналов.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{Gd}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 49.18%; Н, 3.27%; N, 5.93%.

Найдено: С, 49.37%; Н, 3.23%; N, 5.99%.

20-Tb синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выход 47.0 мг (78%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 38.57 (уш. с), 16.13 (уш. с), 14.68 (уш. с), -15.79 (с), -25.70 (с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 75.32 (уш. с).

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Tb}_2$: С, 49.10%; Н, 3.27%; N, 5.92%.

Найдено: С, 48.92%; Н, 3.31%; N, 5.98%.

20-Dy синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выход 45.0 мг (75%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 53.56 (с), 46.18 (с), -6.87 (уш. с), -14.03 (уш. с), -32.45 (уш. с), -36.59 (уш. с), -44.68 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 77.63 (уш. с).

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{Dy}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 48.93%; Н, 3.26%; N, 5.90%.

Найдено: С, 49.12 %; Н, 3.22%; N, 5.82%.

20-No синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 33.0 мг (0.07 ммоль) $\text{No}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 50.0 мг (80%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 28.18 (с), 25.21 (уш. с), 19.48 (уш. с), 12.13 (уш. с), 1.78 (уш. с), -1.52 (уш. с), -8.13 (уш. с), -10.06 (уш. с), -15.17 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 56.25 (уш. с).

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{No}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 48.82%; Н, 3.25%; N, 5.89%.

Найдено: С, 49.05 %; Н, 3.28%; N, 5.82%.

20-Er синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выход 48.3 мг (79%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 30.57 (уш. с), 28.70 (уш. с), 26.89 (уш. с), 17.04 (уш. с), 14.44 (уш. с), -7.73 (уш. с), -11.51 (уш. с), -32.24 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 33.14 (уш. с).

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{Er}_2\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 48.72%; Н, 3.24%; N, 5.88%.

Найдено: С, 48.59 %; Н, 3.20%; N, 5.95%.

20-Tm синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выход 43.8 мг (72%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 45.17 (уш. с), 40.03 (уш. с), 36.69 (уш. с), 23.60 (с), 19.37 (с), -2.89 (уш. с), -16.41 (с), -22.16 (с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 19.31 (уш. с).

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Tm}_2$: С, 48.64%; Н, 3.24%; N, 5.87%.
Найдено: С, 48.81 %; Н, 3.20%; N, 5.94%.

20-Yb синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 33.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выход 50.0 мг (81%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 18.58 (уш. с), 16.37 (уш. с), 15.67 (уш. с), 11.20 (уш. с), 10.30 (уш. с), -0.87 (уш. с), -9.43 (уш. с).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 30.93.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Yb}_2$: С, 48.46%; Н, 3.23%; N, 5.85%.
Найдено: С, 48.67 %; Н, 3.18%; N, 5.94%.

20-Lu синтезировали по общей методике из 35.0 мг (0.07 ммоль) **20** и 32.0 мг (0.07 ммоль) $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выход 50.0 мг (82%), белое кристаллическое вещество.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 8.53–8.59 (м), 8.34–8.38 (м), 7.33–7.41 (м), 7.11 (тд, $J = 7.8, 3.5$ Гц), 6.87–6.99 (м).

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_3CN , δ , м.д.): 38.31.

Элементный анализ был проведен для монокристалла, полученного из ацетонитрила (**20-Lu**(MeCN)). **20-Lu**(MeCN): вычислено для $\text{C}_{115}\text{H}_{99}\text{Lu}_2\text{N}_{11}\text{O}_{24}\text{P}_6$: С, 54.06%; Н, 3.91%; N, 6.03%. Найдено: С, 54.27%; Н, 3.87%; N, 6.14%.

6. Основные результаты и выводы

- 1) Разработан удобный, универсальный и масштабируемый подход к синтезу новых третичных фосфиноксидов, содержащих как арильные, так и гетероарильные (пиридина, пиримидина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, 4,5-диазафлуорена, хинолина, имидазола, тиазола) фрагменты на основе реакции Pd-катализируемого фосфорилирования. Изучены закономерности протекания указанного превращения и найдены оптимальные условия для синтеза целевых соединений.
- 2) Обнаружено, что для бромпроизводных хинолина, 1-метилимидазола и тиазола проведение каталитического фосфорилирования осложняется побочным процессом дебромирования. Найдено, что значительное влияние на скорости конкурирующих процессов оказывает концентрация вторичного фосфиноксида.
- 3) Предложен синтетический подход к несимметричным бис(фосфиноксидам) на основе хинолина, пиридина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, тиазола и имидазола. Показана возможность последовательного введения фосфиноксидных групп; оптимизированы условия однократного кросс-сочетания для дигалогенидов.
- 4) Синтезированы новые третичные бис(фосфинсульфиды) на основе пиридина и 2,2'-бипиридина, показано, что для получения этих соединений оптимальным тионирующим агентом является декасульфид тетрафосфора, а не реагент Лоусона.
- 5) Синтезированы комплексы всех (кроме Pm) лантаноидов с пиридин-2,6-диилбис(дифенилфосфиноксидом). Получены рентгеноструктурные данные, указывающие на их полимерное строение в кристалле.
- 6) Для всех бис(диорганилфосфинхалькогенидов), синтезированных в ходе работы, проведены экстракционные испытания по извлечению модельной пары Am/Eu. Получены данные по коэффициентам распределения и селективности: N,O-донорные экстрагенты показали высокую селективность к актинидам в присутствии лантаноидов, в то время как для N,S-донорных аналогов наблюдалась инверсия селективности в паре Am/Eu.

7. Список литературы

1. Decken A., Ilyin E. G., Brooke Jenkins H. D., Nikiforov G. B., Passmore J. Hexafluoroantimony(v) salts of the cationic Ti(IV) fluoride non metallocene complexes $[\text{TiF}_3(\text{MeCN})_3]^+$ and $[\text{TiF}_2\text{L}]^{2+}$ (L = 15-Crown-5 and 18-Crown-6). Preparation, characterization and thermodynamic stability // *Dalton Trans.* - **2005**. - № 18. - P. 3039-3050.
2. Gowrisankar S., Neumann H., Gördes D., Thurow K., Jiao H., Beller M. A Convenient and Selective Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols // *Chem. Eur. J.* - **2013**. - V. 19, № 47. - P. 15979-15984.
3. Bannister R. D., Levason W., Light M. E., Reid G. Tertiary phosphine oxide complexes of lanthanide diiodides and dibromides // *Polyhedron* - **2018**. - V. 154, № - P. 259-262.
4. Aparna K., Krishnamurthy S. S., Nethaji M. Synthetic, spectroscopic and structural studies on uranium and thorium complexes of diphosphazane dioxides // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - **1995**. - № 18. - P. 2991-2997.
5. Rosario-Amorin D., Ouizem S., Dickie D. A., Hay B. P., Podair J., Delmau L. H., Paine R. T. Synthesis and lanthanide coordination chemistry of CMPO-decorated dibenzothiophene and dibenzothiophene sulfone platforms // *Polyhedron* - **2015**. - V. 102, № - P. 103-110.
6. Charbonnière L. J., Ziessel R., Montalti M., Prodi L., Zaccheroni N., Boehme C., Wipff G. Luminescent Lanthanide Complexes of a Bis-bipyridine-phosphine-oxide Ligand as Tools for Anion Detection // *J. Am. Chem. Soc.* - **2002**. - V. 124, № 26. - P. 7779-7788.
7. Karavan M., Arnaud-Neu F., Hubscher-Bruder V., Smirnov I., Kalchenko V. Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* - **2010**. - V. 66, № 1. - P. 113-123.
8. Ansari S. A., Pathak P., Mohapatra P. K., Manchanda V. K. Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes // *Separation & Purification Reviews* - **2011**. - V. 40, № 1. - P. 43-76.
9. Lewis F. W., Harwood L. M., Hudson M. J., Drew M. G. B., Desreux J. F., Vidick G., Bouslimani N., Modolo G., Wilden A., Sypula M., Vu T.-H., Simonin J.-P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* - **2011**. - V. 133, № 33. - P. 13093-13102.
10. Peterman D. R., Greenhalgh M. R., Tillotson R. D., Klaehn J. R., Harrup M. K., Luther T. A., Law J. D. Selective Extraction of Minor Actinides from Acidic Media Using Symmetric and Asymmetric Dithiophosphinic Acids // *Sep. Sci. Technol.* - **2010**. - V. 45, № 12-13. - P. 1711-1717.

11. Somasundaram N., Srinivasan C. Photocatalyzed Oxidation of Triphenyl Derivatives of P, As, Sb & Bi and Reduction of Their Oxides // *J. Org. Chem.* - **1996.** - V. 61, № 8. - P. 2895-2896.
12. Heinze K., Huttner G., Zsolnai L. Cobalt-Catalyzed Selective Oxidation of the Tertiary Phosphane Triphos with Molecular Oxygen // *Chem. Ber.* - **1997.** - V. 130, № 10. - P. 1393-1403.
13. Nakazawa J., Ogiwara H., Kashiwazaki Y., Ishii A., Imamura N., Samejima Y., Hikichi S. Dioxygen Activation and Substrate Oxygenation by a p-Nitrothiophenolato-nickel Complex: Unique Effects of an Acetonitrile Solvent and the p-Nitro Group of the Ligand // *Inorg. Chem.* - **2011.** - V. 50, № 20. - P. 9933-9935.
14. Chul W. L., Jae S. L., Nag S. C., Kye D. K., Sang M. L., Jae S. O. Palladium-catalyzed oxidation of triphenylphosphine // *J. Mol. Catal.* - **1993.** - V. 80, № 1. - P. 31-41.
15. Oya K., Seino H., Akiizumi M., Mizobe Y. Preparation of Incomplete Cubane-Type $Ru_2M(\mu_3-S)(\mu_2-Cl)_3$ Clusters (M = Sb, Bi) and Isolation of the Ru_2Sb Cluster Having a Novel μ_3-SO Ligand. Functions in Oxygen Atom Transfer and Catalytic Oxidation of PPh_3 to $O=PPh_3$ by Molecular O_2 // *Organometallics* - **2011.** - V. 30, № 11. - P. 2939-2946.
16. Zhang D., Ye B., Ho D. G., Gao R., Selke M. Chemistry of singlet oxygen with arylphosphines // *Tetrahedron* - **2006.** - V. 62, № 46. - P. 10729-10733.
17. Whitaker C. M., Kott K. L., McMahon R. J. Synthesis and Solid-State Structure of Substituted Arylphosphine Oxides // *J. Org. Chem.* - **1995.** - V. 60, № 11. - P. 3499-3508.
18. Onoda M., Uchiyama S., Endo A., Tokuyama H., Santa T., Imai K. First Fluorescent Photoinduced Electron Transfer (PET) Reagent for Hydroperoxides // *Org. Lett.* - **2003.** - V. 5, № 9. - P. 1459-1461.
19. Uziel J., Darcel C., Moulin D., Bauduin C., Jugé S. Chemo-, regio- and stereoselective conversion of P-chirogenic phosphorus borane complexes into their $P=O$ or $P=S$ derivatives // *Tetrahedron: Asymmetry* - **2001.** - V. 12, № 10. - P. 1441-1449.
20. Keglevich G., Quin L. D. REACTION OF GRIGNARD REAGENTS WITH PHOSPHINOUS CHLORIDES HAVING THE ANTI-7-PHOSPHANORBORNENE FRAMEWORK // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* - **1986.** - V. 26, № 2. - P. 129-137.
21. Brandes D., Blaschette A. Über peroxoverbindungen: XV. Nichtradikalische reaktionen des trimethylsilyl-t-butylperoxids // *J. Organomet. Chem.* - **1975.** - V. 99, № 2. - P. C33-C35.
22. Schmidbaur H., Pollok T. Tetrakis(diphenylphosphino)allen // *Angew. Chem.* - **1986.** - V. 98, № 4. - P. 365-366.
23. Woźniak L., Kowalski J., Chojnowski J. Bis(trimethylsilyl)peroxide as a versatile reagent for selective generation of oxyphosphoryl group // *Tetrahedron Lett.* - **1985.** - V. 26, № 40. - P. 4965-4968.

24. Bach R. D., Glukhovtsev M. N., Canepa C. Oxidation of Alkenes, Sulfides, Amines, and Phosphines with Peroxynitrous Acid: Comparison with Other Oxidants Such as Peroxyformic Acid and Dimethyldioxirane // *J. Am. Chem. Soc.* - **1998**. - V. 120, № 4. - P. 775-783.
25. Imamoto T. H., Koutaro | Amano, Hiroshi | Seki, Hiroko Stereospecific Replacement of the Boranato Group of Phosphine–Boranes by Oxygen or Sulfur. Synthesis of Optically Active, P-Chiral Phosphine Oxides, Phosphine Sulfides, Phosphinates, and Phosphinothioates // *Main Group Chem.* - **1996**. - V. 1, № 3. - P. 331-338.
26. Bakac A., Schouten M., Johnson A., Song W., Pestovsky O., Szajna-Fuller E. Oxidation of a Water-Soluble Phosphine and Some Spectroscopic Probes with Nitric Oxide and Nitrous Acid in Aqueous Solutions // *Inorg. Chem.* - **2009**. - V. 48, № 14. - P. 6979-6985.
27. Poh S., Hernandez R., Inagaki M., Jessop P. G. Oxidation of Phosphines by Supercritical Nitrous Oxide // *Org. Lett.* - **1999**. - V. 1, № 4. - P. 583-586.
28. Luckenbach R. Zur stereochemie der oxidation chiraler acyclischer tertiärer phosphine // *Tetrahedron Lett.* - **1976**. - V. 17, № 24. - P. 2017-2018.
29. Yamada T., Suzuki K., Hashimoto K., Ikeno T. N₂O Oxidation of Phosphines Catalyzed by Low-Valent Nickel Complexes // *Chem. Lett.* - **1999**. - V. 28, № 10. - P. 1043-1044.
30. Wang Y., Espenson J. H. Efficient Catalytic Conversion of Pyridine N-Oxides to Pyridine with an Oxorhenium(V) Catalyst // *Org. Lett.* - **2000**. - V. 2, № 22. - P. 3525-3526.
31. Matano Y., Nomura H. Dimeric Triarylbi-muthane Oxide: A Novel Efficient Oxidant for the Conversion of Alcohols to Carbonyl Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* - **2001**. - V. 123, № 26. - P. 6443-6444.
32. Tofan D., Temprado M., Majumdar S., Hoff C. D., Cummins C. C. Functionalization Reactions Characteristic of a Robust Bicyclic Diphosphane Framework // *Inorg. Chem.* - **2013**. - V. 52, № 15. - P. 8851-8864.
33. Gao Y., Lam Y. Polymer-Supported N-Phenylsulfonyloxaziridine (Davis Reagent): A Versatile Oxidant // *Adv. Synth. Catal.* - **2008**. - V. 350, № 18. - P. 2937-2946.
34. Barakat M. Z., Abdel-Wahab M. F., El-Sadr M. M. Notes // *J. Chem. Soc.* - **1956**. - № 0. - P. 4685-4687.
35. Mąkosza M., Paszewski M., Sulikowski D. Synthesis of Diphenyl(nitroaryl)phosphine Oxides via Oxidative Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Nitroarenes with Diphenylphosphine Anion // *Synlett* - **2008**. - V. 2008, № 19. - P. 2938-2940.
36. Olah G. A., Gupta B. G. B., Garcia-Luna A., Narang S. C. Onium ions. 25. Oxidation of tertiary phosphines and arsines with sulfur trioxide and sulfonyl chloride fluoride: demonstration of ambident reactivity // *J. Org. Chem.* - **1983**. - V. 48, № 10. - P. 1760-1762.

37. Gorio M., Bisi C. C., Cola M., Perotti A. Oxidation of substituted phosphines and phosphine complexes of Ni(II) with NaClO₂ and ClO₂ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - **1974**. - V. 36, № 5. - P. 1168-1170.
38. Schmidbaur H., R  thlein K.-H. Notiz   ber die Trimethylphosphinoxid-Komplexe von Ameisens  ure und Essigs  ure // *Chem. Ber.* - **1974**. - V. 107, № 2. - P. 712-714.
39. Peng W., Shreeve J. n. M. Rapid and high yield oxidation of phosphine, phosphite and phosphinite compounds to phosphine oxides, phosphates and phosphinates using hypofluorous acid–acetonitrile complex // *J. Fluorine Chem.* - **2005**. - V. 126, № 7. - P. 1054-1056.
40. Cervilla A., P  rez-Pla F., Llopis E., Piles M. Unusual Oxidation of Phosphines Employing Water as the Oxygen Atom Source and Tris(benzene-1,2-dithiolate)molybdenum(VI) as the Oxidant. A Functional Molybdenum Hydroxylase Analogue System // *Inorg. Chem.* - **2006**. - V. 45, № 18. - P. 7357-7366.
41. Dawber J. G., Tebby J. C., Waite A. A. C. Kinetics of alkaline hydrolysis of quaternary phosphonium salts. The influence of aprotic solvents on the hydrolysis of ethyl(phenyl)phosphonium iodides // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* - **1983**. - № 9. - P. 1923-1925.
42. DeBruin K. E., Mislow K. Stereochemistry of the alkaline hydrolysis of dialkoxyphosphonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* - **1969**. - V. 91, № 26. - P. 7393-7397.
43. Schnell A., Tebby J. C. Mechanism of hydrolysis of phosphonium salts and ylides // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* - **1977**. - № 16. - P. 1883-1886.
44. Byrne P. A., Gilheany D. G. The Mechanism of Phosphonium Ylide Alcoholysis and Hydrolysis: Concerted Addition of the O–H Bond Across the P=C Bond // *Chemistry – A European Journal* - **2016**. - V. 22, № 27. - P. 9140-9154.
45. Allen D. W., Hutley B. G., Oades A. C. The chemistry of some quaternary derivatives of the 10,11-dihydrodibenzo[b,f]phosphepin system. The kinetics of alkaline hydrolysis, and products of betaine collapse, and a comparison with other phosphonium salts // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* - **1979**. - № 0. - P. 2326-2328.
46. Gusarova N. K., Arbuzova S. N., Shaikhudinova S. I., Kazantseva T. I., Reutskaya A. M., Ivanova N. I., Papernaya L. k., Trofimov B. A. TRIS[(5-CHLORO-2-THIENYL)METHYL] PHOSPHINE OXIDE FROM ELEMENTAL PHOSPHORUS AND 2-CHLORO-5-(CHLOROMETHYL) THIOPHENE // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - **2001**. - V. 175, № 1. - P. 163-167.
47. Michaelis A., Kaehne R. Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigs  ureester oder O-Phosphine // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* - **1898**. - V. 31, № 1. - P. 1048-1055.

48. Arbuzov A. E. On the structure of phosphonic acid and its derivatives: Isometization and transition of bonds from trivalent to pentavalent phosphorus // *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* - **1906**. - V. 38, № 0. - P. 687.
49. Regitz M., Anschütz W. Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XXV. Synthese von Diphenylphosphinyl-diazomethanen durch Diazogruppen-Übertragung // *Chem. Ber.* - **1969**. - V. 102, № 7. - P. 2216-2229.
50. Matveeva E. V., Odinetz I. L., Kozlov V. A., Shaplov A. S., Mastryukova T. A. Ionic-liquid-promoted Michaelis–Arbuzov rearrangement // *Tetrahedron Lett.* - **2006**. - V. 47, № 43. - P. 7645-7648.
51. Ballester J., Gatignol J., Schmidt G., Alayrac C., Gaumont A.-C., Taillefer M. A Copper-Catalyzed Variant of the Michaelis–Arbuzov Reaction // *ChemCatChem* - **2014**. - V. 6, № 6. - P. 1549-1552.
52. Renard P.-Y., Vayron P., Leclerc E., Valleix A., Mioskowski C. Lewis Acid Catalyzed Room-Temperature Michaelis–Arbuzov Rearrangement // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2003**. - V. 42, № 21. - P. 2389-2392.
53. Dabkowski W., Ozarek A., Olejniczak S., Cypryk M., Chojnowski J., Michalski J. Studies on the Efficient Generation of Phosphorus–Carbon Bonds via a Rearrangement of PIII Esters Catalysed by Trimethylhalosilanes // *Chemistry – A European Journal* - **2009**. - V. 15, № 7. - P. 1747-1756.
54. Ragulin V. V. ω -haloalkylphosphoryl compounds: Synthesis and properties // *Russ. J. Gen. Chem.* - **2012**. - V. 82, № 12. - P. 1928-1937.
55. Wang Y., Gan J., Liu L., Yuan H., Gao Y., Liu Y., Zhao Y. Cs₂CO₃-Promoted One-Pot Synthesis of Alkynylphosphonates, -phosphinates, and -phosphine Oxides // *J. Org. Chem.* - **2014**. - V. 79, № 8. - P. 3678-3683.
56. Bhattacharya A. K., Thyagarajan G. Michaelis–Arbuzov rearrangement // *Chem. Rev.* - **1981**. - V. 81, № 4. - P. 415-430.
57. Christov V. C., Ivanova J. G. Bifunctionalized Allenes, VII: Two Methods for One-Pot Synthesis of Sulfonyl-Functionalized Allenecarboxylates and Phosphorylated Allenes // *Synth. Commun.* - **2006**. - V. 36, № 15. - P. 2231-2244.
58. Bogachenkov A. S., Efremova M. M., Ionin B. I. Synthesis of dialkyl(aryl)cyclobutenylphosphine oxides // *Tetrahedron Lett.* - **2012**. - V. 53, № 16. - P. 2100-2102.
59. Baumann M., Baxendale I. R. Batch and Flow Synthesis of Pyrrolo[1,2-a]-quinolines via an Allene-Based Reaction Cascade // *J. Org. Chem.* - **2015**. - V. 80, № 21. - P. 10806-10816.

60. Gololobov Y. G., Krasnova I. Y., Barabanov S. V., Khrustalev V. N., Andronati S. A., Pavlovsky V. I. 1,3-Phosphorotropic migration in the C₃NC₅ triad of 1,4-benzodiazepines accompanied by isomerization of Ph₂POC₃NC₅ to Ph₂P(O)C₅NC₃ // *Tetrahedron Lett.* - **2014.** - V. 55, № 35. - P. 4879-4882.
61. Korb M., Lehrich S. W., Lang H. Reactivity of Ferrocenyl Phosphates Bearing (Hetero-)Aromatics and [3]Ferrocenophanes toward Anionic Phospho-Fries Rearrangements // *J. Org. Chem.* - **2017.** - V. 82, № 6. - P. 3102-3124.
62. Huc V., Balueva A., Sebastian R.-M., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Synthesis of Functionalized Mono-, Di-, Tri-, and Tetraphosphines: Attempted Application to Prepare Hyperbranched Polymers and Dendrimers Built with Phosphines at Each Branching Point // *Synthesis* - **2000.** - V. 2000, № 05. - P. 726-730.
63. Benincori T., Celentano G., Pilati T., Ponti A., Rizzo S., Sannicolò F. Configurationally Stable Molecular Propellers: First Resolution of Residual Enantiomers // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2006.** - V. 45, № 37. - P. 6193-6196.
64. Gregson A. M., Wales S. M., Bailey S. J., Willis A. C., Keller P. A. Cyclic Phosphine Oxides and Phosphinamides from Di-Grignard Reagents and Phosphonic Dichlorides: Modular Access to Annulated Phospholanes // *J. Org. Chem.* - **2015.** - V. 80, № 19. - P. 9774-9780.
65. Rosario-Amorin D., Duesler E. N., Paine R. T., Hay B. P., Delmau L. H., Reilly S. D., Gaunt A. J., Scott B. L. Synthesis and Coordination Chemistry of Phosphine Oxide Decorated Dibenzofuran Platforms // *Inorg. Chem.* - **2012.** - V. 51, № 12. - P. 6667-6681.
66. Kendall A. J., Salazar C. A., Martino P. F., Tyler D. R. Direct Conversion of Phosphonates to Phosphine Oxides: An Improved Synthetic Route to Phosphines Including the First Synthesis of Methyl JohnPhos // *Organometallics* - **2014.** - V. 33, № 21. - P. 6171-6178.
67. Tatarinov D. A., Mironov V. F., Varaksina E. N., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Musin R. Z., Buzykin B. I., Konovalov A. I. Unusual reaction of 8-chloro-2-cyclohexyl-4-phenylbenzo[e]-1,2-oxaphosphinine-2-oxide with tetramethylenebis(magnesium bromide) // *Mendeleev Commun.* - **2008.** - V. 18, № 3. - P. 147-149.
68. Leow D., Lin S., Chittimalla S. K., Fu X., Tan C.-H. Enantioselective Protonation Catalyzed by a Chiral Bicyclic Guanidine Derivative // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2008.** - V. 47, № 30. - P. 5641-5645.
69. Cho B., Tan C.-H., Wong M. W. Sequential catalytic role of bifunctional bicyclic guanidine in asymmetric phospho-Michael reaction // *Org. Biomol. Chem.* - **2011.** - V. 9, № 12. - P. 4550-4557.
70. Du D., Duan W.-L. Palladium-catalyzed 1,4-addition of diarylphosphines to α,β -unsaturated N-acylpyrroles // *Chem. Commun.* - **2011.** - V. 47, № 39. - P. 11101-11103.

71. Wen S., Li P., Wu H., Yu F., Liang X., Ye J. Enantioselective organocatalytic phospho-Michael reaction of α,β -unsaturated ketones // *Chem. Commun.* - **2010**. - V. 46, № 26. - P. 4806-4808.
72. Zhao D., Mao L., Yang D., Wang R. Zinc-Mediated Asymmetric Additions of Dialkylphosphine Oxides to α,β -Unsaturated Ketones and N-Sulfinylimines // *J. Org. Chem.* - **2010**. - V. 75, № 20. - P. 6756-6763.
73. Zhao D., Mao L., Wang Y., Yang D., Zhang Q., Wang R. Catalytic Asymmetric Hydrophosphinylation of α,β -Unsaturated N-Acylpyrroles: Application of Dialkyl Phosphine Oxides in Enantioselective Synthesis of Chiral Phosphine Oxides or Phosphines // *Org. Lett.* - **2010**. - V. 12, № 8. - P. 1880-1882.
74. Xu Y., Yang Z., Ding B., Liu D., Liu Y., Sugiya M., Imamoto T., Zhang W. Asymmetric Michael addition of diphenylphosphine to β,γ -unsaturated α -keto esters catalyzed by a P-stereogenic pincer-Pd complex // *Tetrahedron* - **2015**. - V. 71, № 38. - P. 6832-6839.
75. Hatano M., Horibe T., Ishihara K. Chiral Magnesium(II) Binaphtholates as Cooperative Brønsted/Lewis Acid-Base Catalysts for the Highly Enantioselective Addition of Phosphorus Nucleophiles to α,β -Unsaturated Esters and Ketones // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2013**. - V. 52, № 17. - P. 4549-4553.
76. Saga Y., Han D., Kawaguchi S.-i., Ogawa A., Han L.-B. A salt-free synthesis of 1,2-bisphosphorylethanes via an efficient PMe₃-catalyzed addition of >P(O)H to vinylphosphoryl compounds // *Tetrahedron Lett.* - **2015**. - V. 56, № 38. - P. 5303-5305.
77. Goryunov E. I., Goryunova I. B., Lysenko K. A., Frolova N. G., Latokhina E. A., Brel V. K. (2-carbamoylethyl)bis(pentafluorophenyl)phosphine oxides: Synthesis and structure // *Russ. J. Gen. Chem.* - **2015**. - V. 85, № 9. - P. 2112-2119.
78. Bálint E., Takács J., Drahos L., Keglevich G. Microwave-assisted phospho-michael addition of dialkyl phosphites, a phenyl-H-phosphinate, and diphenylphosphine oxide to maleic derivatives // *Heteroat. Chem* - **2012**. - V. 23, № 3. - P. 235-240.
79. Jablonkai E., Drahos L., Drzazga Z., Pietrusiewicz K. M., Keglevich G. 3-P==O-Functionalized Phospholane 1-Oxides by the Michael Reaction of 1-Phenyl-2-phospholene 1-Oxide and Dialkyl Phosphites, H-Phosphinates, or Diphenylphosphine Oxide // *Heteroat. Chem* - **2012**. - V. 23, № 6. - P. 539-544.
80. Sanji T., Shiraishi K., Kashiwabara T., Tanaka M. Base-Mediated Cyclization Reaction of 2-Alkynylphenylphosphine Oxides: Synthesis and Photophysical Properties of Benzo[b]phosphole Oxides // *Org. Lett.* - **2008**. - V. 10, № 13. - P. 2689-2692.

81. Huang Y., Hao W., Ding G., Cai M.-Z. Highly regio- and stereoselective hydrophosphinylation of acetylenes with diphenylphosphine oxide catalyzed by immobilization of rhodium in MCM-41 // *J. Organomet. Chem.* - **2012**. - V. 715, № - P. 141-146.
82. Yamamoto Y., Fukatsu K., Nishiyama H. Ruthenium-catalyzed hydrophosphinylation cyclization of 1,6-diynes. Stereoselective synthesis of exocyclic 1,3-dienylphosphine oxides // *Chem. Commun.* - **2012**. - V. 48, № 64. - P. 7985-7987.
83. Mizuta T., Miyaji C., Katayama T., Ushio J.-i., Kubo K., Miyoshi K. Bi- and Trinuclear Complexes of Group 4 Metal and Palladium Bridged by OPPh₂ Groups: Synthesis and High Catalytic Activities in Double Hydrophosphinylation of 1-Octyne // *Organometallics* - **2009**. - V. 28, № 2. - P. 539-546.
84. Kawaguchi S.-i., Nomoto A., Sonoda M., Ogawa A. Photoinduced hydrophosphinylation of alkenes with diphenylphosphine oxide // *Tetrahedron Lett.* - **2009**. - V. 50, № 6. - P. 624-626.
85. Yoo W.-J., Kobayashi S. Hydrophosphinylation of unactivated alkenes with secondary phosphine oxides under visible-light photocatalysis // *Green Chemistry* - **2013**. - V. 15, № 7. - P. 1844-1848.
86. Unoh Y., Hirano K., Satoh T., Miura M. An Approach to Benzophosphole Oxides through Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation Involving C–C and C–P Bond Formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2013**. - V. 52, № 49. - P. 12975-12979.
87. Ma W., Ackermann L. Silver-Mediated Alkyne Annulations by C–H/P–H Functionalizations: Step-Economical Access to Benzophospholes // *Synthesis* - **2014**. - V. 46, № 17. - P. 2297-2304.
88. Chen Y.-R., Duan W.-L. Silver-Mediated Oxidative C–H/P–H Functionalization: An Efficient Route for the Synthesis of Benzo[b]phosphole Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* - **2013**. - V. 135, № 45. - P. 16754-16757.
89. Gusarova N. K., Ivanova N. I., Volkov P. A., Khrapova K. O., Larina L. I., Smirnov V. I., Borodina T. N., Trofimov B. A. Catalyst- and Solvent-Free Rapid Addition of Secondary Phosphine Chalcogenides to Aldehydes: Another Click Chemistry // *Synthesis* - **2015**. - V. 47, № 11. - P. 1611-1622.
90. Nazir R., Danilevicius P., Gray D., Farsari M., Gryko D. T. Push–Pull Acylo-Phosphine Oxides for Two-Photon-Induced Polymerization // *Macromolecules* - **2013**. - V. 46, № 18. - P. 7239-7244.
91. Zheng J., Feng X., Yu Y., Zhen X., Zhao Y. The Reaction Activity of Aromatic Carbonyl Compounds with Diphenylphosphine Oxide Studied by ³¹P NMR // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - **2013**. - V. 188, № 8. - P. 1080-1087.

92. Hajipour A. R., Mallakpour S. E., Samimi H. A. Oxidation of Alcohols with Benzyltriphenylphosphonium Periodate under Non-Aqueous Conditions // *Synlett* - **2001**. - V. 2001, № 11. - P. 1735-1738.
93. Olszewski T. K., Boduszek B. Synthesis of new thiazole-2, -4, and -5-yl-(amino)methylphosphonates and phosphinates: unprecedented cleavage of thiazole-2 derivatives under acidic conditions // *Tetrahedron* - **2010**. - V. 66, № 45. - P. 8661-8666.
94. Michalska J., Boduszek B., Olszewski T. K. New quinoline-2, -3, and 4-yl-(amino)methylphosphonates: Synthesis and study on the C-P bond cleavage in quinoline-2 and -4 derivatives under acidic conditions // *Heteroat. Chem* - **2011**. - V. 22, № 5. - P. 617-624.
95. Boduszek B., Olszewski T. K., Goldeman W., Grzegolec K., Blazejewska P. Preparation of new imidazol-2-yl-(amino)methylphosphonates, phosphinates and phosphine oxides and their unexpected cleavage under acidic conditions // *Tetrahedron* - **2012**. - V. 68, № 4. - P. 1223-1229.
96. Laschat S., Kunz H. Carbohydrates as Chiral Templates: Stereoselective Synthesis of (R)- and (S)- α -Aminophosphonic Acid Derivatives // *Synthesis* - **1992**. - V. 1992, № 01/02. - P. 90-95.
97. Fu X., Loh W.-T., Zhang Y., Chen T., Ma T., Liu H., Wang J., Tan C.-H. Chiral Guanidinium Salt Catalyzed Enantioselective Phospha-Mannich Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* - **2009**. - V. 48, № 40. - P. 7387-7390.
98. Ingle G. K., Liang Y., Mormino M. G., Li G., Fronczek F. R., Antilla J. C. Chiral Magnesium BINOL Phosphate-Catalyzed Phosphination of Imines: Access to Enantioenriched α -Amino Phosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2011**. - V. 13, № 8. - P. 2054-2057.
99. Qian C., Huang T. One-Pot Synthesis of α -Amino Phosphonates from Aldehydes Using Lanthanide Triflate as a Catalyst // *J. Org. Chem.* - **1998**. - V. 63, № 12. - P. 4125-4128.
100. Ranu B. C., Hajra A., Jana U. General Procedure for the Synthesis of α -Amino Phosphonates from Aldehydes and Ketones Using Indium(III) Chloride as a Catalyst // *Org. Lett.* - **1999**. - V. 1, № 8. - P. 1141-1143.
101. Chandrasekhar S., Prakash S. J., Jagadeshwar V., Narsihmulu C. Three component coupling catalyzed by TaCl₅-SiO₂: synthesis of α -amino phosphonates // *Tetrahedron Lett.* - **2001**. - V. 42, № 32. - P. 5561-5563.
102. Goldeman W., Olszewski T. K., Boduszek B., Sawka-Dobrowolska W. Aminophosphine oxides in a pyridine series. Studies on the cleavage of pyridine-2- and pyridine-4-yl-(N-benzylamino)-methyldiphenylphosphine oxides in acidic solutions // *Tetrahedron* - **2006**. - V. 62, № 18. - P. 4506-4518.
103. Li X.-A., Li J.-Y., Yang B., Yang S.-D. Catalyst-free three-component reaction to synthesize chiral α -amino phosphine oxides // *RSC Advances* - **2014**. - V. 4, № 75. - P. 39920-39923.

104. Dmitriev M. E., Ragulin V. V. New opinions on the amidoalkylation of hydrophosphorylic compounds // *Tetrahedron Lett.* - **2010**. - V. 51, № 19. - P. 2613-2616.
105. Keglevich G., Szekrenyi A. Eco-Friendly Accomplishment of the Extended Kabachnik-Fields Reaction; a Solvent- and Catalyst-Free Microwave-Assisted Synthesis of α -Aminophosphonates and α -Aminophosphine Oxides // *Letters in Organic Chemistry* - **2008**. - V. 5, № 8. - P. 616-622.
106. Balint E., Fazekas E., Pinter G., Szollosy A., Holczbauer T., Czugler M., Drahos L., Kortve T., Keglevich G. Synthesis and Utilization of the Bis($>P(O)CH_2$)amine Derivatives Obtained by the Double Kabachnik-Fields Reaction with Cyclohexylamine; Quantum Chemical and X-Ray Study of the Related Bidentate Chelate Platinum Complexes // *Curr. Org. Chem.* - **2012**. - V. 16, № 4. - P. 547-554.
107. Bálint E., Fazekas E., Drahos L., Keglevich G. The Synthesis of N,N-Bis(dialkoxyphosphinoylmethyl)- and N,N-Bis(diphenylphosphinoylmethyl)glycine Esters by the Microwave-Assisted Double Kabachnik-Fields Reaction // *Heteroat. Chem* - **2013**. - V. 24, № 6. - P. 510-515.
108. Das D., Seidel D. Redox-Neutral α -C–H Bond Functionalization of Secondary Amines with Concurrent C–P Bond Formation/N-Alkylation // *Org. Lett.* - **2013**. - V. 15, № 17. - P. 4358-4361.
109. Keglevich G., Bálint E. The Kabachnik-Fields Reaction: Mechanism and Synthetic Use // *Molecules* - **2012**. - V. 17, № 11. - P. 12821-12835.
110. Cherkasov R. A., Garifzjanov A. R., Davletshin R. R. Synthesis of New α -Bisaminophosphinoxides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - **2011**. - V. 186, № 4. - P. 785-786.
111. Kibardina L. K., Vagapova L. I., Burilov A. R., Garyfzyanov A. R., Pudovik M. A. Synthesis of Novel Macrocyclic Ligands Containing Phosphoryl and Aminoacetal Fragments // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - **2013**. - V. 188, № 1-3. - P. 10-12.
112. Koshkin S. A., Garifzyanov A. R., Davletshina N. V., Kataeva O. N., Islamov D. R., Cherkasov R. A. Synthesis of new lipophilic phosphine oxide derivatives of natural amino acids and their membrane transport properties toward carboxylic acids // *Russ. J. Org. Chem.* - **2015**. - V. 51, № 9. - P. 1232-1244.
113. Dhokale R. A., Mhaske S. B. P-Arylation: Arynes to Aryl-Phosphonates, -Phosphinates, and -Phosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2013**. - V. 15, № 9. - P. 2218-2221.
114. Shen C., Yang G., Zhang W. Insertion of Arynes into Arylphosphoryl Amide Bonds: One-Step Simultaneous Construction of C–N and C–P Bonds // *Org. Lett.* - **2013**. - V. 15, № 22. - P. 5722-5725.

115. Chen Q., Yan X., Du Z., Zhang K., Wen C. P-Arylation of Dialkyl Phosphites and Secondary Phosphine Oxides with Arynes // *J. Org. Chem.* - **2016**. - V. 81, № 1. - P. 276-281.
116. Yang G., Shen C., Quan M., Zhang W. Preparation of organophosphorus compounds from P–H compounds using o-(trimethylsilyl)aryl triflates as aryne precursors // *Tetrahedron* - **2016**. - V. 72, № 2. - P. 333-337.
117. Kalek M., Stawinski J. Novel, Stereoselective and Stereospecific Synthesis of Allenylphosphonates and Related Compounds via Palladium-Catalyzed Propargylic Substitution // *Adv. Synth. Catal.* - **2011**. - V. 353, № 10. - P. 1741-1755.
118. Hu G., Shan C., Chen W., Xu P., Gao Y., Zhao Y. Copper-Catalyzed Direct Coupling of Unprotected Propargylic Alcohols with P(O)H Compounds: Access to Allenylphosphoryl Compounds under Ligand- and Base-Free Conditions // *Org. Lett.* - **2016**. - V. 18, № 23. - P. 6066-6069.
119. Shen R., Luo B., Yang J., Zhang L., Han L.-B. Convenient synthesis of allenylphosphoryl compounds via Cu-catalysed couplings of P(O)H compounds with propargyl acetates // *Chem. Commun.* - **2016**. - V. 52, № 38. - P. 6451-6454.
120. Li X.-S., Han Y.-P., Zhu X.-Y., Li M., Wei W.-X., Liang Y.-M. Synthesis of Organophosphorus Compounds through Copper-Catalyzed Annulation Involving C–O and C–P Bond Formations // *J. Org. Chem.* - **2017**. - V. 82, № 21. - P. 11636-11643.
121. Rao H., Jin Y., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. A Versatile and Efficient Ligand for Copper-Catalyzed Formation of C≡N, C≡O, and P≡C Bonds: Pyrrolidine-2-Phosphonic Acid Phenyl Monoester // *Chemistry – A European Journal* - **2006**. - V. 12, № 13. - P. 3636-3646.
122. Huang C., Tang X., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. Proline/Pipicolinic Acid-Promoted Copper-Catalyzed P-Arylation // *J. Org. Chem.* - **2006**. - V. 71, № 13. - P. 5020-5022.
123. Stankevič M., Włodarczyk A. Efficient copper(I)-catalyzed coupling of secondary phosphine oxides with aryl halides // *Tetrahedron* - **2013**. - V. 69, № 1. - P. 73-81.
124. Xiong B., Li M., Liu Y., Zhou Y., Zhao C., Goto M., Yin S.-F., Han L.-B. Stereoselective Synthesis of Phosphoryl-Substituted Phenols // *Adv. Synth. Catal.* - **2014**. - V. 356, № 4. - P. 781-794.
125. Jiang D., Jiang Q., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. Efficient Copper-Catalyzed Coupling of 2-Haloacetanilides with Phosphine Oxides and Phosphites under Mild Conditions // *Synthesis* - **2008**. - V. 2008, № 21. - P. 3473-3477.
126. McDougal N. T., Streuff J., Mukherjee H., Virgil S. C., Stoltz B. M. Rapid synthesis of an electron-deficient t-BuPHOX ligand: cross-coupling of aryl bromides with secondary phosphine oxides // *Tetrahedron Lett.* - **2010**. - V. 51, № 42. - P. 5550-5554.

127. Xu J., Zhang P., Gao Y., Chen Y., Tang G., Zhao Y. Copper-Catalyzed P-Arylation via Direct Coupling of Diaryliodonium Salts with Phosphorus Nucleophiles at Room Temperature // *J. Org. Chem.* - **2013**. - V. 78, № 16. - P. 8176-8183.
128. Beaud R., Phipps R. J., Gaunt M. J. Enantioselective Cu-Catalyzed Arylation of Secondary Phosphine Oxides with Diaryliodonium Salts toward the Synthesis of P-Chiral Phosphines // *J. Am. Chem. Soc.* - **2016**. - V. 138, № 40. - P. 13183-13186.
129. Hu J., Zhao N., Yang B., Wang G., Guo L.-N., Liang Y.-M., Yang S.-D. Copper-Catalyzed C–P Coupling through Decarboxylation // *Chemistry – A European Journal* - **2011**. - V. 17, № 20. - P. 5516-5521.
130. Hu G., Gao Y., Zhao Y. Copper-Catalyzed Decarboxylative C–P Cross-Coupling of Alkynyl Acids with H-Phosphine Oxides: A Facile and Selective Synthesis of (E)-1-Alkenylphosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2014**. - V. 16, № 17. - P. 4464-4467.
131. Chen Z.-S., Zhou Z.-Z., Hua H.-L., Duan X.-H., Luo J.-Y., Wang J., Zhou P.-X., Liang Y.-M. Reductive coupling reactions: a new strategy for C(sp³)–P bond formation // *Tetrahedron* - **2013**. - V. 69, № 3. - P. 1065-1068.
132. Feng S., Li J., He F., Li T., Li H., Wang X., Xie X., She X. A copper-catalyzed radical coupling/fragmentation reaction: efficient access to β -oxophosphine oxides // *Organic Chemistry Frontiers* - **2019**. - V. 6, № 7. - P. 946-951.
133. Zhang X., Liu H., Hu X., Tang G., Zhu J., Zhao Y. Ni(II)/Zn Catalyzed Reductive Coupling of Aryl Halides with Diphenylphosphine Oxide in Water // *Org. Lett.* - **2011**. - V. 13, № 13. - P. 3478-3481.
134. Zhang H.-Y., Sun M., Ma Y.-N., Tian Q.-P., Yang S.-D. Nickel-catalyzed C-P cross-coupling of diphenylphosphine oxide with aryl chlorides // *Org. Biomol. Chem.* - **2012**. - V. 10, № 48. - P. 9627-9633.
135. Zhao Y.-L., Wu G.-J., Li Y., Gao L.-X., Han F.-S. [NiCl₂(dppp)]-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Halides with Dialkyl Phosphite, Diphenylphosphine Oxide, and Diphenylphosphine // *Chem. Eur. J.* - **2012**. - V. 18, № 31. - P. 9622-9627.
136. Shen C., Yang G., Zhang W. Nickel-catalyzed C–P coupling of aryl mesylates and tosylates with H(O)PR₁R₂ // *Org. Biomol. Chem.* - **2012**. - V. 10, № 17. - P. 3500-3505.
137. Yang J., Xiao J., Chen T., Han L.-B. Nickel-catalyzed phosphorylation of aryl triflates with P(O)H compounds // *J. Organomet. Chem.* - **2016**. - V. 820, № - P. 120-124.
138. Yang J., Chen T., Han L.-B. C–P Bond-Forming Reactions via C–O/P–H Cross-Coupling Catalyzed by Nickel // *J. Am. Chem. Soc.* - **2015**. - V. 137, № 5. - P. 1782-1785.
139. Yang J., Xiao J., Chen T., Han L.-B. Nickel-Catalyzed Phosphorylation of Phenol Derivatives via C–O/P–H Cross-Coupling // *J. Org. Chem.* - **2016**. - V. 81, № 9. - P. 3911-3916.

140. Zhao Y.-L., Wu G.-J., Han F.-S. Ni-catalyzed construction of C–P bonds from electron-deficient phenols via the in situ aryl C–O activation by PyBroP // *Chem. Commun.* - **2012**. - V. 48, № 47. - P. 5868-5870.
141. Hu G., Chen W., Fu T., Peng Z., Qiao H., Gao Y., Zhao Y. Nickel-Catalyzed C–P Cross-Coupling of Arylboronic Acids with P(O)H Compounds // *Org. Lett.* - **2013**. - V. 15, № 20. - P. 5362-5365.
142. Yang J., Xiao J., Chen T., Yin S.-F., Han L.-B. Efficient nickel-catalyzed phosphinylation of C–S bonds forming C–P bonds // *Chem. Commun.* - **2016**. - V. 52, № 82. - P. 12233-12236.
143. Zhang J.-S., Chen T., Yang J., Han L.-B. Nickel-catalysed P–C bond formation via P–H/C–CN cross coupling reactions // *Chem. Commun.* - **2015**. - V. 51, № 35. - P. 7540-7542.
144. Wu Y., Liu L., Yan K., Xu P., Gao Y., Zhao Y. Nickel-Catalyzed Decarboxylative C–P Cross-Coupling of Alkenyl Acids with P(O)H Compounds // *J. Org. Chem.* - **2014**. - V. 79, № 17. - P. 8118-8127.
145. Isshiki R., Muto K., Yamaguchi J. Decarbonylative C–P Bond Formation Using Aromatic Esters and Organophosphorus Compounds // *Org. Lett.* - **2018**. - V. 20, № 4. - P. 1150-1153.
146. Yang B., Wang Z.-X. Ni-Catalyzed C–P Coupling of Aryl, Benzyl, or Allyl Ammonium Salts with P(O)H Compounds // *J. Org. Chem.* - **2019**. - V. 84, № 3. - P. 1500-1509.
147. Xuan J., Zeng T.-T., Chen J.-R., Lu L.-Q., Xiao W.-J. Room Temperature C–P Bond Formation Enabled by Merging Nickel Catalysis and Visible-Light-Induced Photoredox Catalysis // *Chem. Eur. J.* - **2015**. - V. 21, № 13. - P. 4962-4965.
148. Liao L.-L., Gui Y.-Y., Zhang X.-B., Shen G., Liu H.-D., Zhou W.-J., Li J., Yu D.-G. Phosphorylation of Alkenyl and Aryl C–O Bonds via Photoredox/Nickel Dual Catalysis // *Org. Lett.* - **2017**. - V. 19, № 14. - P. 3735-3738.
149. Łastawiecka E., Flis A., Stankevič M., Greluk M., Słowik G., Gac W. P-Arylation of secondary phosphine oxides catalyzed by nickel-supported nanoparticles // *Organic Chemistry Frontiers* - **2018**. - V. 5, № 13. - P. 2079-2085.
150. Liu L., Wang Y., Zeng Z., Xu P., Gao Y., Yin Y., Zhao Y. Nickel(II)-Magnesium-Catalyzed Cross-Coupling of 1,1-Dibromo-1-alkenes with Diphenylphosphine Oxide: One-Pot Synthesis of (E)-1-Alkenylphosphine Oxides or Bisphosphine Oxides // *Adv. Synth. Catal.* - **2013**. - V. 355, № 4. - P. 659-666.
151. Liu L., Lv Y., Wu Y., Gao X., Zeng Z., Gao Y., Tang G., Zhao Y. Experimental and theoretical studies on nickel–zinc-catalyzed cross-coupling of gem-dibromoalkenes with P(O)–H compounds // *RSC Advances* - **2014**. - V. 4, № 5. - P. 2322-2326.

152. Xu Y., Li Z. H. O. N. G., Xia J. I. A. Z. H. I., Guo H. U. I. J. U., Huang Y. Palladium-Catalysed Synthesis of Alkylarylphenylphosphine Oxides // *Synthesis* - **1984**. - V. 1984, № 09. - P. 781-782.
153. Xu Y., Xia J., Guo H. Palladium-Catalysed Synthesis of Alkenyldiphenyl- and Alkenylbenzylphenylphosphine Oxides // *Synthesis* - **1986**. - V. 1986, № 08. - P. 691-692.
154. Uozumi Y., Tanahashi A., Lee S. Y., Hayashi T. Synthesis of optically active 2-(diarylphosphino)-1,1'-binaphthyls, efficient chiral monodentate phosphine ligands // *J. Org. Chem.* - **1993**. - V. 58, № 7. - P. 1945-1948.
155. Maxwell A. C., Franc C., Pouchain L., Müller-Bunz H., Guiry P. J. Electronically varied quinazolinaps for asymmetric catalysis // *Org. Biomol. Chem.* - **2008**. - V. 6, № 20. - P. 3848-3853.
156. Tian F., Yao D., Zhang Y. J., Zhang W. Phosphine-oxazoline ligands with an axial-unfixed biphenyl backbone: the effects of the substituent at oxazoline ring and P phenyl ring on Pd-catalyzed asymmetric allylic alkylation // *Tetrahedron* - **2009**. - V. 65, № 46. - P. 9609-9615.
157. Zhao Q.-Y., Yuan Z.-L., Shi M. Axially chiral phosphine-oxazoline ligands in the silver(I)-catalyzed asymmetric Mannich reaction of fluorinated aldimines with trimethylsiloxyfuran // *Tetrahedron: Asymmetry* - **2010**. - V. 21, № 8. - P. 943-951.
158. Rafter E., Muldoon J., Müller Bunz H., Gilheany D. G. Synthesis of P-stereogenic BINAP bisulfide analogues // *Tetrahedron: Asymmetry* - **2011**. - V. 22, № 16. - P. 1680-1686.
159. Toffano M., Dobrota C., Fiaud J.-C. Synthesis of Enantiopure 1-r-Aryl-2-c,5-t-diphenylphospholane Oxides and Boranes by Pd-Catalyzed C-P Bond Formation // *Eur. J. Org. Chem.* - **2006**. - V. 2006, № 3. - P. 650-656.
160. Bloomfield A. J., Herzon S. B. Room Temperature, Palladium-Mediated P-Arylation of Secondary Phosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2012**. - V. 14, № 17. - P. 4370-4373.
161. Berger O., Petit C., Deal E. L., Montchamp J.-L. Phosphorus-Carbon Bond Formation: Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of H-Phosphinates and Other P(O)H-Containing Compounds // *Adv. Synth. Catal.* - **2013**. - V. 355, № 7. - P. 1361-1373.
162. Xu K., Yang F., Zhang G., Wu Y. Palladacycle-catalyzed phosphonation of aryl halides in neat water // *Green Chemistry* - **2013**. - V. 15, № 4. - P. 1055-1060.
163. Rummelt S. M., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A. Synthesis of Water-Soluble Phosphine Oxides by Pd/C-Catalyzed P-C Coupling in Water // *Org. Lett.* - **2012**. - V. 14, № 8. - P. 2188-2190.
164. Jablonkai E., Keglevich G. P-ligand-free, microwave-assisted variation of the Hirao reaction under solvent-free conditions; the P-C coupling reaction of >P(O)H species and bromoarenes // *Tetrahedron Lett.* - **2013**. - V. 54, № 32. - P. 4185-4188.

165. Jablonkai E., Balázs L. B., Keglevich G. MW-Assisted P-C Coupling Reaction Using P-Ligand-Free Pd(OAc)₂ Catalyst // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* - **2015**. - V. 190, № 5-6. - P. 660-663.
166. Keglevich G., Jablonkai E., Balázs L. B. A “green” variation of the Hirao reaction: the P–C coupling of diethyl phosphite, alkyl phenyl-H-phosphinates and secondary phosphine oxides with bromoarenes using a P-ligand-free Pd(OAc)₂ catalyst under microwave and solvent-free conditions // *RSC Advances* - **2014**. - V. 4, № 43. - P. 22808-22816.
167. Berrino R., Cacchi S., Fabrizi G., Goggiamani A., Stabile P. Arenediazonium tetrafluoroborates in palladium-catalyzed C–P bond-forming reactions. Synthesis of arylphosphonates, -phosphine oxides, and -phosphines // *Org. Biomol. Chem.* - **2010**. - V. 8, № 20. - P. 4518-4520.
168. Fu T., Qiao H., Peng Z., Hu G., Wu X., Gao Y., Zhao Y. Palladium-catalyzed air-based oxidative coupling of arylboronic acids with H-phosphine oxides leading to aryl phosphine oxides // *Org. Biomol. Chem.* - **2014**. - V. 12, № 18. - P. 2895-2902.
169. Luo H., Liu H., Chen X., Wang K., Luo X., Wang K. Ar–P bond construction by the Pd-catalyzed oxidative cross-coupling of arylsilanes with H-phosphonates via C–Si bond cleavage // *Chem. Commun.* - **2017**. - V. 53, № 5. - P. 956-958.
170. Wang T., Sang S., Liu L., Qiao H., Gao Y., Zhao Y. Experimental and Theoretical Study on Palladium-Catalyzed C–P Bond Formation via Direct Coupling of Triarylbi-muths with P(O)–H Compounds // *J. Org. Chem.* - **2014**. - V. 79, № 2. - P. 608-617.
171. Dong J., Liu L., Ji X., Shang Q., Liu L., Su L., Chen B., Kan R., Zhou Y., Yin S.-F., Han L.-B. General Oxidative Aryl C–P Bond Formation through Palladium-Catalyzed Decarbonylative Coupling of Aroylhydrazides with P(O)H Compounds // *Org. Lett.* - **2019**. - V. 21, № 9. - P. 3198-3203.
172. Nikishkin N. I., Huskens J., Assenmacher J., Wilden A., Modolo G., Verboom W. Palladium-catalyzed cross-coupling of various phosphorus pronucleophiles with chloropyrazines: synthesis of novel Am(iii)-selective extractants // *Org. Biomol. Chem.* - **2012**. - V. 10, № 28. - P. 5443-5451.
173. Tran G., Gomez Pardo D., Tsuchiya T., Hillebrand S., Vors J.-P., Cossy J. Palladium-Catalyzed Phosphonylation: Synthesis of C3-, C4-, and C5-Phosphonylated Pyrazoles // *Org. Lett.* - **2013**. - V. 15, № 21. - P. 5550-5553.
174. Kuninobu Y., Yoshida T., Takai K. Palladium-Catalyzed Synthesis of Dibenzophosphole Oxides via Intramolecular Dehydrogenative Cyclization // *J. Org. Chem.* - **2011**. - V. 76, № 18. - P. 7370-7376.

175. Feng C.-G., Ye M., Xiao K.-J., Li S., Yu J.-Q. Pd(II)-Catalyzed Phosphorylation of Aryl C–H Bonds // *J. Am. Chem. Soc.* - **2013**. - V. 135, № 25. - P. 9322-9325.
176. Xie J., Li H., Xue Q., Cheng Y., Zhu C. A Scalable, Efficient Gold-Catalyzed Oxidative Phosphonation of sp³ C–H Bonds using Air as Sustainable Oxidant // *Adv. Synth. Catal.* - **2012**. - V. 354, № 9. - P. 1646-1650.
177. Mao L.-L., Zhou A.-X., Liu N., Yang S.-D. Copper-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of H-Phosphine Oxides with Alkenes in the Synthesis of Alkenylphosphine Oxides // *Synlett* - **2014**. - V. 25, № 19. - P. 2727-2732.
178. Zhang H.-J., Lin W., Wu Z., Ruan W., Wen T.-B. Silver-mediated direct phosphorylation of benzothiazoles and thiazoles with diarylphosphine oxides // *Chem. Commun.* - **2015**. - V. 51, № 16. - P. 3450-3453.
179. Lin W., Su F., Zhang H.-J., Wen T.-B. K₂S₂O₈-Promoted Direct C–H Phosphorylation of (Benzo)thiazoles // *Eur. J. Org. Chem.* - **2017**. - V. 2017, № 13. - P. 1757-1759.
180. Luo K., Chen Y.-Z., Yang W.-C., Zhu J., Wu L. Cross-Coupling Hydrogen Evolution by Visible Light Photocatalysis Toward C(sp²)–P Formation: Metal-Free C–H Functionalization of Thiazole Derivatives with Diarylphosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2016**. - V. 18, № 3. - P. 452-455.
181. Zhou A.-X., Mao L.-L., Wang G.-W., Yang S.-D. A unique copper-catalyzed cross-coupling reaction by hydrogen (H₂) removal for the stereoselective synthesis of 3-phosphoindoles // *Chem. Commun.* - **2014**. - V. 50, № 62. - P. 8529-8532.
182. Shen R., Zhang M., Xiao J., Dong C., Han L.-B. Ph₃P-mediated highly selective C(α)–P coupling of quinone monoacetals with R₂P(O)H: convenient and practical synthesis of ortho-phosphinyl phenols // *Green Chemistry* - **2018**. - V. 20, № 22. - P. 5111-5116.
183. Zhang M., Jia X., Zhu H., Fang X., Ji C., Zhao S., Han L.-B., Shen R. Zinc-catalyzed regioselective C–P coupling of p-quinol ethers with secondary phosphine oxides to afford 2-phosphinylphenols // *Org. Biomol. Chem.* - **2019**. - V. 17, № 11. - P. 2972-2984.
184. Chen L., Zhu Y., Chen T., Liu L., Zhang J.-S., Han L.-B. Direct C–OH/P(O)–H dehydration coupling forming phosphine oxides // *Org. Biomol. Chem.* - **2018**. - V. 16, № 28. - P. 5090-5093.
185. Zhang B., Daniliuc C. G., Studer A. 6-Phosphorylated Phenanthridines from 2-Isocyanobiphenyls via Radical C–P and C–C Bond Formation // *Org. Lett.* - **2014**. - V. 16, № 1. - P. 250-253.
186. Cao J.-J., Zhu T.-H., Gu Z.-Y., Hao W.-J., Wang S.-Y., Ji S.-J. Silver-catalyzed 2-isocyanobiaryls insertion/cyclization with phosphine oxides: synthesis of 6-phosphorylated phenanthridines // *Tetrahedron* - **2014**. - V. 70, № 39. - P. 6985-6990.

187. Gao Y., Wu J., Xu J., Zhang P., Tang G., Zhao Y. Mn(OAc)₃-mediated synthesis of β -hydroxyphosphonates from P(O)-H compounds and alkenes // *RSC Advances* - **2014**. - V. 4, № 93. - P. 51776-51779.
188. Constable E. C., Seddon K. R. A novel rearrangement of 2,2'-bipyridine N,N'-dioxides: The characterisation of dipyrdo[1,2-b:2,3-d] isoxazolinium salts as intermediates in the formation of 3-hydroxy-2,2'-bipyridines // *Tetrahedron* - **1983**. - V. 39, № 2. - P. 291-295.
189. Ogawa S., Shiraishi S. A tautomerisable macrocyclic compound containing two aza-bridged 2,2'-bipyridine moieties // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* - **1980**. - № 0. - P. 2527-2530.
190. Carmeli M., Rozen S. Synthesis of 1,10-N,N'-Phenanthroline Dioxides Using HOF·CH₃CN Complex // *J. Org. Chem.* - **2005**. - V. 70, № 6. - P. 2131-2134.
191. Masaki Y., Yoshio N., Shigeyasu K., Ichiro S. Synthesis of 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline from N,N'-Annelated Phenanthroline diones // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - **1990**. - V. 63, № 9. - P. 2710-2712.
192. Frey J., Kraus T., Heitz V., Sauvage J.-P. Synthesis of a Bis-macrocyclic Containing Two Back-to-Back Rigidly Connected 1,10-Phenanthroline Units as a Central Core and its Incorporation in a Handcuff-Like Catenane // *Chemistry – A European Journal* - **2007**. - V. 13, № 27. - P. 7584-7594.
193. Ishi-i T., Hirashima R., Tsutsumi N., Amemori S., Matsuki S., Teshima Y., Kuwahara R., Mataka S. Expanded π -Electron Systems, Tri(phenanthro)hexaazatriphenylenes and Tri(phenanthroline)hexaazatriphenylenes, That Are Self-Assembled To Form One-Dimensional Aggregates // *J. Org. Chem.* - **2010**. - V. 75, № 20. - P. 6858-6868.
194. Guo H. C., Zheng R. H., Jiang H. J. Improved Synthesis of 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline // *Org. Prep. Proced. Int.* - **2012**. - V. 44, № 4. - P. 392-396.
195. Annibale V. T., Batcup R., Bai T., Hughes S. J., Song D. RuCp* Complexes of Ambidentate 4,5-Diazafluorene Derivatives: From Linkage Isomers to Coordination-Driven Self-Assembly // *Organometallics* - **2013**. - V. 32, № 21. - P. 6511-6521.
196. Ferretti F., Gallo E., Ragaini F. Nitrogen ligands effects in the palladium-catalyzed carbonylation reaction of nitrobenzene to give N-methyl phenylcarbamate // *J. Organomet. Chem.* - **2014**. - V. 771, № - P. 59-67.
197. Krapcho A. P., Lanza J. B. IMPROVED SYNTHESIS OF 2-CHLORO- AND 2, 9-DICHLORO-1, 10-PHENANTHROLINES // *Org. Prep. Proced. Int.* - **2007**. - V. 39, № 6. - P. 603-608.
198. Cottet F., Marull M., Lefebvre O., Schlosser M. Recommendable Routes to Trifluoromethyl-Substituted Pyridine- and Quinolinecarboxylic Acids // *Eur. J. Org. Chem.* - **2003**. - V. 2003, № 8. - P. 1559-1568.

199. Plater M. J., Kemp S., Lattmann E. Heterocyclic free radicals. Part 1. 4,5-Diazafluorene derivatives of Koelsch's free radical: an EPR and metal-ion complexation study // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* - **2000**. - № 6. - P. 971-979.
200. O'Connell J. F., Parquette J., Yelle W. E., Wang W., Rapoport H. Convenient Synthesis of Methyl 1-Methyl-2,4-dibromo-5-imidazolecarboxylate // *Synthesis* - **1988**. - V. 1988, № 10. - P. 767-771.
201. Kosei S., Akio M., Masahiko T., Yoshimitsu K., Toshiyuki S., Yoshinobu Y., Kentaro O. Cycloadditions of 3,4-Dihydro-2H-pyrrole N-Oxide with Thioketones and a Selenoketone // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - **2007**. - V. 80, № 4. - P. 743-746.
202. Cano I., Huertos M. A., Chapman A. M., Buntkowsky G., Gutmann T., Groszewicz P. B., van Leeuwen P. W. N. M. Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: a Remarkable Ligand Effect // *J. Am. Chem. Soc.* - **2015**. - V. 137, № 24. - P. 7718-7727.
203. Hays H. R. Reaction of diethyl phosphonate with methyl and ethyl Grignard reagents // *J. Org. Chem.* - **1968**. - V. 33, № 10. - P. 3690-3694.
204. Emmick T. L., Letsinger R. L. Unsymmetrical secondary phosphine oxides. Synthetic, isotopic exchange, and stereochemical studies // *J. Am. Chem. Soc.* - **1968**. - V. 90, № 13. - P. 3459-3465.
205. Tolman C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // *Chem. Rev.* - **1977**. - V. 77, № 3. - P. 313-348.
206. Dierkes P., W. N. M. van Leeuwen P. The bite angle makes the difference: a practical ligand parameter for diphosphine ligands // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - **1999**. - № 10. - P. 1519-1530.
207. Macgregor S. A. Transition metal-mediated P-C/X exchange at bound phosphine ligands (X = aryl, alkyl, NR₂, OR and F): scope and mechanisms // *Chem. Soc. Rev.* - **2007**. - V. 36, № 1. - P. 67-76.
208. Chen D., Martell A. E., Motekaitis R. J., McManus D. Syntheses and Fe(II)/Fe(III) equilibria of the new multidentate ligands pyridine-2-phosphonic- 6-carboxylic acid and 2,6-pyridinediphosphonic acid for the use of their iron chelates as catalysts for the oxidation of H₂S to S₈ by air // *Can. J. Chem.* - **1998**. - V. 76, № 4. - P. 445-451.
209. Ziessel R. F., Charbonnière L. J., Mameri S., Camerel F. Bridging of Bipyridine Units by Phenylphosphine Links: Linear and Cyclic Oligomers and Some Acid Derivatives // *J. Org. Chem.* - **2005**. - V. 70, № 24. - P. 9835-9840.

210. Mitrofanov A., Bessmertnykh Lemeune A., Stern C., Guillard R., Gulyukina N., Beletskaya I. Palladium-Catalyzed Synthesis of Mono- and Diphosphorylated 1,10-Phenanthrolines // *Synthesis* - **2012**. - V. 44, № 24. - P. 3805-3810.
211. Zawisza A. M., Muzart J. Pd-catalyzed reduction of aryl halides using dimethylformamide as the hydride source // *Tetrahedron Lett.* - **2007**. - V. 48, № 38. - P. 6738-6742.
212. Zawisza A. M., Ganchegui B., González I., Bouquillon S., Roglans A., Hénin F., Muzart J. Heck-type reactions of allylic alcohols: Part IV: (2-Substituted)-1-indanones via 5-endo-trig cyclizations // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - **2008**. - V. 283, № 1. - P. 140-145.
213. Molina de la Torre J. A., Espinet P., Albéniz A. C. Solvent-Induced Reduction of Palladium-Aryls, a Potential Interference in Pd Catalysis // *Organometallics* - **2013**. - V. 32, № 19. - P. 5428-5434.
214. Nief F., Charrier C., Mathey F., Simalty M. Phenyl-6 phospho-5 phenanthrene // *Tetrahedron Lett.* - **1980**. - V. 21, № 15. - P. 1441-1444.
215. Lin Y., Bernardi D., Doris E., Taran F. Phosphine-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical 1,3-Bis- and Trisphosphorus Ligands // *Synlett* - **2009**. - V. 2009, № 09. - P. 1466-1470.
216. Maryanoff B. E., Tang R., Mislow K. Optically active phosphine sulphides from phosphine oxides and boron trisulphide // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - **1973**. - № 8. - P. 273-274.
217. Borisova N. E., Kharcheva A. V., Patsaeva S. V., Korotkov L. A., Bakaev S., Reshetova M. D., Lyssenko K. A., Belova E. V., Myasoedov B. F. Hard-and-soft phosphin oxide receptors for f-element binding: structure and photophysical properties of europium(iii) complexes // *Dalton Trans.* - **2017**. - V. 46, № 7. - P. 2238-2248.
218. Rosenstein R. D., Chu S. S. C., Buynak J. D. Structure of (trans-2-hydroxycyclohexyl)dimethylphosphine oxide, C₈H₁₇O₂P // *Acta Cryst. C* - **1985**. - V. 41, № 6. - P. 971-973.
219. Sevcik R., Necas M., Novosad J. The synthesis and characterization of three oxidized derivatives of bis(diphenylphosphino)pyridine and their Sn(IV) complexes // *Polyhedron* - **2003**. - V. 22, № 12. - P. 1585-1593.
220. Kühl O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
221. Peters J. A., Huskens J., Raber D. J. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* - **1996**. - V. 28, № 3. - P. 283-350.
222. Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
223. Fukuda Y., Nakao A., Hayashi K. Syntheses and specific structures of higher-order mixed chelate lanthanide complexes containing terpyridine, acetylacetonate, and nitrate ligands // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - **2002**. - № 4. - P. 527-533.

224. Cotton S. A., Franckevicius V., Mahon M. F., Ooi L. L., Raithby P. R., Teat S. J. Structures of 2,4,6-tri- α -pyridyl-1,3,5-triazine complexes of the lanthanoid nitrates: A study in the lanthanoid contraction // *Polyhedron* - **2006**. - V. 25, № 4. - P. 1057-1068.
225. Spichal Z., Hegrova B., Moravec Z., Pinkas J., Necas M. Synthesis and structure of lanthanide complexes with large-bite diphosphine dioxide ligands // *Polyhedron* - **2011**. - V. 30, № 9. - P. 1620-1627.
226. Barnes F. H., Kelly A. W., Melzer H., Patterson H. H., Pike R. D. Triphenylphosphane Oxide Complexes of Lanthanide Nitrates: Polymorphs and Photophysics // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - **2018**. - V. 644, № 11. - P. 525-533.
227. Lu T., Gan X., Tan M., Yu K. Studies on crown ether complexes—XXX. Synthesis, properties and structure of the 3:2 complexes of heavier lanthanide nitrates (Sm-Lu) with dibenzo-30-crown-10 // *Polyhedron* - **1993**. - V. 12, № 18. - P. 2193-2199.
228. Masuda J. D., Jantunen K. C., Scott B. L., Kiplinger J. L. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Thermally Stable Lutetium Tris(alkyl) Complex (tBu₂bpy)Lu(CH₂SiMe₃)₃ // *Organometallics* - **2008**. - V. 27, № 6. - P. 1299-1304.
229. Dam H. H., Reinhoudt D. N., Verboom W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations // *Chem. Soc. Rev.* - **2007**. - V. 36, № 2. - P. 367-377.
230. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // *Chem. Soc. Rev.* - **2017**. - V. 46, № 23. - P. 7229-7273.
231. Nash K. L. The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science // *Solvent Extr. Ion Exch.* - **2015**. - V. 33, № 1. - P. 1-55.
232. Ansari S. A., Pathak P., Mohapatra P. K., Manchanda V. K. Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning // *Chem. Rev.* - **2012**. - V. 112, № 3. - P. 1751-1772.
233. Mahajan G. R., Prabhu D. R., Manchanda V. K., Badheka L. P. Substituted malonamides as extractants for partitioning of actinides from nuclear waste solutions // *Waste Manage. (Oxford)* - **1998**. - V. 18, № 2. - P. 125-133.
234. Lewis F. W., Hudson M. J., Harwood L. M. Development of Highly Selective Ligands for Separations of Actinides from Lanthanides in the Nuclear Fuel Cycle // *Synlett* - **2011**. - V. 2011, № 18. - P. 2609-2632.
235. Hudson M. J., Harwood L. M., Laventine D. M., Lewis F. W. Use of Soft Heterocyclic N-Donor Ligands To Separate Actinides and Lanthanides // *Inorg. Chem.* - **2013**. - V. 52, № 7. - P. 3414-3428.

236. Drew M. G. B., Hill C., Hudson M. J., Iveson P. B., Madic C., Vaillant L., Youngs T. G. A. Separation of lanthanides and actinides(iii) using tridentate benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole ligands // *New J. Chem.* - **2004**. - V. 28, № 4. - P. 462-470.
237. Alyapyshev M. Y., Babain V. A., Tkachenko L. I. Amides of heterocyclic carboxylic acids as novel extractants for high-level waste treatment // *Radiochemistry* - **2014**. - V. 56, № 6. - P. 565-574.
238. Zakirova G. G., Matveev P. I., Mladentsev D. Y., Evsiunina M. V., Tafeenko V. A., Borisova N. E. N,S-containing soft ligands for extractive separation of f-metals: synthesis and unexpected inverse selectivity // *Mendeleev Commun.* - **2019**. - V. 29, № 4. - P. 463-465.
239. Busacca C. A., Lorenz J. C., Grinberg N., Haddad N., Hrapchak M., Latli B., Lee H., Sabila P., Saha A., Sarvestani M., Shen S., Varsolona R., Wei X., Senanayake C. H. A Superior Method for the Reduction of Secondary Phosphine Oxides // *Org. Lett.* - **2005**. - V. 7, № 19. - P. 4277-4280.

8. Приложение

Кристаллографические данные получены с использованием дифрактометра STOE с детектором Pilatus 100K (Cu K α облучение). Структура определена с помощью программы SHELX.

Данные рентгеноструктурного анализа для лиганда 22

Формула	$C_{39}H_{34}N_2O_2P_2$	
Кристаллическая система	триклинная	
Пространственная группа	P1	
Параметры элементарной ячейки	$a = 11.2625(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 79.163(2)^\circ$
	$b = 11.1704(4) \text{ \AA}$	$\beta = 72.139(2)^\circ$
	$c = 15.4364(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.114(3)^\circ$
Объем	$1815.38(11) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Коэффициент поглощения	1.388 мм^{-1}	
Размер кристалла, мм ³	$0.22 \times 0.12 \times 0.11$	
Интервал θ	$4.030 - 72.847$	
Общее число отражений	22104	
Независимых отражений	3872 ($R_{\text{int}} = 0.0911$)	
Число параметров	438	
Конечные R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0836$, $wR_2 = 0.2083$	
Goof	1.010	

Данные рентгеноструктурного анализа для лиганда 67 (транс-изомер)

Формула	$C_{32}H_{34}N_2O_2P$	
Кристаллическая система	орторомбическая	
Пространственная группа	Pbcn	
Параметры элементарной ячейки	$a = 22.071(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.6751(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.6970(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Объем	$2711.3(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Коэффициент поглощения	0.194 мм^{-1}	
Размер кристалла, мм ³	$0.16 \times 0.05 \times 0.02$	
Интервал θ	$2.298 - 28.998$	
Общее число отражений	27108	
Независимых отражений	3603 ($R_{\text{int}} = 0.0917$)	
Число параметров	240	
Конечные R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0483$, $wR_2 = 0.1082$	
Goof	1.008	

Данные рентгеноструктурного анализа для лиганда 88

Формула	$C_{34}H_{26}N_2S_2P_2$	
Кристаллическая система	моноклинная	
Пространственная группа	$P2_1/n$	
Параметры элементарной ячейки	$a = 8.6803(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.8014(4) \text{ \AA}$	$\beta = 95.389(2)^\circ$
	$c = 13.2818(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Объем	$1469.35(7) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Коэффициент поглощения	2.875 мм^{-1}	
Размер кристалла, мм ³	$0.02 \times 0.15 \times 0.10$	
Интервал θ	4.808 – 65.995	
Общее число отражений	12376	
Независимых отражений	2462 ($R_{\text{int}} = 0.074$)	
Число параметров	181	
Конечные R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0986$	
Goof	1.025	

Данные рентгеноструктурного анализа для комплекса 22-Eu (MeCN)

Формула	$C_{43.5}H_{34.5}EuN_{4.5}O_{12}P_3$	
Кристаллическая система	орторомбическая	
Пространственная группа	$Pbcn$	
Параметры элементарной ячейки	$a = 15.7309(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.1473(8) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 44.2416(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Объем	$13325.8(9) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Размер кристалла, мм ³	$0.18 \times 0.12 \times 0.11$	
Интервал θ	3.636 – 61.003	
Общее число отражений	59197	
Независимых отражений	9863 ($R_{\text{int}} = 0.1684$)	
Число параметров	506	
Конечные R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1091$, $wR_2 = 0.2840$	
Goof	0.804	

Данные рентгеноструктурного анализа для комплекса 22-Eu (PhNO₂)

Формула	$C_{105}H_{81}Eu_2N_{12}O_{32}P_6$
Кристаллическая система	моноклинная

Пространственная группа	P2 ₁ /n	
Параметры элементарной ячейки	a = 17.3054(4) Å	α = 90°
	b = 45.9745(10) Å	β = 90.80°
	c = 17.4184(4) Å	γ = 90°
Объем	13856.9(5) Å ³	
Z	4	
Размер кристалла, мм ³	0.21×0.16×0.15	
Интервал θ	3.575 – 67.054	
Общее число отражений	93974	
Независимых отражений	21433 (R _{int} = 0.1416)	
Число параметров	1243	
Конечные R-факторы [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0897, wR ₂ = 0.2098	
Goof	0.855	

Данные рентгеноструктурного анализа для комплекса 22-Lu (MeCN)

Формула	C _{57.5} H _{48.5} LuN _{5.5} O ₁₂ P ₃	
Кристаллическая система	орторомбическая	
Пространственная группа	Pbcn	
Параметры элементарной ячейки	a = 16.2517(4) Å	α = 90°
	b = 17.2746(5) Å	β = 90°
	c = 41.8292(10) Å	γ = 90°
Объем	11743.2(5) Å ³	
Z	8	
Размер кристалла, мм ³	0.17×0.11×0.09	
Интервал θ	3.444 – 67.092	
Общее число отражений	35887	
Независимых отражений	8677 (R _{int} = 0.1436)	
Число параметров	618	
Конечные R-факторы [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0617, wR ₂ = 0.1519	
Goof	0.892	