

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

УНИВЕРСИТЕТ БУРГУНДИИ
Институт молекулярной химии

На правах рукописи

Митрофанов Александр Юрьевич

**ФОСФОНАТЫ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА В СОЗДАНИИ РЕГЕНЕРИРУЕМЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ “ЗЕЛеноЙ ХИМИИ”**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.03 – органическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

Научные руководители:

академик РАН, проф. Белецкая Ирина Петровна

к. х. н. Лемен Алла Георгиевна

Москва – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. Образование связи C-N	6
1.1.1. Арилгалогениды в арилировании азотсодержащих соединений	6
1.1.2. C-N аминирование ароматических соединений.....	11
1.1.3. Синтез винил-, этинил- и аллилпроизводных аминов	13
1.1.4. Cu/rhen-катализируемое образование связи C-N в синтезе природных соединений.....	14
1.2. Реакции образования связи C-C.....	17
1.2.1. Алкинирование и алкенирование арил и алкинилпроизводных.....	17
1.2.2. Образование связи арил-арил.....	21
1.2.3. Образование связи C _n F _{2n+1} -C.....	23
1.2.4. Фотоиндуцированные реакции образования связи C-C	26
1.2.5. Карбоксилирование	27
1.3. Образование связи C-P.....	28
1.4. Образование связи C-O	29
1.4.1. Синтез фенолов.....	29
1.4.2. Реакция арилгалогенидов с алифатическими спиртами.....	30
1.4.3. Реакция арилгалогенидов с фенолами	31
1.4.4. Синтез виниловых эфиров	31
1.5. Образование связи C-S.....	32
1.6. Образование связи C-Se	34
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	36
2.1. Синтез фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов	36
2.2. Комплексы переходных металлов с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами.....	41
2.2.1. Комплексы меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами	42
2.2.1.1. Синтез и характеристика комплексов Cu(I).....	42
2.2.1.2. Кристаллическая структура комплексов меди(I).....	44
2.2.1.3. Структурные исследования смешанно-лигандных комплексов меди(I) в растворе	50
2.2.2. Комплексы меди(II) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами.....	57
2.2.2.1. Комплексы фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов с нитратом меди(II)	58
2.2.2.2. Комплексы фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов с Cu ₂ (μ-OOCMe) ₄ (NCMe) ₂	63

2.2.3. Комплексы палладия(II) и рутения(II) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами.....	69
2.3. Применение комплексов меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами в катализе.....	71
2.3.1. Реакции образования связи C-C.....	72
2.3.2. Реакции образования связи C-гетероатом	78
2.4. Имобилизация металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами.....	80
2.4.1. Получение гетерогенных металлокомплексных катализаторов по золь-гель процессу.....	82
2.4.2. Модификация поверхности мезопористого оксида титана металлокомплексами, содержащими фосфорильную якорную группу	93
2.4.3. Постадийная сборка медных гетерогенных катализаторов на мезопористом оксиде титана	98
2.5. Применение медьсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе.....	101
2.5.1. Реакции кросс-сочетания	101
2.5.2. Получение эфиров алкенилборных кислот из ацетиленов.....	106
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	110
3.1. Общие условия, реагенты и растворители	110
3.1.1. Приборное обеспечение	110
3.1.2. Общие условия.....	110
3.1.3. Очистка растворителей	110
3.1.4. Очистка исходных реагентов.....	111
3.1.5. Синтез исходных соединений.....	112
3.2. Синтез 1,10-фенантролинилфосфонатов	112
3.3. Синтез $\text{Cu}(2)(\text{PPh}_3)\text{Br}$	119
3.4. Синтез $\text{Cu}(2)_2\text{PF}_6$	121
3.5. Синтез комплексов меди(II).....	124
3.6. Синтез комплексов палладия(II)	126
3.7. Синтез комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(26)](\text{PF}_6)_2$ (96)	127
3.8. Каталитические тесты комплексов $\text{Cu}(2)(\text{PPh}_3)\text{Br}$ и $\text{Cu}(2)\text{PF}_6$	128
3.9. Получение гибридных органо-неорганических материалов.....	129
3.10. Применение гибридных материалов в катализе	131
ВЫВОДЫ.....	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	136

ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексы, ковалентно связанные с органическими и неорганическими полимерами и обладающие каталитическими свойствами, широко исследуются как альтернатива гомогенным металлокомплексным катализаторам, так как они имеют ряд принципиальных преимуществ, важных для создания дешевых и экологически безопасных процессов получения органических соединений. Использование таких катализаторов упрощает выделение и очистку продуктов реакции, позволяет многократно использовать катализатор, дает возможность увеличения селективности реакции за счет топологии гетерогенного катализатора и т. д. Для получения катализаторов этого типа используют различные методологии: 1) пришивку металлокомплексов на функционализированные органические (смола Меррифилда) [1-3] или неорганические (упорядоченные силикагели, оксиды металлов) подложки [4-7]; 2) постадийную обработку пор целитов [8]; 3) встраивание активных комплексов в полимерную сетку, которая может быть полностью органической (полиуретаны, полиамиды, полистиролы) или неорганической (оксиды кремния, циркония, титана) [7, 9-11].

В многообразии таких катализаторов, особенно интересны материалы, полученные путем ковалентного связывания металлокомплекса с неорганической матрицей, так как такие материалы сочетают каталитические свойства координационного соединения с пористостью и стабильностью (механической, химической и термической) неорганической матрицы [12, 13].

Удобными предшественниками для получения гибридных органо-неорганических материалов являются фосфоновые кислоты и их эфиры [14, 15]. Они доступны, стабильны и легко реагируют с широким набором солей и алкоксидов металлов. Это дает возможность получения материалов различных типов путем образования стабильных связей Р-О-Металл.

Несмотря на большое число работ, посвященных получению и изучению материалов на основе органических фосфонатов, их использование в катализе ограничено лишь редкими примерами [7, 9-11].

Таким образом, представляется актуальным разработать и сравнить между собой различные методы иммобилизации металлокомплексов с лигандами, содержащими фосфонатную группу. Это исследование направлено на получение высокоэффективных катализаторов нового поколения для экологически безопасных и дешевых процессов получения продуктов тонкого органического синтеза.

Содержание работы изложено в публикациях [16, 17]. Материалы диссертации были доложены на следующих международных и национальных конференциях: 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (Тулуза, Франция, 2012), XIV^{èmes} Journées de l'Ecole

Doctorale Carnot-Pasteur (Дижон, Франция, 2013), Journée de Chimie de Coordination 2014 de la Société Chimique de France (Ренн, Франция, 2014), 247th ACS National Meeting & Exposition (Даллас, США, 2014), 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (Дублин, Ирландия, 2014), Международная конференция “Molecular Complexity in Modern Chemistry” (Москва, Россия, 2014).

Работа была выполнена в рамках проекта интернациональной франко-российской ассоциированной лаборатории LIA LAMREM при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-93114), CNRS (Франция, проект LIA LAMREM), правительства Франции и посольства Франции в Москве (стипендия для написания диссертации при совместном франко-российском научном руководстве).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Среди различных аспектов химической науки, связанных с фенантролинами, один из них стоит особняком и имеет большое значение в современной органической химии. Это - металлокомплексный катализ. Хотя реакции образования связей C-C, C-N и C-O с участием меди известны с первых десятилетий XX века, значительный прогресс в развитии медного катализа произошел только в конце прошлого века, когда группы Goodbrand и Buchwald показали, что фенантролиновые лиганды позволяют проводить сочетание арилгалогенидов и амидов или ариламинов в мягких условиях с использованием слабых оснований, неполярных растворителей в присутствии каталитических количеств меди [18, 19]. В дальнейшем разнообразные лиганды, и в частности, фенантролиновые лиганды стали широко применяться в катализе, хотя в случае с фенантролиновыми производными число используемых лигандов остается небольшим (Рисунок 1). Кроме того, в отличие от гомогенного катализа применение фенантролиновых лигандов для получения гибридных гетерогенных катализаторов ограничивается небольшим количеством примеров [20-22]. Судя по всему, это связано в первую очередь с трудностью модификации фенантролинового кольца.

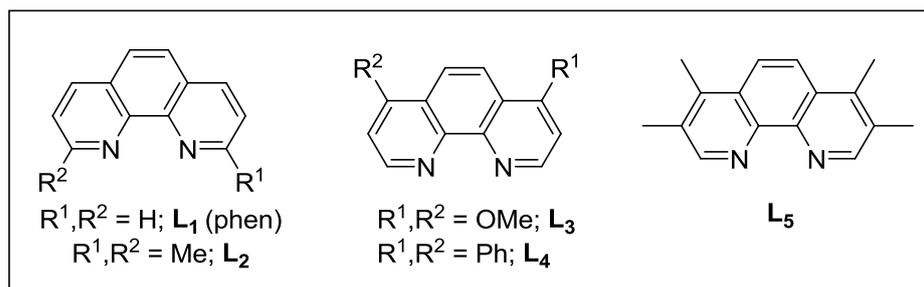


Рисунок 1. Примеры лигандов на основе 1,10-фенантролина, используемых в катализе.

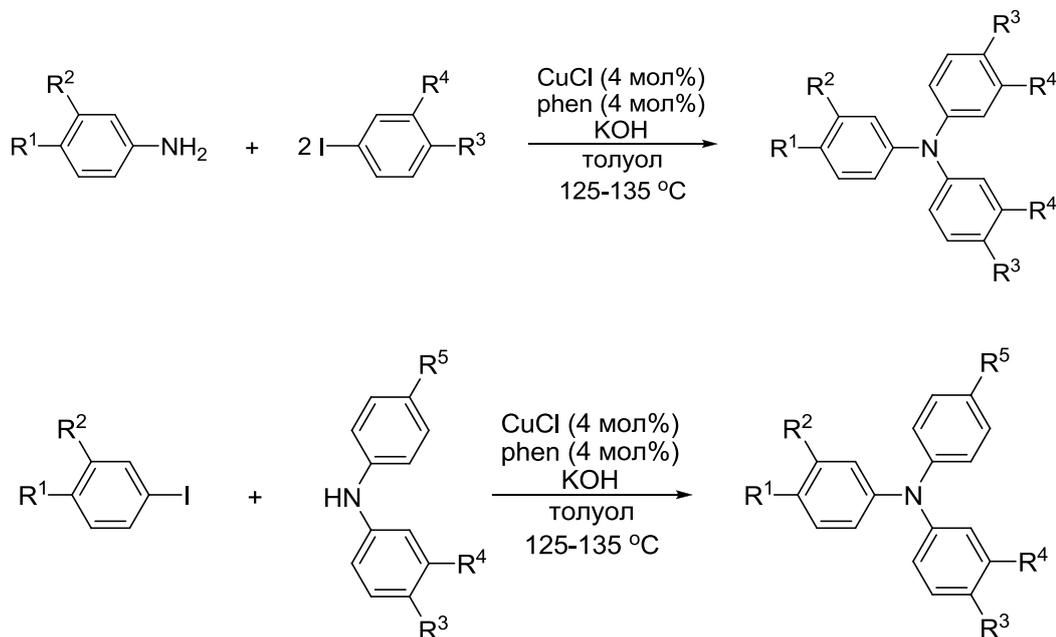
Данный обзор посвящен обсуждению использования фенантролиновых лигандов в гомогенном медном катализе и иллюстрации его широких возможностей на примере синтеза разнообразных соединений.

1.1. Образование связи C-N

1.1.1. Арилгалогениды в арилировании азотсодержащих соединений

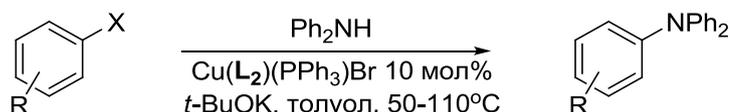
В 1999 Goodbrand с сотр. [18] впервые показали, что использование 1,10-фенантролина позволяет провести реакцию арилирования ариламинов и диариламинов арилйодидами в мягких условиях, с использованием слабого основания и неполярного растворителя. В работе изучено влияние различных лигандов (phen, 2,2-бипиридина, спартеина, 8-гидроксихинолина и др.) на скорость реакции арилирования ариламинов в присутствии хлорида меди(I), гидроксида калия в толуоле при 125 °С. Показано, что из семи использованных в работе лигандов только

phen оказал значительное влияние на скорость реакции, как арилирования диариламинов, так и двойного арилирования моноариламинов:



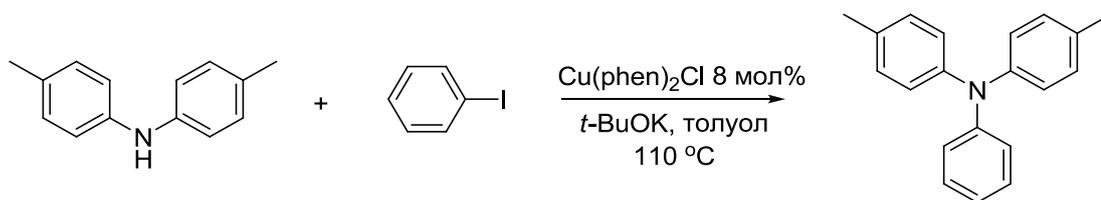
Следует указать, что это первое исследование оказало большое влияние на дальнейшее развитие этой области, стимулировало поиск новых каталитических систем.

Позже было найдено, что арилирование диариламинов может также осуществляться в присутствии смешанно-лигандных комплексов состава $\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)\text{Br}$, $\text{L} = \text{phen}$, L_2 [23]. Данные комплексы удобны в использовании, стабильны к окислению и к влаге воздуха и растворимы в обычных органических растворителях (дихлорметан, хлороформ, толуол, бензол, ДМФ и ДМСО). Показано, что активность этих комплексов выше, и позволяет использовать не только арилйодиды, но и арилбромиды для проведения арилирования дифениламина в присутствии *t*-BuOK как основания. Более того, выходы до 50% могут быть получены с хлорбензолом в качестве арилирующего агента. *t*-BuONa и Cs_2CO_3 менее эффективны, в то время как более слабые основания неэффективны:

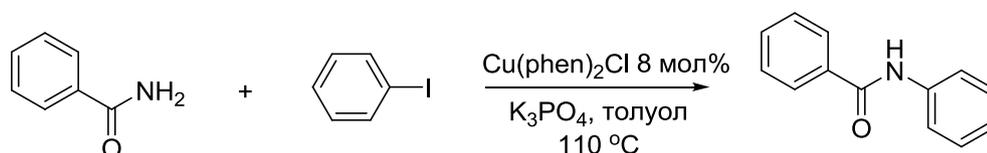


В работе [24] показано, что гомолептические комплексы могут использоваться в арилировании не только аминов *n,n'*-дитолиламина, но и бензамида. Все комплексы состава $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}]_2$, $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{BF}_4$ и $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ оказались активными в арилировании *n,n'*-дитолиламина, но $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}$ оказался наиболее эффективным. Интересно отметить, что комплексы $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}$ и $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{BF}_4$ показали разную активность в N-

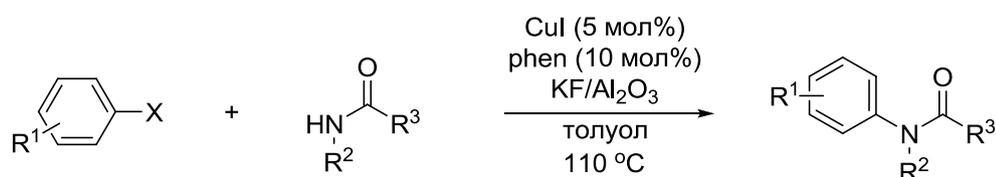
арилировании. *t*-BuONa наиболее эффективен, в то время как K_3PO_4 , K_2CO_3 и Cs_2CO_3 приводят к более низким выходам продукта:



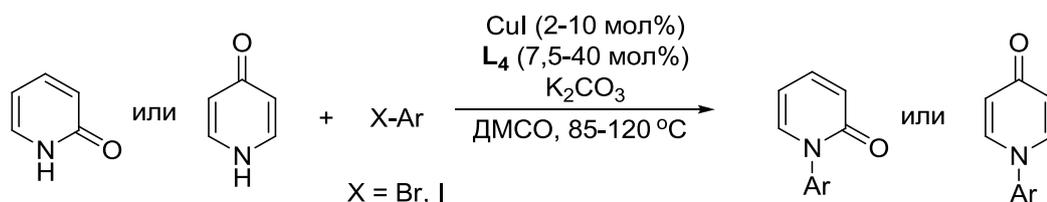
Комплекс $Cu(phen)_2Cl$ оказался наиболее эффективным и в арилировании бензамида. *t*-BuONa оказался неэффективным: так как амид намного кислее, чем амин, использование такого сильного основания приводит к образованию избытка депротонированного амида, который образует с медью нереакционноспособные комплексы. Наилучшим основанием в этой реакции оказался K_3PO_4 :



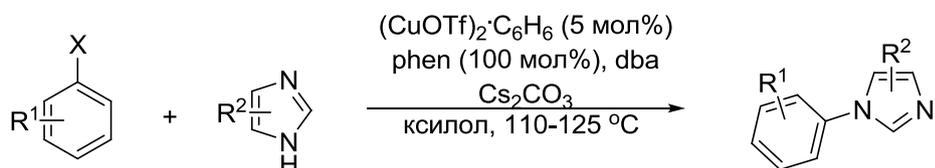
1,10-Фенантролин также выступает эффективным лигандом в арилировании амидов. В этом случае, фторид калия на оксиде алюминия оказался лучшим основанием, которое приводило к полной конверсии йодбензола через 1.5 ч при кипячении в толуоле [25]:



Весьма эффективным лигандом в реакции арилирования 2- и 4-гидроксипиридинов оказался 4,7-диметокси-1,10-фенантролин (L_4). По сравнению с другими системами, использование электронообогащенного 1,10-фенантролина облегчает сочетание 2-гидроксипиридина с азотсодержащими гетарил- и *орто*-замещенными арилгалогенидами, в случае с гетарилгалогенидами протекающее селективно по атому азота. В случае со стерически затрудненными арилгалогенидами наблюдалось образование побочного продукта O-арилирования, но в значительно меньших количествах, по сравнению с известными методами. Однако для остальных арилгалогенидов более эффективными остаются диаминные лиганды (ТМЕДА) [26]. N-селективность наблюдалась и для 4-гидроксипиридина. Стоит отметить, что арилбромиды вводились в реакции наряду арилйодидами без значительного уменьшения выхода продуктов:

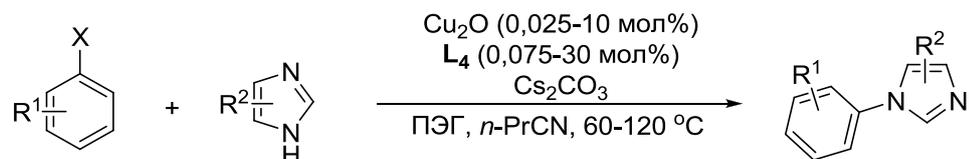


В 1999 г. Buchwald с сотр. нашли, что применение phen может значительно ускорить медь-катализируемое арилирование имидазолов с арилбромидами и арилйодидами. В присутствии этого лиганда, а также *транс,транс*-дибензилиденацетона, каталитические количества $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ускоряют сочетание арилгалогенидов с имидазолами в ксилоле при температурах порядка 110-125 °С. Арилбромиды и стерически нагруженные арилйодиды требуют более высоких температур и более длительного времени для завершения реакции. Показано, что стехиометрические количества phen требуются для успешного проведения реакции (10-кратный избыток по отношению к меди) [19]. Возможное объяснение этого: 1) препятствие агрегации или повышение растворимости промежуточных медных комплексов; 2) ингибирование разрушения катализатора; 3) препятствие образования комплексов меди с несколькими молекулами имидазола, которые могут быть каталитически неактивными. Также интересна роль dba, добавки которого позволяют проводить арилирование в обычных условиях с незначительным падением выхода. Авторы связывают его роль с ингибированием процесса диспропорционирования ионов Cu(I) на Cu(0) и Cu(II):

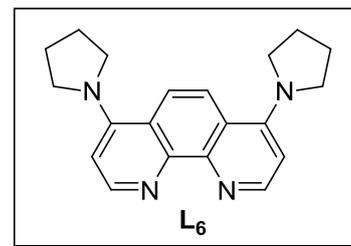
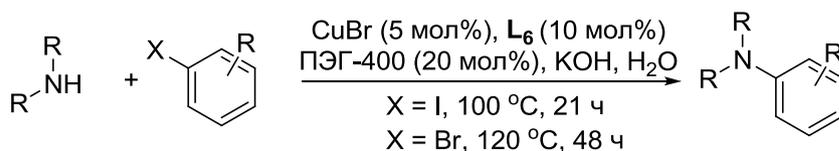


Несколько позже было найдено, что вышеупомянутый лиганд L_4 оказался намного более эффективным, чем phen в арилировании имидазолов [27, 28]. Действительно, в присутствии данного лиганда, арилирование имидазолов может проводиться при 80-120 °С, и полная конверсия достигается при использовании всего лишь 0.05 мол% оксида меди(I) и 0.075 мол% лиганда, что весьма нехарактерно для каталитических систем, основанных на использовании комплексов меди. Использование полиэтиленгликоля как катализатора межфазного переноса оказывается существенным для увеличения скорости реакции, благодаря повышению растворимости Cs_2CO_3 . Более высокая эффективность системы Cu- L_4 связана с повышенной донорной способностью L_4 по сравнению с phen, что наблюдается в различии кислотности сопряженных кислот свободных фенантролинов ($\text{pK}_a \text{ phen-H}^+ = 4.86$ и $\text{pK}_a \text{ L}_4\text{-H}^+ = 6.45$). Более донорный лиганд должен стабилизировать возможный промежуточный комплекс Cu(III) и

понижать окислительный потенциал пары Cu(I)-Cu(III), тем самым ускоряя лимитирующую стадию окислительного присоединения арилгалогенида:

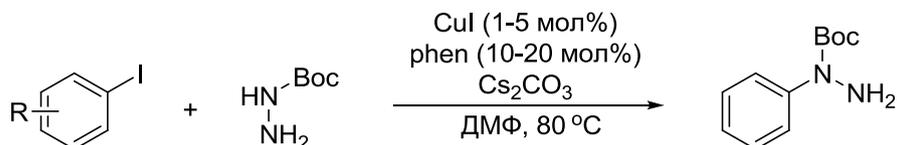


В продолжение работы по арилированию гетероциклов, группа Ulven сообщила, что использование еще более донорного лиганда 4,7-дипирролидино-1,10-фенантролина (**L₆**) позволяет проводить сочетание арилгалогенидов с широким рядом гетероциклов, включающим имидазолы, индолы и пуриновые основания, а также алифатические амины. Важно отметить, что сочетание проводится с использованием воды как растворителя и довольно низких количеств солей меди (0.2-5 мол%) [29]:

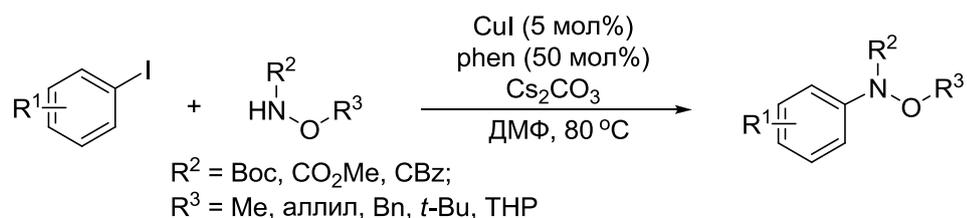


Таким образом, модификация 1,10-фенантролина, варьируя электронные свойства заместителей, открывает путь к получению лигандов, которые могут быть эффективными в реакциях кросс-сочетания.

В 2001 г. Buchwald с сотр. сообщили, что каталитические количества йодида меди(I) вместе с phen в качестве лиганда эффективно катализируют реакцию между арилйодидами и N-Вос-гидразинами. Данная реакция позволяет региоселективно получать N-ариллированные N-Вос-гидразины в ДМФ при 80 °C [30]:

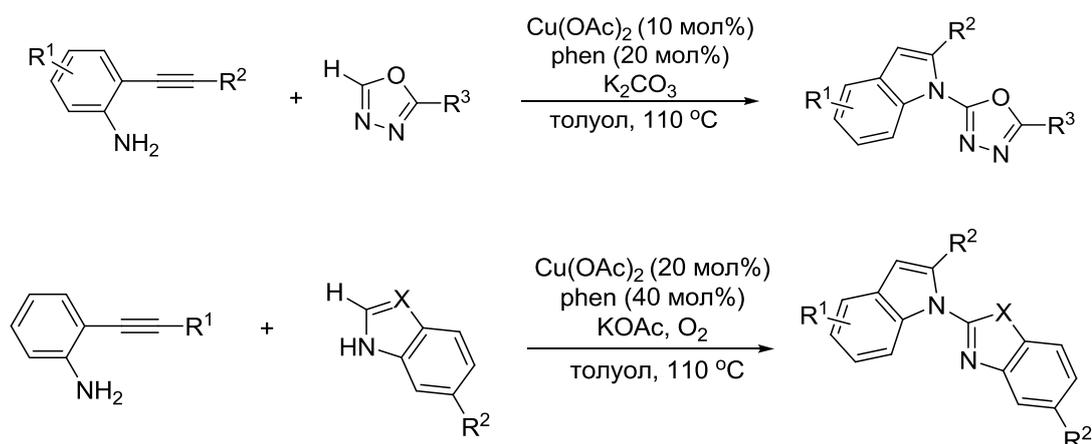


Jones с сотр. продемонстрировали применимость каталитической системы CuI/phen для сочетания арилйодидов и N-Вос-защищенных O-функционализированных гидроксиламинов при 80 °C, с получением соответствующих N-ариллированных продуктов [31]:

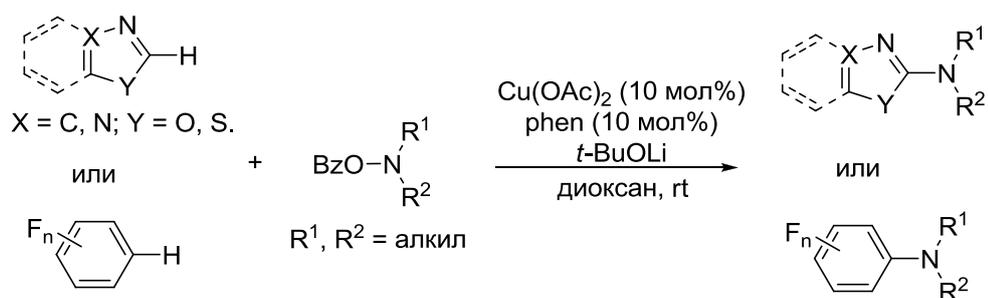


1.1.2. С-Н аминирование ароматических соединений

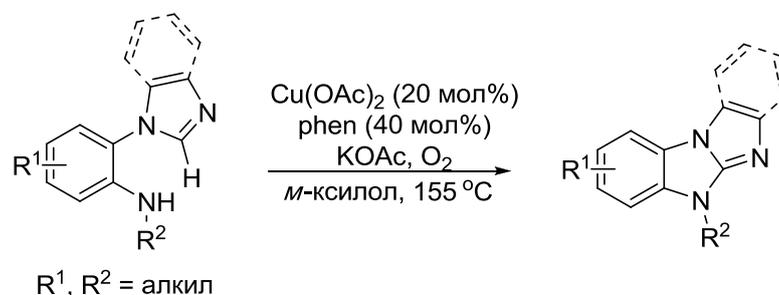
Каталитическая система ацетат меди(II)/phen оказалась эффективной в синтезе N-азолилиндолов из *орто*-алкиниланилинов и азолов [32]. Каскадная реакция в присутствии данной каталитической системы, карбоната или ацетата калия как основания при кипячении в толуоле в атмосфере кислорода, включающая межмолекулярное гетероарилирование с последующей циклизацией приводит к образованию индольного ядра. По сравнению с другими работами, в этой работе анилины, не содержащие электроноакцепторных групп также легко претерпевают превращение в соответствующие N-азолилиндолы. К сожалению, данная реакция не распространяется на перфторированные арены:



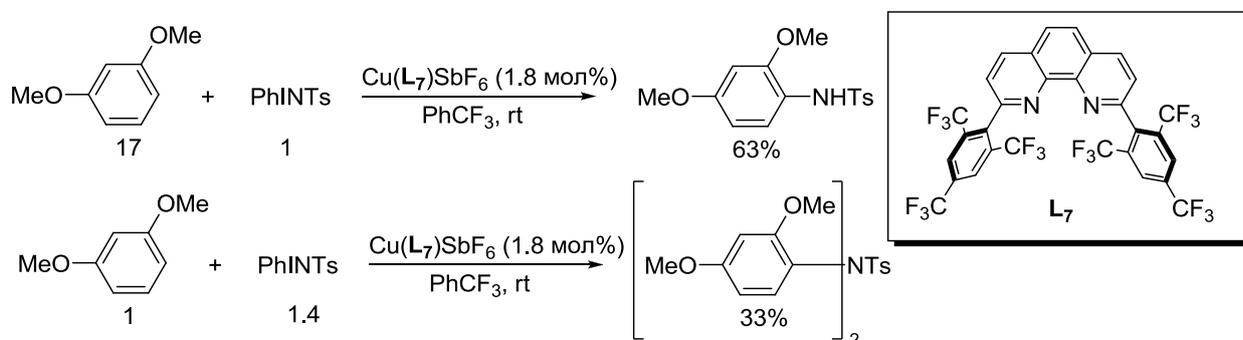
Каталитическая система ацетат меди(II)/phen также способна катализировать сочетание производных *O*-бензоил-гидроксиламина с рядом азолов и фторированных аренов в присутствии *трет*-бутилата лития в диоксане при комнатной температуре [33]. Линейные или циклические диалкил-, бензилалкил-, диаллил- и первичные алкилгидроксиламины устойчивы в условиях реакции:



Синтез имидазобензимидазолов, предложенный Fu с соавторами также включает использование ацетата меди(II)/phen как каталитической системы. Внутримолекулярное гетероарилрование анилина с применением ацетата меди(II) (20 мол%), phen (40 мол%) и ацетата калия в *m*-ксилоле при 155 °С в атмосфере кислорода легко приводит к образованию соответствующих имидазобензимидазолов с высокими выходами [34]:

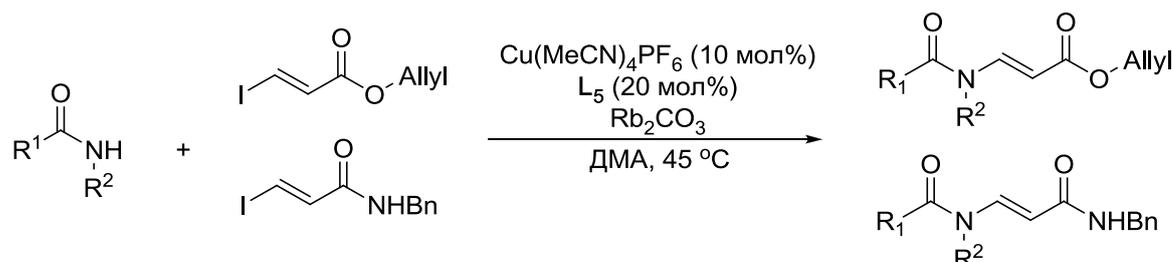


Группой Sadighi был предложен новый катализатор на основе 2,9-дизамещенного фенантролина **L₇**. Данный лиганд образует комплекс с медью с соотношением M:L =1:1, который катализирует внедрение нитрена, генерированного из PhINTs по C-H связи донорных аренов. В качестве примера было продемонстрировано внедрение по C-H связи 1,3-диметоксибензола с образованием производного анилина или диариламина в зависимости от соотношения реагентов [35]:

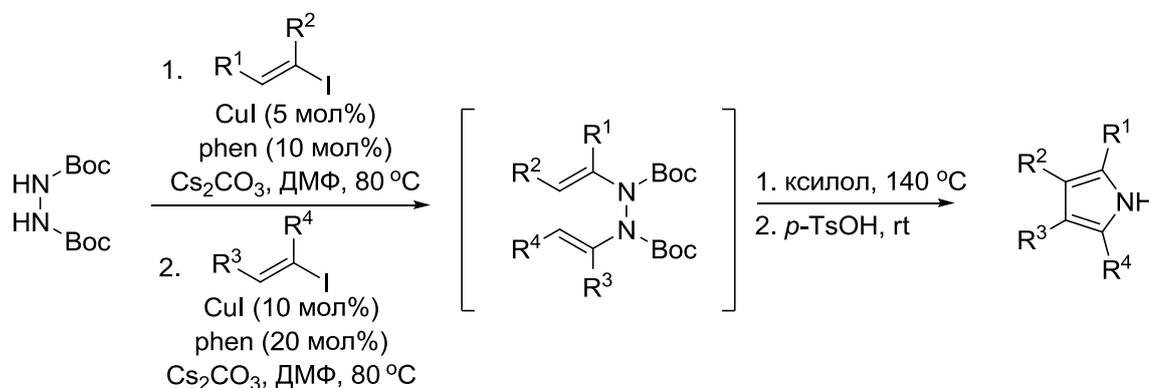


1.1.3. Синтез винил-, этинил- и аллилпроизводных аминов

Развитие медь-катализируемых процессов не оставило без внимания и получение винил замещенных аминов и амидов. Например, сочетание амидов и 2-йодоакрилатов или акриламидов в присутствии комплекса $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (10 мол%), 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина (L_5) (20 мол%) и карбоната рубидия в ДМА при 45 °С позволяет получить соответствующие енамины с хорошими выходами [36]:



Phen также зарекомендовал себя как подходящий лиганд в новом каскадном синтезе пирролов из $\text{N,N}'$ -Вос-гидразина путем его медь-катализируемого винилирования различными винилйодидами. Реакцию можно проводить в 2 стадии, получая, в конечном счете, несимметричные пирролы [37]:



В синтезе N -алкинилзамещенных соединений наиболее часто применяется сочетание бромалкинов или дибромалкенов с различными нуклеофилами, включающими имидазолы, пиразолы, пирролы, индолы, амиды (Таблица 1).

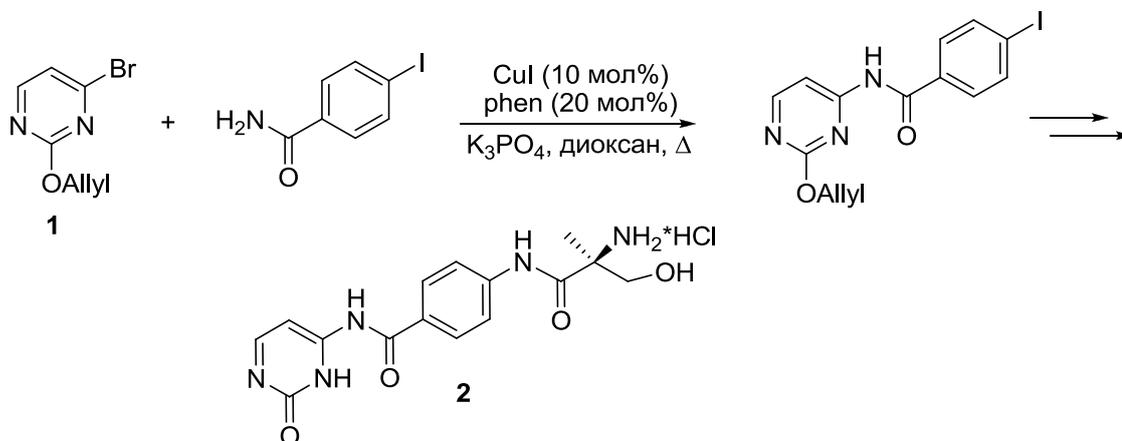
Таблица 1. Получение N-алкинилзамещенных соединений

$$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ N-H \\ \diagup \\ R^2 \end{array} + Br-R \xrightarrow[\text{лиганд}]{[Cu]} \begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ N \equiv C-R \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$$

Пример	Нуклеофил	Галогенид	Каталитическая система, условия	Ссылка
1	Циклические и ациклические вторичные амины, сульфонамиды	$Br-C\equiv C-R$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (5-20 мол%), phen (10-40 мол%), K_3PO_4 , толуол, 65-100 °C	[38]
2	Пирролы, индолы	$Br-C\equiv C-R$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (5-20 мол%), phen (10-40 мол%), K_3PO_4 , толуол, 70-85 °C	[39]
3	Имидазолы, бензимидазолы, пиразолы	$\begin{array}{c} Br \\ \\ C=C \\ \\ Br \quad R \end{array}$	$Cu(phen)(PPh_3)Br$, ДМСО, Cs_2CO_3 , 80 °C	[40]

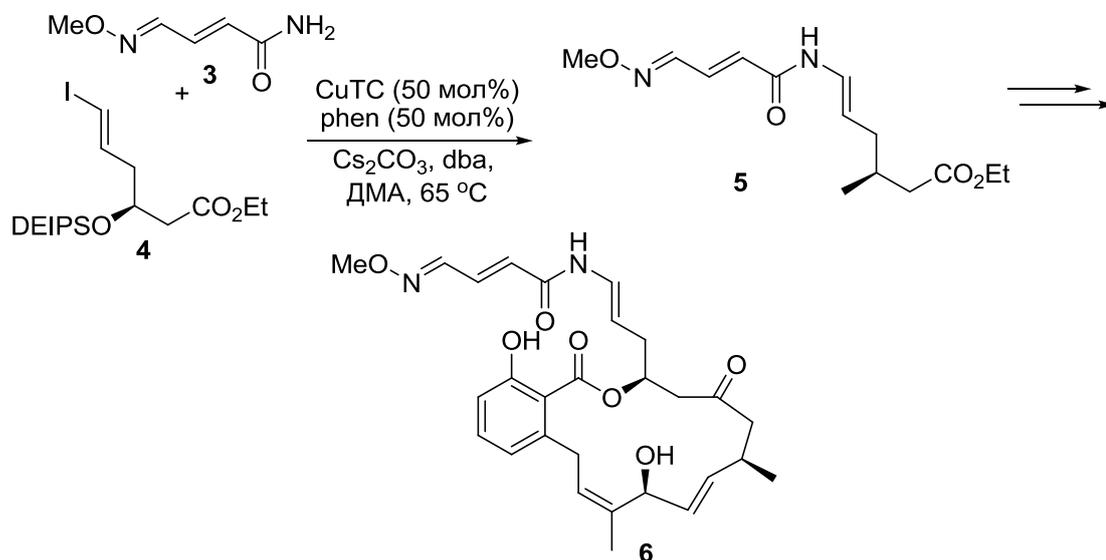
1.1.4. Cu/phen-катализируемое образование связи C-N в синтезе природных соединений

Фенантролиновые лиганды находят применение и в синтезе сложных природных молекул. Каталитическая система CuI/phen использовалась в синтезе цитимидина, обладающего противобактериальной активностью против *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv [41]. Синтез включал две стадии последовательного аминирования бромопиридина **1**: сначала *n*-йодбензамидом в присутствии йодида меди(I) (10 мол%) и phen (20 мол%) в диоксане при кипячении в присутствии фосфата калия в качестве основания, затем аминирование образующегося продукта соответствующим амидом с использованием йодида меди(I) и ТМЕДА. Показано, что обе стадии проводятся one-pot, добавляя ТМЕДА после окончания первой стадии. Гидролиз образующегося продукта приводит к целевому цитимидину **2**:

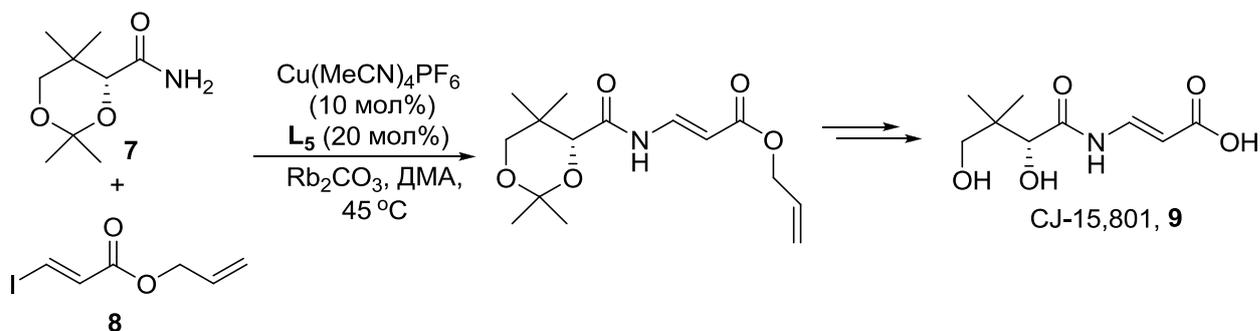


Porco с сотр. использовали каталитическую систему CuTC/phen (CuTC – тиофен-2-карбоксилат меди(I)) в синтезе противоопухолевого макролида лобатамида **С 6** [42]. Енаминовый фрагмент **5** был получен через медь-катализируемое сочетание винилйодида **4** с

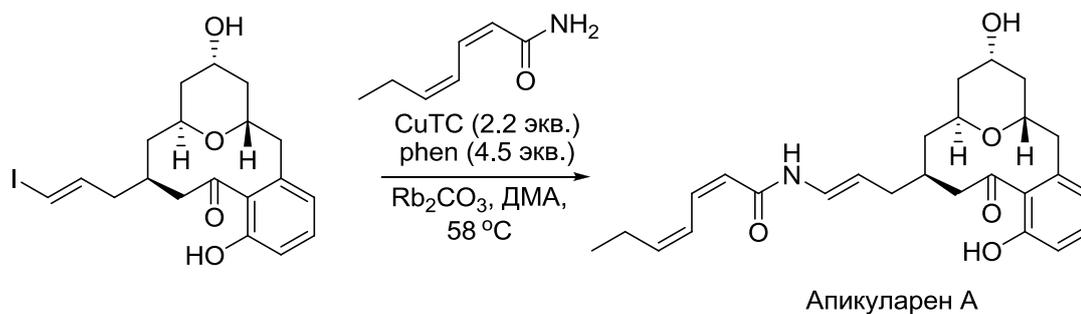
амида (*E*)-*O*-метилоксима **3** в присутствии phen и dba с *E/Z* селективностью 4.5/1. Хотя лабильная енамидная группировка была введена в середине синтеза, последующие стадии, проводимые в кислых или основных условиях, не привели к разрушению или потере геометрии фрагмента:



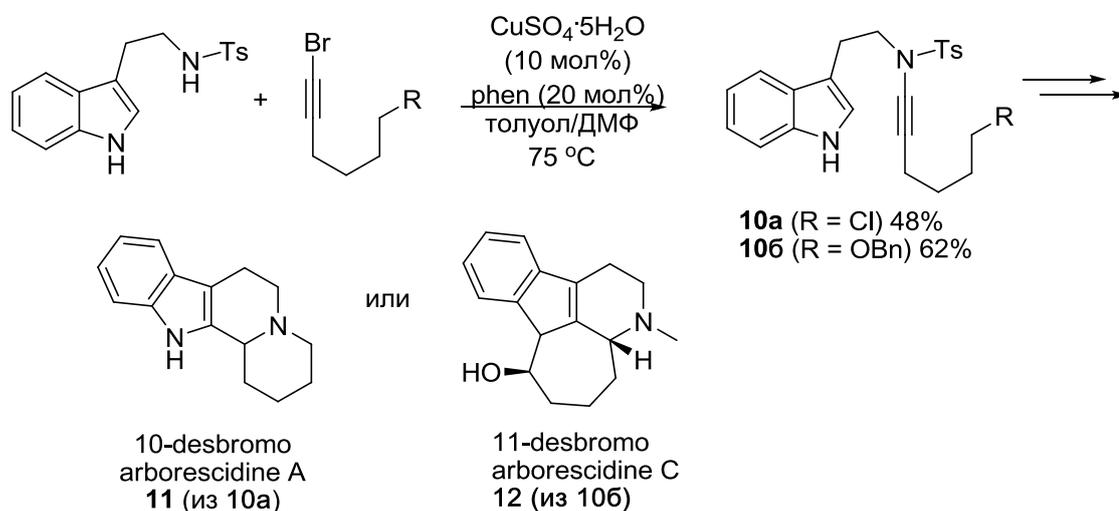
Эта же группа продолжила использование медного катализа в синтезе другого биологически активного соединения [36]. В ключевой стадии синтеза антибиотика CJ-15,801 **9** использовалось сочетание винилйодида **8** и амида **7**. Поиск оптимальных условий сочетания привел к комбинации Cu(MeCN)₄PF₆ и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина **L₅** в присутствии карбоната рубидия в ДМА при 45 °C:



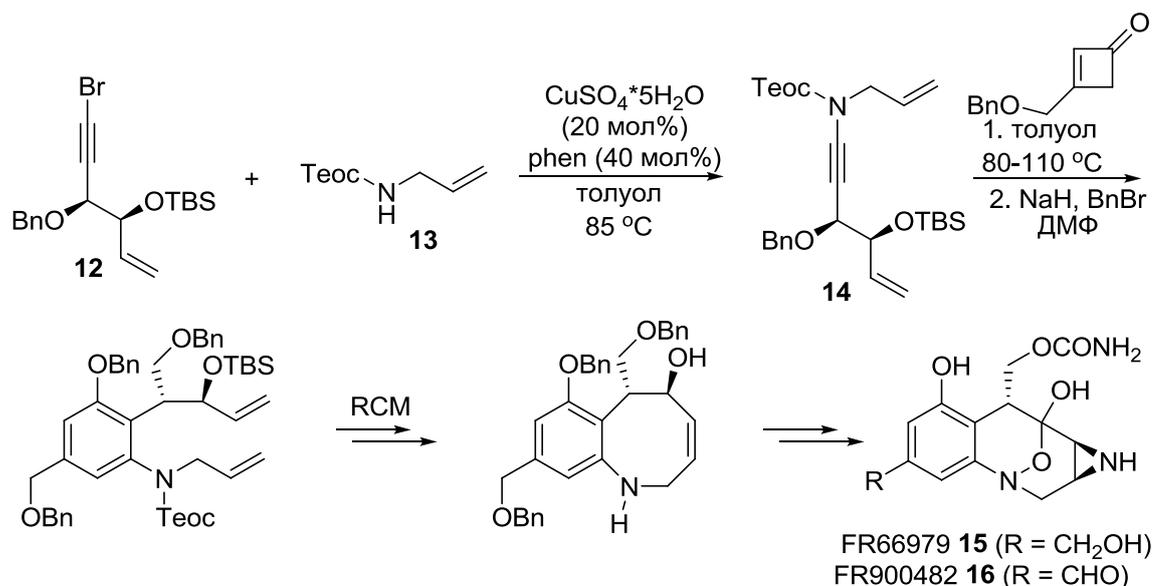
CuTC и phen использовались в финальной стадии синтеза макролида Апикуларена **A** [43]. При этом, правда, для получения приемлемого выхода продукта необходимо было использовать сверхстехиометрические количества предкатализатора. Но даже несмотря на это, выход макролида не превышал 40 % с *E/Z*-селективностью 8/1:



Катализируемое медью образование *N*-алкинилами́дов использовалось в работе [44]. Образование *N*-алкинилами́дов **10** было одной из стадий полного синтеза дезбромарборесцидинов А **11** и С **12**. В этом синтезе *N*-алкинилами́ды были получены со средними выходами (48-62%) в присутствии $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, phen и K_3PO_4 в смеси толуол/ДМФ при 75 °С:



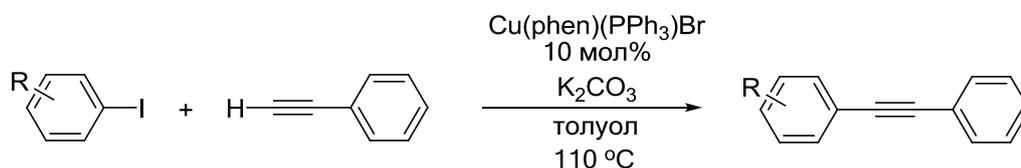
Другой пример использования медь-катализируемого синтеза *N*-алкинилами́дов в полном синтезе природных соединений наглядно продемонстрирован на примере синтезов (+)-FR66979 **15** и (+)-FR900482 **16**, высокоактивных противоопухолевых препаратов, выделенных сотрудниками компании Fujisawa Pharmaceutical Co [45]. Промежуточный *N*-алкиниламид **14** был получен CuSO_4 -катализируемом сочетании аллилкарбамата **12** и бромалкина **13** в присутствии phen и фосфата калия в толуоле при 85 °С:



1.2. Реакции образования связи C-C

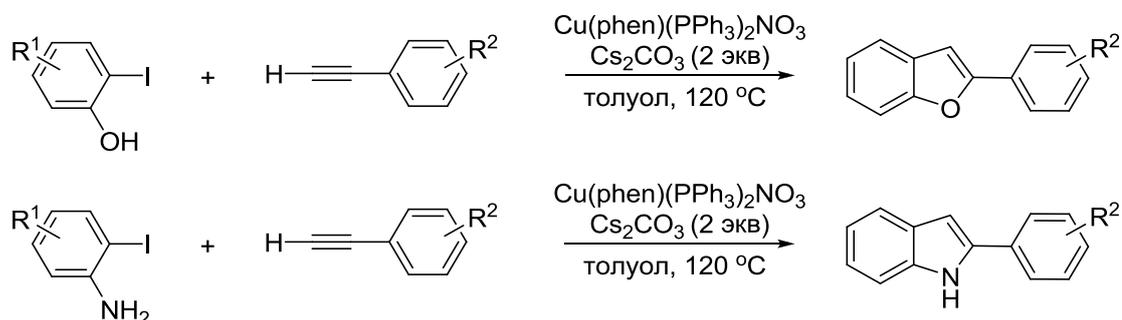
1.2.1. Алкинирование и алкенилирование арил и алкинилпроизводных

Первое упоминание о применении фенатролиновых лигандов в медь-катализируемых реакциях образования связи C-C относится к 2001 г. В работе Venkataraman с сотр. [23] показано, что для эффективного проведения реакций, катализируемых медью, необходим перевод обычно нерастворимых в органических растворителях солей меди(I) в раствор. Использование устойчивых на воздухе, растворимых смешанно-лигандных фенантролиновых комплексов меди состава Cu(L)(PPh₃)Br, где L = phen, L₂, помогло справиться с этой проблемой. Авторы показали, что применение данных комплексов позволяет эффективно проводить реакции кросс-сочетания арилгалогенидов (как йодидов, так и бромидов в некоторых случаях) с терминальными ацетиленами. В тоже время было показано, что смесь CuBr-phen является каталитически неактивной:

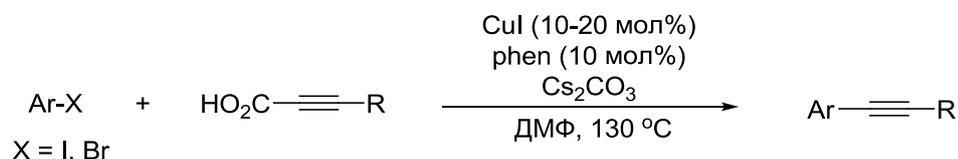


Той же группой сочетание 2-замещенных арилйодидов с терминальными ацетиленами было использовано для синтеза бензофуранов и индолов. Сочетание 2-гидрокси- и 2-аминоарилйодидов с ацетиленами с последующей циклизацией протекало в присутствии комплекса Cu(phen)(PPh₃)₂(NO₃) (10 мол%) и карбоната цезия в толуоле при 120 °C и приводило к образованию продуктов с хорошими выходами [46]. В случае синтеза индолов для

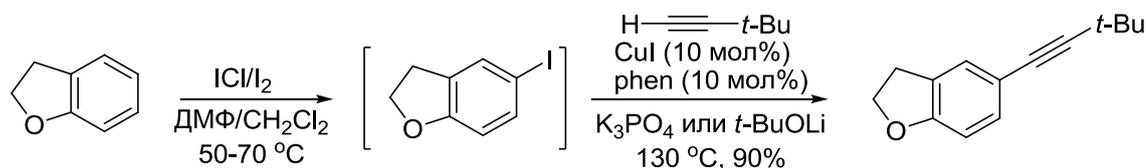
циклизации необходима добавка более сильного основания *t*-BuONa (3 экв) после завершения реакции сочетания, что связано с низкой кислотностью NH₂-группы:



Кроме терминальных ацетиленов в медь-катализируемое кросс-сочетание с арилгалогенидами могут быть введены пропиновые кислоты. В работе You, Xue с сотр. продемонстрировано, что сочетание арилйодидов и активированных арилбромидов с различными пропиновыми кислотами может быть эффективно проведено в присутствии йодида меди(I), phen и карбоната цезия в ДМФ при 130 °С [47]. Стоит отметить, что не только ароматические, но и алифатические пропиновые кислоты могут участвовать в реакции с образованием продуктов сочетания с высокими выходами:

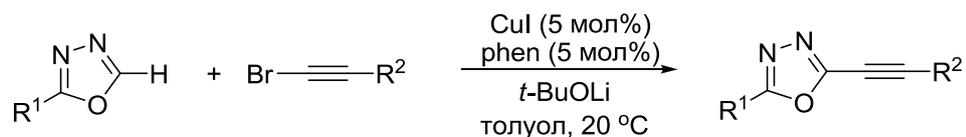


В 2009 Do и Daugulis представили метод синтеза арилированных алкинов путем медь-катализируемой реакции между образующимся *in situ* йодбензодигидрофураном и *tert*-бутилацетиленом [48]. Реакция проходит через электрофильное йодирование бензофурана с последующим арилированием образованного йодбензодигидрофурана, катализируемое CuI/phen в присутствии фосфата калия в качестве основания при 130 °С:

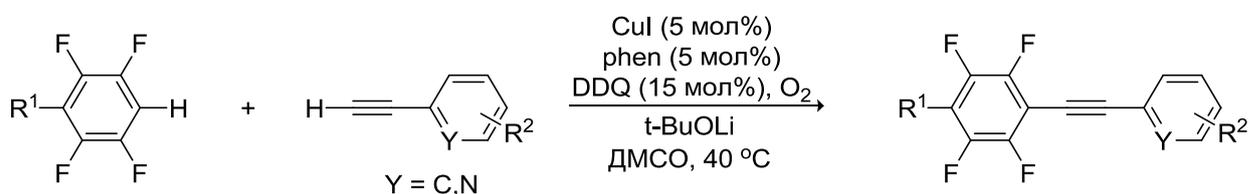


Miura с соавторами представил эффективный метод синтеза ароматических алкинов путем прямого алкинирования кислой связи С-Н 1,3,4-оксодиазола алкинилбромидами. Прямой метод получения 2-алкинил-1,3,4-оксодиазолов включает использование йодида

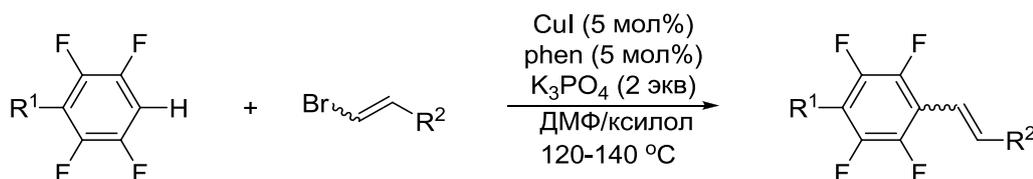
меди(I) (5 мол%), phen (5 мол%) и *t*-BuOLi в толуоле при комнатной температуре и приводит к хорошим выходам продуктов сочетания [49]:



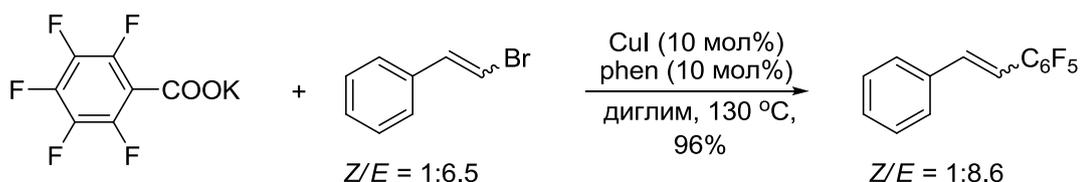
Su с соавторами описали медь(II)-катализируемый метод создания C(sp²)-C(sp) связи через прямое алкинирование активированной ароматической C-H связи в перфтораренах с большим рядом терминальных алкинов. Данный метод использует кислород в качестве окислителя и позволяет проводить алкинирование полифтораренов (и тетрахлорпиридина) в мягких условиях [50]. Продукты, фторированные арилалкины, находят применение в органическом синтезе и в химии материалов:



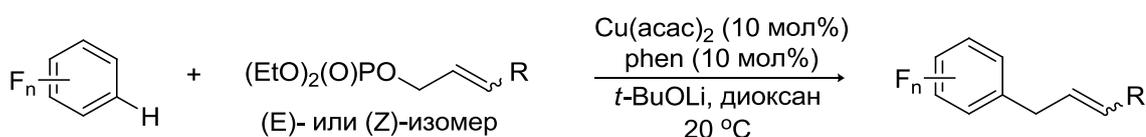
Группа Daugulis недавно опубликовали прямое медь-катализируемое алкенилирование активированных ароматических соединений. Используя комбинацию йодида меди(I) (10 мол%), phen (10 мол%) и фосфата калия в смеси ДМФ/ксилол при 120-140 °С, C-H связь в полифтораренах может быть легко активирована для введения винильного заместителя в эту позицию [51]:



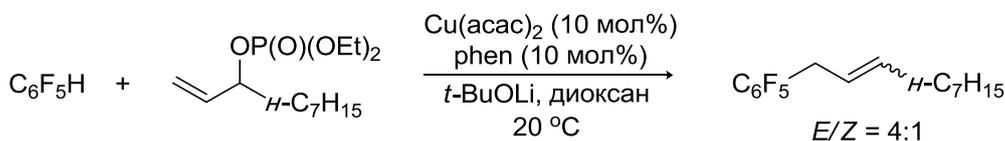
Lui с сотр. предложили использовать декарбоксилирование перфторбензоатов с последующим алкенилированием стирилбромидом для получения фторированных производных стирола [52]. Реакция протекает в присутствии йодида меди(I) и phen (10 мол%) в диглиме при 130 °С. Хотя продукты реакции образуются с хорошим выходом, круг применимых в реакции субстратов оказывается весьма ограниченным:



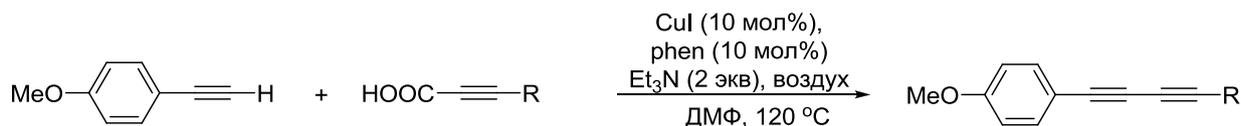
Редкий пример прямого аллилирования С-Н связи в перфтораренах описан в работе Hirano с соавторами [53]. (E)- и (Z)-аллилфосфаты в присутствии $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (10 мол%), 1,10-фенантролина (10 мол%) и *t*-BuOLi реагируют с полифтораренами, обеспечивая прямой региоспецифичный доступ к замещенным аллиларенам, важным строительным блокам в материальной химии и биохимии:



Авторы также исследовали региоспецифичность реакции в стандартных условиях с использованием разветвленного аллилфосфата. Реакция протекает легко, приводя только к линейному продукту с умеренной E/Z селективностью, указывая на то, что π-аллил медь возможно участвует в каталитическом цикле:

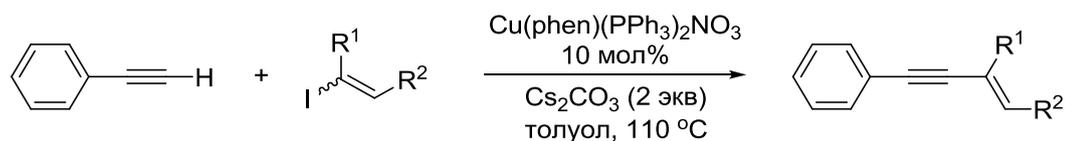


Пропиновые кислоты, кроме вышеупомянутого сочетания с арилгалогенидами могут реагировать с терминальными алкенами, приводя к соответствующим несимметричным 1,4-дизамещенным-1,3-бутадиенам. [54]. Реакция протекает в присутствии йодида меди(I) и 1,10-фенантролина при 120 °С на воздухе и приводит к продуктам сочетания с удовлетворительными выходами. В реакции также возможно использование 1,1-дибромалкенов вместо алкинов [55]:



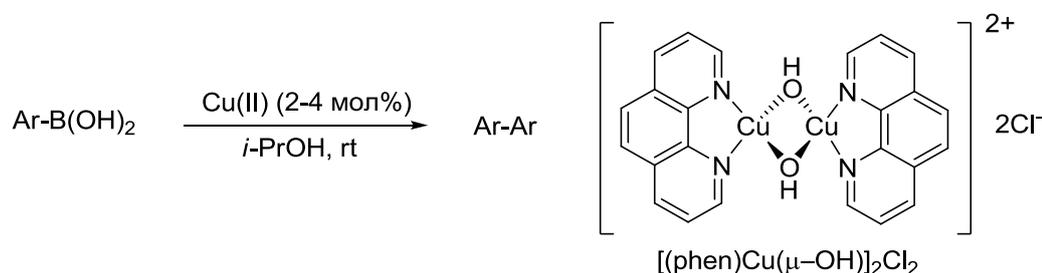
Venkataraman с соавторами изучили каталитические свойства различных комплексов меди(I) в реакции сочетания арил- или алкилзамещенных алкинов с винилйодидами [56, 57]. Было найдено, что $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ и $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ являются более эффективными катализаторами чем смеси CuI/bipy , CuI/phen и CuI/phen/PPh_3 . (E)-изомеры реагировали

медленнее, чем соответствующие (*Z*)-изомеры. Наиболее высокая скорость реакции была достигнута при использовании $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ и карбоната цезия в толуоле при $120\text{ }^\circ\text{C}$. Важно указать, что при использовании данной каталитической системы наблюдается сохранение конфигурации алкенов. Кроме того в реакцию могут быть введены винилйодиды с различными функциональными группами, приводя к образованию продуктов с высокими выходами:



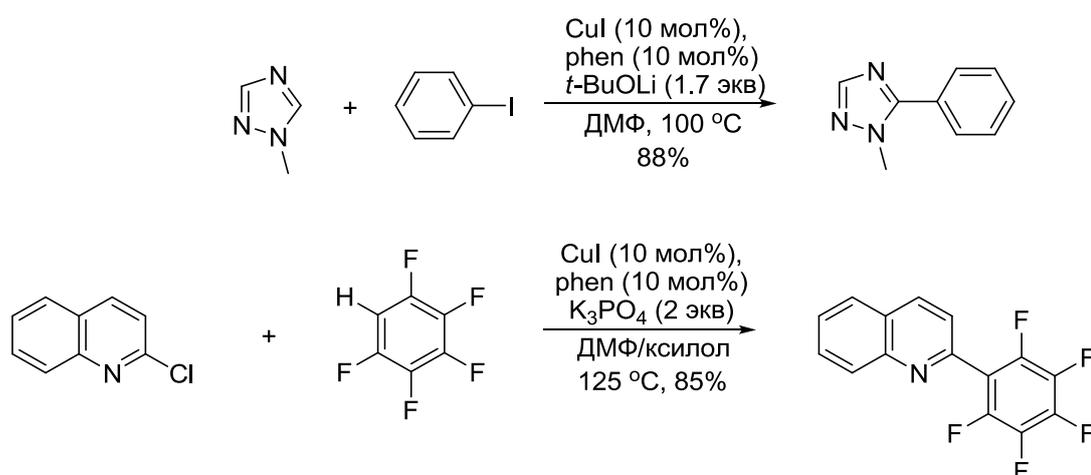
1.2.2. Образование связи арил-арил

Арилборные кислоты, находящие широкое применение в синтезе различных биарильных соединений путем сочетания с арилгалогенидами (Реакция Сузуки), нашли применение в синтезе симметричных биариллов. В работе [58] гомосочетание арилборных кислот проводилось в присутствии ацетата меди(II) (5 мол%) и phen (6 мол%) в изопропанол при комнатной температуре. Соответствующие биариллы были получены с различными выходами (19-92%) в зависимости от положения заместителей: присутствие *орто*-заместителей приводило к низким выходам. Изопропанол оказался лучшим растворителем среди других спиртов. Также было найдено, что биядерный комплекс с мостиковыми гидроксильными группами $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет наибольшую каталитическую активность, и использование 2-4 мол% данного катализатора позволяет провести трансформацию арилборных кислот в соответствующие биариллы с хорошими выходами. Вероятно, процесс проходит через бимолекулярное восстановительное элиминирование:

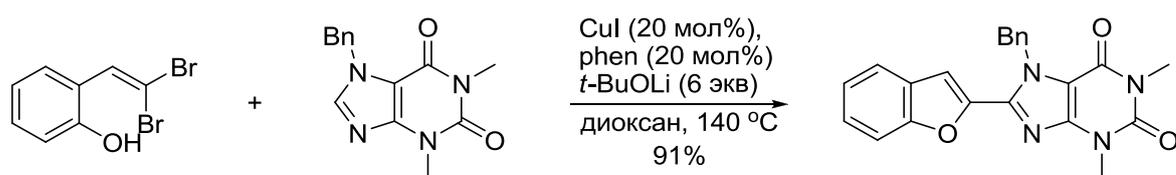


Daugulis с соавторами представили в серии работ интересный метод прямого арилирования ряда гетероароматических соединений и полифторбензолов, содержащих С-Н связи с pK_a ниже 35 с (гетеро)арилбромидами и йодидами, катализируемый каталитической системой йодид меди(I)/phen в ДМФ или *N*-метилпирролидон [59]. Выбор основания играл

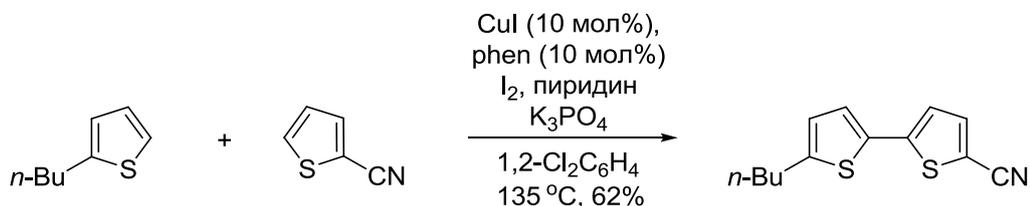
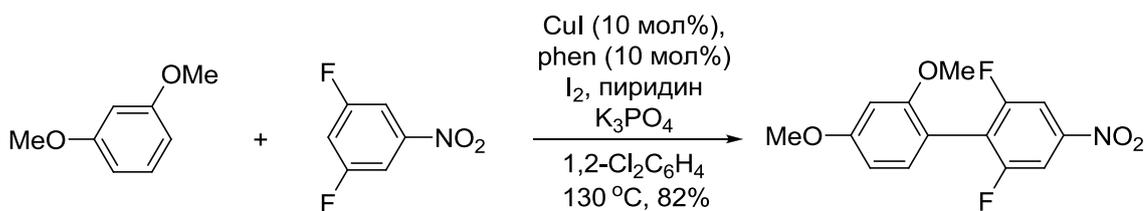
важную роль для успешного проведения реакции, так как использование *tert*-бутилата калия в сочетании с *para*-замещенными арилгалогенидами приводит к потере региоселективности в результате формирования бензиновых интермедиатов. Оказалось, что побочная реакция может быть остановлена путем использования *tert*-бутилата лития. Для менее активных соединений требуется более стерически затрудненное основание, 3-этил-3-пентоксид лития, так как оно уменьшает степень протекания прямого нуклеофильного замещения. Более слабое основание, такое как фосфат калия, может быть использовано для арилирования более кислых субстратов, таких как бензотиазол, пиридин N-оксид, пента-и тетрафторбензолы:



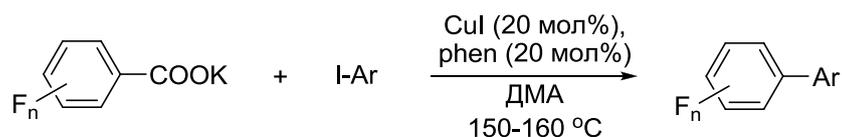
В работе [60] прямое сочетание производного кофеина, комбинированное с внутримолекулярным C-O сочетанием с 2-(2,2-дибромвинил)фенолом привело к успешному каскадному синтезу производного бензофурана с высоким выходом:



Каталитическое сочетание аренов с использованием йода в качестве дополнительного реагента представлено в работе [61]. Авторы успешно преодолели нежелательное гомосочетание, используя селективное йодирование одного из двух компонентов реакции с последующим сочетанием *in situ* образованного арильодида с другим компонентом. Медный катализатор в данном случае играет двойную роль, ускоряя и йодирование одного из аренов и реакцию сочетания:

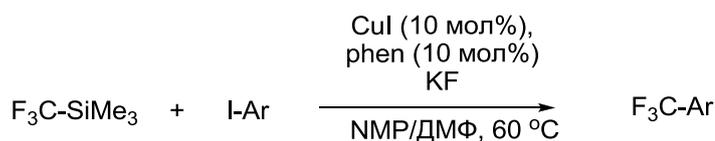


Также в присутствии CuI/phen арилгалогениды могут быть использованы в синтезе фторированных биариллов путем сочетания с полифторбензоатами. Помимо перфторбензоата, другие фторбензоаты могут быть введены в реакцию с образованием продуктов с высокими выходами, кроме монофтор- и 2,3,4-трифторбензоатов, которые приводят к низким выходам продуктов сочетания [52]:

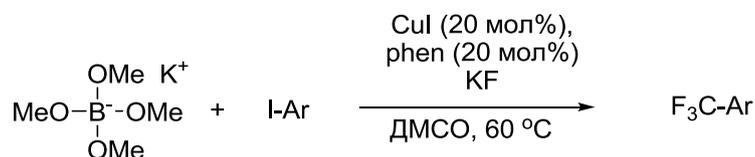


1.2.3. Образование связи $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{-C}$

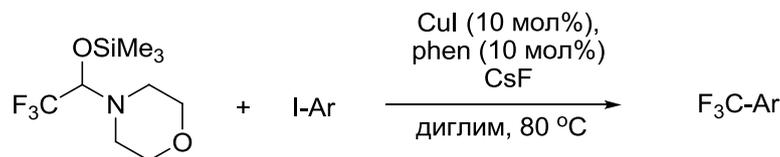
Одной из медь-катализируемых реакций, в которой важную роль сыграли фенантролиновые лиганды является реакция введения CF_3 -группы в молекулу органических соединений. Первый пример медь-катализируемого трифторметилирования арилйодидов был опубликован в 2009 г. Amii с сотр. продемонстрировали, что применение phen в качестве лиганда позволяет значительно увеличить скорость медь-катализируемой реакции трифторметилирования арилйодидов с использованием реагента Руперта-Пракаша в качестве источника трифторметильной группы. Использование каталитической системы CuI/phen (10 мол%) в присутствии двух эквивалентов фторида калия и CF_3SiEt_3 в смеси N-метилпирролидона и ДМФ (1:1) при 60 °C приводит к образованию продуктов с хорошими выходами, но, к сожалению, только в случае арилйодидов с электроноакцепторными заместителями [62]:



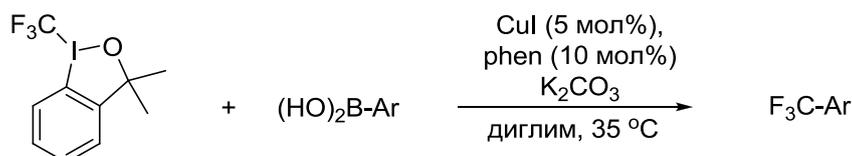
Главным недостатком представленного выше метода является термическая нестабильность исходного трифторметилтриэтилсилана. Для решения этой проблемы Goossen предложил использовать $\text{CF}_3\text{B}(\text{OMe})_3\text{K}$ в качестве трифторметилирующего агента. Данный реагент позволяет проводить конверсию арилыодидов в соответствующие бензотрифториды в относительно мягких условиях без применения основания в присутствии каталитических количеств йодида меди(I) и 1,10-фенантролина. Реакция применима для аренов как с электроноакцепторными, так и электронодонорными заместителями и не затрагивает многие функциональные группы [63]:



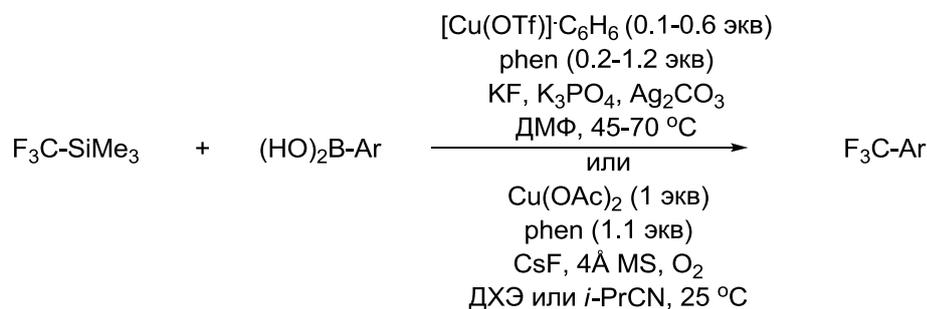
Также трифторметилтриалкилсиланы могут быть заменены устойчивым аминалем, легко получаемым из доступного полуацетала $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{OEt})$ и морфолина, что позволяет медленно генерировать трифтометильный анион в процессе реакции [64]:



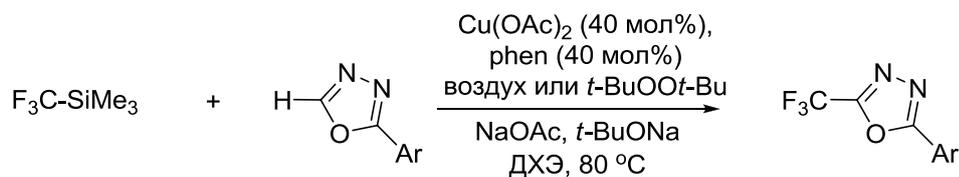
Комплементарный подход синтеза трифторметилзамещенных аренов был разработан при замене арилгалогенидов соответствующими арилборными кислотами. Реакция арилборных кислот с таким электрофильным трифторметилирующим реагентом, как реагент Togni, катализируемая системой CuI/phen в диглиме в мягких условиях приводит к образованию продуктов с высокими выходами [65]:



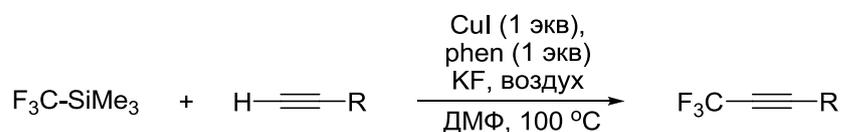
Арилборные кислоты могут быть введены в реакцию и с реагентом Руперта-Пракаша, CF_3SiMe_3 . Так, две схожие каталитические системы для проведения этого превращения были опубликованы в 2010 и 2011 гг [66, 67]:



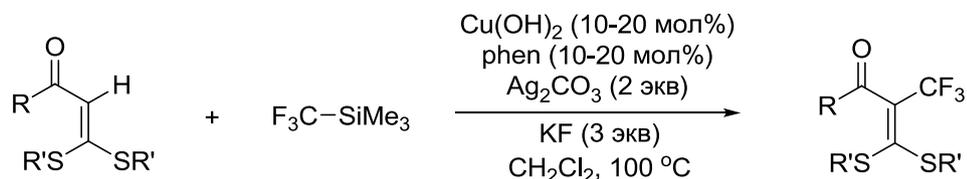
Помимо арилборных кислот, гетероарены, обладающие повышенной С-Н кислотностью могут быть легко трансформированы в соответствующие трифторпроизводные. Было показано, что гетероарены и активированные арены могут быть эффективно трифторметилированы через прямую С-Н активацию используя комбинацию солей меди(II) и реагента Руперта-Пракаша. Окислительное трифторметилирование 1,3,4-оксадиазолов осуществляется с использованием каталитических количеств ацетата меди(II) и phen в присутствии *трет*-бутилата натрия и ацетата натрия в качестве оснований и воздуха или ди-*трет*-бутилпероксида в качестве окислителей. Другие азолы, такие как бензоксазол, бензимидазол или бензотиазол так же как полифторарены также могут быть введены в реакцию с использованием ди-*трет*-бутил пероксида в качестве окислителя, в то время как индолы требуют использование гидроксида меди(II) в качестве катализатора и карбоната серебра в качестве окислителя в присутствии фторида калия [68]:



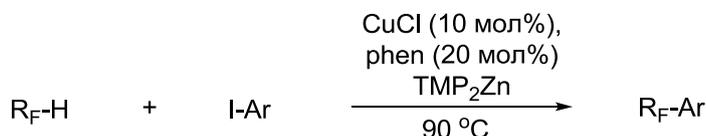
Кроме того, использование реагента Руперта-Пракаша позволяет провести трифторметилирование терминальных алкинов в присутствии стехиометрических количеств йодида меди(I), phen и фторида калия в ДМФ при 100 °C [69]:



Недавно Yu с сотр. предложили метод С-Н трифторметилирования замещенных алкенов в присутствии гидроксида меди(II) как катализатора и TMSCF_3 в качестве трифторметилирующего реагента. Циклические и ациклические субстраты, содержащие различные функциональные группы могут быть введены в реакцию. Для реакции предполагается радикальный механизм [70]:

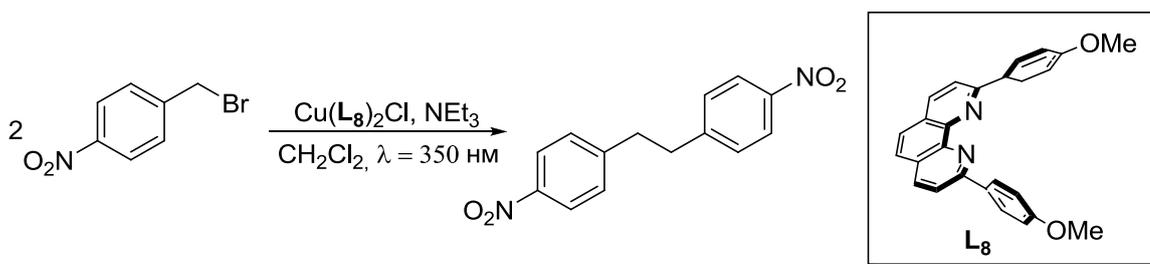


Эlegantный и эффективный медь-катализируемый процесс был предложен в 2011 г для перфторалкилирования арильодидов легко доступными 1*H*-перфторалканами [71]. При использовании TMP_2Zn генерируется промежуточный бис(перфторалкил)цинк интермедиат, чье последовательное переметаллирование с хлоридом меди(I) в присутствии phen формирует переходный хлорид перфторалкилмеди, который реагирует с арильодидом либо прямо, либо через нейтральный перфторалкильный комплекс, приводя к соответствующим перфторалкилированным аренам с высокими выходами, за исключением стерически затрудненных 2,6-дизамещенных аренов:

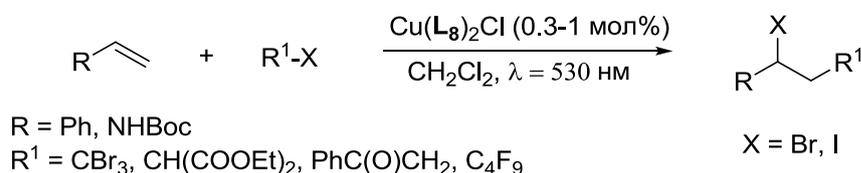


1.2.4. Фотоиндуцированные реакции образования связи С-С

Как известно, гомолептические комплексы меди(I) с фенантролиновыми лигандами, имеющими алкильные или арильные заместители в положениях 2 и 9, обладают люминесцентными свойствами, что открывает возможности их использования в качестве сенсibilizаторов в фотоиндуцированных химических реакциях. Действительно, такие комплексы могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, как впервые было показано в 1987 году группой Sauvage [72]. В этой работе использование комплекса состава $\text{Cu}(\text{L}_8)_2\text{Cl}$ позволило провести димеризацию *n*-нитробензилбромида в присутствии триэтиламина в качестве донора электронов при облучении светом $\lambda = 350$ нм:

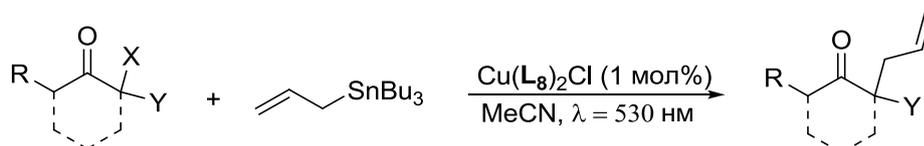


Reiser с сотр. предложили использовать данный комплекс в фотокаталитических реакциях как альтернативу широко использующимся сенсбилизаторам, таким как $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин) или ему подобным, основанным на иридии [73]. Было показано, что комплекс $\text{Cu}(\text{L}_8)_2\text{Cl}$ является эффективным фотокатализатором в реакции радикального присоединения активированных алкилгалогенидов к алкенам при облучении видимым светом или светом $\lambda = 530$ нм:



Интересно, что для протекания реакции необходимо всего лишь 0.3-1 мол% комплекса.

Кроме того, данный комплекс может быть использован в реакции аллилирования α -галогензамещенных кетонов трибутилаллилловом при облучении светом $\lambda = 530$ нм:

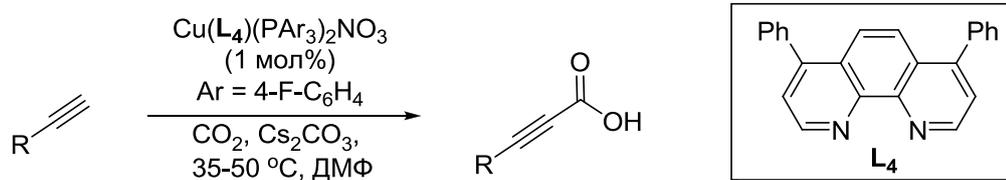


Эти многообещающие результаты дают надежду на то, что фотосенсибилизаторы на основе гомолептических комплексов меди могут быть использованы и в других фотоиндуцируемых реакциях, которые в настоящее время изучены на примере рутениевых и иридиевых комплексов, и что они смогут составить им конкуренцию:

1.2.5. Карбоксилирование

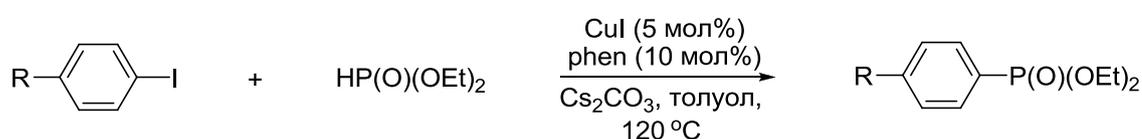
Lange с сотр. в работе [74] описали метод внедрения диоксида углерода по C-H связи алкинов с образованием пропиновых кислот. Наиболее эффективным катализатором данной реакции оказался смешанно-лигандный комплекс меди(I) с фенантролиновым лигандом L_4 состава $\text{Cu}(\text{L}_4)(\text{PAr}_3)_2\text{NO}_3$, где $\text{Ar} = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$. Использование данного катализатора в количестве 1 мол% в ДМФ при 35-50 °С в присутствии Cs_2CO_3 и CO_2 (1 атм) приводит к образованию как алкил, так и арилзамещенных пропиновых кислот с высокими выходами. Комплексы на основе

других фенантролиновых лигандов (phen, 4-хлоро-1,10-фенантролин) и фосфинов (PPh₃, JohnPhos) оказались менее эффективными:

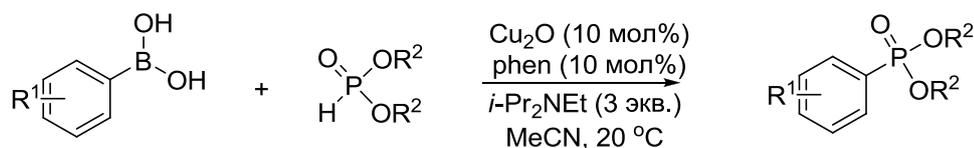


1.3. Образование связи С-Р

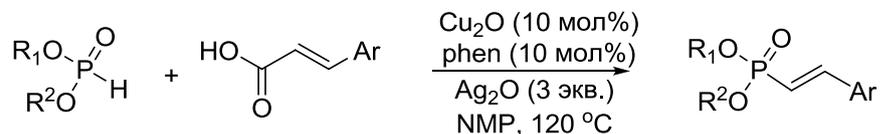
Практически все каталитические работы, связанные с арилированием фосфорсодержащих соединений требуют большого количества лиганда для успешного проведения реакции. Однако, Белецкая с сотр. в работе, посвященной медь-катализируемому сочетанию диэтилфосфита с арилйодидами, продемонстрировали, что в случае с phen количество лиганда может быть уменьшено, вплоть до 10 мол%. Интересно, что более высокие выходы получаются, когда карбонат цезия используется вместо карбоната калия как основание, за исключением реакции диэтилфосфита с *n*-ацетилйодбензолом. В этом случае, использование карбоната калия лучше, так как минимизирует образование α -гидроксифосфоната, как продукта реакции Абрамова [75]:



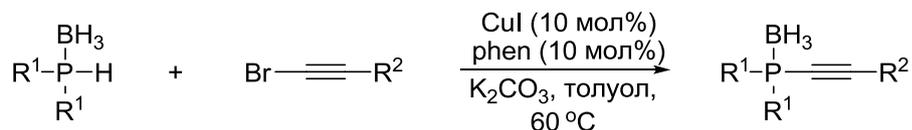
Недавно, оригинальный метод синтеза арилфосфонатов был предложен Zhao с сотр. По сравнению с большинством работ, посвященных синтезу арилфосфонатов, где используются арилгалогениды (реакция Хирао), в этой работе описано сочетание арилборных кислот с диэтилфосфитом. Оптимальной каталитической системой оказалась комбинация оксида меди (I) и phen. Условия реакции очень мягкие (комнатная температура, воздух, ацетонитрил, 24 ч), реакция не затрагивает широкий ряд функциональных групп и арилборные кислоты, как с электроноакцепторными, так и с электронодонорными заместителями подходят для этого превращения [76]:



Yang с сотр. показали, что коричные кислоты могут участвовать в образовании связи С-Р путем сочетания с дифенилфосфиноксидом, диизопропилфосфитом и этилфенилфосфинатом. Хотя данная реакция открывает интересный путь к винилпроизводным фосфонатов, область ее применимости ограничивается только коричневыми кислотами [77]:



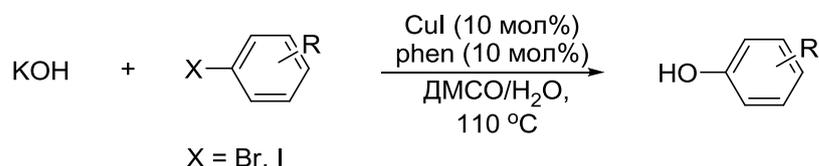
Алкинилбромиды также могут быть использованы для синтеза фосфорных соединений. Синтез алкинилфосфинов обычно осложняется их слабой устойчивостью к окислению. Повысить устойчивость продуктов помогает использование аддуктов фосфинов с бораном. Сочетание таких аддуктов с алкинилбромидами легко протекает в присутствии каталитической системы йодид меди(I)/phen в толуоле при 60 °С [78]:



1.4. Образование связи С-О

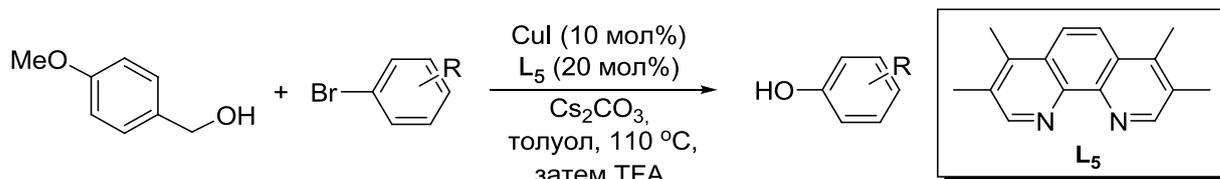
1.4.1. Синтез фенолов

В 2009 г. You сотр. опубликовали эффективный, общий метод прямого гидроксирования арилгалогенидов. Метод включает использование гидроксидов щелочных металлов (калия) в присутствии 10 мол% CuI и 20 мол% phen в смеси вода/ДМСО при 110-130 °С и приводит к образованию фенолов из арилгалогенидов с высокими выходами. В реакцию могут быть введены арилыодиды как с электроноакцепторными, так и с электронодонорными заместителями и арилбромиды с электроноакцепторными заместителями [79]:



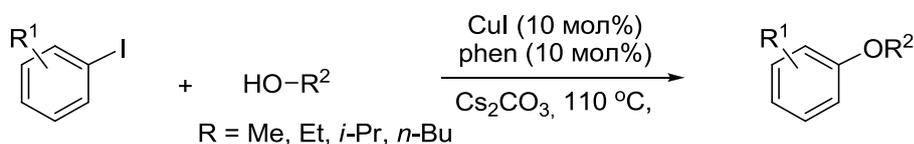
Тао с сотр. разработали альтернативный подход для синтеза фенолов, используя другой источник кислорода, а именно 4-метоксибензиловый спирт (фенол образуется после снятия 4-метоксибензильной группы продукта кросс-сочетания трифторуксусной кислотой). Данный метод позволяет избежать образования обладающего высокой нуклеофильностью феноксид-аниона. Однако, несмотря на эффективность этой реакции протекающей в присутствии

каталитического количества CuI (5-10%), большая потеря молекулярной массы (120 г/моль для каждого фенола) ограничивает интерес к ней [80].

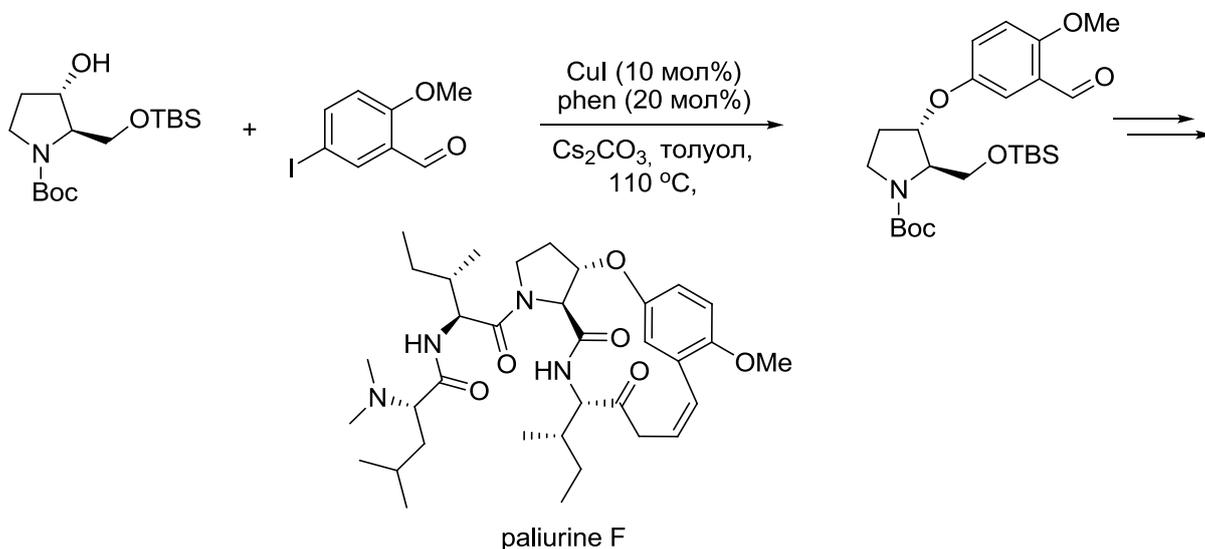


1.4.2. Реакция арилгалогенидов с алифатическими спиртами

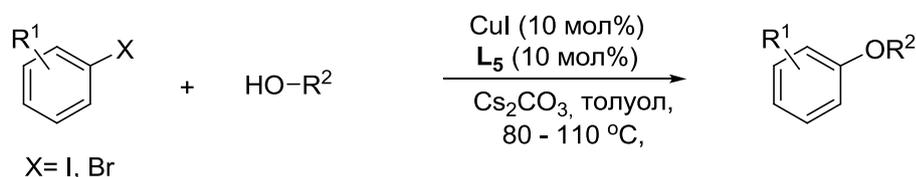
В 2002 г. Buchwald с сотр. сообщили об открытии каталитической системы для проведения реакции арилгалогенидов с алифатическими спиртами [81]. Ключевой параметр предложенного метода – использование карбоната цезия в качестве основания вместо традиционно используемых более сильных оснований типа алкоксидов. В присутствии CuI (10 мол%) и phen (20 мол%) и карбоната цезия реакция различных спиртов, используемых также в качестве растворителя, с арилйодидами приводит к получению соответствующих эфиров с высокими выходами. В некоторых случаях, в частности в случае труднодоступных спиртов, количество спирта может быть уменьшено при использовании в качестве растворителя толуола.



Практичность данной реакции была продемонстрирована на примере сочетания функционализованного циклического спирта с арилйодидом с образованием эфира группой Evans в первом полном синтезе алкалоида paliurine F [82]:

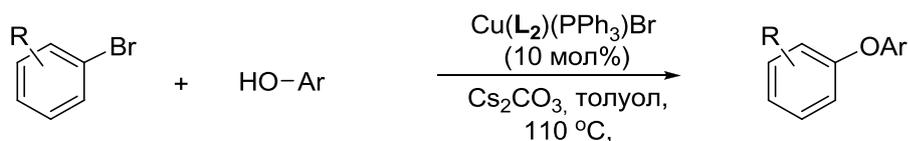


Другой фенантролиновый лиганд L_5 также был применен в арилировании алифатических спиртов. Buchwald с сотр. использовали CuI (5 мол%), лиганд L_5 (10 мол%), карбонат цезия в толуоле при 80-110 °С. При использовании этих улучшенных условий нет необходимости в наличии большого избытка спирта в реакционной среде, и этот метод на данный момент является лучшим [83]:



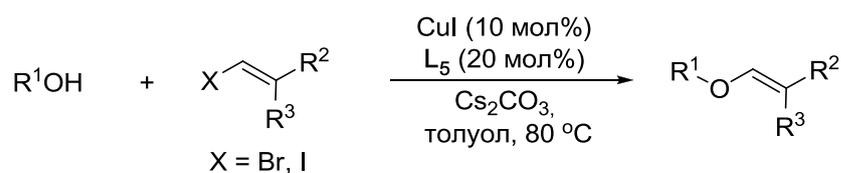
1.4.3. Реакция арилгалогенидов с фенолами

Venkataraman с сотр. сообщили в 2001 г. о методе арилирования фенолов арилбромидами в присутствии смешанно-лигандного комплекса меди(I) $\text{Cu}(L_2)(\text{PPh}_3)\text{Br}$ в толуоле при 110 °С. Важно отметить, что при присутствии в молекуле фенола электроноакцепторных заместителей (*n*-CN, *o*-COOMe), образование продуктов не наблюдается [23]:



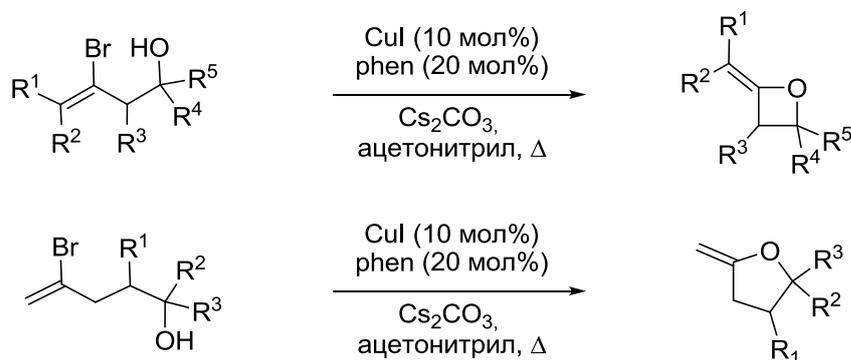
1.4.4. Синтез виниловых эфиров

В работе [84] было показано, что использование фенантролинового лиганда L_5 позволяет успешно проводить реакцию алифатических спиртов с винилйодидами. Ключевой фактор данной реакции – использование карбоната цезия в качестве основания. Продукты сочетания образуются с выходами 67-76%. Время реакции значительно различается для разных спиртов и уменьшается в следующем ряду алифатические > аллильные \approx пропаргильные > бензиловые. Хотя реакция является стереоспецифичной, главное ограничение состоит в том, что *Z*-винилйодиды разрушаются в условиях реакции, возможно, вследствие β -элиминирования:

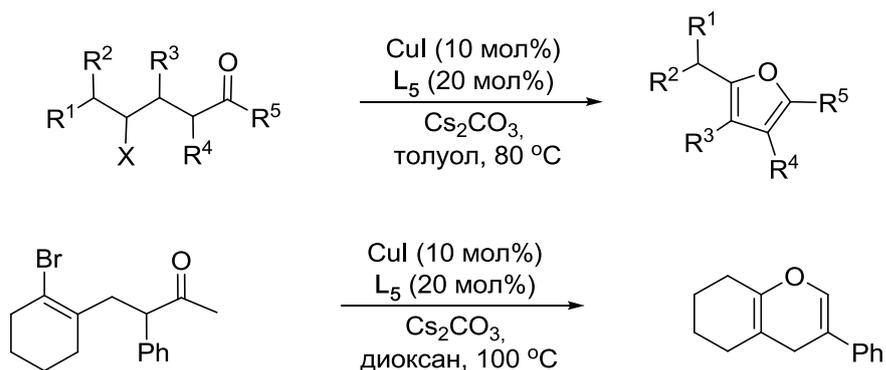


Внутримолекулярное винилирование спиртов было детально изучено Li с сотр [85]. Они продемонстрировали, что использование каталитической системы CuI/phen (10/20 мол%) в

ацетонитриле при кипячении позволяет получать 4-, 5- и 6-членные циклические эфиры енолов с выходами 46-98%:

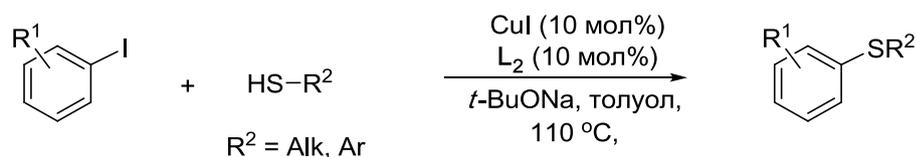


Кроме того, внутримолекулярная циклизация с образованием связи С-О может происходить и с использованием енолизуемых кетонов в присутствии CuI (10-20 мол%) и 3,4,7,8-тетраметилфенантролина (**L**₅) в диоксане при кипячении с образованием замещенных фуранов (выходы 55-99%) или пирана с выходом 94% [86]:



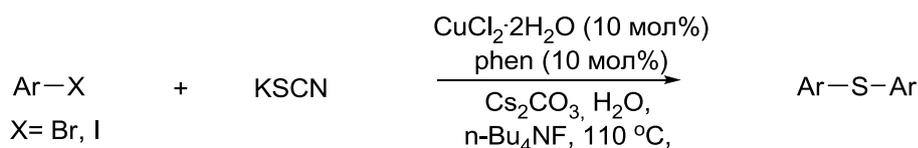
1.5. Образование связи С-S

Первое исследование медь-катализируемого кросс-сочетания арилйодидов с алкилтиолами было проведено группой Venkataraman в 2002 г [87]. Использование в качестве предкатализатора смеси CuI (10 мол%) и фенантролина **L**₂ (неокупроина) в присутствии сильного основания *трет*-бутилата натрия в толуоле при кипячении позволило им получить различные алкиларилсульфиды с высокими выходами. Введение в реакцию арилйодидов с орто-заместителями также приводит к получению продуктов кросс-сочетания с высокими выходами. Условия проведения реакции арилалкилсульфидов также подходят для синтеза диарилсульфидов. В этих условиях диарилсульфиды также образуются с высокими выходами:

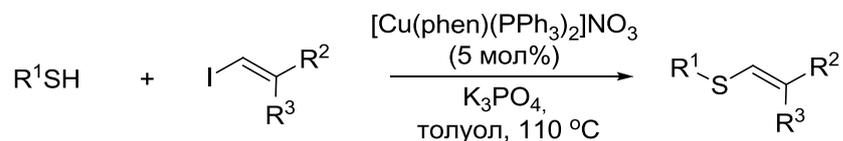


Реакция может быть проведена и в присутствии phen как лиганда. В этом случае наибольшие выходы алкиларилсульфидов достигаются в присутствии Cu_2O и карбоната цезия в ДМСО при $80\text{ }^\circ\text{C}$ [88].

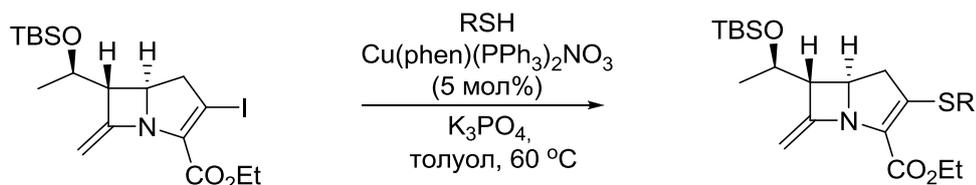
Недавно, Zhou с сотр. нашли основанную на меди каталитическую систему для синтеза симметричных и несимметричных диарилсульфидов, используя тиоцианат калия в качестве источника серы. Метод основан на применении хлорида меди(II) (10 мол%) и phen (10 мол%). Реакция проводилась в воде в присутствии межфазного переносчика фторида тетрабутиламмония. Симметричные диарилсульфиды были получены с хорошими выходами из арилйодидов и арилбромидов, содержащих оба типа заместителей. В случае получения несимметричных диарилсульфидов, в реакции использовались два разных арилгалогенида [89]:



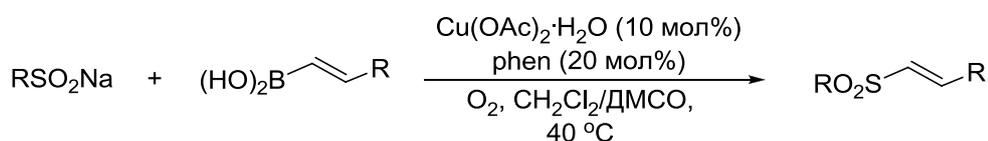
В 2004 г. группа Venkataraman опубликовали метод синтеза винил сульфидов используя медь-катализируемое кросс-сочетание винилгалогенидов с тиолами в присутствии коммерчески доступного комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ [90]. Причина, по которой авторы использовали данный комплекс, - его высокая растворимость в органических растворителях, что, по-видимому, увеличивает скорость реакции. Используя всего лишь 5 мол% комплекса авторам удалось ввести в реакцию серию разнообразных, в том числе стерически затрудненных, алкилтиолов, тиофенолов и гетероароматических тиолов с образованием соответствующих продуктов с высокими выходами:



Данные условия были успешно применены и в синтезе производных сагбаренем в работе [91]:

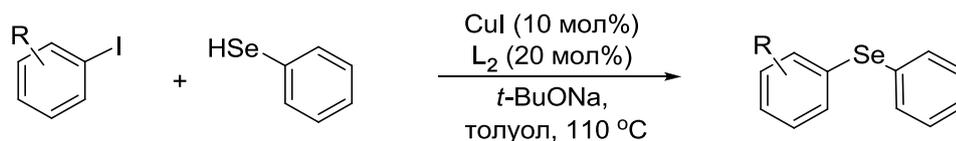


В работе [92] показано, что сульфиды натрия являются удобными реагентами в синтезе винилсульфонов (соединений, представляющих значительный интерес для медицинской химии) из винилборных кислот. Реакция эффективно протекает в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 мол%) и phen (20 мол%) в атмосфере кислорода в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMCO}$ с образованием продуктов с выходами 47-68%:

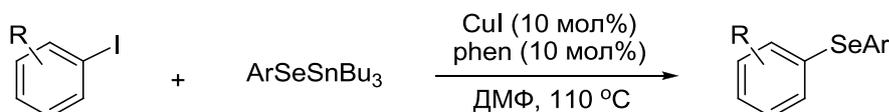


1.6. Образование связи C-Se

Синтез диарилселенидов был разработан в 2003 г. независимо друг от друга группами Venkataraman [93] и Белецкой [94]. Venkataraman с сотр. использовали в качестве источника селена фенилселенол. Реакция проводилась в присутствии CuI (10 мол%), неocupроина L_2 (10 мол%) и *трет*-бутилата натрия в толуоле при кипячении. Различные фениларилселениды были получены с выходами 60-90%:



Белецкая с сотр. успешно провели синтез несимметричных диарилселенидов с использованием различных арилселенидов трибутилолова Bu_3SnSeAr . В данном случае реакция арилгалогенидов Bu_3SnSeAr протекает с наилучшими выходами в ДМФ при 110 °C в присутствии 10 мол% комплекса $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ или системы CuI/phen . Стоит отметить, что в реакцию могут быть введены помимо арилйодидов и арилбромиды:



В заключение можно отметить, что, несмотря на то, что фенантролиновые лиганды широко применяются в гомогенном катализе, их число остается небольшим, но даже по

небольшому числу вышеупомянутых примеров, можно заключить, что введение заместителей в фенантролиновое кольцо может значительно повлиять на их эффективность в реакциях кросс-сочетания, катализируемых медью. Таким образом, задача получения новых фенантролиновых производных не теряет актуальности и в настоящее время.

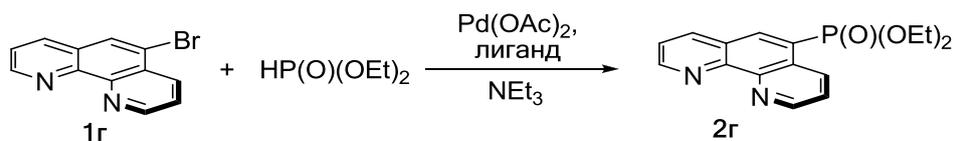
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Синтез фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов

Палладий-катализируемая реакция арил- и винил-галогенидов с диалкилфосфитами, открытая Хирао, в настоящее время широко используется в синтезе различных арил-, винил- или гетарилфосфонатов [95-100] и представляет собой удобный метод для введения диалкоксифосфорильной группы в лиганды для ионов металлов [101, 102], органические “строительные блоки” в химии материалов [103-106], биоактивные соединения такие как аналоги пептидов [107], порфирины [108], нуклеозиды [109-111]. Благодаря широкому спектру использования было разработано довольно много экспериментальных условий проведения реакции. Показано, что выход продукта часто зависит от выбора предкатализатора, природы лиганда и основания, растворителя и температуры проведения реакции [107, 109, 112-115]. Таким образом, подбор экспериментальных условий фосфонилирования представляет довольно трудную задачу. В некоторых случаях для успешного проведения реакции необходимо применение солей металлов диэтилфосфита [97, 116], добавок ацетата калия [117], использование бифазных систем [118] или микроволнового излучения [110, 111].

В контексте нашей работы по синтезу органо-неорганических материалов, нам было необходимо синтезировать диэтоксифосфорилзамещенные 1,10-фенантролины. Эти соединения представляют значительный интерес для разработки новых материалов, обладающих перспективными фотофизическими и каталитическими свойствами [119-123]. Оказалось, что получение диэтоксифосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов не описано в литературе, кроме того, введение диэтоксифосфорильной группы в фенантролин, используя палладий-катализируемую реакцию соответствующих бромидов с диэтилфосфитом может оказаться непростым, на что указывают литературные данные о палладий-катализируемом фосфонилировании производных 2,2'-бипиридина [114, 124]. Действительно, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин являются хелатными лигандами и конкурируют с третичными фосфинами за место в координационной сфере палладия, что может делать каталитическую реакцию неэффективной. В итоге наша первая задача состояла в поиске условий для проведения палладий-катализируемой реакции получения (1,10-фенантролинил)фосфонатов из соответствующих галогенидов фенантролинового ряда, которые легко доступны по литературным методикам.

В качестве модельной реакции мы выбрали реакцию 5-бром-1,10-фенантролина (**1г**) с диэтилфосфитом (Таблица 1).

Таблица 1. Оптимизация условий фосфонирования бромида **1г**^а.

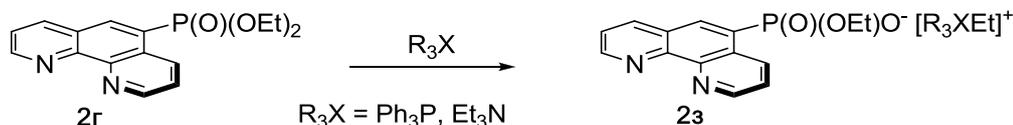
№ опыта	Pd(OAc) ₂ , моль%	Лиганд (моль%)	Время, ч	Выход ^б , %
1	25	Ph ₃ P (75)	20	-
2	50	Ph ₃ P (150)	20	12
3	10	Ph ₃ P (1000)	20	46 ^г
4	5	dppf (10)	20	80
5	10	dppf (20)	8	79

^аУсловия реакции: бромид (1 экв), HP(O)(OEt)₂ (1.2 экв), NEt₃ (1.2 экв), толуол, 110 °С в атмосфере аргона.

^бПрепаративный выход. За ходом реакции следили методом ЯМР ¹H. В опытах 2-5 наблюдалась полная конверсия **1г**. Для опыта 1, отношение **2г**:**1г** = 1:4.

^гАммонийная соль **2з** выделена в качестве основного побочного продукта (23%).

При использовании каталитической системы Pd(OAc)₂/Ph₃P и триэтиламина в качестве основания в толуоле при кипячении выход продукта оказался низким, и увеличение количества катализатора не улучшило выход целевого продукта (оп. 1, 2). В соответствии с литературными данными для реакции 4,4'-дибром-2,2'-бипиридина с диэтилфосфитом [124], увеличение количества лиганда до 10 эквивалентов (отношение Ph₃P/Pd(OAc)₂ = 100:1) позволило получить продукт **2г** с выходом 46% (оп. 3). В этих условиях наблюдалась полная конверсия исходного бромида **1г**, однако в реакционной смеси по данным спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P наблюдалось образование трех побочных продуктов, среди которых преобладала соль триэтиламония **2з** (Схема 1).

**Схема 1.** Реакция деалкилирования **2г**.

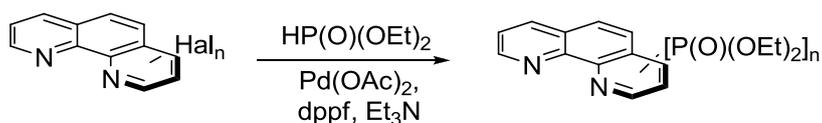
Данное соединение, образующееся при деалкилировании диэтилового эфира фосфоната **2г** триэтиламином или трифенилфосфином, выделили с выходом 23 % методом колоночной хроматографии [125, 126]. Важно отметить, что количество этого побочного продукта увеличивается в присутствии большого избытка трифенилфосфина. Вероятно, образование продукта деалкилирования происходит вследствие реакции трифенилфосфина с фосфонатом **2г** в этих условиях, так как трифенилфосфин имеет большую нуклеофильность [127], чем

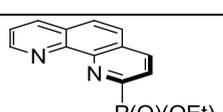
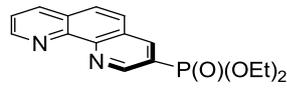
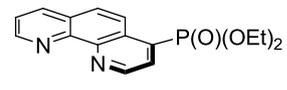
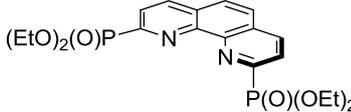
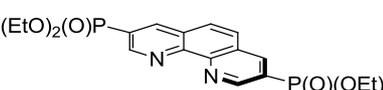
триэтиламин. Однако выделенный побочный продукт является триэтиламмониевой солью. Возможно, это является следствием ионного обмена с бромидом триэтиламмония, образующегося в процессе реакции.

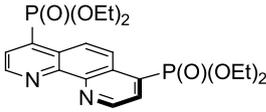
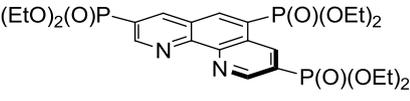
Для дальнейшей оптимизации реакции мы использовали бидентантные лиганды, которые координируют ион палладия намного лучше трифенилфосфина. Реакция успешно протекала в присутствии ацетата палладия и 1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроцена. Однако даже в этих условиях, для полной конверсии бромида **1г** необходима довольно большая загрузка предкатализатора Pd(OAc)₂/dppf. При использовании 5/10 моль% Pd(OAc)₂/dppf, реакция заканчивается только через 20 ч и препаративный выход фосфоната **2г** составляет 80% (оп. 4). Использование 10/20 моль% Pd(OAc)₂/dppf позволяет уменьшить время реакции до 8 ч без заметного влияния на выход продукта (оп. 5).

Эти оптимизированные условия проведения реакции были использованы для фосфонирования изомерных галогенфенантролинов **1а-1в**. (Таблица 2).

Таблица 2. Pd-катализируемая реакция изомерных моно- и дигало-1,10-фенантролинов с диэтилфосфитом^а.



№ опыта	Галогенид	Pd(OAc) ₂ /dppf, мол%	Время, ч	Продукт	Выход, %
1	1а Hal = Cl	10/20	20	 2а	71
2	1б Hal = Br	5/10	5	 2б	81
3	1в Hal = Br	10/20 10/20	20 12	 2в	30 52 ^б
4	1д Hal = Cl	10/20	3	 2д	80
5	1е Hal = Br	10/20	5	 2е	70

6	1ж	10/20	20		71
	Hal = Br				
7	1и	20/40	20		56
	Hal = Br				

^a Условия реакции: бромид (1 экв), HP(O)(OEt)_2 (1.2-3.6 экв), NEt_3 (1.2-3.6 экв), толуол, 110 °C в атмосфере аргона.

^b Реакция проводилась в диоксане.

3-Бром-1,10-фенантролин **1б** оказался наиболее активным соединением, и его полная конверсия наблюдалась после 5 ч даже в присутствии 5/10 моль% предкатализатора $\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$. Диэтил 1,10-фенантролинилфосфонат **2б** был выделен методом колоночной хроматографии с выходом 81 %. Для проведения реакции с менее активными бромидом **1в** и хлоридом **1а** для достижения полной конверсии исходного галогенида требовалось 10/20 моль% $\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$ и 20 ч. Целевой фосфонат **2а** был выделен с выходом 71% (Таблица 2, оп. 1). Реакция бромида **1в** оказалась более сложной. Селективность и выход продукта в реакции с **1в** оказались ниже, чем для **1а** и **1б** (Таблица 2, оп. 3). Выход продукта удалось увеличить при использовании диоксана в качестве растворителя (Таблица 2, оп. 3), однако, даже в этих условиях селективность осталась довольно низкой и только около половины исходного фенантролина превращалось в целевой продукт.

Интересно, что реакции изомерных симметричных дигалоген-1,10-фенантролинов **1д-1ж** с диэтилфосфитом в присутствии $\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$ протекают в некоторых случаях быстрее, чем монозамещенных фенантролинов **1а-1в**. Например, активность бромида **1б** сопоставима с активностью дибромида **1е** (Таблица 2, оп. 5), но хлорид **1а** реагирует намного медленнее, чем дихлорид **1д** (Таблица 2, оп. 4) и 4,7-дибромо-1,10-фенантролин **1ж** намного активней и селективней, чем бромид **1в** (Таблица 2, оп. 6)). При этом ни в одном случае не наблюдалось образования промежуточных монофосфорилированных соединений. По-видимому, первая стадия фосфонирования ускоряется благодаря высокой концентрации диэтилфосфита, а вторая - благодаря более высокой реакционной способности монофосфорилированных фенантролинов, содержащих электроноакцепторный заместитель в молекуле.

Также стоит отметить, что в реакцию может быть введен и тризамещенный галогенфенантролин, а именно 3,5,8-трибром-1,10-фенантролин **1и**. В этом случае при реакции трибромида **1и** с диэтилфосфитом в присутствии 20/40 мол% предкатализатора $\text{Pd(OAc)}_2/\text{dppf}$

при кипячении в толуоле полная конверсия наблюдалась после 20 ч. Трифосфорилированный продукт **2и** был выделен методом колоночной хроматографии с выходом 56% (оп. 7).

Недавно было показано, что добавки ацетата калия ускоряют реакцию фосфонирования арилгалогенидов, проводимую в ТГФ в присутствии предкатализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ и триэтиламина в качестве основания [117]. Мы протестировали эти условия для фосфонирования галоген-1,10-фенантролинов. Реакцию 3-бром-, 5-бром- и 4,7-дибром-1,10-фенантролинов **1б**, **1г** и **1ж** с диэтилфосфитом в присутствии 10/20 моль% $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}$ и триэтиламина в ТГФ проводили без и с добавлением ацетата калия. К сожалению, все изученные реакции протекали медленней по сравнению с аналогичными реакциями, проводимыми в толуоле. Например, добавление ацетата калия ускоряет реакцию 3-бром-1,10-фенантролина **1б**, но она все еще протекает медленнее и выход продукта оказывается ниже, чем при проведении реакции в толуоле.

В итоге мы разработали палладий-катализируемую реакцию кросс-сочетания соответствующих галогенидов с диэтилфосфитом и получили серию моно- и дифосфорилированных 1,10-фенантролинов.

Помимо вышеописанных 1,10-фенантролинилфосфонатов **2а-2и** нами была синтезирована и охарактеризована серия фенантролинов, содержащих фосфорильные группы, связанные с фенантролиновым фрагментом через фениленовые или бифениленовые спейсеры **2к**, **2л** и **2м** (Схема 2). Данный ряд соединений был также интересен нам для получения на их основе органо-неорганических материалов. Эти соединения были получены из галогензамещенных фенантролинов **1а** и **1е**, которые использовались в синтезе фосфорилзамещенных фенантролинов **2а** и **2е** по реакции Хирао. Реакция 3,8-дибромфенантролина **1е** с пинаколиновыми эфирами арилборных кислот, содержащими диэтоксифосфорильную группу, проводимая в присутствии 10 мол% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 30 мол% PPh_3 и карбоната цезия в диоксане при кипячении, позволила получить фосфонаты **2к** и **2л** с выходами 52% и 76% за 40 и 24 ч, соответственно (Схема 2). Невысокий выход в случае фосфоната **2к**, возможно, связан с его частичным dealкилированием в процессе реакции.

Фосфонат **2м** был получен также по реакции Сузуки-Мияура из хлорида **1м**. Реакция этого соединения с пинаколиновым эфиром *n*-(диэтоксифосфорил)фенилборной кислоты в присутствии 5 мол% $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ и Cs_2CO_3 при кипячении в диоксане в течение 3 ч привела к образованию **2м** с выходом 74%. Хлорид **1м** был получен из 2-хлор-1,10-фенантролина **1а**, путем реакции с *n*-литийанизолом, с последующим гидролизом и реароматизацией оксидом марганца(IV) по описанному в литературе методу [128].

Состав и структура фосфонатов **2к-2м** была подтверждена методами элементного анализа, ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК-спектроскопии.

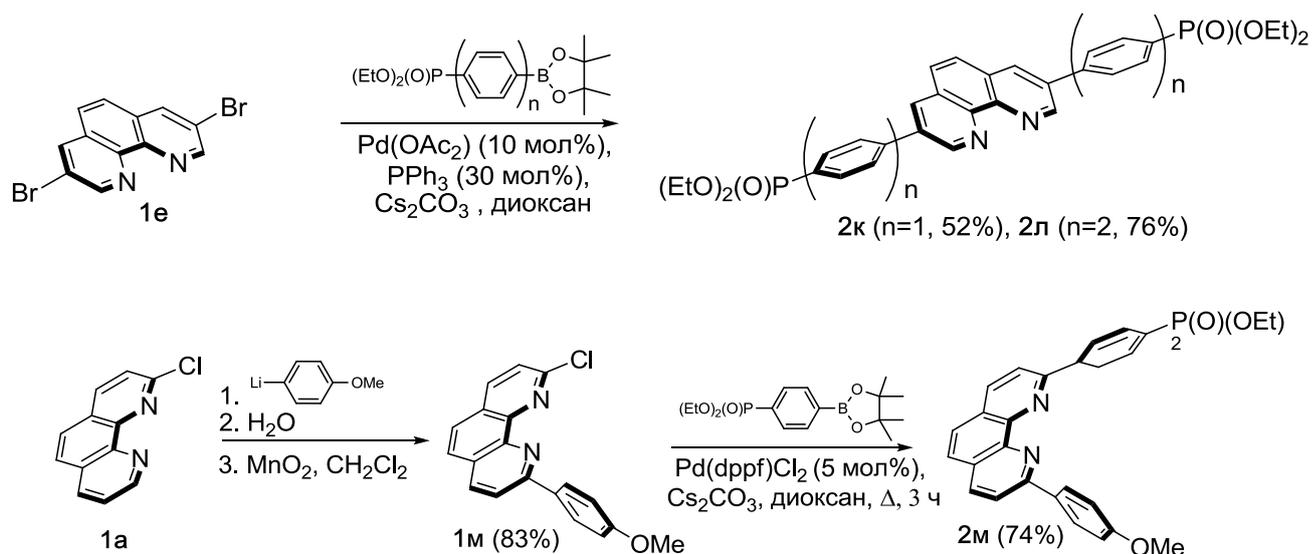


Схема 2. Синтез *n*-(диэтоксифосфорил)арил-1,10-фенантролинов.

2.2. Комплексы переходных металлов с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами

Комплексы 1,10-фенантролина с переходными металлами широко исследуются в фотофизике и фотохимии [129-134], электрохимии [135-137], биохимии [138-140], супрамолекулярной химии и химии материалов [20, 141-148]. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью их использования для преобразования солнечной энергии, сайт-селективного расщепления ДНК и применения в металлокомплексном катализе. Однако, использование фенантролиновых лигандов в координационной химии ограничено трудностями функционализации фенантролинового остова. Полученная нами серия фосфорилзамещенных производных является по сути первой, в которой удалось систематически проварьировать положение и количество функциональных групп в фенантролиновом кольце. Эти соединения представляют несомненный интерес для получения супрамолекулярных фотоактивных материалов и катализаторов, работающих в водных и органических средах. Кроме того, они интересны для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов, так как фосфонаты могут быть легко включены в неорганическую матрицу или иммобилизованы на неорганическую оксидную подложку [120-123, 149].

В этой работе мы начали изучение координационных свойств новых лигандов и получили их комплексы с ионами Cu(I), Cu(II), Pd(II) и Ru(II), то есть металлами, наиболее интересными с точки зрения использования в катализе.

2.2.1. Комплексы меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами

2.2.1.1. Синтез и характеристика комплексов Cu(I)

Координационная способность 1,10-фенантролинов **2а-е** практически не зависит от присутствия в молекуле электроноакцепторных диэтоксифосфорильных заместителей (их числа и положения) и весьма похожа на незамещенный 1,10-фенантролин, для всех соединений, кроме стерически затрудненного 2,9-бисфосфоната **2д**.

Реакция изомерных фосфонатов **2а-2г** и **2е** с $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ в хлороформе приводит к комплексам состава $\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ ($\text{L} = \mathbf{2а-2г}, \mathbf{2е}$) с выходами 63-82%, сопоставимыми с выходом в реакции с 1,10-фенантролином **1н** (Схема 3). Однако стерически затрудненный бисфосфонат **2д** не реагирует в этих условиях.

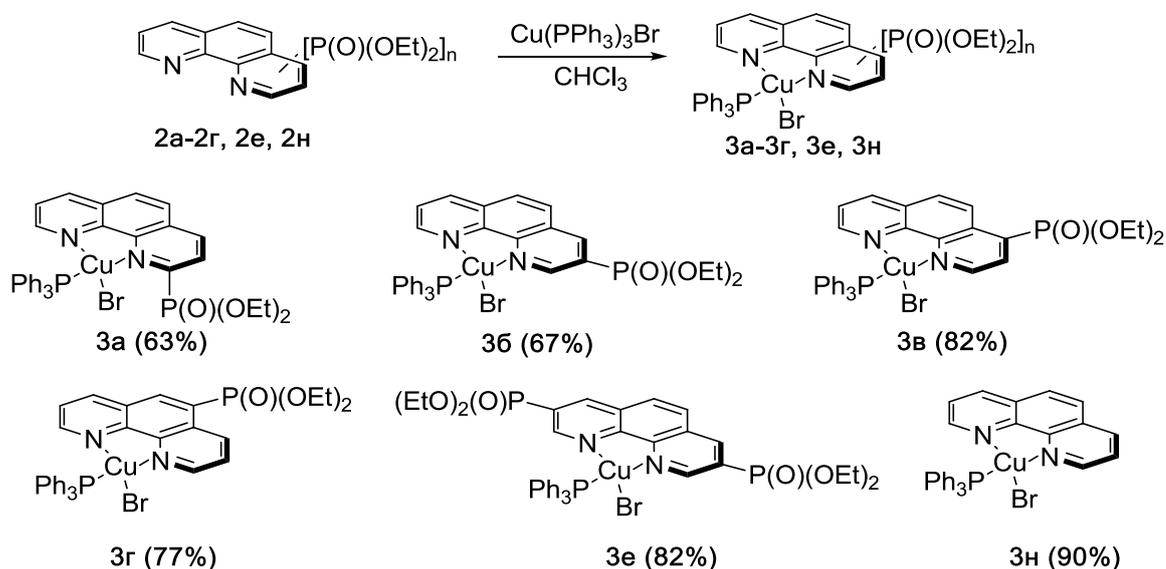


Схема 3. Синтез смешанно-лигандных Cu(I) комплексов **3а-3г**, **3е** и **3н**.

Комплексы **3а**, **3в**, **3г**, **3е** и **3н** стабильны на воздухе в твердом состоянии и в различных органических растворителях. Однако медленное окисление комплекса **3б** наблюдалось при попытке вырастить кристаллы для рентгеноструктурного анализа из раствора хлороформ-метанол.

Первоначально, комплексы **3а-3г** и **3е** были охарактеризованы методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Наблюдающиеся в спектрах этих соединений сигналы соответствуют предполагаемому составу комплексов $\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$. Предварительная информация о строении комплексов была получена из данных ИК-спектроскопии. Колебания двойной связи $\text{P}=\text{O}$ ($\nu = 1240\text{-}1270 \text{ см}^{-1}$) в арилфосфонатах чувствительны к окружению и смещение полосы на $30\text{-}80 \text{ см}^{-1}$ обычно происходит при образовании атомом кислорода водородных связей или при координации его ионом металла [150]. В ИК-спектрах всех соединений наблюдалась только

одна полоса колебаний $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1239\text{-}1269 \text{ см}^{-1}$, что указывало на то, что $\text{P}=\text{O}$ группа не координируется с ионом меди.

Гомолептические комплексы $\text{Cu}(\mathbf{2a}\text{-}\mathbf{2в})_2\text{PF}_6$ ($\mathbf{4a}\text{-}\mathbf{4в}$) легко получают при взаимодействии $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ с монозамещенными фосфонатами $\mathbf{2a}\text{-}\mathbf{2в}$ в дихлорметане (Схема 4). В этой реакции стерические затруднения $\mathbf{2a}$ не оказывают значительного влияния на выход комплекса $\mathbf{4a}$. Более того, стерически нагруженные лиганды $\mathbf{2д}$ и $\mathbf{2м}$ также легко образуют соответствующие комплексы $\text{Cu}(\mathbf{2д})_2\text{PF}_6$ и $\text{Cu}(\mathbf{2м})_2\text{PF}_6$ $\mathbf{4д}$ и $\mathbf{4м}$ с выходом 87 и 80%, соответственно.

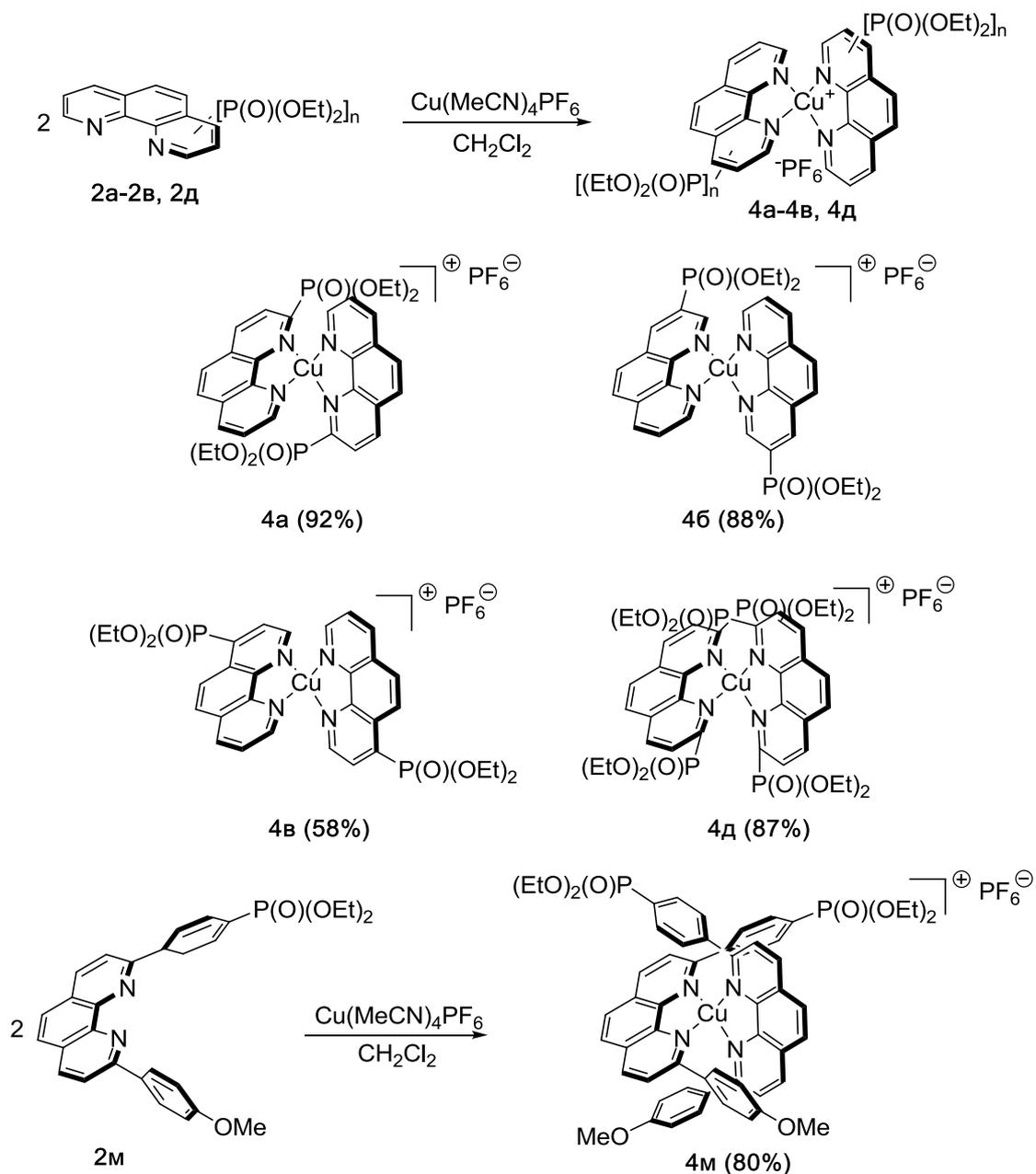


Схема 4. Синтез гомолептических $\text{Cu}(\text{I})$ комплексов $\mathbf{4a}\text{-}\mathbf{4в}$, $\mathbf{4д}$ и $\mathbf{4м}$.

Полученные комплексы стабильны на воздухе в твердом состоянии и в растворе в дихлорметане или метаноле, но медленно разлагаются в хлороформе. Спектры МАЛДИ подтверждают, что комплексы **4а-4м** имеют соотношение металл-лиганд 1:2.

Комплексы **4а-4в**, **4д** и **4м** были также охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Спектральные данные (положение полосы Р=О при 1239-1269 см^{-1}) позволяют предположить, что лиганды координируются с ионом меди только через атомы азота и что фосфорильные группы не участвуют в координации.

Спектры поглощения комплексов **3а-3г**, **3е**, **4а-4в** и **4д** в УФ и видимой области типичны и схожи с описанными в литературе для аналогичных координационных соединений с фенантролиновыми лигандами. В них наблюдаются интенсивные полосы поглощения π - π^* переходов фенантролиновых лигандов ($\lambda_{\text{max}} = 230\text{-}280$ нм) и их молярные коэффициенты экстинкции лежат в диапазоне 25000-75000 $\text{см}^{-1}\text{M}^{-1}$ [133]. Полосы поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне $\lambda_{\text{max}} = 340\text{-}520$ нм намного менее интенсивны ($\epsilon = 1400\text{-}8500$ $\text{см}^{-1}\text{M}^{-1}$), чем сигналы в УФ-области спектра и относятся к полосам переноса заряда с металла на лиганд [151, 152]. Медь(I) имеет d^{10} электронную конфигурацию и низкий потенциал окисления, в то время как фенантролин является хорошим π^* -электроноакцептором, что и объясняет перенос электрона в таких комплексах при поглощении света.

Отметим, что в отличие от гомолептических комплексов меди(I) с 2,9-диалкилфенантролинами комплексы меди(I) **4а-4в** и **4д** не обладают эмиссионными свойствами. Это указывает на то, что диэтоксифосфорильные группы играют активную роль в гашении флуоресценции. Гашение флуоресценции наблюдалось ранее и для бисфенантролиновых комплексов меди(I), содержащих лиганды, в которых с фенантролиновым кольцом связаны другие гетероатомы, такие азота или кислород [153, 154].

2.2.1.2. Кристаллическая структура комплексов меди(I)

Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКС) классифицирует ионы меди(I) как мягкую кислоту, и объясняет легкую координацию ионов меди(I) мягкими донорными лигандами, такими как фосфины, тиолы или хелатные дииминовые лиганды (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин). Однако, координационная сфера иона меди(I) может включать и жесткие донорные центры [155-157]. Например, фосфиноксиды оказались подходящими лигандами для образования комплексов такого типа. Это было показано для оксидов дифенилфосфинэтана и дифенилфосфинметана [158], а также диоксидов 1,1'-бис(дифенилфосфинил)ферроцена [159] и диэтил 4-(2,2'-бипиридин-6-ил)бензилфосфоната [160].

Эти данные позволяют предположить, что координация фосфорильной группы ионом меди(I) возможна и для изучаемой серии комплексов. Поэтому мы провели детальное исследование их структуры методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические данные для комплексов **3а**, **3в**, **3г**, **3е**, **4а** и **4д** представлены в Таблице 3.

В смешанно-лигандных комплексах **3а**, **3в**, **3г** и **3е** атом меди имеет координационное число 4, а его координационный полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр (Рисунок 1). Фенантролиновые лиганды связаны с атомом меди двумя атомами азота, и координационная сфера центрального атома металла дополнена атомом брома и атомом фосфора трифенилфосфина.

Длины связей и валентные углы, представленные в Таблице 4, лежат в обычном диапазоне и сравнимы с теми, что наблюдаются для $\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (**3н**) [161], для всех соединений, кроме комплекса **3а**, который содержит объемный диэтоксифосфорильный заместитель в α -положении фенантролинового лиганда.

Значения валентных углов N1-Cu-P1 и N2-Cu-Br в комплексе **3а** значительно отличаются от таковых в других изученных комплексах. Отличие в ориентации атомов фосфора и брома в этих комплексах продемонстрировано на Рисунке 2. При наложении фенантролиновых лигандов комплексов **3а** и **3г** наглядно видно различие расстояний между соответствующими гетероатомами фосфора и брома: 0.651 и 0.762 Å для **3а** и **3г** соответственно.

Интересно, что длины связей Cu-N схожи во всех комплексах и лежат в диапазоне 2.077 – 2.1236 Å, независимо от числа и расположения электроноакцепторных заместителей в фенантролиновом лиганде.

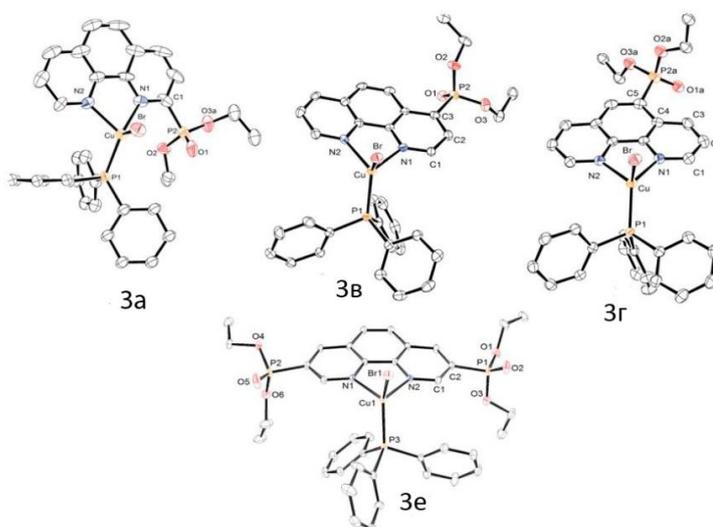


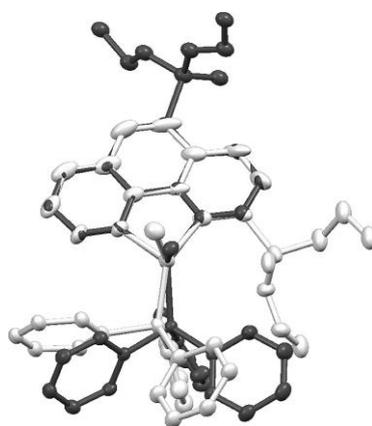
Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **3а**, **3в**, **3г** и **3е**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Таблица 3. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов **3а**, **3в**, **3г**, **3е**, **4а**, **4д**.

	3а	3в	3г	3е	4а	4д
Брутто-формула	$C_{34}H_{32}BrCuN_2O_3P_2$	$C_{34}H_{32}BrCuN_2O_3P_2$	$C_{38}H_{42}BrCuN_2O_4P_2$	$C_{38}H_{41}BrCuN_2O_6P_3$	$C_{32}H_{34}CuF_6N_4O_6P_3$	$C_{41}H_{54}Cl_2CuF_6N_4O_{12}P_5$
Мол. масса	722.01	722.01	796.12	858.09	841.08	1198.17
Температура, К	115	115	115	115	115	115
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$	$C2/c$	$P2_1/c$
a/Å	13.9612(6)	9.0943(3)	8.9662(2)	9.6822(4)	17.3850(7)	15.7069(5)
b/Å	14.0230(6)	14.9473(5)	13.7541(3)	11.3919(4)	12.4191(4)	21.2043(7)
c/Å	18.8623(8)	22.9609(6)	29.6049(6)	18.5870(8)	17.2407(11)	17.2286(6)
α°	90.00	90.0	90	95.640(2)	90.00	90.00
β°	120.887(3)	96.2310(10)	97.3220(10)	98.783(2)	113.715(2)	114.662(2)
γ°	90.00	90.0	90	104.948(2)	90.00	90.00
V, Å ³	3169.1(2)	3102.76(17)	3620.45(13)	1937.07(13)	3408.0(3)	5214.7(3)
Z	4	4	4	2	4	4
$\rho_{\text{выч}}/\text{г}/\text{см}^3$	1.513	1.546	1.461	1.471	1.639	1.526
μ , мм ⁻¹	2.089	2.133	1.838	1.766	0.866	0.757
F(000)	1472.0	1472.0	1640.0	880.0	1720.0	2464.0
Размеры кристалла, мм	0.15 × 0.06 × 0.05	0.35 × 0.15 × 0.12	0.25 × 0.05 × 0.05	0.3 × 0.15 × 0.15	0.3 × 0.1 × 0.07	0.25 × 0.25 × 0.15
Область сбора данных по θ , °	7.28 - 54.9	4.49 - 54.934	4.058 - 54.998	5.3 - 72.28	5.16 - 57.84	4.78 - 65.8
<i>hkl</i>	$-18 \leq h \leq 18, -15 \leq k \leq 18, -24 \leq l \leq 24$	$-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -28 \leq l \leq 29$	$-11 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 17, -38 \leq l \leq 38$	$-16 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -30 \leq l \leq 30$	$-23 \leq h \leq 23, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$	$-23 \leq h \leq 23, -32 \leq k \leq 32, -26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	12305	28262	15409	128080	36106	152981
Независимых отражений	7006[R(int) = 0.0629]	7077[R(int) = 0.0663]	8248[R(int) = 0.0340]	18159[R(int) = 0.0708]	4497[R(int) = 0.0768]	19458[R(int) = 0.0759]
Число уточняемых параметров	263	390	417	468	217	677
GOOF	1.158	1.160	1.103	1.020	1.051	1.041
R-факторы (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.1029, wR_2 = 0.2307$	$R_1 = 0.0667, wR_2 = 0.1727$	$R_1 = 0.0563, wR_2 = 0.1009$	$R_1 = 0.0398, wR_2 = 0.0789$	$R_1 = 0.0744, wR_2 = 0.1738$	$R_1 = 0.0459, wR_2 = 0.1081$
R-факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.1490, wR_2 = 0.2613$	$R_1 = 0.0768, wR_2 = 0.1788$	$R_1 = 0.0757, wR_2 = 0.1104$	$R_1 = 0.0776, wR_2 = 0.0909$	$R_1 = 0.1013, wR_2 = 0.1937$	$R_1 = 0.0758, wR_2 = 0.1243$
Ост. электр. плотность (max/min), e/Å ³	1.56/-1.03	1.26/-0.94	1.27/-2.16	0.90/-0.82	2.73/-2.53	1.19/-1.15

Таблица 4. Основные длины связей (\AA) и величины валентных углов($^\circ$) в **3а**, **3в**, **3г**, **3е** и **3н**.

Длина связи, угол	3а	3в	3г	3е	3н [161]
Br–Cu	2.4490(11)	2.4096(8)	2.4359(6)	2.3812(2)	2.4436(10)
Cu–N1	2.1003(15)	2.119(4)	2.077(3)	2.0980(12)	2.079(3)
Cu–N2	2.1087(16)	2.077(4)	2.088(3)	2.1236(12)	2.104(2)
Cu–P1	2.1793(15)	2.1958(14)	2.1823(10)	2.1880(4)	2.1856(12)
N1–Cu–N2	79.75(6)	79.88(17)	79.98(12)	79.35(5)	79.89(10)
N1–Cu–P1	135.33(6)	113.16(12)	125.43(9)	109.74(4)	123.76(8)
N2–Cu–P1	112.28(6)	119.39(12)	118.69(9)	113.35(4)	118.59(8)
N1–Cu–Br	106.93(5)	111.06(12)	106.88(9)	109.12(3)	102.96(8)
N2–Cu–Br	96.93(5)	107.52(12)	109.67(9)	110.78(3)	105.84(8)
P1–Cu–Br	113.55(5)	119.24(4)	112.00(3)	125.051(13)	118.63(3)

**Рисунок 2.** Наложение молекул комплексов **3а** (серый) и **3г** (черный).

Упаковка молекул комплекса **3а** в кристалле значительно отличается от таковой для остальных комплексов. Как показано на Рисунке 3, комплексы **3в**, **3г** и **3е** образуют в кристаллах димеры, в которых два фенантролиновых лиганда практически параллельны друг другу, и расположены на расстоянии около 3.3 \AA во всех изученных комплексах, что указывает на наличие π - π -стэкинг взаимодействия между ними. В комплексе **3а** диэтоксифосфорильная группа, расположенная в α -положении фенантролина, препятствует эффективным π - π -стэкинг взаимодействиям между гетероциклами соседних молекул, и гетероароматические остатки оказываются ассоциированными через C–H \cdots π взаимодействия.

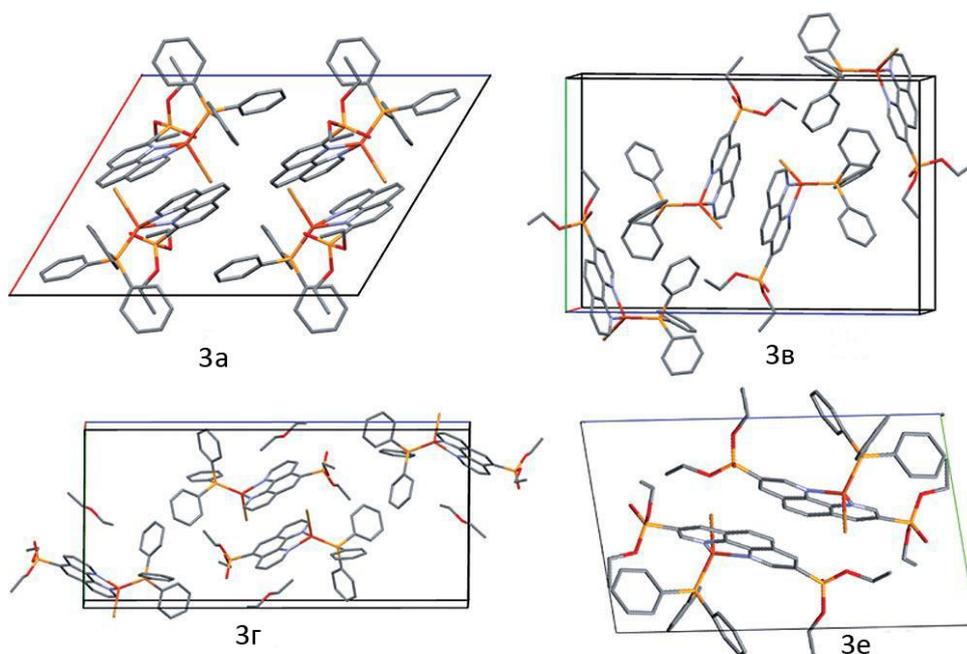


Рисунок 3. Упаковка молекул **3а**, **3в**, **3г** и **3е** в кристаллах.

Молекулярные структуры гомолептических комплексов **4а** и **4д** представлены на Рисунке 4. И в этом случае объемный заместитель в α -положении значительно влияет на геометрию координационного полиэдра атома металла.

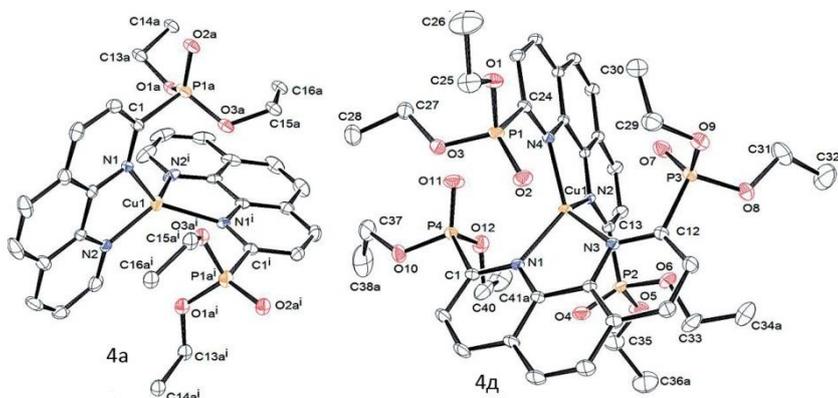


Рисунок 4. Молекулярные структуры комплексов **4а** и **4д**. Термические эллипсоиды представлены на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Координационный полиэдр атома меди представляет собой искаженный тетраэдр, с небольшими отклонениями от T_d симметрии. Такая геометрия необычна для бисфенантролиновых комплексов, где обычно координационный полиэдр имеет искаженную C_{2v} геометрию (Cambridge Structural Database refcodes: CSD-DIGXEW, CSD-LUPSEU). Основные длины связей и значения валентных углов для этих комплексов представлены в Таблице 5.

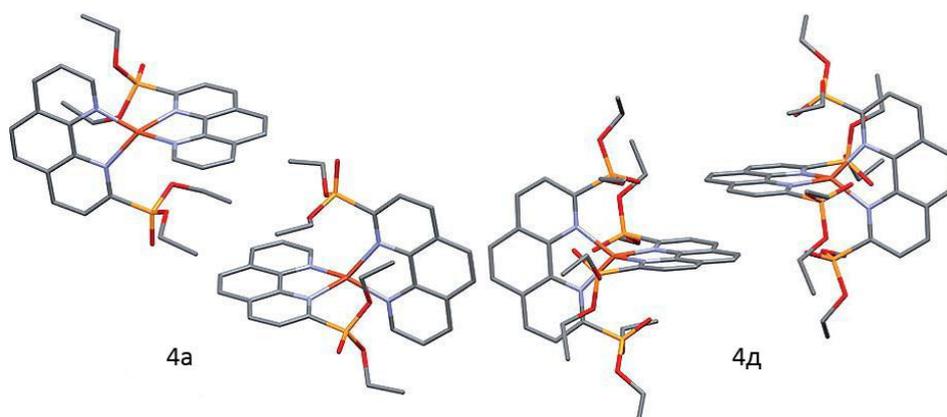
Таблица 5. Основные длины связей (Å) и значения валентных углов (°) в **4а** и **4д**.

Длина связи, угол	4а	Длина связи, угол	4д
Cu–N1	2.081(3)	Cu–N1	2.0056(14)
Cu–N2	1.996(3)	Cu–N2	2.0089(14)
N1i–Cu–N1	124.29(17)	Cu–N3	2.0245(14)
N2–Cu–N1	82.50(13)	Cu–N4	2.0118(14)
N2–Cu–N1i	122.49(12)	N1–Cu–N2	113.16(12)
N2i–Cu–N1	122.49(12)	N1–Cu–N3	119.39(12)
N2i–Cu–N1i	82.50(13)	N1–Cu–N4	111.06(12)
N2–Cu–N2i	128.4(2)	N2–Cu–N3	107.52(12)
		N2–Cu–N4	119.24 (4)
		N4–Cu–N3	125.96(6)

В **4а** длины всех связей Cu–N схожи (1.996 и 2.081 Å) и соотносимы с соответствующими длинами связей в **4д** (2.0056 – 2.0245 Å) и комплексах **3а**, **3в**, **3г** и **3е**. Отметим также, что два стереоизомера комплекса **4а** кристаллизуются в одной элементарной ячейке.

Интересно сравнить упаковку молекул комплексов **3а** и **4а** в кристалле, которые содержат объемный 2-(диэтоксифосфорил)фенантролиновый лиганд (Рисунок 3 и 5).

В противоположность **3а**, описанному выше, в рацемате **4а** феноантролиновые кольца соседних молекул параллельны и предрасположены для π - π -стекинг взаимодействия. Однако, стерические затруднения, создаваемые диэтоксифосфорильными заместителями препятствуют этому, на что указывает большое расстояние между этими фрагментами (6.9 Å). Удивительно, но в кристалле комплекса **4д**, в котором лиганд имеет два объемных фосфорильных заместителя в α -положении, это межплоскостное расстояние уменьшается до 3.3 Å, что указывает на наличие π - π -стекинг взаимодействия между феноантролиновыми кольцами (Рисунок 5).

**Рисунок 5.** Упаковка молекул комплексов **4а** и **4д** в кристалле.

Таким образом, во всех исследованных соединениях хелатный феноантролиновый лиганд является бидентантным и координированным по атому металла двумя атомами азота.

Фосфорильная донорная группа не участвует в координации даже в тех соединениях, где это может облегчаться хелатным эффектом (в комплексах с α -замещенными лигандами **2а** и **2д**).

2.2.1.3. Структурные исследования смешанно-лигандных комплексов меди(I) в растворе

Смешанно-лигандные и гомолептические комплексы меди(I) в растворе лабильны и их поведение зависит от положения диэтоксифосфорильного заместителя в молекуле лиганда и от природы растворителя.

В масс-спектрах высокого разрешения (HRMS) гомолептических комплексов **4а-4в**, зарегистрированных в смеси метанол/дихлорметан, основной пик соответствует потере комплексом противоиона $[\mathbf{4-PF}_6]^+$ $\{m/z = 695.123\}$. Кроме того, в спектрах комплексов **4а** и **4б** наблюдаются небольшие пики, относящиеся к потере противоиона и лиганда $[\mathbf{4-PF}_6-\mathbf{1}]^+$ $\{m/z = 379.026\}$ и пик самого лиганда $[\mathbf{1+Na}]^+$ $\{m/z = 339.086\}$ (Рисунок 6).

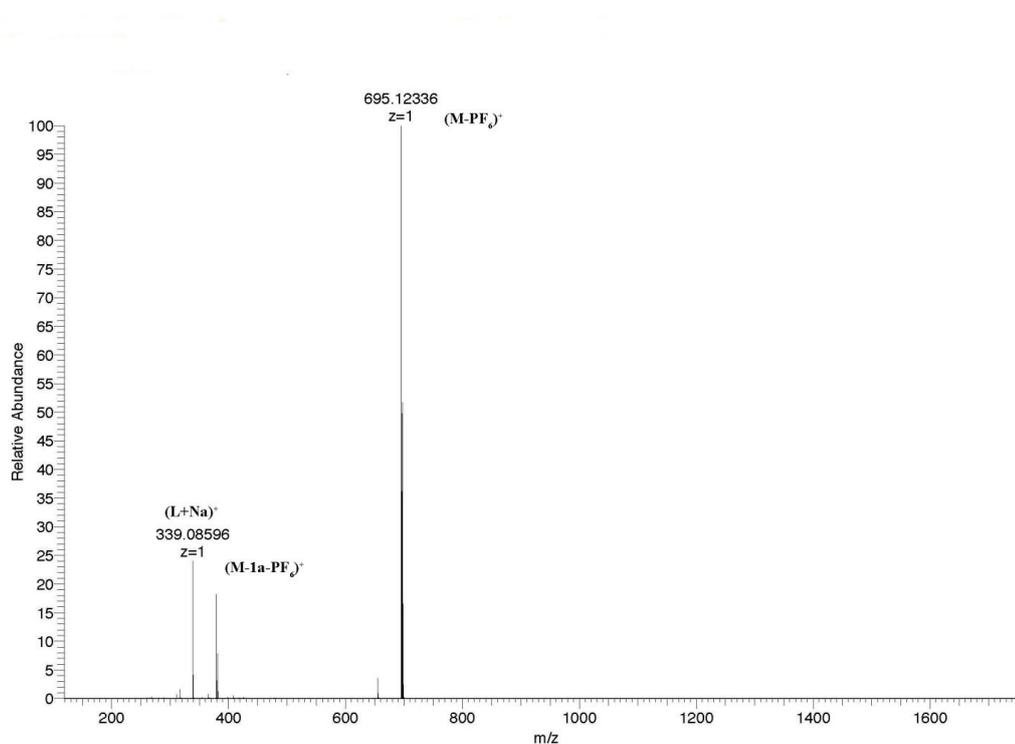


Рисунок 6. Масс-спектр высокого разрешения комплекса **4а**.

В спектре **4д** интенсивности пиков $[\mathbf{4д-PF}_6-\mathbf{1д}]^+$ и $[\mathbf{1д+Na}]^+$ больше, чем соответствующих пиков в спектре $[\mathbf{4д-PF}_6]^+$, что свидетельствует о том, что диссоциация комплекса облегчена стерическими затруднениями вокруг атома металла (Рисунок 7).

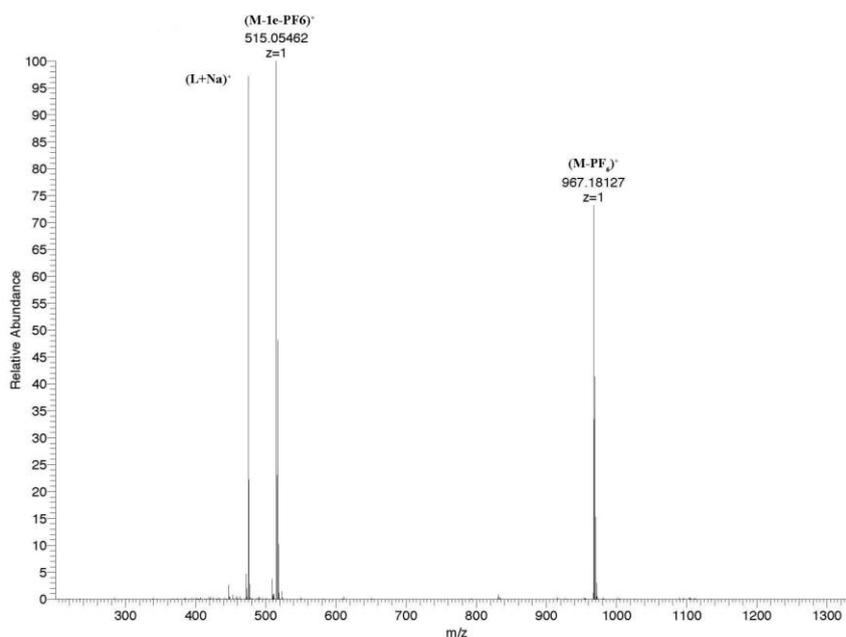


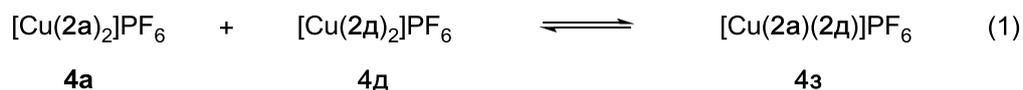
Рисунок 7. Масс-спектр высокого разрешения комплекса **4д**.

Дополнительная структурная информация была получена из ЯМР ^1H и ^{31}P спектров комплексов **4а-4в** и **4д**, так как все сигналы наблюдаются как отдельные и часто узкие сигналы.

Число сигналов и характер их расщепления позволяют заключить, что в CD_2Cl_2 и CDCl_3 растворах эти комплексы существуют в одной форме. Координация ионов меди(I) вызывает существенные изменения в ЯМР ^1H спектрах лигандов **2а-2в** и **2д**, которые особенно заметны в области слабого поля, что отражает координацию фенатролина с ионом меди атомами азота гетероцикла. В алифатической области спектра ЯМР ^1H сигналы этокси-групп смещены в сильное поле ($\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.7$ м.д. для сигналов CH_2 -групп и $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.4$ м.д. для сигналов CH_3 групп) только в спектрах соединений **4а** и **4д**, содержащих α -диэтоксифосфорильный заместитель, что указывает на наличие двух лигандов в координационной сфере металла в этих комплексах. Об этом свидетельствует и наличие в спектре ЯМР ^1H комплекса **4а** двух групп сигналов протонов этоксильных заместителей, каждый из которых имеет обычный вид системы ABPX_3 . В спектрах ЯМР ^1H комплексов **4б** и **4в** расщепление сигналов протонов этоксильного заместителя проще и сходно с таковым, наблюдающимся для протонов некоординированного лиганда. Это может быть связано с быстрым обменом лигандов в координационной сфере иона меди(I).

Чтобы подтвердить возможность обмена лигандов, комплексы **4а** и **4д** были растворены в различных соотношениях в CD_2Cl_2 , и полученные растворы были изучены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P .

В спектрах наблюдалось три набора узких сигналов соответствующих гомолептическим комплексам **4а** и **4д** и смешанно-лигандному комплексу состава $[\text{Cu}(\mathbf{2a})(\mathbf{2d})]\text{PF}_6$ (**4з**) (Уравнение 1).



Соотношение комплексов не изменялось во времени и при этом, более чем 2.5-кратный избыток **4д** над **4а** требовался для количественного образования смешанно-лигандного комплекса **4з** из **4а** (Рисунок 8). Это отражает большую стабильность комплексов меди с менее объемными лигандами.

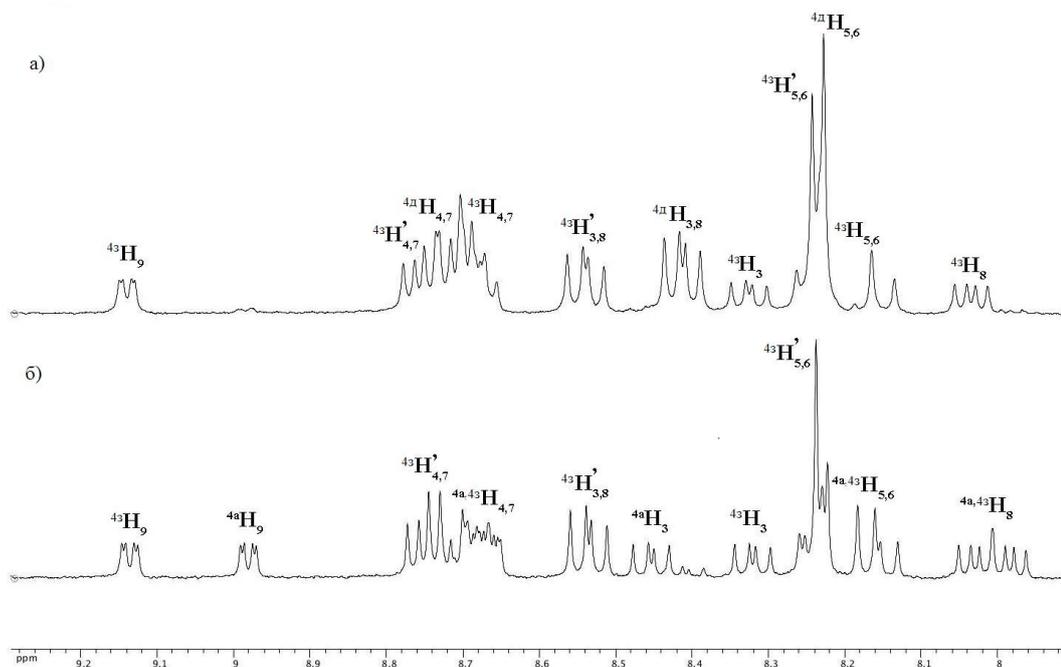
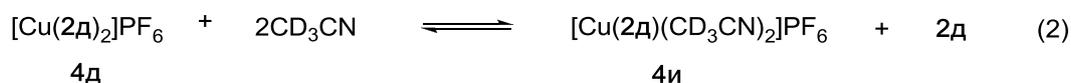


Рисунок 8. Спектры ЯМР ^1H смеси комплексов **4а** и **4д** в CD_2Cl_2 (ароматическая область):
а) **4а** : **4д** = 2 : 1, **4а** : **4д** = 1 : 2.5.

Спектры ЯМР ^1H , зарегистрированные в координирующем растворителе, таком как CD_3CN , свидетельствовали о том, что бисхелатная структура комплекса сохраняется только для соединения **4а**. В спектре стерически затрудненного комплекса **4д** наблюдалось два набора сигналов в соотношении 8:1, и характеристическое смещение сигналов, ожидаемое для бисфенантролинового комплекса, наблюдается в *минорном* соединении. Положение сигналов в основном наборе сигналов было лишь слегка смещено по сравнению с сигналами свободного лиганда. Мы считаем, что этот набор сигналов может быть отнесен к смеси смешанно-лигандного комплекса **4и** и свободного лиганда **2д**, находящихся в быстром равновесии (Уравнение 2).



Различное поведение соединений **4а** и **4д** в ацетонитриле объясняется более легкой диссоциацией объемного лиганда в соединении **4д**, которой способствует неблагоприятное

стерическое взаимодействие двух лигандов в координационной сфере меди(I). Эта диссоциация затруднена в дихлорметане, который не обладает координирующими свойствами.

Поведение в растворе смешанно-лигандных комплексов **3a-3г** и **3e** оказалось еще более сложным. В масс-спектрах высокого разрешения **3a-3г** и **3e**, зарегистрированных в смеси дихлорметан/метанол ожидаемые пики, относящиеся к потере атома брома $[M-Br]^+$ ($m/z = 641.117$ для **3a-3г** и $m/z = 777.145$ для **3e**), наблюдались для всех соединений. Однако, в спектрах присутствовали дополнительные пики, относящиеся к ионам состава $Cu(L)_2^+$ ($m/z = 695.123$ для **3a-3г** and $m/z = 967.180$ для **3e**), что позволяет предположить, что в растворе присутствует более чем одно соединение (Рисунок 9). Интенсивность пиков $Cu(L)_2^+$ зависела от природы лиганда и уменьшалась при добавлении в анализируемые образцы трифенилфосфина.

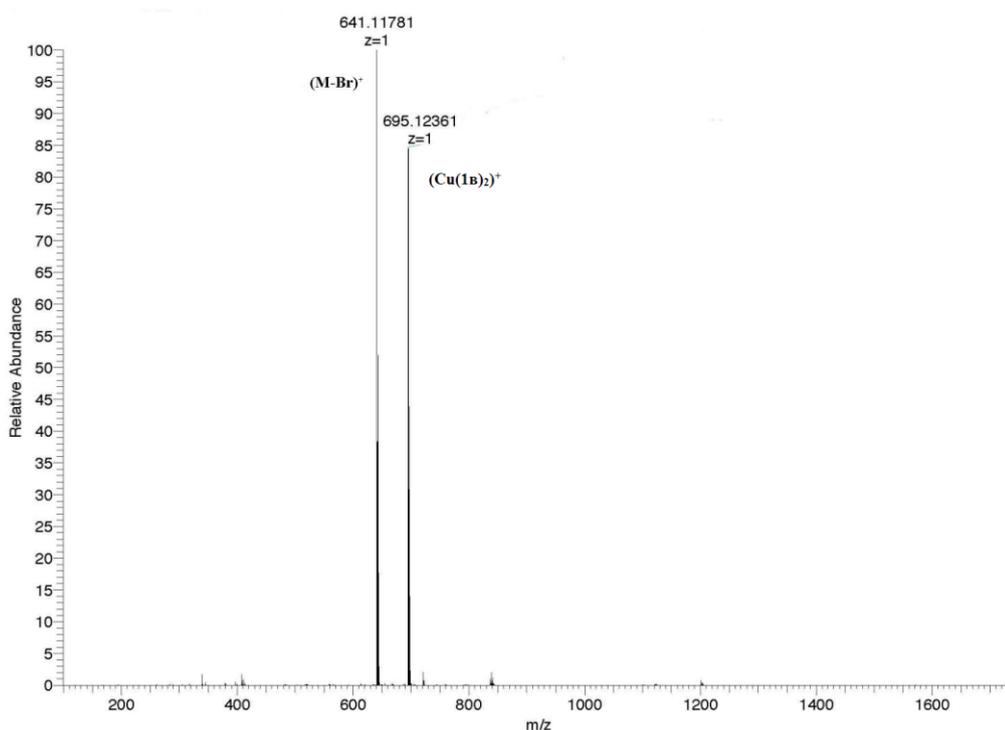


Рисунок 9. Масс-спектр высокого разрешения комплекса **3в**.

Исследование растворов этих комплексов методами ЯМР 1H и ^{31}P , в растворе $CDCl_3$ и CD_2Cl_2 , показало, что они существуют главным образом как моноядерные гетеролептические комплексы. Картина расщепления сигналов трифенилфосфина напоминает ту, что наблюдается для $Cu(PPh_3)_3Br$ в этих растворителях, что указывает на координацию трифенилфосфина с ионом меди. Все сигналы фенантролиновых лигандов хорошо разрешены, и наибольшее смещение сигналов по сравнению с сигналами протонов лиганда наблюдается для протонов в положениях 2 и 9 фенантролина. С другой стороны, сигналы протонов диэтоксифосфорильных групп практически не изменяют своего положения, что указывает на отсутствие координации этих групп с ионом металла.

Напротив, ЯМР ^1H спектр комплекса **3a** в CD_2Cl_2 , зарегистрированный при 300К содержит плохо разрешенный набор сигналов, что препятствует установлению его структуры (Рисунок 10). Понижение температуры до 250К улучшает разрешение сигналов, и в спектре появляются два набора сигналов. Сигналы основного соединения соответствуют смешанно-лигандному комплексу $\text{Cu}(\mathbf{2a})(\text{PPh}_3)\text{Br}$.

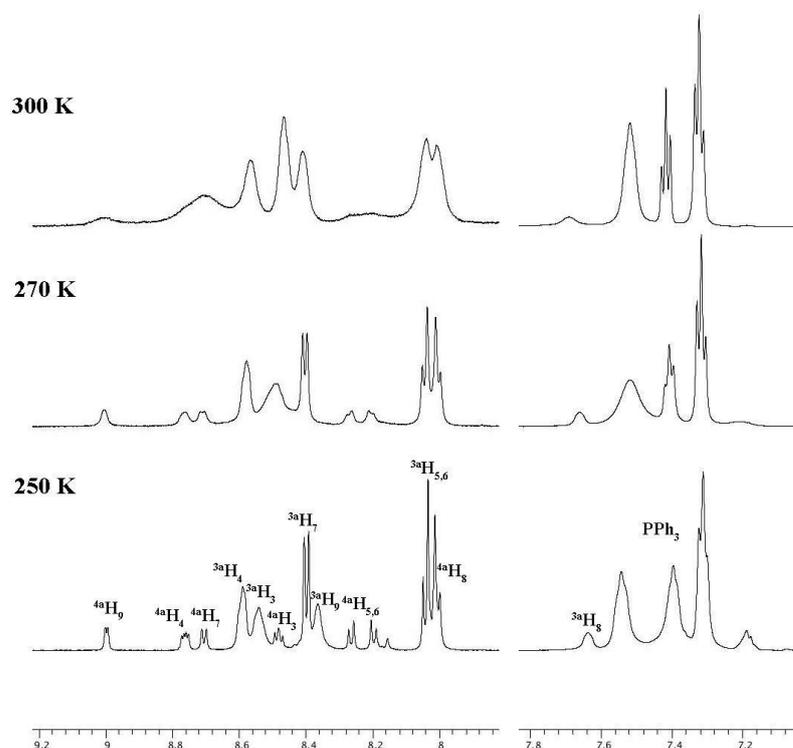


Рисунок 10. Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H **3a** в CD_2Cl_2 .

Характер расщепления этоксильных групп подтверждает неэквивалентность этих групп, вследствие наличия центра хиральности на атоме металла и медленного обмена лигандов в шкале времени ЯМР при этой температуре. Строение минорного соединения $\text{Cu}(\mathbf{2a})_2\text{Br}$ (около 7%) было установлено путем сопоставления его спектра со спектром комплекса $\text{Cu}(\mathbf{2a})_2\text{PF}_6$. Этот менее стерически затрудненный комплекс может образовываться в результате обмена лигандов (Уравнение 3).



В соответствии с данными температурной зависимости спектров ЯМР ^1H , обмен лигандов между **3a** и **4a** происходит медленно даже при комнатной температуре.

ЯМР ^1H спектры смешанно-лигандных комплексов в метаноле- d_4 свидетельствуют о том, что обмен лигандов в этом полярном растворителе происходит легче, чем в CD_2Cl_2 . Для комплекса **3b** в метаноле- d_4 , уширенные сигналы незначительно смещены относительно

сигналов в спектре, зарегистрированном в CD_2Cl_2 , и значительно отличаются от сигналов комплекса **4в**. Постепенное понижение температуры от 300К до 210К вызывает значительное изменение спектра и приводит к появлению двух наборов сигналов (Рисунок 11).

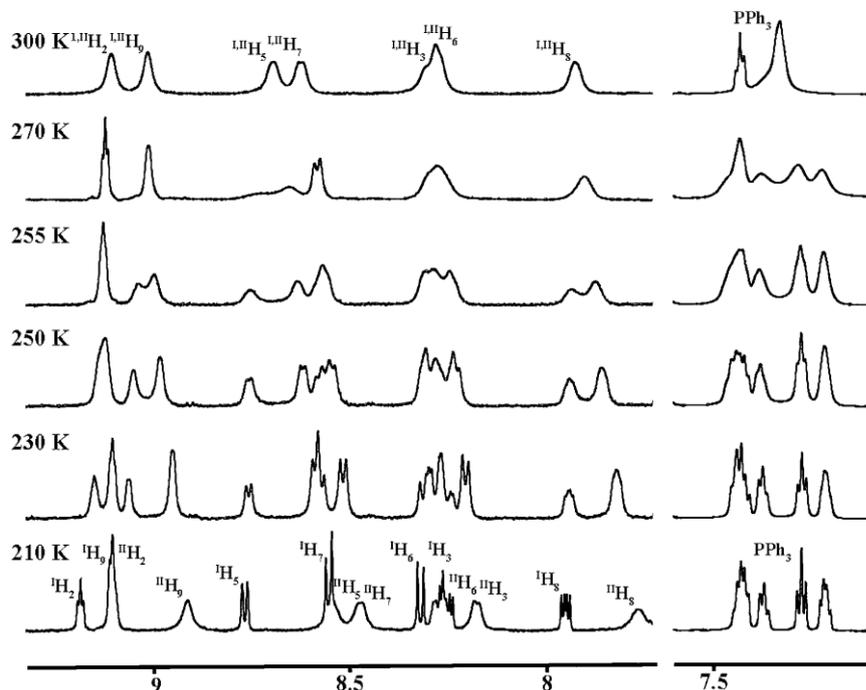
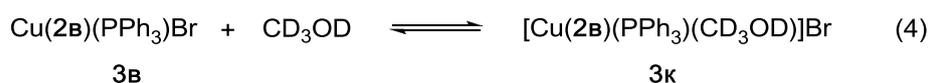


Рисунок 11. Температурная зависимость спектров ЯМР 1H **3в** в метаноле- d_4 . Два набора сигналов, соответствующие **3в** и **3к** обозначены как 1H и 2H соответственно.

Химические сдвиги и спиновое расщепление двух наборов сигналов весьма схожи между собой и для них предполагаются структуры $Cu(2в)(PPh_3)Br$ (**3в**) и $[Cu(2в)(PPh_3)(MeOD)]Br$ (**3к**) (Уравнение 4).



При повышении температуры сигналы протонов соответствующих групп уширяются и коалесцируют, что указывает на быстрый обмен бромид-иона и метанола при комнатной температуре. В соответствии с этим предположением, два сигнала ядер фосфора диэтоксифосфорильных групп, наблюдающиеся при 250К, коалесцируют и дают один широкий сигнал при $\delta_P = 13.1$ м.д. при комнатной температуре. При этом сигнал ядер фосфора трифенилфосфинового лиганда при $\delta_P = -2$ м.д. остается значительно уширенным во всем интервале исследованных температур.

Химические сигналы фенантролиновых протонов основного соединения, присутствующего в растворе комплекса **3а** в метаноле- d_4 , находятся в хорошем соответствии с сигналами протонов комплекса $Cu(2a)_2PF_6$ (Рисунок 12). Минорному соединению, дающему при 230К набор уширенных сигналов, была приписана структура $Cu(2a)(PPh_3)Br$ на основании

анализа расщепления протонов диэтоксифосфорильной группы и химических сдвигов протонов фенантролинового кольца.

Соотношение этих двух комплексов в метаноле-*d*4 значительно отличается от такового для раствора в CD₂Cl₂. В этом растворителе бисфенантролиновый комплекс является основным соединением, присутствующим в растворе (свыше 70%). Как демонстрируют спектральные данные, приведенные на Рисунке 12, обмен между гомолептическим и смешанно-лигандным комплексами происходит медленно даже при комнатной температуре. Однако спектр смешанно-лигандного комплекса уширен. Возможно, что в этом комплексе происходят другие реакции лигандного обмена (например, замена бромид-иона на метанол). Интересно, что химические сдвиги и картина расщепления сигналов протонов трифенилфосфина в этом растворе похожи на таковые, наблюдающиеся для самого трифенилфосфина и значительно отличаются от соответствующих параметров комплекса Cu(PPh₃)₃Br, что, вероятно является следствием слабого связывания лиганда с ионом меди(I).

Отметим, что данные о строении комплекса **3a** в метаноле, полученные методами ЯМР и масс-спектрометрии хорошо согласуются между собой.

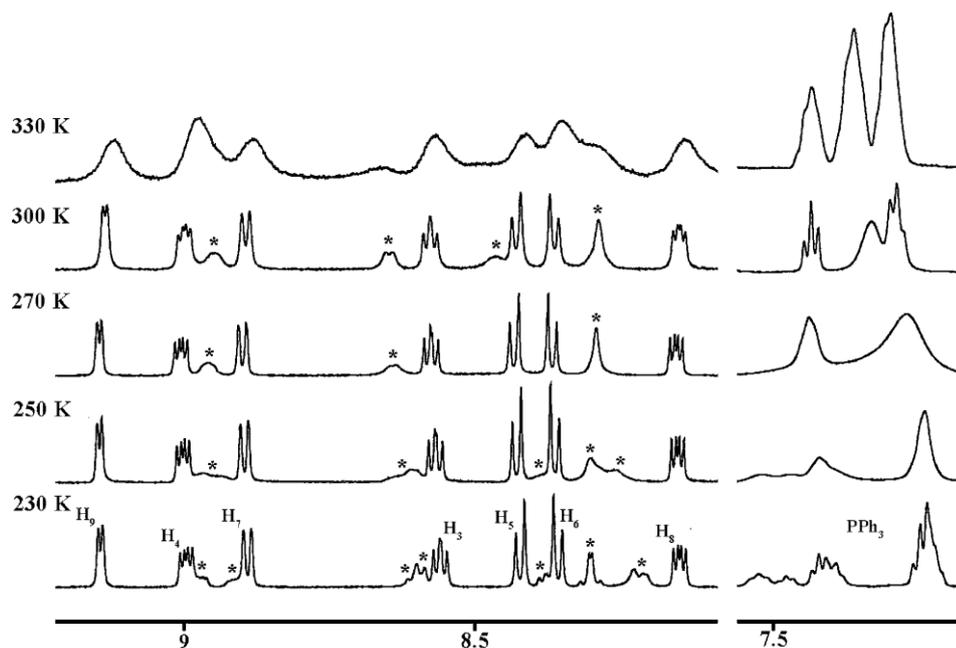


Рисунок 12. Температурная зависимость спектров ЯМР ¹H **3a** в метаноле-*d*4.

Таким образом, смешанно-лигандные комплексы **3a-3г** и **3e** лабильны в растворе, и молекулы координирующего растворителя замещают бромид-ион во внутренней координационной сфере иона металла. Комплексы меди(I) с α -замещенными фенантролинами легко диссоциируют даже в таких некоординирующих растворителях как CD₂Cl₂ и CDCl₃.

Реакции лигандного обмена приводят к образованию в растворе менее стерически затрудненных комплексов.¹

2.2.2. Комплексы меди(II) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) (бесконечные сетки атомов или кластеров металлов, связанные мостиковыми лигандами путем образования координационных связей) и супрамолекулярные координационные комплексы (образованные с помощью координационных связей димеры, тримеры, олигомеры) в последние десятилетия широко изучаются в связи с их интересом для различных технических приложений [162]. Среди огромного числа органических лигандов, используемых в синтезе координационных полимеров, фенантролиновые лиганды используются редко. В большинстве описанных полимерных структур фенантролин координирован лишь одним атомом металла и не участвует в образовании полимерной сетки [163, 164]. В литературе имеется только три примера МОКП с мостиковым 3,8-бисимидазол-1,10-фенантролиновым лигандом. Все они получены с использованием камфорной кислоты (L) в качестве дополнительного лиганда и имеют состав $[[Cd_2(L)_2(L1)_2] \cdot 6H_2O]_\infty$, $[Cd(L)_2(L1)(H_2O)]_\infty$ и $[[Zn_2(L)_2(L2)_2] \cdot 5H_2O]_\infty$ (L1 = *транс,транс*-3,8-бис(имидазолидин-1-ил)-1,10-фенантролин, L2 = *цис,транс*-3,8-бис(имидазолидин-1-ил)-1,10-фенантролин) [165]. В первых двух комплексах лиганд L1 координирован с атомом металла как атомами азота фенантролинового фрагмента, так и атомами азота имидазольных колец, а в цинковом комплексе лиганд L2 связывает металлические центры только атомами азота имидазола.

Применение производных 1,10-фенантролина в синтезе супрамолекулярных координационных комплексов более разнообразно. Например, они использовались для создания молекулярных клеток (Рисунок 13), в синтезе геликатов и других олигомерных комплексов [148, 166-173].

¹ В совместной работе с группой проф. Kadish К. М. (Хьюстонский университет) было исследовано электрохимическое и спектроэлектрохимическое поведение комплексов **3** и **4** в CH_2Cl_2 и PhCN. Полученные результаты хорошо согласуются с выводами о стабильности и структуре комплексов, сделанными на основании изучения их спектров ЯМР ¹H и ³¹P. Данные результаты опубликованы в статье [17].



Рисунок 13. Самосборка супрамолекулярной тригональной нанопризмы [169].

Фосфорилзамещенные фенантролины перспективны для получения металл-органических материалов, поскольку являются дитопными лигандами, которые могут координировать ионы различных металлов как путем хелатирования фенантролиновыми фрагментами, так и атомами кислорода фосфорильных групп. Кроме того, возможность систематического варьирования электронных и стерических свойств этих лигандов открывает путь к рациональному синтезу координационных соединений.

В настоящей работе мы изучили возможность образования металл-органических материалов на основе различных моно- и дифосфорилированных 1,10-фенантролинов (**26**, **2д-ж**) с использованием солей меди(II).

2.2.2.1. Комплексы фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов с нитратом меди(II)

При реакции нитрата меди(II) с диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфонатом **26**, взятым в соотношении $M:L = 1:2$ в водно-метанольном растворе были получены с выходом 82% голубые кристаллы молекулярного комплекса **56**. Согласно данным рентгеноструктурного анализа монокристалла соединение **56** является моноядерным хелатным комплексом состава $[Cu(\mathbf{26})_2(H_2O)(NO_3)](NO_3)$ (Рисунок 14), внутренняя координационная сфера которого включает два хелатных фенантролиновых лиганда **26**. Кроме того, ион меди связан с монодентантным нитрат-ионом ($Cu(1)-O(7) 2.539(2)\text{\AA}$) и молекулой воды. Электронейтральность комплекса обеспечивается нитрат-ионом внешней координационной сферы. Таким образом, ион меди в комплексе гексакоординирован, и координационный полиэдр меди(II) представляет собой искаженный октаэдр, с одним увеличенным расстоянием металл-кислород. В кристалле молекулы комплекса упакованы в 1D-цепочки благодаря π - π -стекинг взаимодействиям одного из двух фенантролиновых лигандов с соседней молекулой комплекса. Интересно сравнить структуру полученного комплекса со структурой аналогичного соединения с незамещенным фенантролином $[Cu(phen)_2(H_2O)](NO_3)_2$, описанного в литературе [174]. Несмотря на

одинаковый состав, структуры комплексов довольно сильно различаются. В комплексе $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ оба нитрат-иона находятся во внешней координационной сфере и координационный полиэдр меди в нем представляет собой квадратную бипирамиду. Довольно сильно отличаются и длины связей медь – кислород молекулы координированной воды. В комплексе с незамещенным фенантролином они составляют 2.184 \AA , а в его функционализированном аналоге **5b** всего лишь 2.004 \AA , что может быть связано с повышенной π -акцепторностью лиганда **2b** по сравнению с phen и изменением координационного полиэдра атома меди.

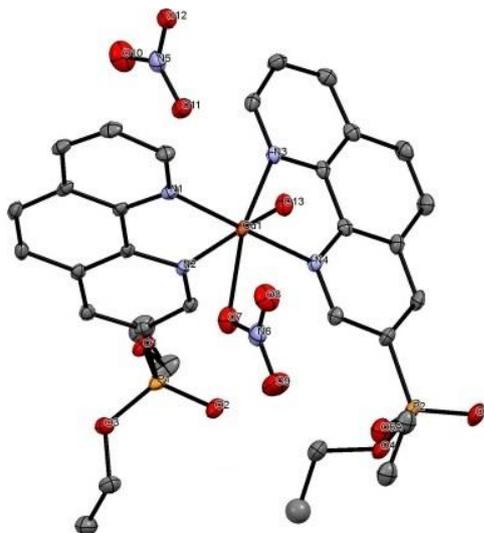


Рисунок 14. Молекулярная структура **5b**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связи (\AA): $\text{Cu}-\text{N}(1,2,4) = 2.0109(19) - 2.0643(19)$, $\text{Cu}-\text{O}(13) = 2.0037(18)$, $\text{Cu}-\text{N}(3) = 2.203(2)$, $\text{Cu}-\text{O}(7) = 2.538(7)$.

Эти данные свидетельствуют о том, что атомы азота хелатного фенантролинового фрагмента координируется с атомом меди(II) легче, чем атомы кислорода фосфорильной группы, поэтому в следующем эксперименте мы уменьшили количество взятого в реакцию фенантролинового лиганда.

При проведении реакции нитрата меди(II) с фосфонатом **2b**, взятом в соотношении $\text{M:L} = 1:1$ с выходом 72% были получены голубые кристаллы комплекса **6b**. Рентгеноструктурный анализ полученного монокристалла показал, что комплекс $[\text{Cu}(\mathbf{2b})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (**6b**) имеет полимерное строение (Рисунок 15).

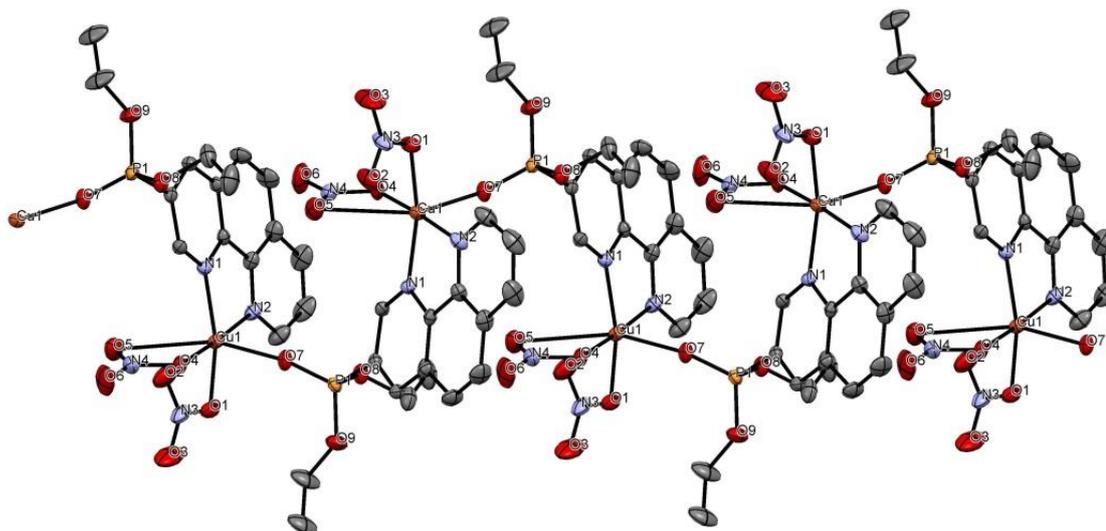


Рисунок 15. Структура полимерной цепи комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{26})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (**66**). Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (Å): $\text{Cu}-\text{N}1 = 2.031$, $\text{Cu}-\text{N}2 = 1.991(2)$, $\text{Cu}-\text{O}1 = 1.980(1)$, $\text{Cu}-\text{O}4 = 1.968(2)$, $\text{Cu}-\text{O}7 = 2.181(2)$.

В отличие от комплекса **5б**, в **6б** только одна молекула лиганда **2б** координирована с атомом меди ($\text{Cu}-\text{N} = 1.991(2)-2.0310(19)$), что находится в соответствии с взятым в реакцию соотношением реагентов. Во внутренней координационной сфере меди(II) также присутствуют два нитрат-иона ($\text{Cu}-\text{O} = 1.9681(16)-1.9803(18)$ Å) и атом кислорода фосфорильной группы второго фенантролинового лиганда ($\text{Cu}-\text{O} 2.1807(16)$ Å), что обеспечивает ее квадратно-пирамидальное окружение. Интересно, что молекулы воды, присутствующие в реакционной среде во время образования комплекса, не координируются с атомом меди в полученном полимере, хотя известно, что вода является эффективным лигандом для ионов меди(II).

Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структуры комплексов **5б**, **6б**, **6е**, **6ж** представлены в Таблице 6.

В соответствии с полученными результатами, мы ожидали, что дизамещенные 1,10-фенантролинилфосфонаты **2е** и **2ж**, взятые в эквимольном количестве с комплексом металла, приведут к образованию координационных полимеров. Однако оба полученных комплекса имеют димерную структуру (Рисунки 16 и 17). В этих димерах фенантролиновые лиганды расположены параллельно и смещены относительно друг друга благодаря образованию двух донорно-акцепторных связей $\text{Cu}\dots\text{O}=\text{P}$. Основные длины связей и величины валентных углов лежат в диапазоне, традиционном для медно-фенантролиновых комплексов. В обоих комплексах атом меди(II) имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение и координирован двумя атомами азота фенантролинового лиганда, двумя атомами кислорода двух нитратов, а также атомом кислорода фосфорильной группы второго фенантролинового

лиганда. Отметим, что в комплексах **6б**, **6е** и **6ж** длины связей и валентные углы, образуемые ионом меди(II) весьма схожи между собой. Например, длины связей Cu–N лежат в диапазоне 1.991(2) – 2.0310(19), вне зависимости от числа и положения диэтоксифосфорильных заместителей. Максимальное изменение длины связи наблюдается для связи P(O)–Cu, которая изменяется от 2.1584(14) до 2.2428(14) для **6б** и **6ж** соответственно. Максимальное различие валентных углов наблюдалось для углов образованных атомом меди с противоположно расположенными атомами азота и кислорода. Значения этих углов изменяются в диапазоне 162.37 – 174.57°, отображая небольшую деформацию координационного полиэдра меди стерически объемной диэтоксифосфорильной группой.

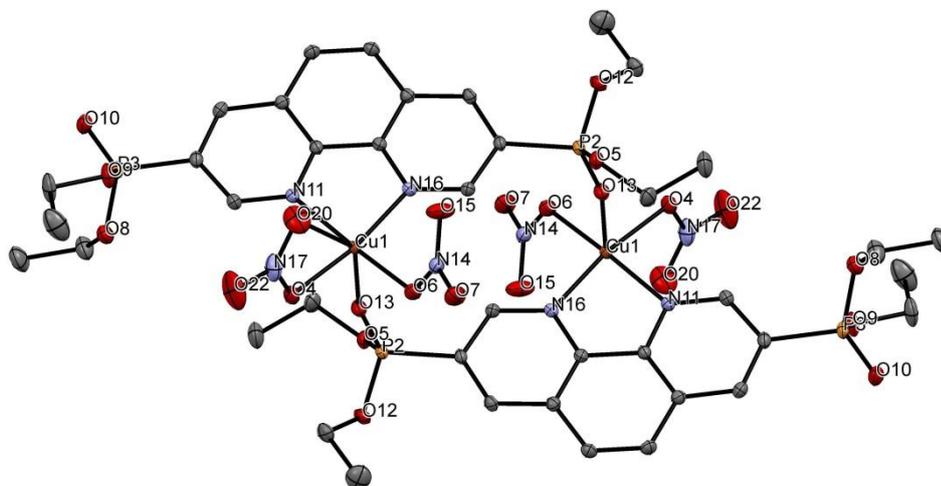


Рисунок 16. Молекулярная структура димерного комплекса **6е**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (Å): Cu–N = 2.0152(16) – 2.0229(16), Cu–O(10) = 1.9643(14), Cu–O(2) = 2.1584(14), Cu–O(7) = 1.9944(14).

Расстояние между атомами меди составляют 7.091 и 7.717 Å для димеров **6е** и **6ж** соответственно.

Таблица 6. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов **5б**, **6б**, **6е**, **6ж**.

	5б	6б	6е	6ж
Брутто-формула	$C_{32}H_{36}CuN_6O_{13}P_2$	$C_{16}H_{17}CuN_4O_9P$	$C_{40}H_{52}Cu_2N_8O_{24}P_4$	$C_{40}H_{52}Cu_2N_8O_{24}P_4$
Мол. масса	838.15	503.85	1279.85	1279.85
Температура, К	115	115	115	115
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$Pbca$	$P-1$	$P-1$
$a/\text{Å}$	18.6371(6)	15.6819(7)	7.7003(6)	9.6399(12)
$b/\text{Å}$	7.9394(2)	10.5814(5)	9.8407(8)	12.1111(14)
$c/\text{Å}$	23.7780(8)	25.5715(14)	17.8602(16)	12.1162(16)
α°	90.00	90	105.813(2)	77.046(6)
β°	92.779(2)	90	92.591(3)	88.932(6)
γ°	90.00	90	90.967(2)	77.832(6)
$V, \text{Å}^3$	3514.23(19)	4243.2(4)	1300.23(19)	1347.0(3)
Z	4	8	1	1
$\rho_{\text{выч}}/\text{г/см}^3$	1.584	1.577	1.635	1.578
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.789	1.161	1.033	0.997
$F(000)$	1732.0	2056.0	658.0	658.0
Размеры кристалла, мм	$0.12 \times 0.1 \times 0.1$	$0.3 \times 0.15 \times 0.15$	$0.1 \times 0.1 \times 0.07$	$0.35 \times 0.25 \times 0.25$
Область сбора данных по $\theta, ^\circ$	3.42 - 55.2	5.632 - 55.016	5.454 - 55.686	5.452 - 55.314
hkl	$-24 \leq h \leq 24, -10 \leq k \leq 10, -30 \leq l \leq 30$	$-20 \leq h \leq 12, -8 \leq k \leq 13, -33 \leq l \leq 29$	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23$	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	152891	20472	50096	34624
Независимых отражений	8163[R(int) = 0.0815]	4863[R(int) = 0.0334]	6099[R(int) = 0.0490]	6260[R(int) = 0.0527]
Число уточняемых параметров	591	283	356	356
GOOF	1.072	1.030	1.039	1.050
R-факторы (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0398, wR_2 = 0.0950$	$R_1 = 0.0362, wR_2 = 0.0803$	$R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0792$	$R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0756$
R-факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0562, wR_2 = 0.1047$	$R_1 = 0.0572, wR_2 = 0.0889$	$R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.0866$	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0813$
Ост. электр. плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.88/-0.51	0.86/-0.54	0.63/-0.64	0.56/-0.47

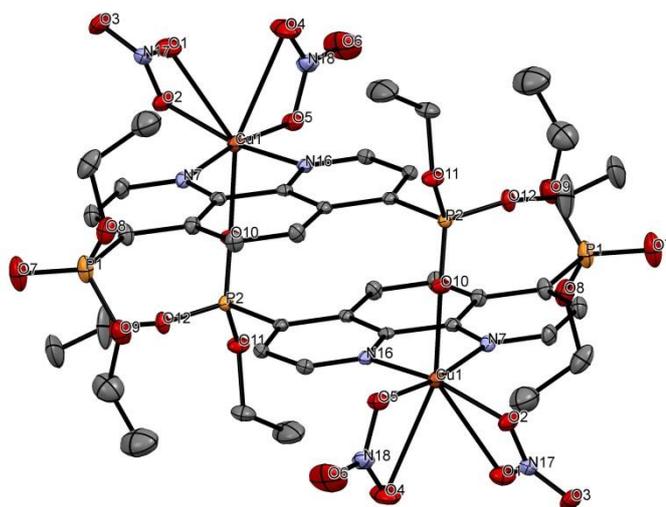


Рисунок 17. Молекулярная структура биядерного комплекса **6e**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (Å): Cu–N = 2.0094(16) – 2.0185(17), Cu–O(2) = 1.9766(14), Cu–O(10) = 2.2428(14), Cu–O(5) = 1.9694(15).

Описанные выше структурные данные свидетельствуют о том, что нитрат-анион играет определяющую роль в формировании координационного полиэдра меди(II). Поэтому было интересно получить полимерные структуры другого типа и показать, что присутствие нитрата не является обязательным для получения полиядерных и полимерных комплексов. Для этого мы изучили реакции фосфорилзамещенных фенантролинов с биядерным ацетатным комплексом $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$, имеющим структуру китайского фонарика.

2.2.2.2. Комплексы фосфорилзамещенных 1,10-фенантролинов с $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ ²

Обнаружено, что реакция фосфоната **2e** с биядерным комплексом меди(II) $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ (2:1) в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к образованию с выходом 68 % зеленых кристаллов мооядерного комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{2e})(\text{OH}_2)(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**7e**). По данным рентгеноструктурного анализа в этом молекулярном комплексе замещенный фенантролин связан с атомом меди(II) атомами азота бидентатного лиганда (Cu–N = 2.027(3)–2.032(4) Å) (Рисунок 18). Атомы меди(II) имеют искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение дополненное двумя атомами кислорода

² Эта часть работы выполнена в сотрудничестве с к.х.н. Уваровой М. А. и д.х.н. Нефедовым С. Е. (Институт неорганической химии РАН, Москва).

двух карбоксилат-анионов ($\text{Cu-O} = 1.925(3)\text{-}1.962(3) \text{ \AA}$) и атомом кислорода координированной молекулы воды ($\text{Cu-O} = 2.310(3) \text{ \AA}$).

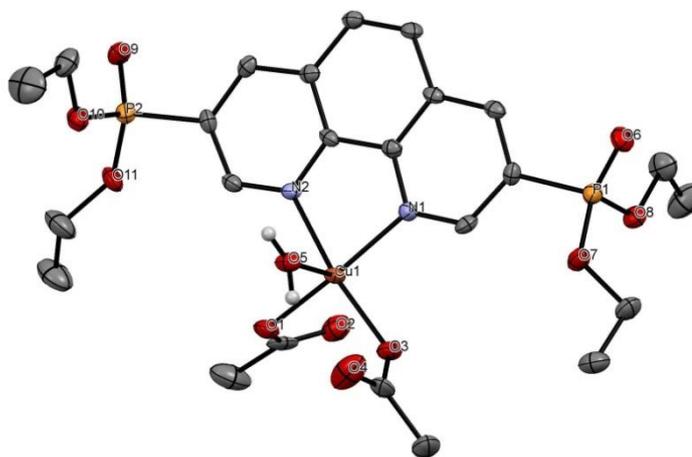


Рисунок 18. Строение комплекса **7e**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (\AA): $\text{Cu-N1} = 2.016(4)$, $\text{Cu-N2} = 2.053(4)$, $\text{Cu-O1} = 1.937(4)$, $\text{Cu-O3} = 1.960(3)$, $\text{Cu-O5} = 2.244(3)$.

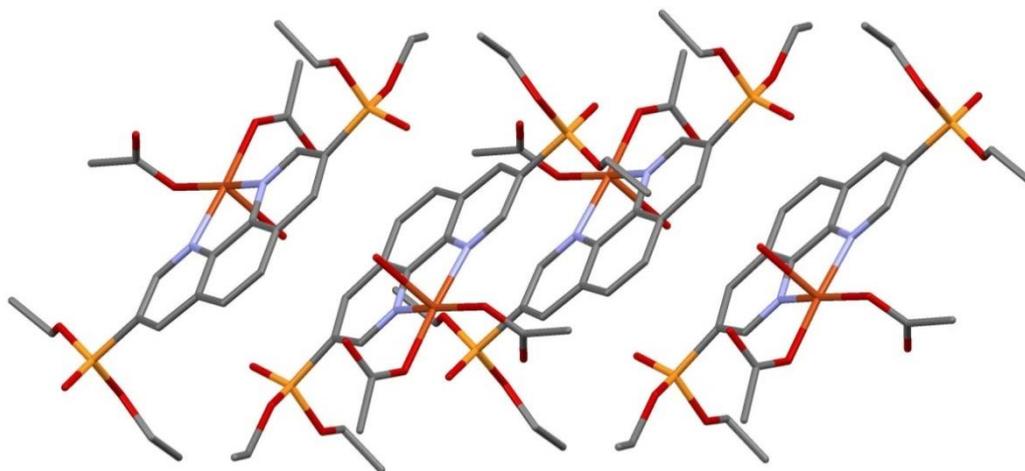


Рисунок 19. Фрагмент упаковки молекул комплекса **7e** в кристалле.

В кристаллической ячейке молекулы комплекса **7e** образуют стопки за счет π - π -стекинг взаимодействий ($\text{C}\dots\text{C} \ 3.428\text{-}3.820 \text{ \AA}$), причем на величине этих контактов практически не сказывается положение координированной молекулы воды (Рисунок 19) и расстояния между атомами меди(II) равны соответственно $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1a) \ 8.225 \text{ \AA}$, $\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1b) \ 8.408 \text{ \AA}$.

Таким образом, диэтоксифосфорилфенантролин, имеющий электроноакцепторные $\text{PO}(\text{OEt})_2$ заместители в положениях 3 и 8 ведет себя как обычный фенантролин, являющийся сильным бидентатным донором, и разрушает биядерную структуру ацетатного комплекса меди.

Соединения с похожим строением следовало ожидать и для фенантролина с заместителями в положениях 4 и 7, в котором неподеленные электронные пары атомов азота не

блокированы объемными фосфорильными заместителями. Однако, в реакции **2ж** с $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ (2:1) в хлористом метиле при комнатной температуре был получен необычный шестиядерный кластер $[(\text{OOCMe-}k^2O,O)\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe-}k^2O,O')_2(\mu\text{-OOCMeO-}k^4O,O,O',O')(\mathbf{2ж})]_2[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe-}k^2O,O')_4]$ (**7ж**, выход 71%). По данным рентгеноструктурного анализа в комплексе **7ж** (Рисунок 20) центральный фрагмент, биядерный комплекс $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4$, имеет типичную для тетраацетатов меди(II) геометрию китайского фонарика (Cu-O 1.952(3)-1.966(3) Å), с несвязывающим расстоянием металл-металл длиной в 2.6004(11) Å.

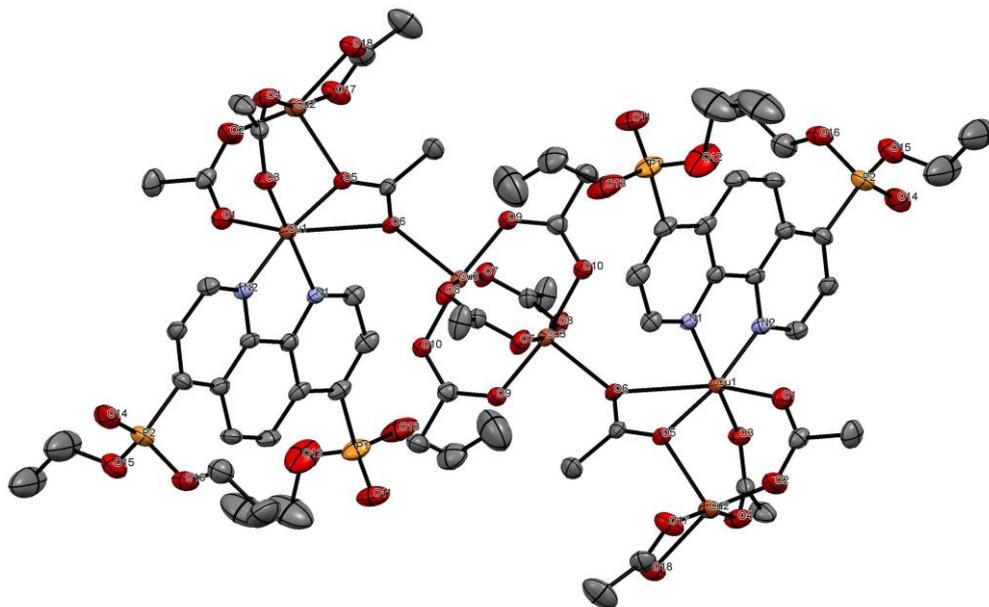


Рисунок 20. Строение комплекса **7ж**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (Å): $\text{Cu1-N1} = 2.012(3)$, $\text{Cu1-N2} = 2.015(3)$, $\text{Cu1-O1} = 2.206(3)$, $\text{Cu1-O3} = 1.937(3)$, $\text{Cu1-O5} = 1.977(2)$.

В аксиальном положении каждого атома меди этого димера находятся атомы кислорода формально тридентатного ацетат-аниона (Cu-O 2.160(3) Å). Один из атомов кислорода этого аниона является мостиковым в необычных биядерных фрагментах $(\text{OOCMe-}k^2O,O)\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe-}k^2O,O')_2(\mu\text{-OOCMeO-}k^4O,O,O',O')(\mathbf{2ж})$, в которых два атома металла имеют различное лигандное окружение. Первый из них - искаженное тетрагонально-пирамидальное из двух атомов кислорода хелатно-связанного ацетат-аниона (Cu-O 1.988(3), 2.047(3) Å), двух атомов кислорода мостиковых ацетат-анионов (Cu-O 1.917(3), 1.918(3) Å), а также мостикового атома кислорода O(5) (Cu(2)-O(5) 2.228(3), Cu(1)-O(5) 1.977(3) Å) аниона OOCMe , который связан также со вторым атомом меди(II), содержащим помимо кислорода двух мостиковых ацетатов (Cu-O 1.938(3), 2.207(3) Å) координированный феноantroлин (Cu-N 2.009(3), 2.015(3) Å). Можно предположить, что на первой стадии реакции происходит координация атомов азота

фенантролина на вакантной орбитали, появляющейся в результате диссоциации ацетонитрила в исходном димере-фонарике с образованием биядерного комплекса $(\text{OOCMe-}k^2O,O)\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe-}k^2O,O')_2(\mu\text{-OOCMeO-}k^4O,O,O',O')(2\text{ж})$. Этот необычный биядерный комплекс реагирует с димером-фонариком $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ с удалением координированной лабильной молекулы ацетонитрила и образованием шестиядерного комплекса **7ж**.

И наконец, при использовании фенантролина с фосфорильными группами в положениях 2 и 9, стерически блокирующими атомы азота гетероцикла, в той же реакции образуется необычный полимер $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(2\text{д})]_n$ (**7д** выход 87%). В полученном 1-D полимере, по данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 21), неподеленные электронные пары азота не участвуют в связывании с металлом, а в сохранившемся медном биядерном фрагменте $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4$ ($\text{Cu}\dots\text{Cu} = 2.6045(6) \text{ \AA}$, $\text{Cu-O} = 1.954(2)\text{-}1.977(2) \text{ \AA}$) обе аксиальные позиции занимают атомы кислорода фосфорильной группы ($\text{Cu-O} = 2.133(2) \text{ \AA}$).

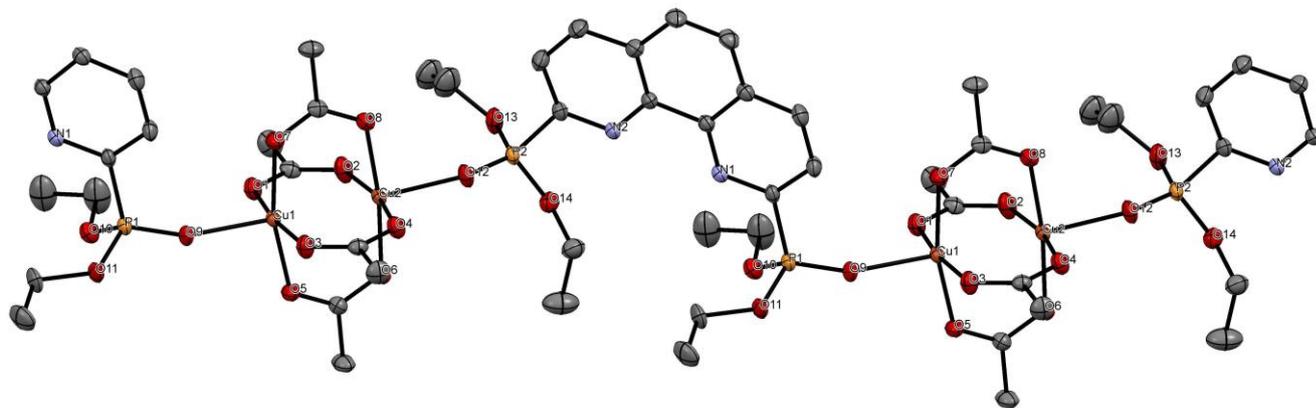


Рисунок 21. Строение комплекса **7д**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Основные длины связей (\AA): $\text{Cu1-O9} = 2.161(2)$, $\text{Cu2-O12} = 2.133(2)$.

В кристаллической ячейке комплекса расположена сольватная молекула дихлорметана, атомы водорода которой образуют водородные связи с одним из атомов кислорода мостикового ацетат-аниона ($\text{O}(3)$, $\text{O}(3)\dots\text{C}(29) 3.327(3)\text{\AA}$) и этокси-заместителя фосфорильной группы ($\text{O}(11)$, $\text{O}(11)\dots\text{C}(29) 3.207(3)\text{\AA}$). Фенантролиновый фрагмент плоский при среднем отклонении атомов от плоскости $\pm 0.0051\text{\AA}$. Однако, при этом угол между плоскостями $\text{P}(1)\text{O}(9)\text{Cu}(1)$ и $\text{P}(1)\text{C}(13)\text{N}(1)$ (69.1°) существенно меньше, чем угол между соответствующими плоскостями ($\text{Cu}(2)\text{O}(12)\text{P}(2)$ и $\text{P}(2)\text{C}(23)\text{N}(2)$, 82.8°) что, по-видимому, связано со стерическими факторами фосфорильных групп и влиянием сольватной молекулы. Фенантролиновые лиганды координированные с димерным фрагментом $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4$ расположены практически параллельных плоскостях (угол между ними 2.1°).

В кристаллической ячейке полимерные цепи связаны между собой за счет сольватных молекул и π - π -стекинг взаимодействий между фенантролиновыми фрагментами полимерных цепей (расстояния между атомами углерода взаимодействующих гетероциклов составляют 3.689-4.005 Å (Рисунок 22)).

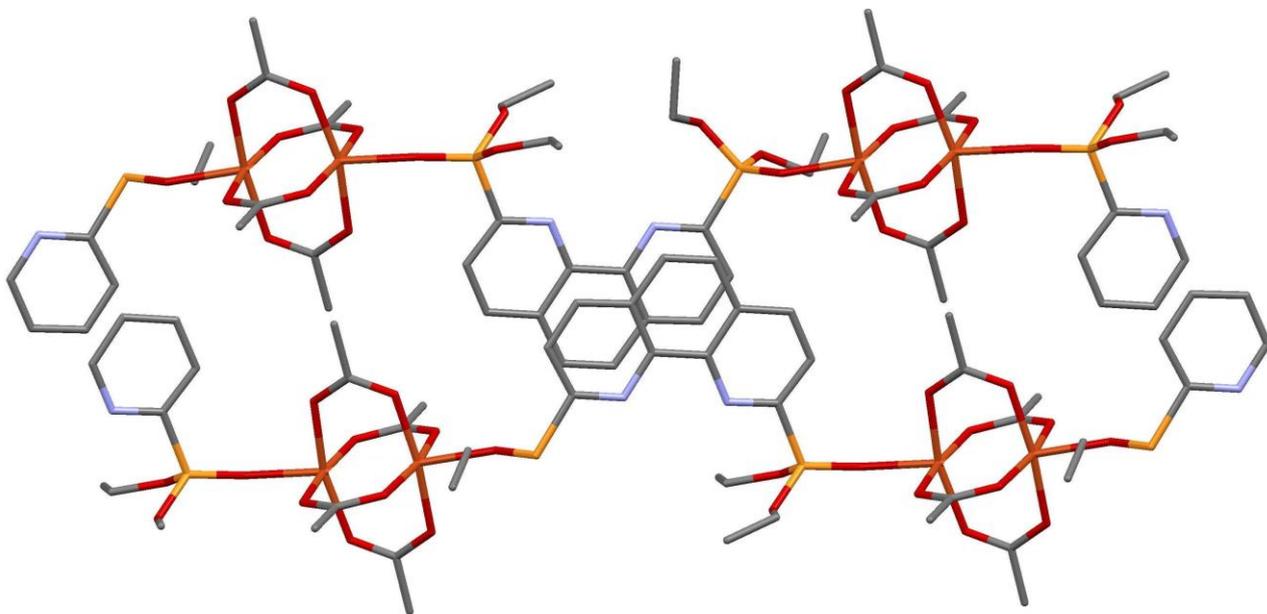


Рисунок 22. Фрагмент упаковки молекул комплекса **7д** в кристалле.

Отметим, что полимер **7д** на воздухе или в присутствии следов влаги достаточно быстро разрушается, давая комплекс $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH})_2$ и **2д**. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структуры комплексов **7д-7ж** обобщены в Таблице 7.

Таким образом, в реакциях с биядерным ацетатом $\text{Cu}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ хорошо видно влияние положения акцепторных и стерически объемных диэтоксифосфорильных заместителей в фенантролине на состав и строение образующихся комплексов меди(II).

В заключение этого раздела следует отметить, что координационные полимеры, содержащие фенантролиновый линкер практически не описаны в литературе. Полученные в работе результаты показывают возможность использования фосфорилзамещенных производных для получения необычных супрамолекулярных архитектур, что может существенным образом расширить область применения металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами в производстве магнитоактивных, фотоактивных и проводящих материалов, катализаторов и т.д.

Таблица 7. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов 7д-ж

	7д	7е	7ж
Брутто-формула	C ₂₉ H ₄₀ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ O ₁₄ P ₂	C ₂₆ H ₄₂ Cl ₄ CuN ₂ O ₁₃ P ₂	C ₆₄ H ₈₈ Cu ₆ N ₄ O ₃₆ P ₄
Мол. масса	900.55	857.90	1994.50
Температура, К	150	150	150
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	P-1	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	8.6299(17)	14.752(5)	11.326(4)
b/Å	14.286(3)	10.139(3)	13.460(4)
c/Å	15.625(3)	25.841(8)	14.458(5)
α/о	83.366(3)	90.00	69.209(5)
β/о	82.423(3)	94.832(6)	79.309(5)
γ/о	75.969(3)	90.00	82.200(6)
V, Å ³	1845.6(6)	3851(2)	2018.9(11)
Z	2	4	1
ρ _{выч} /г/см ³	1.621	1.480	1.640
μ, мм-1	1.451	0.987	1.722
F(000)	924.0	1772.0	1022.0
Размеры кристалла, мм	0.14 × 0.12 × 0.1	0.14 × 0.12 × 0.1	0.14 × 0.12 × 0.1
Область сбора данных по θ, °	4.9 - 58	4.02 - 54	3.62 - 56
<i>hkl</i>	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Измерено отражений	19971	18123	20366
Независимых отражений	9659[R(int) = 0.0321]	8323[R(int) = 0.1239]	9575[R(int) = 0.0535]
Число уточняемых параметров	468	450	512
GOOF	1.009	0.881	1.021
R-факторы (для отражений с I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.0876	R ₁ = 0.0697, wR ₂ = 0.1544	R ₁ = 0.0540, wR ₂ = 0.1206
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.1003	R ₁ = 0.1228, wR ₂ = 0.1705	R ₁ = 0.0911, wR ₂ = 0.1396
Ост. электр. плотность (max/min), e/Å ³	1.18/-0.55	1.52/-0.124	1.32/-0.88

2.2.3. Комплексы палладия(II) и рутения(II) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами

Помимо комплексов Cu(I) и Cu(II) нами были получены комплексы палладия(II) с фосфорилзамещенными 1,10-фенантролинами. Для комплексообразования было использовано два источника ионов палладия(II): Pd(OAc)₂ и Pd(MeCN)₂Cl₂.

К сожалению, реакция ацетата палладия с фосфонатами **2б** и **2е** привела к образованию неразделимой кристаллизацией и колоночной хроматографией смеси продуктов. Это может быть связано с природой ацетат-иона, способного быть мостиковым лигандом.

Реакция комплекса палладия(II) с ацетонитрилом Pd(MeCN)₂Cl₂ с фосфонатами **2б** и **2е** в дихлорметане при комнатной температуре привела к получению комплексов **8б** и **8е** с выходами 81% и 83%, соответственно (Схема 5).

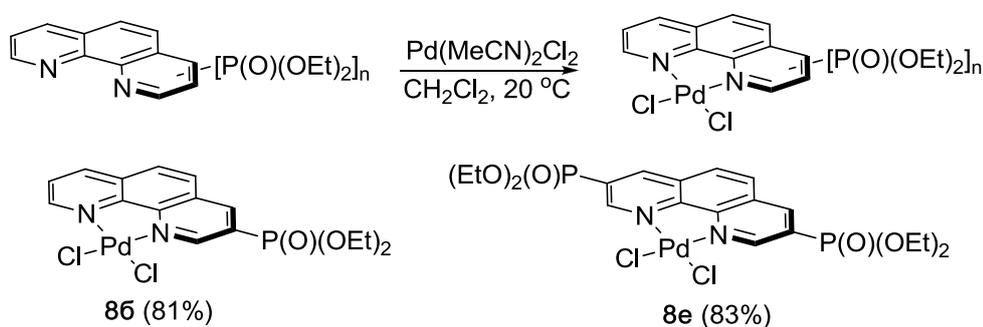


Схема 5. Синтез комплексов **8б** и **8е**.

Состав и структура комплексов **8б** и **8е** были установлены методами элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопии и подтверждены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла комплекса **8б**.

По данным элементного анализа состав обоих комплексов соответствует эмпирической формуле Pd(2)Cl₂.

Данные спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P свидетельствуют о том, что в растворах этих комплексов в CD₂Cl₂ присутствует лишь одно соединение.

В спектрах ЯМР ¹H этих соединений наблюдаются хорошо разрешенные наборы сигналов, соответствующие протонам фенантролиновых лигандов. Сопоставление химических сдвигов этих сигналов с положениями сигналов протонов свободных лигандов показало, что в комплексах сигналы смещены в слабое поле сходным образом для обоих соединений. Так, например, максимальный сдвиг претерпевают протоны Н-4,7 (Δδ = 0.30-0.39 м.д. и Δδ = 0.40 м.д. для **8б** и **8е**, соответственно), а минимальное смещение наблюдается для протонов Н-2,9 (Δδ = 0.14-0.16 м.д. и Δδ = 0.12 м.д.). На основании этих данных мы предположили, что фенантролиновый лиганд координирован по атому палладия двумя атомами азота, как это наблюдается в комплексе палладия с незамещенным лигандом Pd(phen)Cl₂ [175].

В спектре ЯМР ^{31}P в CD_2Cl_2 резонансные сигналы ядер фосфора обоих комплексов смещены в сильное поле ($\Delta\delta_P = 4.65$ м.д. для **8б** и $\Delta\delta_P = 4.47$ м.д. для **8е**). В ИК-спектрах комплексов наблюдалась только одна полоса колебаний $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1247 \text{ см}^{-1}$, что указывает на то, что $\text{P}=\text{O}$ группа не координирована с атомом палладия. На основании этих спектральных данных можно сделать вывод о том, что комплексы **8б** и **8е** имеют аналогичное строение, но трудно установить их строение. Это было сделано на основании рентгеноструктурного анализа монокристалла **8б** (Рисунок 23). Как и предполагалось из данных спектроскопии ЯМР ^1H , фенантролиновый бидентантный лиганд связан с атомом палладия двумя атомами азота, а координации фосфорильной группы металлическим центром не происходит. Атом палладия имеет плоскоквадратную геометрию и его координационная сфера дополнена двумя атомами хлора.

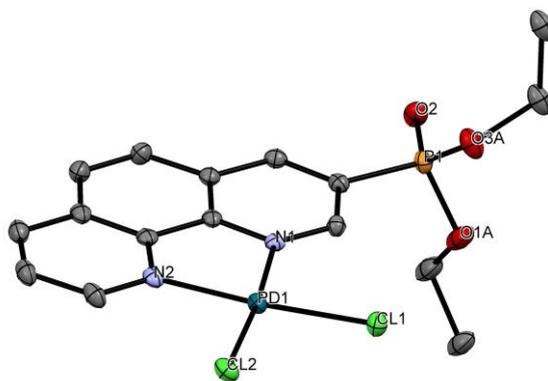


Рисунок 23. Структура комплекса **8б**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не представлены. Основные длины связи (Å): $\text{Pd}-\text{N}(1) = 2.0402(18)$, $\text{Pd}-\text{N}(2) = 2.0342(19)$, $\text{Pd}-\text{Cl}(1) = 2.2849(6)$, $\text{Pd}-\text{Cl}(2) = 2.2892(6)$.

В кристалле молекулы комплекса **8б** образуют димеры (Рисунок 24), в которых два фенантролиновых лиганда расположены в параллельных плоскостях на расстоянии 3.3 Å , что свидетельствует о наличии между ними π - π -стекинг взаимодействий.

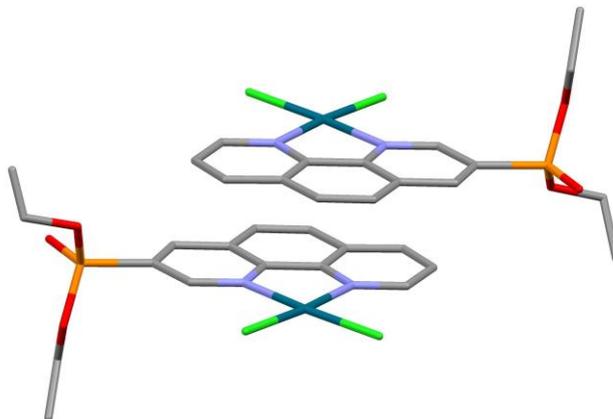


Рисунок 24. Упаковка молекул комплекса **8б** в кристалле.

Комплексы рутения(II) с дииминными лигандами (2,2'-бипиридином (bpy), 1,10-фенантролином (phen)) широко изучаются в фотовольтаике и фотокатализе [129, 131]. Фосфорилзамещенные фенантролины также легко координируются рутением(II). В качестве примера нами был синтезирован комплекс состава $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{26})](\text{PF}_6)_2$ (**96**), где (Схема 6.). Данный комплекс был получен взаимодействием комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ с фосфонатом **26** в метаноле при кипячении с выходом 94%.

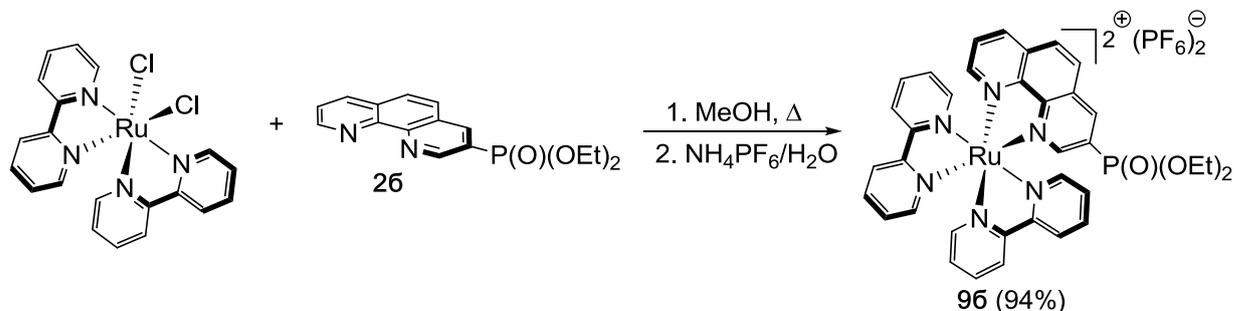


Схема 6. Синтез комплекса **96**.

Этот комплекс был охарактеризован методами элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР ^1H и ^{31}P . В масс-спектрах высокого разрешения (HRMS) комплекса **96** главный пик соответствует потере комплексом одного противоиона $[\mathbf{96}-\text{PF}_6]^+$ {875.106}. В спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном в CD_2Cl_2 присутствовал один набор узких сигналов, число и спиновое расщепление которых соответствовали предполагаемой структуре. Наибольшие сдвиги в сильное поле сигналов протонов фенантролинового лиганда наблюдались для протонов в положениях 2 и 9 ($\Delta\delta \approx 1.2$ м.д), что согласуется с образованием хелатного комплекса **96**. При этом фосфорильная группа по всей видимости не координирована атомом металла, так как в ИК-спектре комплекса наблюдалась только одна линия ее валентных колебаний при 1247 см^{-1} . Комплекс **96** обладает эмиссионными свойствами и имеет характеристичную люминесценцию при 650-655 нм. Квантовый выход в дихлорметане составил 2.1%.

Таким образом, в комплексах Pd(II) и Ru(II) диэтоксифосфорильная группа фенантролинов **2** не координирована металлом. Это может быть использовано для получения органико-неорганических материалов, содержащих эти комплексы. Такие материалы интересны для фотовольтаики и катализа.

2.3. Применение комплексов меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами в катализе

Комплексы многих переходных металлов с фенантролиновыми лигандами широко применяются в органическом синтезе как катализаторы. В литературном обзоре диссертации

это проиллюстрировано на примере медьсодержащих катализаторов. В то же время круг используемых фенантролиновых лигандов достаточно ограничен, что обусловлено трудностью функционализации фенантролинового остова. Наиболее часто применяется сам 1,10-фенантролин, примеры использования других производных, таких как 2,9-диметил-1,10-фенантролин или 4,7-диметокси-1,10-фенантролин, немногочисленны. Некоторые работы [23, 26, 27] свидетельствуют о том, что эти соединения могут превосходить по эффективности незамещенный 1,10-фенантролин.

В этой связи особенно интересно изучить каталитические свойства полученных нами диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов, так как эта серия производных является по сути первой, в которой доступны все изомеры положения. Таким образом, впервые появляется возможность провести систематическое исследование и установить структурные характеристики лиганда, влияющие на каталитическую активность металлокомплексов.

В настоящей работе были кратко исследованы каталитические свойства комплексов меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами **2a-2g** в реакциях кросс-сочетания (Схема 7).

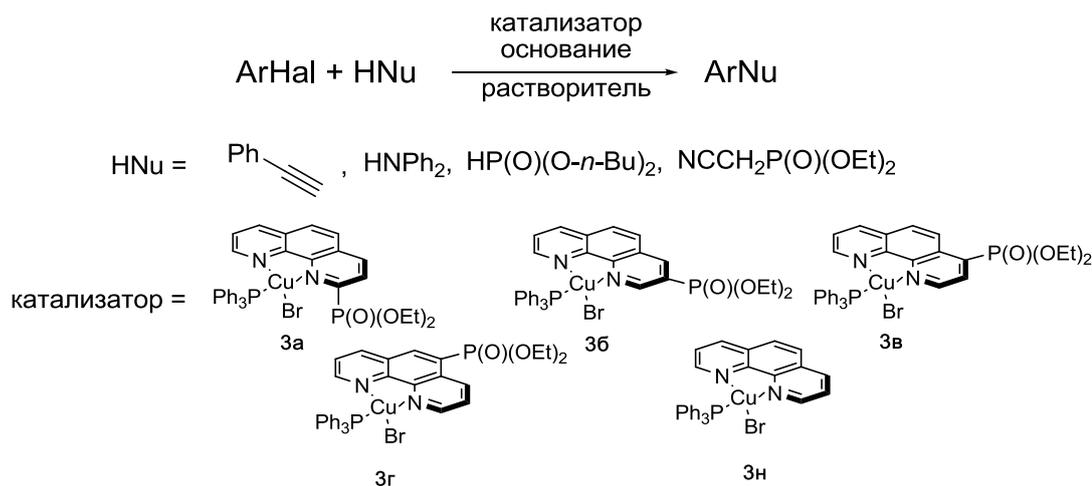


Схема 7. Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами **3a-3g**, **3н**.

Эти исследования позволили оценить перспективность использования этих лигандов в гомогенном катализе и являлись необходимым этапом в процессе разработки регенерируемых гетерогенных катализаторов на основе комплексов этого ряда.

2.3.1. Реакции образования связи С-С

Реакции образования связи углерод-углерод были исследованы на примерах арилирования ацетиленов и α -арилирования эфиров алкилфосфоновых кислот.

Арилирование ацетиленов. Реакция кросс-сочетания арилгалогенидов с терминальными ацетиленами, катализируемая комплексами палладия и меди (реакция Соногаширы) является одной из наиболее хорошо изученных реакций гомогенного катализа (Схема 8).

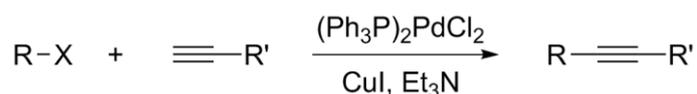
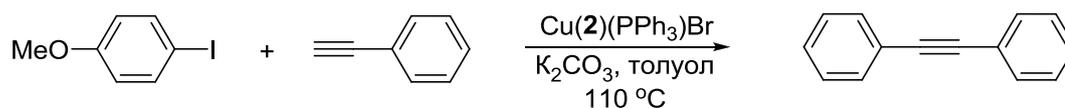


Схема 8. Реакция Соногаширы.

Эта реакция может быть проведена и в присутствии металлокомплексов одного металла, которым может быть палладий или медь. С точки зрения стоимости процесса, наиболее интересно использование комплексов меди, однако в этом случае для получения высокого выхода продукта требуется тщательная оптимизация условий проведения реакции. Было интересно оценить каталитическую эффективность новой серии лигандов именно в этой реакции, где изменение природы лиганда может быть дополнительным параметром для оптимизации синтеза целевого продукта.

В качестве модельной была выбрана реакция фенилацетилена с *n*-йоданизолом, неактивным арилгалогенидом, содержащим электронодонорный заместитель. Реакцию проводили в присутствии карбоната калия при кипячении в толуоле. Степень протекания реакции контролировали методом ЯМР ¹H через 8, 24 и 48 ч после начала реакции. Полученные данные приведены в Таблице 8.

В соответствии с литературными данными [23] комплекс Cu(**2н**)(PPh₃)Br (**3н**) катализировал реакцию, однако она протекала медленно и завершалась лишь за 48 ч (оп. 1). В присутствии смешанно-лигандных комплексов меди с диэтоксифосфорильными производными фенантролина Cu(**2а-2г**)(PPh₃)Br (**3а-3г**) полная конверсия *n*-йоданизола наблюдалась в этих условиях для всех исследуемых комплексов, кроме **3б**, для которого она составила 60% (оп. 2). Было также отмечено значительное влияние природы лиганда на скорость протекания реакции. В то время как введение фосфорильной группы в 4 и 5 положение фенантролина не изменяло каталитических свойств медных металлокомплексов (оп. 3 и 4), более стерически затрудненный комплекс **3а**, содержащий заместитель в α-положении, был более эффективным и в его присутствии реакция заканчивалась уже за 5 ч (оп. 5 и 6).

Таблица 8. Кросс-сочетание фенилацетилена и *n*-йоданизола, катализируемое Cu(2)(PPh₃)Br.^a

№ опыта	Катализатор	Выход ^b , %		
		8 ч	24 ч	48 ч
1	3н	28	67	100
2	3б	19	40	60
3	3в	23	76	100
4	3г	26	82	100
5	3а	100	-	-
6	3а	2 ч	3 ч	5 ч
		61	76	100

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль K₂CO₃, 10 мол% катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^bВыход определен методом ЯМР ¹H.

Гомолептические комплексы меди с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами Cu(2**а,б,д**)₂PF₆ (**4а**, **4б** и **4д**) также катализируют эту реакцию, но они менее эффективны, чем смешанно-лигандные комплексы **3а**, **3в** и **3г** (Таблица 9). Полной конверсии *n*-йоданизола после 48 ч реакции не наблюдалось ни для одного из изученных комплексов **4**. Эти результаты ожидаемы и легко объяснимы. Известно, что в каталитическом цикле участвуют лишь координационно-ненасыщенные медные комплексы с одним фенантролиновым лигандом. Таким образом, при проведении реакции в присутствии комплексов **3** и **4** каталитическое арилирование возможно лишь после обратимой диссоциации лиганда. Как показало структурное исследование комплексов **3** и **4** в растворах, описанное в главе 2.2.1.3, гомолептические комплексы **4** не склонны к диссоциации фенантролинового лиганда при комнатной температуре даже в растворах координирующих растворителей. В случае смешанно-лигандных комплексов **3** диссоциация бромиды и трифенилфосфина протекает легче. Это может объяснять их большую эффективность в катализе.

Интересно, что скорость реакции, катализируемой стерически затрудненным комплексом **4а**, сопоставима со скоростями арилирования в присутствии комплексов **4б** и **4д**. Это не коррелирует с результатами, полученными для смешанно-лигандных комплексов **3а** и **3б**. Это различное влияние природы лиганда на скорость реакции может быть также связано с влиянием диссоциации лиганда на скорость каталитической реакции.

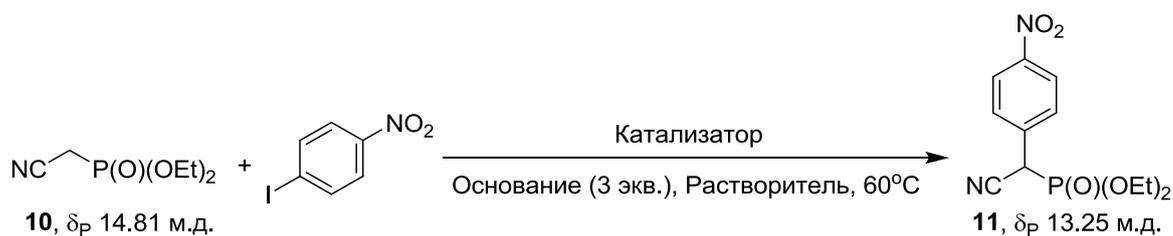
Таблица 9. Кросс-сочетание фенилацетилена и *n*-йоданизола, катализируемое Cu(**2a,б,д**)₂PF₆.^a

№ опыта	Катализатор 10 мол%	Выход ^б , %		
		8 ч	24 ч	48 ч
1	4a	-	68	68
2	4б	29	42	50
3	4д	23	52	73

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль K₂CO₃, 10 мол% катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

α-Арилирование эфиров алкилфосфоновых кислот. *α*-Арилирование эфиров алкилфосфоновых кислот широко используется в синтезе биологически активных соединений. Эта реакция может быть проведена без катализатора для активированных арилгалогенидов [176, 177] или ареновых комплексов хрома [178, 179], а также в присутствии комплексов палладия [180, 181]. Замена палладиевых катализаторов на более дешевые медные до сих пор не удавалась, хотя описаны условия для проведения реакции фосфоната **10** с йодбензолом и диэтилацеталем *орто*-йодбензальдегида с использованием стехиометрического количества солей меди [182].

Изучение медь-катализируемого *α*-арилирования мы начали, взяв в качестве модельной реакцию фосфоната **10** с 1-йод-4-нитробензолом.



Механизм реакции представлен на Схеме 9. Одним из ключевых этапов каталитического цикла является *α*-депротонирование фосфоната, что требует присутствия в реакционной среде сильного основания и определяет выбор растворителя.

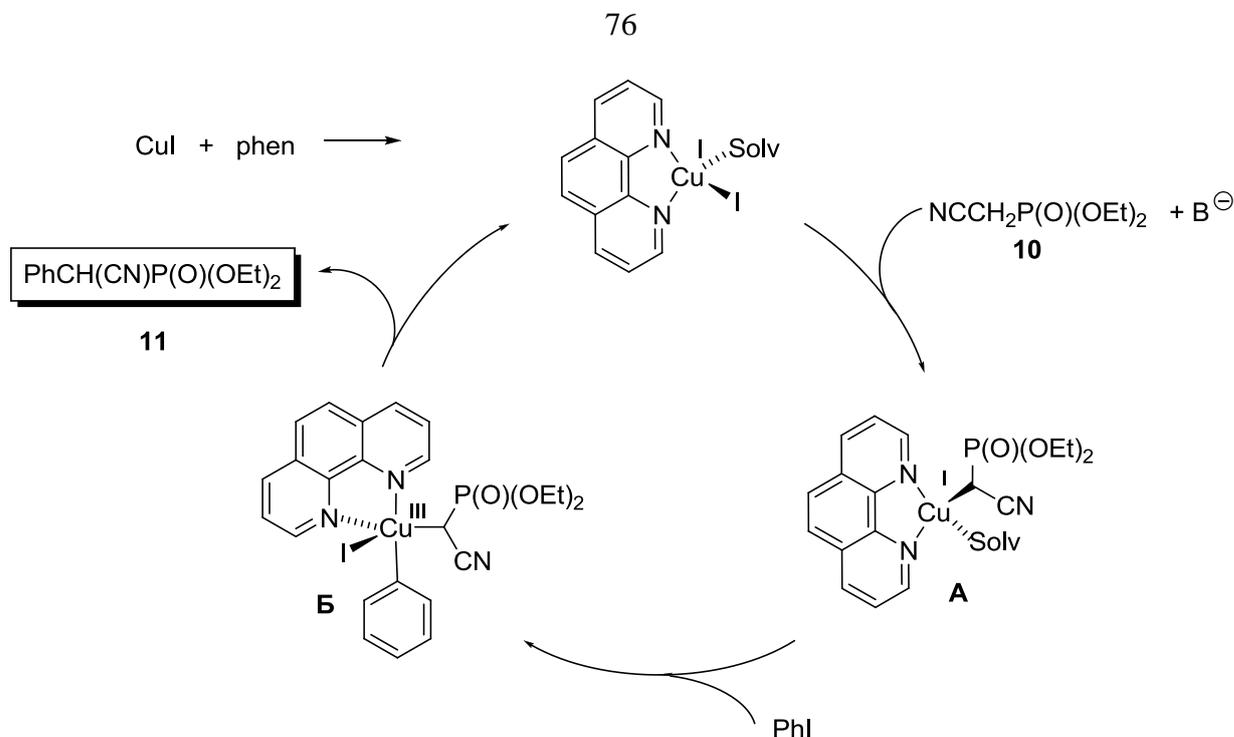


Схема 9. Схематическое представление механизма реакции кросс-сочетания фосфоната **10** с арилиодидом, катализируемой фенантролиновыми комплексами меди(I).

Оптимизация условий реакции фосфоната **10** с арилиодидом проведена при использовании 1,10-фенантролина (phen) в качестве лиганда (Таблица 10). За ходом реакции следили методом ЯМР ^{31}P , контролируя конверсию исходного субстрата **10** по исчезновению сигнала при δ_P 14.81 м.д. и выход образующегося диэтил (4-нитрофенил)(циано)метилфосфоната **11** по увеличению интенсивности сигнала при δ_P 13.25 м.д. Оказалось, что высокая степень конверсии может быть достигнута в присутствии 10 мол% $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{PF}_6$ и 3 экв. карбоната цезия (оп. 1- 5). При проведении реакции в ДМСО или толуоле при 60 °С реакция не завершается в течение суток и конверсия исходного фосфоната **10** составляет около 80% (оп. 1 и 2). В ДМФ наблюдается количественная конверсия, но продукт **11** образуется со спектральным выходом 90% из-за образования побочных фосфорсодержащих соединений (оп. 3). Наилучшие результаты были получены в ацетонитриле и тетрагидрофуране, где образование целевого продукта наблюдалось с количественным спектральным выходом (оп. 4, 5). В этой реакции гомолептический комплекс $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{PF}_6$ оказался даже более эффективным катализатором, чем гетеролептический комплекс $\text{Cu}(\text{phen})\text{PPh}_3\text{Br}$ (оп. 6). Возможно, это связано с тем, что реакция проводилась в тетрагидрофуране и неблагоприятное влияние стадии диссоциации лиганда бисхелатного комплекса $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{PF}_6$ было уменьшено координирующим характером растворителя.

В качестве катализатора может быть использована и каталитическая система CuI/phen (оп. 7 и 8). При этом наиболее быстрая реакция наблюдается при соотношении компонентов 1:1 (оп. 7). Отметим также, что замена Cs_2CO_3 на K_2CO_3 ведет к резкому падению скорости реакции (оп.

9). При проведении реакции в ацетонитриле удастся снизить загрузку катализатора до 5 мол% и провести реакцию за 4 ч (оп. 11), однако α -арилрование без использования фенантролинового лиганда невозможно и в этих условиях (оп. 12). Интересно что дальнейшее снижение загрузки каталитической системы CuI/phen до 3 мол% приводит к неполной конверсии и потере селективности реакции (оп.13).

Таблица 10. Оптимизация условий реакции диэтил цианометилфосфоната (**10**) с 1-иод-4-нитробензолом, катализируемой фенантролиновыми комплексами меди(I).^a

№ оп.	Катализатор (мол%)	Растворитель	Основание	Время, ч	Конверсия 10 , %	Выход 11 ^b , %
1	Cu(phen) ₂ PF ₆ (10)	DMCO	Cs ₂ CO ₃	24	84	76
2	Cu(phen) ₂ PF ₆ (10)	PhMe	Cs ₂ CO ₃	24	83	81
3	Cu(phen) ₂ PF ₆ (10)	DMФ	Cs ₂ CO ₃	24	100	90
4	Cu(phen) ₂ PF ₆ (10)	MeCN	Cs ₂ CO ₃	24	100	100
5	Cu(phen) ₂ PF ₆ (10)	ТГФ	Cs ₂ CO ₃	16	99	99
				24	100	100
6	Cu(phen)PPh ₃ Br (10)	ТГФ	Cs ₂ CO ₃	16	93	91
7	CuI/phen (10)	ТГФ	Cs ₂ CO ₃	8	92	92
				16	100	100
8	CuI/2phen (10)	ТГФ	Cs ₂ CO ₃	8	86	74
9	CuI/phen (10)	ТГФ	K ₂ CO ₃	16	15.5	15.5
10	CuI/phen (5)	ТГФ	Cs ₂ CO ₃	16	94	91
11	CuI/phen (5)	MeCN	Cs₂CO₃	4	100	100
12	CuI (5)	MeCN	Cs ₂ CO ₃	16	56	23
13	CuI/phen (3)	MeCN	Cs ₂ CO ₃	16	66	28
14	CuI/ 2a	MeCN	Cs ₂ CO ₃	16	66	66
15	CuI/ 2б	MeCN	Cs ₂ CO ₃	4	89	85
16	CuI/ 2в	MeCN	Cs ₂ CO ₃	4	91	89

^aУсловия реакции: 0.6 ммоль *n*-йоднитробензола, 0.5 ммоль фосфоната **10**, 1.5 ммоль Cs₂CO₃ и катализатор при 60 °С в растворителе в атмосфере аргона. ^bВыход определен методом ЯМР ³¹P.

Диэтоксифосфорил-1,10-фенантролины **2a-2в** также эффективны в этих условиях (оп. 14-16). Лиганды **2б** и **2в** лишь немного хуже, чем сам 1,10-фенантролин. Интересно, что α -замещенный лиганд оказался в этой реакции наименее эффективным: конверсия **10** и выход продукта **11** составили 66% даже после 16 ч реакции. Это связано, по-видимому, со стерической затрудненностью, создаваемой лигандами у атома меди в комплексах А и Б, представленных на Схеме 9.

Таким образом, нами найдены условия для эффективного медь-катализируемого α -арилрования фосфоната **10** 1-иод-4-нитробензолом. Хотя использование лигандов **2a-2в** и не позволило оптимизировать реакцию, эти результаты показывают, что фосфорилзамещенные

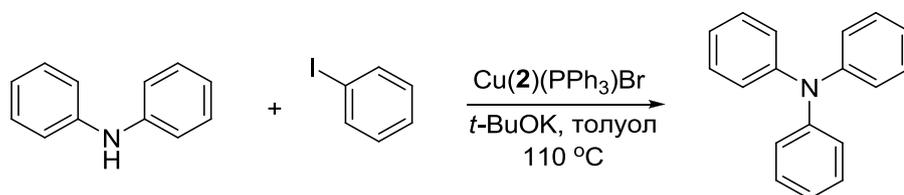
лиганды могут быть использованы для приготовления регенерируемых гетерогенных катализаторов для этой реакции.

2.3.2. Реакции образования связи С-гетероатом

Среди медь-катализируемых реакций образования связи С-гетероатом наиболее часто используется реакция аминирования арилгалогенидов, так как ариламины находят широкое применение в фармакологии и химии материалов [183]. Медь-катализируемое фосфонилирование арилгалогенидов изучено меньше и используется значительно реже, чем фосфонилирование в присутствии комплексов палладия (реакция Хирао) [99]. Эти две реакции были изучены в присутствии медных комплексов диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов.

Аминирование арилгалогенидов. Модельную реакцию дифениламина и йодбензола проводили в присутствии *трет*-бутилата калия в кипящем толуоле [23]. Выход продукта определяли методом ГЖХ. Полученные результаты приведены в Таблице 11. Комплекс с незамещенным фенантролином был наиболее эффективен и при его использовании реакция завершалась за 3 ч (оп. 1). Три медных комплекса с фенантролиновыми лигандами, содержащими диэтоксифосфорильную группу в положениях 3, 4 и 5, (**3б-3г**) тоже катализировали реакцию, но она протекала медленнее и завершалась за 7 ч для всех катализаторов (оп. 2 - 4). В то же время, комплекс **3а** с фосфорсодержащим заместителем в 2-положении фенантролинового лиганда оказался неэффективным в этой реакции (оп. 5). Это, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, создаваемыми диэтоксифосфорильной группой у атома металла.

Таблица 11. Аминирование йодбензола дифениламином, катализируемое комплексами $\text{Cu(2)(PPh}_3\text{)Br}$.^a

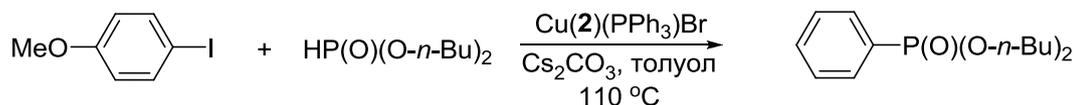


№ опыта	Катализатор 10 мол%	Выход ^б , %		
		3 ч	5 ч	7 ч
1	3н	97	-	-
2	3б	79	82	93
3	3в	67	89	95
4	3г	41	57	92
5	3а	3	4	5

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль йодбензола, 0.5 ммоль дифениламина, 1 ммоль $t\text{-BuOK}$ и 10 мол% катализатора при кипячении в толуоле (4мл) в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ГХ-МС.

Фосфонилирование арилгалогенидов. Эта реакция изучалась на примере реакции ди-*n*-бутилфосфита с *n*-йоданизолом, которую проводили с карбонатом цезия в кипящем толуоле и контролировали методом ЯМР ^1H (Таблица 12). Известно, что каталитическая система CuI/rhen эффективна для проведения этой реакции [75].

Таблица 12. Оптимизация условий медь-катализируемой реакции ди-*n*-бутилфосфита с *n*-йоданизолом.^a



№ опыта	Катализатор, мол%	HP(O)(O- <i>n</i> -Bu), экв.	Cs ₂ CO ₃ , экв.	Время, ч	Выход ^б , %
1	3н (10)	1.2	1.2	20	35
2	3н (10)	1.2	2	20	35
3	3н (10)	2.4	1.2	20	60
4	3н (10)	4.8	1.2	20	30
5	3н (20)	2.4	1.2	4	64
				8	82
				24	100
6	3а (20)	2.4	1.2	4	10
				8	25
				24	100
7	3б (20)	2.4	1.2	4	10
				8	23
				24	100
8	3в (20)	2.4	1.2	4	42
				8	68
				24	100
9	3в (10)	2.4	1.2	24	100

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль *n*-йоданизола, ди-*n*-бутилфосфит, Cs₂CO₃ и катализатор при 110 °C в толуоле в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ^1H .

Когда реакция проводилась в присутствии 10 мол% комплекса **3н** целевой продукт был получен лишь с выходом 35 % (оп. 1). Для оптимизации выхода продукта мы проварьировали количество катализатора, ди-*n*-бутилфосфита и Cs₂CO₃ (оп. 2-5) и нашли, что для полной конверсии исходного *n*-йоданизола требуется 2.4 эквивалента ди-*n*-бутилфосфита и 20 мол% катализатора (оп. 5). В этих условиях полная конверсия исходного галогенида наблюдалась также при катализе комплексами **3а-3в** после 24 ч реакции (оп. 6-8), но спектральные выходы продукта через 4 и 8 ч после начала реакции были выше в опыте с незамещенным лигандом **1н** (оп. 5), что говорит о большей скорости реакции в этих условиях. Следует отметить, что при уменьшении загрузки катализатора до 10 мол% полную конверсию *n*-йоданизола удастся получить только при использовании комплекса **3в** (оп. 9).

Таким образом, медные комплексы с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами являются катализаторами различных реакции кросс-сочетания и их эффективность определяется положением фосфорсодержащего заместителя в фенантролине. В некоторых случаях эти лиганды дают лучшие результаты, чем незамещенный 1,10-фенантролин. Ряд каталитической эффективности лигандов зависит от типа реакции и в настоящий момент невозможно однозначно определить, какие структурные характеристики комплексов наиболее важны для той или иной реакции. Это связано со сложностью механизма медь-катализируемых реакций [183] и дитопным характером изучаемых лигандов. Для таких лигандов способ координации лиганда ионом металла может изменяться в ходе осуществления каталитического цикла при изменении степени окисления металла. Это может существенно влиять на каталитическую эффективность комплекса, приводя к ее увеличению или уменьшению, вплоть до полной потери.

Синтезированные в работе диэтоксифосфорильные производные существенным образом расширяют круг легкодоступных фенантролиновых соединений, одних из самых востребованных лигандов в различных реакциях гомогенного катализа.

2.4. Имобилизация металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами

Получение и изучение гибридных органо-неорганических материалов является приоритетным направлением развития современного материаловедения. Такие материалы сочетают, и часто синергически, свойства неорганической матрицы (пористость, механическую и химическую стабильность) с функциональностью органического фрагмента. Они позволяют существенно расширить область применения физических и химических свойств органических молекул в технике и производстве и используются в оптике, хемосенсорике, биомедицине, производстве катализаторов, мембран, сорбентов для газов и токсичных металлов. Для получения фотоактивных материалов, сенсibilизаторов, сорбентов и катализаторов наиболее интересны высокостабильные гибридные материалы, полученные путем ковалентного связывания органической молекулы или металлокомплекса с неорганической матрицей [12, 13]. Такие материалы получают из молекулярных предшественников, модифицированных специфическими функциональными группами, среди которых особый интерес представляют фосфонаты [14, 15]. Фосфоновые кислоты и их силиловые эфиры доступны, стабильны и легко реагируют с солями или алкоксидами разнообразных металлов в мягких условиях. Это дает возможность получения материалов различных типов путем образования стабильных связей Р-О-металл.

Несмотря на большое число работ, посвященных гибридным органо-неорганическим материалам на основе фосфонатов, иммобилизация металлокомплексов этого ряда менее изучена и обычно используется для получения фотоактивных материалов из стабильных комплексов, таких как порфирилаты, фталоцианаты или бипиридиновые комплексы рутения [184-193].

Металлоцентры гетерогенных катализаторов должны легко обменивать лиганды и участвовать в химических реакциях (окислительное присоединение, восстановительное элиминирование, переметаллирование и т. д.), что требует иммобилизации лабильных комплексов и является более трудной задачей.

Примеры каталитически активных материалов на основе фосфонатов немногочисленны. Так, иридиевые и родиевые комплексы с бипиридиновыми лигандами, ковалентно связанные с матрицей оксида титана, использовались для гидрирования кетонов [9, 10], а палладиевый комплекс с фосфиновыми лигандами, пришитый на поверхность циркониевой подложки катализировал реакцию Хека [11]. Попытка создания гетерогенных катализаторов для реакции Соногаширы путем иммобилизации палладиевых комплексов с бифункциональными фосфин-фосфонатными лигандами тремя различными способами была неудачной [7]. Однако лиганды этого типа удалось использовать при получении катализаторов асимметрического гидрирования ароматических кетонов на комплексах Ru(II) [194] и гидроформилирования алкенов в присутствии комплексов Co(I) [195] и Rh (I) [196].

Эти немногочисленные и разрозненные примеры демонстрируют перспективность этого типа катализаторов и стимулируют систематическое исследование методов иммобилизации координационных соединений, модифицированной фосфонатной группой [7].

В нашей работе изучена возможность ковалентного связывания металлокомплексов с оксидом титана. Систематическое исследование влияния экспериментальных условий иммобилизации на состав и структуру материалов проведено для диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновых комплексов Ru(II), Pd(II) и Cu(I), различающихся термодинамической и кинетической стабильностью (Рисунок 25).

титансодержащего молекулярного предшественника, который может быть алкоголятом, хлоридом или сульфатом титана.

На Схеме 10 представлены уравнения реакций, протекающих при получении оксида титана из алкоголята.

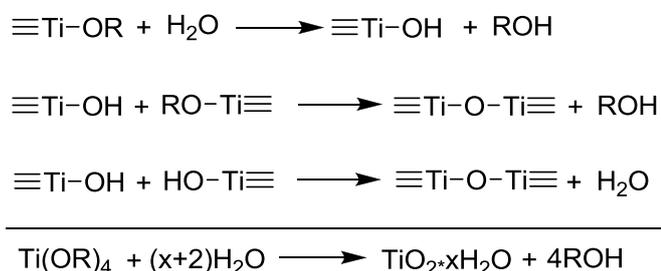
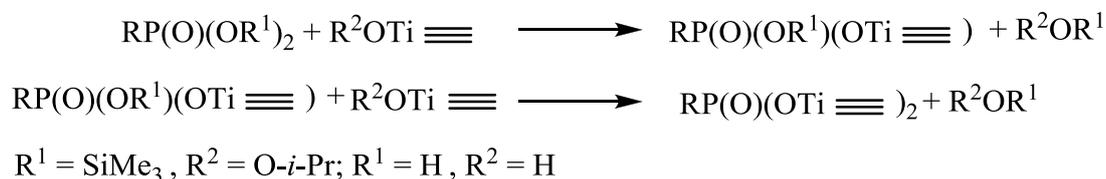


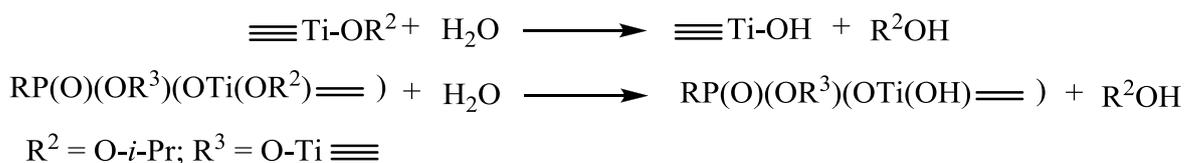
Схема 10. Схематическое представление золь-гель процесса получения оксида титана из алкоголята.

При получении органо-неорганических материалов по золь-гель процессу реакции конденсации неорганического предшественника и его соконденсации с органическим соединением протекают одновременно (Схема 11), и органический компонент оказывается вшитым в матричную сетку оксида титана.

Образование связей Ti-O-P:



Гидролиз:



Соконденсация:

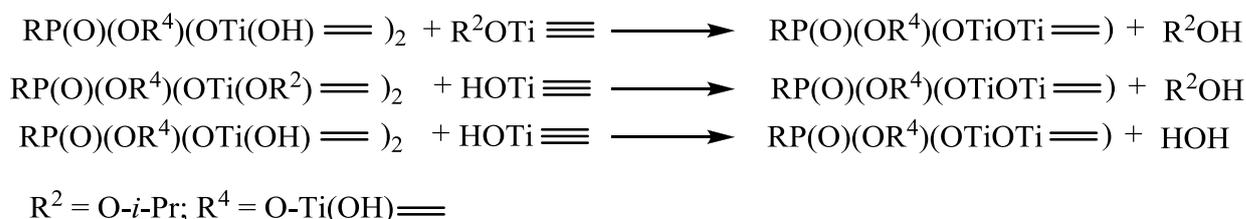


Схема 11. Схематическое представление иммобилизации органического соединения (фосфоновой кислоты или эфира) в матрицу оксида титана по золь-гель процессу.

Степень включения органического соединения в неорганическую матрицу и гомогенность материала зависят от соотношения скоростей этих реакций, которое может меняться при варьировании органического соединения.

Успешная иммобилизация фосфоновых кислот по золь-гель процессу возможна при использовании алкоксидов титана в водно-спиртовых средах при контролируемом рН [9]. Для этого органическое соединение должно быть растворимо и стабильно в условиях реакции, что резко ограничивает возможность структурной модификации используемых фосфоновых кислот.

Более универсальна иммобилизация силиловых эфиров фосфоновых кислот, которую проводят в мягких условиях [197]. Вначале силиловый эфир фосфоновой кислоты обрабатывают избытком алкоксида титана, в результате чего органическое соединение ковалентно связывается с титансодержащим компонентом за счет образования прочных связей P-O-Ti. Затем в реакционную смесь добавляется вода и в ходе золь-гель процесса формируется матричная сетка оксидного материала. При этом соотношение компонентов может варьироваться в широких пределах и практически всегда достигается полная иммобилизация органического соединения, поскольку образование ковалентных связей P-O-Ti происходит до начала реакции гидролиза.

К сожалению, диэтиловые эфиры менее реакционноспособны и не могут быть использованы для синтеза гибридных материалов.

Отметим, что гетерогенные металлокомплексные катализаторы, полученные этим способом должны быть более стабильны в сравнении с привитыми на поверхность соединениями, но их эффективность во многом зависит от пористости их матричной структуры. Для синтеза таких катализаторов возможно два подхода. Первый заключается в поэтапной сборке металлокомплексного катализатора из материала, содержащего иммобилизованный лиганд. Согласно второму методу, золь-гель процесс проводится с металлокомплексным соединением, модифицированным реакционноспособными якорными группами.

В настоящей работе были кратко исследованы оба подхода.

Вначале мы изучили иммобилизацию фенантролиновых лигандов, стараясь оптимизировать условия процесса, проверить устойчивость фосфорилзамещенных фенантролинов в условиях золь-гель процесса и увеличить пористость гибридного материала, варьируя объем органического предшественника или вводя несколько якорных групп в фенантролиновый остов лиганда. Структуры изученных лигандов представлены на Рисунке 26.

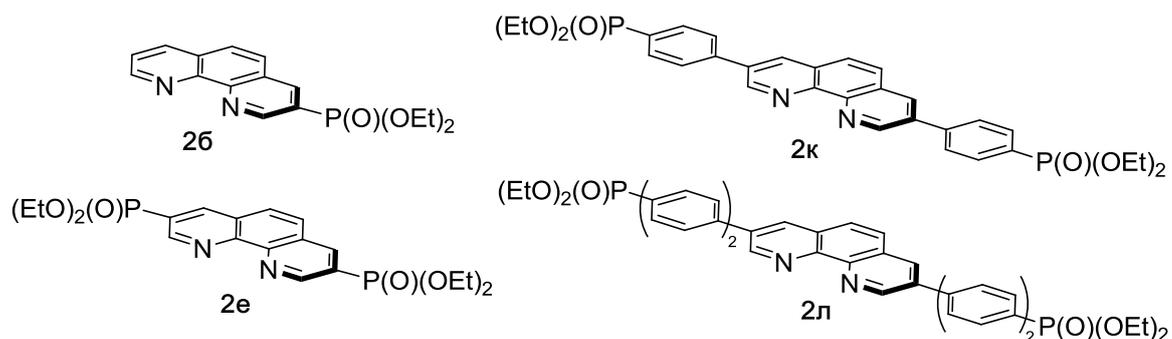


Рисунок 26. Структуры лигандов для получения материалов по золь-гель процессу.

Для проведения иммобилизации их фосфорильные заместители необходимо модифицировать в якорную группу. Фосфоновые кислоты и их силиловые эфиры легко доступны из соединений **26**, **2e**, **2к** и **2л** и триметилсилилбромидом (TMSBr) (Схема 12).

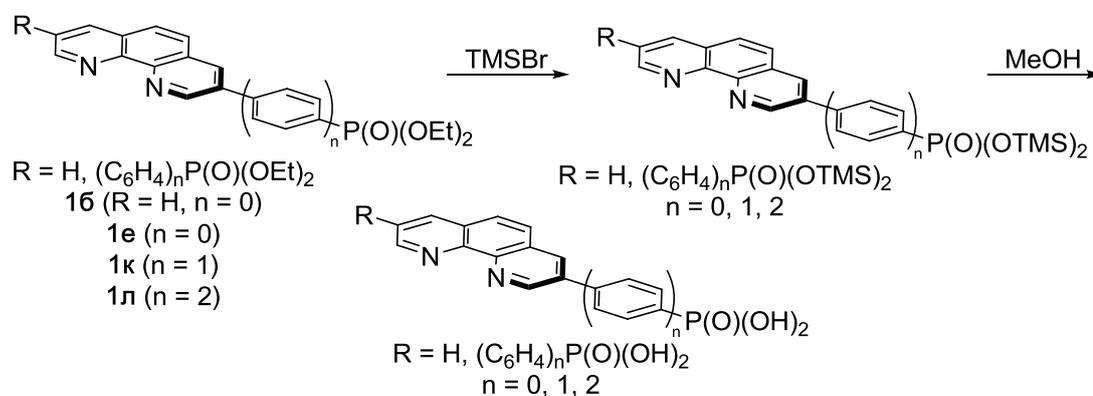


Схема 12. Получение фосфоновых кислот и их силиловых эфиров.

Фосфоновые кислоты фенантролинового ряда оказались малорастворимыми в большинстве органических растворителей и водных средах, что препятствует их использованию в синтезе материалов. Поэтому иммобилизация лигандов была проведена с использованием силиловых эфиров по двухстадийному методу, представленному на Схеме 11. К раствору силилового эфира фосфоновой кислоты добавляли изопропоксид титана и реакционную смесь перемешивали в течение 40 минут при комнатной температуре. Затем в нее медленно прикапывали воду, взятую в смеси с ТГФ для уменьшения скоростей гидролиза и конденсации титансодержащих соединений. После выдерживания реакционной смеси в течение 2 суток при комнатной температуре, осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, ТГФ и эфиром и сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 часов.

Состав гибридного материала анализировали методом элементного анализа. При этом необходимо учитывать, что материалы, полученные золь-гель процессом, содержат значительное количество воды и спиртов, адсорбированных на поверхности материала. Однако, отношение процентного содержания элементов не зависят от степени высушивания образца.

Соотношения Ti/N и Ti/P могут быть использованы для оценки содержания органического и неорганического компонентов в материале. Кроме того, отношение процентного содержания азота и фосфора позволяет судить о сохранении структуры органического компонента в материале. Условия проведения экспериментов и данные по составу полученных материалов приведены в Таблице 13.

Таблица 13. Состав материалов и удельная поверхность материалов, полученных иммобилизацией лигандов **2**.

№ опыта	Материал	Орг. соед.	L:Ti (теор.)	Элементный анализ			Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
				N/P (теор.)	Ti/P (теор.)	Ti/N(теор.)	
1	(2б)TiO₂^а	2б	1: 9.2 (1:10)	1.7 (2.0)	8.7 (9.2)	5.1 (4.6)	215
2	(2е)TiO₂^б	2е	1:10 (1:10)	0.9 (1.0)	4.7 (5.3)	5.1 (5.0)	160
3	(2к)TiO₂^в	2к	1:17.9 (1:20)	0.9 (1.0)	8.5 (9.0)	9.2 (9.0)	270
4	(2л)TiO₂^г	2л	1:18.8 (1:20)	0.8 (1.0)	8.5 (9.4)	10.2 (9.4)	300

Брутто формулы ^а (C₁₂H₇N₂O₂P)(TiO₂)_{9.2}(H₂O)₁₂(C₃H₇OH)_{1.9}; ^б (C₁₂H₆N₂O₄P₂)(TiO₂)₁₀(H₂O)_{19.5}(C₃H₇OH)_{1.2}; ^в (C₂₄H₁₄N₂O₄P₂)(TiO₂)_{17.9}(H₂O)₂₇(C₃H₇OH)_{3.5}; ^г (C₃₆H₂₂N₂O₄P₂)(TiO₂)_{18.8}(H₂O)₃₇(C₃H₇OH)_{0.9}.

Анализируя результаты, можно заключить, что во всех экспериментах наблюдалось количественное включение лиганда в матрицу оксида титана. Для всех материалов экспериментально найденные соотношения содержания элементов были близки к теоретическим, что свидетельствует о полноте иммобилизации органического компонента и гомогенности образцов.

Синтезированные материалы были исследованы методом ИК-спектроскопии. В спектрах материалов присутствовали характеристические полосы колебаний связей P-O-Ti (1000-1050 см⁻¹) и P-C (1120-1150 см⁻¹). При этом интенсивности полос валентных колебаний P=O (1180-1250 см⁻¹) и P-OH (930-970 см⁻¹) были низкими, а иногда эти полосы совсем отсутствовали. Это свидетельствует о том, что большая часть фосфонатных групп связана с атомами титана тремя атомами кислорода, как наблюдалось в других материалах этого типа [197, 198].

На Рисунке 26 сопоставлены спектры соединений **2б**, **2е** и материалов **(2б)TiO₂** и **(2е)TiO₂**, содержащих 3-фосфорилфенантролин и 3,8-бис(фосфорил)фенантролин.

Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что при иммобилизации лиганда не происходит деструкции органического компонента. Это однозначно следует из анализа спектров в области валентных колебаний C-C и C-N связей фенантролинового фрагмента (1370-1600 см⁻¹). Набор полос валентных колебаний в этой области характеричен для каждого из изомеров фосфорилзамещенных фенантролинов (**2а**, **2б**, **2в** и **2г**) и сохраняется в материалах (Рисунок 27). Свойства поверхности полученных порошков анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 13). К сожалению, площадь удельной поверхности оказалась достаточно низкой (160-300 м²/г) для всех образцов.

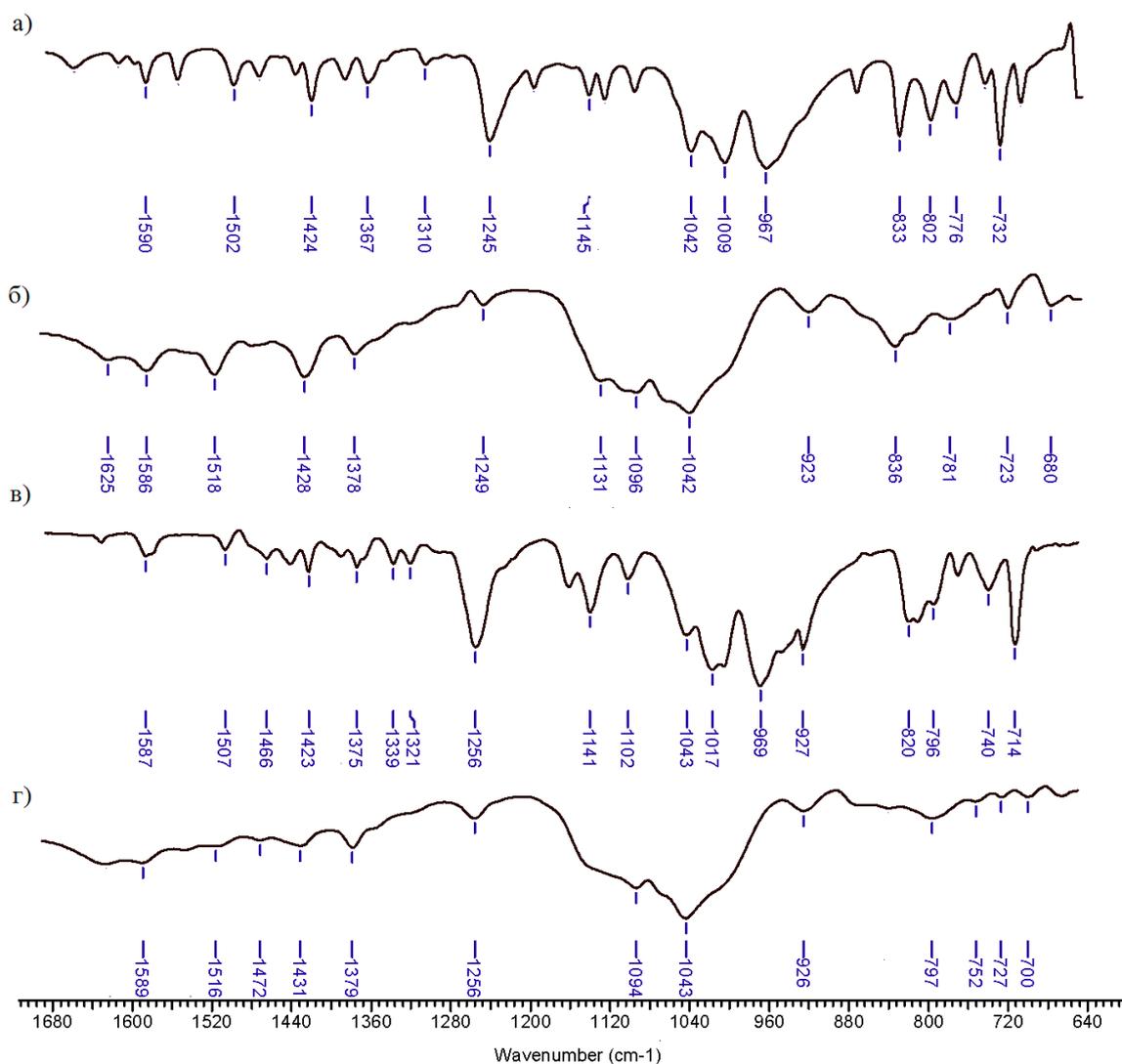


Рисунок 27. ИК-спектры а) **2б**, б) **(2б)TiO₂**, в) **2е**, г) **(2е)TiO₂**.

На основании этих данных был сделан вывод, что для поэтапной сборки гетерогенных металлокомплексных катализаторов лучше использовать лиганды, поверхностно привитые на предварительно полученный мезопористый оксид титана с высокой удельной поверхностью. В силу этого комплексообразование в материалах, полученных описанным выше золь-гель процессом, в дальнейшем не изучалось.

Альтернативный подход к гетерогенным катализаторам заключается в иммобилизации металлокомплексных соединений. Строение комплексов, изученных в данной работе, показано на Рисунке 28.

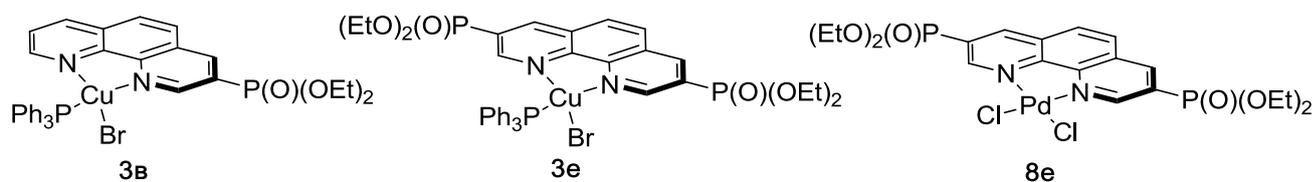


Рисунок 28. Комплексы, использованные в золь-гель процессе.

Как оказалось, модификация фосфорильной группы в металлокомплексных соединениях достаточно сложна. Высокая реакционная способность Pd(II) и Cu(I) комплексов не позволяет провести реакции комплексов **3a**, **3e** и **8e** с HCl и TMSBr селективно по фосфорильной группе. Поэтому для синтеза металлокомплексов, содержащих якорную группу, приходится пересмотреть всю схему синтеза металлокомплексных соединений, которая должна быть начата с получения самих фенантролиновых лигандов **12b** и **12e**, содержащих якорную группу (Схема 13).

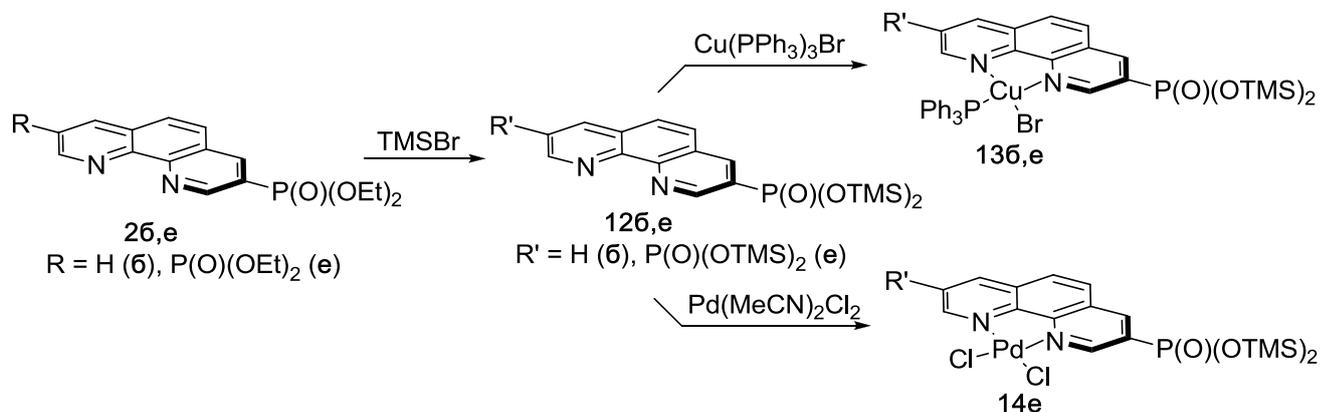


Схема 13. Синтез металлокомплексов **13b,e** и **14e** с якорной фосфорильной группой.

Как отмечалось выше, фосфоновые кислоты плохо растворимы в органических растворителях и водных средах, что сильно затрудняет проведение реакций их комплексообразования. Напротив, растворимость и координационные свойства силиловых эфиров фосфоновых кислот **12b** и **12e** и ранее изученных алкиловых эфиров **2b** и **2e** сходны, что позволяет провести их комплексообразование комплексами $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ используя аналогичные экспериментальные условия. Отметим, что силиловые эфиры фосфоновых кислот легко гидролизуются. Их синтез и реакции комплексообразования были проведены в инертной атмосфере, а комплексы не выделялись в индивидуальном состоянии, а непосредственно вводились в золь-гель процесс, после контроля комплексообразования методом ЯМР ^1H и ^{31}P .

Иммобилизация металлокомплексов проводилась по двухстадийному методу (Схема 11), в условиях описанных выше для иммобилизации лигандов.

Условия проведения экспериментов и данные о составе полученных материалов приведены в Таблице 14.

Таблица 14. Состав и удельная поверхность материалов на основе комплексов **3б**, **3е** и **8б**.

№ опыта	Материал	Комп-лекс	L:Ti (теор.)	Элементный анализ						Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
				N/P	Ti/P	Ti/N	Ti/M ^a	N/M ^a	P/M ^a	
1	(3б)TiO₂10^б	3б	1:10 (1:10)	1.2 (1.5)	6.5 (7.5)	5.3 (5.0)	26.6 (29.4)	5.1 (5.9)	4.1 (3.9)	10
2	(3б)TiO₂3^б	3б	1:3.6 (1:3)	1.4 (1.2)	2.6 (2.2)	1.8 (1.8)	5.2 (5.5)	2.9 (3.1)	2.1 (2.5)	0
3	(3е)TiO₂20^г	3е	1:18 (1:20)	0.7 (0.8)	7.8 (7.8)	10.5 (9.3)	48.6 (48.7)	4.7 (5.3)	6.3 (6.3)	270
4	(3е)TiO₂10^д	3е	1:10 (1:10)	0.6 (0.8)	3.7 (4.2)	5.7 (5.0)	21.6 (25.0)	3.8 (5.0)	5.9 (6.0)	145
5	(3е)TiO₂3^е	3е	1:2.6 (1:3)	0.8 (0.8)	1.0 (1.1)	1.2 (1.3)	7.2 (6.5)	5.0 (7.2)	7.3 (6.0)	0
6	(8е)TiO₂10^ж	8е	1:10.5 (1:10)	1.0 (1.0)	5.9 (5.3)	5.9 (5.3)	12 (11.7)	2.1 (2.2)	2.0 (2.2)	70

^a M = Cu для опытов № 1-5, M = Pd для опыта 6; брутто формулы:

^бCu_{0.34}(C₁₂H₇N₂O₂P)(PPh₃)_{0.34}Br_{0.34}(TiO₂)₁₀(H₂O)_{9.2}(C₃H₇OH)_{3.5}; ^вCu_{0.65}(C₁₂H₇N₂O₂P)(PPh₃)_{0.65}Br_{0.65}(TiO₂)_{3.6}(H₂O)₈(C₃H₇OH)_{3.5}; ^гCu_{0.38}(C₁₂H₇N₂O₄P₂)(PPh₃)_{0.38}Br_{0.38}(TiO₂)₁₈(H₂O)₄₀(C₃H₇OH)₅; ^дCu_{0.4}(C₁₂H₇N₂O₄P₂)(PPh₃)_{0.4}Br_{0.4}(TiO₂)₁₀(H₂O)₂₀(C₃H₇OH)_{3.4}; ^еCu_{0.4}(C₁₂H₇N₂O₄P₂)(PPh₃)_{0.4}Br_{0.4}(TiO₂)_{2.6}(H₂O)_{10.7}(C₃H₇OH)_{1.7}; ^жPd_{0.9}(C₁₂H₇N₂O₄P₂)Cl_{1.8}(TiO₂)_{10.5}(H₂O)₁₀(C₃H₇OH)_{2.4}.

Наличие большого числа элементов в материале позволяет получить из данных элементного анализа информацию как о количестве фенантролинового лиганда, так и о количестве и составе иммобилизованного комплекса. Степень иммобилизации лиганда может быть оценена из соотношения Ti/N. Соотношение Ti/P несет информацию о сохранении всех фосфорсодержащих лигандов комплекса. Соотношения M/N, M/P и M/Ti (M = Cu, Pd) важны при оценке степени комплексообразования. Кроме того, сопоставление этих трех величин позволяет оценить достоверность полученного результата. Соотношения C/P и C/N менее информативны из-за наличия в материале адсорбированной воды и изопропанола. Однако и они полезны на заключительном этапе обработки результатов для дополнительной проверки справедливости найденной брутто-формулы полученного материала.

Следует отметить, что анализ элементного состава проводился с использованием двух разных методов (C, H, N на микроанализаторе, а P, Ti, M методом ААС), что также повышает достоверность результата, но может и вносить ошибки, так как анализы проводятся в разное время, а высушенные образцы материалов могут быть гигроскопичны.

В первой серии экспериментов (оп. 1, 2) была изучена иммобилизация смешанно-лигандного комплекса Cu(**12б**)(PPh₃)Br (**13б**) с использованием разного количества изопропоксида титана (оп. 1, 2). Во всех экспериментах наблюдалось количественная иммобилизация лиганда, которая сопровождалась частичной декомплексацией иона меди (Схема 14).

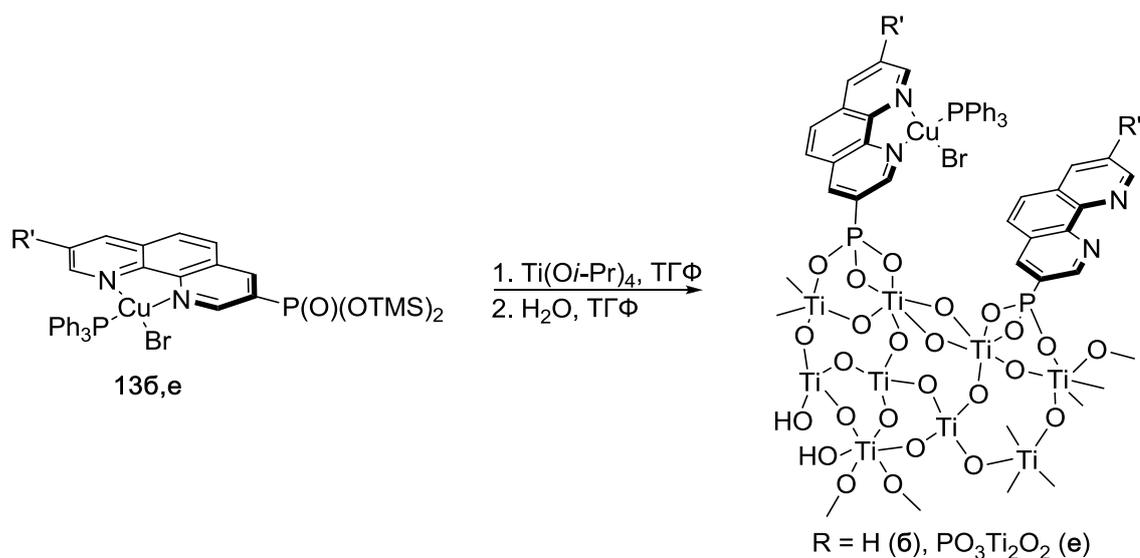


Схема 14. Схематическое представление получения гибридного материала, полученного иммобилизацией комплексов.

Этот вывод был сделан на основании анализа состава гибридных порошков на содержание шести элементов (С, Н, N, Р, Ti, Cu). Хорошее соответствие результатов эксперимента с теорией можно получить, лишь допуская, что ионы меди, присутствующие в материале не изменяют лигандного окружения в процессе иммобилизации, а большая часть фенантролинового лиганда не координирована металлом.

Этот результат был проверен и подтвержден в опытах по иммобилизации комплекса $\text{Cu(12e)(PPh}_3\text{)Br}$ (**13e**), имеющего аналогичную структуру (оп. 3-5).

Данные ИК спектроскопии для порошков **(3b)TiO₂** и **(3e)TiO₂** не противоречат сделанным выше выводам об их составе. Во всех спектрах присутствуют как полосы колебаний характеристичных для фенантролинового лиганда ($1370\text{-}1600\text{ см}^{-1}$), так и полосы колебаний трифенилфосфина (наиболее характеристичные области $1460\text{-}1480\text{ см}^{-1}$, $680\text{-}850\text{ см}^{-1}$) (Рисунок 29).

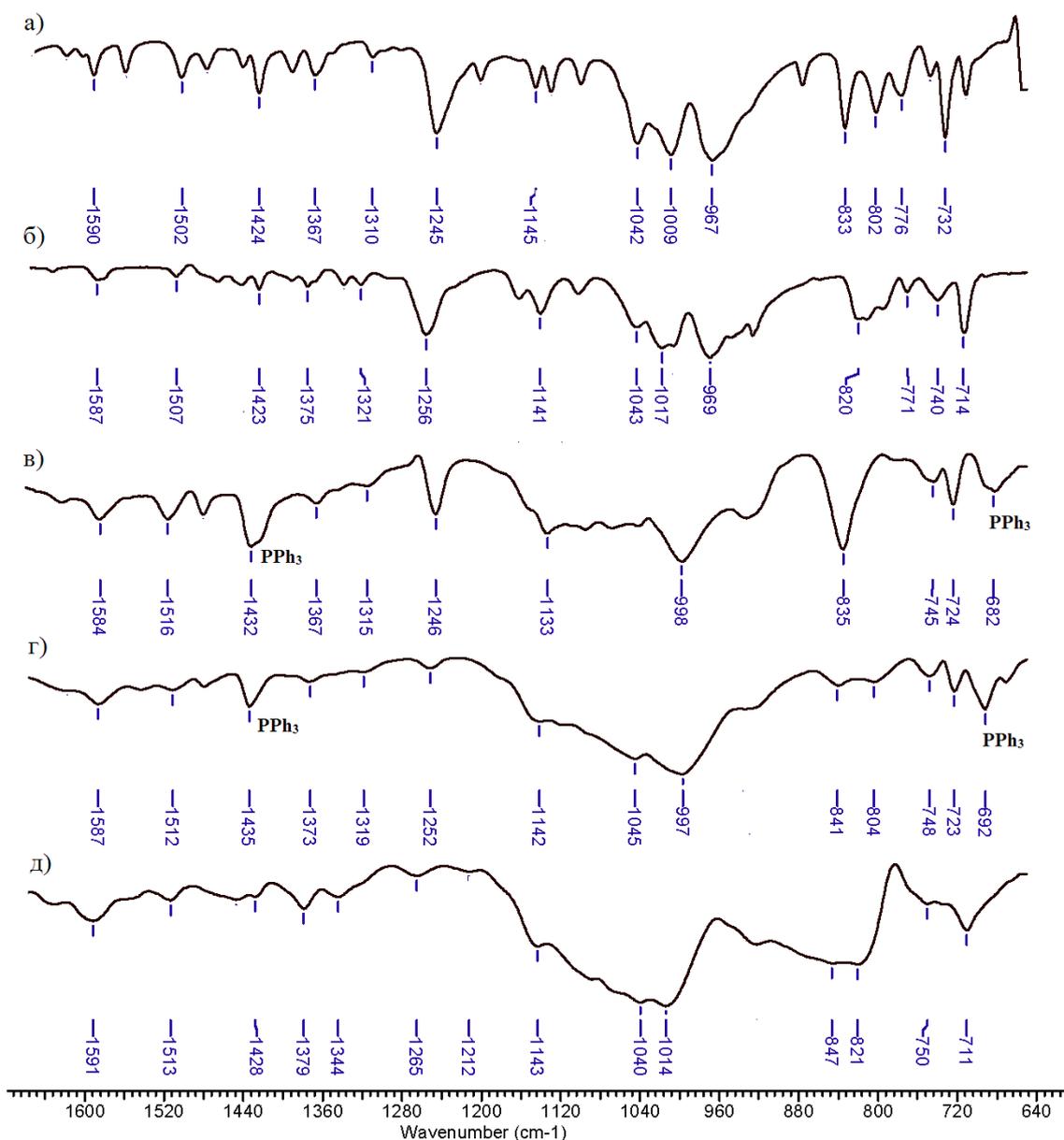


Рисунок 29. ИК спектры: а) **26**, б) **2e**, в) **(36)TiO₂·3**, г) **(3e)TiO₂·3**, д) **(8e)TiO₂·10**.

Отметим также, что полосы колебаний фосфорильной группы сходны для порошков, полученных иммобилизацией лигандов **26** и **2e** и медных комплексов **126** и **12e**. Низкая интенсивность полосы колебаний группы P=O (1240-1250 см⁻¹) говорит о том, что фосфорильные группы связаны с неорганической матрицей сходным образом. Таким образом, увеличение объема металлокомплекса по сравнению со свободным лигандом не изменяет характера его взаимодействия с оксидной матрицей и большая часть якорных групп связана тремя атомами кислорода фосфорильных групп.

Материал, полученный иммобилизацией комплекса Pd(**2e**)Cl₂ (оп. 6), также содержит фенантролиновый лиганд в количестве, ожидаемом из соотношения комплекса и изопророксида титана, взятого в золь-гель процессе. Однако, в этом случае соотношение металл

– лиганд близко к ожидаемому (1:1), что говорит о том, что декомплексации фенантролина в процессе иммобилизации не происходит. Данные элементного анализа хорошо согласуются с теоретическими величинами, ожидаемыми для материала, содержащего 90% комплекса и 10% свободного лиганда. В ИК спектре этого порошка (Рисунок 28) наблюдаются полосы поглощения фенантролинового фрагмента и фосфорильной группы, связанной с оксидной матрицей.

Важная информация о строении материала была получена при изучении этого материала методом ЯМР ^{31}P MAS (Рисунок 30). Спектр материала подтверждает высокую степень комплексообразования фенантролина в материале, так как сигналы (δ_P 15 м.д.) практически отсутствуют в спектре. В спектре наблюдается сигнал с максимумом при 2.45 м.д., который мы отнесли к сигналу фосфорильной группы комплекса **14e**, связанного с оксидной матрицей. Однако, этот сигнал уширен и имеет плечо в области -20-(-5) м.д., что указывает на наличие в изучаемом образце неэквивалентных ядер фосфора. Это может быть вызвано незначительным изменением структуры комплекса при иммобилизации (например, обменом хлорида на гидроксиды или триметилсилоксильные лиганды и т.д.). Более точный анализ структуры этого материала достаточно сложен и не проводился в данной работе, так как удельная поверхность этого порошка невысока ($70 \text{ м}^2/\text{г}$) (Таблица 13), что говорит о его малом интересе для применения в качестве катализатора.

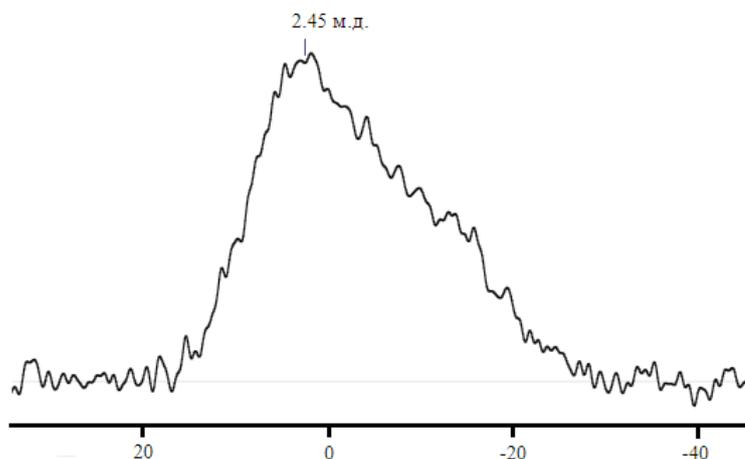


Рисунок 30. Спектр ЯМР ^{31}P MAS (**8e**) TiO_2 .

Результаты, полученные в опытах по иммобилизации медных комплексов **13b** и **13e**, оказались неожиданными. Учитывая хелатную природу фенантролина и результаты нашего исследования структуры комплексов $\text{Cu}(2)(\text{PPh}_3)\text{Br}$ в растворах, мы ожидали, что иммобилизация металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами может осложняться лишь диссоциацией бромидов и трифенилфосфина. Однако, при иммобилизации происходит декоординирование фенантролинового лиганда, а в иммобилизованном комплексе сохраняется

трифенилфосфин и бромид в лигандном окружении иона металла. Это, возможно связано с особенностями золь-гель процесса. В условиях золь-гель процесса металлокомплекс существует в равновесии с фенантролиновым лигандом, который, возможно, несмотря на его небольшое количество, быстрее включается в твердую матрицу из-за его небольшого объема. Это приводит к смещению равновесия в растворе и вызывает, в конечном счете, накопление свободного лиганда в оксидной матрице. Следует отметить, что возможность диссоциации фенантролинового лиганда в комплексе $\text{Cu}(\mathbf{2a})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ в метаноле была показана методом ЯМР ^1H и ^{31}P (Глава 2.2.1.3).

В заключение отметим, что до наших работ в литературе имелось лишь несколько примеров успешной иммобилизации металлокомплексов с фосфорильной якорной группой в оксидную матрицу металла. Из этих данных следует, что в случае стабильных комплексов иммобилизация проходит без изменения координационной сферы металла. Это наглядно продемонстрировано для люминесцентных комплексов с полиазамакроциклическими лигандами на основании эмиссионных спектров иммобилизованных соединений [199]. Структурные исследования иммобилизованных комплексов Pd и Pt с фосфиновыми лигандами менее надежны, однако выводы авторов о том, что иммобилизация этих комплексов по золь-гель процессу в оксид титана не сопровождается их разрушением, нам кажутся убедительными [7]. В нескольких работах авторы лишь кратко описывают структурную характеристику иммобилизованного комплекса, но приходят к выводу о сохранении структуры в процессе иммобилизации [9-11]. Наши результаты, по сути, первые примеры, наглядно демонстрирующие серьезные ограничения этого метода при проведении иммобилизации лабильных металлокомплексных соединений.

Еще один серьезный недостаток этого подхода к созданию гетерогенных металлокомплексных катализаторов связан с низкой пористостью гибридных материалов, полученных по этому пути.

На основании результатов, описанных в этой главе, мы заключили, что для создания гетерогенных катализаторов на основе металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами, модифицированными фосфорильной якорной группой, наиболее перспективна прививка катализатора на поверхность неорганической оксидной матрицы и исследовали возможность получения катализаторов этого типа.

2.4.2. Модификация поверхности мезопористого оксида титана металлокомплексами, содержащими фосфорильную якорную группу

Прививка металлокомплексов на пленки оксида титана используется в фотовольтаике и широко изучена для фотоактивных металлокомплексов с бипиридиновыми и порфириновыми

лигандами [184-191, 193]. Из этих работ известно, что фосфорильная якорная группа обеспечивает более прочное связывание металлокомплекса с пленкой оксида титана, чем карбоксилатная.

Максимально прочное закрепление привитых молекул на поверхности неорганической матрицы требуется и при создании гетерогенных металлокомплексных катализаторов, что объясняет интерес использования этой якорной группы в разработке эффективных катализаторов нового поколения.

Однако эта область практически не изучена, а примеры модификации металлокомплексами поверхности порошков оксида титана пока немногочисленны.

Так, например, поверхностно привитые на наноразмерный оксид титана рутениевые комплексы с 2,2'-бипиридиновыми лигандами использовались в качестве сенсбилизаторов в фотокаталитическом восстановлении диоксида углерода [200]. Палладиевые и платиновые комплексы с фосфиновыми лигандами были успешно привиты на поверхность наночастиц оксида титана [7].

Для разработки гетерогенных катализаторов особенно важны поверхностные свойства неорганической оксидной матрицы. При этом преимущества имеют мезопористые образцы с большим размером пор и высоким содержанием реакционных групп на поверхности.

В настоящей работе был использован оксид титана, полученный по золь-гель процессу, проводимому в ТГФ в присутствии небольшого (20 экв.) избытка воды. Этот метод, недавно разработанный в нашей лаборатории, удобен для получения больших количеств мезопористого оксида титана с удельной поверхностью 590-650 м²/г и диаметром пор 20-100 Å. Порошки, полученные этим методом, состоят из хаотически агломерированных наноразмерных частиц и содержат поры сильно различающиеся по своим размерам. На их поверхности содержится значительное количество гидроксильных групп, что делает возможным химическую модификацию поверхности в мягких условиях.

Использование этой оксидной матрицы для синтеза поверхностно привитых гибридных материалов ранее не изучалось, и нашей целью было найти условия для модификации этих порошков медными и палладиевыми комплексами с фенантролиновыми лигандами.

Химическая модификация поверхности гидратированного оксида титана основана на тех же реакциях, что и образование гибридной матрицы в золь-гель процессе (Схема 11), описанном в предыдущем разделе, и в качестве модификаторов могут использоваться комплексы, содержащие фосфоновые кислоты или их силиловые эфиры (Схема 15).

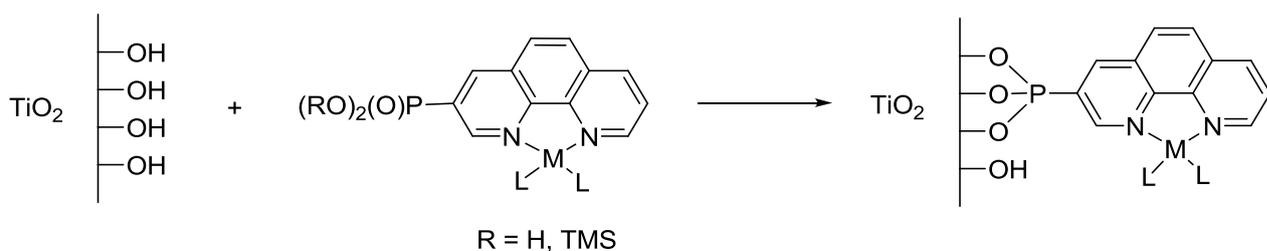


Схема 15. Химическая модификация поверхности оксида титана комплексами, содержащими фосфорильные якорные группы.

Для иммобилизации фенантролинов и их металлокомплексов удобнее использовать силиловые эфиры, так как фосфоновые кислоты этого ряда плохо растворимы в водных средах и большинстве органических растворителей. Структуры модификаторов, исследованных в настоящей работе, приведены на Рисунке 31.

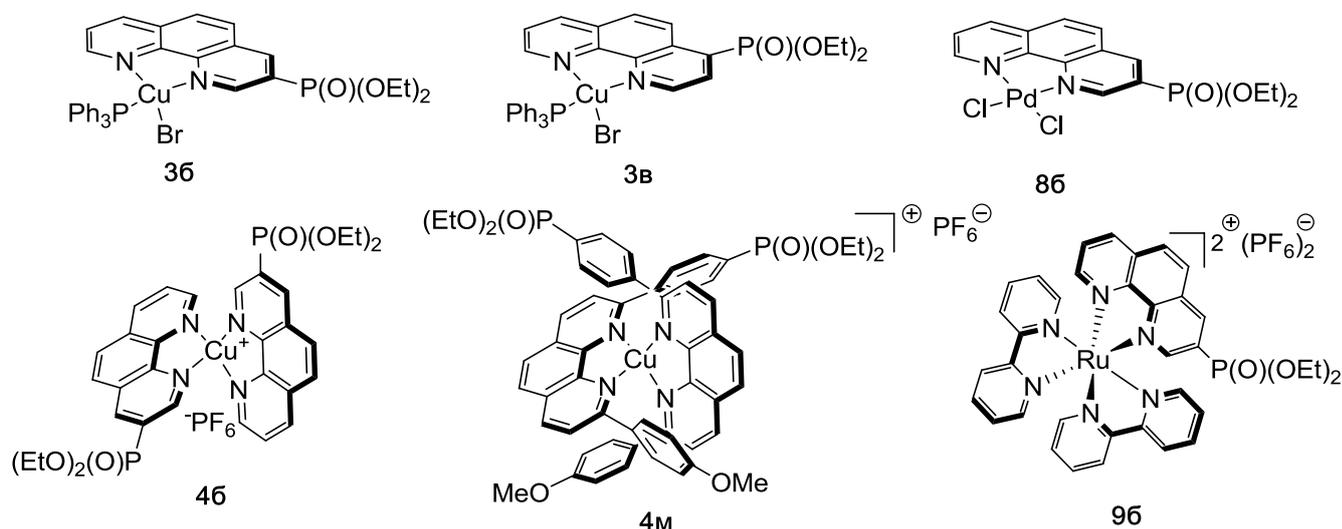


Рисунок 31. Комплексы, использованные для прививки на поверхность оксида титана.

Учитывая легкое разрушение металлокомплексов при иммобилизации в условиях золь-гель процесса, мы расширили изучаемый ряд комплексов, включив гомолептический комплекс **46** и его аналог **4м**, в котором якорная группа и фенантролиновый фрагмент разделены фениленовым спейсером. Кроме того, была исследована прививка стабильного рутениевого комплекса **96**.

Для получения гибридных материалов металлокомплекс, содержащий якорную группу, и оксид титана перемешивали в дихлорметане при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученный материал отфильтровывали, промывали эфиром, ТГФ, спиртом и высушивали при 80 °С в течение 24 часов. Гибридные порошки анализировали методами элементного анализа,

ЯМР ^{31}P MAS и ИК спектроскопии. Условия проведения экспериментов и результаты элементного анализа приведены в Таблице 15.

В предварительном эксперименте была проверена прививка стабильного рутениевого комплекса **9б**. Из данных элементного анализа полученного материала можно предположить, что в выбранных условиях с поверхностью оксида титана связывается 80% комплекса и координационное окружение иона рутения не изменяется после иммобилизации, хотя происходит частичная замена противоиона PF_6^- на Br^- (мы предполагаем, что это обусловлено присутствием HBr в использованном TMSBr).

Таблица 15. Результаты элементного анализа и измерений удельной поверхности материалов, полученных пришивкой комплексов на поверхность TiO_2 .

№ опыта	Материал	Комплекс	L:Ti (теор.)	Элементный анализ						Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
				N/P (теор)	Ti/P (теор)	Ti/N (теор)	Ti/M ^a (теор)	N/M ^a (теор)	P/M ^a (теор)	
1	(9б)TiO₂^{б,г}	9б	1:52 (1:40)	2.9 (3.0)	25.9 (26.0)	9.1 (8.7)	53.9 (52.0)	5.9 (6.0)	2.1 (2.0)	390
2	(8б)TiO₂^д	8б	1:18 (1:20)	2.0 (2.0)	18.9 (18.0)	9.6 (9.0)	16.7 (18.0)	1.8 (2.0)	0.9 (1.0)	360
3	(8б)TiO₂^{б,е}	8б	1:20 (1:20)	1.9 (2.0)	18.8 (20.0)	9.9 (10.0)	19.7 (20.0)	2.0 (2.0)	1.1 (1.0)	-
4	(3б)TiO₂S_ж	3б	1:9.7 (1:10)	1.9 (1.7)	8.0 (8.2)	4.2 (4.9)	54.3 (53.9)	12.8 (11.1)	6.8 (6.6)	380
5	(3в)TiO₂^з	3в	1:9.5 (1:10)	1.9 (1.8)	8.1 (8.3)	4.2 (4.8)	67.6 (67.9)	16.1 (14.3)	8.4 (8.1)	320
6	(4б)TiO₂^и	4б	1:11 (1:10)	1.4 (1.3)	3.7 (3.7)	2.7 (2.8)	11.2 (11.0)	4.1 (4.0)	3.0 (3.0)	290
7	(4м)TiO₂^к	4м	1:19 (1:20)	1.3 (1.3)	6.2 (6.3)	5.0 (4.8)	18.9 (19.0)	3.8 (4.0)	3.1 (3.0)	270

^a M = Ru (оп. 1), M = Pd (оп. 2,3), M = Cu (оп. 4-7); ^б по данным элементного анализа в привитом комплексе заменяется на Br^- 50% противоиона PF_6^- ; ^в повторение опыта 2 с увеличением загрузки оксида титана до 2 г. Брутто-формулы: ^г $\text{Ru}(\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{P})\text{PF}_6\text{Br}(\text{TiO}_2)_{52}(\text{H}_2\text{O})_{41}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_3$; ^д $\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})\text{Cl}_2(\text{TiO}_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_{16.5}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0.7}$; ^е $\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})\text{Cl}_2(\text{TiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{1.8}$; ^ж $\text{Cu}_{0.18}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0.18}\text{Br}_{0.18}(\text{TiO}_2)_{9.7}(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0.8}$; ^з $\text{Cu}_{0.14}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0.14}\text{Br}_{0.14}(\text{TiO}_2)_{9.5}(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$; ^и $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})_2\text{PF}_6(\text{TiO}_2)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0.6}$; ^к $\text{Cu}(\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P})_2\text{PF}_6(\text{TiO}_2)_{19}(\text{H}_2\text{O})_{22}$.

Успешной оказалась и прививка палладиевого комплекса **8б**. Она прошла практически количественно и без деструктивных превращений комплекса (оп. 2). Отметим, что при увеличении загрузки оксида титана до 2 г результаты опыта хорошо воспроизвелись (оп. 3).

К сожалению, лабильный смешанно-лигандный комплекс меди **3б** дал гибридный материал с низким содержанием меди (оп. 4). Интересно, что данные элементного анализа этого материала хорошо согласуются с результатами, полученными ранее при иммобилизации этого соединения по золь-гель процессу: поверхностно привитый слой содержит привитый комплекс **3б** и лиганд **2б**. При этом лишь 18% привитого лиганда комплексовано ионами меди, что даже ниже, чем в материале, полученном золь-гель процессом. Иммобилизация аналогичного

комплекса **3в**, содержащего якорную группу в положении 4 фенантролинового фрагмента протекала сходным образом, причем и степень иммобилизации фенантролинового лиганда и степень его комплексации ионами меди были близкими в материалах **(3б)TiO₂S** и **(3в)TiO₂** были близкими (оп. 5).

Интересно, что более стабильные и менее объемные гомолептические комплексы меди **4б** и **4м** не претерпевают деструктивных изменений при иммобилизации в этих условиях (оп. 6 и 7) и количественно связываются с поверхностью оксида титана.

Структура привитых соединений была изучена спектральными методами. ИК-спектры полученных материалов были аналогичны таковым для материалов, полученных золь-гель процессом. В них наблюдались характеристичные полосы фосфонатной группы, связей P-O-Ti, фенантролинового фрагмента и, для материалов **(3б)TiO₂S** и **(3в)TiO₂**, трифенилфосфинового лиганда. При этом отсутствовали связи P-OH (970 см^{-1}), что свидетельствовало об отсутствии неиммобилизованных фосфоновых кислот в полученных образцах.

В спектрах ЯМР ^{31}P MAS материалов **(8б)TiO₂** и **(9б)TiO₂** наблюдался один симметричный сигнал при $\delta_{\text{р}} = 4.05$ м.д. и $\delta_{\text{р}} = 4.15$ м.д. соответственно, что подтверждало гомогенность поверхностно привитых соединений (Рисунок 32).

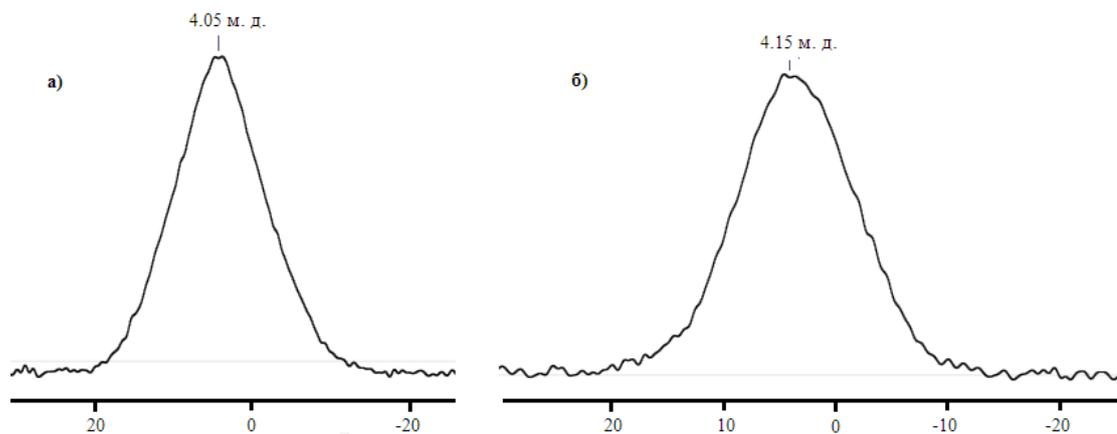


Рисунок 32. Спектры ЯМР ^{31}P MAS материалов: а) **(8б)TiO₂**; б) **(9б)TiO₂**.

Удельная поверхность полученных материалов составляла 270-390 м²/г (Таблица 15). Эти величины, хотя и значительно ниже удельной поверхности немодифицированного оксида титана (650 м²/г), но значительно превосходят величины таковых для описанных в литературе материалов этого типа.

Таким образом, нам удалось осуществить прививку металлокомплексов **8б** и **9б** и медных комплексов с двумя фенантролиновыми лигандами **4б** и **4м** к поверхности оксида титана в мягких условиях, используя бис(триметилсилокси)фосфорильную якорную группу. К

сожалению, объемные и лабильные комплексы меди, как, например, $\text{Cu}(\mathbf{26})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ не могут быть иммобилизованы без деструктивного разрушения и в этих условиях.

Учитывая, что именно эти комплексы являются наиболее эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания в гомогенной среде, мы изучили возможность получения катализаторов другого типа, используя постадийную сборку металлокомплексов из материала с поверхностно привитым лигандом.

2.4.3. Постадийная сборка медных гетерогенных катализаторов на мезопористом оксиде титана

В этой серии экспериментов была проверена возможность проведения реакции комплексообразования в материале, полученном прививкой лиганда **26** на мезопористый оксид титана.

Для получения органо-неорганического материала 3-бис(триметилсилокси)фосфорил-1,10-фенантролин и оксид титана ($S_{\text{ВЕТ}} = 590 \text{ м}^2/\text{г}$) перемешивали в хлористом метиле при комнатной температуре. Осадок фильтровали, промывали ТГФ, спиртом, эфиром и высушивали в вакууме при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Условия экспериментов и результаты элементного анализа материалов приведены в Таблице 16.

Таблица 16. Результаты элементного анализа материалов.

№ опыта	Материал	Комплекс	L:Ti (теор.)	Элементный анализ					
				N/P (теор.)	Ti/P (теор.)	Ti/N (теор.)	Ti/Cu (теор.)	N/Cu (теор.)	P/Cu (теор.)
1 ^a	Cu/26/TiO₂ -I ^a	Cu(PPh₃)₃Br	1:8.8 (1:10)	1.6 (1.7)	6.8 (7.6)	4.2 (4.4)	53.6 (55.0)	12.6 (12.5)	7.9 (7.3)
2 ^b	Cu/26/TiO₂ -I ^c	Cu(PPh₃)₃Br	1:12 (1:10)	1.6 (1.6)	10.2 (9.3)	6.3 (6.0)	41.6 (41.3)	6.6 (6.9)	4.1 (4.5)
3	Cu/26/TiO₂ -II ^ж	Cu(MeCN)₄PF₆	1:11 (1:10)	0.8 (1.0)	4.9 (5.2)	6.1 (5.5)	9.2 (10.0)	1.5 (1.8)	1.9 (1.9)
4 ^b	Cu/26/TiO₂ -II ^з	Cu(MeCN)₄PF₆	1:14 (1:12)	1.0 (1.0)	6.7 (7.0)	6.7 (7.0)	14.8 (14.0)	2.2 (2.0)	2.2 (2.0)
5 ^г	Cu/26/TiO₂ -III ^и	Cu(NO₃)₂	1:18 (1:10)	1.0 (1.0)	13.2 (13.9)	4.5 (4.7)	20.1 (20)	4.5 (4.2)	1.5 (1.4)

^a 1.1 экв. $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$; ^b 2 экв. $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$. ^в воспроизведение опыта 3; ^г координирование проводилось в метаноле. Брутто-формулы: ^д $\text{Cu}_{0.16}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0.16}\text{Br}_{0.16}(\text{TiO}_2)_{8.8}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0.5}$;

^е $\text{Cu}_{0.29}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0.29}\text{Br}_{0.29}(\text{TiO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{17.5}$; ^ж $\text{Cu}_{1.1}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PF}_6)_{1.1}(\text{TiO}_2)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0.25}$;

^з $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PF}_6)(\text{TiO}_2)_{14}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{1.5}$; ^и $\text{Cu}_{0.9}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{NO}_3)_{1.8}(\text{TiO}_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2$.

В первых опытах для комплексообразования лиганда использовался $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$, который применялся ранее для получения комплекса **36** в гомогенной среде. Данные элементного анализа полученного материала показали, что в реакцию вступило лишь 16 % иммобилизованного лиганда (оп. 1). Увеличение количества медного комплекса $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$, взятого в реакцию, до 2 экв. привело лишь к незначительному увеличению степени образования

иммобилизованного комплекса (29%) (оп. 2). Менее объемный комплекс меди с ацетонитрилом $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ дал лучшие результаты (оп. 3). В данных условиях наблюдалась количественная координация поверхностно привитого лиганда с ионом меди, и реакция хорошо воспроизводилась при увеличении загрузки материала (оп. 4). Отметим, что данные элементного анализа на содержание азота и ИК спектроскопического исследования полученного образца свидетельствуют, что ацетонитрил не сохраняется в координационной сфере иона меди (Рисунок 33). По данным ИК спектроскопии трудно сделать вывод о строении координационной сферы иона Cu(I) . По всей видимости, она дополнена донорными молекулами, присутствующими на поверхности оксида титана (адсорбированная вода и спирт, атомы кислорода оксида титана). Это предположение подтверждается и тем, что поверхность оксида титана немодифицированного лигандом тоже металлируется комплексом $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$. Такой материал содержит 5.69 % меди.

Для поверхностной сборки металлокомплекса может быть использован и нитрат меди (II) (оп. 5). Однако в этом случае реакцию приходится проводить в метаноле из-за низкой растворимости соли меди в CH_2Cl_2 . В этих условиях наблюдается значительное уменьшение количества органического компонента в привитом слое, что может быть вызвано метанолизом иммобилизованного лиганда (Схема 16).

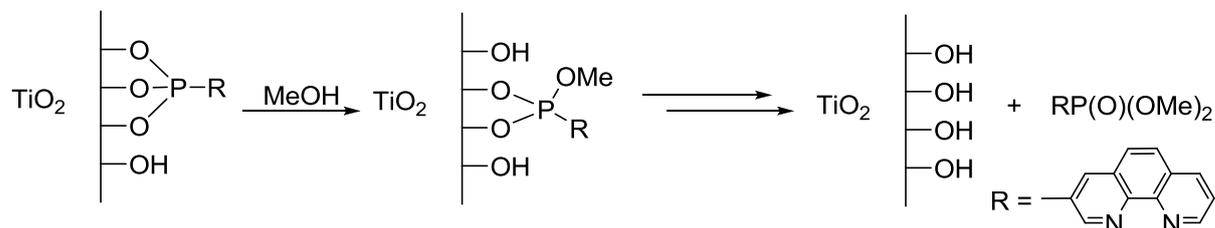


Схема 16. Метанолиз привитого лиганда **2б**.

ИК спектры материалов полученных в этой серии экспериментов были сходны с таковыми для материалов, полученных прививкой металлокомплексов (Рисунок 33). Это позволяет заключить, что характер связывания лиганда с поверхностью не изменяется в процессе образования комплекса.

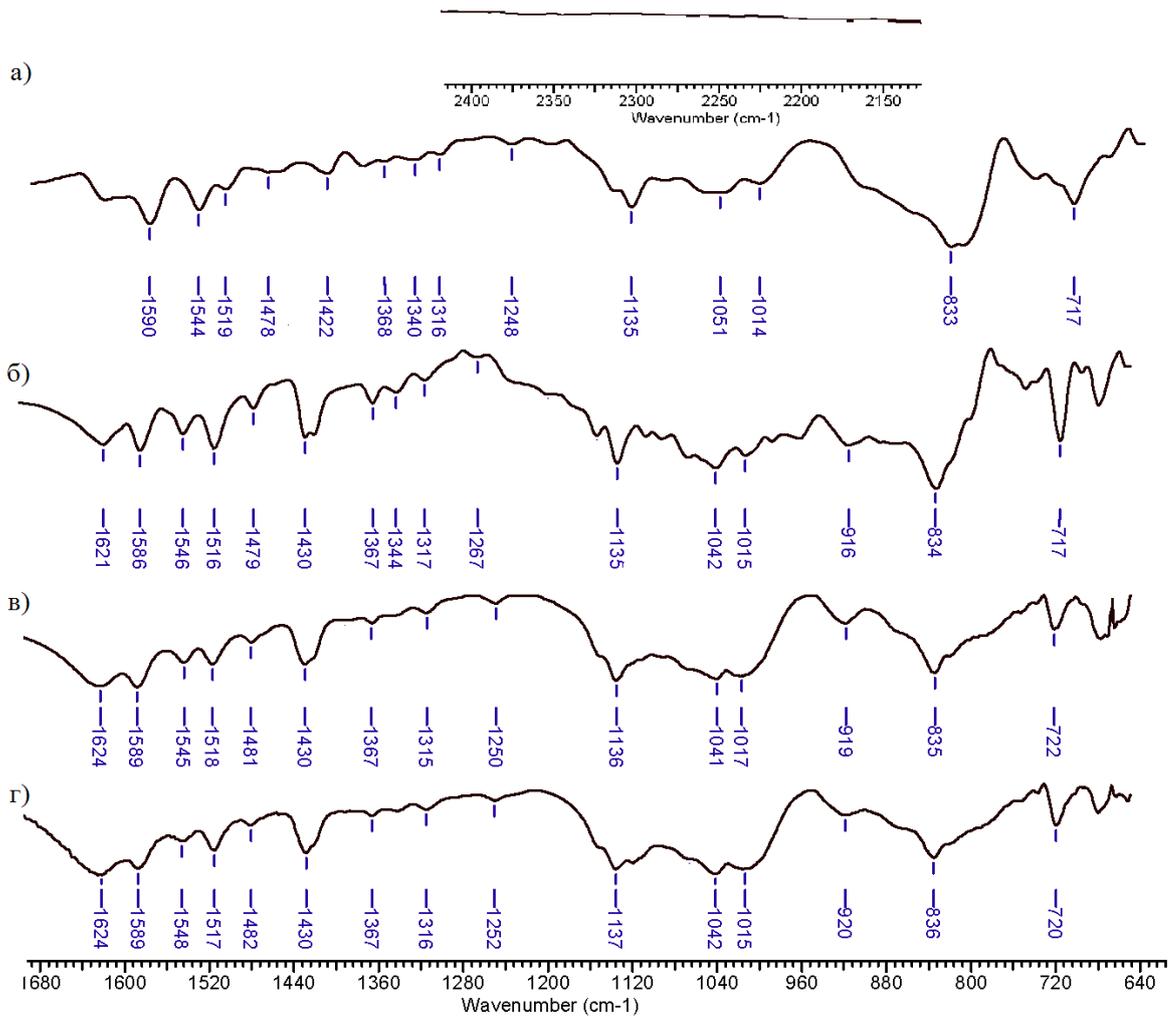


Рисунок 33. ИК спектры: а) Cu/26/TiO₂-II; б) (46)TiO₂; в) Cu/26/TiO₂-I; г) (36)TiO₂.

Отметим, что все материалы, содержащие медные комплексы, меняли цвет при хранении на воздухе и приобретали зеленую окраску, типичную для соединений меди(II). Это говорит о меньшей стабильности комплексов меди(I), привитых на поверхность гидратированного оксида титана.

Таким образом, мы изучили различные методы иммобилизации медных и палладиевых комплексов с фенантролиновыми лигандами с использованием фосфорильной якорной группы.

Было продемонстрировано, что выбор метода иммобилизации определяет строение гибридного материала, так как лабильные металлокомплексы легко подвергаются деструктивным превращениям даже в мягких условиях золь-гель процесса или поверхностной прививки в растворителях со слабой донорностью (CH₂Cl₂). В результате проведенного исследования нами была получена серия материалов для проведения каталитических реакций кросс-сочетания и далее мы изучили каталитические свойства медьсодержащих материалов.

2.5. Применение медьсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе

Металлокомплексы, ковалентно связанные с органическими и неорганическими полимерами и обладающие каталитическими свойствами, широко изучаются как перспективная альтернатива гомогенным металлокомплексным катализаторам. Они имеют ряд важных преимуществ, таких как простое регенерирование катализатора или возможность увеличения селективности реакций за счет использования топологии гетерогенного катализатора. В настоящей работе исследованы каталитические свойства иммобилизованных медных комплексов с целью создания дешевых и экологически безопасных процессов получения органических соединений.

Использование гомогенных медь-катализируемых реакций в производстве органических соединений затруднено сложностью очистки продуктов от катализатора, обусловленной легкостью образования в реакционных смесях коллоидной меди и высокой склонностью солей меди к координации органических продуктов, содержащих различные функциональные группы, проявляющих свойства оснований Льюиса. Использование гетерогенных катализаторов в этих реакциях позволяет упростить выделение и очистку целевого продукта, а также дает возможность многократного использования катализатора.

Известные методы получения медьсодержащих гетерогенных катализаторов включают инкапсулирование комплексов меди(I) в клетку цеолитов [8], нанесение наночастиц оксида или гидроксида меди(II) на неорганическую подложку [201-204], ковалентное связывание комплексов меди(II) с поверхностью силикагеля [4-6] или полистирола [1-3].

Медьсодержащие каталитические системы на основе оксида титана, одного из самых перспективных для катализа неорганического оксидного полимера, неизвестны.

В настоящей работе изучены каталитические свойства комплексов меди с фенантролиновыми лигандами, ковалентно связанными с мезопористым оксидом титана, получение которых описано в главе 2.4.

2.5.1. Реакции кросс-сочетания

Как показано в гл. 2.3. комплексы меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами **2a-2g** являются эффективными катализаторами в реакциях образования связей C-C и C-Het (Het = N, P). Было логично начать изучение каталитических свойств иммобилизованных комплексов этого ряда именно с этих реакций.

Арилирование ацетиленов. Несмотря на то, что медь-катализируемое кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными ацетиленами изучено достаточно подробно, гетерогенные

регенерируемые катализаторы для этой реакции редко встречаются в литературе. Например, был получен пришивкой медного комплекса с пролиновым лигандом на силикагель, регенерируемый катализатор для этой реакции (Wang) [4].

В нашей работе каталитические свойства медных комплексов с фосфорилзамещенными фенантролинами, ковалентно связанными с оксидом титана изучались на примере реакции 4-йоданизола с фенилацетиленом, которая проводилась в кипящем толуоле в присутствии карбоната цезия (Схема 17).

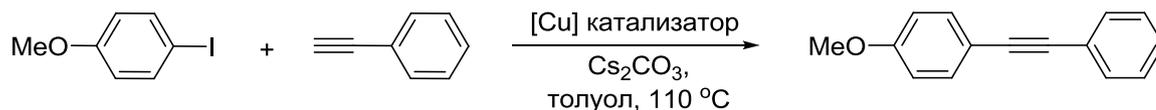


Схема 17. Арилирование фенилацетилена п-йоданизолом в условиях гетерогенного катализа.

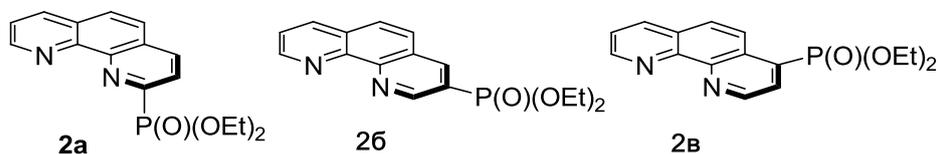
Такие же условия использовались нами ранее при изучении этой реакции в присутствии молекулярных медных комплексов **3** и **4** в гомогенной среде (глава 2.3), что позволяет сопоставление результатов, полученных в гомогенных и гетерогенных реакциях.

Выход продукта определялся методом ЯМР ^1H после фильтрования и упаривания образца, отобранного из реакционной смеси. Синтез и состав используемых гетерогенных катализаторов подробно рассмотрен в главе 2.4. и обобщен в Таблице 17. Полученные результаты приведены в Таблице 18.

Таблица 17. Материалы, использованные в каталитических тестах.

№ опыта	Шифр материала	Органический предшественник	Метод получения ^a	Содержание меди ^б , %	Cu/L
1	(3a) TiO ₂	Cu(2a)(PPh ₃)Br	1	0.18	0.10
2	(3б) TiO ₂ S	Cu(2б)(PPh ₃)Br	1	0.84	0.18
3	(3в) TiO ₂	Cu(2в)(PPh ₃)Br	1	0.67	0.14
4	(4б) TiO ₂	Cu(2б) ₂ PF ₆	1	3.19	0.5
5	Cu/2б/TiO₂-II	2б	2	4.56	0.9
6	Cu/TiO₂	-	3	5.69	-

^a1) Имобилизация комплекса на поверхность TiO₂, 2) Имобилизация лиганда на поверхность TiO₂ с последующим комплексообразованием используя Cu(MeCN)₄PF₆, 3) Импрегнирование оксида титана комплексом Cu(MeCN)₄PF₆; ^бпо данным ААС.



Вначале были изучены каталитические свойства материалов **(36)TiO₂** и **(46)TiO₂**, полученных иммобилизацией на поверхность оксида титана комплексов Cu(**26**)(PPh₃)Br (**36**) и Cu(**26**)₂PF₆ (**46**), соответственно (оп. 1 и 3). Оба комплекса (**36** и **46**) катализируют реакцию фенилацетилена с *n*-йоданизолом в гомогенных условиях, причем катализатор **36** более эффективен. После иммобилизации каталитические свойства сохраняет только комплекс **36** (оп. 3). Несмотря на низкое содержание меди в материале, в его присутствии реакция *n*-йоданизола с фенилацетиленом заканчивается за 72 часов, и целевой продукт образуется с количественным выходом. Неэффективность материала **(46)TiO₂** связана, по-видимому, с затруднением диссоциации фенантролиновых лигандов, ковалентно пришитых на поверхность оксида титана. Это делает невозможным образование каталитически активных комплексов, содержащих лишь один фенантролиновый лиганд.

В следующей серии экспериментов было изучено влияние положения якорной группы в лиганде металлокомплекса **3** на каталитические свойства материалов. Для этого была сопоставлена эффективность трех материалов **(3а)TiO₂**-**(3в)TiO₂**, полученных иммобилизацией медных комплексов с изомерными диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами (оп. 2-4).

Таблица 18. Арилирование фенилацетилена 4-йоданизолом в присутствии органо-неорганических материалов **(3а)TiO₂**-**(3в)TiO₂** и **(46)TiO₂**^а.

№ опыта	Катализатор	Выход ^б , %		
		24 ч	48 ч	72 ч
1	(46)TiO₂	8	-	-
2	(3а)TiO₂	-	-	9
3	(36)TiO₂S	35	76	99
4	(3в)TiO₂	20	42	60

^аУсловия реакции: 0.75 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль Cs₂CO₃, 1.5 мол% (в расчете на иммобилизованный комплекс) катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

Изменение положения якорной группы в лиганде комплекса сильно влияет на каталитические свойства изучаемых материалов. В присутствии **(3в)TiO₂** реакция протекает медленнее чем с **(36)TiO₂S**, и за 72 ч продукт образуется лишь с выходом 60% (оп. 4). Материал **(3а)TiO₂**, полученный иммобилизацией стерически затрудненного комплекса меди **3а**, наименее активен и практически не пригоден для проведения реакции (оп. 2).

Следует отметить, что каталитическая эффективность молекулярных и пришитых комплексов заметно различается. Если в гомогенных условиях наилучший результат дает комплекс **3а**, то будучи иммобилизованным, он теряет свою каталитическую активность.

Наоборот, менее стерически затрудненный комплекс **3б** становится более эффективным катализатором после иммобилизации на поверхность оксида титана.

Дальнейшая оптимизация гетерогенного катализатора потребовала увеличения содержания меди, что было достигнуто путем изменения метода получения гибридных материалов.

Материал, содержащий теоретически ожидаемое количество меди (Cu: **2б** = 1:1), был получен из материала (**2б**)TiO₂, содержащего на поверхности оксида титана ковалентно привитый лиганд **2б** и комплекса Cu(MeCN)₄PF₆ (Таблица 17, № 5). При проведении реакции фенилацетилена с *n*-йоданизолом в присутствии этого катализатора спектральный выход продукта составил 77% после 72 часов реакции.

Следует отметить, что материал, полученный импрегнированием оксида титана комплексом Cu(MeCN)₄PF₆, также содержит значительное количество меди (5.69%) (Таблица 17, № 6). Однако он не катализирует изучаемую реакцию (Таблица 19, оп. 2).

Интересно, что добавление в реакционную смесь трифенилфосфина (2 экв., в расчете на пришитый медный комплекс) приводит к значительному увеличению скорости реакции и в этих условиях она заканчивается за 16 часов (оп. 3). Промотирующий эффект трифенилфосфина в медь-катализируемом кросс-сочетании арилйодидов с ацетиленами известен и для реакций, проводимых в гомогенных условиях [23, 205].

Заметим также, что в присутствии PPh₃ арилирование фенилацетилена *n*-йоданизолом проходит быстрее, чем при использовании молекулярных катализаторов **3а-3в** и **4а-4в** (Таблица 8, глава 2.3).

Таблица 19. Арилирование фенилацетилена *n*-йоданизолом, катализируемое материалами **2б**/Cu/TiO₂-II и Cu/TiO₂.^a

№ опыта	Катализатор, 5 мол%	PPh ₃ , мол%	Время, ч	Выход ^б , %
1	2б /Cu/TiO ₂ -II	-	24	27
			48	55
			72	77
2	Cu/TiO ₂	-	16	0
3 (1 цикл)	2б /Cu/TiO ₂ -II	10	16	98
4 (2 цикл)	2б /Cu/TiO ₂ -II	10	16	99
5 (3 цикл)	2б /Cu/TiO ₂ -II	10	16	98
6 (4 цикл)	2б /Cu/TiO ₂ -II	10	16	99
7 (5 цикл)	2б /Cu/TiO ₂ -II	10	16	99

^aУсловия реакции: 0.75 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль Cs₂CO₃, 5 мол% (в расчете на иммобилизованный комплекс) катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^bВыход определен методом ЯМР ¹H.

Далее была изучена возможность рециклизации катализатора **26/Cu/TiO₂-II** в оптимальных условиях опыта 3. После окончания реакции осадок отфильтровывался и промывался метанолом. После высушивания он использовался повторно без дополнительной очистки (оп. 3-7). Катализатор был использован в пяти каталитических циклах и полностью сохранял свою каталитическую эффективность. Фильтраты после окончания реакции в различных циклах были проанализированы на содержание меди методом ААС. Содержание меди в каждом из трех проанализированных образцов не превышало 0.05%.

Таким образом, путем химической модификации поверхности мезопористого оксида титана нам удалось получить эффективный и регенерируемый катализатор для арилирования терминальных ацетиленов. Это первый пример использования гетерогенных катализаторов на основе оксида титана в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов.

Реакции образования связей C-Het (Het = N,P). Катализатор **26/Cu/TiO₂-II** был протестирован в реакциях аминирования и фосфонирования арилгалогенидов на примере модельных реакций, использованных нами ранее при изучении каталитических свойств комплексов **3** в гомогенном катализе (гл. 2.3).

При кипячении йодбензола и дифениламина с катализатором **26/Cu/TiO₂-II** и *t*-BuOK в течение 72 часов продукта аминирования не образуется (Схема 18).

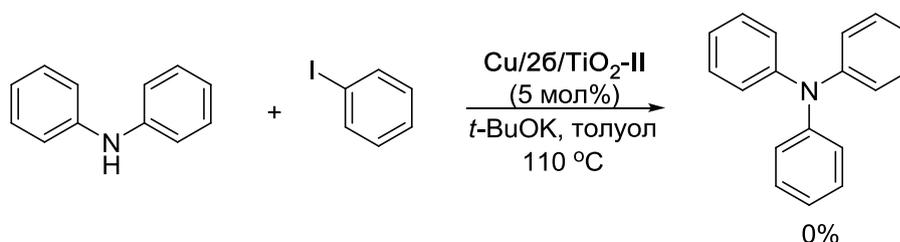


Схема 18. Аминирование дифениламином йодбензола в присутствии материала **26/Cu/TiO₂-II**.

Возможно, это связано с протеканием в реакционной среде побочной реакции гидролиза основания (*t*-BuOK) водой, адсорбированной на поверхности материала.

В реакции *n*-йоданизола с ди-*n*-бутилфосфитом (2.4 экв.) в кипящем толуоле в присутствии **26/Cu/TiO₂-II** и карбоната цезия целевой продукт получается с выходом 58% за 16 ч (Схема 19).

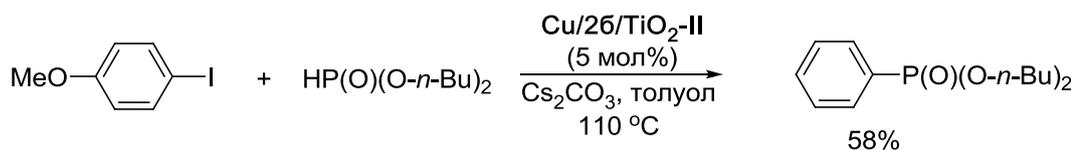


Схема 19. Фосфонилирование *n*-йоданизола ди-*n*-бутилфосфитом в присутствии **26/Cu/TiO₂-II**.

Однако увеличение времени проведения реакции и загрузки катализатора не приводит к увеличению выхода продукта. В спектре ЯМР ³¹P реакционной смеси, зарегистрированном после завершения реакции, не наблюдается сигнала атома фосфора ди-*n*-бутилфосфита. По-видимому, в условиях реакции происходит не только фосфонилирование *n*-йоданизола, но и гидролиз ди-*n*-бутилфосфита, что снижает синтетический потенциал реакции.

Сопоставление результатов кросс-сочетания в гомогенных и гетерогенных условиях наглядно демонстрирует трудности получения эффективных гетерогенных органо-неорганических катализаторов, связанные с изменением каталитической активности комплексов при иммобилизации на поверхность неорганического оксидного материала. Это приводит к тому, что результаты гомогенных тестовых реакций не могут быть использованы для выбора наиболее подходящего органического компонента для иммобилизации.

Таким образом, оптимизация гетерогенного катализатора может быть проведена лишь “методом проб и ошибок” с использованием широкого круга потенциально перспективных материалов. Учитывая трудоемкость приготовления таких катализаторов, проведение таких исследований оправдано лишь при разработке методов получения соединений с высокой практической значимостью.

Альтернативный подход в разработке органо-неорганических катализаторов заключается в приготовлении материалов, имеющих перспективу применения в широком круге органических реакций, как например, изученные нами комплексы меди(I) с фенантролиновыми лигандами.

В этом случае шанс успеха при разработке эффективного катализатора увеличивается путем тестирования нового материала в различных реакциях. Этот подход был использован нами при изучении каталитических свойств материала **26/Cu/TiO₂-II**, и нам удалось показать, что этот катализатор эффективен и для реакции получения эфиров алкенилборных кислот из алкинов.

2.5.2. Получение эфиров алкенилборных кислот из ацетиленов

Реакции присоединения борсодержащих реагентов к алкинам, катализируемые комплексами переходных металлов, являются удобным методом синтеза эфиров

алкенилборных кислот, которые являются полезными интермедиатами в органическом синтезе [206].

Недавно описанное присоединение бис(пинакол)диборана к ацетиленам, катализируемое медными комплексами интересно своей универсальностью, высокой региоспецифичностью и дешевизной катализатора (Схема 20) [207, 208].

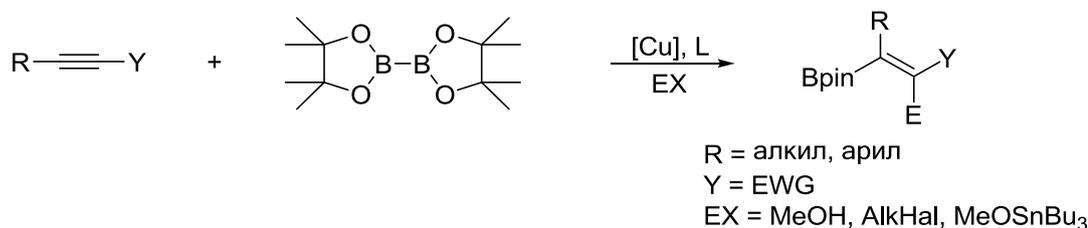


Схема 20. Медь-катализируемое получение эфиров алкенилборных кислот из ацетиленов.

Возможный механизм этой реакции представлен на Схеме 21 [208]. На первом этапе образуется медный комплекс с борсодержащим лигандом (комплекс **15**). Он присоединяется по тройной связи алкина **16**, давая медь-органическое соединение **17**, которое реагирует далее с различными электрофилами (бис(пинаколил)дибораном, спиртами, алкилгалогенидами, метокситриалкилолом) с образованием продуктов **18**.

Использование гетерогенных медьсодержащих катализаторов в этой реакции до нашей работы описано не было.

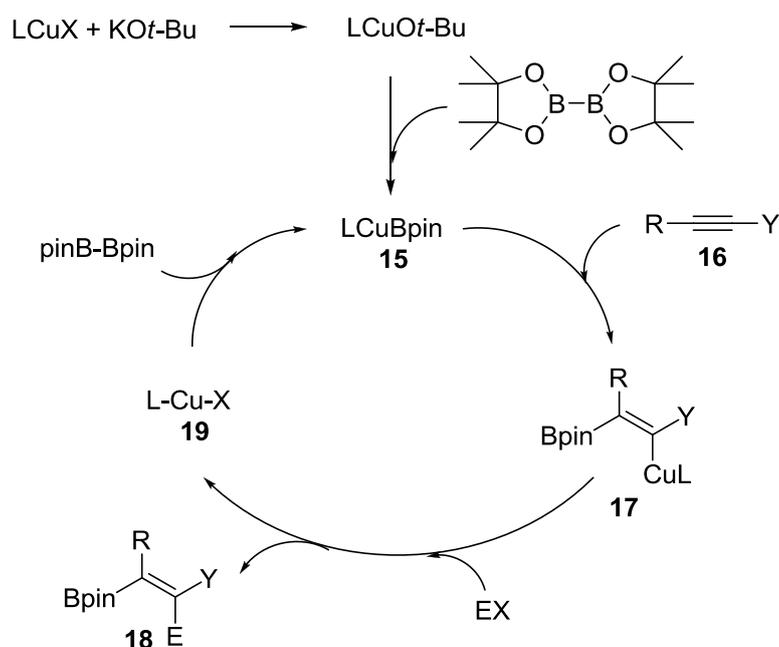


Схема 21. Предполагаемый механизм медь-катализируемого присоединения диборанов к алкинам.

В качестве модельной реакции было выбрано присоединение фенилацетилена к бис(пинаколил)диборану в присутствии метанола и *t*-BuOK, приводящее к образованию эфира 2-фенилвинилборной кислоты **20**. Реакцию проводили в ТГФ при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в Таблице 20.

Таблица 20. Получение эфира 2-фенилвинилборной кислоты из фенилацетилена в присутствии катализатора **26/Cu/TiO₂-II**.

№ опыта	PPh ₃ , мол%	Время, ч	Выход ^б , %
1	-	16	67
2 (1 цикл)	6	16	95
3 (2 цикл)	6	16	98
4 (3 цикл)	6	16	92
5 (4 цикл)	6	16	93
6 (5 цикл)	6	16	95

^аУсловия реакции: 0.5 ммоль фенилацетилена, 0.75 ммоль дипинаколилборана, 1 ммоль MeOH, 3 мол% (в расчете на иммобилизованный комплекс) катализатора, 10 мол% *трет*-бутилата калия при комн. т. в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

При проведении реакции в присутствии **26/Cu/TiO₂-II** (3 мол% катализатора (в расчете на иммобилизованный комплекс)) продукт был получен со спектральным выходом 67% за 16 ч (оп. 1). Как и в случае вышеописанной реакции 4-йоданизола с фенилацетиленом, скорость реакции увеличивалась при добавлении в реакционную смесь трифенилфосфина (6 мол%) и полная конверсия фенилацетилена наблюдалась менее чем за 16 ч. При этом реакция протекала селективно с образованием одного региоизомера **20**, ожидаемого из результатов гомогенной реакций, описанной в литературе (оп. 2) [209].

Катализатор может быть легко выделен из реакционной смеси фильтрованием и использован повторно. При этом он не теряет своей каталитической активности, по крайней мере, в пяти каталитических циклах (оп. 3-6). Фильтраты после окончания реакции в различных циклах были проанализированы на содержание меди методом ААС. Содержание меди в каждом из трех проанализированных образцов не превышало 0.1%.

Для подтверждения того, что механизм реакции в гетерогенных условиях остается таким же, как в гомогенной среде, реакция была проведена в присутствии йодметана (Схема 22).

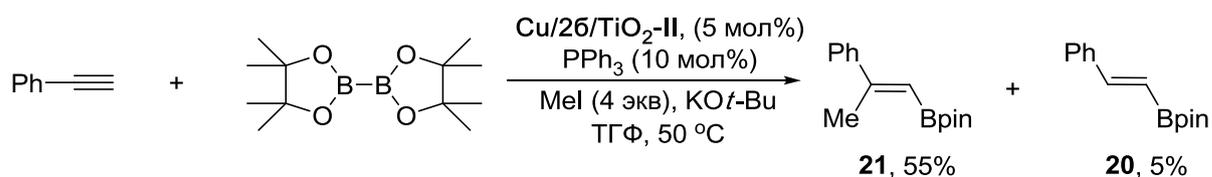


Схема 22. Реакция бис(пинаколил)диборан с фенилацетиленом в присутствии йодметана и **26/Cu/TiO₂-II**.

При использовании йодметана в качестве электрофильного реагента реакция протекает медленнее и за 16 ч целевой продукт **21** образуется со спектральным выходом лишь 55%. Как и в гомогенных условиях, эта реакция менее селективна, чем присоединение в присутствии метанола, и приводит к образованию небольшого количества побочного продукта **20** [210]. Рециклизация катализатора в этой реакции пока не изучалась.

Таким образом, нам удалось приготовить **эффективный, универсальный и регенерируемый** гетерогенный катализатор (**26/Cu/TiO₂-II**) на основе оксида титана и ковалентно пришитого медного комплекса с фенантролиновым лигандом, функцианилизированным фосфонатной группой. Он может использоваться для проведения реакций различного типа, как, например, арилирование терминальных ацетиленов или получение эфиров винилборных кислот.

Эти результаты демонстрируют перспективность органо-неорганических гибридных материалов на основе металлокомплексов с фосфонатными лигандами и пористого оксида титана для разработки гетерогенных катализаторов нового поколения.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие условия, реагенты и растворители

3.1.1. Приборное обеспечение

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Bruker Avance-300, Bruker Avance-400 и Bruker Avance-600. Спектры ЯМР ^{31}P и ^{13}C регистрировали с развязкой от протона. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H приведены относительно сигнала ТМС в качестве внутреннего стандарта или относительно сигнала остаточных протонов растворителя (CDCl_3 – 7.25 м.д., DMCO-d_6 – 2.49 м.д., D_2O – 4.75 м.д., CD_3OD – 3.34 м.д), в спектрах ЯМР ^{31}P – относительно 85%-ной H_3PO_4 в качестве внешнего стандарта, в спектрах ЯМР ^{13}C – относительно сигнала растворителя (CDCl_3 – 77.0 м.д., DMCO-d_6 – 39.5 м.д., CD_3OD – 49.3 м.д). ИК-спектры записаны на спектрофотометрах UR-20, SPECORD 75 ИК и BRUKER Vertex 70v. Спектры комбинационного рассеивания записаны на приборе Microscope Raman RENISHAW inVia.

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker microTOF II с прямым вводом образца в ионный источник.

Элементный анализ проводился на анализаторе Vario MICRO Cube фирмы Elementar.

Измерение удельной площади поверхности производили с помощью автоматизированной системы ASAP 2010.

Температуру плавления измеряли с помощью индикатора точки плавления марки Electrothermal 9100 в запаянном капилляре.

3.1.2. Общие условия

Контроль за ходом реакции и чистотой образующихся соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Macherey-Nagel (Alugram® SIL G/UV₂₅₄). Препаративную колоночную хроматографию проводили, используя силикагель LL₂₅₄ 5/40 μ фирмы Chemapol.

Манипуляции с соединениями, чувствительными к влаге и кислороду проводили в инертной атмосфере. Аргон сушили, пропуская через колонку с CaCl_2 и P_2O_5 .

3.1.3. Очистка растворителей

Этанол последовательно кипятили и перегоняли над СаО и этилатом кальция. Т. кип. 78°C.

Метанол абсолютировали кипячением над метилатом магния с последующей перегонкой. Т кип. 64.5°C.

Диметилформаид выдерживали над P_2O_5 , декантировали и перегоняли в вакууме, затем последовательно перемешивали над K_2CO_3 и $CuSO_4$, декантировали и перегоняли. Т. кип. $62^\circ C/20$ мм рт. ст. Хранили над молекулярными ситами 4Å.

Дихлорметан сушили над хлоридом кальция, кипятили и перегоняли над P_2O_5 , хранили в темноте в атмосфере сухого аргона. Т. кип. $40^\circ C$.

Хлороформ промывали раствором соды, сушили над хлоридом кальция, кипятили и перегоняли над P_2O_5 , хранили в темноте в атмосфере сухого аргона. Т. кип. $62^\circ C$.

Толуол последовательно кипятили и перегоняли над твердым КОН и металлическим натрием. Т. кип. $111^\circ C$, соответственно.

Гексан и петролейный эфир кипятили и перегоняли над металлическим натрием. Т. кип. 69 и $40-70^\circ C$ соответственно.

Этилацетат выдерживали над K_2CO_3 и перегоняли над P_2O_5 . Т. кип. $77^\circ C$.

Тетрагидрофуран и диэтиловый эфир, диоксан выдерживали над твердым КОН, затем кипятили и перегоняли последовательно над щелочью и металлическим натрием. Т. кип. 65, 35 и $101^\circ C$ соответственно.

Ацетон (осч) сушили над молекулярными ситами марки 4 Å.

Ацетонитрил (Merck, $\omega(H_2O) < 0.005\%$) использовали без дополнительной очистки.

$CDCl_3$ хранили над молекулярными ситами марки 4Å.

$DMCO-d_6$, CD_3OD , CD_2Cl_2 , CD_3CN и D_2O использовали без дополнительной очистки.

3.1.4. Очистка исходных реагентов

Триметилбромсилан перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Т. кип. $57^\circ C$.

Карбонат калия, карбонат цезия сушили при температуре $150^\circ C$ при 2 мм рт. ст. в течение 12 ч.

Триметилортоформиат (Aldrich), диэтилфосфит (Aldrich), $Pd(OAc)_2$ (Aldrich), трифенилфосфин (Aldrich), dppf (Aldrich), фенилацетилен (Aldrich), диэтил винилфосфонат (Merck), бром (Merck), 1,10-фенантролин (Alfa), 1,10-фенантролин хлоргидрат (Alfa), олеум (20%), нитробензол (Aldrich), 1,2-диаминобензол (Alfa), кислота Мельдрума (Alfa), трибромид фосфора (Aldrich), оксид-трибромид фосфора (Alfa), оксид-трихлорид фосфора (Alfa), пентахлорид фосфора (Alfa), йодметан (Aldrich), диметилсульфат (Aldrich), гексацианоферрат(III) калия (Aldrich), 8-аминохинолин (Alfa), триэтиламин (Aldrich), йодид меди(I) (Aldrich), диэтил цианометилфосфонат (Aldrich), бромид меди(I) (Aldrich), бромид меди(II) (Aldrich), тетракис(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфат (Aldrich), нитрат меди(II) тригидрат (Merck), ацетат меди(II) моногидрат (Alfa), n-йоданизол (Aldrich), n-йоднитробензол

(Aldrich), йодбензол (Aldrich), дифениламин (Alfa), трет-бутилат натрия (Alfa), трет-бутилат калия (Merck), ди-н-бутилфосфит (Aldrich), (диацетонитрил)палладий дихлорид (Aldrich), фенилборная кислота (Alfa), изопропилат титана(IV) (Aldrich), бис(пинакол)диборан (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

3.1.5. Синтез исходных соединений

Галогензамещенные 1,10-фенантролины были получены согласно литературным методам [211-215].

Пинаколовый эфир (4-диэтоксифосфорил)фенилборной кислоты получен кросс-сочетанием диэтил-(4-бромфенил)фосфоната с бис(пинакол)дибораном в условиях реакции Сузуки описанным методом [216].

Трис(трифенилфосфин)медь(I) бромид получен реакцией бромида меди(II) с трифенилфосфином согласно описанному методу [217].

Cu(phen)(PPh₃)Br (3н) получен взаимодействием трис(трифенилфосфин)медь(I) бромида с 1,10-фенантролином согласно [23].

3.2. Синтез 1,10-фенантролинилфосфонатов

Общая методика

В 25 мл круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником и магнитной мешалкой с подогревом, поместили галоген-1,10-фенантролин, Pd(OAc)₂ и соответствующий лиганд. Реакционную колбу последовательно вакуумировали и заполнили азотом три раза, затем добавили триэтиламин и диэтилфосфит с помощью шприца. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до полной конверсии галогенида, согласно методу ЯМР ¹H. Реакционную смесь охладили и сконцентрировали под пониженным давлением. К остатку добавили минимальное количество дихлорметана (5-10 мл) и продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии на силикагеле.

Диэтил 1,10-фенантролин-5-илфосфонат (2г). Метод А

Получен из 5-бром-1,10-фенантролина (518 мг, 2 ммоль), Pd(OAc)₂ (44.9 мг, 0.2 ммоль), dppf (222 мг, 0.4 ммоль), диэтилфосфита (308 мкл, 2.4 ммоль), триэтиламина (320 мкл, 2.4 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент CH₂Cl₂ – MeOH, 98:2) в виде желтого масла. Получено 499 мг (79 %).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2987, 1506, 1447, 1415, 1387, 1251, 1018, 971, 802.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.28 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H), 4.11 (м, 2H), 4.21 (м, 2H), 7.69 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$, 2H, H-3,8), 8.33 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, 1H, H-7), 8.63 (д, $^3J_{\text{HP}} = 17.5$ Гц, 1H, H-6), 8.88 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-4), 9.21 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-9), 9.27 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц, 1H, H-2).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.49 (д, $J = 6.3$ Гц), 62.78 (д, $J = 5.3$ Гц), 123.46, 123.83, 126.68 (д, $J = 122.6$ Гц), 126.85 (д, $J = 18.4$ Гц), 127.36, 135.42 (д, $J = 3.3$ Гц), 136.88 (д, $J = 8.8$ Гц), 137.31, 146.40 (д, $J = 12.0$ Гц), 148.00 (д, $J = 2.7$ Гц), 150.71, 152.68.

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.65.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{NaP}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 339.0869; найдено 339.0878.

Диэтил 1,10-фенантролин-5-илфосфонат (2г). Метод Б

Получен из 5-бром-1,10-фенантролина (130 мг, 0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.2 мг, 0.05 ммоль), PPh_3 (1.31 г, 5 ммоль), диэтилфосфита (77 мкл, 0.6 ммоль) и триэтиламина (80 мкл, 0.6 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$, 98:2). Получено 73 мг (46 %).

Побочный продукт (триэтиламмоний этил 1,10-фенантролин-5-илфосфонат) (2з) был выделен с использованием смеси 25% $\text{NH}_3 - \text{MeOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:4:20) в виде желтого масла: выход 45 мг (23%); чистота > 85% (сигналы примесей в ^1H и ^{31}P ЯМР спектрах относятся соответственно к тетраэтиламмониевой соли (5%) и этилтрифенилфосфониевой соли (10%)).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.04 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.26 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 9H, CH_3), 3.01 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 6H, NCH_2), 3.76 (м, 2H, OCH_2), 7.56 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц, 2H, H-3,8), 8.23 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц, 1H, H-7), 8.53 (д, $^3J_{\text{HP}} = 15.4$ Гц, 1H, H-6), 9.09 (м, 1 H, H-9), 9.14 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц, 1H, H-2), 9.29 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 1H, H-4).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.25.

Диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфонат (2б)

Получен из 3-бром-1,10-фенантролина (518 мг, 2 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (22.4 мг, 0.1 ммоль), dppf (111 мг, 0.2 ммоль), диэтилфосфита (308 мкл, 2.4 ммоль), триэтиламина (320 мкл, 2.4 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$, 97.5:2.5) в виде желтого масла. Получено 512 мг (81 %).

ИК-спектр (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2980, 1618, 1502, 1423, 1237, 1050, 1012, 970.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.35 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H), 4.20 (м, 4H), 7.68 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$, 1H, H-8), 7.84 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Гц, 1H, H-6), 7.87 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Гц, 1H, H-5), 8.27 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-7), 8.76 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 14.6$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц, 1H, H-4),

9.21 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-9), 9.41 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 4.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц, 1H, H-2).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.55 (д, $J = 6.1$ Гц), 63.93 (д, $J = 5.5$ Гц), 124.09, 124.23 (д, $J = 188.2$ Гц), 126.62, 127.55 (д, $J = 13.0$ Гц), 127.85, 129.90, 136.30, 141.38 (д, $J = 8.9$ Гц), 145.94, 148.13, 150.98, 151.21 (д, $J = 12.1$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 15.68.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{NaP}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 339.0869; найдено: 339.0882.

Диэтил 1,10-фенантролин-4-илфосфонат (2в)

Получен из 4-бром-1,10-фенантролина (518 мг, 2 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (44.9 мг, 0.2 ммоль), dppf (222 мг, 0.4 ммоль), диэтилфосфита (308 мкл, 2.4 ммоль), триэтиламина (320 мкл, 2.4 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$, 98:2) в виде желтого масла. Получено 330 мг (52 %).

ИК-спектр (пленка, ν_{max} , cm^{-1}): 2934, 1647, 1499, 1419, 1370, 1250, 1224, 1153, 1125, 1096, 1050, 1017, 973.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H, CH_3), 4.13 (м, 2H, OCH_2), 4.22 (м, 2H, OCH_2), 7.62 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, 1H, H-8), 7.87 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Гц, H-6), 8.14 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 15.4$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, 1H, H-3), 8.23 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-7), 8.49 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Гц, H-5), 9.17 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, H-9), 9.26 (дд, $^4J_{\text{HP}} = 4.6$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Гц, H-2).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.48 (д, $J = 6.1$ Гц), 63.14 (д, $J = 5.5$ Гц), 123.71, 124.95 (д, $J = 4.5$ Гц), 127.84 (д, $J = 7.1$ Гц), 127.84 (д, $J = 9.1$ Гц), 128.02, 128.53, 134.72 (д, $J = 180.4$ Гц), 136.07, 146.24, 146.82 (д, $J = 11.0$ Гц), 149.57 (д, $J = 13.3$ Гц), 150.82.

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.92.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{NaP}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 339.0869; найдено 339.0877.

Диэтил 1,10-фенантролин-2-илфосфонат (2а)

Получен из 2-хлор-1,10-фенантролина (108 мг, 0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.2 мг, 0.05 ммоль), dppf (55.4 мг, 0.1 ммоль), диэтилфосфита (77 мкл, 0.6 ммоль), триэтиламина (80 мкл, 0.6 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$, 96:4) в виде желтого масла. Получено 112 мг (71 %).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.39 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H, CH_3), 4.37 (м, 4H, OCH_2), 7.62 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, 1H, H-8), 7.77 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Гц, 1H, H-6), 7.83 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Гц, 1H, H-5), 8.21 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-7), 8.24 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 5.0$ Гц, 1H, H-3), 8.31 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 5.6$ Гц, 1H, H-4), 9.19 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-9).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.61 (д, $J = 6.1$ Гц), 63.53 (д, $J = 6.2$ Гц), 123.62, 126.13 (д, $J = 26.7$ Гц), 126.39 (д, $J = 1.7$ Гц), 128.78, 129.21, 129.68 (д, $J = 3.7$ Гц), 136.19 (д, $J = 11.8$ Гц), 136.36, 146.15, 146.38 (д, $J = 24.6$ Гц), 150.82, 152.67 (д, $J = 227.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 10.58.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{NaP}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 339.0869; найдено 339.0867.

Тетраэтил 1,10-фенантролин-2,9-диилдифосфонат (2д)

Получен из 2,9-дихлор-1,10-фенантролина (125.5 мг, 0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.2 мг, 0.05 ммоль), *drpf* (55.4 мг, 0.1 ммоль), диэтилфосфита (154 мкл, 1.2 ммоль), триэтиламина (160 мкл, 1.2 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент CH_2Cl_2 – MeOH , 96:4) в виде желтого масла. Получено 181 мг (80 %).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.39 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 12H, CH_3), 4.41 (м, 8H, OCH_2), 7.84 (с, 2H, H-5,6), 8.22 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 4.9$ Гц, 2H, H-3,8), 8.31 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^4J_{\text{HP}} = 5.6$ Гц, 2H, H-4,7).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.62 (д, $J = 6.3$ Гц), 63.89 (д, $J = 6.5$ Гц), 126.42 (д, $J = 27.0$ Гц), 128.29, 129.82 (д, $J = 3.8$ Гц), 136.14 (д, $J = 12.0$ Гц), 146.25 (дд, $J = 24.9$ Гц, $J = 1.2$ Гц), 153.38 (д, $J = 226.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.25.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{NaP}_2$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 475.1158; найдено 475.1158.

Тетраэтил 1,10-фенантролин-3,8-диилдифосфонат (2е)

Получен из 3,8-дибром-1,10-фенантролина (338 мг, 1 ммоль), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (22.4 мг, 0.1 ммоль), *drpf* (111 мг, 0.2 ммоль), диэтилфосфита (308 мкл, 2.4 ммоль), триэтиламина (320 мкл, 2.4 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент CH_2Cl_2 – MeOH , 98:2) в виде желтого масла. Получено 317 мг (70 %).

ИК-спектр (пленка, ν_{max} , cm^{-1}): 2984, 1480, 1435, 1423, 1392, 1371, 1249, 1201, 1166, 1143, 1119, 1100, 1051, 1029, 969.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.28 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 12H, CH_3), 4.14 (м, 8H, OCH_2), 7.86 (с, 2H, H-5,6), 8.71 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 14.6$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Гц, 2H, H-4,7), 9.40 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 4.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Гц, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 16.48 (д, $J = 6.3$ Гц), 62.89 (д, $J = 5.5$ Гц), 125.14 (д, $J = 188.3$ Гц), 127.60, 128.42 (д, $J = 13.0$ Гц), 141.29 (д, $J = 8.9$ Гц), 147.37, 151.42 (д, $J = 12.1$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.99.

HRMS (ESI) m/z : вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{NaP}_2$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 475.1158; найдено 475.1154.

Тетраэтил 1,10-фенантролин-4,7-диилдифосфонат (2ж)

Получен из 4,7-дибром-1,10-фенантролина (169 мг, 0.5 ммоль), Pd(OAc)₂ (11.2 мг, 0.05 ммоль), dppf (55.4 мг, 0.1 ммоль), диэтилфосфита (154 мкл, 1.2 ммоль), триэтиламина (160 мкл, 1.2 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент CH₂Cl₂ – MeOH, 97.5:2.5) в виде желтого масла. Получено 160 мг (71 %).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2984, 1492, 1440, 1380, 1247, 1161, 1112, 1041, 1018, 973, 868, 804.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.31 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 12H, CH₃), 4.19 (м, 8H, OCH₂), 8.17 (дд, ³J_{HP} = 15.4 Гц, ³J_{HH} = 4.3 Гц, 2H, H-3,8), 8.62 (с, 2H, H-5,6), 9.30 (дд, ⁴J_{HP} = 4.6 Гц, ³J_{HH} = 4.6 Гц, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 16.56 (д, J = 6.3 Гц), 63.32 (д, J = 5.8 Гц), 126.45 (д, J = 4.4 Гц), 127.92 (д, J = 9.1 Гц), 128.41 (д, J = 7.3 Гц), 135.46 (д, J = 181.0 Гц), 146.13 (д, J = 10.4), 149.87 (д, J = 13.5 Гц).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 14.22.

HRMS (ESI) *m/z*: вычислено C₂₀H₂₆O₆N₂NaP₂ ([M+Na]⁺): 475.1158; найдено: 475.1166.

Гексаэтил 1,10-фенантролин-3,5,8-триилтрифосфонат(2и).

Получен из 3,5,8-трибром-1,10-фенантролина (104.2 мг, 0.25 ммоль), Pd(OAc)₂ (11.2 мг, 0.05 ммоль), dppf (55.4 мг, 0.1 ммоль), диэтилфосфита (116 мкл, 0.9 ммоль), триэтиламина (120 мкл, 0.9 ммоль) в толуоле. Продукт был выделен колоночной хроматографией (элюент CH₂Cl₂ – MeOH, 96:4) в виде желтого масла. Получено 82 мг (56 %).

Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.32 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 1.33 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 1.34 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 4.21 (м, 12H, OCH₂), 8.68 (д, ³J_{HP} = 17.5 Гц, 1H, H-6), 8.79 (дд, ³J_{HP} = 14.3 Гц, ³J_{HH} = 1.6 Гц, 2H, H-7), 9.30 (дд, ³J_{HP} = 15.3 Гц, ³J_{HH} = 1.6 Гц, 2H, H-4), 9.48 (дд, ³J_{HP} = 4.9 Гц, ³J_{HH} = 1.6 Гц, 1H, H-2), 9.49 (дд, ³J_{HP} = 4.9 Гц, ³J_{HH} = 1.6 Гц, 1H, H-9).

Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 16.35 (д, J = 6.3 Гц, CH₃), 62.91 (д, J = 5.9 Гц, CH₂), 63.01 (д, J = 5.9 Гц, CH₂), 63.04 (д, J = 5.9 Гц, CH₂), 125.58 (д, J = 188.7 Гц, C-8), 126.10 (д, J = 188.7 Гц, C-3), 126.34 (д, J = 185.1 Гц, C-5), 126.49 (дд, J = 18.7 Гц, J = 12.6 Гц, C-4a), 127.19 (дд, J = 13.0 Гц, J = 10.3 Гц, C-6a), 136.91 (д, J = 8.7 Гц, C-5), 140.08 (д, J = 8.7 Гц, C-7), 142.09 (д, J = 8.6 Гц, C-4), 147.42 (д, J = 11.3 Гц, C-10a), 147.37 (C-10b), 151.87 (д, J = 12.5 Гц, C-9), 153.59 (д, J = 12.1 Гц, C-2).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 14.09, 14.45, 14.76.

Тетраэтил 4,4'-(1,10-фенантролин-3,8-диил)бис(4,1-фенилен)дифосфонат (2к).

Реакционную смесь, состоящую из 3,8-дибром-1,10-фенантролина (169 мг, 0.5 ммоль), пинаколового эфира (4-диэтоксифосфорил)фенилборной кислоты (425 мг, 1.25 ммоль), Pd(OAc)₂ (11.2 мг, 0.05 ммоль), трифенилфосфина (40 мг, 0.15 ммоль) и Cs₂CO₃ (815 мг, 2.5 ммоль) в 4 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение 40 ч. После охлаждения реакцию смесь профильтровали, осадок на фильтре промыли дихлорметаном (3x10 мл), фильтрат упарили в вакууме. Грязный продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент CH₂Cl₂/MeOH (0 – 0.6% MeOH в CH₂Cl₂)). Выход продукта 155 мг (52%).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2983 (CH), 1603, 1556, 1475, 1432, 1392, 1365, 1244 (P=O), 1163, 1132, 1099, 1042, 1014 (POC), 959 (POC), 937, 838, 815, 793, 762, 731.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.34 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 12H, CH₃), 4.15 (м, 8H, CH₂), 7.86 (дд, ³J_{HH} = 8.3 Гц, ⁴J_{HP} = 3.8 Гц, 2H, H-о), 7.90 (с, 2H, H-5,6), 7.98 (дд, ³J_{HP} = 13.0 Гц, ³J_{HH} = 8.3 Гц, 2H, H-м), 8.42 (д, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц, 2H, H-4,7), 9.42 (д, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 18.12.

HRMS (ESI) *m/z*: вычислено C₃₂H₃₄N₂NaO₆P₂ ([M+H]⁺): 605.1965; найдено: 605.1944.

Синтез тетраэтил 4,4'-(1,10-фенантролин-3,8-диил)бис(бифенил-4,4'-диил)дифосфоната (2л)

Реакционную смесь, состоящую из 3,8-дибром-1,10-фенантролина (169 мг, 0.5 ммоль), пинаколового эфира (4-диэтоксифосфорилфенил)-4'-фенилборной кислоты (520 мг, 1.25 ммоль), Pd(OAc)₂ (11.2 мг, 0.05 ммоль), трифенилфосфина (40 мг, 0.15 ммоль) и Cs₂CO₃ (815 мг, 2.5 ммоль) в 4 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение 24 ч. После охлаждения реакцию смесь профильтровали, осадок на фильтре промыли дихлорметаном (3x10 мл), фильтрат упарили в вакууме. Грязный продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент CH₂Cl₂/MeOH (0 – 0.6% MeOH в CH₂Cl₂)). Выход 226 мг (76%).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2985 (CH), 1601, 1493, 1476, 1434, 1388, 1367, 1236 (P=O), 1162, 1132, 1050, 1017 (POC), 939, 917, 848, 822, 780, 733, 695.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.34 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 12H, CH₃), 4.15 (м, 8H, CH₂), 7.72-7.94 (м, 18H), 8.42 (д, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц, 2H, H-4,7), 9.46 (д, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 18.68.

HRMS (ESI) *m/z*: вычислено C₄₄H₄₂N₂NaO₆P₂ ([M+H]⁺): 779.2410; найдено: 779.2388.

Диэтил 4-(9-(4-метоксифенил)-1,10-фенантролин-2-ил)фенилфосфоната (2м).

2-хлоро-9-(4-метоксифенил)-1,10-фенантролин. 2-Хлор-1,10-фенантролин был получен по литературной методике из коммерчески доступного фенантролина. *n*-Литийанизол был

получен взаимодействием *p*-броманизола с 2 эквивалентами *t*-BuLi: раствор *n*-литийанизола (15 ммоль) в ТГФ (50 мл) был приготовлен путем медленного добавления раствора *t*-BuLi (30 ммоль) к раствору *n*-броманизола (2.806 г, 15 ммоль) в 40 мл ТГФ при -78 °С в атмосфере аргона. Полученный раствор литийанизола затем был добавлен к суспензии 2-хлорофенантролина (2.147 г, 10 ммоль) в толуоле (100 мл) при температуре 0 °С. После добавления литийанизола, реакционная смесь перемешивалась при 0 °С в течение 2 часов. После этого в смесь добавили 20 мл воды и экстрагировали дихлорометаном (3x20 мл). Экстракт сушили над сульфатом магния. К полученному раствору порциями прибавили оксид марганца(IV) до полной его ароматизации (следили по ТСХ). Осадок оксида марганца отфильтровали, фильтрат упарили и грязный продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент CH₂Cl₂/MeOH (0 – 1% MeOH в CH₂Cl₂)). Выход продукта 2.67 г (83%).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7.08 (д, ³J_{HH} = 8.8 Гц, 2H, H-м), 7.61 (д, ³J_{HH} = 8.3 Гц, 2H, H-3), 7.77 (д, ³J_{HH} = 8.6 Гц, 2H, H-5,6), 8.08 (д, ³J_{HH} = 8.6 Гц, 1H, H-8), 8.18 (д, ³J_{HH} = 8.3 Гц, 1H, H-4), 8.26 (д, ³J_{HH} = 8.6 Гц, 1H, H-7), 8.36 (д, ³J_{HH} = 8.8 Гц, 2H, H-о).

Диэтил 4-(9-(4-метоксифенил)-1,10-фенантролин-2-ил)фенилфосфонат (2м).

Реакционную смесь, состоящую из хлоро-9-(4-метоксифенил)-1,10-фенантролина (160 мг, 0.5 ммоль), пинаколового эфира (4-диэтоксифосфорил)фенилборной кислоты (187 мг, 0.55 ммоль), Pd(dppf)Cl₂ (20.4 мг, 0.025 ммоль) и Cs₂CO₃ (815 мг, 2.5 ммоль) в 4 мл диоксана перемешивали в инертной атмосфере при кипячении в течение 3 ч. Раствор профильтровали, фильтрат упарили на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографически на силикагеле, используя смесь CH₂Cl₂/MeOH (0 – 1% MeOH в CH₂Cl₂) в качестве элюента. Выход 174 мг (70%).

ИК-спектр (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 2982 (CH), 2937 (CH), 2905 (CH), 1602, 1587, 1578, 1544, 1488, 1441, 1421, 1392, 1362, 1300, 1246 (P=O), 1174, 1133, 1113, 1095, 1016 (POC), 958 (POC), 891, 837, 792, 780, 746.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.38 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 4.19 (м, 4H, CH₂), 7.14 (д, ³J_{HH} = 8.8 Гц, 2H, H-м), 7.79 (д, ³J_{HH} = 8.7 Гц, 2H, H-5,6), 8.06 (дд, ³J_{HP} = 13.0 Гц, ³J_{HH} = 8.3 Гц, 2H, H-м), 8.13 (д, ³J_{HH} = 8.7 Гц, 1H), 8.18 (д, ³J_{HH} = 8.7 Гц, 1H), 8.30 (д, ³J_{HH} = 8.7 Гц, 1H), 8.37 (д, ³J_{HH} = 8.7 Гц, 1H), 8.45 (д, ³J_{HH} = 8.8 Гц, 2H, H-о), 8.57 (дд, ³J_{HH} = 8.3 Гц, ⁴J_{HP} = 3.9 Гц, 2H, H-о).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 16.4 (д, J = 6.2 Гц), 55.63, 62.43 (д, J = 5.1 Гц), 114.49, 119.84, 120.29, 125.65, 126.91, 127.78, 127.99, 128.62, 129.23, 129.33 (д, J = 135.4 Гц), 132.14, 132.56, 132.70, 137.20 (д, J = 20.7 Гц), 146.33 (д, J = 13.5 Гц), 155.64, 156.89, 161.27.

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 18.81.

HRMS (ESI) *m/z*: вычислено C₂₉H₂₇N₂NaO₄P ([M+Na]⁺): 521.1601; найдено: 521.1586.

3.3. Синтез Cu(2)(PPh₃)Br

Cu(2a)(PPh₃)Br (3a)

В колбе Эрленмейера, снабженной магнитной мешалкой, трис(трифенилфосфин) медь(I) бромид (135 мг, 0,145 ммоль) растворили в хлороформе (10 мл). К раствору добавили диэтил 1,10-фенантролин-2-илфосфонат (55 мг, 0,174 ммоль), при этом бесцветный раствор сразу покраснел. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Затем растворитель упарили в вакууме, а оранжевый остаток растворили в дихлорметане (10 мл). К этому раствору добавили диэтиловый эфир (30 мл). Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли эфиром (3x10 мл) и сушили в вакууме. Выход 65 мг (63%). Т. пл 152 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2983, 1482, 1435, 1385, 1254, 1165, 1095, 1011, 963, 854, 742, 694.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.12 (уш. с, 6H, CH₃), 4.05 (уш. с, 4H, CH₂), 7.20-7.33 (м, 9H, *n*-, *m*-Ph), 7.47-7.53 (уш. м, 6H, *o*-Ph) 7.59 (уш. с, 1H, H-8), 7.90 (уш. с, 2H, H-5, H-6), 8.27 (уш. с, 1H, H-3), 8.49-8.54 (уш. м, 3H, H-4, H-7, H-9)

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 10.4.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{\max} (log ϵ), нм): 230 (4.51), 273 (4.50), 463 (3.15).

HRMS (ESI): *m/z* вычислено C₃₄H₃₂CuN₂O₃P₂ ([M-Br]⁺) 641.1179; найдено 641.1167. Вычислено, % : С 56.56, Н 4.47, N 3.88. C₃₄H₃₂BrCuN₂O₃P₂ (722.03); найдено, % : С 56.09, Н 4.15, N 3.35.

Cu(2b)(PPh₃)Br (3b)

Комплекс **3b** был получен аналогично **3a** из трис(трифенилфосфин)медь(I) бромида (221 мг, 0.237 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (**2b**) (90 мг, 0.285 ммоль) в хлороформе (10 мл). Желтые кристаллы. Выход: 115 мг (67 %). Т.пл. 179-180 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2980, 1580, 1477, 1427, 1250, 1041, 1009, 963, 830, 751, 696.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.31 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 6H, CH₃), 4.13 (м, 4 H, CH₂), 7.21-7.31 (уш. м, 9H, *n*-, *m*-Ph), 7.42-7.48 (уш. м, 6H, *o*-Ph), 7.71 (уш. с, 1H, H-8), 7.91 (уш. с, 2H, H-5,6), 8.33 (уш. д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 1H, H-7), 8.81 (уш. д, ³J_{HP} = 14.5 Гц, 1H, H-4), 9.00 (уш. с, 1H, H-9), 9.23 (уш. с, 1H, H-2).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 13.9.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{\max} (log ϵ), нм): 271 (4.57), 409 (3.31).

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{34}H_{32}CuN_2O_3P_2$ ($[M-Br]^+$) 641.1179; найдено 641.1165. Вычислено, % : С 56.56, Н 4.47, N 3.88 $C_{34}H_{32}BrCuN_2O_3P_2$ (722.03); найдено, % : С 56.27, Н 4.35, N 3.81.

Cu(2в)(PPh₃)Br (3в)

Комплекс **3в** был получен аналогично **3а** из трис(трифенилфосфин)медь(I) бромида (194 мг, 0.208 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-4-илфосфоната (**2в**) (79 мг, 0.25 ммоль). Оранжевые кристаллы. Выход: 147 мг (82 %). Т.пл. 167-168 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2979, 1505, 1473, 1430, 1376, 1255, 1155, 1095, 1015, 962, 832, 741, 694.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.34 (т, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, 6H, CH_3), 4.20 (м, 4H, CH_2), 7.23-7.33 (м, 9H, *n-,m-Ph*), 7.45-7.51 (м, 6H, *o-Ph*), 7.70 (дд, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, $^3J_{HH} = 4.6$ Гц, 1H, H-8), 7.96 (уш. д, $^3J_{HH} = 9.2$ Гц, 1H, H-6), 8.17 (уш. дд, $^3J_{HP} = 15.1$ Гц, $^3J_{HH} = 4.6$ Гц, 1H, H-3), 8.33 (уш. д, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц, 1H, H-7), 8.58 (уш. д, $^3J_{HH} = 9.2$ Гц, 1H, H-5), 9.01 (уш. м, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 13.4.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (log ϵ), нм): 231 (4.71), 279 (4.54), 414 (3.46).

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{34}H_{32}CuN_2O_3P_2$ ($[M-Br]^+$) 641.1179; вычислено 641.1166. Вычислено, % : С 56.56, Н 4.47, N 3.88 $C_{34}H_{32}BrCuN_2O_3P_2$ (722.03); найдено, % : С 56.24, Н 4.56, N 3.86.

Cu(2г)(PPh₃)Br (3г)

Комплекс **3г** был получен аналогично **3а** из трис(трифенилфосфин)медь(I) бромида (212 мг, 0.208 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-5-илфосфоната (**2г**) (87 мг, 0.273 ммоль). Оранжевые кристаллы. Выход 127 мг (77%). Т.пл. 110-111 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2979, 1510, 1479, 1430, 1268, 1154, 1098, 1018, 973, 797, 738, 695.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.33 (т, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, 6H, CH_3), 4.20 (м, 4H, CH_2), 7.23-7.33 (м, 9H, *n-,m-Ph*), 7.46-7.52 (м, 6H, *o-Ph*), 7.72 (уш. дд, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц, $^3J_{HH} = 4.6$ Гц, 1H, H-3,8), 8.39 (уш. д, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц, 1H, H-7), 8.67 (уш. д, $^3J_{HP} = 17.3$ Гц, 1H, H-6), 8.91 (уш. д, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц, 1H, H-4), 9.03 (уш. м, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 15.4.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (log ϵ), нм): 231 (4.73), 270 (4.56), 401 (3.47).

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{34}H_{32}CuN_2O_3P_2$ ($[M-Br]^+$) 641.1179; найдено 641.1167. Вычислено, % : С 56.56, Н 4.47, N 3.88 $C_{34}H_{32}BrCuN_2O_3P_2$ (722.03); найдено, % : С 56.49, Н 4.56, N 3.75.

Cu(2e)(PPh₃)Br (3e)

Комплекс **3e** был получен аналогично **3a** из трис(трифенилфосфин)медь(I) бромида (150 мг, 0.161 ммоль) и тетраэтил 1,10-фенантролин-3,8-диилфосфоната (**2e**) (87 мг, 0.192 ммоль). Красные кристаллы. Выход 103 мг (82%). Т.пл. 175 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 2982, 1574, 1478, 1435, 1373, 1253, 1145, 1096, 1050, 1018, 961, 809, 747, 696.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.31 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 12H, CH₃), 4.14 (м, 8H, CH₂), 7.20-7.21 (м, 9H, *n*-,*m*-Ph), 7.39-7.44 (м, 6H, *o*-Ph), 7.98 (с, 2H, H-5,6), 8.84 (д, ³J_{HP} = 14.3 Гц, 2H, H-4,7), 9.26 (уш. с, 2H, H-2,9).

Спектр ЯМР ³¹P (121 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 13.4.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{\max} (log ϵ), нм): 234 (4.40), 272 (4.31), 432 (3.31).

HRMS (ESI): *m/z* вычислено C₃₈H₄₁CuN₂O₆P₃ ([M-Br]⁺) 777.1468; найдено 777.1455. Вычислено, % : C 56.56, H 4.47, N 3.88 C₃₈H₄₁BrCuN₂O₆P₃ (858.12); найдено, % : C 56.49, H 4.56, N 3.75.

3.4. Синтез Cu(2)₂PF₆Cu(2a)₂PF₆ (4a)

Диэтил 1,10-фенантролин-2-илфосфонат (**2a**) (143 мг, 0.45 ммоль) растворили в дихлорметане (10 мл) в атмосфере аргона. Раствор тетракис(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфата (74.6 мг, 0.2 ммоль), приготовленный в атмосфере аргона, добавили с помощью шприца к раствору лиганда. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре, затем упарили в вакууме. Полученный остаток растворили в дихлорметане (5 мл) и высадили этиловым эфиром (20 мл). Выпавшие красные кристаллы отфильтровали, промыли эфиром (3x10 мл) и сушили в вакууме. Выход 155 мг (92 %). Т.пл. = 232 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 2992, 1622, 1600, 1582, 1484, 1441, 1419, 1383, 1249, 1165, 1096, 1041, 1011, 968, 836, 734.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 0.71 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 0.87 (т, ³J_{HH} = 7.1 Гц, 6H, CH₃), 3.40 (м, 4H, CH₂), 3.55 (м, 4H, CH₂), 7.93 (дд, ³J_{HH} = 8.1 Гц, ³J_{HH} = 4.8 Гц, 2H, H-8), 8.12 (д, ³J_{HH} = 9.0 Гц, 2H, H-6), 8.18 (д, ³J_{HH} = 9.0 Гц, 2H, H-5), 8.40 (дд, ³J_{HP} = 8.2 Гц, ³J_{HH} = 6.1 Гц, 2H, H-3), 8.62 (дд, ³J_{HH} = 8.1 Гц, ³J_{HH} = 1.5 Гц, 2H, H-7), 8.67 (дд, ³J_{HH} = 8.2 Гц, ³J_{HH} = 4.4 Гц, 2H, H-4), 8.93 (дд, ³J_{HH} = 4.8 Гц, ³J_{HH} = 1.5 Гц, 2H, H-9).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 16.3 (д, *J* = 5.5 Гц), 16.5 (д, *J* = 5.5 Гц), 63.1 (д, *J* = 5.2 Гц), 63.2 (д, *J* = 5.2 Гц), 126.3, 127.4 (д, *J* = 1.3 Гц), 129.0 (д, *J* = 21.8 Гц), 129.5, 130.2,

131.0 (д, $J = 3.1$ Гц), 137.4 (д, $J = 11.1$ Гц), 137.5, 144.5, 145.9 (д, $J = 20.2$ Гц), 149.7, 150.7 (д, $J = 220.7$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -144.5, 9.1.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\log \epsilon$), нм): 230 (4.79), 257 (4.64), 278 (4.86), 341 (3.62), 484 (3.85).

HRMS (ESI): m/z вычислено $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_6\text{P}_2$ ($[\text{M-PF}_6]^+$) 695.1244; найдено 695.1234. Вычислено, % : С 44.18, Н 3.99, N 6.34 $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_3 \cdot 0.5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (883.57); найдено, % : С 44.18, Н 3.93, N 6.35.

Cu(2b)₂PF₆(4b)

Получен аналогично **4a** из тетраakis(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфата (67.8 мг, 0.18 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (**2b**) (126 мг, 0.4 ммоль). Темно-коричневые кристаллы. Выход 133 мг (88%). Т.пл. 130 °С.

ИК-спектр (КВг, ν_{max} , cm^{-1}): 2984, 1682, 1586, 1505, 1478, 1443, 1425, 1394, 1368, 1239, 1137, 1018, 964, 834, 742, 670.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.30 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 12H, CH_3), 4.16 (м, 8H, CH_2), 7.96 (уш. с, 2H, H-8), 8.18 (уш. с, 4H, H-5,6), 8.64 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 2H, H-7), 8.93 (уш. с, 2H, H-9), 8.96 (уш. д, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$ Гц, 2H, H-4), 9.15 (уш. с, 2H, H-2).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -144.6, 13.10.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\log \epsilon$), нм): 231 (4.86), 250 (4.71), 272 (4.84), 470 (3.85).

HRMS (ESI): m/z вычислено $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_6\text{P}_2$ ($[\text{M-PF}_6]^+$) 695.1244; найдено 695.1233. Вычислено, % : С 44.18, Н 3.99, N 6.34 $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_3 \cdot 0.5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (883.57); найдено, % : С 44.74, Н 3.97, N 6.52.

Cu(2b)₂PF₆(4b)

Получен аналогично **4a** из тетраakis(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфата (32 мг, 0.085 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-4-илфосфоната (**2b**) (55 мг, 0.172 ммоль). Темно-коричневые кристаллы. Выход 45 мг (58%). Т.пл. 123 °С.

ИК-спектр (КВг, ν_{max} , cm^{-1}): 2989, 1621, 1599, 1497, 1444, 1424, 1386, 1254, 1159, 1104, 1016, 963, 830, 728.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.37 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 12H, CH_3), 4.27 (м, 8H, CH_2), 7.95 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц, 2H, H-8), 8.22 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Гц, 2H, H-6), 8.36 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц, 2H, H-3), 8.65 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц, 2H, H-7), 8.78 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Гц, 2H, H-5), 8.90 (уш. д, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц, 2H, H-9), 8.93 (уш. дд, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 3.9$ Гц, 2H, H-2).

Спектр ^{31}P ЯМР (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -144.6, 12.3.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\log \epsilon$), нм): 231 (4.85), 253 (4.67), 270 (4.84), 462 (3.82).

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{32}H_{34}CuN_4O_6P_2$ ($[M-PF_6]^+$) 695.1244; найдено 695.1232. Вычислено, % : С 44.18, Н 3.99, N 6.34 $C_{32}H_{34}CuF_6N_4O_6P_3 \cdot 0.5(CH_2Cl_2)$ (883.57); найдено, % : С 43.74, Н 3.26, N 6.65.

Cu(2л)₂PF₆ (4л)

Получен аналогично **4а** из тетраakis(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфата (37.2 мг, 0.10 ммоль) и диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (**2б**) (95 мг, 0.21 ммоль). Темно-красные кристаллы. Выход 97 мг (87%). Т.пл. > 300 °С.

ИК-спектр (КВг, ν_{max} , cm^{-1}): 2986, 1623, 1599, 1477, 1444, 1392, 1354, 1269, 1162, 1098, 1017, 944, 836, 778.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 0.85 (т, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, 24Н, CH_3), 3.49 (м, 16Н, CH_2), 8.17 (с, 4Н, Н-5,6), 8.40 (дд, $^3J_{HP} = 8.1$ Гц, $^3J_{HH} = 6.1$ Гц, 4Н, Н-3,8), 8.69 (дд, $^3J_{HH} = 8.1$ Гц, $^3J_{HH} = 4.5$ Гц, 4Н, Н-4,7).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 16.22 (д, $J = 5.6$ Гц), 62.63 (д, $J = 6.1$ Гц), 128.90 (д, $J = 21.8$ Гц), 129.05, 131.05 (д, $J = 3.4$ Гц), 136.70 (д, $J = 10.9$ Гц), 145.26 (д, $J = 20.8$ Гц), 149.61 (д, $J = 225.7$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): -144.3, 9.50.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} (log ϵ), нм): 232 (4.77), 270 (4.79), 360 (3.52), 521 (3.93).

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{40}H_{52}CuN_4O_{12}P_4$ ($[M-PF_6]^+$) 967.1823; найдено 967.1813. Вычислено, % : С 40.18, Н 4.47, N 4.52 $C_{40}H_{52}Cu F_6N_4O_{12}P_5 \cdot 1.5(CH_2Cl_2)$ (1240.68); найдено, % : С 40.25, Н 4.16, N 4.63.

Cu(2м)₂PF₆

Получен аналогично **4а** из тетраakis(ацетонитрил)медь(I) гексафторфосфата (46.6 мг, 0.125 ммоль) и фосфоната (**2м**) (125 мг, 0.25 ммоль). Темно-красные кристаллы. Выход 110 мг (80%).

ИК-спектр (КВг, ν_{max} , cm^{-1}): 2982 (СН), 2906 (СН), 1605, 1552, 1545, 1490, 1422, 1391, 1358, 1322, 1303, 1247 (P=O), 1175, 1134, 1110, 1042, 1014 (РОС), 959 (РОС), 904, 867, 834, 782, 750, 722.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.26 (т, $^3J_{HH} = 7.1$ Гц, 12Н, CH_3), 3.45 (с, 6Н, OCH_3), 3.95 (м, 8Н, CH_2), 5.99 (д, $^3J_{HH} = 8.4$ Гц, 4Н, Н-м), 7.04 (дд, $^3J_{HP} = 12.6$ Гц, $^3J_{HH} = 8.0$ Гц, 4Н, Н-м), 7.31 (д, $^3J_{HH} = 8.4$ Гц, 4Н, Н-о), 7.62 (дд, $^3J_{HH} = 8.0$ Гц, $^4J_{HP} = 2.4$ Гц, 4Н, Н-о), 7.85 (д, $^3J_{HH} = 8.3$ Гц, 2Н), 7.93 (д, $^3J_{HH} = 8.3$ Гц, 2Н), 8.06 (с, 4Н), 8.48 (д, $^3J_{HH} = 8.3$ Гц, 2Н), 8.59 (д, $^3J_{HH} = 8.3$ Гц, 2Н).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 18.81.

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{58}H_{54}CuN_4O_8P_2$: $([M-Cl]^+)$ 1059.2707; найдено 1059.2703.

3.5. Синтез комплексов меди(II)

$[Cu(2b)_2(H_2O)(NO_3)]NO_3$ (5b)

Раствор $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (35 мг, 0.15 ммоль) в 4.5 мл H_2O добавили к раствору диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (94.8 мг, 0.30 ммоль) в метаноле (4.5 мл). Смесь упаривали при комнатной температуре при атмосферном давлении в течение 48 ч. Остаток растворили в 5 мл дихлорметана и к полученному раствору осторожно прилили 10 мл этилового эфира. Выпавшие голубые кристаллы отфильтровали, промыли эфиром (3x5 мл) и сушили в вакууме. Выход 103 мг (83%). $T_{разл.} = 163$ °C.

ИК-спектр (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3430 (H_2O), 3055 (CH), 2985 (CH), 1626 (H_2O), 1591, 1517, 1477 (NO_3), 1432, 1393 (C-O), 1334, 1286 (P=O), 1247 (P=O), 1157 (PC_{Ar}), 1138, 1109, 1010vs (POC), 963 (POC), 843, 781, 722, 683.

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{32}H_{34}CuN_4O_6P_2$ $([M-H_2O-2NO_3]^+)$: 695.1244; найдено: 695.1274. Вычислено, %: C 45.86, H 4.33, N 10.03 $C_{32}H_{36}CuN_6O_{13}P_2$; найдено, %: C 45.44; H 4.14; N 10.04.

$[Cu(2b)(NO_3)_2]_2$ (6b)

Получен аналогично **5b** из диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (63.2 мг, 0.2 ммоль) и $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (46.6 мг, 0.2 ммоль) в смеси MeOH- H_2O (6 мл). После испарения растворителя, остаток растворили в 5 мл дихлорметана и осторожно прибавили 10 мл диэтилового эфира. Голубые кристаллы. Выход 77 мг (73%). $T_{пл.} > 300$ °C.

ИК-спектр (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3072, 2988, 1628, 1593, 1469, 1432, 1373, 1348, 1308, 1279, 1221, 1156, 1138, 1011, 898, 848, 810, 779, 742, 723, 685.

HRMS (ESI): m/z вычислено $C_{16}H_{17}CuN_2O_3PCl$ $([M-2NO_3+Cl]^+)$: 413.9961; найдено: 413.9955. Вычислено, %: C 37.81, H 3.51, N 11.10 $C_{16}H_{17}CuN_4O_9P$; найдено, %: C 37.58, H 3.21, N 10.94.

$[Cu(2e)(NO_3)_2]_2$ (6e)

Получен аналогично **5b** тетраэтил 1,10-фенантролин-3,8-диилфосфоната (22.6 мг, 0.05 ммоль) и $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (11.7 мг, 0.05 ммоль) в смеси MeOH- H_2O (2мл). Осторожное осаждение из дихлорметана (2 мл) диэтиловым эфиром (5 мл) дало голубые кристаллы **5e**. Выход 26 мг (81%). $T_{пл.} > 300$ °C.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3074, 2985, 1629, 1595, 1483, 1433, 1394, 1377, 1350, 1314, 1283, 1259, 1238 (PO), 1224 (PO), 1162 (PC_{Ar}), 1144, 1100, 1050, 1006 (POC), 958 (POC), 932, 811, 793, 740, 721, 704.

HRMS (ESI): m/z вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{CuO}_6\text{P}_2\text{Cl}$ ($[\text{M}-2\text{NO}_3+\text{Cl}]^+$): 550.0239; найдено: 550.0245. Вычислено, %: C 37.54, H 4.10, N 8.76 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$; найдено, %: C 37.36, H 3.99, N, 8.51.

[Cu(2ж)(NO₃)₂] (6ж)

Получен аналогично **5б** из тетраэтил 1,10-фенантролин-4,7-диилфосфоната (45.2 мг, 0.1 ммоль) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (23.3 мг, 0.1 ммоль) в метаноле (4 мл). Остаток после упаривания растворили в 4 мл ацетонитрила и осторожно прибавили 15 мл толуола. Медленное упаривание полученного раствора при комнатной температуре привело к образованию бирюзовых кристаллов **6ж**. Выход 48 мг (75 %). Т.пл. > 300 °С.

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3097 (CH), 2990 (CH), 1625, 1602, 1564, 1467 (NO_3), 1418, 1392, 1305s, 1279, 1244 (P=O), 1219 (P=O), 1201, 1162 (PC_{Ar}), 1132, 1097, 1005 (POC), 975 (POC), 885, 811, 734.

HRMS (ESI): m/z вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{CuO}_6\text{P}_2$ ($[\text{M}-2\text{NO}_3+\text{H}]^+$): 516.0635; найдено: 516.0638. Вычислено, %: C 37.54, H 4.10, N 8.76 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$; найдено, %: C 37.41, H 4.05, N 8.55.

[Cu(2e)(OH₂)(η[□]-OOCMe)₂] · 2CH₂Cl₂ · 2H₂O (7e)

Фосфонат **2e** (200 мг, 0.44 ммоль) добавили к суспензии $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ (100 мг, 0.22 ммоль) в дихлорметане (5 мл), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. К полученному коричневому раствору добавили 2 мл гексана и оставили медленно испаряться при комнатной температуре. Образовавшиеся зеленые кристаллы отделили декантацией, промыли бензолом (2x1мл) и гексаном (1x3мл) при 10 °С, сушили в атмосфере аргона. Выход 110 мг (48%).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3430 (H_2O), 2992 (CH), 2935 (CH), 1640 (OOC), 1548, 1488, 1427(OOC), 1355, 1232 (PO), 1170 (PC_{Ar}), 1088, 1015 (POC), 977 (POC), 885, 866, 850, 790, 777, 757, 742, 680, 625, 577.

[(OOCMe-κ²O,O)Cu₂(μ-OOCMe-κ²O,O')₂Cu(2ж)(μ-OC(Me)O-κ²O,O,O',O')]₂[μ-Cu₂(μ-OOCMe)₄-κ²O,O'] (7ж)

Фосфонат **2ж** (200 мг, 0.44 ммоль) добавили к суспензии $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})_2$ (100 мг, 0.22 ммоль) в дихлорметане (5 мл), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. К полученному зеленому раствору добавили 2 мл гексана и

полученную смесь держали при 5 °С в течение 24 ч. Крупные зеленые кристаллы комплекса **7ж** отделили декантацией, промыли бензолом (2x1мл) и гексаном (1x3 мл) при 10 °С, сушили в атмосфере аргона. Маточный раствор сконцентрировали до 3 мл, оставили на 24 ч при 5 °С и получили дополнительную порцию продукта. Кристаллы комплекса **7ж** (40 мг) выделили как описано выше. Общий выход 110 мг (75%).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3435 (H_2O), 2984 (CH), 2930 (CH), 1586 (ООС), 1514, 1495, 1417 (ООС), 1392 (ООС), 1335, 1256 (P=O), 1198, 1162 (PC_{Ar}), 1130, 1096, 1044, 1016 (РОС), 977 (РОС), 887, 818, 791, 7383, 680, 618, 570, 557.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-ООСMe})_4(\mathbf{2д})]_{\infty}(\mathbf{7д})$

Фосфонат **2д** (200 мг, 0.44 ммоль) добавили к суспензии $\text{Cu}_2(\mu\text{-ООСMe})_4(\text{NCMe})_2$ (100 мг, 0.22 ммоль) в дихлорметане (5 мл), и реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный раствор медленно упарили на воздухе при комнатной температуре до 1 мл. Крупные призматические зеленые кристаллы отделили декантацией, промыли бензолом (2x1мл) и гексаном (1x3 мл) при 10 °С, сушили в атмосфере аргона. Выход 150 мг (82%).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 2985 (CH), 1624 (COO), 1488, 1425 (COO), 1368, 1354, 1293, 1233 (P=O), 1170 (PC_{Ar}), 1156, 1143, 1081, 1018 (РОС), 970 (РОС), 885, 866, 848, 794, 779, 742, 726, 683, 627, 576.

3.6. Синтез комплексов палладия(II)

$\text{Pd}(\mathbf{26})\text{Cl}_2(\mathbf{86})$

Диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфонат (31.6 мг, 0.1 ммоль) растворили в 2 мл ацетонитрила. $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ (25.9 мг, 0.1 ммоль) добавили к полученному раствору при перемешивании. Через несколько минут образовался желтоватый кристаллический осадок, к раствору добавили 5 мл этилового эфира для полного осаждения комплекса. Светло-желтые кристаллы. Выход 40 мг (81 %).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3070 (CH), 2985(CH), 1633, 1585, 1515, 1478, 1430, 1419, 1370, 1345, 1321, 1247 (P=O), 1135, 1011 (РОС), 966(РОС), 839, 789, 711, 694.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.40 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H, CH_3), 4.27 (м, 4H, CH_2), 7.95 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Гц, 1H, H-8), 8.14 (с, 2H, H-5,6), 8.68 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц, 1H, H-7), 9.04 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 14.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц, 1H, H-4), 9.35 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц, 1H, H-9), 9.57 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 7.0$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц, 1H, H-2).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 16.00 (д, $J = 6.2$ Гц), 64.06 (д, $J = 6.0$ Гц), 126.40, 127.42, 127.58, 128.64, 129.64 (д, $J = 14.4$ Гц), 131.71, 139.59, 143.54 (д, $J = 8.5$ Гц), 146.76, 148.60, 151.04, 151.22 (д, $J = 16.0$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 11.03.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\log \epsilon$), нм): 232 (4.67), 280 (4.55), 303 (4.19), 349 (3.37), 366 (3.40).

Вычислено, % : С 38.93, Н 3.47, N 5.68 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$; найдено, % : С 38.90, Н 3.35, N, 5.69.

Pd(2e)Cl₂(8e)

Получен аналогично **8b** из тетраэтил 1,10-фенантролин-3,8-диилфосфоната (30.8 мг, 0.068 ммоль) и $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ (17.6 мг, 0.068 ммоль) в 3 мл ацетонитрила. Светло-желтые кристаллы. Выход 35 мг (83%).

ИК-спектр (КВг, ν_{max} , cm^{-1}): 3069 (CH), 2991 (CH), 1587, 1507, 1466, 1442, 1424, 1391, 1375, 1338, 1321, 1247 (P=O), 1140, 1102, 1044, 1018 (POC), 970 (POC), 926, 811, 771, 740, 713.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.41 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 12H, CH_3), 4.28 (м, 8H, CH_2), 8.15 (с, 2H, H-5,6), 9.11 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 14.1$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц, 2H, H-4,7), 9.82 (дд, $^3J_{\text{HP}} = 6.6$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц, 1H, H-2,9).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 16.65 (д, $J = 5.9$ Гц), 64.09 (д, $J = 5.9$ Гц), 128.69, 129.38 (д, $J = 191.4$ Гц), 130.41 (д, $J = 14.1$ Гц), 130.50, 143.73 (д, $J = 8.5$ Гц), 148.19, 152.34 (д, $J = 14.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 10.52.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\log \epsilon$), нм): 232 (4.62), 283 (4.52), 306 (4.20), 356 (3.42), 374 (3.45).

Вычислено, % : С 38.15, Н 4.16, N, 4.45 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$; найдено, % : С 38.55, Н 4.13, N, 4.22.

3.7. Синтез комплекса [Ru(bpy)₂(26)](PF₆)₂ (96)

Раствор диэтил 1,10-фенантролин-3-илфосфоната (158 мг, 0.5 ммоль) и $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (242 мг, 0.5 ммоль) в 20 мл метанола нагревали при кипячении в течение 24 ч. Раствор отфильтровали, растворитель удалили в вакууме. Остаток растворили в 5 мл метанола и к раствору добавили 2 мл насыщенного водного раствора гексафторфосфата аммония. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем к остатку добавили 20 мл воды, выпавший остаток отфильтровали, промыли водой (3x5 мл) и этанолом (1x5 мл), сушили в вакууме. Экстракция маточного раствора дихлорметаном (3x10 мл) позволила выделить еще некоторое количество комплекса. Красные кристаллы. Выход 484 мг (94 %).

ИК-спектр (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3089 (CH), 2989 (CH), 1629, 1605, 1467, 1447, 1419, 1395, 1370, 1344, 1315, 1246 (P=O), 1161, 1136, 1098, 1047, 1017 (POC), 969 (POC), 878, 826, 761, 741, 721, 688.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.23 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 6H, CH_3), 4.05-4.17 (м, 4H, CH_2), 7.28-7.33 (м, 2H, бпу), 7.46-7.55 (м, 4H, бпу), 7.79 (д, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Гц, 1H, бпу), 7.85-7.88 (м, 2H, бпу, **26** (H-3)), 7.99-8.03 (м, 2H, бпу), 8.08-8.15 (м, 4H, бпу, **26** (H-2,9)), 8.26 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, 2H, **26** (H-5,6)), 8.43-8.50 (м, 4H, бпу), 8.60 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц, 1H, **26** (H-7)), 8.86 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц, 1H, **26** (H-4)).

Спектр ЯМР ^{31}P (121 МГц, CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -144.58, 10.18.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{\max} ($\log \epsilon$), нм): 232 (4.56), 270 (4.85), 286 (4.75), 445 (4.10).

HRMS (ESI): m/z вычислено $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$ ($[\text{M-PF}_6]^+$): 875.1061; найдено: 875.1041. Вычислено, %: C 42.40, H 3.26, N 8.24 $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$; найдено, % C 42.80, H 3.15, N 7.87.

3.8. Каталитические тесты комплексов $\text{Cu(2)(PPh}_3\text{)Br}$ и Cu(2)PF_6

*Медь-катализируемое сочетание фенилацетилена и *n*-йоданизола.* В толстостенную стеклянную ампулу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, поместили *n*-йоданизол (117 мг, 0.5 ммоль), карбонат калия (138 мг, 1 ммоль) и $\text{Cu(2)(PPh}_3\text{)Br}$ или Cu(2)PF_6 (10 мол% по отношению к *n*-йоданизолу). Ампулу закрыли септой и трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. При помощи шприца через септу в ампулу поместили 2 мл толуола и фенилацетилен (60 мкл, 0.55 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 120 °C указанное в Главе 2.3. время. Выход продукта определяли методом ЯМР ^1H .

Медь-катализируемое сочетание 1-йод-4-нитробензола и диэтил цианометилфосфоната. В толстостенную ампулу, снабженную магнитной мешалкой, поместили диэтилцианометилфосфонат (86.9 мг, 0.5 ммоль), 1-йод-4-нитробензол (146 мг, 0.6 ммоль, 1.2 экв.), предкатализатор (5-10 мол% по отношению к 1-йод-4-нитробензолу) и карбонат цезия (487 мг, 1.5 ммоль, 3 экв.). Ампулу вакуумировали, заполнили сухим аргоном. В токе аргона внесли 2 мл дегазированного растворителя, и закрыли ампулу плотно прилегающей крышкой. Реакционную смесь перемешивали при 60°C указанное в Главе 2.3. время. Затем охладили и нейтрализовали раствором HCl в этаноле. Осадок отфильтровали, тщательно промыли на фильтре CH_2Cl_2 . Маточные растворы объединили. Отобрали аликвоту и анализировали методом ЯМР ^{31}P .

Медь-катализируемое сочетание дифениламина и йодбензола. В толстостенную стеклянную ампулу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, поместили дифениламин (84.6 мг, 0.5 ммоль), *трет*-бутилат калия (112 мг, 1 ммоль) и $\text{Cu(2)(PPh}_3\text{)Br}$ (10 мол% по отношению к *n*-йоданизолу). Ампулу закрыли септой и трижды последовательно

вакуумировали и заполнили аргоном. При помощи шприца через септу в ампулу поместили 2 мл толуола и йодбензол (61 мкл, 0.55 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 120 °С указанное в Главе 2.3. время. Выход продукта определяли методом газовой хроматографии с использованием додекана в качестве внутреннего стандарта.

*Медь-катализируемое сочетание *n*-йоданизола и ди-*n*-бутилфосфита.* В толстостенную стеклянную ампулу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, поместили *n*-йоданизол (117 мг, 0.5 ммоль), карбонат цезия (196 мг, 0.6 ммоль) и Cu(2)(PPh₃)Br (10 мол% по отношению к *n*-йоданизолу). Ампулу закрыли септой и трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. При помощи шприца через септу в ампулу поместили 2 мл толуола и ди-*n*-бутилфосфита (240 мкл, 1.2 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 120 °С указанное в Главе 2.3. время. Выход продукта определяли методом ЯМР ¹H с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта.

3.9. Получение гибридных органо-неорганических материалов

Золь-гель метод (Метод А). Общая методика. К раствору фосфоната **2** в дихлорметане добавили триметилбромсилан (6 экв. на каждую диэтоксифосфорильную группу), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1-2 суток, контролируя конверсию исходного фосфоната методом ЯМР ³¹P. По завершении реакции летучие компоненты удалили в вакууме (2 мм. рт. ст.). К остатку, растворенному в фиксированном объёме ТГФ, добавили рассчитанное количество комплекса меди или палладия (Cu(PPh₃)₃Br, 1.2 экв. или Cu(MeCN)₄PF₆, 0.5 экв. или Pd(MeCN)₂Cl₂ 1.2 экв. по отношению к фосфонату) и 0.8 М раствора Ti(OPr^{*i*})₄ в ТГФ (в случае иммобилизации лиганда, добавления комплексов не производилось). После перемешивания реакционной смеси в течение 40 мин по каплям прибавили 5 М раствор воды в ТГФ. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 суток без перемешивания. Осадок отфильтровали, промыли последовательно ТГФ, метанолом, эфиром и сушили в вакууме при 80°C в течение 24 ч. Объединённые фильтраты испарили на роторном испарителе, остаток высушили в вакууме (2 мм. рт. ст.) и взвесили для контроля степени включения исходных компонентов в гибридный материал.

Таблица 1. Условия получения гибридных материалов на основе лигандов

Органический предшественник			V раствора	V раствора	Ti:H ₂ O:P	материал	m, мг
Лиганд	n, ммоль	V ТГФ, мл	Ti(OPr ⁱ) ₄ , мл	H ₂ O, мл			
2б	0.2	2	2.5	0.8	10:20:1	(2б)TiO₂	225
2е	0.4	4	5	1.6	5:10:1	(2е)TiO₂	499
2к	0.1	1	2.5	0.8	10:20:1	(2к)TiO₂	158
2л	0.1	1	2.5	0.8	10:20:1	(2л)TiO₂	208

Таблица 2. Условия получения гибридных материалов на основе комплексов.

Органический предшественник			V раствора	V р-ра	Ti:H ₂ O:P	материал	m, мг
Лиганд	n, ммоль	Комплекс	Ti(OPr ⁱ) ₄ , мл	H ₂ O, мл			
2б	0.2	Cu(PPh ₃) ₃ Br	2	0.8	10:20:1	(3б)TiO₂10	248
2б	0.2	Cu(PPh ₃) ₃ Br	2	0.24	3:6:1	(3б)TiO₂3	110
2е	0.1	Cu(PPh ₃) ₃ Br	2	0.4	5:10:1	(3е)TiO₂10	152
2е	0.2	Cu(PPh ₃) ₃ Br	4	0.24	1.5:3:1	(3е)TiO₂3	156
2е	0.1	Cu(PPh ₃) ₃ Br	2	0.8	10:20:1	(3е)TiO₂20	214
2е	0.25	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	4	1	5:10:1	(8е)TiO₂10	369

Модификация поверхности мезопористого оксида титана. (Метод Б). Общая методика. К раствору фосфоната **2** добавили триметилбромсилан (6 экв. на каждую диэтоксифосфорильную группу). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1-2 суток, контролируя конверсию исходного фосфоната методом ЯМР ¹H. Растворитель и другие летучие компоненты после завершения реакции удалили в вакууме (2 мм рт. ст.). Остаток растворили в фиксированном объеме дихлорметана и к полученному раствору добавили раствор комплекса меди или палладия (Cu(PPh₃)₃Br, 1.2 экв., Cu(MeCN)₄PF₆, 0.5 экв или 1.2 экв по отношению к фосфонату) в дихлорметане (в случае иммобилизации лиганда, добавления комплексов не производилось). Полученный раствор перенесли при помощи шприца в колбу с оксидом титана в атмосфере аргона. Количества реагентов для каждого эксперимента представлены в Таблице 23. Смесь перемешивали в течение 2 суток. Осадок отфильтровали, промыли последовательно ТГФ, метанолом, эфиром и сушили в вакууме при 80°C в течение 24 ч. Объединённые фильтраты испарили на роторном испарителе, остаток высушили в вакууме (2 мм. рт. ст.) и взвесили для контроля степени включения исходных компонентов в гибридный материал.

Таблица 3. Прививка комплексов на поверхность оксида титана.

Лиганд	Органический предшественник			n TiO ₂ , ммоль	Ti:P	материал	m, мг
	n , ммоль	Комплекс	V CH ₂ Cl ₂ , мл				
2б	1	-	20	10	10:1	(2б)TiO₂	959
2б	0.5	Cu(PPh ₃) ₃ Br	10	5	10:1	(3б)TiO₂	430
2а	0.5	Cu(PPh ₃) ₃ Br	10	5	10:1	(3а)TiO₂	540
2в	0.5	Cu(PPh ₃) ₃ Br	10	5	10:1	(3в)TiO₂	457
2б	1	Cu(MeCN) ₄ PF ₆	20	5	5:1	(4б)TiO₂	640
2м	0.5	Cu(MeCN) ₄ PF ₆	10	5	10:1	(4м)TiO₂	630
2б	0.25	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	15	5	20:1	(8б)TiO₂	505
2б	1.25	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	60	25	20:1	(8б)TiO₂	2650
-	0.0625	9б^а	5	2.5	40:1	(9б)TiO₂	244

^а В опыте использовался предварительно полученный комплекс [Ru(bpy)₂(**2б**)](PF₆)₂.

Комплексация привитого к поверхности оксида титана лиганда 2б (Метод В). Раствор комплекса или соли меди добавили в колбу с материалом **2б/TiO₂** (Таблица 24). Смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Осадок отделяли на центрифуге, промывали последовательно дихлорметаном, метанолом и эфиром, сушили в вакууме (2 мм. рт. ст.).

Таблица 4. Комплексация привитого к поверхности оксида титана лиганда **2б**.

м 2б/TiO₂ , мг	Комплекс, мг	Р-ль, мл	материал	м, мг
30	Cu(PPh ₃) ₃ Br, 53.5	CH ₂ Cl ₂ , 2	Cu/2б/TiO₂-I	32
300	Cu(PPh ₃) ₃ Br, 535	CH ₂ Cl ₂ , 20	Cu/2б/TiO₂-I	350
30	Cu(MeCN) ₄ PF ₆ , 21.5	CH ₂ Cl ₂ , 2	Cu/2б/TiO₂-II	36
450	Cu(MeCN) ₄ PF ₆ , 215	CH ₂ Cl ₂ , 10	Cu/2б/TiO₂-II	550
30	Cu(NO ₃) ₂ *2.5H ₂ O, 13.1	MeOH, 2	Cu/2б/TiO₂-III	33

3.10. Применение гибридных материалов в катализе

*Медь-катализируемое сочетание *n*-йоднизола и фенилацетилена.* В толстостенную стеклянную ампулу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, поместили *n*-йоданизол (117 мг, 0.5 ммоль), карбонат калия (138 мг, 1 ммоль), материал (1.5 или 5 мол% по отношению к *n*-йоданизолу в расчете на иммобилизованный комплекс) и трифенилфосфин (2 экв. по отношению к меди). Ампулу закрыли септой и трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. При помощи шприца через септу в ампулу поместили 2 мл толуола и

фенилацетилен (60 мкл, 0.55 ммоль). Реакционную смесь нагревали при кипячении указанное в Главе 2.5. время. Выход продукта определяли методом ЯМР ^1H . После окончания реакции, материал отделили от реакционной смеси с помощью центрифуги, промыли метанолом (3x5 мл), эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выделенный порошок использовали в следующем каталитическом цикле.

Медь-катализируемое присоединение бис(пинаколил)диборана к фенилацетилену. В толстостенную стеклянную ампулу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, поместили бис(пинаколил)диборан (127 мг, 0.6 ммоль), *трет*-бутилат калия (5.6 мг) материал (3 мол% по отношению к фенилацетилену в расчете на иммобилизованный комплекс) и трифенилфосфин (2 экв. по отношению к меди) Ампулу закрыли септой и трижды последовательно вакуумировали и заполнили аргоном. При помощи шприца через септу в ампулу поместили 2 мл дегазированного ТГФ, фенилацетилен (56 мкл, 0.5 ммоль) и метанол (32 мг, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре указанное в Главе 2.5. время. Выход продукта определяли методом ЯМР ^1H с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Выделение и повторное использование материала проводили так же, как и в случае сочетания *n*-йоданизола и фенилацетилена.

Аналогично было проведено присоединение бис(пинаколил)борана к фенилацетилену в присутствии йодметана (284 мг, 2 ммоль) вместо метанола и 5 мол% материала **Cu/26/TiO₂-II** при 50 °C. (см. Глава 2.5.).

Таблица 5. Результаты элементных анализов синтезированных гибридных материалов по золь-гель процессу.

Материал	Формула теоретическая	Элементный анализ					
		C,%	H,%	N,%	Ti,%	P,%	M,%
(2б)TiO₂	(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(TiO ₂) _{9,2} (H ₂ O) ₁₂ (C ₃ H ₇ OH) _{1,9}	15.97 (15.57)	2.19 (3.65)	1.92 (1.98)	33.35 (33.84)	2.47 (2.19)	-
(2е)TiO₂	(C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) _{19,5} (C ₃ H ₇ OH) _{1,2}	12.54 (12.28)	1.97 (3.61)	1.76 (1.84)	30.90 (31.36)	4.26 (4.06)	-
(2к)TiO₂	(C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) _{17,9} (H ₂ O) ₂₇ (C ₃ H ₇ OH) _{3,5}	16.42 (16.04)	2.87 (3.75)	1.04 (1.08)	32.74 (33.18)	2.50 (2.40)	-
(2л)TiO₂	(C ₃₆ H ₂₂ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) _{18,8} (H ₂ O) ₃₇ (C ₃ H ₇ OH) _{0,9}	16.80 (16.42)	2.03 (3.67)	0.90 (0.99)	31.34 (31.79)	2.40 (2.19)	-
(3б)TiO₂10	Cu _{0,34} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0,34} Br _{0,34} (TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) _{9,2} (C ₃ H ₇ OH) _{3,5}	21.92 (22.11)	2.64 (3.79)	1.69 (1.80)	30.30 (30.79)	3.01 (2.67)	1.51 (1.39)
(3б)TiO₂3	Cu _{0,65} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0,65} Br _{0,65} (TiO ₂) _{3,6} (H ₂ O) ₈ (C ₃ H ₇ OH) _{3,5}	32.48 (32.31)	3.37 (4.17)	2.88 (2.79)	17.65 (17.17)	4.47 (5.09)	4.47 (4.12)
(3е)TiO₂20	Cu _{0,38} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₄ P ₂)(PPh ₃) _{0,38} Br _{0,38} (TiO ₂) ₁₈ (H ₂ O) ₄₀ (C ₃ H ₇ OH) ₅	13.20 (13.75)	2.32 (4.49)	0.84 (0.95)	30.01 (29.95)	2.50 (2.49)	0.82 (0.82)
(3е)TiO₂10	Cu _{0,4} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₄ P ₂)(PPh ₃) _{0,4} Br _{0,4} (TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₂₀ (C ₃ H ₇ OH) _{3,4}	18.73 (19.30)	2.40 (4.36)	1.34 (1.53)	26.01 (26.16)	4.61 (4.06)	1.60 (1.39)
(3е)TiO₂3	Cu _{0,4} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₄ P ₂)(PPh ₃) _{0,4} Br _{0,4} (TiO ₂) _{2,6} (H ₂ O) _{10,7} (C ₃ H ₇ OH) _{1,7}	30.35 (30.02)	2.63 (4.86)	3.07 (2.90)	12.31 (12.88)	8.13 (7.69)	2.28 (2.63)
(8е)TiO₂10	Pd _{0,9} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₄ P ₂)Cl _{1,8} (TiO ₂) _{10,5} (H ₂ O) ₁₀ (C ₃ H ₇ OH) _{2,4}	13.18 (13.49)	2.13 (2.64)	1.53 (1.75)	30.58 (31.36)	3.36 (3.87)	5.68 (5.98)

^a В скобках даны теоретические значения.

Таблица 6. Результаты элементных анализов синтезированных гибридных материалов, полученных иммобилизацией комплексов на поверхность TiO₂ или постадийной сборкой металлокомплексов на поверхности TiO₂.

Материал	Формула теоретическая	Элементный анализ ^a					
		C, %	H, %	N, %	Ti, %	P, %	M, %
(96)TiO₂	Ru(C ₃₂ H ₂₃ N ₆ O ₂ P)PF ₆ Br(TiO ₂) ₅₂ (H ₂ O) ₄₁ (C ₃ H ₇ OH) ₃	8.06 (8.27)	1.10 (2.18)	1.34 (1.41)	41.6 (41.82)	1.04 (1.04)	1.63 (1.70)
(86)TiO₂	Pd(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)Cl ₂ (TiO ₂) ₁₈ (H ₂ O) _{16.5} (C ₃ H ₇ OH) _{0.7}	7.43 (7.71)	0.92 (2.09)	1.19 (1.28)	38.85 (39.23)	1.33 (1.41)	5.17 (4.85)
(86)TiO₂	Pd(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)Cl ₂ (TiO ₂) ₂₀ (H ₂ O) ₁₀ (C ₃ H ₇ OH) _{1.8}	9.04 (9.07)	1.19 (1.81)	1.21 (1.22)	40.87 (41.53)	1.41 (1.34)	4.61 (4.62)
(36)TiO₂S	Cu _{0.18} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0.18} Br _{0.18} (TiO ₂) _{9.7} (H ₂ O) ₁₁ (C ₃ H ₇ OH) _{0.8}	16.23 (15.86)	2.15 (2.87)	2.37 (2.10)	34.37 (34.75)	2.79 (2.74)	0.84 (0.86)
(3в)TiO₂	Cu _{0.14} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0.14} Br _{0.14} (TiO ₂) _{9.5} (H ₂ O) ₁₁ (C ₃ H ₇ OH)	16.20 (15.99)	1.77 (2.99)	2.37 (2.13)	34.09 (34.56)	2.74 (2.68)	0.67 (0.68)
(46)TiO₂	Cu(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P) ₂ PF ₆ (TiO ₂) ₁₁ (H ₂ O) ₁₈ (C ₃ H ₇ OH) _{0.6}	16.27 (16.04)	1.22 (2.86)	2.88 (2.90)	26.86 (27.26)	4.71 (4.81)	3.19 (3.29)
(4м)TiO₂	Cu(C ₂₅ H ₁₇ N ₂ O ₂ P) ₂ PF ₆ (TiO ₂) ₁₉ (H ₂ O) ₂₂	19.74 (20.21)	1.56 (2.65)	1.83 (1.89)	30.98 (30.61)	3.24 (3.13)	2.18 (2.14)
Cu/26/TiO₂-I	Cu _{0.16} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0.16} Br _{0.16} (TiO ₂) _{8.8} (H ₂ O) ₁₀ (C ₃ H ₇ OH) _{0.5}	15.86 (16.12)	1.99 (2.76)	2.34 (2.30)	33.94 (34.52)	3.22 (2.94)	0.84 (0.83)
Cu/26/TiO₂-II	Cu(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PF ₆)(TiO ₂) ₁₄ (H ₂ O) ₄ (C ₃ H ₇ OH) _{1.5}	11.71 (11.45)	1.10 (1.57)	1.68 (1.62)	38.24 (38.71)	3.68 (3.58)	3.44 (3.67)
Cu/26/TiO₂-III	Cu _{0.9} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(NO ₃) _{1.8} (TiO ₂) ₁₈ (H ₂ O) ₁₅ (C ₃ H ₇ OH) ₂	9.62 (9.62)	0.96 (2.38)	2.48 (2.37)	37.96 (38.32)	1.86 (1.79)	2.51 (2.54)

^a В скобках даны теоретические значения.

ВЫВОДЫ

1. Фосфорилированные моно- и ди- производные фенантролина получены по модифицированной реакции Хирао. На их основе синтезированы комплексы Cu(I), Cu(II), Pd(II) и Ru(II) и изучен их состав и свойства методами РСА и ЯМР-спектроскопии.
2. Показано, что смешанно-лигандные комплексы меди(I) обладают хорошей каталитической активностью, иногда превосходящей активность комплекса с незамещенным фенантролином в различных реакциях образования связей C-C и C-гетероатом.
3. Исследованы различные пути иммобилизации комплексов Cu(I), Pd(II) и Ru(II) с фосфонатами фенантролинового ряда на оксид титана и показано, что использовании золь-гель метода и метода модификации поверхности комплексы Pd(II) и Ru(II) иммобилизуются количественно, а в случае смешанно-лигандных комплексов Cu(I) не удается избежать декоординации. Найдено, что наиболее эффективным способом иммобилизации медных комплексов является метод постадийной сборки металлокомплексов на поверхности оксида титана.
4. Показано, что полученный новый медный гетерогенный катализатор эффективен в реакциях замещения (медь-катализируемой реакции Соногаширы) и присоединения (присоединения связи В-В к терминальным алкинам) и не теряют своей активности при рециклизации в 5 циклах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Islam, M.; Mondal, S.; Manir, M.; Singha Roy, A.; Mondal, P. and Hossain, D. Synthesis and Characterization of Polymer Anchored Cu(II) Complexes: Heterogeneous Catalysts for Preparation of Diaryl Ethers. // *Chin. J. Chem.* 2010, 28, 1810-1820.
2. Islam, M.; Mondal, S.; Mondal, P.; Roy, A.; Tuhina, K.; Mobarok, M.; Paul, S.; Salam, N. and Hossain, D. An Efficient Recyclable Polymer Supported Copper(II) Catalyst for C–N Bond Formation by N-Arylation. // *Catalysis Lett.* 2011, 141, 1171-1181.
3. Kodicherla, B.; Perumgani, P.C. and Mandapati, M.R. Polymer-anchored copper(II) complex: an efficient reusable catalyst for the synthesis of propargylamines. // *Appl. Organomet. Chem.* 2014, 28, 756-759.
4. Wang, Z.; Wang, L. and Li, P. Silica-Anchored Proline-Copper(I) as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Sonogashira Reaction. // *Synthesis.* 2008, 2008, 1367-1372.
5. Benyahya, S.; Monnier, F.; Taillefer, M.; Man, M.W.C.; Bied, C. and Ouazzani, F. Efficient and Versatile Sol-Gel Immobilized Copper Catalyst for Ullmann Arylation of Phenols. // *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 2205-2208.
6. Benyahya, S.; Monnier, F.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Ouazzani, F. and Taillefer, M. Sol-gel immobilized and reusable copper-catalyst for arylation of phenols from aryl bromides. // *Green Chemistry.* 2009, 11, 1121-1123.
7. Guerrero, G.; Mutin, P.H.; Framery, E. and Vioux, A. Immobilization of platinum(ii) and palladium(ii) complexes on metal oxides by sol-gel processing and surface modification using bifunctional phosphine-phosphonate esters. // *New J. Chem.* 2008, 32, 1519-1525.
8. Patil, N.M.; Gupte, S.P. and Chaudhari, R.V. Heterogenized copper catalysts for the amination of arylhalide: Synthesis, characterization and catalytic applications. // *Appl. Catal. A: General.* 2010, 372, 73-81.
9. Maillet, C.; Janvier, P.; Pipelier, M.; Praveen, T.; Andres, Y. and Bujoli, B. Hybrid Materials for Catalysis? Design of New Phosphonate-Based Supported Catalysts for the Hydrogenation of Ketones under Hydrogen Pressure. // *Chem. Mater.* 2001, 13, 2879-2884.
10. Maillet, C.; Janvier, P.; Bertrand, M.-J.; Praveen, T. and Bujoli, B. Phosphonate-Based Hybrid Materials for Catalysis? Supported Rhodium/2,2'-Bipyridine Complexes as Reduction Catalysts Under Hydrogen Pressure. // *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 2002, 1685-1689.
11. Villemin, D.; Jaffrès, P.-A.; Nechab, B. and Courivaud, F. Palladium complexes supported on hybrid organic-inorganic zirconium phosphite: selectivity in the Heck reaction. // *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 6581-6584.

12. Soler-Illia, G.J.d.A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B. and Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. // *Chem. Rev.* 2002, *102*, 4093-4138.
13. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M. and Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. // *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 696-753.
14. Guerrero, G.; Alauzun, J.G.; Granier, M.; Laurencin, D. and Mutin, P.H. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. // *Dalton Trans.* 2013, *42*, 12569-12585.
15. Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D.A. and Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. // *Chem. Rev.* 2012, *112*, 3777-3807.
16. Mitrofanov, A.; Lemeune, A.B.; Stern, C.; Guilard, R.; Gulyukina, N. and Beletskaya, I. Palladium-catalyzed synthesis of mono- and diphosphorylated 1,10-phenanthrolines. // *Synthesis.* 2012, *44*, 3805-3810.
17. Mitrofanov, A.; Manowong, M.; Rousselin, Y.; Brandès, S.; Guilard, R.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Chen, P.; Kadish, K.M.; Goulioukina, N. and Beletskaya, I. Structural and Electrochemical Studies of Copper(I) Complexes with Diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, *2014*, 3370-3386.
18. Goodbrand, H.B. and Hu, N.-X. Ligand-Accelerated Catalysis of the Ullmann Condensation: Application to Hole Conducting Triarylaminines. // *J. Org. Chem.* 1998, *64*, 670-674.
19. Kiyomori, A.; Marcoux, J.-F. and Buchwald, S.L. An efficient copper-catalyzed coupling of aryl halides with imidazoles. // *Tetrahedron Lett.* 1999, *40*, 2657-2660.
20. Terry, T.J.; Dubois, G.; Murphy, A. and Stack, T.D.P. Site isolation and epoxidation reactivity of a templated ferrous bis(phenanthroline) site in porous silica. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, *46*, 945-947.
21. Terry, T.J. and Stack, T.D.P. Covalent Heterogenization of a Discrete Mn(II) Bis-Phen Complex by a Metal-Template/Metal-Exchange Method: An Epoxidation Catalyst with Enhanced Reactivity. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 4945-4953.
22. Mo, W.; Liu, H.; Xiong, H.; Li, M. and Li, G. Preparation of CuCl/1,10-phenanthroline immobilized on polystyrene and catalytic performance in oxidative carbonylation of methanol. // *Appl. Catal., A.* 2007, *333*, 172-176.
23. Gujadhur, R.K.; Bates, C.G. and Venkataraman, D. Formation of Aryl-Nitrogen, Aryl-Oxygen, and Aryl-Carbon Bonds Using Well-Defined Copper(I)-Based Catalysts. // *Org. Lett.* 2001, *3*, 4315-4317.

24. Moriwaki, K.; Satoh, K.; Takada, M.; Ishino, Y. and Ohno, T. Amination and amidation of aryl iodides catalyzed by copper(I)-phenanthroline complexes. // *Tetrahedron Lett.* 2005, *46*, 7559-7562.
25. Hosseinzadeh, R.; Tajbakhsh, M.; Mohadjerani, M. and Mehdinejad, H. Copper-Catalyzed Amidation of Aryl Iodides Using KF/Al₂O₃: An Improved Protocol. // *Synlett.* 2004, *2004*, 1517-1520.
26. Altman, R.A. and Buchwald, S.L. Cu-Catalyzed N- and O-Arylation of 2-, 3-, and 4-Hydroxypyridines and Hydroxyquinolines. // *Org. Lett.* 2007, *9*, 643-646.
27. Altman, R.A. and Buchwald, S.L. 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthroline: An Excellent Ligand for the Cu-Catalyzed N-Arylation of Imidazoles. // *Org. Lett.* 2006, *8*, 2779-2782.
28. Altman, R.A.; Koval, E.D. and Buchwald, S.L. Copper-Catalyzed N-Arylation of Imidazoles and Benzimidazoles. // *J. Org. Chem.* 2007, *72*, 6190-6199.
29. Engel-Andreasen, J.; Shimpukade, B. and Ulven, T. Selective copper catalysed aromatic N-arylation in water. // *Green Chemistry.* 2013, *15*, 336-340.
30. Wolter, M.; Klapars, A. and Buchwald, S.L. Synthesis of N-Aryl Hydrazides by Copper-Catalyzed Coupling of Hydrazides with Aryl Iodides. // *Org. Lett.* 2001, *3*, 3803-3805.
31. Jones, K.L.; Porzelle, A.; Hall, A.; Woodrow, M.D. and Tomkinson, N.C.O. Copper-Catalyzed Coupling of Hydroxylamines with Aryl Iodides. // *Org. Lett.* 2008, *10*, 797-800.
32. Oda, Y.; Hirano, K.; Satoh, T. and Miura, M. Synthesis of N-Azolyllindoles by Copper-Catalyzed C-H/N-H Coupling-Annulation Sequence of o-Alkynylanilines. // *Org. Lett.* 2012, *14*, 664-667.
33. Matsuda, N.; Hirano, K.; Satoh, T. and Miura, M. Copper-Catalyzed Direct Amination of Electron-Deficient Arenes with Hydroxylamines. // *Org. Lett.* 2011, *13*, 2860-2863.
34. Wang, X.; Jin, Y.; Zhao, Y.; Zhu, L. and Fu, H. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Intramolecular C-H Amination Leading to Imidazobenzimidazole Derivatives. // *Org. Lett.* 2011, *14*, 452-455.
35. Hamilton, C.W.; Laitar, D.S. and Sadighi, J.P. Oxidation-resistant, sterically demanding phenanthrolines as supporting ligands for copper(i) nitrene transfer catalysts. // *Chem. Comm.* 2004, 1628-1629.
36. Han, C.; Shen, R.; Su, S. and Porco, J.A. Copper-Mediated Synthesis of N-Acyl Vinylogous Carbamic Acids and Derivatives: Synthesis of the Antibiotic CJ-15,801. // *Org. Lett.* 2003, *6*, 27-30.
37. Rivero, M.R. and Buchwald, S.L. Copper-Catalyzed Vinylation of Hydrazides. A Regioselective Entry to Highly Substituted Pyrroles. // *Org. Lett.* 2007, *9*, 973-976.

38. Zhang, Y.; Hsung, R.P.; Tracey, M.R.; Kurtz, K.C.M. and Vera, E.L. Copper Sulfate-Pentahydrate-1,10-Phenanthroline Catalyzed Amidations of Alkynyl Bromides. Synthesis of Heteroaromatic Amine Substituted Ynamides. // *Org. Lett.* 2004, 6, 1151-1154.
39. Hsung, R.P.; Irina, K. and Kimberly, C.M. Practical Synthesis of a Chiral Ynamide: (R)-4-Phenyl-3-(2-triisopropylsilyl-ethynyl)oxazolidin-2-one. // *Org. Synth.* 2007, 84, 359.
40. Das, B.; Salvanna, N.; Reddy, G.C. and Balasubramanyam, P. Copper-catalyzed coupling of imidazoles and pyrazoles with 1,1-dibromo-1-alkenes: a distinct approach for direct N-alkynylation of heteroarenes. // *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 6497-6500.
41. Serrano, C.M. and Looper, R.E. Synthesis of Cytidine through a One-Pot Copper-Mediated Amidation Cascade. // *Org. Lett.* 2011, 13, 5000-5003.
42. Shen, R.; Lin, C.T. and Porco, J.A. Total Synthesis and Stereochemical Assignment of the Salicylate Antitumor Macrolide Lobatamide C1. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5650-5651.
43. Su, Q. and Panek, J.S. Total Synthesis of (-)-Apicularen A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2425-2430.
44. Zhang, Y.; Hsung, R.P.; Zhang, X.; Huang, J.; Slafer, B.W. and Davis, A. Brønsted Acid-Catalyzed Highly Stereoselective Arene-Ynamide Cyclizations. A Novel Keteniminium Pictet-Spengler Cyclization in Total Syntheses of (±)-Desbromoarborescidines A and C. // *Org. Lett.* 2005, 7, 1047-1050.
45. Mak, X.Y.; Crombie, A.L. and Danheiser, R.L. Synthesis of Polycyclic Benzofused Nitrogen Heterocycles via a Tandem Ynamide Benzannulation/Ring-Closing Metathesis Strategy. Application in a Formal Total Synthesis of (+)-FR900482. // *J. Org. Chem.* 2011, 76, 1852-1873.
46. Bates, C.G.; Saejueng, P.; Murphy, J.M. and Venkataraman, D. Synthesis of 2-Arylbenzo[b]furans via Copper(I)-Catalyzed Coupling of o-Iodophenols and Aryl Acetylenes. // *Organic Letters.* 2002, 4, 4727-4729.
47. Zhao, D.; Gao, C.; Su, X.; He, Y.; You, J. and Xue, Y. Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of alkynyl carboxylic acids with aryl halides. // *Chem. Comm.* 2010, 46, 9049-9051.
48. Do, H.-Q. and Daugulis, O. Copper-catalyzed arene C-H bond cross-coupling. // *Chem. Comm.* 2009, 6433-6435.
49. Kawano, T.; Matsuyama, N.; Hirano, K.; Satoh, T. and Miura, M. Room Temperature Direct Alkynylation of 1,3,4-Oxadiazoles with Alkynyl Bromides under Copper Catalysis. // *J. Org. Chem.* 2010, 75, 1764-1766.
50. Wei, Y.; Zhao, H.; Kan, J.; Su, W. and Hong, M. Copper-Catalyzed Direct Alkynylation of Electron-Deficient Polyfluoroarenes with Terminal Alkynes Using O₂ as an Oxidant. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2522-2523.

51. Do, H.-Q. and Daugulis, O. Copper-Catalyzed Arylation and Alkenylation of Polyfluoroarene C–H Bonds. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 1128-1129.
52. Shang, R.; Fu, Y.; Wang, Y.; Xu, Q.; Yu, H.-Z. and Liu, L. Copper-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling of Potassium Polyfluorobenzoates with Aryl Iodides and Bromides. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, *48*, 9350-9354.
53. Yao, T.; Hirano, K.; Satoh, T. and Miura, M. Stereospecific Copper-Catalyzed C–H Allylation of Electron-Deficient Arenes with Allyl Phosphates. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, *50*, 2990-2994.
54. Yu, M.; Pan, D.; Jia, W.; Chen, W. and Jiao, N. Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of propiolic acids and terminal alkynes. // *Tetrahedron Lett.* 2010, *51*, 1287-1290.
55. Huang, Z.; Shang, R.; Zhang, Z.-R.; Tan, X.-D.; Xiao, X. and Fu, Y. Copper-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Alkynyl Carboxylates with 1,1-Dibromo-1-alkenes. // *J. Org. Chem.* 2013, *78*, 4551-4557.
56. Bates, C.G.; Saejueng, P. and Venkataraman, D. Copper-Catalyzed Synthesis of 1,3-Enynes. // *Org. Lett.* 2004, *6*, 1441-1444.
57. Saejueng, P.; Bates, C.G. and Venkataraman, D. Copper(I)-Catalyzed Coupling of Terminal Acetylenes with Aryl or Vinyl Halides. // *Synthesis.* 2005, *2005*, 1706-1712.
58. Kirai, N. and Yamamoto, Y. Homocoupling of Arylboronic Acids Catalyzed by 1,10-Phenanthroline-Ligated Copper Complexes in Air. // *Eur. J. Org. Chem.* 2009, *2009*, 1864-1867.
59. Do, H.-Q. and Daugulis, O. Copper-Catalyzed Arylation of Heterocycle C–H Bonds. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 12404-12405.
60. Qin, X.; Cong, X.; Zhao, D.; You, J. and Lan, J. One-pot synthesis of benzofused heteroaryl azoles via tandem C-heteroatom coupling/C-H activation of azoles. // *Chem. Comm.* 2011, *47*, 5611-5613.
61. Do, H.-Q. and Daugulis, O. A General Method for Copper-Catalyzed Arene Cross-Dimerization. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 13577-13586.
62. Oishi, M.; Kondo, H. and Amii, H. Aromatic trifluoromethylation catalytic in copper. // *Chem. Comm.* 2009, 1909-1911.
63. Knauber, T.; Arikan, F.; Rösenthaller, G.-V. and Gooßen, L.J. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl Iodides with Potassium (Trifluoromethyl)trimethoxyborate. // *Chem. – Eur. J.* 2011, *17*, 2689-2697.
64. Kondo, H.; Oishi, M.; Fujikawa, K. and Amii, H. Copper-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation via Group Transfer from Fluoral Derivatives. // *Adv. Synth. Catal.* 2011, *353*, 1247-1252.

65. Liu, T. and Shen, Q. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl and Vinyl Boronic Acids with An Electrophilic Trifluoromethylating Reagent. // *Org. Lett.* 2011, *13*, 2342-2345.
66. Chu, L. and Qing, F.-L. Copper-Mediated Oxidative Trifluoromethylation of Boronic Acids. // *Org. Lett.* 2010, *12*, 5060-5063.
67. Senecal, T.D.; Parsons, A.T. and Buchwald, S.L. Room Temperature Aryl Trifluoromethylation via Copper-Mediated Oxidative Cross-Coupling. // *J. Org. Chem.* 2011, *76*, 1174-1176.
68. Chu, L. and Qing, F.-L. Copper-Catalyzed Direct C–H Oxidative Trifluoromethylation of Heteroarenes. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *134*, 1298-1304.
69. Chu, L. and Qing, F.-L. Copper-Mediated Aerobic Oxidative Trifluoromethylation of Terminal Alkynes with Me₃SiCF₃. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 7262-7263.
70. Mao, Z.; Huang, F.; Yu, H.; Chen, J.; Yu, Z. and Xu, Z. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Internal Olefinic C–H Bonds: Efficient Routes to Trifluoromethylated Tetrasubstituted Olefins and N-Heterocycles. // *Chem. – Eur. J.* 2014, *20*, 3439-3445.
71. Popov, I.; Lindeman, S. and Daugulis, O. Copper-Catalyzed Arylation of 1H-Perfluoroalkanes. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 9286-9289.
72. Kern, J.-M. and Sauvage, J.-P. Photoassisted C–C coupling via electron transfer to benzylic halides by a bis(di-imine) copper(I) complex. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1987, 546-548.
73. Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H. and Reiser, O. [Cu(dap)₂Cl] As an Efficient Visible-Light-Driven Photoredox Catalyst in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions. // *Chem. – Eur. J.* 2012, *18*, 7336-7340.
74. Goßen, L.J.; Rodríguez, N.; Manjolinho, F. and Lange, P.P. Synthesis of Propiolic Acids via Copper-Catalyzed Insertion of Carbon Dioxide into the C–H Bond of Terminal Alkynes. // *Adv. Synth. Catal.* 2010, *352*, 2913-2917.
75. Karlstedt, N.B. and Beletskaya, I.P. Copper-catalyzed cross-coupling of diethyl phosphonate with aryl iodides. // *Russ. J. Org. Chem.* 2011, *47*, 1011-1014.
76. Zhuang, R.; Xu, J.; Cai, Z.; Tang, G.; Fang, M. and Zhao, Y. Copper-Catalyzed C–P Bond Construction via Direct Coupling of Phenylboronic Acids with H-Phosphonate Diesters. // *Org. Lett.* 2011, *13*, 2110-2113.
77. Hu, J.; Zhao, N.; Yang, B.; Wang, G.; Guo, L.-N.; Liang, Y.-M. and Yang, S.-D. Copper-Catalyzed C–P Coupling through Decarboxylation. // *Chem. – Eur. J.* 2011, *17*, 5516-5521.
78. Bernoud, E.; Alayrac, C.; Delacroix, O. and Gaumont, A.-C. Copper-catalyzed synthesis of alkynylphosphine derivatives: unprecedented use of nucleophilic phosphorus compounds. // *Chem. Comm.* 2011, *47*, 3239-3241.

79. Zhao, D.; Wu, N.; Zhang, S.; Xi, P.; Su, X.; Lan, J. and You, J. Synthesis of Phenol, Aromatic Ether, and Benzofuran Derivatives by Copper-Catalyzed Hydroxylation of Aryl Halides. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 8729-8732, S8729/8721-S8729/8730.
80. Tao, C.Z.; Liu, W.W. and Sun, J.Y. Copper-catalyzed synthesis of phenols from aryl halides and 4-methoxybenzyl alcohol. // *Chin. Chem. Lett.* 2009, 20, 1170-1174.
81. Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G.E. and Buchwald, S.L. Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Iodides with Aliphatic Alcohols. // *Org. Lett.* 2002, 4, 973-976.
82. Toumi, M.; Couty, F. and Evano, G. Total synthesis of paliurine F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 572-575.
83. Altman, R.A.; Shafir, A.; Choi, A.; Lichtor, P.A. and Buchwald, S.L. An Improved Cu-Based Catalyst System for the Reactions of Alcohols with Aryl Halides. // *J. Org. Chem.* 2008, 73, 284-286.
84. Nordmann, G. and Buchwald, S.L. A Domino Copper-Catalyzed C-O Coupling-Claisen Rearrangement Process. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4978-4979.
85. Fang, Y. and Li, C. Preference of 4-exo Ring Closure in Copper-Catalyzed Intramolecular Coupling of Vinyl Bromides with Alcohols. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8092-8093.
86. Chen, L.; Fang, Y.; Zhao, Q.; Shi, M. and Li, C. Synthesis of multisubstituted furans via copper-catalyzed intramolecular O-vinylation of ketones with vinyl bromides. // *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 3678-3681.
87. Bates, C.G.; Gujadhur, R.K. and Venkataraman, D. A General Method for the Formation of Aryl-Sulfur Bonds Using Copper(I) Catalysts. // *Org. Lett.* 2002, 4, 2803-2806.
88. Feng, Y.; Zhao, X.; Wang, J.; Zheng, F. and Xu, H. Copper(I) oxide-catalyzed formation of C-S bond mediated by N,N'-type ligand. // *Chin. J. Chem.* 2009, 27, 2423-2425.
89. Ke, F.; Qu, Y.-Y.; Jiang, Z.-Q.; Li, Z.-K.; Wu, D. and Zhou, X.-G. An Efficient Copper-Catalyzed Carbon-Sulfur Bond Formation Protocol in Water. // *Org. Lett.* 2011, 13, 454-457.
90. Bates, C.G.; Saejueng, P.; Doherty, M.Q. and Venkataraman, D. Copper-Catalyzed Synthesis of Vinyl Sulfides. // *Org. Lett.* 2004, 6, 5005-5008.
91. Jiang, B.; Tian, H.; Huang, Z.-G. and Xu, M. Successive Copper(I)-Catalyzed Cross-Couplings in One Pot: A Novel and Efficient Starting Point for Synthesis of Carbapenems. // *Org. Lett.* 2008, 10, 2737-2740.
92. Huang, F. and Batey, R.A. Cross-coupling of organoboronic acids and sulfinate salts using catalytic copper(II) acetate and 1,10-phenanthroline: synthesis of aryl and alkenylsulfones. // *Tetrahedron.* 2007, 63, 7667-7672.
93. Gujadhur, R.K. and Venkataraman, D. A general method for the formation of diaryl selenides using copper(I) catalysts. // *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 81-84.

94. Beletskaya, I.P.; Sigeev, A.S.; Peregudov, A.S. and Petrovskii, P.V. Copper(I)-catalyzed arylselenylation of aryl bromides and iodides. // *Tetrahedron Lett.* 2003, *44*, 7039-7041.
95. Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y. and Agawa, T. Stereoselective synthesis of vinylphosphonate. // *Tetrahedron Lett.* 1980, *21*, 3595-3598.
96. Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y. and Agawa, T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. // *Synthesis.* 1981, *1981*, 56-57.
97. Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y. and Agawa, T. Palladium-catalyzed new carbon-phosphorus bond formation. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, *55*, 909-913.
98. Tappe, F.M.J.; Trepohl, V.T. and Oestreich, M. Transition-Metal-Catalyzed C-P Cross-Coupling Reactions. // *Synthesis.* 2010, *2010*, 3037-3062.
99. Demmer, C.S.; Krogsgaard-Larsen, N. and Bunch, L. Review on Modern Advances of Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group. // *Chem. Rev.* 2011, *111*, 7981-8006.
100. Prim, D.; Campagne, J.-M.; Joseph, D. and Andrioletti, B. Palladium-catalyzed reactions of aryl halides with soft, non-organometallic nucleophiles. // *Tetrahedron.* 2002, *58*, 2041-2075.
101. Comby, S.; Imbert, D.; Chauvin, A.-S.; Bünzli, J.-C.G.; Charbonnière, L.J. and Ziessel, R.F. Influence of Anionic Functions on the Coordination and Photophysical Properties of Lanthanide(III) Complexes with Tridentate Bipyridines. // *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 7369-7379.
102. Hu, A.; Yee, G.T. and Lin, W. Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 12486-12487.
103. Evans, O.R.; Ngo, H.L. and Lin, W. Chiral Porous Solids Based on Lamellar Lanthanide Phosphonates. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 10395-10396.
104. Clearfield, A.; Sharma, C.V.K. and Zhang, B. Crystal Engineered Supramolecular Metal Phosphonates: Crown Ethers and Iminodiacetates. // *Chem. Mater.* 2001, *13*, 3099-3112.
105. Evans, O.R.; Manke, D.R. and Lin, W. Homochiral Metal–Organic Frameworks Based on Transition Metal Bisphosphonates. // *Chem. Mater.* 2002, *14*, 3866-3874.
106. Ayyappan, P.; Evans, O.R.; Cui, Y.; Wheeler, K.A. and Lin, W. Nonlinear Optically Active Polymeric Coordination Networks Based on Metal m-Pyridylphosphonates. // *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 4978-4980.
107. Petrakis, K.S. and Nagabhushan, T.L. Palladium-catalyzed substitutions of triflates derived from tyrosine-containing peptides and simpler hydroxyarenes forming 4-(diethoxyphosphinyl)phenylalanines and diethyl arylphosphonates. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987, *109*, 2831-2833.

108. Enakieva, Y.Y.; Bessmertnykh, A.G.; Gorbunova, Y.G.; Stern, C.; Rousselin, Y.; Tsivadze, A.Y. and Guillard, R. Synthesis of meso-Polyphosphorylporphyrins and Example of Self-Assembling. // *Org. Lett.* 2009, *11*, 3842-3845.
109. Johansson, T. and Stawinski, J. Synthesis of dinucleoside pyridylphosphonates involving palladium(0)-catalyzed phosphorus-carbon bond formation as a key step. // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*. 2001, 2564-2565.
110. Kalek, M.; Ziadi, A. and Stawinski, J. Microwave-Assisted Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Halides with H-Phosphonate Diesters. // *Org. Lett.* 2008, *10*, 4637-4640.
111. Hockova, D.; Dracinsky, M. and Holy, A. Synthesis and Properties of a Novel Type of Acyclic Nucleoside Phosphonates: 2-(Purin-9-yl)ethoxyphenylphosphonic Acids. // *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 2885-2892.
112. Lu, X. and Zhu, J. Palladium-catalyzed reaction of aryl polyfluoroalkanesulfonates with O,O-dialkyl phosphonates. // *Synthesis*. 1987, 726-727.
113. Dakanali, M.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Banyai, I.; Kiss, T. and Salifoglou, A. A Novel Dinuclear Species in the Aqueous Distribution of Aluminum in the Presence of Citrate. // *Inorg. Chem.* 2003, *42*, 252-254.
114. Goossen, L.J. and Dezfuli, M.K. Practical protocol for the palladium-catalyzed synthesis of arylphosphonates from bromoarenes and diethyl phosphite. // *Synlett*. 2005, 445-448.
115. Aluri, B.R.; Kindermann, M.K.; Jones, P.G.; Dix, I. and Heinicke, J. Bulky N-Substituted 1,3-Benzazaphospholes: Access via Pd-Catalyzed C-N and C-P Cross Coupling, Lithiation, and Conversion to Novel P:C-PtBu₂ Hybrid Ligands. // *Inorg. Chem.* 2008, *47*, 6900-6912.
116. Kohler, M.C.; Sokol, J.G. and Stockland, R.A. Development of a room temperature Hirao reaction. // *Tetrahedron Lett.* 2009, *50*, 457-459.
117. Kalek, M.; Jezowska, M. and Stawinski, J. Preparation of Arylphosphonates by Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling in the Presence of Acetate Additives: Synthetic and Mechanistic Studies. // *Adv. Synth. Catal.* 2009, *351*, 3207-3216.
118. Kabachnik, M.M.; Solntseva, M.D.; Izmer, V.V.; Novikova, Z.S. and Beletskaya, I.P. Palladium-catalyzed phase-transfer arylation of dialkyl phosphonates. // *Russ. J. Org. Chem.* 1998, *34*, 93-97.
119. Clearfield, A. Metal phosphonate chemistry. // *Prog. Inorg. Chem.* 1998, *47*, 371-510.
120. Alberti, G. Syntheses, crystalline structure, and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and their salt forms. // *Acc. Chem. Res.* 1978, *11*, 163-170.
121. Vermeulen, L.A. Layered metal phosphonates as potential materials for the design and construction of molecular photosynthetic systems. // *Prog. Inorg. Chem.* 1997, *44*, 143-166.

122. Kalyanasundaram, K. and Gratzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. // *Coord. Chem. Rev.* 1998, *177*, 347-414.
123. Clearfield, A. Coordination chemistry of phosphonic acids with special relevance to rare earths. // *J. Alloys Compd.* 2006, *418*, 128-138.
124. Penicaud, V.; Odobel, F. and Bujoli, B. Facile and efficient syntheses of 2,2'-bipyridine-based bis(phosphonic) acids. // *Tetrahedron Lett.* 1998, *39*, 3689-3692.
125. Bessmertnykh, A.; Douaihy, C.M. and Guillard, R. Direct synthesis of amino-substituted aromatic phosphonates via palladium-catalyzed coupling of aromatic mono- and dibromides with diethyl phosphite. // *Chem. Lett.* 2009, *38*, 738-739.
126. Belabassi, Y.; Alzghari, S. and Montchamp, J.-L. Revisiting the Hirao cross-coupling: improved synthesis of aryl and heteroaryl phosphonates. // *J. Organomet. Chem.* 2008, *693*, 3171-3178.
127. Pearson, R.G.; Sobel, H.R. and Songstad, J. Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-dichlorodi(pyridine)platinum(II). // *J. Am. Chem. Soc.* 1968, *90*, 319-326.
128. Dietrich-Buchecker, C.; Colasson, B.; Jouvenot, D. and Sauvage, J.-P. Synthesis of multi-1,10-phenanthroline ligands with 1,3-phenylene linkers and their lithium complexes. // *Chem. - Eur. J.* 2005, *11*, 4374-4386.
129. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P. and Von Zelewsky, A. Ruthenium(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. // *Coord. Chem. Rev.* 1988, *84*, 85-277.
130. Armaroli, N. From metal complexes to fullerene arrays: exploring the exciting world of supramolecular photochemistry fifteen years after its birth. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, *2*, 73-87.
131. Bossert, J. and Daniel, C. Electronic absorption spectroscopy of [Ru(phen)₂(bpy)]²⁺, [Ru(phen)₂(dmbp)]²⁺, [Ru(tpy)(phen)(CH₃CN)]²⁺ and [Ru(tpy)(dmp)(CH₃CN)]²⁺. // *Coord. Chem. Rev.* 2008, *252*, 2493-2503.
132. Chen, Z.-N.; Fan, Y. and Ni, J. Luminescent heteropolynuclear or multicomponent complexes with polypyridyl-functionalized alkynyl ligands. // *Dalton Trans.* 2008, 573-581.
133. Accorsi, G.; Listorti, A.; Yoosaf, K. and Armaroli, N. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. // *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 1690-1700.
134. Costa, R.D.; Tordera, D.; Orti, E.; Bolink, H.J.; Schoenle, J.; Graber, S.; Housecroft, C.E.; Constable, E.C. and Zampese, J.A. Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells. // *J. Mater. Chem.* 2011, *21*, 16108-16118.

135. Schmittl, M.; Ammon, H. and Woehrle, C. New materials for sensors. 3. Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) complexes - broad variation of the redox potential by 4,7-substitution at the phenanthroline ligands. // *Chem. Ber.* 1995, *128*, 845-850.
136. Sugihara, H. and Hiratani, K. 1,10-Phenanthroline derivatives as ionophores for alkali metal ions. // *Coord. Chem. Rev.* 1996, *148*, 285-299.
137. Garcia, C.; Ferraudi, G.; Lappin, A.G. and Isaacs, M. Synthesis, spectral, electrochemical and flash photolysis studies of Fe(II), Ni(II) tetrapyrridylporphyrins coordinated at the periphery with chromium(III) phenanthroline complexes. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012, *386*, 73-82.
138. Sigman, D.S.; Landgraf, R.; Perrin, D.M. and Pearson, L. Nucleic acid chemistry of the cuprous complexes of 1,10-phenanthroline and derivatives. // *Met. Ions Biol. Syst.* 1996, *33*, 485-513.
139. Bencini, A. and Lippolis, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. // *Coord. Chem. Rev.* 2010, *254*, 2096-2180.
140. Starosta, R.; Stokowa, K.; Florek, M.; Krol, J.; Chwilkowska, A.; Kulbacka, J.; Saczko, J.; Skala, J. and Jezowska-Bojczuk, M. Biological activity and structure dependent properties of cuprous iodide complexes with phenanthrolines and water soluble tris(aminomethyl)phosphane. // *J. Inorg. Biochem.* 2011, *105*, 1102-1108.
141. Catalano, V.J.; Bennett, B.L.; Yson, R.L. and Noll, B.C. Synthesis and Characterization of Pd(0) and Pt(0) Metallocryptands Encapsulating Tl⁺ Ion. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 10056-10062.
142. Masar, M.S., III; Mirkin, C.A.; Stern, C.L.; Zakharov, L.N. and Rheingold, A.L. Binuclear Copper(I) Macrocycles Synthesized via the Weak-Link Approach. // *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 4693-4701.
143. Colasson, B.X. and Sauvage, J.P. Irreversible but Noncovalent Ru(II)-Pyridine Bond: Its Use for the Formation of [2]-Catenanes. // *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 1895-1901.
144. Chen, C.Y.; Lu, H.C.; Wu, C.G.; Chen, J.G. and Ho, K.C. New Ruthenium Complexes Containing Oligoalkylthiophene-Substituted 1,10-Phenanthroline for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. // *Adv. Funct. Mater.* 2007, *17*, 29-36.
145. Masar, M.S., III; Gianneschi, N.C.; Oliveri, C.G.; Stern, C.L.; Nguyen, S.T. and Mirkin, C.A. Allosterically Regulated Supramolecular Catalysis of Acyl Transfer Reactions for Signal Amplification and Detection of Small Molecules. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 10149-10158.
146. Balzani, V.; Credi, A. and Venturi, M., in *Molecular Devices and Machines*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

147. Ishi-i, T.; Hirashima, R.; Tsutsumi, N.; Amemori, S.; Matsuki, S.; Teshima, Y.; Kuwahara, R. and Mataka, S. Expanded π -Electron Systems, Tri(phenanthro)hexaazatriphenylenes and Tri(phenanthro)hexaazatriphenylenes, That Are Self-Assembled To Form One-Dimensional Aggregates. // *J. Org. Chem.* 2010, 75, 6858-6868.
148. De, S.; Mahata, K. and Schmittel, M. Metal-coordination-driven dynamic heteroleptic architectures. // *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1555-1575.
149. Kong, D.; Li, Y.; Ross, J.H., Jr. and Clearfield, A. A novel copper organophosphonate with a pore-like 3D framework and Cu-Cu magnetic ordering. // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*. 2003, 1720-1721.
150. Bellamy, L.J., *The infra-red spectra of complex molecules*. 1962, London; New York: Methuen; Wiley.
151. Lavie-Cambot, A.; Cantuel, M.; Leydet, Y.; Jonusauskas, G.; Bassani, D.M. and McClenaghan, N.D. Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes. // *Coord. Chem. Rev.* 2008, 252, 2572-2584.
152. Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F. and Listorti, A., *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper*, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, V. Balzani and S. Campagna, Editors. 2007, Springer Berlin Heidelberg. p. 69-115.
153. Everly, R.M.; Ziessel, R.; Suffert, J. and McMillin, D.R. Steric influences on the photoluminescence from copper(I) phenanthrolines in rigid media. // *Inorg. Chem.* 1991, 30, 559-561.
154. Accorsi, G.; Armaroli, N.; Duhayon, C.; Saquet, A.; Delavaux-Nicot, B.; Welter, R.; Moudam, O.; Holler, M. and Nierengarten, J.-F. Synthesis and Photophysical Properties of Copper(I) Complexes Obtained from 1,10-Phenanthroline Ligands with Increasingly Bulky 2,9-Substituents. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 164-173.
155. Saravanabharathi, D.; Nethaji, M. and Samuelson, A.G. Is copper(I) really soft? Probing the hardness of Cu(I) with pyridinecarboxaldehyde ligands. // *Proc. - Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* 2002, 114, 347-356.
156. Yeh, W.-Y.; Liu, Y.-C.; Peng, S.-M. and Lee, G.-H. Syntheses, characterization and crystal structures of copper(I) o-(diphenylphosphino)benzaldehyde complexes. // *Inorg. Chim. Acta.* 2005, 358, 1987-1992.
157. Chen, W.-T.; Luo, Z.-G.; Wang, Y.-F.; Zhang, X. and Fu, H.-R. Synthesis, structure, photophysical and electrochemical properties of a novel metalloporphyrin with a condensed three-dimensional porous open framework. // *Inorg. Chim. Acta.* 2014, 414, 1-7.

158. Saravanabharathi, D.; Nethaji, M. and Samuelson, A.G. The first bis(phosphine) monoxide (BPMO) complexes of copper(I). // *Polyhedron*. 2002, *21*, 2793-2800.
159. Pilloni, G.; Corain, B.; Degano, M.; Longato, B. and Zanotti, G. Synthesis and structure of the first phosphine oxide complex of copper(I): evidence for a marked 'borderline' character of the metal center. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 1777-1778.
160. Cao, Q.-Y.; Gan, X. and Fu, W.-F. Synthesis and structural characterization of two novel copper(I) complexes with oxygen donor. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, *633*, 176-179.
161. Jin, Q.H.; Xin, X.L. and Zhu, F.J. Bromo(1,10-phenanthroline-N,N')(triphenylphosphine)copper(I). // *Acta Crystallographica Section C*. 1999, *55*.
162. Cook, T.R.; Zheng, Y.-R. and Stang, P.J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. // *Chemical Reviews*. 2013, *113*, 734-777.
163. Youngme, S.; Cheansirisomboon, A.; Danvirutai, C.; Pakawatchai, C. and Chaichit, N. Polynuclear paddle-wheel copper(II) propionate with di-2-pyridylamine or 1,10-phenanthroline: Preparation, characterization and X-ray structure. // *Inorg. Chem. Comm.* 2008, *11*, 57-62.
164. Visinescu, D.; Toma, L.M.; Fabelo, O.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F. and Julve, M. Low-Dimensional 3d–4f Complexes Assembled by Low-Spin [FeIII(phen)(CN)4][–] Anions. // *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 1525-1537.
165. Wang, L.; You, W.; Huang, W.; Wang, C. and You, X.-Z. Alteration of Molecular Conformations, Coordination Modes, and Architectures for a Novel 3,8-Diimidazol-1,10-phenanthroline Compound in the Construction of Cadmium(II) and Zinc(II) Homochiral Coordination Polymers Involving an Auxiliary Chiral Camphorate Ligand. // *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 4295-4305.
166. Niu, Z. and Gibson, H.W. Polycatenanes. // *Chem. Rev.* 2009, *109*, 6024-6046.
167. Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Durot, S.; Frey, J.; Heitz, V.; Sour, A. and Tock, C. From chemical topology to molecular machines. // *Comptes Rendus Chimie*. 2010, *13*, 315-328.
168. Sauvage, J.-P., *From Chemical Topology to Molecular Machines*, in *Supramol. Polym. Chem.* 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 347-359.
169. Schmittel, M.; Saha, M.L. and Fan, J. Scaffolding a Cage-Like 3D Framework by Coordination and Constitutional Dynamic Chemistry. // *Org. Lett.* 2011, *13*, 3916-3919.
170. Saha, M.L.; Pramanik, S. and Schmittel, M. Spontaneous and catalytic fusion of supramolecules. // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*. 2012, *48*, 9459-9461.

171. Shaul, M. and Cohen, Y. Novel Phenanthroline-Containing Trinuclear Double-Stranded Helicates: Self-Recognition between Helicates with Phenanthroline and Bipyridine Binding Sites. // *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 9358-9364.
172. Schultz, D.; Biaso, F.; Shahi, A.R.M.; Geoffroy, M.; Rissanen, K.; Gagliardi, L.; Cramer, C.J. and Nitschke, J.R. Helicate extension as a route to molecular wires. // *Chem. - Eur. J.* 2008, *14*, 7180-7185.
173. Campbell, V.E.; de Hatten, X.; Delsuc, N.; Kauffmann, B.; Huc, I. and Nitschke, J.R. Interplay of Interactions Governing the Dynamic Conversions of Acyclic and Macrocyclic Helicates. // *Chem. - Eur. J.* 2009, *15*, 6138-6142, S6138/6131-S6138/6110.
174. Boutebdja, M.; Lehleh, A.; Beghidja, A.; Setifi, Z. and Merazig, H. A new polymorph of aquabis(1,10-phenanthroline-[kappa]2N,N')copper(II) dinitrate. // *Acta Crystallographica Section E.* 2014, *70*, m185-m186.
175. Ha, K. Dichlorido(1,10-phenanthroline-[kappa]2N,N')palladium(II). // *Acta Crystallographica Section E.* 2010, *66*, m38.
176. Artamkina, G.A.; Tarasenko, E.A.; Lukashev, N.V. and Beletskaya, I.P. Synthesis of perhaloaromatic diethyl methylphosphonates containing α -electron-withdrawing group. // *Tetrahedron Lett.* 1998, *39*, 901-904.
177. Tarasenko, E.A.; Artamkina, G.A.; Voevodskaya, T.I.; Lukashev, N.V. and Beletskaya, I.P. Nucleophilic substitution in perhalogenated aromatic compounds by carbanions derived from substituted dialkyl methylphosphonates. // *Russ. J. Org. Chem.* 1998, *34*, 1459-1463.
178. Artamkina, G.A.; Sazonov, P.K. and Beletskaya, I.P. Arylation of phosphoryl-stabilized carbanions with metal π -complexes of aryl chlorides and fluorides. // *Tetrahedron Lett.* 2001, *42*, 4385-4387.
179. Artamkina, G.A.; Sazonov, P.K. and Beletskaya, I.P. Arylation of α -substituted diethyl methylphosphonates with π -complexes of haloarenes. // *Russ. J. Org. Chem.* 2002, *38*, 76-86.
180. Sakamoto, T.; Katoh, E.; Kondo, Y. and Yamanaka, H. Palladium(0)-catalyzed condensation of bromopyridines with α -substituted acetonitriles. // *Heterocycles.* 1988, *27*, 1353-1356.
181. Sakamoto, T.; Katoh, E.; Kondo, Y. and Yamanaka, H. Palladium-catalyzed condensation of aryl halides with phenylsulfonylacetonitrile and diethyl cyanomethylphosphonate. // *Chem. Pharm. Bull.* 1990, *38*, 1513-1517.
182. Minami, T.; Isonaka, T.; Okada, Y. and Ichikawa, J. Copper(I) salt-mediated arylation of phosphinyl-stabilized carbanions and synthetic application to heterocyclic compounds. // *J. Org. Chem.* 1993, *58*, 7009-7015.
183. Beletskaya, I.P. and Cheprakov, A.V. The Complementary Competitors: Palladium and Copper in C-N Cross-Coupling Reactions. // *Organometallics.* 2012, *31*, 7753-7808.

184. Brennan, B.J.; Llansola Portoles, M.J.; Liddell, P.A.; Moore, T.A.; Moore, A.L. and Gust, D. Comparison of silatrane, phosphonic acid, and carboxylic acid functional groups for attachment of porphyrin sensitizers to TiO₂ in photoelectrochemical cells. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, *15*, 16605-16614.
185. Pechy, P.; Rotzinger, F.P.; Nazeeruddin, M.K.; Kohle, O.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R. and Gratzel, M. Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ films. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1995, 65-66.
186. Andersson, A.-M.; Isovitsch, R.; Miranda, D.; Wadhwa, S. and Schmehl, R.H. Electrogenerated chemiluminescence from Ru(ii) bipyridylphosphonic acid complexes adsorbed to mesoporous TiO₂/ITO electrodes. // *Chem. Comm.* 2000, 505-506.
187. Bonhôte, P.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S.M.; Walder, L. and Grätzel, M. Long-Lived Photoinduced Charge Separation and Redox-Type Photochromism on Mesoporous Oxide Films Sensitized by Molecular Dyads. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 1324-1336.
188. Will, G.; Sotomayor S. Nagaraja Rao, J. and Fitzmaurice, D. Heterosupramolecular optical write-read-erase device. // *J. Mater. Chem.* 1999, *9*, 2297-2299.
189. Sotomayor, J.; Will, G. and Fitzmaurice, D. Photoelectrochromic heterosupramolecular assemblies. // *J. Mater. Chem.* 2000, *10*, 685-692.
190. Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C.A.; Qu, P. and Meyer, G.J. Phosphonate-Based Bipyridine Dyes for Stable Photovoltaic Devices. // *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 6073-6079.
191. Zakeeruddin, S.M.; Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P.; Rotzinger, F.P.; Humphry-Baker, R.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; Shklover, V. and Haibach, T. Molecular Engineering of Photosensitizers for Nanocrystalline Solar Cells: Synthesis and Characterization of Ru Dyes Based on Phosphonated Terpyridines. // *Inorg. Chem.* 1997, *36*, 5937-5946.
192. Zhao, Z.; Fan, J.; Liu, S. and Wang, Z. Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol-gel for the photo-reduction of CO₂. // *Chem. Eng. J.* 2009, *151*, 134-140.
193. Odobel, F.; Blart, E.; Lagree, M.; Villieras, M.; Boujtita, H.; El Murr, N.; Caramori, S. and Alberto Bignozzi, C. Porphyrin dyes for TiO₂ sensitization. // *J. Mater. Chem.* 2003, *13*, 502-510.
194. Hu, A.; Ngo, H.L. and Lin, W. Chiral Porous Hybrid Solids for Practical Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 11490-11491.

195. Schull, T.L.; Henley, L.; Deschamps, J.R.; Butcher, R.J.; Maher, D.P.; Klug, C.A.; Swider-Lyons, K.; Dressick, W.J.; Bujoli, B.; Greenwood, A.E.; Congiardo, L.K.B., and Knight, D.A. Organometallic Supramolecular Mixed-Valence Cobalt(I)/Cobalt(II) Aquo Complexes Stabilized with the Water-Soluble Phosphine Ligand p-TPPTP (p-triphenylphosphine triphosphonic acid). // *Organometallics*. 2007, 26, 2272-2276.
196. Bischoff, S.; Köckritz, A. and Kant, M. Immobilization of rhodium catalysts in biphasic systems and in layered structures using phosphonated phosphines. // *Topics in Catalysis*. 2000, 13, 327-334.
197. Guerrero, G.; Mutin, P.H. and Vioux, A. Mixed Nonhydrolytic/Hydrolytic Sol–Gel Routes to Novel Metal Oxide/Phosphonate Hybrids. // *Chem. Mater.* 2000, 12, 1268-1272.
198. Mutin, P.H.; Guerrero, G. and Vioux, A. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. // *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3761-3768.
199. Ranyuk, E.; Douaihy, C.M.; Lemeune, A.B. and Guillard, R. Preparation, characterization and photophysical properties of hybrid materials from rare earth complexes of phosphonato-substituted DOTAM derivatives. // *New J. Chem.* 2011, 35, 1189-1193.
200. Woolerton, T.W.; Sheard, S.; Reisner, E.; Pierce, E.; Ragsdale, S.W. and Armstrong, F.A. Efficient and Clean Photoreduction of CO₂ to CO by Enzyme-Modified TiO₂ Nanoparticles Using Visible Light. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2132-2133.
201. Chen, C.-K.; Chen, Y.-W.; Lin, C.-H.; Lin, H.-P. and Lee, C.-F. Synthesis of CuO on mesoporous silica and its applications for coupling reactions of thiols with aryl iodides. // *Chem. Comm.* 2010, 46, 282-284.
202. Biffis, A.; Scattolin, E.; Ravasio, N. and Zaccheria, F. Supported copper precatalysts for ligand-free, palladium-free Sonogashira coupling reactions. // *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 8761-8764.
203. Oishi, T.; Katayama, T.; Yamaguchi, K. and Mizuno, N. Heterogeneously Catalyzed Efficient Alkyne–Alkyne Homocoupling by Supported Copper Hydroxide on Titanium Oxide. // *Chem. – Eur. J.* 2009, 15, 7539-7542.
204. Oishi, T.; Yamaguchi, K. and Mizuno, N. Conceptual Design of Heterogeneous Oxidation Catalyst: Copper Hydroxide on Manganese Oxide-Based Octahedral Molecular Sieve for Aerobic Oxidative Alkyne Homocoupling. // *ACS Catalysis*. 2011, 1, 1351-1354.
205. Gruijters, B.W.T.; Broeren, M.A.C.; van Delft, F.L.; Sijbesma, R.P.; Hermkens, P.H.H. and Rutjes, F.P.J.T. Catalyst Recycling via Hydrogen-Bonding-Based Affinity Tags. // *Org. Lett.* 2006, 8, 3163-3166.
206. Hall, D.G., *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

207. Takahashi, K.; Ishiyama, T. and Miyaura, N. A borylcopper species generated from bis(pinacolato)diboron and its additions to α,β -unsaturated carbonyl compounds and terminal alkynes. // *J. Organomet. Chem.* 2001, 625, 47-53.
208. Yun, J. Copper(I)-Catalyzed Boron Addition Reactions of Alkynes with Diboron Reagents. // *Asian J. Org. Chem.* 2013, 2, 1016-1025.
209. Lee, J.-E.; Kwon, J. and Yun, J. Copper-catalyzed addition of diboron reagents to α,β -acetylenic esters: efficient synthesis of β -boryl- α,β -ethylenic esters. // *Chem. Comm.* 2008, 733-734.
210. Alfaro, R.; Parra, A.; Alemán, J.; García Ruano, J.L. and Tortosa, M. Copper(I)-Catalyzed Formal Carboboration of Alkynes: Synthesis of Tri- and Tetrasubstituted Vinylboronates. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15165-15168.
211. Hissler, M.; Connick, W.B.; Geiger, D.K.; McGarrah, J.E.; Lipa, D.; Lachicotte, R.J. and Eisenberg, R. Platinum diimine bis(acetylide) complexes: synthesis, characterization, and luminescence properties. // *Inorg. Chem.* 2000, 39, 447-457.
212. Tzalis, D.; Tor, Y.; Failla, S. and Siegel, J.S. Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline: fundamental building blocks in the design of metal chelates. // *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 3489-3490.
213. Ferretti, F.; Ragaini, F.; Lariccia, R.; Gallo, E. and Cenini, S. New nonsymmetric phenanthrolines as very effective ligands in the palladium-catalyzed carbonylation of nitrobenzene. // *Organometallics.* 2010, 29, 1465-1471.
214. Hoshino, M. and Yano, T., *Preparation of phenanthroline derivatives and their use as ligands.* 2011, Eisai R&D Management Co., Ltd., Japan; Sanko Junyaku Co., Ltd. . p. 34pp.
215. Graf, G.I.; Hastreiter, D.; Everson a. Silva, L.; Rebelo, R.A.; Montalban, A.G. and McKillop, A. The synthesis of aromatic diazatriacycles from phenylenediamine-bis(methylene Meldrum's acid) derivatives. // *Tetrahedron.* 2002, 58, 9095-9100.
216. Ishiyama, T.; Murata, M. and Miyaura, N. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. // *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7508-7510.
217. Gujadhur, R.; Venkataraman, D. and Kintigh, J.T. Formation of aryl • nitrogen bonds using a soluble copper(I) catalyst. // *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 4791-4793.