

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

*На правах рукописи*

Еникеева Камила Руслановна

**Диалкилфосфорилпиридины и –хинолины и их комплексы с некоторыми 3d- и 4f-металлами**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Мусина Эльвира Ильгизовна

Казань – 2023

## Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор. Синтез и структура комплексов переходных металлов IV и VI периода на основе фосфорилсодержащих $Nsp_2, O$ -лигандов.....	11
1.1. Комплексы $3d$ -металлов. ....	11
1.1.1. Комплексы титана.....	11
1.1.2. Комплексы с металлами триады железа.....	13
1.1.3. Комплексы меди.....	28
1.1.3.1. Комплексы меди(I).....	29
1.1.3.2. Комплексы меди(II).....	31
1.1.4. Комплексы цинка.....	40
1.2. Комплексы $4f$ -металлов (лантаноиды).....	45
1.2.1. Комплексы с моно- и бидентатной координацией $P(O), N$ -лиганда.....	45
1.2.2. Комплексы с тридентатной координацией $P(O), N$ -лиганда.....	54
1.2.3. Комплексы с тетрадентатной координацией $P(O), N$ -лиганда.....	65
2. Обсуждение результатов. Синтез и свойства комплексов некоторых $3d$ - и $4f$ -металлов на основе новых $N, O$ -лигандов - диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов.....	70
2.1. Синтез диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов.....	71
2.2. Структура $N, O$ -лигандов.....	76
2.3. Фотофизические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов.....	80
2.4. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов.....	83
2.4.1. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам $Mn(II)$ .....	83
2.4.1.1. Биядерные комплексы марганца на основе $1,4-N, O$ -лигандов.....	84
2.4.1.2. Моноядерные комплексы марганца на основе $1,5-N, O$ -лигандов.....	89
2.4.1.3. Полиядерные комплексы марганца на основе $1,5-N, O$ -лигандов.....	95
2.4.2. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам $Ni(II)$ .....	97
2.4.3. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам $Cu(II)$ .....	106
2.4.4. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам $Zn(II)$ .....	122
2.4.5. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам $Ln(III)$ .....	128
2.5. Некоторые аспекты практического применения полученных комплексов.....	135
2.5.1. Каталитическая активность.....	137
2.5.2. Фотофизические свойства комплексов $Mn(II)$ , $Zn(II)$ и $Ln(III)$ .....	142
2.5.2.1. Комплексы марганца(II).....	143
2.5.2.2. Комплексы цинка(II).....	145

2.5.2.3. Комплексы лантаноидов(III) .....	148
2.5.3. Биологические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ln(III) комплексов. ....	151
3. Экспериментальная часть .....	158
Заключение .....	185
Список сокращений и условных обозначений .....	190
Список литературы .....	194
Приложение А .....	222

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Третичные фосфиноксиды (ТФО) являются широко известным классом соединений, обладающих способностью взаимодействовать с большинством ионов металлов, образуя стабильные комплексы [1 - 3]. Введение различных функциональных групп в молекулы ТФО позволяет эффективно регулировать их комплексообразующую способность и селективность, а также открывает возможности для настройки физических свойств образующихся комплексов и расширяет их применимость как в каталитических реакциях, так и в качестве биологически активных и люминесцентных систем. Так, молекулы фосфорорганических соединений, содержащие гетероароматические фрагменты (пиридильные, имидазольные, хинолильные), сочетают два донорных координирующих центра различной природы: «жесткий» донорный центр – атом кислорода, и «промежуточный» донорный центр –  $sp^2$ -гибридизованный атом азота в гетероциклических системах, что позволяет отнести их к гибридным N,O-лигандам. Такие лиганды способны стабилизировать катионы металлов в различных степенях окисления, и образовывать как моно-, так и полиядерные гомо- и гетерометаллические металлокомплексы [4 - 6], которые находят применение в катализе [7, 8], медицинской химии [9] и фотоэлектрических материалах [10]. В частности, фосфорильные N,O-лиганды являются уникальными в применении в качестве экстрагирующих агентов для актиноидов и лантаноидов из отработанных радиоактивных отходов [11, 12]. Комплексы  $3d$ - и  $4f$ -переходных металлов на основе N,O-гибридных лигандов широко используются в качестве ингибиторов горения [13], в электрохимических окислительно-восстановительных реакциях [14, 15], переносчиков молекулярного кислорода в реакциях эпоксилирования олефинов и окисления других органических субстратов [16-18]. Комплексы N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов с биогенными металлами, а именно, медью, кобальтом, марганцем, никелем и цинком, за счет высокой биосовместимости и относительно низкой токсичности, являются перспективными компонентами противоопухолевых средств [19, 20]. Люминесцентные комплексы цинка(II) с N,O-донорными лигандами находят применение в нелинейной оптике, а также в качестве светособирающих материалов для фотокатализа и молекулярного зондирования [21 - 23], а комплексы марганца(II) и лантаноидов(III) вызывают большой интерес исследователей благодаря высоким эмиссионным квантовым выходам и уникальным фото-, трибо- и электролюминесцентным свойствам, что делает их потенциальными кандидатами для использования в органических светоизлучающих диодах [25 - 28].

В то же время, несмотря на высокий практический потенциал функционализированных фосфиноксидов и их комплексов, в настоящее время количество удобных методов получения

функционализированных фосфиноксидов, а следовательно, и их комплексов, сильно ограничено, причем эти методы, как правило, требуют применения дорогостоящих катализаторов. Поэтому разработка простых и удобных методик синтеза фосфиноксидов, несущих дополнительные функции, и исследование их комплексообразующих свойств является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** Данных о комплексах  $3d$ -металлов на основе N,O-лигандов, где источником O-донорного центра являются карбоксильная, карбонильная, гидроксильная группы, которые проявляют каталитические, биологические, люминесцентные свойства, достаточно много, и данная область исследований находится в тренде современной химической науки. Благодаря различной природе гибридных N,O-донорных центров, при комплексообразовании образуются моно- и полиядерные комплексы с O-монодентатной и преимущественно N,O-хелатной координацией лигандов. Менее изученный класс N,O-лигандов содержит в качестве источника O-координационного центра фосфорильные и фосфатные функциональные группы (пиридилсодержащие фосфаты, фосфатные основания Шиффа, фосфорамидаты, фосфиноксиды, содержащие N-гетероциклический фрагмент), что синтетически более доступно. Анализ литературных данных показал, что комплексы  $3d$ -металлов на основе фосфорилсодержащих  $N_{sp^2}$ ,O-лигандов обладают широким спектром потенциального применения: катализ (комплексы Ni(II), Co(II), Fe(II)), магнитные свойства (Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)), фотофизические свойства (Cu(I)), перенос молекулярного кислорода (Fe(III), Fe(II)). Люминесцентные комплексы  $4f$ -металлов на основе полидентатных фосфорилсодержащих  $N_{sp^2}$ ,O-лигандов в литературе представлены многочисленными примерами, при этом показано, что комплексы обладают интенсивной люминесценцией с высокими квантовыми выходами в твердом состоянии и в растворе, а также обладают каталитическими свойствами в ряде реакций. Тем не менее, следует отметить отсутствие в литературе данных о синтезе и свойствах комплексов марганца(II) на основе фосфорилсодержащих  $N_{sp^2}$ ,O-лигандов, о люминесцентных свойствах комплексов цинка(II) на основе фосфорилсодержащих N,O-лигандов, и лишь единичные примеры исследований биологических свойств комплексов переходных металлов на основе данного типа фосфиноксидов и даже самих фосфиноксидов, что представляет несомненный интерес. Кроме того, в большинстве синтезированных лигандов и полученных на их основе комплексов атом фосфора был связан с тремя ароматическими либо гетероароматическими заместителями, а функционализированные фосфиноксиды с алкильными заместителями у атома фосфора практически не изучены. В то же время изменение электронных свойств и стерической

загруженности атома фосфора способно привести к изменению реакционной способности лиганда, а также к существенным изменениям свойств получаемых комплексов.

В данной работе объектами исследования являются циклические и ациклические диалкилфосфиноксиды с N-гетероциклическими заместителями, как перспективный класс гибридных хемилабильных лигандов, которые сочетают в себе «жесткий» донорный центр – атом кислорода, и «промежуточный» донорный центр –  $sp^2$ -гибридизованный атом азота в 1,4- и 1,5-взаимном расположении. При комплексообразовании в качестве металлов рассматриваются представители  $3d$ - и  $4f$ -металлов, комплексы которых обладают потенциальными каталитическими (Mn(II), Ni(II), Cu(II)), биологическими (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и люминесцентными (Mn(II), Zn(II), Ln(III)) свойствами.

**Целью настоящей работы** является синтез диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов с некоторыми  $3d$ - и  $4f$ -металлами для выявления потенциала их каталитических, биологических и люминесцентных свойств для практического применения. Для этого были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методики синтеза циклических и ациклических диалкилфосфиноксидов с пиридилными и хинолильными заместителями при атоме фосфора. Установить структуру диалкилфосфиноксидов с N-гетероциклическими заместителями в растворах и кристаллическом состоянии и выявить особенности их строения, а также спектральные характеристики.
2. Изучить координационные свойства полученных лигандов по отношению к  $3d$ -металлам (Mn, Ni, Cu, Zn) и  $4f$ -металлам (Eu, Tb, Yb). Разработать методики синтеза моно- и полиядерных нейтральных и заряженных комплексов, выявить влияние структуры лигандов (циклической/ациклической структуры, природы N-гетероциклических заместителей, влияние объема лигандов), стехиометрического соотношения лиганд : металл, растворителей, используемых в реакции, и природы исходных производных металлов на строение образующихся комплексов.
3. Изучить каталитические, биологические и фотофизические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов  $3d$ -переходных металлов (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и некоторых лантаноидов (Eu(III), Tb(III), Yb(III)); выявить закономерности «структура – свойство».

**Научная новизна.** Впервые синтезированы новые N-гетероциклсодержащие фосфиноксиды циклического и ациклического строения с алкильными заместителями у атома фосфора с 1,4- и 1,5-расположением N,O-донорных центров.

Изучено комплексообразование N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов с 3*d*- и 4*f*-переходными металлами (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III) и Yb(III)). Показано, что лиганды - N-гетероциклсодержащие фосфиноксиды - проявляют N,O-хелатную и O-монодентатную координацию, при этом количество координирующих ион металла лигандов определяется размером хелатного угла, стерической загруженностью и гибкостью лиганда, а также природой противоиона и условиями проведения реакции.

Установлено, что комплексы марганца(II) на основе диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксида и диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксида являются эффективными катализаторами электрохимического синтеза водорода с использованием протонированного диметилформаида в качестве источника протонов.

Впервые установлено, что диалкилфосфорилпиридины и –хинолины и их комплексы Mn(II), Zn(II) обладают синглетной люминесценцией в сине-зеленой области спектра ( $\lambda_{em} = 362 - 505$  нм), при этом комплексообразование с ионом металла приводит к увеличению квантового выхода эмиссии. Комплексы Ln(III) на основе диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов люминесцируют в широком диапазоне максимумов эмиссии: Eu(III) и Tb(III):  $\lambda_{em} = 488 - 702$  нм. Эмиссия в комплексах марганца(II) и цинка(II) обусловлена внутрелигандными  $\pi-\pi^*$  переходами, а в комплексах лантаноидов(III) - металлоцентрированными *f-f*-переходами.

Впервые установлено, что N-гетероциклсодержащие фосфиноксиды являются нетоксичными в отношении нормальных клеточных линий Chang Liver, а хелатирование с ионом металла избирательно усиливает цитотоксичность лигандов по отношению к раковым клеткам HuTu80 и M-HeLa. Диизопропилфосфорилхиолин и P-пиридил-P-оксид 1,3,5-диазафосфоринана и их производные проявляют наибольшую цитотоксичность по отношению к M-HeLa и HuTu80 с высокой селективностью, что превышает селективность известных противоопухолевых препаратов тамоксифена, олигомицина, доксорубицина, 5-фторурацила и сорафениба.

**Практическая значимость работы.** В рамках данной работы впервые разработаны новые удобные методики синтеза диалкилфосфинов и диалкилфосфиноксидов с пиридилным и хинолильным фрагментом при атоме фосфора, позволяющие получать N,P(O)-лиганды с высокими выходами. Предложен новый метод синтеза диалкил(пиридин-2-ил)фосфиноксидов, основанный на нуклеофильном присоединении к активированному пиридин N-оксиду. Разработаны методики синтеза комплексов с 3*d*-переходными металлами (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и 4*f*-металлов (Eu(III), Tb(III), Yb(III)) на основе диалкилфосфорилпиридинов и –

хинолинов. Обнаружена каталитическая активность комплексов Mn(II) в электрохимической реакции выделения водорода: моноядерные комплексы марганца(II) на основе 1,5-N,O-лигандов являются эффективными катализаторами электрохимического синтеза водорода, отношение максимума тока нового пика к току пика восстановления комплексов  $I_{кат}/I_{пика}$  для них составило 9.8 и 17.7 соответственно.

Диалкилфосфорилпиридины и –хинолины и их комплексы Mn(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) обладают цитотоксичностью в отношении раковых клеточных линий M-HeLa ( $IC_{50} = 13.1 \pm 1.1 - 100$  мкМ) и HuTu80 ( $IC_{50} = 9.4 \pm 0.7 - 100$  мкМ), и практически все соединения являются безопасными в отношении нормальных линий Chang Liver ( $46.3 \pm 3.7 - 577$  мкМ) по сравнению со стандартными противоопухолевыми препаратами, что делает их потенциально применимыми в медицинских целях. Среди исследованных соединений комплекс меди(II) на основе диизопропилфосфорилхинолина и комплекс цинка(II) на основе Р-оксида 1,3,5-диазафосфоринана являются самыми высокоселективными в отношении клеточных линий HuTu80 с индексами селективности  $SI = 15$  и  $17$  соответственно, что превышает селективность известных противоопухолевых препаратов тамоксифена, доксорубина, сорафениба, 5-фторурацила и олигомицина. Комплексы марганца(II) и цинка(II) обладают эмиссией в сине-фиолетовой и сине-зеленой области спектра с наносекундными временами жизни соответственно, и с этой точки зрения они являются перспективными материалами для получения синих источников излучения OLED устройств.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Синтез диалкилфосфиноксидов с пиридилным и хинолильным фрагментом при атоме фосфора, основанный на а) окислении третичных пиридилсодержащих фосфинов; б) взаимодействии диалкилфосфинистых кислот с пиридил-, хинолилсодержащими хлорпроизводными в сверхосновной среде; в) нуклеофильном присоединении к активированному пиридин N-оксиду; структура диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов в растворе и кристаллическом состоянии.
- Синтез комплексов на основе диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов с производными ионов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III) и Yb(III); и их структура.
- Каталитические свойства комплексов Mn(II) с диалкилфосфорилпиридинами и –хинолинами, фотофизические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов Mn(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III); цитотоксические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов Mn(II), Zn(II), и Cu(II) по отношению к клеточным линиям M-HeLa, HuTu80 и Chang Liver.



**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра «Казанского Научного Центра Российской Академии Наук» (2017-2022), II Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань - 2016), XX всероссийской молодежной школы-конференции по органической химии (Казань - 2017), Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённой 115-летию со дня рождения академика Б. А. Арбузова (Казань – 2018), V Европейской Конференции по неорганической химии (EICC-5) (Москва - 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург - 2019), X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва – 2020), II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань - 2020), XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва – 2021), 23-й Международной конференции по фосфорной химии (Częstochowa - 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ольгинка – 2021), III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань – 2022).

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК и 11 тезисов докладов.

**Структура диссертации.** Диссертационная работы изложена на 222 странице, состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Работа содержит 23 таблицы, 87 схем и 59 рисунков. Библиографический список насчитывает 257 ссылок.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (1.4.8. Химия элементоорганических соединений) по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

**Работа выполнена** в лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по темам «Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для нано- и биотехнологий, элементной базы нанoeлектроники и оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы» - ААААА18-118041760011-2 и «Фундаментальные основы молекулярного конструирования, физико-химического анализа строения и функциональных свойств новых интеллектуальных систем и материалов для современных наукоемких технологий в области биомедицины, катализа, энергетики, нано- и оптоэлектроники» (FMEG-2022-0002) - 122011800132-5. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-33-90076), Erasmus + Mobility.

**Личный вклад автора.** Диссертант лично выполнила всю экспериментальную часть работы, осуществила анализ и обработку данных физико-химических методов исследования. Соискателем самостоятельно проведен анализ литературы, обобщены результаты проделанной экспериментальной работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Она также принимала участие в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

**Благодарности.** Автор благодарен всем, кто способствовал выполнению данной работы. Особую признательность автор выражает научному руководителю д.х.н. Мусиной Эльвире Ильгизовне за чуткое и внимательное руководство в выполнении работы.

Особую благодарность автор выражает д.х.н. Зуевой Е.М. за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. Волошиной А.Д., Амерхановой С.К., Любиной А.П. за проведение биологических исследований, к.х.н. Хризанфоровой В.В. за проведение электрохимических экспериментов, д.х.н. Литвинову И.А., к.х.н. Файзуллину Р.Р., к.х.н. Исламову Д.Р. за проведение рентгеноструктурных исследований лигандов и их комплексов.

Автор благодарен всем членам научной группы лаборатории Фосфоорганических лигандов (ФЛ) за помощь и моральную поддержку, а также группам проф. Evamarie Hey-Hawkins (Leipzig University, Germany) и Лаборатории химии координационных полиядерных соединений (Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН) за возможность выполнения части работы в их лаборатории.

Огромную благодарность автор выражает ресурсному центру СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» за выполнение фотофизических измерений с использованием оборудования центров, а также лично Колесникову И.Е.

Также автор признателен ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования и помощь в обсуждении результатов, и лично Сайфиной А.Ф. и Шмелеву А.Г.

## 1. Литературный обзор. Синтез и структура комплексов переходных металлов IV и VI периода на основе фосфорилсодержащих N<sub>sp<sup>2</sup></sub>,O-лигандов

Координационная химия фосфиноксидов изучается достаточно давно [29 – 32], но и на сегодняшний день этот класс лигандов сохраняет свою привлекательность для исследователей благодаря применению как самих фосфиноксидов, так и их металлокомплексов во многих областях: медицинской химии [9, 33, 34], биохимии [35 - 37], агрохимии [38], химии материалов [39 - 44] и катализе [45 - 48]. Кроме того, фосфиноксиды и их координационные производные широко используются в качестве ингибиторов горения [49], комплексообразующих агентов для ионов *f*-элементов в флуоресцентном анализе, экстрагирующих агентов для актиноидов и лантаноидов из отработанных радиоактивных отходов [50, 51], переносчиков молекулярного кислорода в реакциях эпоксидирования олефинов [16], в электрохимических окислительно-восстановительных реакциях [27, 28].

Фосфиноксиды, функционализированные N-гетероциклическим фрагментом, привлекают внимание в качестве N,O-лигандов для переходных металлов. Такие лиганды сочетают два донорных координирующих центра различной природы: «жесткий» донорный центр – атом кислорода, и «промежуточный» донорный центр – sp<sup>2</sup>-гибридизованный атом азота в гетероциклических системах, что позволяет стабилизировать катионы металлов в различных степенях окисления, и создавать как моно-, так и полиядерные гомо- и гетерометаллические металлокомплексы [4 - 6].

Данный литературный обзор посвящен комплексам фосфорильных N,O-гибридных лигандов, которые представляют несомненный интерес в качестве структурообразующих лигандов для конструирования комплексов с ионами переходных 3*d*- и 4*f*-элементов, обладающих практически полезными каталитическими, люминесцентными, магнитными и биологически активными свойствами. В главе 1 рассматривается синтез комплексов 3*d*-металлов IV периода на основе N,O-лигандов общей формулы R<sub>2</sub>P(O)N<sub>sp<sup>2</sup></sub>, где R = Ar, Alk, их структурные особенности, а также практически полезные люминесцентные, каталитические и магнитные свойства. Для синтеза комплексов с N,O-гибридными лигандами используются три метода: 1) Прямое взаимодействие N,O-лиганда с производными M<sup>n+</sup>, 2) Окисление P,N-лиганда в N,O-лиганд и/или окисление иона металла и реже 3) Модификация лиганда внутри координационной сферы металла.

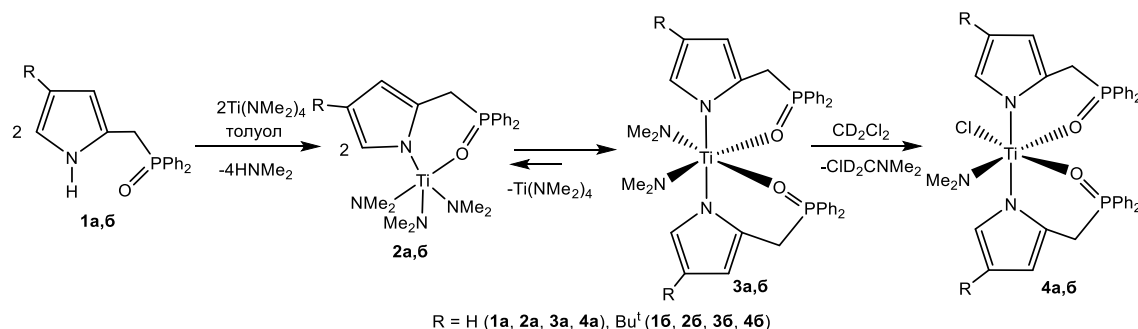
### 1.1. Комплексы 3*d*-металлов.

#### 1.1.1. Комплексы титана

Первыми представителями в ряду комплексов 3*d*-металлов IV периода на основе N,O-гибридных лигандов, представленных в литературе, в которых атом фосфора имеет алкильные

или арильные заместители, а атом азота  $sp^2$ -гибридизован, являются комплексы титана(IV). Как правило, для синтеза комплексов титана(IV) с N,O-лигандами используется подход, основанный на прямом взаимодействии N,O-лигандов с производными титана(IV).

2-[(Дифенилфосфорил)метил]-1Н-пиррольные лиганды **1a** и **1б** легко прототилизируют  $Ti(NMe_2)_4$  в толуоле с образованием бис-лигандных комплексов **3a** и **3б** с высокими выходами около 80% (Схема 1) [52].

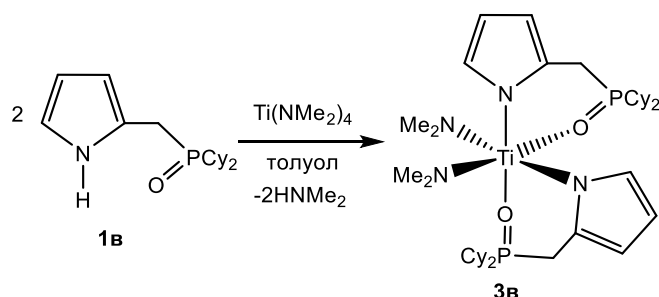


**Схема 1.**

Применение в данной реакции избытка  $Ti(NMe_2)_4$  приводит к образованию монолигандных комплексов титана **2a,b**. Интересно отметить, что при перекристаллизации комплексов **2a,b** происходит их превращение в комплексы **3a,b**. Структура комплексов **3a,b** была установлена методом РСА, согласно которому в обоих комплексах **3a,b** металлический центр имеет искаженное октаэдрическое окружение с пирролатными фрагментами в *транс*-положении ( $\angle N_{Pyr}-Ti-N_{Pyr} = 164.0(2)^\circ$  (**3a**),  $164.40(17)^\circ$  (**3б**)). Длина связи  $Ti-N_{Pyr}$  составляет 2.14 Å, а длины связей  $Ti-O$  составляют 2.121(4) Å для **3a** и 2.148(3)-2.120(3) Å для **3б**. В шестичленных хелатных циклах хелатные углы  $N_{Pyr}-Ti-O$  составляют  $83.44(15)^\circ$  (**3a**) и  $83.63(15)^\circ$  (**3б**).

Оказалось, что оранжевые комплексы **3a,b** легко реагируют с  $CD_2Cl_2$  с образованием темно-красных моноклорпроизводных **4a,b**. Комплексы **4a,b** были также получены встречным синтезом из комплексов **3a,b** и триметилхлорсилана. Ввиду слабой устойчивости структура комплексов **4a,b** была установлена на основании данных ЯМР-спектроскопии.

В отличие от дифенилфосфорильных лигандов **1a,b** дициклогексильный аналог **1в** реагирует с  $Ti(NMe_2)_4$  с образованием комплекса **3в**, в котором реализуется *фац*-расположение хелатирующих лигандов, при этом один пирролатный фрагмент располагается в *транс*-положении по отношению к диметиламиду, а другой в *транс*-положении по отношению к фосфорильной группе (Схема 2).



### Схема 2.

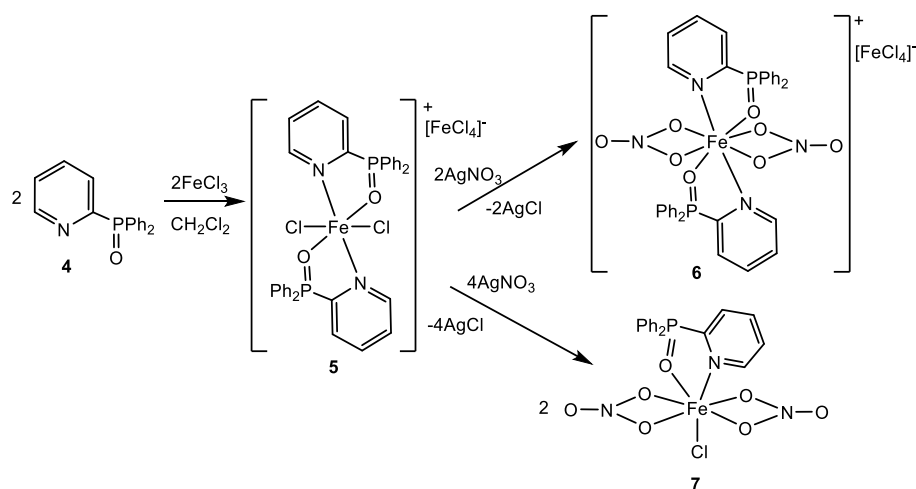
Сильное *транс*-влияние амидного лиганда выражается в увеличении длины связи Ti-N<sub>PyT</sub> до 2.183(9) Å (2.14 Å в **3а,б**) и Ti-O до 2.157(8) Å, тогда как другие связи Ti-N<sub>PyT</sub> и Ti-O наоборот, становятся несколько короче (2.088(8) Å и 2.039(7) Å, что приводит к осевому сжатию (сумма осевых длин связей (Ti-O+Ti-N) в **3в** составляет 4.127 Å по сравнению с ~4.28 Å в **3а,б**). Хелатные углы N<sub>PyT</sub>-Ti-O в **3в** больше, чем в **3а** и составляют 85.0(3)° и 87.7(3)°.

Комплексы **3а** и **3в** были испытаны в качестве инициаторов в полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона, но продемонстрировали низкую активность.

#### 1.1.2. Комплексы с металлами триады железа

Для синтеза комплексов Fe(II) и Fe(III) с N,O-лигандами используется как прямое взаимодействие N,O-лиганда с производными Fe(II) и Fe(III), так и подход, основанный на окислении иона Fe(0) в ион Fe(II) и иона Fe(II) в Fe(III), сопровождающемся окислением N,P-фосфинового лиганда в N,O-фосфиноксидный.

Взаимодействие 2-дифенилфосфорилпиридина **4** с безводным FeCl<sub>3</sub> в дихлорметане протекает с образованием бис-N,O-хелатного комплекса железа(III) **5** (Схема 3) [53].



### Схема 3.

Реакцией обмена координирующих ионов хлора в комплексе **5** на нитратные путем добавления 2 экв.  $\text{AgNO}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  был получен соответствующий комплекс **6** (Схема 3), тогда как добавление избытка  $\text{AgNO}_3$  (4 экв.) к комплексу **10** приводило к образованию монокелатного нейтрального комплекса **7** (Схема 3). Состав комплексов **5** - **7** был подтвержден методами ИК спектроскопии и элементного анализа. В ИК спектрах комплексов **5** - **7** наблюдались полосы координированной  $\text{P}=\text{O}$  группы при  $1167\text{ см}^{-1}$  ( $1202\text{ см}^{-1}$  в свободном лиганде **4**) и  $\text{C}=\text{N}$  связи при  $1589\text{ см}^{-1}$  ( $1572\text{ см}^{-1}$  в свободном лиганде **4**). Полосы колебаний  $\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$  для комплексов **6** и **7** зарегистрированы при  $382$  и  $338\text{ см}^{-1}$ , соответственно. В ИК спектрах комплекса **5** в области, относящейся к колебаниям  $\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$ , наблюдаются две полосы: широкое и интенсивное колебание при  $384\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии аниона  $[\text{FeCl}_4]^-$ , а слабое колебание при  $332\text{ см}^{-1}$  было отнесено к фрагменту  $\text{Fe}-\text{Cl}$  в катионе. Полосы валентных колебаний  $\nu(\text{NO}_3)$  наблюдались при  $1270\text{-}1272\text{ см}^{-1}$  и  $1532\text{-}1533\text{ см}^{-1}$  в комплексах **6** и **7**. Ионная природа соединений **5** и **6** была дополнительно подтверждена измерениями проводимости в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , где было обнаружено, что они ведут себя как 1,1-валентные электролиты. Молекулярная структура комплекса **7** была установлена методом РСА [53].

Согласно данным РСА, геометрия комплекса **7** представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в вершинах которой находятся атом кислорода фосфиноксидного лиганда и атом хлора, тогда как остальные координирующие атомы образуют практически плоский пятиугольник вокруг атома железа. Длина связи  $\text{Fe}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}$  составляет  $2.011(6)\text{ \AA}$  и имеет меньшее значение, чем длины связи  $\text{Fe}-\text{O}_{\text{NO}_3} = 2.155(8)\text{-}2.174(8)\text{ \AA}$ . Длина связи фосфорильной группы составляет  $1.498(7)\text{ \AA}$ , длина связи  $\text{Fe}-\text{Cl}$  составляет  $2.250(3)\text{ \AA}$ . Хелатный пятичленный угол составляет  $80.6(3)^\circ$ .

Комплексы **5** и **7** были протестированы в качестве катализаторов в реакции окисления циклогексена до кетона. В реакции, катализируемой комплексом **7**, наблюдается наиболее высокая конверсия циклогексена ( $36\%$ ), сопровождающаяся образованием кетона с выходом  $68\%$ , в то время как для комплекса **5** конверсия алкена в аналогичных условиях составила  $32\%$ .

Комплекс **7** также может быть получен пропусканием кислорода через реакционную смесь, содержащую  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$  и двухкратный избыток фосфинового лиганда **8** или его окисленного аналога **4** (Схема 4) [54].

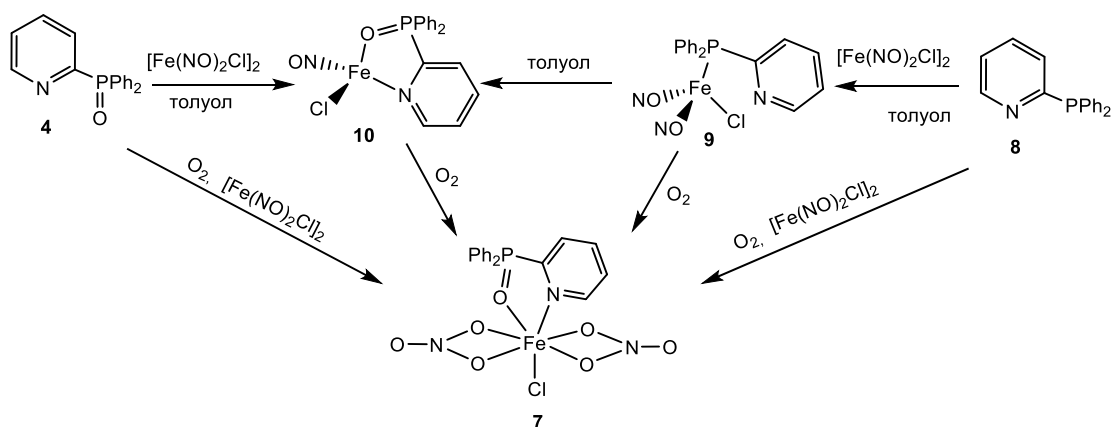


Схема 4.

В отсутствие кислорода данная реакция протекает с образованием комплексов **9** и **10** соответственно (Схема 4). Следует отметить, что комплекс **9** неустойчив и после аэробного растворения в толуоле с хорошими выходами дает комплекс **10** (Схема 4). Состав и структура комплексов **9** и **10** были установлены на основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа. Несмотря на парамагнитность комплексов **9** и **10**, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  обоих соединений были зарегистрированы сигналы в области 65 м.д. и 30 м.д., соответственно. При пропускании кислорода через раствор комплексов **9** и **10** в толуоле происходит окисление нитрозильных лигандов в нитратные с образованием комплекса **7** с выходами 72% и 34%, соответственно.

Взаимодействие комплексов дижелеза(II)  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2\text{CAr}^{\text{R}})_2(\text{O}_2\text{CAr}^{\text{R}})_2(\text{THF})_2]$  (где R = Tol (**11**), 4-FPh (**12**)), представляющих собой биомиметики метанмонооксигеназы, которая является ферментной системой, используемой метанотропными бактериями для окисления метана до метанола, с 2-дифенилфосфинопиридином **8** проходило с образованием соответствующих комплексов **13** и **14**. При последующем пропускании кислорода через раствор комплексов **13** и **14** в дихлорметане в течение 30 минут наблюдалась полная конверсия фосфинового лиганда в фосфиноксидный и образование комплексов **15** и **16** соответственно (Схема 5) [55].

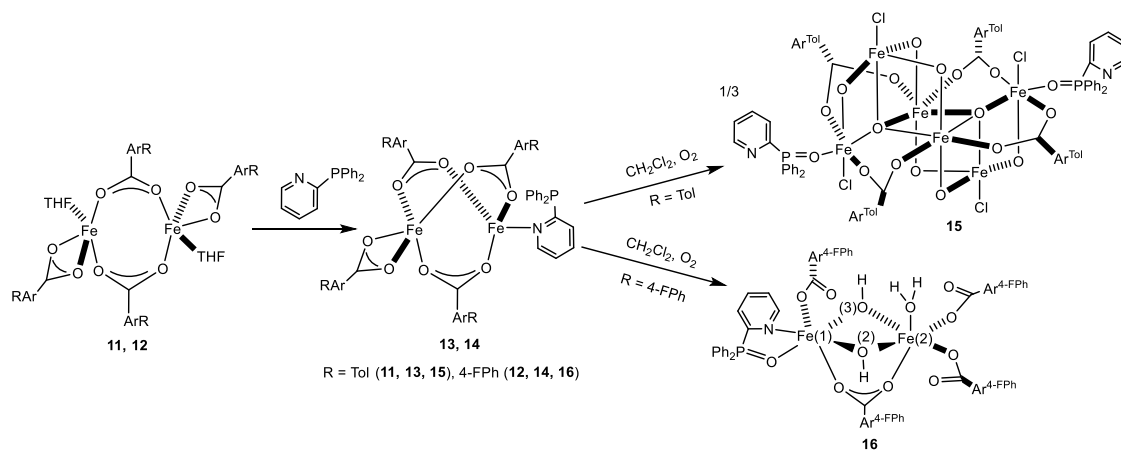


Схема 5.

Структуры комплексов **15** и **16** доказаны методом РСА. Соединение **15** состоит из двух звеньев ( $\mu_3$ -оксо)трижелеза(III), связанных центром инверсии и связанных через две  $O_2^-$ , две  $OH^-$  и две  $-O_2CAr^{Tol}$  мостиковые группы. В результате четыре атома железа имеют октаэдрическую геометрию лигандного окружения, а два других – искаженную тригонально-бипирамидальную. Особенностью структуры комплекса **15** является координация атомов хлора к двум октаэдрическим и двум тригонально-бипирамидальным центрам железа в результате окисления растворителя. Два внешних центра железа связаны с фосфиноксидным лигандом **4** через атом кислорода, длина связи  $P=O$  составляет 1.487(7) Å. В комплексе **16** два искаженных октаэдрических атома железа(III) связаны мостиками двумя гидроксильными группами и одним карбоксилатным лигандом. Два координационных места железа заняты O,N-атомами окисленного фосфинового лиганда, образуя пятичленный хелатный цикл. Для твердого образца комплекса **16** был зарегистрирован мессбауэровский спектр, в котором наблюдается один острый квадрупольный дублет ( $\delta = 0.50(2)$  мм·с<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 0.83(2)$  мм·с<sup>-1</sup>) при 4.2 К. Изомерный сдвиг ( $\delta$ ) попадает в диапазон, типичный для высокоспиновых комплексов железа(III). Ширины линий спектра ( $\Gamma = 0.31-0.32$  мм·с<sup>-1</sup>) близки к естественным ширинам линий, что указывает на неразличимость двух атомов железа с помощью мессбауэровской спектроскопии.

При взаимодействии комплексов железа(0), содержащих в координационной сфере фосфиновые лиганды, с кислотами Льюиса:  $FeCl_3$  и  $Fe(NCS)_3$  происходит окисление как фосфиновых лигандов, так и самого  $Fe(0)$ . В ряде работ [56-61] было показано, что нейтральные 18-электронные комплексы, такие как *транс*- $Fe(CO)_2(CS_2)(Ph_2PPh_2)_2$  ( $R = Ph$  (**17**), 2-тиазолил (*taz*) (**19**)) взаимодействуют с солями железа(III) с образованием комплексов железа **18** и **20** соответственно [62] (Схема 6).

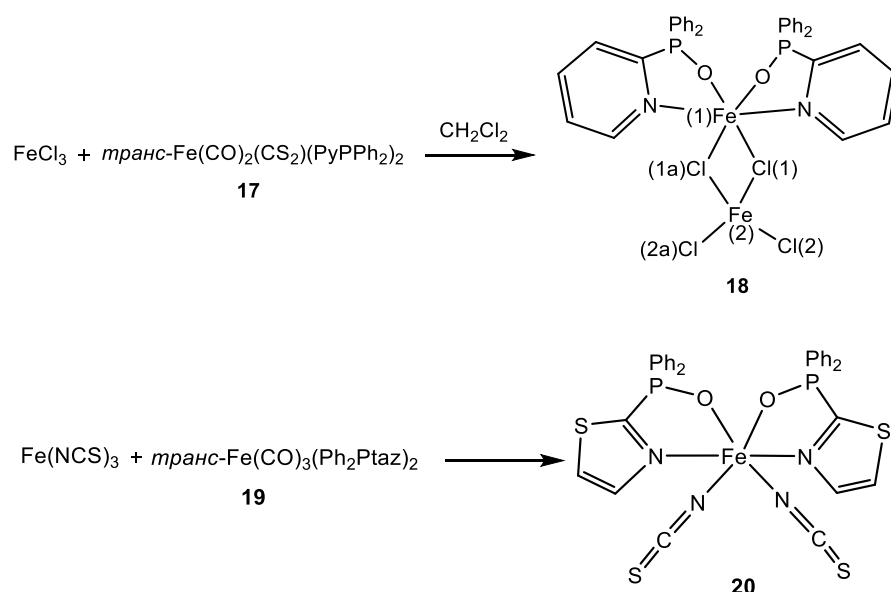


Схема 6.

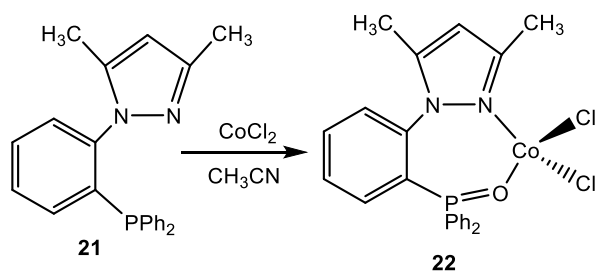


В комплексе **18** атом Fe(1) имеет октаэдрическое лигандное окружение, экваториальная плоскость которого образована двумя хлоролигандами и двумя атомами кислорода фосфиноксида, а апикальные позиции заняты двумя атомами азота пиридилного фрагмента. Ось N-Fe(1)-N почти линейна (угол составляет  $173.8(2)^\circ$ ) и отклоняется лишь на несколько градусов к экваториальной плоскости. Второй металлоцентр комплекса имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, сформированную четырьмя хлоролигандами, при этом расстояние Fe(2)-Cl(2) составляет  $2.234(2) \text{ \AA}$  и сравнимо с аналогичными расстоянием концевой связи Fe(II)-Cl в анионе  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  -  $2.231(2) \text{ \AA}$  [63], и в анионе  $[\text{FeCl}_4]^-$  -  $2.29 \text{ \AA}$  [53]. Длина связи Fe(2)-Cl(1) в **18**, где хлоролиганд является мостиковым, составляет  $2.409(2) \text{ \AA}$ , что значительно больше, чем длина связи с терминальным лигандом, но также близко с аналогичным расстоянием в  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  ( $2.385(5) \text{ \AA}$  и  $2.409(2) \text{ \AA}$ ). Расстояние Fe(1)-Cl(1) –  $2.481(2) \text{ \AA}$ , несколько больше, чем Fe(2)-Cl(1), так как координационное число Fe(1) выше. Длина связи P=O составляет  $1.486(4) \text{ \AA}$ , что типично для комплексов фосфиноксидов. Мостиковое расположение хлоролигандов обычно препятствует образованию связи металл-металл, поэтому длина связи Fe(1)···Fe(2)  $2.421(2) \text{ \AA}$  немного больше, чем в  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  ( $2.350(4) \text{ \AA}$ ), но короче, чем в  $[\text{FeCl}_2(\text{OPMe}_3)]_\infty$  ( $2.560(0)$  и  $2.680(0) \text{ \AA}$ ).

В результате реакции  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  с лигандом **19** также происходит окисление фосфинового лиганда до фосфиноксида и окисление нейтрального координационного центра железа(0) до иона железа(II), вследствие чего образуется мооядерный комплекс **20**, содержащий хелатирующий лиганд  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{taz}$ . Комплекс **20** имеет октаэдрическую геометрию, где атом железа координирован атомами азота двух изотиоцианатных групп, а также атомами азота и кислорода из двух лигандов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{taz}$ . Длины связи Fe-N(NCS) составляют  $2.071(9) \text{ \AA}$  и  $2.089(9) \text{ \AA}$ , что сопоставимо с комплексом *транс*- $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_4$  (Fe-N  $2.09 \text{ \AA}$ ) [64]. Длины связи Fe-O составляют  $2.188(6) \text{ \AA}$  и  $2.196(6) \text{ \AA}$ , что значительно больше, чем в комплексе **18** ( $2.108(4) \text{ \AA}$ ) и в  $[(\text{Ph}_3\text{PO})_4\text{FeCl}_2][\text{FeCl}_4]$  ( $2.005(4)$ - $2.019(4) \text{ \AA}$ ), что связано с тем, что лиганд  $\text{NCS}^-$  оказывает более сильное *транс*-влияние, чем  $\text{Cl}^-$ .

Окисление N-гетероциклсодержащих фосфиновых лигандов в присутствии солей никеля и кобальта также является одним из распространенных методов синтеза комплексов с N,O-лигандами.

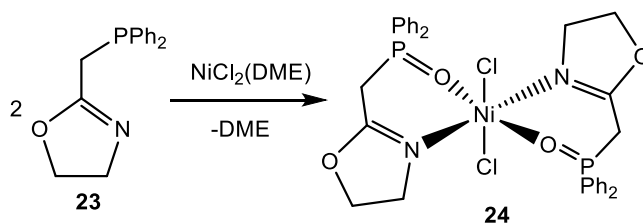
Взаимодействие пиразолсодержащего лиганда **21** с безводным  $\text{CoCl}_2$ , несмотря на проведение синтеза в инертной атмосфере, сопровождается окислением лиганда и образованием комплекса **22** с выходом 51% (Схема 7) [65].



**Схема 7.**

В ИК спектрах комплекса **22** наблюдались полосы поглощения P=O ( $1132\text{ см}^{-1}$ ), типичные для изогнутой структуры M-O-P, которая отличается от комплекса с линейным расположением M-O-P [66]. Авторы предполагают, что окисление фосфина происходит за счет переноса кислорода на фосфин из высокореакционноспособного промежуточного продукта, который образуется при взаимодействии неспаренного электрона Co(II), имеющего  $d^7$  конфигурацию, с парамагнитными молекулами кислорода, присутствующими в следовых количествах. Проведение реакции в открытом сосуде позволило значительно улучшить выход комплекса **22** до 90%. Реакцию комплексообразования повторяли с четырехкратным избытком лиганда **21**, при этом избыточный P,N-лиганд не окислялся, а в комплексе содержал P=O группу, что свидетельствует о некаталитическом окислении фосфора до фосфинооксида металлом. Согласно данным РСА, в хелатном комплексе **22** атом кобальта скоординирован N,O-лигандом, и двумя хлоролигандами. Валентный угол Co-O-P в комплексе **22** составляет  $121.72(6)^\circ$ , что меньше угла Co-O-P ( $153^\circ$ ) в  $\text{CoCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  [67]. Длины связей Co-O и P=O составляют  $1.991(11)\text{ \AA}$  и  $1.507(12)\text{ \AA}$  соответственно. Длина связи P=O соединения **22** ( $1.507(12)\text{ \AA}$ ) больше, чем у свободного  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ( $1.46(1)\text{ \AA}$ ).

При взаимодействии фосфинового лиганда **23** с  $\text{NiCl}_2(\text{DME})$  (DME = 1,2-диметоксиэтан) в аэробных условиях в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$  количественно получен комплекс  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  **24**, где в качестве лиганда выступал {(оксазолин-2-ил)метил}дифенилфосфиноксид (Схема 8) [8].



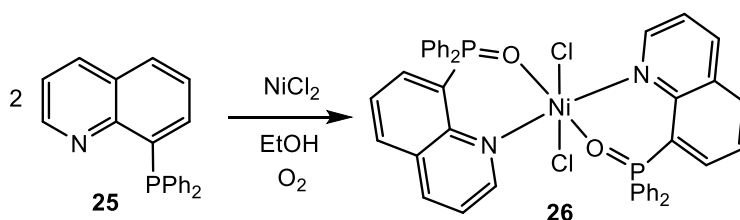
**Схема 8.**

В ИК спектре комплекса **24** регистрируются полосы валентных колебаний  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1040\text{ см}^{-1}$ . Согласно данным РСА, в комплексе **24** два N,O-лиганда хелатируют металлический центр атомами азота и кислорода с образованием двух шестичленных хелатных циклов, с

*транс*-положением одинаковых донорных центров. Длины связи Ni–N и Ni–O в **24** составляли 2.049(2) Å и 2.0827(19) Å, соответственно. Длина связи P=O составляет 1.495(2) Å. Хелатный угол N–Ni–O составляет 91.69(8)°.

Комплекс **24** был испытан в качестве катализатора в олигомеризации этилена с применением разных количеств AlEtCl<sub>2</sub> в качестве сокатализатора и проявил хорошую каталитическую активность [68, 69].

Комплекс схожей структуры **26** образовывался при взаимодействии 8-(дифенилфосфинил)хинолина **25** с хлоридом никеля в этаноле [70]. Комплекс, синтезированный на открытом воздухе, имел светло-желтый цвет (Схема 9).

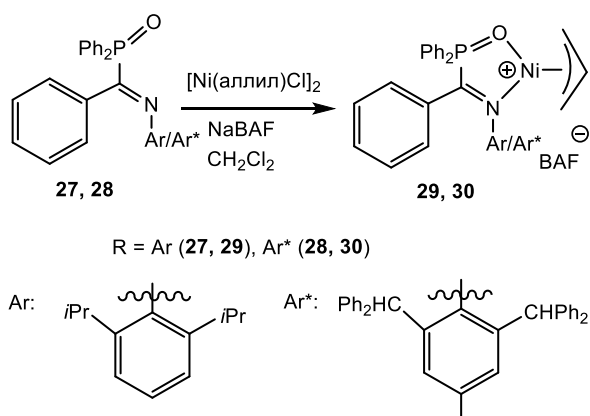


#### Схема 9.

Структура дихлорбис(8-(дифенилфосфинил)хинолин)никеля(II) **26** представляет собой центрально-симметричный искаженный октаэдр. Никель шестикоординирован с двумя N,O-координационными центрами лигандов, которые располагаются в экваториальной плоскости и относительно друг друга в *транс*-положении, и двумя хлоролигандами, располагающимися в апикальной позиции.

Длина связи Ni–O составляет 2.0363(15) Å, что значительно меньше значения для комплекса **26** и для комплекса никеля на основе {(оксазолин-2-ил)метил}дифенилфосфиноксида **24** [8]. Интересно отметить, что длина связи Ni–N (2.1259(17) Å) значительно больше, чем значение 2.049(2) Å в комплексе никеля **24** [8]. Хелатный угол N–Ni–O в **26** составляет 89.83(7)°, что близко по значению в комплексе **24** (91.69(8)°) [8]. Длины связей Ni–Cl в комплексах **24** и **26** также близки по значениям и составляют 2.4421(14) и 2.4553(7) Å соответственно.

Каталитически активные катионные комплексы никеля **29** и **30** были получены на основе фосфиноксидов **27** и **28**, содержащих иминную группу, и [Ni(аллил)Cl]<sub>2</sub> в присутствии тетраакс(3,5-бис(трифторметил)натрия)фенилбората (NaBAF) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Схема 10) [71].

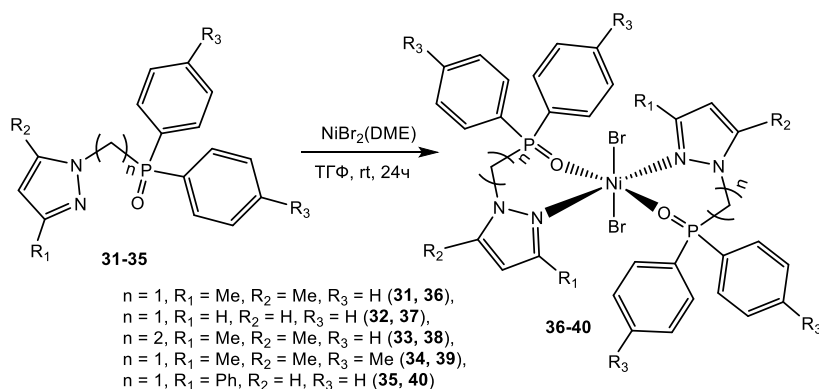


### Схема 10.

Комплексы никеля **29** и **30** являются диамагнитными и поэтому были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и элементным анализом. В ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах комплексов **29** и **30** наблюдается сильное смещение фосфорного сигнала в слобопольную область спектра до  $\delta_{\text{P}}$  61.19 м.д. и 57.92 м.д. соответственно относительно исходных лигандов: 21.97 м.д. (**27**) и 26.40 м.д. (**28**). Структуры комплексов **29** и **30** установлены методом РСА. В обоих комплексах центральный ион никеля(II) имеет плоскоквадратную геометрию, что согласуется с диамагнитной природой никеля в этих комплексах. Длины связей Ni-O и Ni-N в комплексах **29** и **30** составляют 1.94 - 1.95 Å и 2.01 - 2.03 Å соответственно. Хелатный угол O-Ni-N в комплексе **29** равен 88.32(15)°, что является типичным для пятичленных N,O-хелатных металлоциклов. Длина связи P=O в комплексах **29** и **30** составляет 1.54 Å и 1.53 Å соответственно. Комплексы **29** и **30** проявляют высокую каталитическую активность в реакции полимеризации этилена в отсутствие какого-либо сокатализатора.

Очевидно, что прямое взаимодействие N-гетероциклодсодержащих фосфиноксидов с солями никеля(II) также может быть использовано для получения N,O-хелатных комплексов, как и в случае продемонстрированных выше комплексов железа.

Так, в реакции пиразолил-фосфорильных лигандов **31** - **35** с  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  в соотношении 2:1 в ТГФ при комнатной температуре с высокими выходами (80-86%) были получены комплексы **36** - **40** (Схема 11) [7].



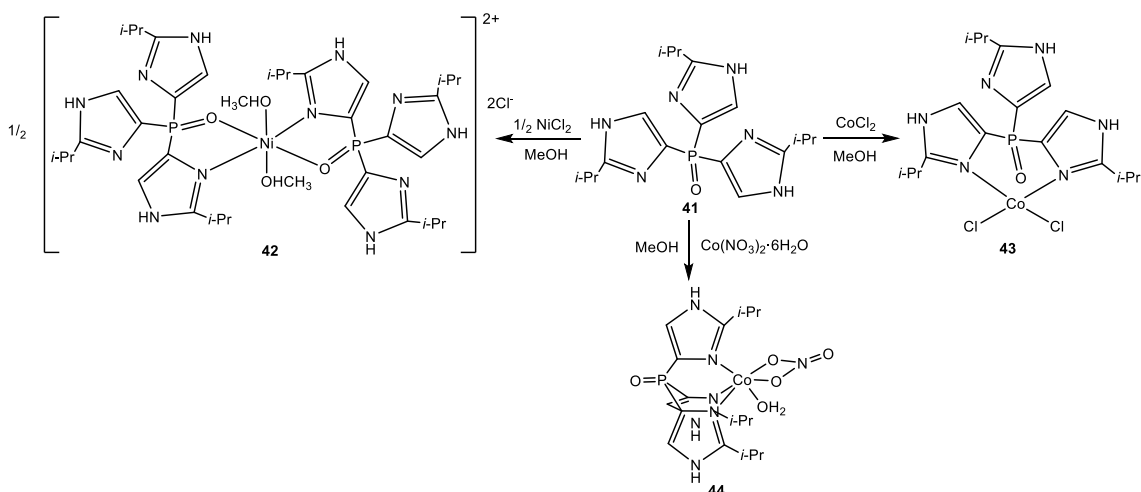
### Схема 11.

Состав комплексов **36** - **40** установлен на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. ЯМР данные оказались неинформативны из-за парамагнитной природы комплексов никеля. В ИК спектрах комплексов никеля **36** - **40** регистрируются характеристические полосы пиразолильной, метиленовой и арильной групп и полосы  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в диапазоне  $1150\text{--}1185\text{ см}^{-1}$ , которые смещены в сторону меньших волновых чисел по сравнению со свободными лигандами. Монокристаллы соединения **36**, пригодные для РСА, были выращены из насыщенного раствора соединения в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при низкой температуре. Центральный ион никеля в комплексе **36** имеет искаженную октаэдрическую геометрию за счет хелатной координации двумя пиразолил-фосфорильными лигандами в *транс*-положении друг к другу, и двумя бромидными лигандами. Длины связи Ni-N ( $2.1841(12)\text{ \AA}$ ) и Ni-O ( $2.0437(9)\text{ \AA}$ ) сопоставимы со значениями для комплексов Ni(II), содержащих пиразолильные лиганды:  $[\text{L}_2\text{NiBr}_2]$ , где L = [2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этанол] [72] и O-донорные лиганды [48]. Хелатный угол O-Ni-N в комплексе **36** составляет  $88.30(4)^\circ$ .

Все комплексы никеля **36** - **40** оказались активными в отношении олигомеризации этилена при активации с MAO (метилалюмоксан). В оптимизированных условиях реакции ( $10^\circ\text{C}$ , 20 мин, 20 бар, этилен, MAO,  $[\text{Al}/\text{Ni}] = 600$ ) комплекс **36** демонстрирует  $\text{TOF} = 24.7 \times 10^3$  (моль этилена) (моль Ni) $^{-1}$  ч $^{-1}$  с хорошей селективностью для  $\alpha\text{-C}_4$  (94.9 масс.%).

Введение в реакцию комплексообразования лигандов, имеющих несколько конкурирующих донорных центров, и способных проявлять амбидентатные свойства, как правило, осложняет предсказание результата реакции.

Так, взаимодействие трис[2-изопропилимидазол-4(5)-ил]фосфиноксида **41** с дихлоридом никеля в метаноле давало комплекс **42**, в котором лиганд координировал ион металла N,O-донорными центрами, тогда как реакция с дихлоридом кобальта в эквимольных количествах приводила к образованию комплекса **43** с координацией металла атомами азота двух имидазольных заместителей (Схема 12) [73].

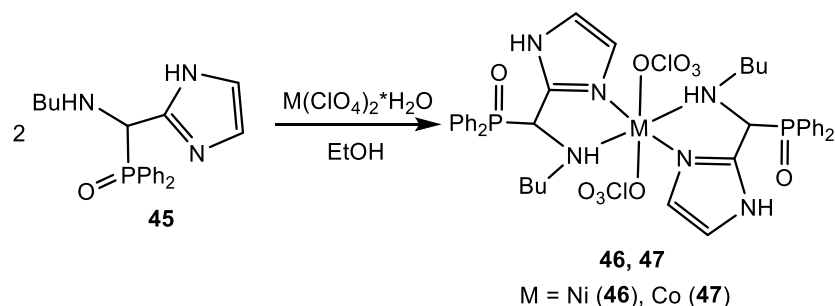


### Схема 12.

Замена дихлорида кобальта на его нитрат приводит в сходной реакции к комплексу **44**, в котором все три имидазольных заместителя координируют атом кобальта, а его октаэдрическую координационную сферу достраивают атомы кислорода нитрато-лиганда и молекулы воды [74].

Комплексы **42** – **44** были выделены с умеренным и хорошими выходами 33 – 82%. В результате координации лиганда **41** с ионом металла его сигнал ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$  сдвигается в сильное поле с  $\delta_r$  3 м.д. в свободном лиганде до -144 м.д. в **42**, -55 м.д. в **43** и до -96 м.д. в **44**. Структуры комплексов **42** - **44** были установлены методом РСА. В комплексе **43** некоординированный имидазольный заместитель занимает аксиальное положение, а атом кислорода лиганда - экваториальное положение при атоме фосфора. Длины связи Co-N различны и составляют 2.045(5) Å и 2.037(4) Å, длина связи фосфорильной группы составляет 1.487(4) Å. Длины связи Co-Cl составляют 2.243(2)-2.225(2) Å. Ион никеля в комплексе **42** имеет октаэдрическую геометрию лигандного окружения, сходную с комплексами **24**, **26**, **36** – **40**, а отличие состоит в координации молекул метанола вместо галогенолигандов, в результате чего комплекс становится катионом, а два галогенид-иона находятся во внешней координационной сфере. Длины связей Ni-N и Ni-O в **42** составляют 2.100(2) Å и 2.1152(17) Å соответственно. Длина связи координированной фосфорильной группы в комплексе **42** удлиняется по сравнению с лигандом **41** и составляет 1.507(2) Å. Хелатный угол N-Ni-O в **42** составляет 84.23(8)°. В комплексе **44** лиганд, трис[2-изопропилимидазол-4(5)-ил]фосфиноксид, неэквивалентно связан с ионом кобальта(II) *fac*-способом. Длины связей Co-N имеют большее значение, чем в комплексе **43** и составляют 2.105(3)-2.191(3) Å. Хелатные углы N-Co-N составляют 84.36(10)-94.31(10)°. Атом водорода молекулы воды в **44** образует водородную связь с атомом кислорода нитрат-аниона.

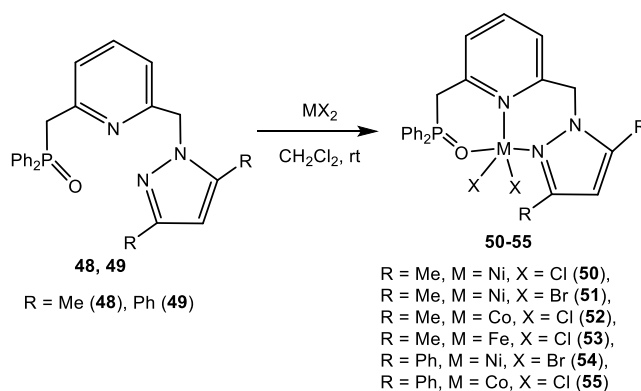
Добавление раствора гидратированного перхлората никеля или кобальта к раствору имидазол-2-ил-метил[N-бутиламино]-дифенилфосфиноксида **45** в этаноле приводит к образованию соответствующих комплексов **46** и **47** (Схема 13) [75].



### Схема 13.

В ИК спектрах комплексов **46** и **47** полоса поглощения NH-группы лиганда смещается примерно на  $50\text{ см}^{-1}$  по сравнению с полосой в некоординированном лиганде (при  $3300\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на координацию аминогруппы, тогда как полоса валентных колебаний P=O при  $1172\text{ см}^{-1}$  в свободном лиганде **45** практически не смещается, что указывает на отсутствие координации P=O группы. Полосы при  $1120\text{ см}^{-1}$  и  $624\text{ см}^{-1}$  указывают на координированные перхлорат-ионы. В спектрах поглощения комплексов **46** и **47** наблюдаются три полосы ( $27620$ ,  $15920$ ,  $8920\text{ см}^{-1}$  для **46** и  $21830$ ,  $16700$ ,  $10100\text{ см}^{-1}$  для **47**), характерные для высокоспинового октаэдрического окружения иона металла. Согласно данным РСА, ионы никеля и кобальта в комплексах **46** и **47** имеют октаэдрическую геометрию за счет координации двух молекул лиганда **45** двумя N-координационными центрами лиганда и дополнительной координации перхлорат-ионов. Исследование магнитных свойств комплексов указывает на наличие слабого ферромагнитного взаимодействия между металлоцентрами в кристаллической решетке.

Триденатную координацию в комплексах железа, никеля и кобальта демонстрируют фосфиноксидные лиганды, содержащие в своем составе пиридинильный и пиразолильный фрагменты. Взаимодействием 2-((3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)метил)-6-((дифенилфосфорил)метил)-пиридина (**48**) и 2-((3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)метил)-6-((дифенилфосфорил)метил)пиридина (**49**) с солями никеля(II), кобальта(II), железа(II) в мольном соотношении 1:1 в дихлорметане были получены комплексы соответствующих металлов **50** – **55** (Схема 14) [76].



### Схема 14.

Парамагнитные комплексы **50** – **55** были охарактеризованы значениями магнитного момента, масс-спектроскопией, элементным анализом и РСА монокристаллов для **50**, **54** и **55**. Магнитные моменты комплексов никеля **50**, **51** и **54** составляли 3.90, 3.23 и 3.38  $\mu_B$  соответственно и попадали в ожидаемый диапазон для высокоспиновых комплексов никеля(II) 2.9-4.2  $\mu_B$  [77]. Магнитные моменты для комплексов кобальта(II) **52** и **55** составляли 4.36 и 4.20  $\mu_B$  соответственно, тогда как для комплекса железа(II) магнитный момент составлял 5.20  $\mu_B$ . Эти значения находятся в пределах ожидаемого диапазона значений для высокоспиновых катионов  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ) и  $d^6$  ( $Fe^{2+}$ ) [78]. РСА соединений **54** и **55** показал, что ионы никеля(II) и кобальта(II) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию. Два бромидных (в случае **54**) или хлоридных (в случае **55**) лиганда и пиридиновый атом азота N,N,O-тридентатного лиганда занимают экваториальные позиции. Атом азота пиразола и атом кислорода занимают аксиальные координационные позиции.

В процессе выращивания кристаллов был получен комплекс **50a**, в котором ион никеля координирован двумя тридентатными N,N,O-лигандами, и комплекс имеет октаэдрическую геометрию. Длина связи Ni-N<sub>Py</sub> в данном комплексе составляет 2.194(3) Å, что значительно больше среднего значения 2.062 Å для структур **54** и **55**.

Каталитическую активность комплексов **50** - **55** оценивали в реакциях олигомеризации этилена с использованием AlEtCl<sub>2</sub>, метилалюмоксана (MAO) или AlMe<sub>3</sub> в качестве сокатализаторов в трех различных растворителях; гексан, хлорбензол и толуол. Во всех случаях комплексы проявляли заметную каталитическую активность, при этом продукты в основном содержали олигомеры C<sub>4</sub> (бутенов).

В литературе имеется ряд работ, где фосфиноксидный лиганд содержит анионную функциональную группу, участвующую в комплексообразовании с ионами кобальта или никеля.

Так, ионы кобальта(II) и никеля(II) легко экстрагируются из водных растворов в хлороформ или дихлорметан при использовании натриевой соли 4,5-бис(дифенилфосфорил)-



1,2,3-триазола **56** с  $\text{CoCl}_2$  (**57**),  $[\text{Co}(\text{Tp}^{\text{aNt}})]\text{Cl}$  ( $\text{Tp}^{\text{aNt}}$  = трис[3-(1-нафтил)пиразол-1-ил]борат) (**58**) и никеля  $[\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}})]\text{Cl}$  ( $\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}}$  = трис(4-бром-3-изопропилпиразолил)борат) (**59**) с образованием соответствующих комплексов **57** - **59** (Схема 15) [79].

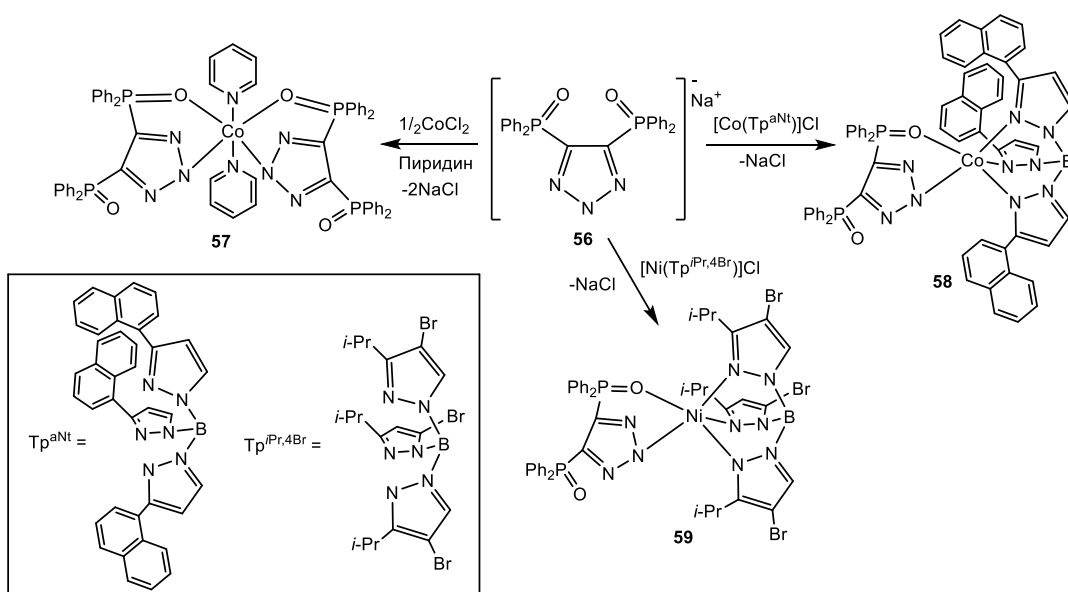
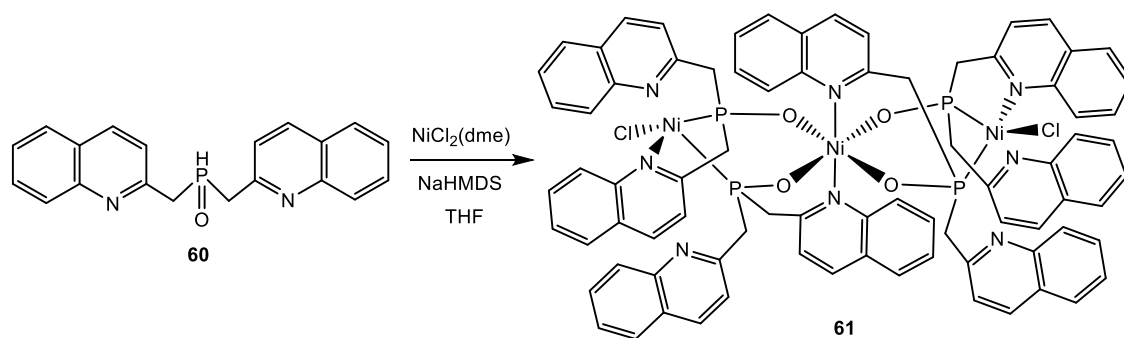


Схема 15.

Выделенные хелатные комплексы **57** - **59** растворимы в ароматических углеводородах при нагревании. Структура комплексов была установлена методом РСА, согласно которому в гетеролептических комплексах кобальта **57**, **58** и никеля **59** наблюдалась N,O-хелатная координация лигандов с октаэдрической геометрией катиона металла в комплексе **57** за счет координации двух молекул пиридина при перекристаллизации комплекса **57** в пиридине, и с пятикоординированным катионом металла (в комплексах **58** и **59**). В комплексе кобальта **57** два лиганда расположены в *транс*-положении относительно друг друга. Длины связи Co-N и Co-O составляют 2.122(2) Å и 2.121(1) Å, соответственно. Углы захвата в **58** и **59** отличаются и имеют значения 82.17(6)° и 97.83(6)°.

Вторичные фосфиноксиды могут выступать в качестве анионных лигандов за счет наличия кислого Р-Н-протона. Реакция между вторичным фосфиноксидом **60** и  $\text{NiCl}_2(\text{dme})$  в присутствии бис(триметилсилил)амида натрия ( $\text{NaHMDS}$ ) привела к образованию трехъядерного парамагнитного комплекса никеля(II) **61** с выходом 70% (Схема 16) [80].



**Схема 16.**

Монокристаллы соединения **61**, пригодные для РСА, были выращены медленным испарением концентрированного раствора комплекса в  $C_6H_6$ . Согласно данным РСА, в комплексе **61** центральный ион  $Ni^{II}$  имеет искаженную октаэдрическую геометрию и координирован четырьмя депротонированными лигандами **60**, два из которых выступают N,O-бидентатными лигандами, а два O-монодентатными. В аксиальном положении относительно центрального иона металла находятся два N-координированных хинолильных центра от двух лигандов, в экваториальной плоскости располагаются все четыре O-координационных центра лигандов. Значения хелатных углов достаточно небольшие и составляют  $83.9-84.2^\circ$  ввиду больших стерически объемных лигандов и координации только двух азотных центров из четырех. Связи Ni-O составляют  $2.013(4)-2.032(4)$  Å, длины связи центрального иона никеля с атомом азота лиганда составляют  $2.285(6)-2.388(5)$  Å, и они значительно больше, чем соответствующие длины связей боковых ионов никеля с азотом:  $1.974(5)$  Å и  $1.979(5)$  Å. Длины связи Ni-Cl составляют  $2.2333(16)$  Å и  $2.2282(18)$  Å. Величина связей P=O варьируется от  $1.51$  Å до  $1.53$  Å. Боковые ионы никеля(II) в комплексе **61** имеют дисфеноидальную (тетраэдрическую), приближающуюся к плоско-квадратной, геометрию вокруг металлического центра, каждый нецентральный ион координирован с одним хлоридным лигандом, а также с одним бидентатным  $\kappa^2$ -PN лигандом, а также одним монодентатным  $\kappa$ -P лигандом. Каждая пара ионов никеля(II) связана двумя наборами мостиковых фрагментов  $\mu^2$ -O,P.

Примером тридентатной координации лиганда является комплекс **63**, полученный при взаимодействии лиганда **62**, содержащего фосфорильную, иминную и фенольную функциональные группы, с  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  с выходом 87% (Схема 17) [81].

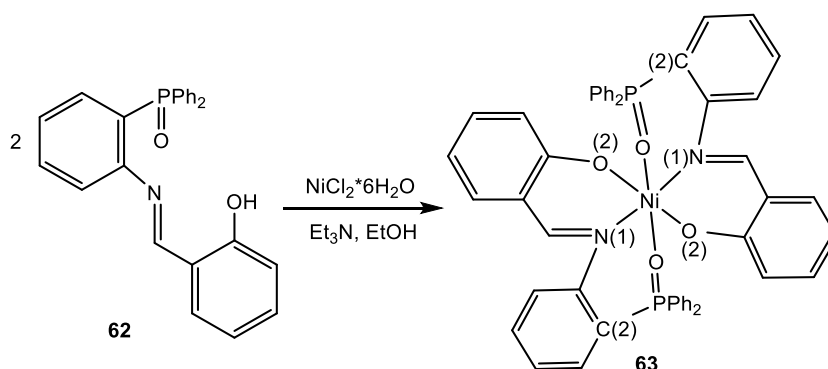


Схема 17.

Состав и структура комплекса **63** были установлены на основании данных ИК-спектроскопии и РСА. Так, в ИК спектрах соединения **63** наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $1609\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связи C=N группы, связанной с металлом, а более низкочастотный сдвиг полос поглощения валентных колебаний связи P=O до  $1162\text{ см}^{-1}$  по сравнению со свободным лигандом **59** ( $1194\text{ см}^{-1}$ ) подтверждает координацию фосфорильной группы. Согласно данным РСА, в октаэдрическом комплексе **63** молекулы моноанионного лиганда **62** имеют *фак*-конфигурацию. Шестичленные металлоциклы с участием фосфорильной группы имеют *твист*-конформацию с наибольшим отклонением атомов N(1) и C(2) (на  $0.81\text{--}0.88\text{ \AA}$  и  $0.54\text{ \AA}$  соответственно), а N,O-хелатное кольцо, образованное фенолятным атомом кислорода, представляет собой «полукресло» (отклонение атомов Ni(1) и O(2) на  $0.65(1)\text{ \AA}$  и  $0.15(1)\text{ \AA}$  соответственно). В шестикоординированном комплексе никеля **63** его молекулярная конформация дополнительно стабилизирована водородными связями с сольватными молекулами воды и этанола.

Схожее строение имеет комплекс никеля состава  $(L-H)_2M$  **65**, полученный при взаимодействии фосфорилированного енаминокетона **64** с ацетатом никеля в этаноле при кипячении с выходом 75% (Схема 18) [82].

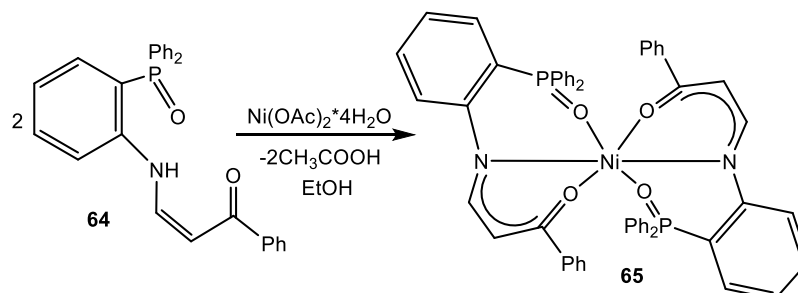


Схема 18.

Комплекс **65** устойчив к воздействию влаги и кислорода воздуха, термически устойчив до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Состав комплекса **65** подтверждается данными элементного анализа. Координация фосфорильных групп в комплексе **65** подтверждается более низкочастотным смещением

поглощения полосы колебаний связи P=O до 1164 и 1152  $\text{cm}^{-1}$  относительно исходного лиганда **64** (1197  $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК спектре.

Достаточно редкие примеры синтеза комплексов фосфиноксидов основаны на превращении других фосфорсодержащих лигандов в присутствии соли металла.

Взаимодействие 2-пиридилбис(дифенилфосфино)метана **66** с безводным  $\text{NiCl}_2$  в присутствии метанола приводит к образованию комплекса **67**, в котором лиганд **66** реорганизуется, давая дифенилосфинометилпиридин и дифенилметилфосфинит. Комплекс **67**, в свою очередь, реагирует с  $\text{O}_2$  в растворах 1,2-дихлорэтана или  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  с образованием *транс*- $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Py})_2$  (**68**) (Схема 19) [83]. Авторы отмечают, что не имеют достаточных объяснений превращения комплекса **67** в комплекс **68**, но указывают на ключевое влияние кислорода в данном процессе.

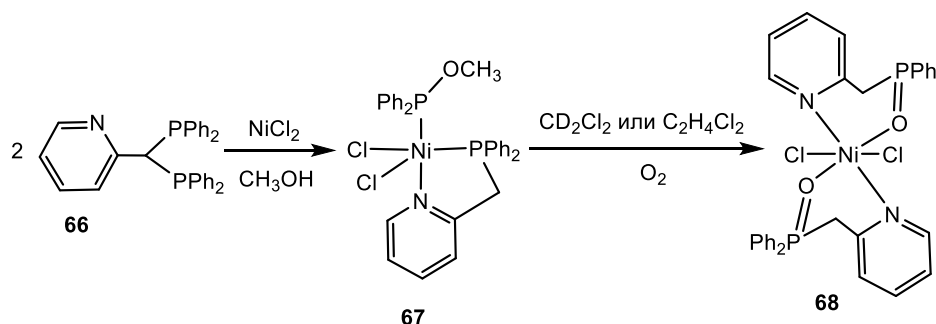


Схема 19.

По данным РСА комплекс **68** содержит два окисленных 2-(дифенилфосфинометил)пиридиновых лиганда. Металлический центр имеет искаженную октаэдрическую геометрию лигандного окружения, в экваториальной плоскости располагаются молекулы лигандов с *транс*-расположением относительно друг друга, а в аксиальной плоскости располагаются хлоролиганды. Длина связи Ni-O в комплексе **68** составляет 2.053(2) Å, длина связи Ni-N составляет 2.133(3) Å. Длина связи Ni-Cl составляет 2.4884(10) Å. Хелатный угол в шестичленном цикле комплекса **68** составляет 89.31(10)°.

### 1.1.3. Комплексы меди

В литературе достаточно хорошо представлены комплексы N,O-лигандов с фосфорильной группой как ионами меди(I), так и с ионами меди(II). Комплексы меди(I) вызывают значительный интерес благодаря люминесцентным свойствам, которые лежат в основе их применений в создании различных датчиков, зондов для биологических систем, органических светодиодных излучающих устройств (OLED) [84 - 88] или светоизлучающих электрохимических элементов (LEEC) [89 - 92]. Люминесцентные комплексы меди(I) характеризуются искаженной тетраэдрической геометрией основного состояния, так как

электронная оболочка  $d^{10}$  полностью заполнена [93]. Комплексы меди(II) с N,O-лигандами обладают потенциальными биологически активными и каталитическими свойствами.

### 1.1.3.1. Комплексы меди(I)

Фосфоресцентные гетеролептические комплексы меди(I) **71** - **76**, содержащие в качестве лигандов как фосфиноксиды, так и третичные фосфины, были получены с хорошими выходами (47-86%) по Схеме 20 [94].

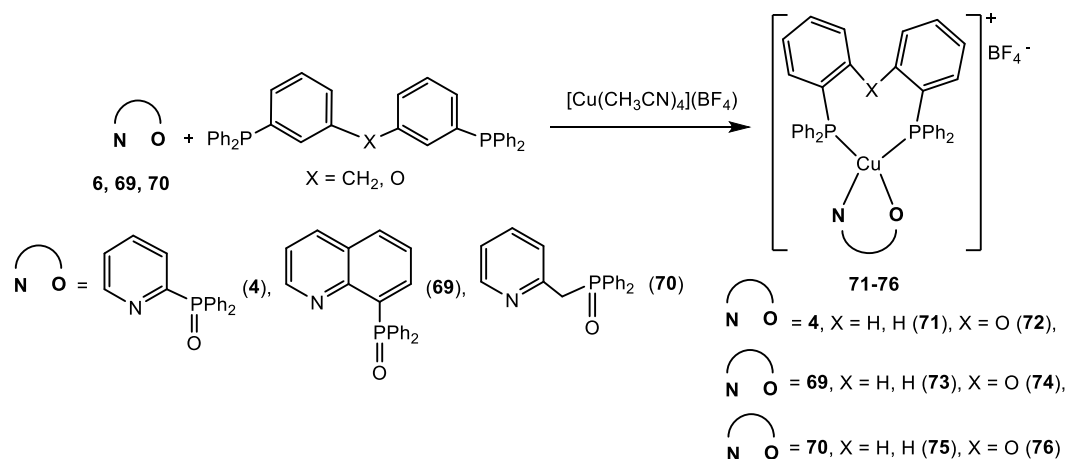
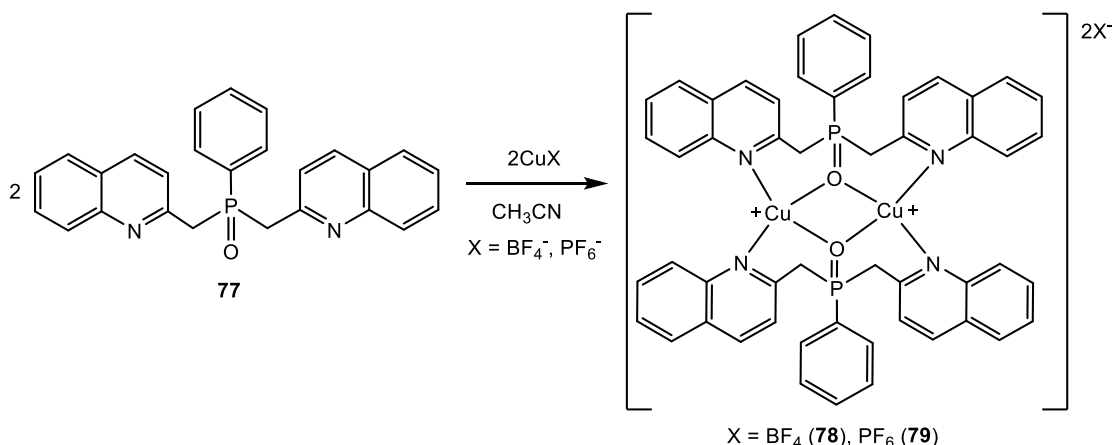


Схема 20.

В комплексах **71** - **76** в качестве фосфиноксидных лигандов выступали дифенил(2-пиридил)фосфиноксид (**4**) (комплексы **71** и **72**), дифенил(8-хинолил)фосфиноксид **69** (комплексы **73** и **74**), дифенил(2-пиридилметил)фосфиноксид **70** (комплексы **75** и **76**), а в качестве со-лигандов - трифенилфосфин или бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир. Комплексы **71** - **76** были охарактеризованы при помощи спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , а также элементного анализа. Структура комплексов была установлена при помощи РСА. На основании квантово-химических расчетов установлено, что люминесценция соединений **71** - **76** обусловлена переносом заряда с металла на лиганд (MLCT). В пленках из полиметилметакрилата (ПММА) эти комплексы проявили эффективные люминесцентные свойства с эмиссией в области 556 до 589 нм с большим временем жизни от 7.5 до 28.6 мкс. Было показано, что цвет эмиссии комплексов **71** - **76** зависит от электронных свойств N-гетероциклического фрагмента в N,O-лигандах. Гипсохромный сдвиг максимумов эмиссии наблюдался при введении электронодонорного метиленового фрагмента между фосфорильной и пиридилльной группами в комплексах **75** и **76**. При этом квантовые выходы ( $\Phi$ ) и времена жизни ( $\tau$ ) увеличивались с 0.05% (1.12 мкс) и 0.05% (1.05 мкс) для **71** и **72** до 3.70% (2.15 мкс) и 2.26% (1.71 мкс) для **75** и **76** соответственно. В рамках данной работы были созданы электролюминесцентные устройства, в которых в качестве излучателей были использованы

комплексы **71** – **76** и отмечено, что наилучшую производительность показало устройство на основе комплекса **76**. Таким образом, было продемонстрировано, что комплексы меди(I), содержащие координированные атомы кислорода, также эффективны в качестве фосфоресцирующих излучателей, как и классические гетеролептические системы  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N})(\text{P},\text{P})]^+$  с P,N-координацией гибридных лигандов.

Взаимодействие стерически загруженного бис(хинолин-2-илметил)фенилфосфиноксида **77**, содержащего три донорных центра, с  $\text{CuBF}_4$  или  $\text{CuPF}_6$  в сухом дегазированном ацетонитриле в атмосфере инертного газа в соотношении металл:лиганд = 1:1 приводило к образованию комплексов **78** и **79** с выходами 84% и 86% соответственно (Схема 21) [95, 96].



**Схема 21.**

Состав и структура комплексов **78** и **79** была установлена с помощью масс-спектрометрии, элементного анализа и ИК- и ЯМР-спектроскопии. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса **78** при комнатной температуре наблюдается один пик при 44.0 м.д., который при охлаждении до  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  симметрично расщепляется на два синглета (46.4 и 40.8 м.д.) равной интенсивности. Это указывает на динамическое поведение комплекса в растворе и наличие двух разных типов фосфора с одинаковой вероятностью при низкой температуре. Химический сдвиг в MAS ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  комплекса **78** составляет  $-329$  м.д. Это самое низкое значение химического сдвига ЯМР твердого тела, зарегистрированное для аналогичных фосфиноксидных комплексов меди(I) в литературе [66]. Окончательно структура комплексов **78** и **79** была установлена с помощью РСА. Геометрия лиганда **77** в твердом состоянии напоминает птицу, где хинолинметильные заместители являются крыльями. В комплексах **78** и **79** эти «крылья» сложены, при этом такое их расположение поддерживается  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между почти параллельными хинолиндицильными кольцами двух соседних димеров. Ионы  $\text{Cu}(\text{I})$  в комплексах **78** и **79** связаны мостиковыми фосфиноксидными лигандами. По сравнению со свободным фосфиноксидным лигандом **77** связь P=O немного удлиняется при координации с

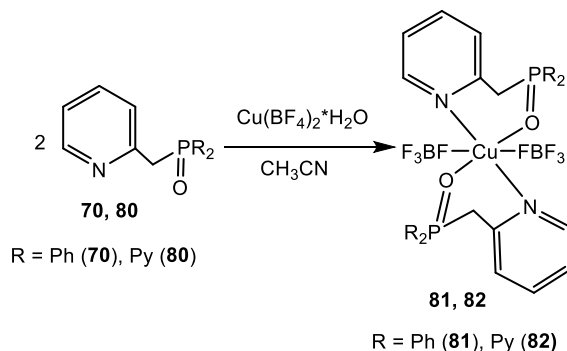
различными ионами металлов (от 1.482(2) Å в **77** до 1.499(2) Å в **78** и **79**). Ионы меди(I) в **78** и **79** имеют искаженную тетраэдрическую геометрию (аналогично комплексу никеля **61** в статье [80]) с экваториально расположенными атомами кислорода и аксиальными атомами азота лигандов. Два иона меди в **78** и **79** находятся на несвязывающем расстоянии ( $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3.607(4)$  Å в **78** и 3.533(5) Å в **79**). Связи Cu-N составляют 1.941(2)-1.946(2) Å (**78**) и 1.951(3)-1.953(3) Å (**79**), длины связей Cu-O составляют 2.305(2) Å (**78**) и 2.255(2) Å (**79**).

Комплекс меди(I) **78** проявляет обратимую окислительно-восстановительную активность в растворе. Комплекс **78** в условиях электрохимической ячейки показывает несколько пиков восстановления с соответствующими пиками реокисления при обратном сканировании.

### 1.1.3.2. Комплексы меди(II)

Наиболее распространенным методом синтеза комплексов меди(II) с N,O-лигандами, содержащими фосфорильную группу, является прямое взаимодействие лигандов с производными меди(II).

При взаимодействии 2-метилпиридилдифенилфосфиноксида **70** или фенилфосфино-бис-2-метилпиридиноксида **80** с  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при соотношении лиганд : металл = 2 : 1 были получены комплексы **81** и **82** соответственно (Схема 22) [97].



#### Схема 22.

Комплексы **81** и **82** были выделены в виде голубых кристаллов с выходами 71% и 65% соответственно. В ИК спектрах комплексов меди **81** и **82** наблюдаются полосы при 1052 и 1078  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям P=O группы. Согласно данным РСА, в комплексах **81** и **82** ионы металлов имеют искаженную октаэдрическую геометрию лигандного окружения, в экваториальной плоскости располагаются молекулы лигандов с *транс*-расположением гетероатомов одной природы относительно друг друга. В аксиальной плоскости находятся молекулы со-лигандов  $\text{F}_3\text{BF}$  (длина связи  $\text{F}\cdots\text{Cu}$  составляет 2.5207(2) Å в **81**, 2.5875(2) Å в комплексе **82**). Длины связи Cu-O и Cu-N в комплексах **81** и **82** составляют 1.9172(17) Å и 1.9170(19) Å и 2.0370(2) Å и 2.0670(2) Å соответственно. Хелатный угол в комплексах **81** и **82** составляет 88.24(8)-91.76(8)°. Несмотря на то, что лиганд **80** формально

является тридентатным лигандом, он связывается только через кислород и одну из пиридинильных функциональных групп, оставляя второй пиридинильный фрагмент свободным от координации.

Комплексы меди(II) **86** - **89** получали несколькими способами: прямой реакцией фосфорилзамещенного салицилальдиминного лиганда **62** или **83** с ацетатом меди, конденсацией 2-(дифенилфосфино)анилина **83** или 2-(дифенилфосфино)метиланилина **84** и салицилового альдегида в присутствии ацетата меди и последовательным взаимодействием ацетата меди с салициловым альдегидом и 2-(дифенилфосфино)анилином **83** или 2-(дифенилфосфино)метиланилином **84** (Схемы 23, 24).

При участии во взаимодействиях производных **83** и **62**, содержащих присоединенную непосредственно к бензольному ядру P=O группу, с ацетатом меди в качестве единственного продукта образуется только комплекс меди **86**, содержащий два тридентатно координированных лиганда (Схема 23) [98].

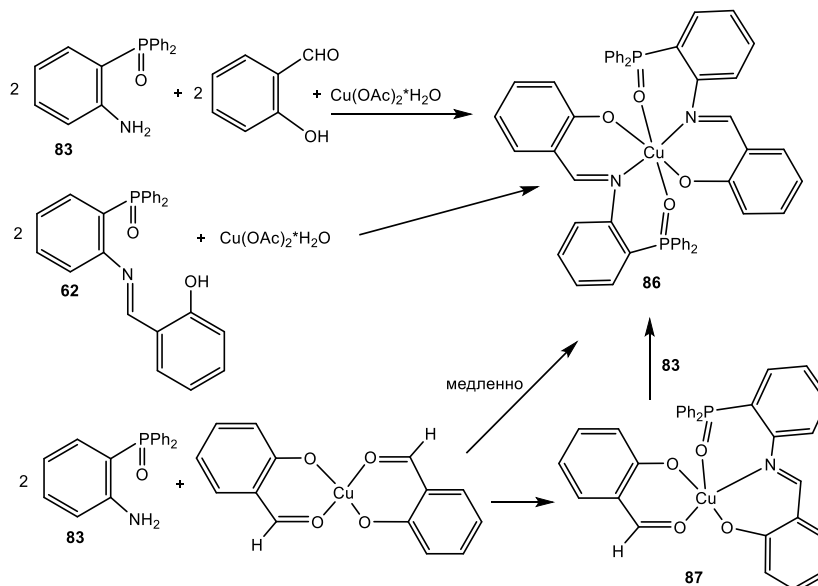
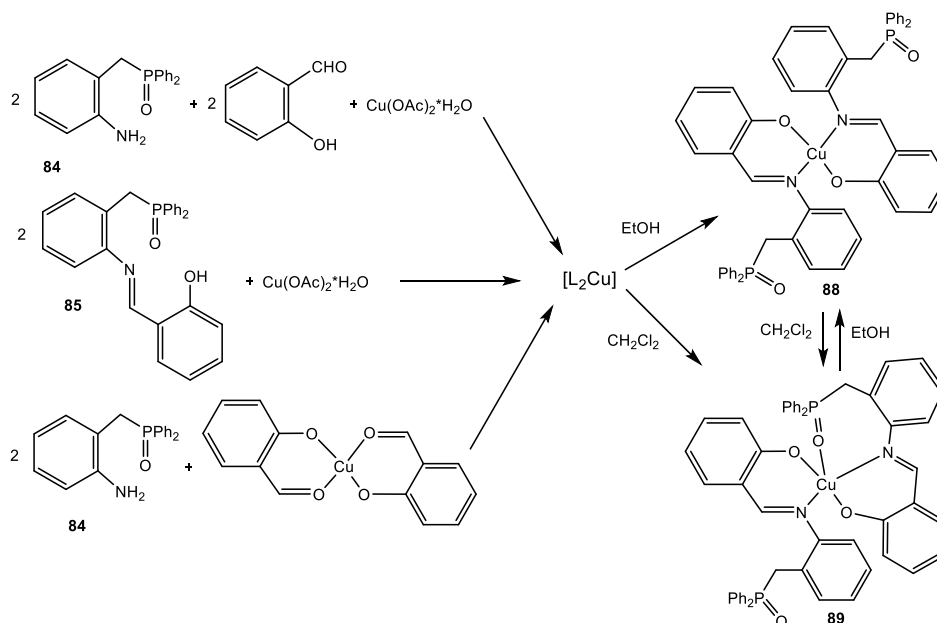


Схема 23.

Координация фенолятных групп компенсирует заряд иона меди. Обращает на себя достаточно медленная темплатная сборка лиганда **83** с комплексом меди с салициловым альдегидом, что позволило выделить в чистом виде продукт моноконденсации **87**, имеющий один иминатный и один салицилальдегидный лиганд, связанный с ионом меди  $\kappa^2\text{-O,O}$ -координацией [98].

Интересно, что при сходных реакциях лигандов **84** и **85**, содержащих мостиковую метиленовую группу между пиридинильным фрагментом и фосфорильной группой, образовывались комплексы состава  $[\text{L}_2\text{Cu}]$  **88** и **89**, строение которых отличалось от комплексов **86** и **87**, и определялось растворителем при перекристаллизации (Схема 24).





**Схема 24.**

Так, темно-зеленые кристаллы комплекса **88**, выпадающие из этанольного раствора, имеют  $\kappa^2$ -N,O-бидентатную координацию обоих лигандов без участия атомов кислорода P=O группы. В то же время зеленые игольчатые кристаллы, полученные из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Et}_2\text{O}$ , оказались пентакоординированным комплексом меди(II) **89**, в котором один из лигандов связан  $\kappa^2$ -N,O-бидентатной формой, а второй имеет тридентатную координацию. Вероятно, большая гибкость лиганда **84**, а также формирование менее выгодного семичленного хелатного цикла по сравнению с соединением **62**, способствует декоординации фосфорильного плеча. Влияние растворителя на структуру комплексов **88** и **89** авторы объясняют слабой координацией ионов Cu(II) с молекулами спирта в растворе этанола в комплексе **88** и отсутствием подходящего внешнего донора в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Et}_2\text{O}$  в **89**. Комплексы **88** и **89** легко превращаются друг в друга путем перекристаллизации из смеси  $\text{EtOH}$ - $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Состав и структура комплексов **86** - **89** были установлены комплексом физико-химических методов, включая РСА. В ИК спектрах соединений **86** - **89** наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1605-1611  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связи C=N группы, связанной с металлом. Более низкочастотный сдвиг полос поглощения валентных колебаний связи P=O в ИК спектре комплекса **86** ( $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ ) по сравнению со свободным лигандом **62** ( $1194 \text{ cm}^{-1}$ ) подтверждает координацию P=O группы к иону меди(II). В случае комплекса **89** две полосы поглощения при 1174 и 1196  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к координированной и свободной фосфорильным группам соответственно. Наконец, положение полосы поглощения связи P=O в ИК спектре комплекса **88** ( $1204 \text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует о наличии свободных фосфорильных групп.

Согласно данным РСА, координационное число меди изменяется от [4+2] в комплексе **86** до 5 в комплексах **87** и **89** и далее до 4 в комплексе **88** вслед за изменением координационного окружения с вытянутого октаэдрического в **86** до искаженно квадратно-пирамидального (**87** и **89**) на искаженное плоско-квадратное (**88**). Длины связей Cu–O зависят от природы донорной группы кислорода и составляют 1.887(4)–1.9512(10) Å и 2.3106(14)–2.4483(15) Å для фенокси- и фосфорильной групп соответственно. Длины координационных связей Cu–N изменяются в узких пределах от 1.968(4) Å до 2.022(2) Å. В комплексе **86** наблюдается удлинение P=O связей (от 1.4880(9) Å до 1.4995(14) Å) и укорочение C=O и C–C связей. Длина координированной связи P=O в **89** составляет 1.4979(17) Å, а длины свободных связей P=O в **88** и **89** колеблются от 1.4853(17) Å до 1.490(5) Å. Интересно, что два салицилальдиминового фрагмента в комплексе **88** имеют *цис*-положение, а в комплексах **86** и **89** – *транс*-положение.

Благодаря наличию альдегидной группы, комплекс **87** может вступать в реакции с другими первичными аминами, например, с 2-фенилэтиламином, приводя к несимметричному комплексу **90** (Схема 25).

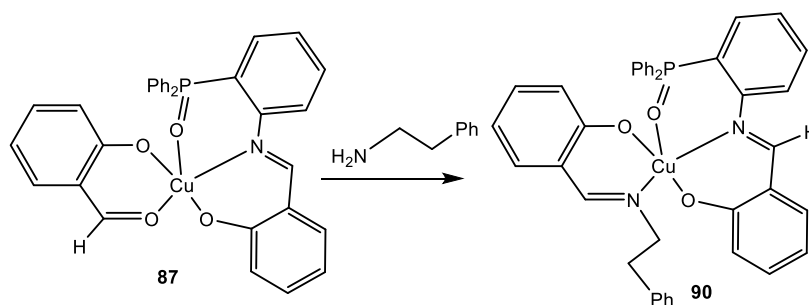
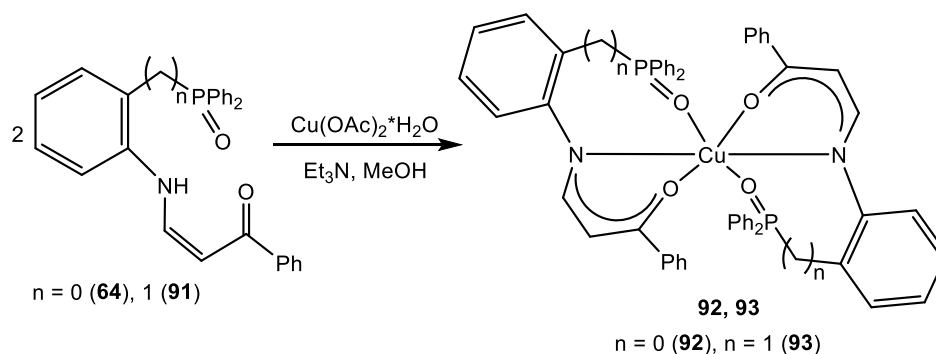


Схема 25.

Образование несимметричного бис(иминатного) комплекса **90** подтверждается данными ИК-спектроскопии ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1614 и 1627  $\text{cm}^{-1}$ ) и РСА монокристаллов.

При взаимодействии фосфорилированных енаминокетонов **64** и **91** с ацетатом меди в спиртовом растворе при кипячении были получены  $k^3$ -O,N,O комплексы **92** и **93** с выходами 88% и 95% соответственно (Схема 26) [82].

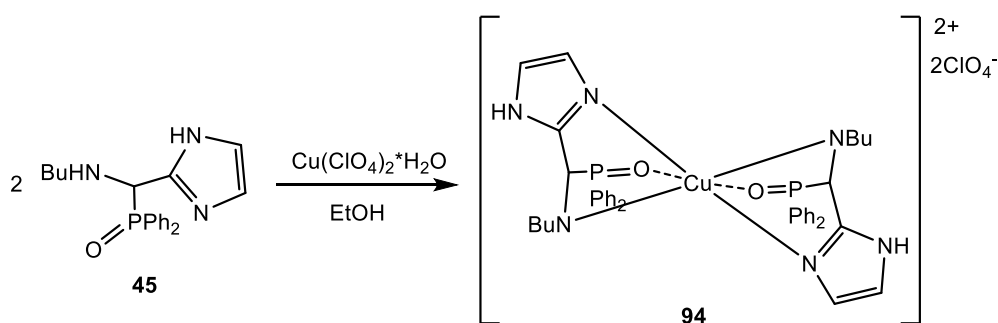


### Схема 26.

Комплексы **92** и **93** воздухо- и влагостойкие, термически устойчивы до 150 °С. Интересно отметить, что синтез комплексов Cu(II) **92** и **93** осуществляется только в присутствии триэтиламина, тогда как аналогичный комплекс никеля(II) **65** можно легко получить в отсутствие основания. Состав комплексов **92** и **93** подтверждается данными элементного анализа. Координация фосфорильных групп в комплексах **92** и **93** подтверждается более низкочастотным смещением поглощения полосы колебаний связи P=O на 10–76 см<sup>-1</sup> для фосфорилсодержащих металлоциклов в ИК спектрах.

РСА комплекса **92** подтверждает реализацию *k*<sup>3</sup>-O,N,O-координации депротонированной формы лиганда. Комплексообразование сопровождается ожидаемыми изменениями в геометрии P(O)-модифицированных енаминокетонов. Ковалентные связи во фрагменте N-CH=CH-C=O в **92** становятся попеременно короче или длиннее по сравнению с лигандом **64**, что указывает на делокализацию отрицательного заряда по депротонированному енамин-кетоновому остову. Ион меди в комплексе **92** имеет октаэдрическое окружение, образованное двумя симметрично расположенными атомами кислорода фосфорильной группы и азота в почти идеальном плоском квадрате, и дополнительно двумя атомами кислорода карбоксильной группы в апикальном положении. При этом длины связей Cu-O для атомов кислорода в экваториальном и аксиальном положениях различны и составляют 1.9490(11) Å и 2.4580(11) Å соответственно. Примечательно, что связь P=O оказалась неожиданно короче, чем в свободных лигандах **64** и **91** (1.4988(11) Å и 1.4995(10) Å соответственно).

Перхлоратный комплекс меди(II) **94** был получен добавлением раствора гидратированного перхлората меди(II) в этаноле к раствору имидазол-2-ил-метил[N-(*n*-бутил)амино]-дифенилфосфиноксида **45** в этаноле (Схема 27) [75].



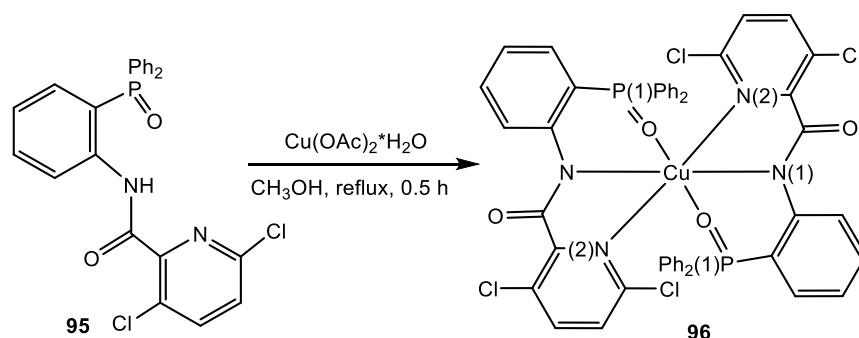
### Схема 27.

В ИК спектре комплекса **94** полоса поглощения NH группы лиганда смещается примерно на 50 см<sup>-1</sup> по сравнению со свободным лигандом (3300 см<sup>-1</sup>), что указывает на координацию аминогруппы. В свободном лиганде **45** сильная полоса поглощения при 1172 см<sup>-1</sup>,

соответствующая частотам валентных колебаний P=O, в комплексе **94** смещается незначительно, что указывает на очень слабую связь Cu-O. Сильная нерасщепленная полоса поглощения перхлорат-иона, наблюдаемая при 1100 см<sup>-1</sup>, характерна для некоординированного перхлорат-аниона. Согласно данным РСА, комплекс **94** состоит из дискретных мооядерных звеньев [CuL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и перхлорат-анионов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Лиганд координируется с ионом меди через имидазолильный атом азота и атом азота аминогруппы. Кроме того, обнаружены слабые аксиальные взаимодействия между атомом меди и кислородом фосфорильной группы (длина связи Cu-O составляет 2.483(16) Å). Поскольку в литературе имеются данные об аксиальном связывающем взаимодействии кислорода фосфорильной группы с атомом меди(II) вплоть до 3.3 Å [99, 100], Cu-O<sub>P=O</sub> взаимодействие, наблюдаемое в этой структуре, рассматривается как слабое связывающее, в то время как для аналогичных комплексов никеля (**46**) и кобальта (**47**) такого связывания не наблюдается. Таким образом, комплекс меди **94** имеет [4+2] координацию, и искаженную октаэдрическую геометрию иона меди, вытянутую вдоль в аксиальном направлении с большим расстоянием Cu-O.

Эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  при комнатной температуре для комплекса Cu(II) **94** равен 1.85  $\mu_B$  и находится в наблюдаемом диапазоне экспериментальных значений для комплексов меди(II) октаэдрической конфигурации [101]. Отрицательное значение константы Вейсса  $\theta$ , равное 0.43 К, предполагает наличие очень слабого антиферромагнитного взаимодействия между центрами меди внутри кристаллической решетки.

Схожей структурой, но с более сильным связыванием фосфорильной группой иона меди, обладает комплекс **96**, полученный взаимодействием 3,6-дихлор-N-[2-(дифенилфосфорил)фенил]пиридин-2-карбоксамид **95** с Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O в CH<sub>3</sub>OH с выходом 77% (Схема 28) [102].



**Схема 28.**

Состав комплекса **96** был установлен методом элементного анализа. Координация фосфорильных групп в комплексе **96** подтверждается сильным низкочастотным смещением валентных колебаний связи P=O в ИК спектре относительно свободного лиганда **95** ( $\Delta\nu = 30\text{--}57$

см<sup>-1</sup>). Окончательная структура комплекса **96** установлена на основании РСА, согласно которому две молекулы фосфорилированного пиколинамида координируются по тридентатно-моноанионному типу. Координационное окружение атома меди имеет вытянутую октаэдрическую геометрию. При этом длины связей Cu–N для амидного и пиридинового фрагментов в комплексе **96** составляют 1.999(2)–2.025(2) Å и 2.539(2)–2.544(2) Å соответственно. Длины связей Cu–O и P=O для каждой молекулы лиганда различны и составляют 1.995(2) Å и 2.009(2) Å (Cu–O) и 1.510(2) Å и 1.505(2) Å (P=O). Интересно, что два пиколинамидных лиганда в **96** находятся в *цис*-положении, которое, вероятно, поддерживается стэкинг-взаимодействиями между анилиновыми и пиридиновыми кольцами. Пятичленный хелатный металлоцикл принимает конформацию «конверт» с максимальным отклонением атома N(2) на 0.737 Å. Шестичленный хелатный цикл имеет конформацию «ванна» с отклонением атомов N(1) и P(1) на 0.384–0.835 Å и 0.485–0.882 Å соответственно.

Введение в реакцию комплексообразования с тетрафторборатом меди(II) полидентатного ((6,6'-((1,4-дiazепан-1,4-диил)бис(метилен))бис(пиридин-6,2-диил))бис(метилен))бисдифенилфосфиноксида **97** в MeOH приводило к образованию комплекса **98**, который был выделен в виде голубых кристаллов (Схема 29) [103].

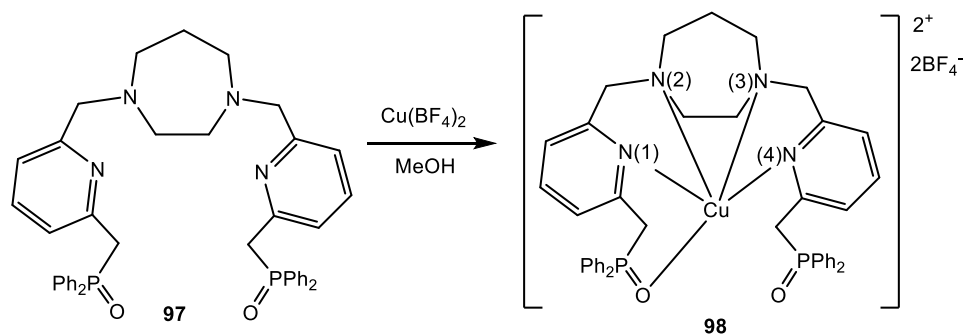


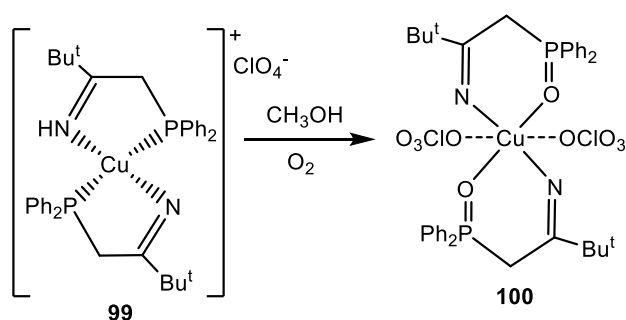
Схема 29.

По данным элементного анализа комплекс **98** имел состав [CuL](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ИК спектр комплекса **98** показывает два поглощения в области валентных колебаний фосфорильной группы (1189 и 1156 см<sup>-1</sup>). Эти значения по сравнению со значением колебания свободного лиганда **97** ( $\nu_{\text{P=O}} = 1193 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о том, что одна из двух фосфорильных групп в лиганде не взаимодействует с ионом Cu(II). Монокристаллы комплекса **98** были получены медленным упариванием раствора комплекса в MeOH. Согласно данным РСА, в катионе CuL<sup>2+</sup> потенциально гексадентатный лиганд координирован с центром Cu(II) только пятью гетероатомами: двумя атомами азота амина (N(2) и N(3)), двумя атомами азота пиридина (N(1) и N(4)) и одним из двух атомов кислорода фосфиноксида. Длина связи Cu–O составляет 2.105(4) Å и сравнима со средним расстоянием 2.078 Å (диапазон: 1.9–2.547 Å), рассчитанным на основе

93 структур комплексов меди:органофосфиноксид [104]. Второй О-донорный атом фосфиноксида является свободным, расстояние  $\text{Cu}\cdots\text{O}$  составляет 3.288(5) Å. Донорные атомы создают искаженную квадратно-пирамидальную геометрию у иона  $\text{Cu}(\text{II})$ , в которой четыре атома азота занимают положения квадратной плоскости. Длины связей  $\text{Cu-N}$  составляют: 2.004(5) Å и 1.990(6) Å ( $\text{Cu-N}_{\text{амин}}$ ) и 1.980(5) Å и 2.123(6) Å ( $\text{Cu-N}_{\text{Py}}$ ). Значительная разница в длинах связей  $\text{P=O}$ : 1.508(4) Å и 1.484(5) Å согласуется с отнесением первой длины связи к  $\text{Cu}(\text{II})$ -связанной фосфиноксидной группе, а последней - к несвязанной группе фосфиноксида. Интересно отметить, что атомы азота аминных групп в комплексе связаны с четырьмя различными заместителями и, следовательно, являются хиральными.

Как и для комплексов железа, распространенным способом получения комплексов меди(II) является окисление фосфиновых комплексов меди(I), сопровождающееся как окислением иона меди(I) до меди(II), так и окислением фосфинового лиганда в фосфиноксидный.

Окисление комплекса **99** кислородом воздуха в метаноле приводило к образованию голубых кристаллов комплекса меди(II) **100** (Схема 30) [105].



**Схема 30.**

ИК-спектроскопия подтверждает наличие хелатирующего связывания лигандами в комплексе **100**, полосы  $\nu(\text{C=N})$  наблюдаются при  $1641\text{ см}^{-1}$ , что смещено относительно свободного лиганда ( $1672\text{ см}^{-1}$ ). Согласно данным РСА, ион меди в комплексе **100** имеет искаженную октаэдрическую геометрию с короткими связями  $\text{Cu-N}$ : 1.956(2) Å и  $\text{Cu-O}$ : 1.966(1) Å, и с гораздо более длинными связями с атомами кислорода перхлоратных лигандов, находящихся в аксиальном положении ( $\text{Cu-O}_{\text{ClO}_4} = 2.527\text{ Å}$ ). Длина связи  $\text{P=O}$  в комплексе **100** составляет 1.512(1) Å. Два шестичленных гетероцикла, которые образуются при координации хелатирующих фосфиноксидных лигандов с ионом металла, принимают конформацию «кресло» и связаны друг с другом центром инверсии у иона меди.

Другим распространенным способом получения комплексов меди(II) является взаимодействие фосфиновых лигандов с производными меди(I), сопровождающееся окислением иона меди(I) до меди(II) и окислением фосфинового лиганда в фосфиноксидный.

Так, при взаимодействии лиганда **101** с  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$  в ТГФ и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии кислорода воздуха в результате образуются зеленые кристаллы комплекса **102** (Схема 31) [106].

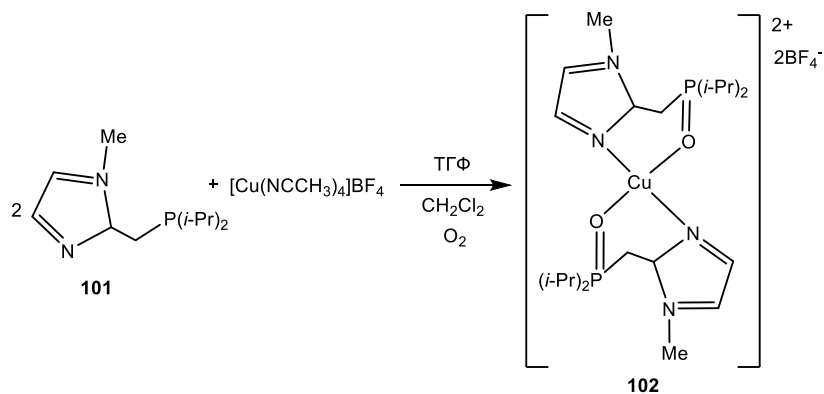


Схема 31.

В ИК спектре соединения **102** регистрируется полоса при  $1137\text{ см}^{-1}$ , соответствующая координированной фосфорильной группе. Согласно данным РСА, структура комплекса **102** аналогична комплексу **100**. Длины связей  $\text{Cu-O}$ ,  $\text{Cu-N}$  и  $\text{P=O}$  составляют  $1.964(2)\text{ \AA}$ ,  $1.980(3)\text{ \AA}$  и  $1.514(3)\text{ \AA}$  соответственно. В комплексе **102** реализуется слабое взаимодействие между одним из атомов фтора каждого тетрафтороборат-аниона и ионом  $\text{Cu(II)}$ , расстояния  $\text{Cu}\cdots\text{F}$  составляют  $2.533(3)\text{ \AA}$ .

Комплексы меди(I) на основе дифосфиновых лигандов также претерпевают окисление иона меди(I) и обеих фосфиногрупп. Так, при взаимодействии лиганда **103** с  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$  в ТГФ и смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  в присутствии кислорода воздуха образуются зеленые кристаллы комплекса **104** (Схема 32) [106].

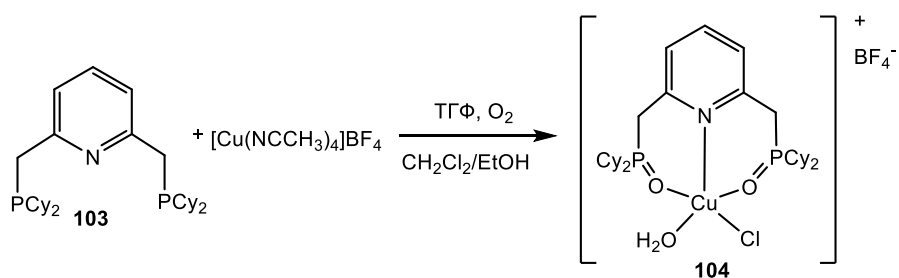


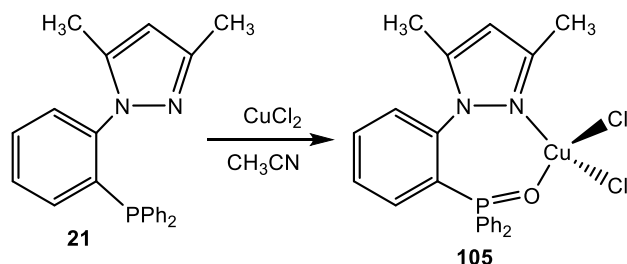
Схема 32.

Об окислении дифосфинового лиганда в комплексе **104** свидетельствует появление в ИК спектре характеристической полосы фосфорильной группы при  $1165\text{ см}^{-1}$ . Структура комплекса **104** установлена методом РСА. Комплекс **104** имеет геометрию, промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной. Ион меди(II) координирован атомами кислорода фосфорильных групп и атомом азота пиридинского фрагмента лиганда.

Координационную сферу дополняют один хлоро- и один аква-лиганд, которые, вероятно, скоординировались в процессе синтеза комплекса **103** в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ . Длина связи  $\text{P}=\text{O}$  в комплексе **104** составляет 1.518(2) Å.

Достаточно часто образование комплексов меди(II) с фосфиноксидными лигандами происходит за счет окисления фосфиновых лигандов в присутствии солей меди(II).

Так, пиразол-содержащий фосфиновый лиганд **21** реагирует в инертной атмосфере с безводным  $\text{CuCl}_2$ , давая комплекс **105**, содержащий окисленный лиганд, с выходом 41% (Схема 33) [65].



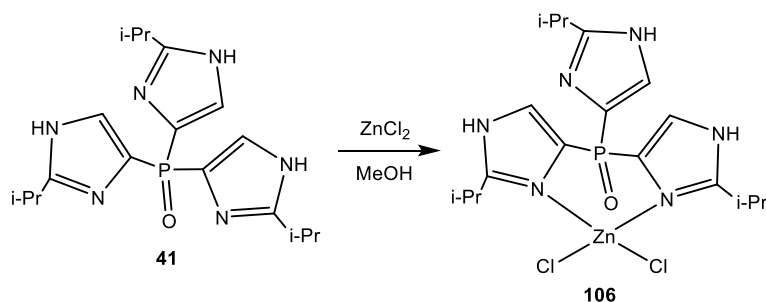
**Схема 33.**

Состав комплекса **105** был подтвержден данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК спектре комплекса наблюдается полоса поглощения фосфорильной группы при  $1132\text{ см}^{-1}$ , такая полоса поглощения характерна для изогнутой структуры  $\text{M}-\text{O}-\text{P}$ , которая отличается от комплекса с линейным расположением  $\text{M}-\text{O}-\text{P}$  [66]. Согласно данным РСА, комплекс  $\text{Cu}(\text{II})$  **105** является семичленным  $\text{N},\text{O}$ -хелатом. Угол  $\text{Cu}-\text{O}-\text{P}$  ( $122.40(11)^\circ$ ) свидетельствует о  $\text{sp}^2$ -гибридизации кислорода и сравним с валентным углом  $\text{Co}-\text{O}-\text{P}$  в аналогичном комплексе кобальта **22** ( $121.72(6)^\circ$ ). Длины связи  $\text{Cu}-\text{O}$  и  $\text{P}=\text{O}$  составляют  $1.995(18)\text{ Å}$  и  $1.506(18)\text{ Å}$  соответственно, и сходны с длинами связей в вышеописанных комплексах меди(II) **102** и **104** [106]. При повторении синтеза на открытом воздухе выход комплекса **105** улучшился до 90%.

#### 1.1.4. Комплексы цинка(II)

Прямое взаимодействие трис[2-изопропилимидазол-4(5)-ил]фосфиноксида **41** ( $4\text{-TIPO}^{\text{iPr}}$ ) с  $\text{ZnCl}_2$  в метаноле дает комплекс **106** с выходом 80% (Схема 34) [73].

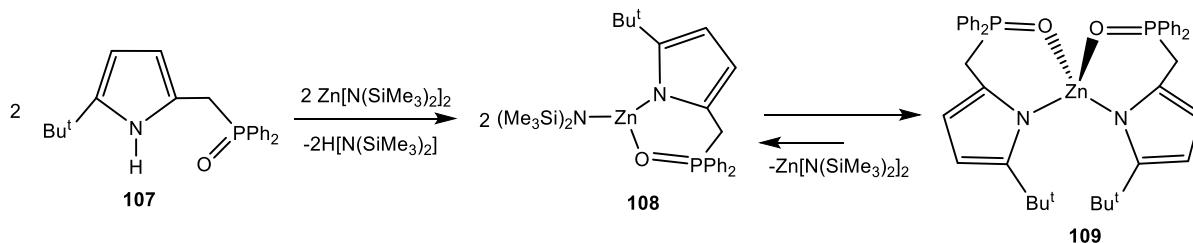




### Схема 34.

ФАВ-Масс-спектр комплекса **106** демонстрирует пик для иона  $[(4\text{-TIPO}^{i\text{Pr}})\text{ZnCl}]^+$ . При координации лиганда **41** с ионом металла сигнал ЯМР  $^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$  сдвигается в сильное поле от  $\delta_{\text{P}}$  3.0 м.д. в свободном лиганде до 0 м.д. в комплексе **106**. Температурно-зависимый ЯМР-эксперимент в  $\text{CD}_3\text{OD}$  от 323 К до 183 К показывает наличие динамических процессов, согласно которым как в растворе, так и в твердом состоянии только два из трех имидазольных колец координированы с ионом цинка в комплексе **106**. Структура комплекса **106** была определена методом РСА, согласно которому лиганды  $4\text{-TIPO}^{i\text{Pr}}$  в **106** координируются бидентатным  $\kappa^2\text{-N}$  образом, а ион цинка имеет тетраэдрическое координационное окружение. В структуре **106** хелатный цикл имеет конформацию «ванна», атом кислорода находится в аксиальном положении, а некоординированный имидазольный заместитель - в экваториальном положении. Длины связи  $\text{Zn-N}$  различны и составляют 2.043(3) Å и 2.065(4) Å, длина связи фосфорильной группы составляет 1.476(3) Å. Длины связи  $\text{Zn-Cl}$  составляют 2.2364(13) - 2.256(2) Å.

Для синтеза комплекса цинка с пиррол-замещенным фосфиноксидом, был применен подход, основанный на депротонировании пиррольного атома азота лиганда **107**, содержащего стерически объемный третбутильный заместитель бис(бис(триметилсилил)амид) цинка (Схема 35) [52].



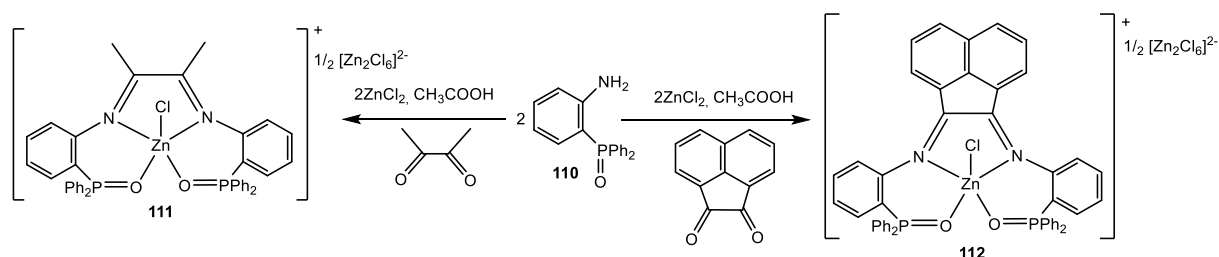
### Схема 35.

При удалении растворителя (бензола) комплекс **108** претерпевает симметризацию с образованием комплекса **109** и выделением исходного  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (Схема 35). Монокристаллы комплекса **109**, пригодные для РСА, получены из насыщенного раствора

комплекса в толуоле при  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Геометрия вокруг иона цинка представляет собой искаженный тетраэдр. Угол  $\text{N-Zn-N}$  ( $136.21(14)^{\circ}$ ) значительно больше угла  $\text{O-Zn-O}$  ( $93.72(11)^{\circ}$ ). Два лиганда располагаются в *цис*-положении и имеют различные длины связей ( $0.035\text{--}0.045\text{ \AA}$ ) с атомом цинка, что авторы объясняют различным положением фенильных и трет-бутильных групп вокруг металлического центра. Хелатный угол в комплексе **109** составляет  $99.75(12)^{\circ}$ . Комплекс **109** был исследован в качестве катализатора в полимеризации с раскрытием кольца  $\epsilon$ -капролактона и продемонстрировал низкую эффективность.

Модификация лиганда в координационной сфере металла является еще одним подходом в синтезе комплексов переходных металлов, и, в частности, в нескольких работах данный подход был применен для синтеза комплексов цинка с фосфиноксидными лигандами.

Так, взаимодействие 2-(дифенилфосфорил)анилина **110** с диацетилом или аценафтохиноном в присутствии эквимолярных количеств  $\text{ZnCl}_2$  в ледяной уксусной кислоте приводит к формированию на темплате цинка новых бис-иминных бис-фосфиноксидных лигандов (Схема 36). Комплексы **111** и **112** были выделены с выходами более 83% и 84% соответственно [107].

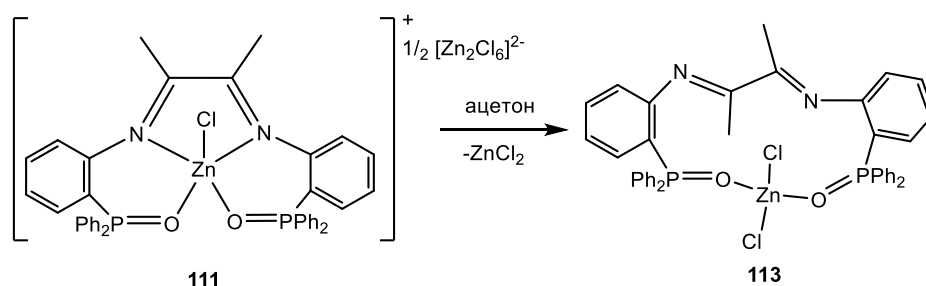


**Схема 36.**

Состав и структура соединений **110** и **112** были установлены с помощью ИК, ЯМР-спектроскопии, РСА и элементного анализа. В отличие от соединения **112**, соединение **111** демонстрирует широкие ЯМР сигналы при комнатной температуре, которые хорошо разрешаются при охлаждении образца, растворенного в  $\text{CD}_3\text{CN}$ , что свидетельствует о структурной гибкости комплекса **111**. В ИК спектрах комплексов наблюдаются полосы колебаний  $\text{C=N}$  группы при  $1660$  и  $1603\text{ см}^{-1}$  (**111**) и  $1664$  и  $1623\text{ см}^{-1}$  (**112**) в области, типичной для свободных иминов, что указывает на слабые  $\text{Zn-N}$  связи. Однако валентные колебания  $\text{P=O}$  группы обнаруживаются при  $1132\text{ см}^{-1}$  (**111**) и  $1121\text{ см}^{-1}$  (**112**), что заметно ниже, чем для свободных фосфиноксидов, что свидетельствует о координации цинка(II) с  $\text{P=O}$  группой. Согласно данным РСА, в комплексах **111** и **112** содержатся два кристаллографически различных катиона  $[\text{ZnLCl}]^+$  и один гексахлородицинкатный анион  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . Ионы цинка в  $[\text{ZnLCl}]^+$  имеют искаженную квадратно-пирамидальную геометрию с хлоролигандом, занимающим апикальное положение. Значения хелатных углов  $\text{O-Zn-N}$  в комплексах **111** и **112**

составляют  $80.8(5)^\circ$  и  $85.7(3)^\circ$ ; соответственно. Связи Zn-N являются слабыми и сильно различаются, особенно в **111** (связи Zn-N в **111** составляют  $2.248(12)$  Å и  $2.152(13)$  Å, в **112** -  $2.205(7)$  Å и  $2.165(7)$  Å), что довольно необычно для 1,4-диаза-1,3-бутадиеновых комплексов. Расстояния Zn-O в диапазоне от  $1.967$  Å до  $1.977$  Å характерны для тетраэдрически координированных комплексов типа  $ZnCl_2(OPR_3)_2$  [108].

Добавление к комплексу **111** донорных растворителей (аcetона) привело к отщеплению хлорид-аниона от противоиона  $[Zn_2Cl_6]^{2-}$  и его миграции к катиону цинка(II) с декоординацией иминных атомов азота и образованием комплекса **113** и, вероятно,  $[(\text{аcетон})_2ZnCl_2]$  (Схема 37).



**Схема 37.**

Расчеты DFT подтверждают данный механизм реакции. Комплекс **113** представляет собой 13-членный металлоцикл, в котором 1,4-диаза-1,3-бутадиеновый фрагмент находится в *транс*-ориентации. Расчеты DFT показывают, что *транс*-конфигурация  $\sim$ на  $22$  кДж моль $^{-1}$  более выгодная, чем *цис*-конфигурация.

Соединение **112** не дает аналогичного цинкового комплекса из-за стерически загруженного 1,4-диаза-1,3-бутадиенового фрагмента. Сигнал ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  в комплексе **113** ( $40.4$  м.д.) немного смещен в более сильное поле по сравнению с комплексом **111** ( $42.0$  м.д.). Кроме того, в соединении **113** происходит смещение полос колебаний группы P=O на  $12$  см $^{-1}$  по сравнению с **111**, что указывает на более сильное Zn-O взаимодействие. Длины связи Zn-Cl в комплексе **113** имеют большие значения ( $2.2295(7)$ - $2.2270(6)$  Å), чем в **111** ( $2.209(4)$  Å). Длины связи Zn-O в комплексе **113** наоборот имеют меньшие значения ( $1.9825(16)$ - $1.9650(16)$  Å), чем в **111** ( $2.028(11)$ - $2.062(10)$  Å). Различий в длинах связи P=O в обоих комплексах практически нет. Разрыв связей Zn-N позволяет 1,4-диаза-1,3-бутадиеновому звену принимать стерически предпочтительную *транс*-конфигурацию.

Необычным способом был получен комплекс **114**. Электролиз смеси 2-(дифенилфосфино)бензальдегида и 2-аминофенилдисульфида в ацетонитриле, содержащей несколько миллиграммов перхлората тетраэтиламмония, с использованием цинкового анода и платинового катода, вместо ожидаемого основания Шиффа привел к кардинальному изменению лиганда и образованию комплекса **114** (Схема 38).

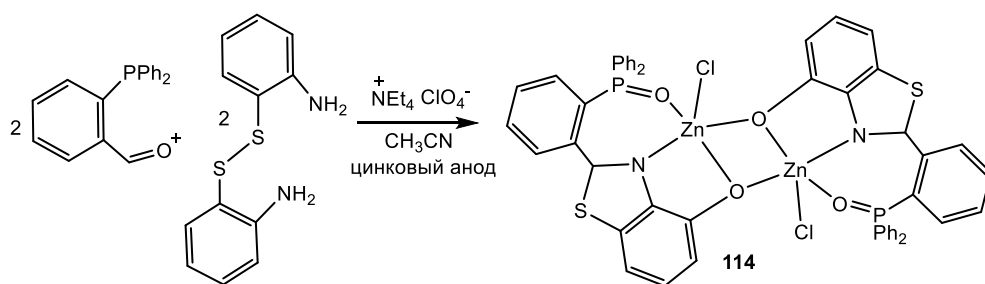


Схема 38.

В результате электролиза произошло не только окисление фосфинового лиганда до фосфиноксидного, но и разрыв связи S-S с формированием тиолятного аниона, и его последующей нуклеофильной атакой на иминный фрагмент с образованием бензотиазолинового цикла (Схема 39) [109].

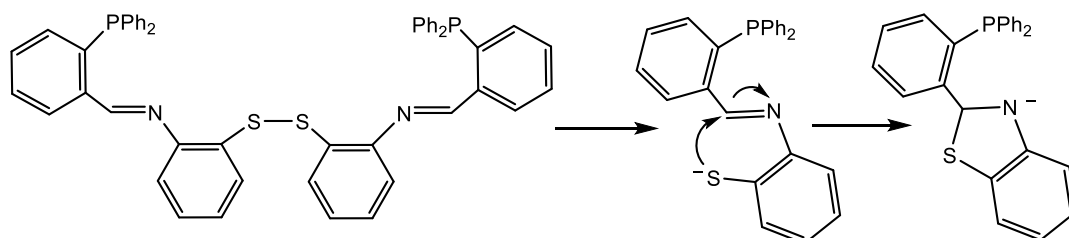


Схема 39.

Наличие гидроксильной группы в ароматическом кольце, сконденсированном с тиазолиновым кольцом, можно объяснить как результат реакции нуклеофильного замещения OH группы, полученной из воды в растворителе, на ароматический катион, образующийся в результате электрохимического окисления прекурсора тиазолина. Хлорид-анион, координирующий ион цинка, вероятно мигрировал из перхлорат-аниона, используемого в электролизе в качестве основного электролита.

Соединение **114** имеет центросимметричную биядерную структуру, в которой оба иона цинка соединены мостиком с двумя атомами кислорода фенола, по одному от каждого лиганда. Каждый ион цинка в **114** имеет тригонально-бипирамидальную геометрию ( $\tau_5 = 0.69$ ), сформированную одним атомом хлора, кислорода и азота от каждого лиганда и атомом кислорода фенола. Значение длины связи Zn-N, равное 2.293(3) Å, несколько больше, чем наблюдаемое в других пятикоординированных тригонально-бипирамидальных комплексах Zn(II), имеющих атом азота в аксиальном положении. Длина связи Zn-O для терминального атома кислорода составляет 2.011(2) Å, а для мостикового кислорода составляет 2.045(11) Å и 2.033(2) Å. Длина связи Zn-Cl составляет 2.233(1) Å.

## 1.2. Комплексы 4f-металлов (лантаноиды)

Одним из наиболее многообещающих свойств фосфиноксидов, функционализированных пиридилным фрагментом или его N-гетероциклическими аналогами, является их способность координировать редкоземельные элементы (РЗЭ), что открывает широкие перспективы для практического применения данного класса соединений. Комплексы фосфиноксидов с РЗЭ имеют хорошую растворимость и интенсивную люминесценцию [110 - 112]. Высокие значения координационных чисел ионов редкоземельных элементов подразумевают возможность использования полидентатных гибридных лигандов, что также имеет большое значение для тонкой настройки фотоэмиссионных свойств металлокомплексов. В таких комплексах перенос энергии осуществляется с граничных орбиталей лиганда на граничные орбитали металла, предположительно, через координационную связь металл-N<sub>гетероцикл</sub>. Люминесцентные свойства комплексов также могут настраиваться путем изменения природы противоиона при металлоцентре [113, 114].

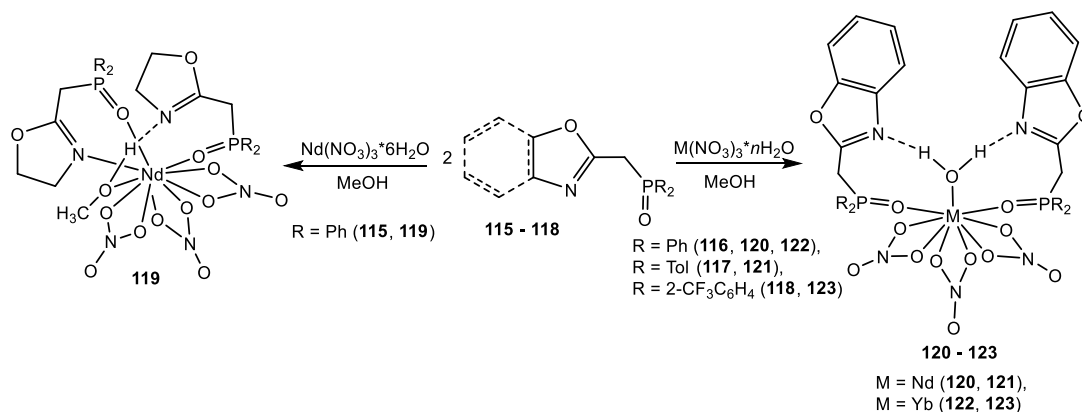
В отличие от комплексов с переходными 3d-металлами комплексы 4f-металлов VI группы с N,O-гибридными лигандами, в которых O-донором является фосфорильная группа, а N-донором является sp<sup>2</sup>-гибридизованный атом азота гетероцикла, достаточно редки. В литературе представлены лишь единичные работы с такими комплексами. Кроме того, в этих работах в случае N,O-бидентатного лиганда в комплексах может реализоваться как смешанная N,O и O-монодентатная координация лиганда, так и только O-монодентатная координация, что связано с тем, что лантаноиды являются по классификации Пирсона «жесткими» кислотами, тогда как иминные атомы азота занимают промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» донорами. В случае полидентатных лигандов способы координации донорных атомов разнообразны (O,N,O; N,N,O; N,N,O,O и пр.). В главе 2 рассматривается синтез комплексов 4f-металлов на основе N,O-лигандов общей формулы R<sup>2</sup>P(O)N<sub>sp2</sub>, где R = Ar, Alk, их структурные особенности и фотофизические свойства.

Для синтеза комплекса лантаноидов во всех случаях используется прямое взаимодействие лигандов с Ln<sup>n+</sup>.

### 1.2.1. Комплексы с моно- и бидентатной координацией P(O),N-лиганда

Наличие двух и более донорных центров в фосфиноксидном лиганде обуславливает амбидентатное поведение по отношению к ионам переходных металлов, в том числе лантаноидов. Ситуация в случае лантаноидов также осложняется тем, что за счет их большого радиуса и оксофильности, зачастую для достройки координационного полиэдра происходит координация молекул растворителей к иону металла, и в этом случае, наряду с хелатной N,O- или O-монодентатной координацией лигандов, наблюдается O-координация растворителей.

Разное координационное поведение показывают [(дифенилфосфорил)метил]-4,5-дигидрооксазол (**115**) и [(диарилфосфорил)метил]бензоксазолы (арил = фенил (**116**), толил (**117**), 2-трифторметилфенил (**118**)). При их взаимодействии с  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при соотношениях лиганд:металл = 2:1 в  $\text{MeOH}$  образуются комплексы **119** – **123** (Схема 40) [115].



#### Схема 40.

Координация фосфорильной группы комплексов **119** - **123** подтверждается смещением полос  $\text{P}=\text{O}$  в ИК спектрах относительно полос свободных лигандов. В ИК спектре комплекса **119** наблюдаются полосы координированного атома азота оксазольного фрагмента  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при  $1646 \text{ см}^{-1}$ . Элементный анализ подтверждает состав комплексов. Согласно данным РСА, в обоих типах комплексов металл связан с тремя нитрогруппами, двумя молекулами лиганда и одной молекулой растворителя (метанолом в случае **119**, водой – для **120** - **123**). В комплексе **119** реализуются два способа координации фосфиноксидных лигандов: один лиганд является N,O-хелатирующим, в то время как второй лиганд координируется монодентатно кислородом фосфорильной группы. В отличие от него, в комплексах **120** - **123** оба фосфиноксидных лиганда демонстрируют O-монодентатную координацию. Примечательно, что во всех комплексах свободные атомы азота оксазолинового фрагмента образуют водородные связи с молекулами растворителя. Длины двух связей  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}$  в каждом комплексе подобны друг другу в пределах  $0.03 \text{ \AA}$ , длины связей  $\text{Nd}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}$  больше длин связей  $\text{Yb}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}$  за счет разницы в ионных радиусах лантаноидов [116]. Связь  $\text{P}=\text{O}$  ( $1.497(1) \text{ \AA}$ ) в комплексах удлиняется по сравнению со свободным лигандом ( $1.4865(8) \text{ \AA}$ ).

При удалении растворителей из координационной сферы комплексов **119** и **120** путем кристаллизации в некоординирующих растворителях и испарении летучих веществ, образовывались комплексы **124** и **125** соответственно, в которых реализуется бис-N,O-хелатная координация лиганда (Схема 41). Остальные координационные позиции внутренней сферы заняты шестью атомами кислорода трех бидентатных нитрат-анионов.

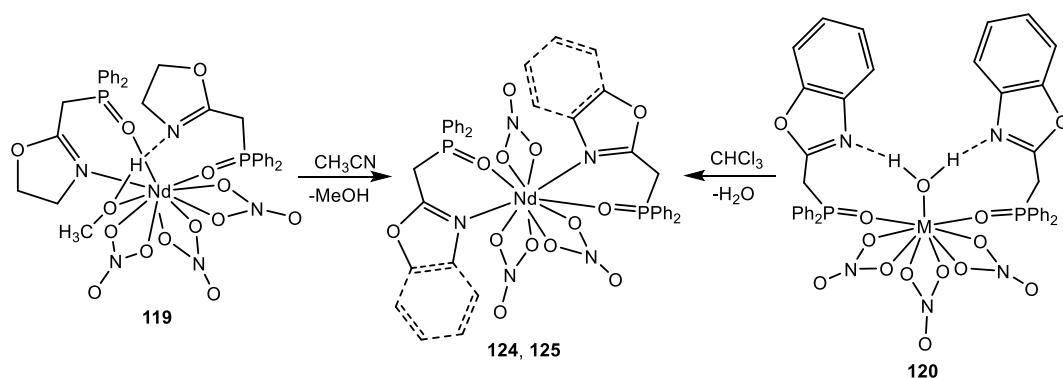


Схема 41.

2-Дифенилфосфорилпиридин **4** и его пиразильный аналог **126** в комплексообразовании с производными лантаноидов демонстрируют исключительно O-монодентатную координацию. Так, при их взаимодействии с  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ,  $\text{hfac} =$  гексафторацетилацетон, в смеси  $\text{EtOH-Et}_2\text{O}$  или  $\text{MeOH}$  независимо от стехиометрического соотношения реагентов образуются комплексы **127 - 130** (Схема 42) [117].

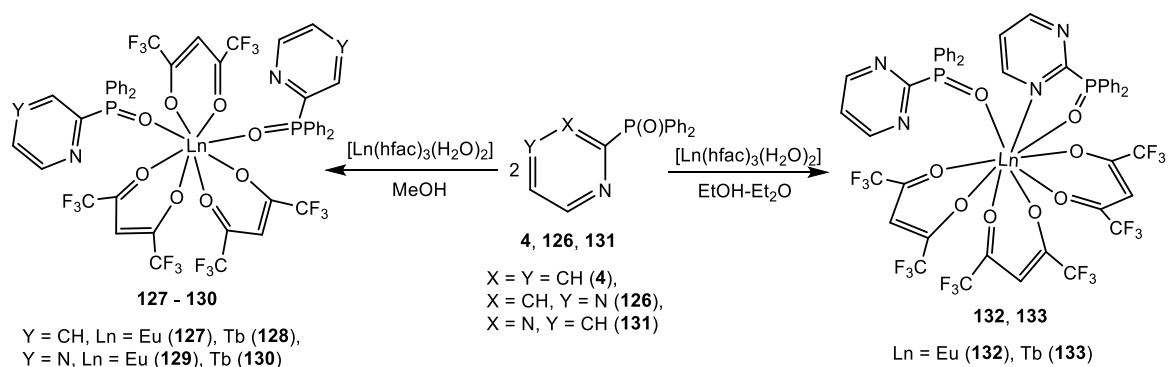


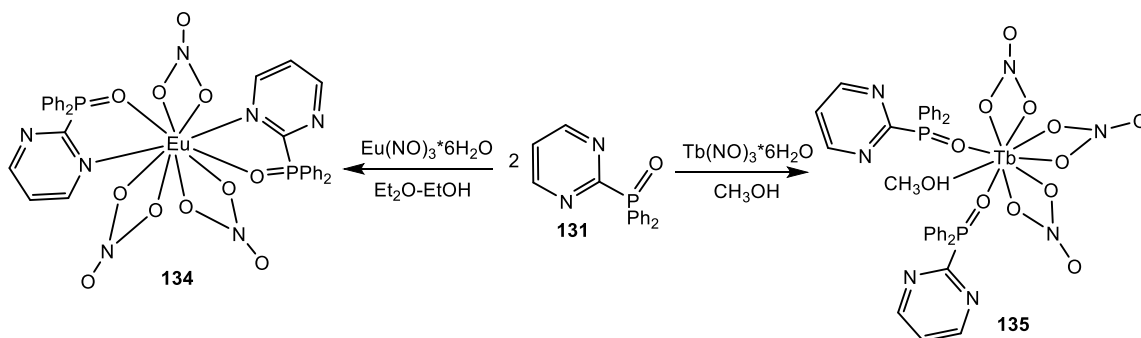
Схема 42.

В отличие от них, пиримидилсодержащий фосфиноксид **131** в тех же условиях реализует одну O-монодентатную и одну N,O-хелатную координацию ионов металлов в комплексах **132** и **133**. Структура комплексов **127, 129** и **132** подтверждена данными РСА. По данным РСА, координационная сфера европия в комплексах **127** и **129** включает два атома кислорода двух фосфиноксидных лигандов с расстояниями  $\text{Eu-O}$  2.32-2.34 Å для **127** и 2.32 Å и 2.33 Å для **129** и шесть атомов кислорода трех бидентатных гексафторацетильных лигандов. Геометрия окружения вокруг ионов  $\text{Eu(III)}$  определена как 8-координированная квадратная антипризма. В комплексе **132** ион  $\text{Eu(III)}$  девятикоординирован тремя бидентатными гексафторацетильными лигандами (длина связи  $\text{Eu-O}$  составляет 2.38-2.52 Å) и двумя дифенилфосфорилпиримидильными лигандами, один из которых связан с ионом лантаноида N,O-хелатным образом (длины связей  $\text{Eu-N}$  и  $\text{Eu-O}$  равны 2.82 Å и 2.37 Å соответственно), а другой действует как монодентатный O-донорный лиганд (длина связи  $\text{Eu-O}$  составляет 2.38 Å).

Координационный полиэдр  $\text{EuN}_1\text{O}_8$  в комплексе **132** имеет искаженную геометрию одношапочной тетрагональной антипризмы. Метод порошковой дифракции показывает, что комплексы **127** и **128**, **129** и **130**, **132** и **133** изоструктурны между собой.

Примечательно, что различные способы координации лигандов в полученных комплексах отражаются на их спектрах фотолюминесценции. Так, спектры излучения комплексов европия **127** и **129** с O-координацией лигандов очень похожи по форме и показывают практически одинаковые интенсивности переходов  $\text{Eu(III)}$  в связи со сходным ионным окружением иона  $\text{Eu(III)}$ . Спектр излучения комплекса **132** с девятикоординированным ионом  $\text{Eu(III)}$  отличается от спектров излучения **127** и **129**: интегральная интенсивность электронного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  в комплексе **132** в 1.6 раза ниже, чем у соединений **127** и **129**. Абсолютные квантовые выходы комплексов  $\text{Eu(III)}$  в твердом состоянии увеличиваются в ряду  $\text{Ph}_2\text{P(O)Py} \approx \text{Ph}_2\text{P(O)Pym} < \text{Ph}_2\text{P(O)Pur}$  (от 29% до 56%). В целом, комплексы европия **127**, **129** и **132** демонстрируют значительное улучшение эмиссионных свойств по сравнению с исходным  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3%). Времена жизни люминесценции уровня  ${}^5\text{D}_0$  лежат в диапазоне 718–831 мкс, и они больше, чем у исходного  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , что обуславливается хорошим экранированием иона  $\text{Eu(III)}$  в комплексах **127**, **129** и **132**. Собственные квантовые выходы для комплексов **127**, **129** и **132** лежат в диапазоне 68–72%. Эффективность сенсбилизации ( $\eta_{\text{sens}}$ ) увеличивается в 5–6 раз при замещении молекул воды в  $[\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  оксидами фосфина. В спектрах излучения комплексов тербия **129**, **130** и **133** наблюдаются характерные пики при 485–496, 544, 580–590, 615–624 и 647–657 нм, которые относятся к переходам  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 6-2$ ). Квантовые выходы комплексов тербия ниже квантовых выходов комплексов европия. Комплексы **127** – **130**, **132**, **133** проявляют триблюминесценцию в условиях окружающей среды, интенсивность которой обратно пропорциональна количеству контактов  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$  в кристаллических структурах.

Замена соли исходного лантанида с гексафторацетата на нитрат приводит к другому результату реакции комплексообразования с дифенилфосфорилпиримидином **131**. При взаимодействии лиганда **131** с  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) в смеси  $\text{Et}_2\text{O}-\text{EtOH}$  или  $\text{MeOH}$  при мольном соотношении  $\text{L}:\text{M} = 2:1$  образуются комплексы **134** и **135** (Схема 43) [118].





### Схема 43.

Стоит отметить, что применение избытка лиганда **131** не изменяет результат реакции. В отличие от комплекса европия(III) **132** комплекс **134** бис-N,O-хелатный, а комплекс тербия(III) **135** в отличие от комплекса тербия(III) **133**, содержит две молекулы O-монодентатно координирующего лиганда.

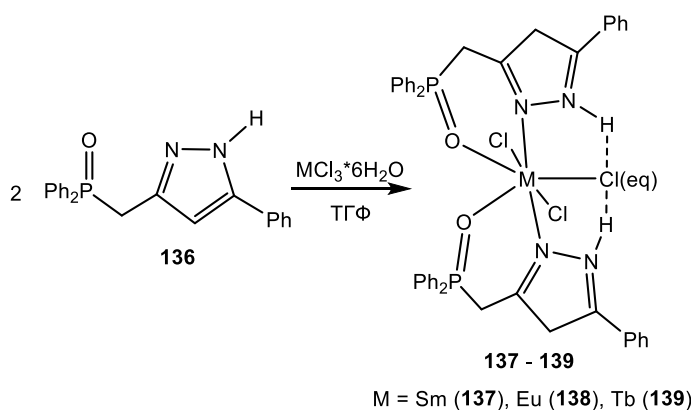
В ИК спектрах комплексов **134** и **135** присутствуют интенсивные полосы поглощения, соответствующие несимметричным валентным  $\nu_4$ ,  $\nu_1$  колебаниям  $\text{NO}_3$ -групп при  $\sim 1485 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$  соответственно и симметричным валентным колебаниям  $\nu_2(\text{NO}_3)$  при  $\sim 1031 \text{ см}^{-1}$ . Заметная разница между колебаниями  $\Delta(\nu_4 - \nu_1)$ , которая составляет  $181 \text{ см}^{-1}$  и  $190 \text{ см}^{-1}$  для комплексов **134** и **135** соответственно, указывает на бидентатно-хелатную координацию  $\text{NO}_3$ -группы в этих соединениях.

Смещение полосы валентных колебаний P=O группы на  $28 \text{ см}^{-1}$  относительно свободного лиганда свидетельствует о ее связывании с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . В ИК спектре комплекса тербия(III) **135** присутствует полоса при  $1047 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи C-O координированной молекулы MeOH. Согласно данным РСА, в комплексе **134** координационная сфера иона Eu(III) содержит два атома N и два атома кислорода из двух бидентатно-хелатирующих лигандов с длинами связи Eu-O  $2.367(1) \text{ \AA}$  и  $2.377(1) \text{ \AA}$  и Eu-N  $2.686(1) \text{ \AA}$  и  $2.815(1) \text{ \AA}$ , а также шесть атомов кислорода трех бидентатных нитратных групп. В комплексе **135** ион Tb(III) координирует девять атомов кислорода: два атома кислорода двух монодентатных лигандов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Pum}$  с расстояниями Tb-O  $2.255(5) \text{ \AA}$  и  $2.285(5) \text{ \AA}$ , один атом кислорода молекулы MeOH, и шесть атомов кислорода трех бидентатных циклических нитратных групп.

Спектр эмиссии комплекса **134** содержит хорошо разрешенные пики в области 550-725 нм, которые обусловлены переходами  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  иона Eu(III). Спектр возбуждения люминесценции комплекса **134** содержит широкую полосу  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  в диапазоне 280-400 нм наряду с узкими пиками при 361 нм ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ), 376-382 нм ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_j$ ), 395 нм ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ), 417 нм ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ ) и 465 нм ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ), которые соответствуют  $f-f$ -переходам в ионе Eu(III) [118]. Абсолютный квантовый выход комплекса **134** составляет 28%, что ниже, чем у комплекса европия **132**, в котором один лиганд координирован бис-N,O-хелатно, а второй-O-монодентатно. Спектр зеленой люминесценции иона Tb(III) в комплексе **135** имеет полосы с максимумами при 490 нм, 545 нм, 585 нм, 622 нм и 650 нм, которые соответствуют переходам  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6-2$ ) в ионе Tb(III). Спектр возбуждения люминесценции комплекса **135** имеет широкую полосу в диапазоне 280-400 нм, что соответствует возбуждению органического хромофора ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ) вместе с малоинтенсивными пиками при 369 нм и 379 нм, которые

соответствуют переходам  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$  и  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6 + {}^5D_3$  в ионе Tb(III). Время жизни комплексов **134** и **135** составляет 1.6 мс и 1.4 мс соответственно. Квантовый выход люминесценции комплекса **135** ниже, чем у **134** и составляет 14%, что обусловлено тушением люминесценции из-за высокоэнергетических колебаний OH-групп молекулы MeOH.

Взаимодействие двух эквивалентов дифенил((5-фенил-1Н-пиразол-3-ил)метил)фосфиноксида **136** с одним эквивалентом  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ТГФ приводило к образованию комплексов состава  $\text{LnL}_2\text{Cl}_3$ , где Ln = Sm (**137**), Eu (**138**) и Tb (**139**) (Схема 44) [120].



#### Схема 44.

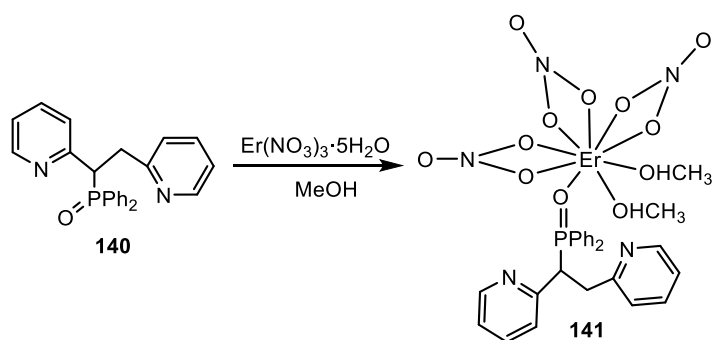
В ИК спектрах комплексов **137 - 139** наблюдаются полосы валентных колебаний P=O-группы при 1154, 1145 и 1149  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, смещенные в низкочастотную область относительно свободного лиганда **136**. Структура комплексов **137 - 139** была установлена с помощью РСА, согласно которому все комплексы имеют искаженную пентагонально-бипирамидальную геометрию, сформированную двумя хлоролигандами в апикальных положениях и N,O-координационными центрами двух лигандов **136** и третьим хлоролигандом, расположенными в экваториальной плоскости. Атомы кислорода в комплексах **137 - 139** находятся в *цис*-положении друг к другу, между атомами водорода пиразола и экваториальным хлоридным лигандом наблюдаются водородные связи, следствием чего является удлиненная связь Ln-Cl(eq) (2.7372(5) – 2.8182(7) Å). Уменьшение длин связей в координационных сферах комплексов от **137** до **139** связано с уменьшением радиусов соответствующих лантаноидных элементов в ряду  $\text{Sm}^{3+}$  (1.140 Å) >  $\text{Eu}^{3+}$  (1.120 Å) >  $\text{Tb}^{3+}$  (1.090 Å).

В спектрах люминесценции в твердом состоянии и в растворе комплекса самария **137** наблюдаются переходы  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$ ), которым соответствуют максимумы эмиссии при 702 нм, 648 нм, 603 нм и 570 нм. В спектре комплекса европия(III) **138** в твердой фазе присутствуют переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 4-0$ ) ( $\lambda_{\text{em}} = 702$  нм, 655 нм, 618 нм, 596 нм, 585 нм соответственно). Спектр комплекса тербия(III) **139** содержит следующие переходы  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ , где

$J = 0-6$  ( $\lambda_{em} = 683$  нм, 672 нм, 650 нм, 626 нм, 590 нм, 552 нм и 494 нм) в растворе и в твердом состоянии.

Из-за нестабильности комплексов в растворе квантовый выход был измерен только для комплекса тербия **139** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сравнительным методом с тирозином [121], имеющим известный квантовый выход 0.14 [122], он составлял около 1.00 (у лиганда **136** квантовый выход 0.15).

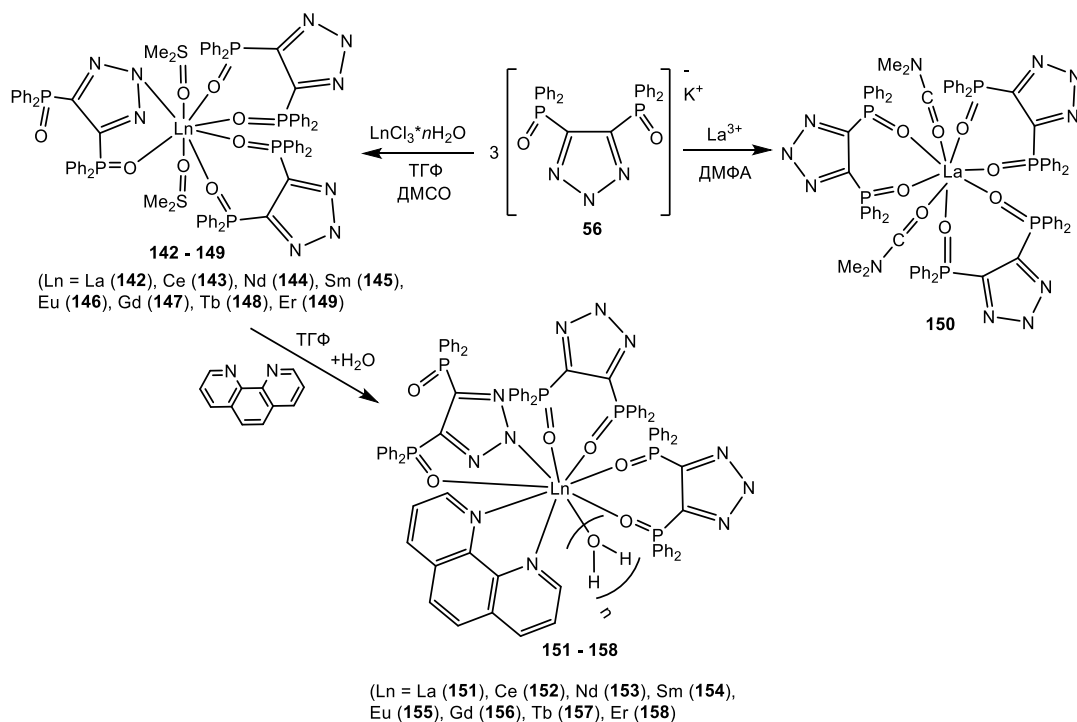
Несмотря на наличие трех координационных центров, способных одновременно связывать ион металла, 2-[1-(дифенилфосфорил)-1-(пиридин-2-ил)метил]пиридин **140** при комплексообразовании с  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{MeOH}$  образует комплекс **141**, в котором лиганд только O-монодентатно координирует ион эрбия (Схема 45) [123].



**Схема 45.**

Комплекс **141** представлял собой мелкодисперсный слабоокрашенный порошок. Элементный состав комплекса подтверждает состав комплекса  $M:L = 1:1$ . ИК спектры комплекса показали сильное поглощение в области  $1155 \text{ см}^{-1}$ , которое относится к валентному колебанию координированной  $\text{P}=\text{O}$  группы со сдвигом на  $25 \text{ см}^{-1}$  относительно свободного лиганда **140**. Согласно данным РСА, внутренняя координационная сфера иона  $\text{Er}(\text{III})$  в комплексе **141** состоит из трех бидентатных нитрат-анионов, двух молекул  $\text{MeOH}$  и одного монодентатного лиганда **140**, связанных через фосфорильный атом кислорода (длина связи  $\text{Er}-\text{O}$  составляет  $2.264(3) \text{ \AA}$ ). Два атома азота пиридиновых заместителей сильно удалены от иона  $\text{Er}(\text{III})$ , а длина координированной связи  $\text{P}=\text{O}$  увеличена до  $1.504(4) \text{ \AA}$  по сравнению с расстоянием в свободном лиганде ( $1.488(1) \text{ \AA}$  в **140**). Координация к иону  $\text{Er}^{3+}$  двух молекул  $\text{MeOH}$ , в отличие от атомов азота пиридиновых или метилпиридиновых фрагментов **140**, подтверждает слабое электронное родство  $\text{Er}^{3+}$  к пиридиновым донорам атома азота.

Реакцией калиевой соли 4,5-бис(дифенилфосфорил)-1,2,3-триазолата **56** с соответствующими  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$ ) в соотношении лиганд:металл = 3:1 в ТГФ с выходами около 80% были получены комплексы **142 - 149** (Схема 46) [124].



#### Схема 46.

Координированные молекулы ДМСО, который использовался при кристаллизации комплексов **142** – **149**, способны замещаться на 1,10-фенантролин с образованием соответствующих комплексов  $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  **151** - **158** (Схема 46). Интересно, что в другой работе, лиганд **56** также использовался для комплексообразования с  $\text{La}^{3+}$  (к сожалению, в публикации отсутствует описание методики синтеза, что осложняет анализ), в результате чего был синтезирован комплекс  $[\text{LaL}_3]$  **150**, который при перекристаллизации из ДМФА давал монокристаллы, в которых, согласно РСА, в отличие от комплекса **142** все три лиганда **56** были О,О-координированы вместе с двумя дополнительными О-связанными молекулами ДМФА [79].

Состав и структура комплексов **142** – **149**, **151** – **158** были подтверждены методами масс-спектрометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии, ТГА и элементного анализа.

Валентные колебания фосфорильной группы в ИК спектрах комплексов **142** - **149** наблюдаются в виде интенсивных полос  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1134\text{-}1155 \text{ см}^{-1}$  (у лиганда **56** при  $1201 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, около  $1185 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются плохо выраженные «плечи», которые можно отнести к некоординированной группе  $\text{P}=\text{O}$ , что указывает на несимметричный способ координации лиганда **56**. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов **142** - **149** наблюдаются два сигнала: один около 17 м.д., а другой в более слабом или сильном поле в зависимости от  $\text{Ln}^{3+}$ . Так, комплексы  $\text{CeL}_3$  (**143**) и  $\text{NdL}_3$  (**144**) демонстрируют сигналы при 50 и 104 м.д. соответственно, тогда как у комплексов  $\text{LaL}_3$  (**142**) и  $\text{SmL}_3$  (**145**) этот сигнал появляется при 26 м.д. Комплексы  $\text{EuL}_3$  (**146**) и  $\text{TbL}_3$  (**148**) демонстрируют сигнал в сильных полях -70 м.д. и -160 м.д. соответственно.

Структуры комплексов **142** - **145** и **147** определены методом РСА, согласно которому ионы металлов имеют искаженное додекаэдрическое координационное окружение с двумя O,O-бидентатными лигандами и одним O,N-хелатирующим лигандом, два атома кислорода ДМСО, который использовался при кристаллизации комплексов, замыкают координационную сферу. В длинах связей Ln-O наблюдается незначительное уменьшение длин связей Ln-X (X = O, N) при переходе от La (среднее 2.483 Å) до Gd (среднее 2.38 Å). Длины связей Ln-O и P=O находятся в интервале от 2.501(4) Å до 2.359(5) Å (Ln-O) и от 1.486(5) Å до 1.509(5) Å (P=O) соответственно. Длины связей свободных P=O групп составляют от 1.465(5) Å до 1.485(5) Å.

При возбуждении на длине волны 267 нм комплексы **146** и **155** демонстрируют интенсивные излучения, полосы которых соответствуют характерным переходам трехвалентного иона европия:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , где  $J = 1-5$  (590, 613, 654, 690, 700 нм соответственно). При возбуждении на 267 нм в соединениях **148** и **157** наблюдаются полосы испускания, приписываемые электронным переходам Tb(III):  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ , где  $J = 6-3$  (490, 548, 584, 618 нм соответственно). Наконец, при возбуждении комплекса неодима **153** при 267 нм, регистрируются характерные полосы излучения в ближней инфракрасной области, приписываемые люминесцентным переходам  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  (872 нм) и  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{11/2}$  (1073 нм).

Следует отметить, что более высокие квантовые выходы регистрировались для фенантролиновых производных. С другой стороны, времена жизни люминесценции комплексов с фенантролином меньше, чем у ряда  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Применение лиганда **159**, содержащего две дифенилфосфорильные группы, разделенные пиридилным фрагментом, и, следовательно, имеющим большой хелатный угол, при взаимодействии с нитратом празеодима(III), в отличие от предыдущего примера, привело к образованию 2D-координационного полимера **160**, выделенного медленным выпариванием дихлорметана из реакционной смеси (Схема 47) [125].

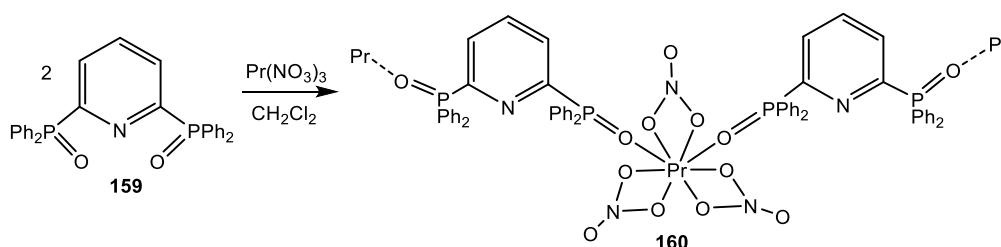


Схема 47.

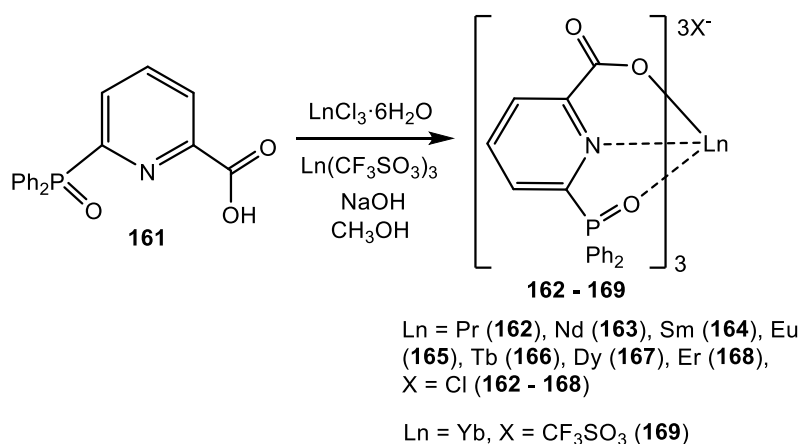
Согласно РСА, конформация лиганда в комплексе **160** не изменяется по сравнению с некоординированным лигандом. Связи P=O лежат почти в плоскости пиридинового кольца и имеют *син*-расположение. Координация фосфорильной группы практически не влияет на двойной характер связей P=O в свободных лигандах (P=O = 1.479 Å в свободном лиганде и

1.495 Å в полимере). Структуру полимера **160** можно рассматривать как совокупность квадратных плиток, в узлах которых находятся  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  - фрагменты, а каждый фосфиноксидный лиганд образует одну сторону такой плитки. Среднее расстояние  $\text{Pr}\cdots\text{Pr}$  составляет около 11.2 Å, в результате чего размер диагонали плитки составляет около 15.2x16.4 Å<sup>2</sup>. Полости внутри плиток имеют гидрофобный характер, будучи заполненными фенильными группами.

### 1.2.2. Комплексы с тридентатной координацией P(O),N-лиганда

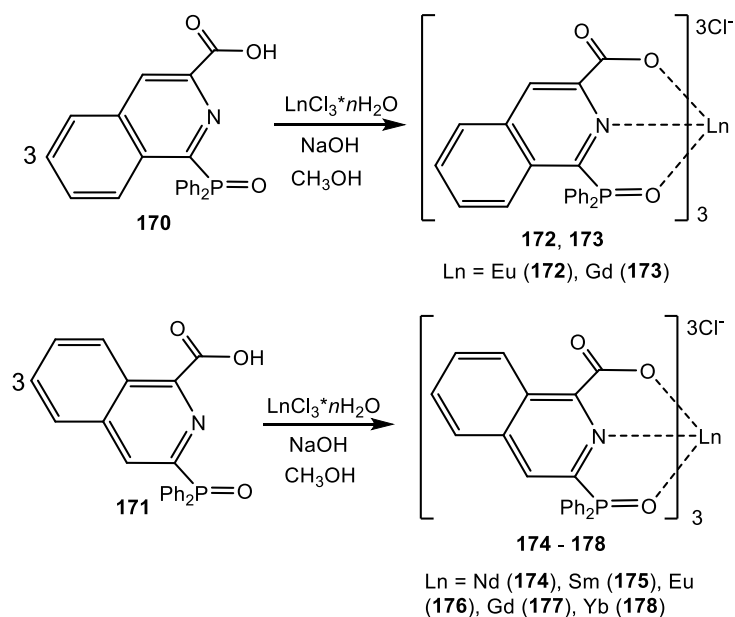
Тридентатная координация O,N,O-лигандов достаточно часто встречается в комплексах лантаноидов. Так, если вместо одной дифенилфосфорильной группы в лиганде **159** находится карбоксильная, его координационные свойства изменяются кардинально.

Взаимодействием лиганда **161** с  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  в соотношении 3:1 в метаноле было получено семейство комплексов лантаноидов  $\text{LnL}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  (**162**),  $\text{Nd}$  (**163**),  $\text{Sm}$  (**164**),  $\text{Eu}$  (**165**),  $\text{Tb}$  (**166**),  $\text{Dy}$  (**167**),  $\text{Er}$  (**168**) и  $\text{Yb}$  (**169**)) (Схема 48) [126, 127].



#### Схема 48.

Ряд комплексов **162** – **169** был позднее расширен за счет замены пиридинного гетероцикла на изохинолиновый. Соответствующие комплексы **172** - **178** были получены методом «самосборки» депротонированных лигандов **170** и **171** и  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 3:1 в метаноле (Схема 49) [128].



### Схема 49.

Комплексы **162 – 169, 172 - 178** были выделены в виде кристаллов из метанольных растворов и идентифицированы методами масс-спектрометрии ESI, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа. Согласно данным PCA, для всех полученных комплексов Ln(III) **162 – 169, 172 - 178** наблюдается сходное координационное окружение. Центральные ионы с координационным числом 9 координируются тремя O,N,O-тридентатными лигандами. Координационный полиэдр классифицируется как искаженная трехшапочная тригональная призма, в которой три карбоксильных атома кислорода и три атома фосфорильного кислорода образуют параллельные треугольные грани, а атомы азота находятся в шапочных позициях. Длины связей Ln-O<sub>P=O</sub> в ряду комплексов **162 - 169** уменьшаются от 2.4668(16) Å до 2.3443(10) Å, что связано с лантаноидным сжатием.

Для комплексов европия **165, 172 и 176** в спектре эмиссии наблюдаются пять отчетливых полос при 580, 592, 615, 650 и 692 нм, которые относятся к *f-f*-переходам  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  с  $J = 0-4$  соответственно. Спектр эмиссии комплекса тербия **166** имеет характерные пики при 489, 544, 582, 620, 647, 668 и 678 нм. Для комплекса самария **164** пики видимого излучения при 563, 599, 643, 710 и 785 нм соответствуют переходам  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2-13/2$ ), а при 532 нм – переходу на более высокий энергетический уровень  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ . Для комплекса диспрозия **167** наблюдаются четыре интенсивных пика при 480, 574, 662 и 750 нм, соответствующие  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 15/2-9/2$ ). Большие значения времени жизни 2.2 – 2.8 мс в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> для комплексов европия **165, 172 и 176** и тербия **166** соответственно, указывают на то, что запрещенные по четности *f-f*-переходы почти не гасятся окружающей средой. Время жизни комплексов самария **164** и **175**, диспрозия **167** и иттербия **178** значительно меньше (110, 110, и 80 и 48 мкс соответственно).

Комплексы **165**, **166**, **172** и **176** продемонстрировали квантовые выходы 81 - 97% в твердом состоянии соответственно, что указывает на высокую эффективность переноса энергии, в то время как квантовые выходы комплексов **175** и **178** в твердой фазе составили 3.2% и 2.0% соответственно. Для комплекса европия **165** был измерен квантовый выход в пленке полиметилметакрилата (ПММА), он составлял 82% со временем жизни 3.09 мс.

В качестве анионного координационного центра в тридентатных комплексах лантаноидов на основе N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов может выступать не только карбоксилатный атом кислорода, но и фенолятный или триазолатный. Так, на основе лигандов **179** и **180** были получены комплексы гадолиния **181** и **182** (Схема 50) [129].

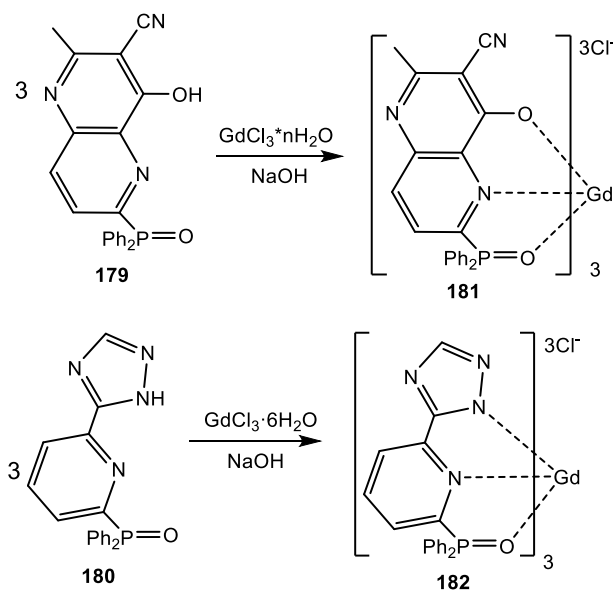


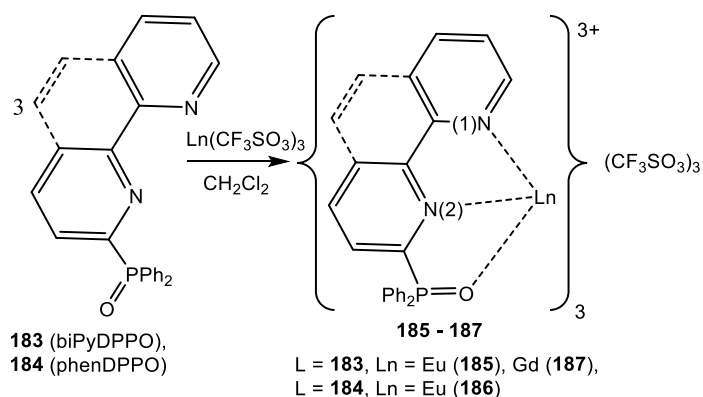
Схема 50.

Структура комплексов аналогична структуре соединений **162** – **169**, **172** - **178**, где три лиганда тридентатно координируют ион лантаноида. В твердом состоянии комплексы гадолиния **181** и **182** не излучали из-за концентрационного тушения. С целью его уменьшения комплексы гадолиния **181** и **182** были диспергированы в матрицу ПММА, и инкапсулированы для защиты от кислорода воздуха кварцевым стеклом. Для комплексов гадолиния **181** и **182** излучение флуоресценции в ПММА наблюдается при 568 нм и 464 нм, соответственно. Время жизни излучения комплексов **181** и **182** в ПММА составляет 2.11 мс и 8.58 мс соответственно, что указывает на флуоресцентный характер излучения. Абсолютный квантовый выход инкапсулированных пленок ПММА комплексов **181** и **182** составляет 20% и 54%, соответственно.

Тридентатная координация лиганда осуществляется и в случае, если лиганд нейтральный, при этом образуются катионные комплексы. Так, взаимодействием [2,2'-бипиридин]-6-ил-дифенилфосфиноксида **183** или (1,10-фенантролин-2-



ил)дифенилфосфиноксида **184** с  $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  были получены комплексы европия(III) (**185**, **186**) и гадолиния(III) (**187**) с высокими выходами  $\sim 85\%$  (Схема 51) [130].

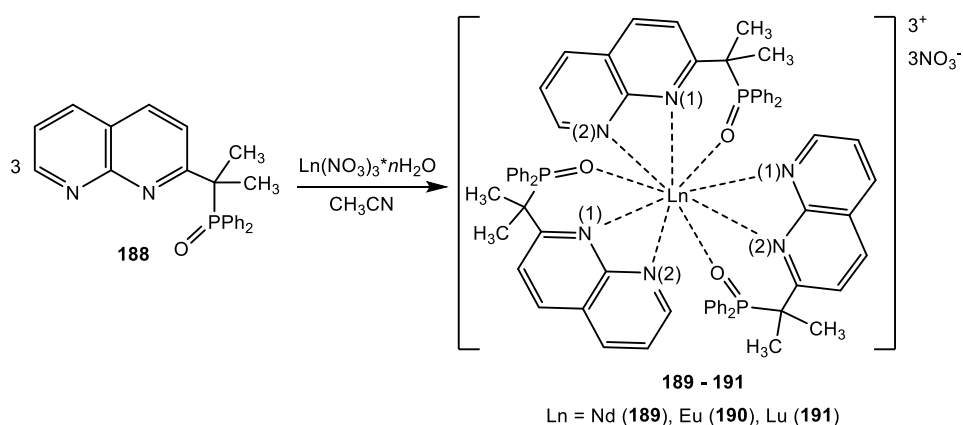


### Схема 51.

Состав комплексов **185 - 187** подтвержден данными масс-спектрометрии и элементного анализа. В масс-спектрах ESI комплексов **185 - 187** наблюдаются пики при  $m/z$  1519.2 (**185**, **186**) и 1524.3 (**187**), соответствующие составу  $[\text{M}-\text{OTf}]^+$ . Согласно данным PCA, ион европия в комплексах **185** и **186** имеет координационное число 9, полиэдр вокруг иона металла классифицируется как тригональная призма с тремя вершинами. Молекул растворителя в первой координационной сфере не наблюдается, что может существенно улучшить люминесцентные свойства комплексов за счет исключения тушения люминесценции от колебаний гидроксильных групп. Длины связей Eu-O в комплексе **185** составляет 2.353 Å и 2.332 Å, длины связи Eu-N различны: длины связей Eu-N(1) составляют 2.651 - 2.656 Å, а длины связей Eu-N(2) составляют 2.602-2.616 Å.

Комплексы европия **185** и **186** показывают сильное красное, а комплекс гадолиния **187** - сине-голубое свечение в порошке и пленке полиметилметакрилата под УФ-облучением. Узкие полосы при 580, 592, 614, 650, 692 и 812 нм представляют собой излучение иона Eu(III), возникающее при переходах  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-5$ ). Для комплекса гадолиния **187** излучение фосфоресценции в ПММА наблюдается при 465 и 464 нм, а время жизни комплекса **187** в ПММА составляет 4.41 мс с квантовым выходом 22%. Для комплексов европия **185** и **186** в растворе, твердой фазе и пленках ПММА были получены сходные спектры излучения, что указывает на координационную стабильность комплексов разбавленном растворе или пленке ПММА. Квантовый выход комплекса **186** в порошке и ПММА составил 91%, в растворе - 76%.

2-[2-(Дифенилфосфорил)проп-2-ил]-1,8-нафтиридин **188** также реагирует с  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Nd, Eu, Lu) в ацетонитриле с образованием комплексов **189 - 191** с выходами 20-40% (Схема 52) [131 - 133].



### Схема 52.

Состав и структура комплексов **189 - 191** были установлены с помощью элементного анализа, ИК и КР спектров и масс-спектрометрии. В ИК спектрах комплексов **189 - 191** наблюдаются широкие интенсивные полосы при  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{ см}^{-1}$ , соответствующие некоординированным группам  $\text{NO}_3$ , а полосы поглощения  $\text{P}=\text{O}$  смещены в область низких частот до  $\sim 1130\text{ см}^{-1}$  (относительно  $1177\text{ см}^{-1}$  в лиганде **188**). Практически во всех спектрах ESI-MS наблюдается один доминирующий пик, соответствующий иону  $[\text{LnL}_3]^{3+}$ .

После растворения комплекса **191** в нитрометане- $d_3$  при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  при стоянии закрытой ампулы при температуре окружающей среды в течение примерно одного месяца на стенках над уровнем раствора в следовых количествах появлялись прозрачные монокристаллы, которые по данным PCA, содержали катион  $[\text{LuL}_3]^{3+}$ , анионный комплекс  $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , нейтральный комплекс  $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , нитрат-анионы, молекулы кристаллизационной воды и нитрометана.

Согласно данным PCA, в катионах  $[\text{LnL}_3]^{3+}$  соединений **189 - 191** координационный полиэдр иона лантанида образован тремя атомами кислорода фосфорильных групп и шестью атомами азота нафтиридилных-фрагментов, так что координационное число иона лантанида равно девяти. Длины координационных связей уменьшаются с увеличением атомного номера лантаноидов. Среднее расстояние  $\text{Ln}-\text{N}$  в структурах комплексов Nd(III), Eu(III) и Lu(III) (**189 - 191**) равно  $2.64(3)\text{ \AA}$ ,  $2.63(2)\text{ \AA}$  и  $2.54(1)\text{ \AA}$  соответственно. В катионе  $[\text{NdL}_3]^{3+}$  длина связи  $\text{Nd}-\text{N}(1)$  больше, чем у  $\text{Nd}-\text{N}(2)$ , что указывает на асимметричную координацию нафтиридилного-фрагмента. Различие между длинами двух связей  $\text{Ln}-\text{N}$  исчезает при переходе от комплексов неодима к комплексам европия и лютеция. Особенностью всех полученных структур является то, что три пары фенильных колец во всех молекулах лиганда в данных комплексах участвуют во внутрикомплексном межлигандном  $\pi$ -стэкинг-взаимодействии. Эти взаимодействия дополнительно скрепляют молекулы лиганда в координационной сфере катиона, повышая устойчивость трис-лигандного комплекса. Наиболее выраженное стэкинг-взаимодействие

наблюдается в комплексах лютеция (межплоскостные расстояния 3.45 Å и 3.50 Å). Нековалентные взаимодействия в структурах комплексов  $[LnL_3]^{3+}$  являются первым примером тройного внутрикмплексного  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия трех соседних молекул лиганда в координационной сфере моноядерного комплекса. Полученные значения энергии  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия в комплексе **191** (1.9–3.3 ккал/моль) близки к таковому для типичных ароматических  $\pi$ -стэкингов - около 3 ккал/моль [134, 135].

Фенантролиновый лиганд **192** с бутилфенильным заместителем при атоме фосфора был введен в реакцию с нитратом европия(III) в соотношении 1:1. Структура комплекса европия **193** была определена с помощью РСА (Схема 53) [11].

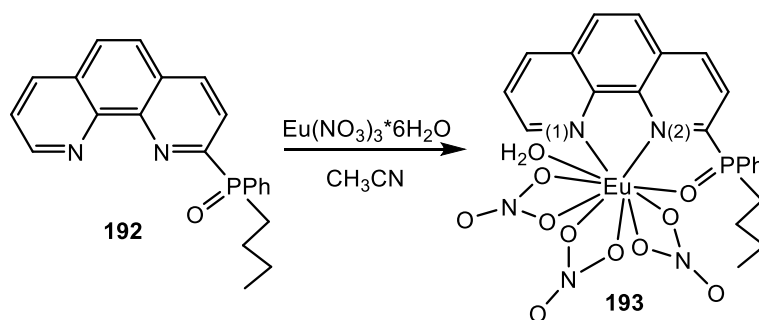


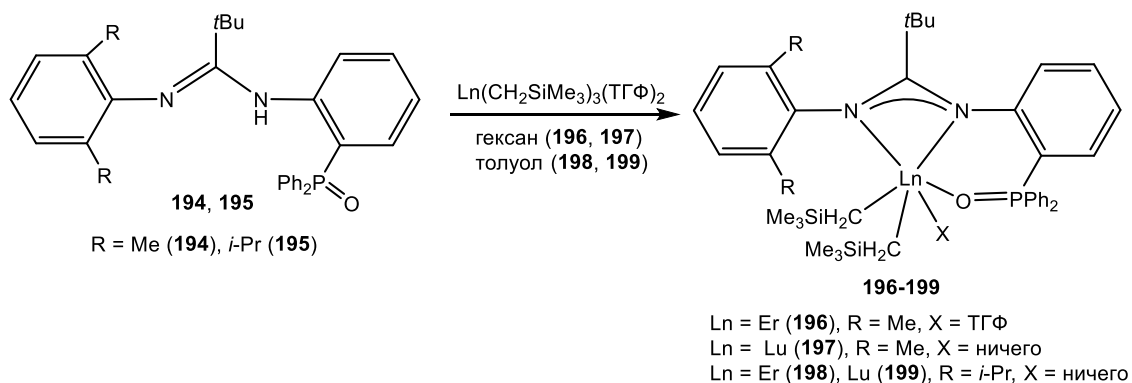
Схема 53.

В отличие от предыдущих комплексов, в комплексе **193** центральный ион Eu(III) связан только с одной молекулой лиганда **192** через два атома азота фенантролинового кольца и с одним атомом кислорода фрагмента P=O в сочетании с тремя бидентатными нитратогруппами и одной дополнительной молекулой воды. Таким образом координационное число европия достигает 10. Длины связи Eu-N различны и составляют 2.631(3) Å (Eu-N(1)) и 2.680(3) Å (Eu-N(2)), длина связи Eu-O<sub>P=O</sub> составляет 2.365(3) Å, хелатный угол N(1)-Eu-N(2) составляет 61.8°, а угол N(2)-Eu-O<sub>P=O</sub> - 66.4°. Примечательно, что копланарность центрального Eu(III) вместе со связанными атомами азота и кислорода лиганда **192** может уменьшать напряжение в валентных углах и таким образом стабилизировать комплекс.

Большой цикл работ посвящен синтезу комплексов редкоземельных металлов на основе N,N,O-амидинатных лигандов, содержащих фосфорильную группу, которые являются перспективными катализаторами полимеризации циклических эфиров с раскрытием цикла [136]. Эти лиганды оказались достаточно универсальными, способными образовывать комплексы практически со всеми металлами периодической таблицы [137].

Серия работ посвящена каталитической активности комплексов лантаноидов, где в качестве лигандов были выбраны тридентатные амидинатные лиганды 2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(*t*Bu)=N(2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) **194** и **195**, где R = Me (**194**), *i*Pr (**195**). При взаимодействии лигандов **194** и **195** с Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (Ln = Er, Lu) в толуоле с высокими

выходами были получены бис-алкильные комплексы эрбия и лютеция **196** – **199** (Схема 54) [138, 139].

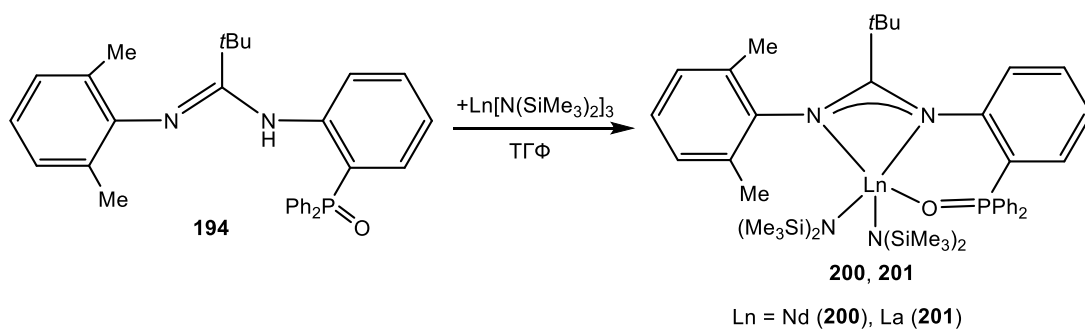


#### Схема 54.

В спектрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплексов лютеция **197** и **199** наблюдается синглет при 41.0 м.д. и 42.8 м.д. соответственно. Термическую стабильность комплексов **197** и **199** оценивали в растворах  $\text{C}_6\text{D}_6$  методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Оказалось, что метилзамещенный комплекс **197** значительно более стабилен (1155 ч) по сравнению с изопропильным аналогом **199** (390 ч) [139].

Молекулярная структура комплексов **196** - **199** установлена методом РСА, согласно которому в комплексах **196** - **199** ион лантанида координирован двумя атомами азота и одним атомом кислорода тридентатного амидинатного лиганда и двумя алкильными группами. Комплекс эрбия **196** с большим размером иона (ср. радиусы ионов  $\text{Er}^{3+}$ : 0.89,  $\text{Lu}^{3+}$ : 0.861 Å) содержит в координационной сфере металла молекулу ТГФ. Таким образом, ион  $\text{Lu}^{3+}$  в комплексе **197** является пятикоординированным, а ион  $\text{Er}^{3+}$  в комплексе **196** - шестикоординированным. Комплексы **198** и **199** вне зависимости от радиуса иона лантаноида являются пятикоординированными из-за более стерически загруженного сложного амидинатного лиганда **195** с 2,6-диизопроилфенильным заместителем. Связи Er-N и Er-OP=O в комплексе **196** немного длиннее, чем соответствующие связи в **198** за счет координации молекулы ТГФ в комплексе **196**. Длины связи Lu-N в комплексах **197** и **199** составляют 2.376(1) Å и 2.327(2) Å (для **197**) и 2.388(2) Å и 2.375(2) Å (для **199**), небольшие различия в длинах связей комплексов обуславливаются различным стерическим объемом лигандов **194** и **195**.

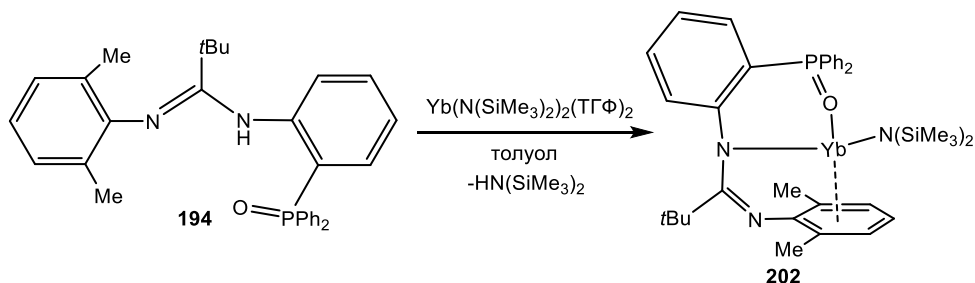
Взаимодействие лиганда **194** с эквимольными количествами  $\text{Ln}[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$  (Ln = Nd, La) в ТГФ приводит к образованию комплексов **200** и **201** с хорошими выходами (Схема 55) [140].



### Схема 55.

Методом РСА было установлено, что в комплексах **200** и **201** координационное число лантанида равно пяти за счет связывания с двумя атомами азота и одним атомом кислорода лиганда и атомами азота двух триметилсилиламиногрупп. В отличие от комплекса **196**, координационная сфера комплексов **200** и **201** не содержит координированных молекул ТГФ. Длины связей Ln-N<sub>амидин</sub> в комплексах **200** и **201** составляют 2.335(2) Å и 2.385(2) Å (**200**) и 2.389(3) Å и 2.447(2) Å (**201**). Длины координационных связей между металлоцентром и атомом кислорода группы Ph<sub>2</sub>P=O составляют 2.367(1) Å (**200**), 2.418(2) Å (**201**).

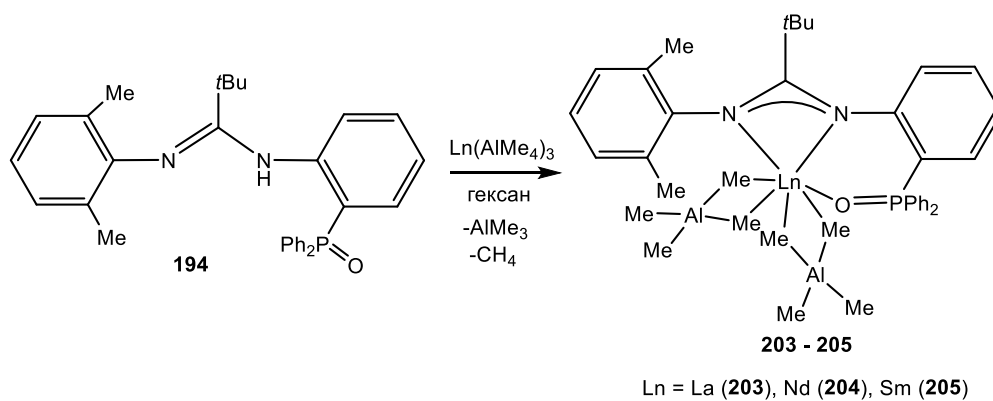
При использовании в аналогичной реакции с лигандом **194** бис(триметилсилиламида)иттербия в толуоле образуется комплекс **202** с выходом 88% (Схема 56) [141].



### Схема 56.

Особенностью комплекса **202** является η<sup>6</sup>-ареновая координация арильного заместителя к ионам Yb(II). По данным РСА в комплексе **202** амидинатный лиганд является тридентатным и координирован с ионом Yb(II) κ<sup>1</sup>-N, κ<sup>2</sup>-N,O, η<sup>6</sup>-ареновой координацией. Хелатный угол N-Yb-O в **202** равен 78.03(5)°. Длина связи Yb-O имеет большое значение: 2.2799(11) Å. Комплекс **202** не содержит координированной молекулы ТГФ, что обусловлено высокой степенью стерического насыщения координационной сферы Yb(II).

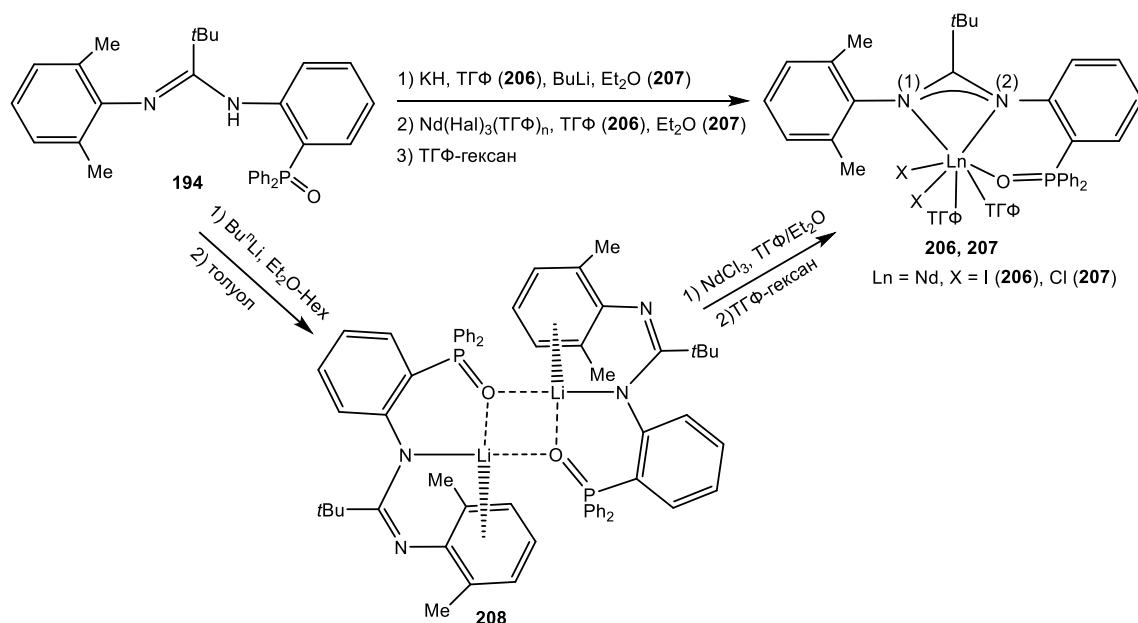
Реакции лиганда **194** с эквимольным количеством Ln[(AlMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Ln = La, Nd, Sm) протекают с выделением AlMe<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> и дают бис(тетраметилалюминатные) комплексы **203** - **205** с выходами 82%, 71%, 54% соответственно (Схема 57) [142].



### Схема 57.

Согласно данным РСА, в комплексах **203 - 205** ионы лантаноидов имеют сходное координационное окружение, состоящее из двух атомов азота и одного атома кислорода амидинатного лиганда и двух атомов углерода групп  $\kappa^2$ -[AlMe<sub>4</sub>]. Таким образом, формальное координационное число металлоцентров в комплексах **203 - 205** равно 7. Во всех комплексах одна длина связи Ln-N несколько короче другой, скорее всего, из-за координации групп P=O к ионам лантанидов: 2.509(2) и 2.547(2) Å (**203**); 2.450(3) и 2.486(3) Å (**204**); 2.433(2) и 2.475(2) Å (**205**). За счет большего координационного числа длины связи La-N и Nd-N в комплексах **203** и **204** несколько больше по сравнению с комплексами **200** и **201**, в котором ион лантаноида имеет координационное число 5. Длина связи Ln-O<sub>P=O</sub> не зависит от координационного числа иона металла и составляет 2.34 - 2.42 Å, увеличиваясь в ряду Sm-Nd-La.

Галогенидные комплексы неодима **206** и **207** с амидинатным лигандом **194** были синтезированы обменными реакциями амидината лития или калия с безводными галогенидами неодима NdHal<sub>3</sub>(THF)<sub>n</sub> (Hal = I, n = 3,5; Cl, n = 0) в эфире или ТГФ с выходами 35% и 40% соответственно (Схема 58). Интересно отметить, что при синтезе дихлоридного комплекса **207** в смеси диэтиловый эфир:гексан был выделен промежуточный продукт в виде желтых кристаллов, который оказался комплексом лития **208** (Схема 58) [143].



### Схема 58.

В спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  и  $^{31}\text{P}$  комплекса **208** наблюдается единственный сигнал при 2.4 м.д. и 35.5 м.д. соответственно. Смещение сигнала комплекса **208** в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в сильные поля относительно сигнала свободного лиганда составило 1 м.д. ИК спектры комплексов **206** и **207** свидетельствуют о наличии депротонированного амидинатного фрагмента и координированных молекул ТГФ.

Молекулярная и кристаллическая структура комплексов **206** - **208** определена методом РСА. В комплексе **208** каждый атом лития координирован одним атомом азота амидинатного лиганда (длина связи Li-N составляет 2.023(4) - 2.027(4) Å), двумя  $\mu^2$ -мостиковыми атомами кислорода дифенилфосфорильных групп (Li-O: 1.907(4) - 1.975(4) Å) и  $\eta^6$ -диметилфенильным фрагментом (Li - Ar<sub>центр</sub>: 2.995(4)-3.065(4) Å), как это наблюдалось в случае комплекса иттербия **202**.

В комплексах **206** и **207** ион  $\text{Nd}^{3+}$  координирован тремя донорными центрами амидинатного лиганда, двумя галогенолигандами (I в **206** и Cl в **207**) и двумя атомами кислорода координированных молекул ТГФ. Следовательно, формальное координационное число иона неодима в комплексах **206** и **207** равно семи. Координационное окружение иона неодима в комплексах **206** и **207** можно описать как искаженную пентагональную бипирамиду, вершины которой заняты атомами галогенов. Длины связей Nd-N в комплексах **206** и **207** несколько отличаются друг от друга (Nd-N(1): 2.545(2) Å (**206**) и 2.525(3) Å (**207**), Nd-N(2): 2.450(2) Å (**206**) и 2.486(2) Å (**207**)), что, по-видимому, связано с координацией группы  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  с ионом  $\text{Nd}^{3+}$ . Длины связей Nd-O<sub>P=O</sub> в комплексах **206** и **207** составляют 2.344(2) Å (**206**) и 2.381(2) Å (**207**).

Реакцией лиганда **194** с производными неодима в мольном соотношении лиганд:металл = 2:1 были получены бис-лигандные комплексы **209** и **210** с высокими выходами (Схема 59) [144]. Аллильный комплекс **210** также может быть синтезирован взаимодействием хлоробис(амидинатного) комплекса **209** с аллилмагниибромидом (Схема 59) [145].

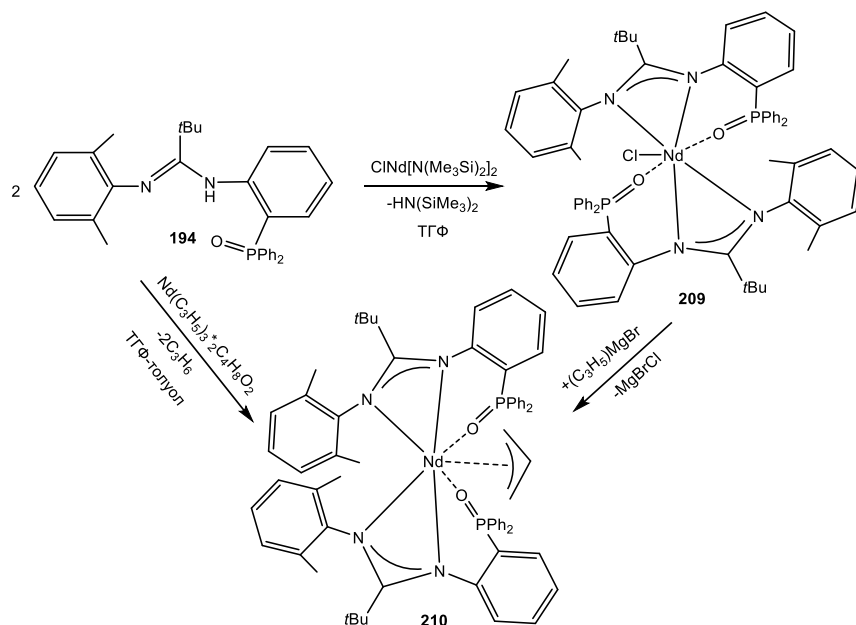


Схема 59.

По данным РСА, в комплексах **209** и **210** ион неодима имеет координационное число 7 и 9, соответственно, и катион  $\text{Nd}^{3+}$  координирован тремя донорными атомами двух амидинатных лигандов и одним атомом хлора в комплексе **209**, а в случае комплекса **210** координационное число 9 достраивается за счет координации с  $\eta^3$ -аллильной группой. Два амидинатных лиганда координированы с ионом неодима таким образом, что в комплексе **209** атомы кислорода фосфорильных групп находятся в *транс*-положениях, а в комплексе **210** в *цис*-положениях относительно друг друга. Длины связей Nd-N в аллильном комплексе **210** (2.525(4)-2.625(3) Å) несколько больше соответствующих расстояний в монохлоридном комплексе **209** (2.479(2) Å и 2.524(2) Å), в которых атом неодима имеет меньшее координационное число. Однако длины связи Nd-O (2.415(3) Å и 2.465(3) Å) в комплексе **210** несколько меньше, чем в комплексе **209** (2.474(2) Å).

Все амидинатные комплексы **196** – **210** были исследованы в качестве катализаторов в различных реакциях: полимеризация изопрена, гидрофосфинирование стирола, полимеризация с раскрытием цикла.

Так, в тройных системах «комплекс – ТВ или NHВ -  $\text{AlR}_3$ » (где ТВ =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , NHВ =  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\text{AlR}_3 = \text{AlBu}^i_3$ ,  $\text{AlBu}^i_2\text{H}$ ) с молярным соотношением = 1:1:10 или 1:1:1 в толуоле происходит полная конверсия мономера в полимер при 20-25 °С в течение 5 мин



- 24 ч с образованием полиизопренов с полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.49-3.54$  (**196** и **197**), 1.22-3.18 (**198** и **199**), 1.12 – 9.46 (**200** и **201**), 1.22-5.66 (**207**).

Сравнительное исследование каталитической активности комплексов неодима **203** и лантана **204** и родственных им комплексов **200** и **201** продемонстрировало значительное влияние «уходящей группы» на каталитическую активность и стереоселективность в полимеризации изопрена. Бис-(тетраметилалюминатные) комплексы **203** и **204** обладают меньшей активностью и *cis*-1,4-селективностью по сравнению с бис(амидными) комплексами **200** и **201** с тем же лигандом. Кроме того, анализ каталитической активности родственных бис(алкил)иттриевых комплексов с амидинатными лигандами, не содержащими фосфорильной группы показали, что ее введение в боковую цепь амидинатного каркаса приводит к значительному увеличению каталитической активности [139]. Амидинатный лиганд, содержащий  $Ph_2P(O)$ -группу, обеспечивает высокую скорость полимеризации изопрена при прекрасном контроле регио- и стереоселективности и позволяет получать полиизопрены с приемлемым молекулярно-массовым распределением.

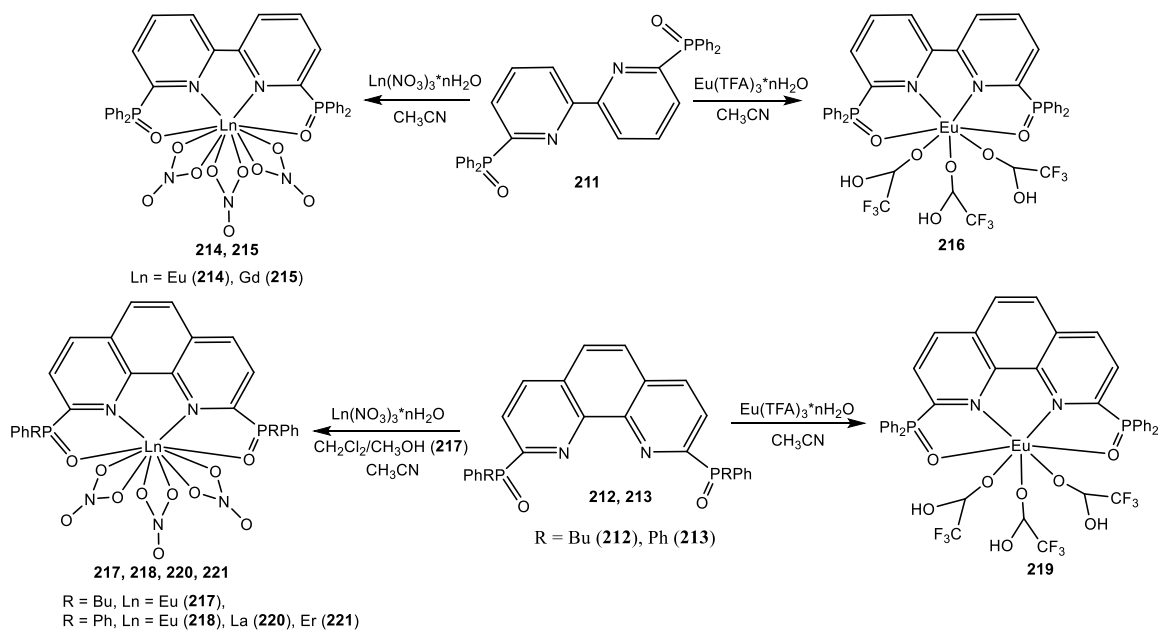
Комплекс **202** оказался эффективным катализатором гидрофосфинирования стирола как  $PhPH_2$ , так и  $Ph_2PH$ . Введение фосфорильной группы в лиганд **194** позволило увеличить конверсию до 100%. Также комплекс **202** позволяет присоединить  $PhPH_2$  к внутренней тройной  $C\equiv C$  связи дифенилацетилена с полной конверсией субстрата.

Комплексы **200**, **201** и **210** оказались каталитически активными в реакции полимеризации с раскрытием цикла *rac*-лактида, которые позволяют превратить до 500 экв. мономера в полимер при комнатной температуре в течение 30 мин (**200** и **201**) или 5 мин (**210**) и дают атактические полилактиды с высокой молекулярной массой и умеренным молекулярно-массовым распределением  $M_w/M_n = 1.29 - 2.12$  в случае комплексов **200** и **201** и 1.18-1.47 для комплекса **210**.

### 1.2.3. Комплексы с тетрадентатной координацией $P(O),N$ -лиганда

В качестве тетрадентатных лигандов для связывания ионов лантанидов наиболее часто применяются производные 2,2'-бипиридина, содержащие в орто-положении к атомам азота фосфорильные группы.

Взаимодействием 2,2'-бипиридил-6,6'-бис-дифенилфосфиноксида **211** или его структурных аналогов 1,10'-фенантролил-2,9-дифенилфосфинфосфиноксида **212** и 2,9-бис(бутилфенилфосфиноксид)-1,10-фенантролина **213** с солями лантаноидов в кипящем ацетонитриле или в смеси  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  были получены соответствующие моноядерные комплексы **213** - **219** общего состава  $LnLX_3$ , где  $Ln = La, Eu, Gd, Er$ , а  $X = NO_3, TFA$  ( $TFA = 2,2,2$ -трифторацетат) с выходами 69-85% (Схема 60) [12, 146].



### Схема 60.

Кроме того, тетрадентатный фенантролиновый лиганд **212** и его аналог 2,9-бис(бутилфенилфосфиноксид)-1,10-фенантролин **213** были исследованы в экстракции трехвалентных *f*-элементов из азотнокислых сред [11, 12]. Константы устойчивости комплексов  $\text{NdL}^{3+}$  с тетрадентатными лигандами **212** и **213** значительно выше по сравнению с тридентатным лигандом 2-(бутилфенилфосфиноксид)-1,10-фенантролином **192**, что свидетельствует об их большем сродстве к лантаноидам. Самое большое сродство проявил лиганд **212** к иону  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , значение  $\log\beta_1$  составляет  $7.26 \pm 0.12$ . В экспериментах по экстракции растворителем лиганды **212** и **213** продемонстрировали чрезвычайно сильную экстракционную способность как для ионов  $\text{Am}^{\text{III}}$ , так и для  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (экстракция до 100%) при 1.0 М концентрации  $\text{HNO}_3$ , тогда как тридентатный лиганд **192** почти не показал экстракции по отношению к ионам  $\text{Am}^{\text{III}}$  или  $\text{Eu}^{\text{III}}$  из-за его высокой гидрофильности.

Состав комплексов **214** - **221** был определен методами масс-спектрометрии и элементного анализа. В ИК спектрах комплексов **214** - **221** наблюдалось значительное снижение частоты колебания полос  $\text{P}=\text{O}$  группы свободного лиганда от  $1200 \text{ см}^{-1}$  до  $1144 \text{ см}^{-1}$ , что подтвердило координацию ионов металлов по фосфорильной группе. Структуры комплексов **215**, **217** - **219** с нитратными- и трифторацетатными группами были доказаны методом РСА. Все комплексы являются моноядерными, в каждом из которых N,N',O,O'-тетрадентатная молекула лиганда координирует металлоцентр всеми четырьмя донорными атомами и дополнительно координируются либо три дополнительных нитрат-аниона бис-О,О-хелатно (в случае **215**, **217**, **218**) или три трифторацетат-иона О-монодентатно (**216** и **219**). Средняя длина связи  $\text{Eu}-\text{O}_{\text{P}=\text{O}}$  в комплексе **217** составляет  $2.399 \text{ \AA}$ . В комплексе **217** длина связи  $\text{Eu}-\text{N}$  существенно длиннее,

чем в комплексе **218** и составляет 2.656 Å. Координация фосфорильной группы привела к удлинению связи P=O: от 1.4877 Å в лиганде **211** до 1.503 Å в комплексе **215** и от 1.490 Å в лиганде **212** до 1.500 Å в комплексе **219**.

Комплексы по-разному организуются в зависимости от природы лиганда. Так, бипиридилный лиганд **211** скручивается как в фосфорильной группе, так и в бипиридилной части. Угол между двумя пиридиновыми кольцами составляет 22.4(9)°, но углы для двух Ph<sub>2</sub>PO-групп существенно различаются. Одна из фосфорильных групп лежит в плоскости гетероцикла (-4.6(6)°), а вторая образует угол 28.1(6)°. Более жесткий фенантропиловый лиганд **212** подвергается относительно симметричным искажениям, а две фосфорильные группы образуют двугранный угол, близкий друг к другу: -9.6(7) и 12.3(7)°. В случае комплекса **218** центральный ион металла расположен почти в одной плоскости с фенантропиловым каркасом вместе с четырьмя фенильными группами, симметрично расположенными по обе стороны от центральной координационной плоскости, что приводит к высокой симметричности комплекса Eu(III).

В спектрах излучения комплексов европия **214**, **216**, **218** и **219** в твердом состоянии наблюдалось пять максимумов эмиссии: при 582 нм (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>), 595 нм (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>), 619 нм (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>), 650 нм (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>) и 680–710 нм (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>). Времена жизни фосфоресценции комплексов в твердом состоянии составили 1.20 – 2.16 мкс. Максимальный квантовый выход люминесценции 85% наблюдался для комплексов **214** и **216** в растворе. Для комплекса **218** квантовый выход люминесценции в растворе составляет 11% при концентрации 0.1–3.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Для остальных комплексов наблюдалось тушение люминесценции при концентрациях более 8.0·10<sup>-6</sup> моль·л<sup>-1</sup>.

Для повышения растворимости комплексов в бипиридилный лиганд были введены дополнительные HSO<sub>3</sub>-группы. Лиганд **222** реагировал с Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в сухом метаноле с образованием комплекса **223** с выходом 85% (Схема 61) [147].

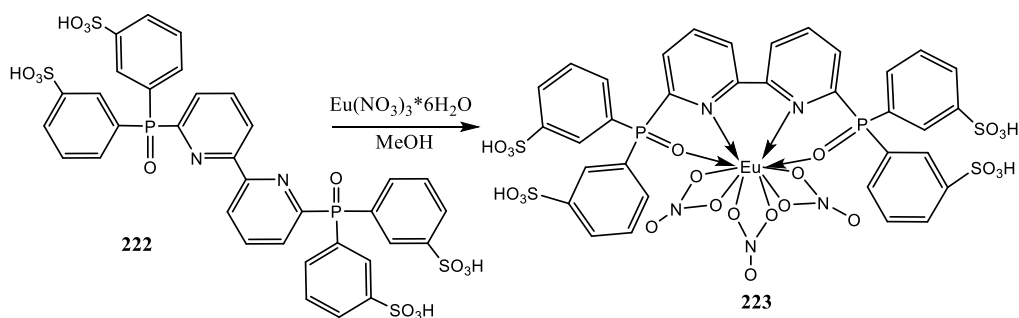


Схема 61.

Строение и состав комплекса **223** подтверждены ИК, ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. В ИК спектре комплекса **223** регистрируются характерные полосы поглощения бидентатных хелатно-координированных NO<sub>3</sub>-групп при 1637 ( $\nu_5$ ), 1253 ( $\nu_1$ ) и 1035 ( $\nu_2$ ) см<sup>-1</sup>. При исследовании фосфоресценции комплекса **223** в растворе были обнаружены спектры излучения с  $\lambda_{ex} = 270$  нм. Фосфоресценция европия(III) имеет характерные пики при 618 и 594 нм, обусловленные переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  соответственно. В спектре излучения комплекса **223** в ДМСО преобладает линия фосфоресценции при 700 нм, которая соответствует переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , а квантовый выход люминесценции больше 68%. После добавления воды фосфоресценция европия(III) резко уменьшилась в 5.2 раза, особенно полоса при 700 нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ). Средний квантовый выход люминесценции после добавления воды уменьшается до 13±2%. Стабильность комплекса **223** была протестирована при различных значениях pH. В фосфатном буфере с pH = 7.2 фосфоресценция комплекса была очень слабой, тогда как в ацетатном буфере (pH = 4.4) она несколько уменьшалась.

С помощью стандартной люминесцентной методики было изучено взаимодействие комплекса **223** с сывороточным альбумином человека [148]. Комплекс европия **210**, разбавленный ацетатным буфером, добавляли к сывороточному альбумину и измеряли спектры люминесценции. Было обнаружено, что альбумин не изменяет эмиссию флуоресценции, а возбуждение флуоресценции при 227 нм исчезает и сильно снижается при 284 нм. Квантовый выход люминесценции европия в данном случае был равен 1.3%. Только три аминокислоты (тирозин, фенилаланин и триптофан) способствуют флуоресценции белка в УФ-излучении. Так как в первом центре связывания альбумина есть тирозин, за счет которого можно ожидать снижения интенсивности спектра возбуждения флуоресценции, можно предположить, что комплекс **223**, вероятно, входит в первый центр связывания альбумина. Полученный результат демонстрирует полезность фотофизических параметров тирозина для зондирования сайтов связывания пептидов.

## Вывод

Таким образом, анализ литературных данных показал, что в металлокомплексах 3*d*-металлов N,O-гибридные лиганды преимущественно образуют N,O-хелатные комплексы, в случае комплексов 4*f*-элементов в зависимости от выбранного метал-иона, условий реакции, солигандов N,O-бидентатные или O,N,O-, N,N,O- O,N,N,O-полидентатные лиганды способны выступать как в качестве N,O-хелатных лигандов, так и N- или O-монодентатных лигандов или проявлять смешанную координацию.

Среди 3*d*-металлов IV периода комплексы с N,O-гибридными лигандами представлены комплексами титана(IV), железа(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(I), меди(II) и цинка(II) с координационными числами катионов металлов – от 4 до 6. Данные комплексы

обладают широким спектром потенциального применения: катализ (комплексы Ni(II), Co(II), Fe(II)), магнитные свойства (Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)), фотофизические свойства (Cu(I)), переносчики молекулярного кислорода (Fe(III), Fe(II)). Люминесценция комплексов меди(I) на основе N-гетероциклических фосфиноксидов обусловлена переносом заряда с металла на лиганд (MLCT), и батохромный сдвиг связан с введением электронодонорного метиленового звена в пиридиновые кольца. Анализ литературы показал, что не опубликовано работ, описывающих комплексы марганца с N-гетероциклсодержащими фосфиноксидами.

Комплексы на основе N-гетероциклических фосфиноксидов с 4*f*-элементами VI периода представлены всеми 4*f*-элементами, но в основном с полидентатными O,N,O-, N,N,O- O,N,N,O- лигандами, при этом показано, что область применения данных комплексов достаточно обширна: от широкого спектра каталитических и фотофизических свойств до экстракции редкоземельных элементов. Узкие полосы люминесценции комплексов лантаноидов обеспечивают получение излучения, близкого к монохроматическому. Это осуществляется за счет переноса энергии от лиганда в возбужденном состоянии к иону Ln(III), эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между возбужденным триплетным уровнем лиганда (T<sub>1</sub>) и излучающим уровнем иона Ln<sup>3+</sup>. Анализ литературы показал, что варьирование люминесцентных свойств комплексов лантаноидов происходило за счет варьирования структур координированных полидентатных лигандов.

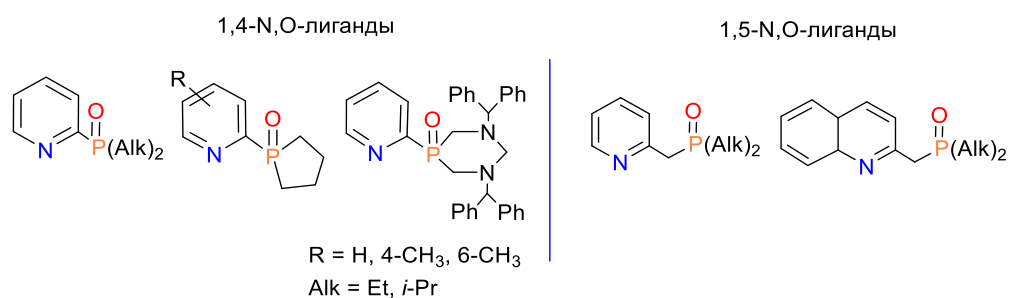
Для исследованных комплексов практически во всех лигандах атом фосфора связан с дифенильной группой, в то время как комплексы с алкильными заместителями у атома фосфора представлены лишь единичными примерами.

Таким образом, бидентатные N-гетероциклсодержащие диалкилфосфиноксиды представляют собой подходящую платформу для синтеза комплексов 3*d*- и 4*f*-металлов, в частности, комплексов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III) и Yb(III). Настройка люминесцентных, каталитических и биологических свойств комплексов может достигаться варьированием заместителей при атоме фосфора и варьированием N-гетероциклического донорного центра в лигандах.

## 2. Обсуждение результатов. Синтез и свойства комплексов некоторых 3d- и 4f-металлов на основе новых N,O-лигандов - диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов

Обзор литературных данных показал, что N,O-гибридные лиганды могут представлять несомненный интерес в качестве лигандов для конструирования комплексов с ионами переходных 3d-металлов и 4f-элементов, обладающих практически полезными люминесцентными, каталитическими и биологически активными свойствами. Особенно привлекательными в качестве N,O-лигандов для переходных металлов являются фосфиноксиды, функционализированные пиридинильным фрагментом или его N-гетероциклическими аналогами. Такие лиганды сочетают два донорных атома различной природы: «жесткий» донорный центр – атом кислорода, и «промежуточный» донорный центр –  $sp^2$ -гибридизованный атом азота в гетероциклических системах, что позволяет стабилизировать катионы металлов в различных степенях окисления, и создавать как моно-, так и полиядерные гомо- и гетерометаллические металлокомплексы. В исследованных ранее комплексах с N-гетероциклодержащими фосфиноксидами атом фосфора был связан преимущественно с тремя ароматическими либо гетероароматическими заместителями. Изменение электронных свойств и стерической загруженности атома фосфора способно привести к изменению реакционной способности лиганда, а также к существенным изменениям свойств получаемых комплексов. Обзор литературных данных показал, что функционализированные фосфиноксиды с алкильными заместителями у атома фосфора практически не изучены.

В связи с этим, объектами данного исследования как структурообразующих лигандов для конструирования комплексов, обладающих каталитическими, люминесцентными и биологически активными свойствами, были выбраны диалкилфосфорилпиридины и –хинолины (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Структура исходных лигандов.

Варьирование циклической и ациклической структур, а также объема заместителей у атома фосфора позволяет создавать относительно конформационно жесткие и гибкие фосфиноксидные лиганды, в связи с этим их комплексообразующие свойства могут быть различны. Влияние взаимного расположения хелатирующих донорных центров за счет

введения дополнительного метиленового фрагмента между координирующими ион металла донорными центрами (1,4- и 1,5-N,O-лиганды) будет также рассматриваться в рамках данного исследования.

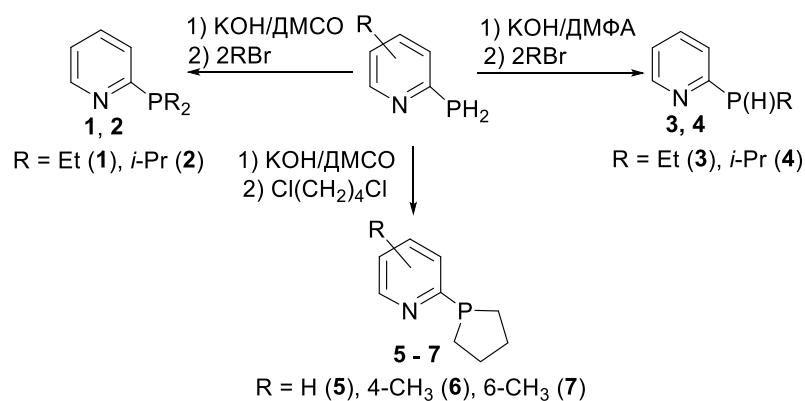
В данной работе представлен синтез новых N-гетероциклсодержащих ациклических и циклических диалкилфосфиноксидов и их комплексов с репрезентативным набором 3d-переходных металлов ( $Mn^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) и некоторых лантаноидов ( $Eu^{III}$ ,  $Tb^{III}$ ,  $Yb^{III}$ ) и изучены их каталитические, фотофизические и биологические свойства с целью выявления потенциального практического применения.

## 2.1. Синтез диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов

### 2.1.1. Окисление третичных фосфинов

Окисление третичных фосфинов представляет собой удобный синтетический подход к получению соответствующих оксидов фосфинов. Для окисления соединений P(III) применяют различные методы: (1) химическое окисление с применением окислителей:  $H_2O_2$  [94, 149 - 151], соединений хрома(VI) [152], димезитилдиоксирана [153], оксона [154], фторноватистой кислоты [155] и Selectfluor (дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-дiazониабцикло[2.2.2]октана) [156]; и, (2) фотокаталитическое окисление с переносом электрона [157 - 159].

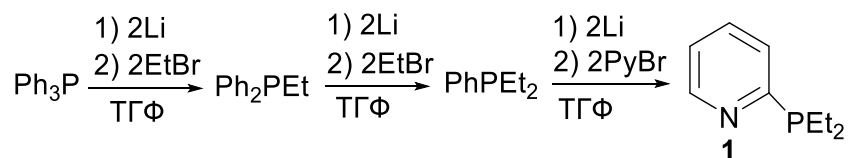
Эффективное окисление соединений P(III) в более мягких условиях по-прежнему является требованием современного синтеза. Для этого по известным методикам нами первоначально были синтезированы третичные фосфины **1**, **2**, **5 – 8** [160, 161]. Диэтил(пиридин-2-ил)фосфин **1** был получен и охарактеризован впервые. Диизопропил(пиридин-2-ил)фосфин **2** ранее получали взаимодействием 2-бромпиридина с  $nBuLi$  при температуре  $-78\text{ }^\circ C$ , и дальнейшей реакцией с  $(i-Pr)_2PCl$  [162]. В данной работе диэтил(пиридин-2-ил)фосфин **1**, диизопропил(пиридин-2-ил)фосфин **2** и пиридилсодержащие фосфоланы **5 – 7** были получены взаимодействием (пиридин-2-ил)фосфина с бромэтаном, 2-бромпропаном или 1,2-дихлорбутаном в сверхосновной среде (KOH/диметилсульфоксид (ДМСО)), использующейся для генерирования фосфид-аниона, с выходами 50% (**1**), 80% (**2**) и 29-39% (**5 – 7**) (Схема 1) [163, 164].



**Схема 1.** Синтез фосфинов **1 - 4**.

Согласно литературным данным, фосфид-анионы можно также получить в сверхосновной среде на основе других биполярных апротонных растворителей, таких как диметилформамид (ДМФА). Однако оказалось, что взаимодействие (пиридин-2-ил)фосфина с бромэтаном или 2-бромпропаном в среде КОН/ДМФА приводит только к вторичным этил(пиридин-2-ил)фосфину (**3**) и изопропил(пиридин-2-ил)фосфину (**4**) (Схема 1), о чем свидетельствуют значения химического сдвига и константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{PH}}$  в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  при  $-41.4$  ( $^1J_{\text{PH}} = 210$  Гц) и  $-22.0$  м.д. ( $^1J_{\text{PH}} = 209$  Гц) для фосфинов **3** и **4** соответственно. Видимо, основности среды КОН/ДМФА оказалось недостаточно для замещения второго протона Р-Н, который является значительно менее кислым, чем протон Р-Н в первичном фосфине. Вторичный изопропил(пиридин-2-ил)фосфин **4** был получен и охарактеризован впервые.

Фосфин **1** был также получен другим способом, основанным на известной способности коммерчески доступного трифенилфосфина к последовательному отщеплению фенильных групп при взаимодействии с металлическим литием с образованием соответствующих фосфидов лития, дальнейшее взаимодействие которых с галогенуглеводородами позволяет получать фосфины с другими заместителями [4, 165]. Так, последовательное замещение фенильных групп в трифенилфосфине на этильные путем его взаимодействия с двухкратным избытком металлического лития в ТГФ и с этилбромидом в ТГФ привело к получению третичного диэтилфенилфосфина, который затем вводился в аналогичную реакцию с литием и бромпиридином с образованием целевого фосфина **1** (Схема 2).



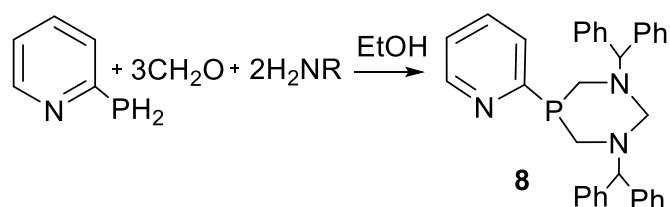
**Схема 2.** Синтез диэтил(пиридин-2-ил)фосфина **1** из трифенилфосфина.



Ход реакции контролировался методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии, промежуточные дифенилэтилфосфин и диэтилфенилфосфин выделялись в каждой стадии в чистом виде с выходами 74% и 72% соответственно. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  дифенилэтилфосфин регистрируется при -11.3 м.д. в области, характерной для диарилалкилфосфинов [165], а диэтилфенилфосфин - при -15.5 м.д., в области, характерной для диалкиларилфосфинов [166]. На заключительной стадии синтеза целевой продукт **1** был выделен путем фракционной перегонки с выходом 30%, что составило 20% от исходного трифенилфосфина. Несмотря на несколько меньший выход целевого фосфина по сравнению с полученным из первичного фосфина, достоинством этого метода является коммерческая доступность трифенилфосфина, меньшее количество стадий, учитывая двухстадийное получение исходного первичного фосфина. Кроме того, таким способом на последней стадии в молекулу фосфина можно вводить различные N-гетероциклические фрагменты за счет использования соответствующих коммерчески доступных галогенпроизводных, что расширяет синтетические возможности.

Третичные фосфины **1**, **2**, **5** - **7** представляют собой пахнущие жидкости, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений **1**, **2** и **5** - **7** наблюдается типичный для третичного фосфина сигнал при -10.4 м.д., +15.1 м.д., -10.9 м.д., -12.0 м.д., -12.4 м.д. соответственно [163, 167]. Примечательно, что сигнал фосфора в ЯМР  $^{31}\text{P}$  третичного фосфина **2** с изопропильным заместителем значительно сдвинут в слабые поля по сравнению с этилзамещенным фосфином и циклическими аналогами, что, вероятно, связано с дезэкранированием атома фосфора изопропильными группами. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **1** и **2** сигналы протонов метильной группы регистрируются в виде дублета дублетов дублетов при 0.89 м.д. (для **1**) и в случае **2** в виде двух дублетов дублетов при 1.09 и 0.91 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Гц (**1**) и  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ ,  $7.0$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 11.9$ ,  $14.5$  Гц (**2**). Метиленовые протоны фосфина **1** регистрируются в виде двух дублетов кватретонов при 1.74 и 1.60 м.д. ( $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ ,  $15.0$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Гц), метиновые протоны фосфина **2** регистрируются в виде дуплета септетов при 2.27 м.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 2.7$  Гц). Протоны пиридинного фрагмента **1** и **2** регистрируются в виде четырех групп сигналов в области 8.67 – 6.99 м.д.

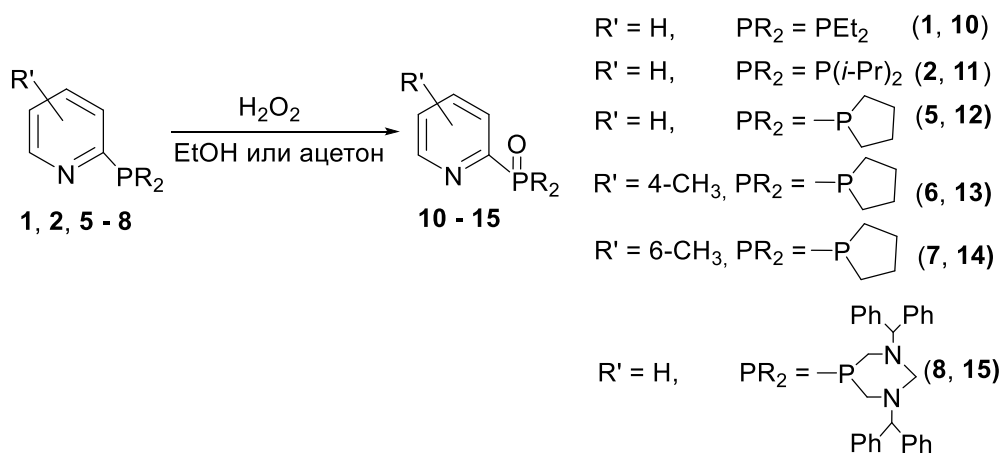
Представитель циклических третичных фосфинов с пространственно загруженными  $\alpha$ -фенилбензильными (бензгидрильными) заместителями был получен реакцией конденсации типа Манниха с выходом 70% по разработанной в нашей группе методике [168] (Схема 3).



**Схема 3.** Синтез фосфина **8**.

Соединение **8** представляет собой кристаллический порошок, физико-химические характеристики которого совпадают с литературными данными [168].

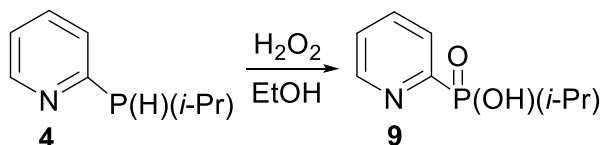
Окисление фосфинов **1, 2, 5 - 8** 30%-ным водным раствором перекиси водорода в этаноле или ацетоне привело к образованию соответствующих целевых фосфиноксидов **10 - 15** с выходами 55-88% [169] (Схема 4).



**Схема 4.** Синтез лигандов **10 - 15**.

Оксиды пиридилсодержащих фосфинов **10 - 14** представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости, соединение **15** – белый кристаллический порошок, растворимые в большинстве органических растворителей, и, кроме того, соединения **10 – 14** растворимы в воде.

Вторичный фосфин **4** под действием 30%-ного водного раствора перекиси водорода в этаноле претерпел окисление до неизвестной ранее изопропил(пиридин-2-ил)фосфиновой кислоты **9**, которая была выделена с выходом 63% в виде белого порошка, хорошо растворимого в органических растворителях и в воде (Схема 5).

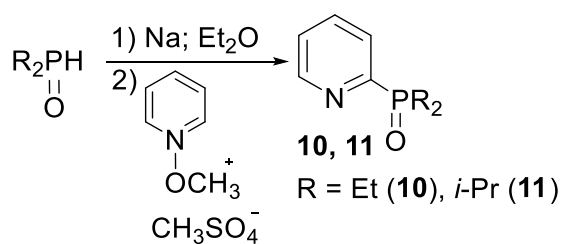


**Схема 5.** Синтез кислоты **9**.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  фосфиновой кислоты **9** регистрируется сигнал при 37.8 м.д. Данное соединение было получено и охарактеризовано впервые.

### 2.1.2. Нуклеофильное присоединение к активированному пиридин N-оксиду (Функционализация вторичных фосфиноксидов)

Несмотря на то, что окисление третичных фосфиноксидов является очень простым и доступным методом синтеза третичных фосфиноксидов, длительный многостадийный синтез исходных соединений, в частности, получение первичного (пиридин-2-ил)фосфина и невысокие выходы относительно исходного N-оксида (до 12%), являются существенными недостатками этого подхода. Альтернативный подход к синтезу N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов включает взаимодействие солей N-алкоксипиридиния с натриевыми производными коммерчески доступных диалкилфосфинистых кислот в диэтиловом эфире. Ранее в качестве нуклеофила в реакции нуклеофильного присоединения к активированному пиридин N-оксиду использовался диэтилфосфит натрия для получения диэтил(пиридин-2-ил)фосфоната, и далее из него получали первичный (пиридин-2-ил)фосфин. В данном методе в качестве нуклеофила выступает натриевая соль диалкилфосфинистых кислот, чего не было показано ранее в литературе. Достоинствами данного метода являются: 1) простота проведения реакции, 2) коммерчески доступные исходные диалкилфосфинистые кислоты, 3) умеренные выходы. По этому методу целевые пиридилсодержащие фосфиноксиды **10** и **11** были получены с выходами 25% и 26% соответственно (Схема 6).



**Схема 6.** Синтез лигандов **10** и **11**.

Следует отметить, что выход лигандов **10** и **11**, полученных окислением третичных фосфинов, составляет примерно 7 – 10% в расчете на исходный пиридин N-оксид или ~15% на трифенилфосфин, таким образом, при дальнейшей оптимизации данного метода синтез лигандов данным способом является более предпочтительным, чем окисление соответствующих третичных фосфинов.

### 2.1.3. Взаимодействие диалкилфосфинистых кислот с пиридил-, хинолилсодержащими хлорпроизводными в сверхосновной среде

Увеличение подвижности фосфиноксидных N,O-лигандов за счет введения метиленового фрагмента между координирующими группами будет способствовать как независимой координации донорных центров при комплексообразовании, так и сохранит возможность лиганда выступать в качестве хелатирующего с формированием шестичленных хелатных циклов. С этой целью были синтезированы 1,5-N,O-лиганды **16** – **19**, где N-гетероциклический фрагмент был отделен от фосфиноксидного метиленовым мостиком. В отличие от пиридина, нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах происходит значительно легче, что позволяет получить лиганды **16** - **19** взаимодействием диалкилфосфинистых кислот с гидрохлоридом 2-(хлорометил)пиридина или гидрохлоридом 2-(хлорометил)хинолина в сверхосновной среде с выходами 45-70% (Схема 7).

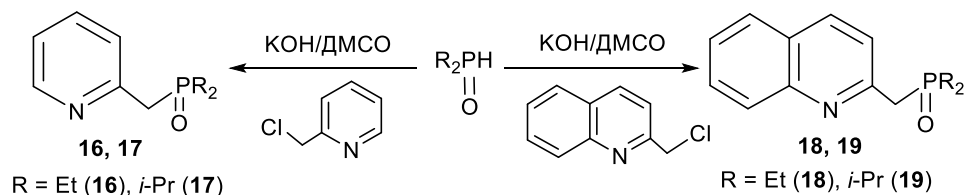


Схема 7. Синтез лигандов **16** - **19**.

Фосфиноксиды **16** - **18** представляют собой светло-желтые маслянистые жидкости, а фосфиноксид **19** - прозрачные кристаллы. Лиганды **16** - **19** растворимы в большинстве органических растворителей, а также в воде.

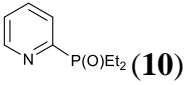
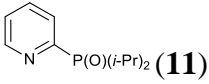
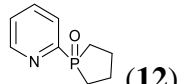
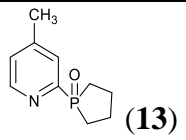
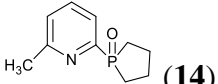
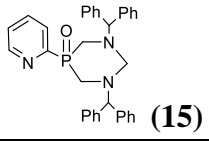
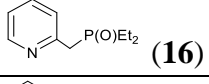
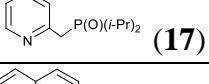
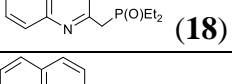
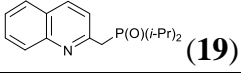
## 2.2. Структура N,O-лигандов

Состав и структура всех полученных лигандов **10** - **19** были определены комплексом физико-химических методов анализа. Чистота и состав соединений были доказаны данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Структура полученных лигандов была подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии и, для соединений **15** и **19** - РСА.

Масс-спектры ESI и MALDI фосфиноксидов **10** – **19** демонстрируют наличие молекулярных ионов, соответствующих составу  $[\text{M}+\text{H}]^+$  и  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Таблица 1). В ИК спектрах лигандов **10** - **19** наблюдаются интенсивные характеристические полосы при 1157 - 1186  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям P=O связи. Полосы, соответствующие валентным колебаниям связей =C-N и C=N в ароматических фрагментах, регистрируются в областях 3050 - 3063  $\text{cm}^{-1}$  и 1577 - 1606  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, полосы деформационных колебаний C-H связей ароматического кольца регистрируются при 661 - 893  $\text{cm}^{-1}$  [170]. Химические сдвиги,

характеристические полосы фосфорильной группы, данные ESI-масс-спектров и выходы лигандов **10 - 19** представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Химические сдвиги ( $\delta_P$ ), характеристические полосы фосфорильной группы ( $\nu_{P=O}$ ), данные ESI-масс-спектров, выходы лигандов **10 - 19**.

Лиганд	$\delta_P$ (в $CDCl_3$ ), м.д.	$\nu_{P=O}$ , $cm^{-1}$	$m/z$ , ион	Выход, %
 <b>(10)</b>	48.3	1170	184 $[M+H]^+$ 367 $[2M+H]^+$	74 <sup>a</sup>
 <b>(11)</b>	50.8	1165	212 $[M+H]^+$	80 <sup>a</sup>
 <b>(12)</b>	61.5	1181	182 $[M+H]^+$	85
 <b>(13)</b>	64.2	1186	196 $[M+H]^+$	88
 <b>(14)</b>	65.0	1182	196 $[M+H]^+$	86
 <b>(15)</b>	18.3	1174	530 $[M+H]^+$ 552 $[M+Na]^+$	55
 <b>(16)</b>	49.6	1157	198 $[M+H]^+$ 417 $[2M+Na]^+$	70
 <b>(17)</b>	54.8	1176	226 $[M+H]^+$ 473 $[2M+Na]^+$	60
 <b>(18)</b>	50.0	1164	248 $[M+H]^+$ 517 $[2M+Na]^+$	45
 <b>(19)</b>	55.4	1177	276 $[M+H]^+$ 573 $[2M+Na]^+$	60

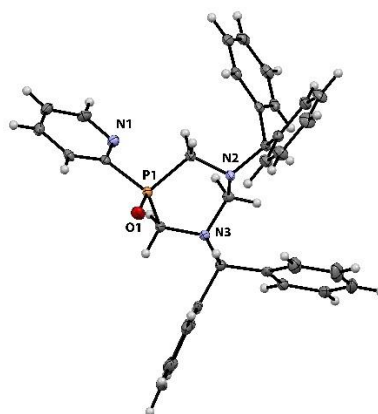
<sup>a</sup>Выходы лигандов, полученных по первому методу (окисление третичных фосфинов)

В спектрах ЯМР  $^{31}P$  соединений **10 – 14, 16 - 19** наблюдается один сигнал в области при 48.3 - 65.0 м.д., характерной для третичных фосфиноксидов. Заметное сильнополюное смещение до 18 м.д. наблюдается для 5-окса-1,3,5-диазафосфоринана **15**, что связано с дезэкранирующим влиянием двух близкорасположенных к атому фосфора аминогрупп. В спектрах ЯМР  $^1H$  для всех соединений наблюдаются четыре группы сигналов протонов N-гетероароматического фрагмента в интервале 8.47 - 7.11 м.д. Протоны фосфоланового цикла в соединениях **12 - 14** резонируют в виде сложных мультиплетов в области 1.69 - 2.22 м.д. Алкильные заместители при атомах фосфора ациклических лигандов магнитно-неэквивалентны, что выражается в двойном наборе сигналов протонов метильных групп, и метиленовых или метиновых в случае

этильного и изопропильного заместителя. Протоны метильных заместителей этилзамещенных соединений **10**, **16** и **18** наблюдаются в виде дублета триплетов при 1.02 м.д. (**10**), 1.14 м.д. (**16**) и мультиплета при 1.10 - 1.19 м.д. в случае **18**, или в случае изопропилзамещенных соединений **11**, **17** и **19** двух дублетов дублетов при 1.08 и 0.92 м.д. (**11**), дублета дублетов дублетов при 1.13 м.д. (**17**) и дуплета при 1.15 м.д. (**19**). Протоны метиленовых групп регистрируются в виде дуплета квартетов при 2.02 м.д. (**10**), 1.70 м.д. (**16**) и мультиплета при 1.79 – 1.70 м.д. (**18**). Метиновые протоны лигандов **11**, **17** и **19** наблюдаются в виде дуплета септетов при 2.35 м.д., 2.00 м.д. и 2.10 м.д., соответственно. Обращает на себя внимание смещение сигналов метиновых или метиленовых протонов в сильные поля для лигандов с метиленовым мостиком **16** - **19** по сравнению с лигандами **10** и **11**.

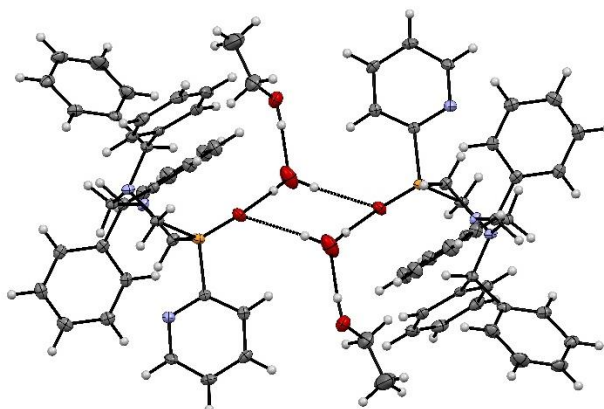
Протоны мостиковой метиленовой группы, расположенной рядом с гетероароматическим пиридинильным фрагментом, регистрируются в виде дублетов при 3.30 - 3.32 м.д., тогда как для хиолинзамещенных фосфиноксидов их сигнал смещен в слабые поля до 3.51-3.53 м.д.

Структура лиганда **15** была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы соединения **15**, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием насыщенного раствора соединения в этаноле при комнатной температуре. Были получены кристаллы двух типов, различающиеся формой и размерами, которые оказались изоструктурными кристаллосольватами соединения **15** с водой (**15**·H<sub>2</sub>O) и двойным сольватом с водой и этанолом (**15**·H<sub>2</sub>O·EtOH) [171]. Структура кристалла **15**·H<sub>2</sub>O·EtOH установлена при низких температурах и геометрические параметры молекулы получены с меньшими погрешностями, поэтому геометрия молекулы соединения **15** будет обсуждаться на примере этих кристаллов (Рисунок 2).



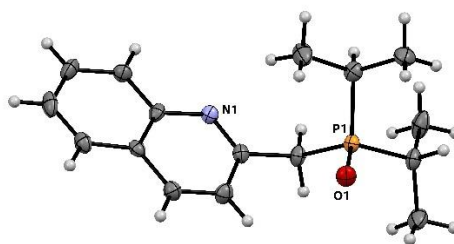
**Рисунок 2.** Геометрия молекулы соединения **15** в кристалле **15**·H<sub>2</sub>O·EtOH. Сольватные молекулы воды и этанола не показаны. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Шестичленный гетероцикл молекулы **15** имеет конформацию «кресло», как в ранее исследованном аналогичном 1,3-дибензил-5-фенил-1,3,5-диазафосфоринане с неокисленным атомом фосфора [172]. Атом фосфора имеет тетраэдрическую геометрию, пиридиновый заместитель при нём находится в экваториальном положении, как и фенильный заместитель в молекуле 1,3-дибензил-5-фенил-1,3,5-диазафосфоринана [168], фосфорильная группа – в аксиальном. Длина связи P=O составляет 1.488(2) Å. Бензгидрильный заместитель при атоме N2 занимает экваториальное положение, при атоме N3 – аксиальное. При этом длины связей N-C в этих молекулах в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы. Атомы азота диазафосфоринанового цикла имеют тригонально-пирамидальную геометрию (сумма валентных углов составляет 335.8(1) и 336.7(1)°). В целом, основные длины связей и валентные углы молекул **15** в кристаллах имеют обычные значения для соответствующих аналогов. Упаковка изоструктурных кристаллов (**15**·H<sub>2</sub>O и **15**·H<sub>2</sub>O·EtOH) определяется водородными связями и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. За счёт водородных связей в кристаллах образуются димеры из молекул **15** и сольватных молекул (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Система водородных связей в кристалле **15**·H<sub>2</sub>O·EtOH. Водородные связи показаны пунктиром.

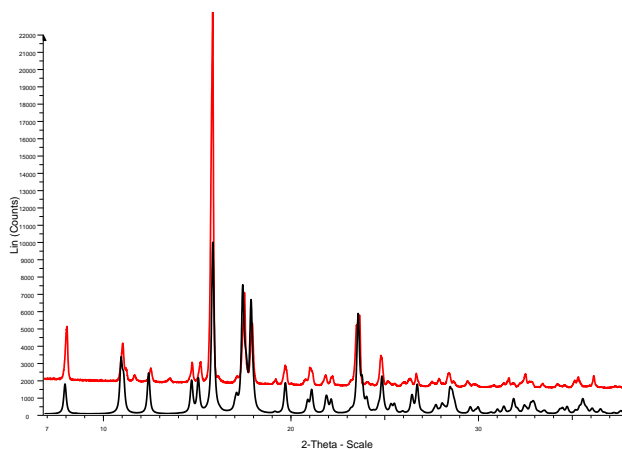
Структура диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксида **19** также была установлена с помощью РСА (Рисунок 4). Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были выделены из реакционной смеси.



**Рисунок 4.** Молекулярная структура лиганда **19**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Согласно РСА, атом фосфора имеет пирамидальную конфигурацию (сумма углов  $318.46^\circ$ ), метиленовый мостик между атомом фосфора и пиридиновым кольцом изогнут и угол  $P-C_{CH_2}-C_{Py}$  составляет  $116.62^\circ$ . Длина связи  $P=O$  составляет  $1.488(3) \text{ \AA}$ , что идентично длине связи в лиганде **15**. В кристалле соединения **19** также наблюдаются множественные короткие контакты  $N \cdots N$  и  $O \cdots N$ .

Метод порошковой рентгеновской дифракции подтвердил гомогенность лиганда **19** в твердом образце и их соответствие монокристаллам (Рисунок 5).

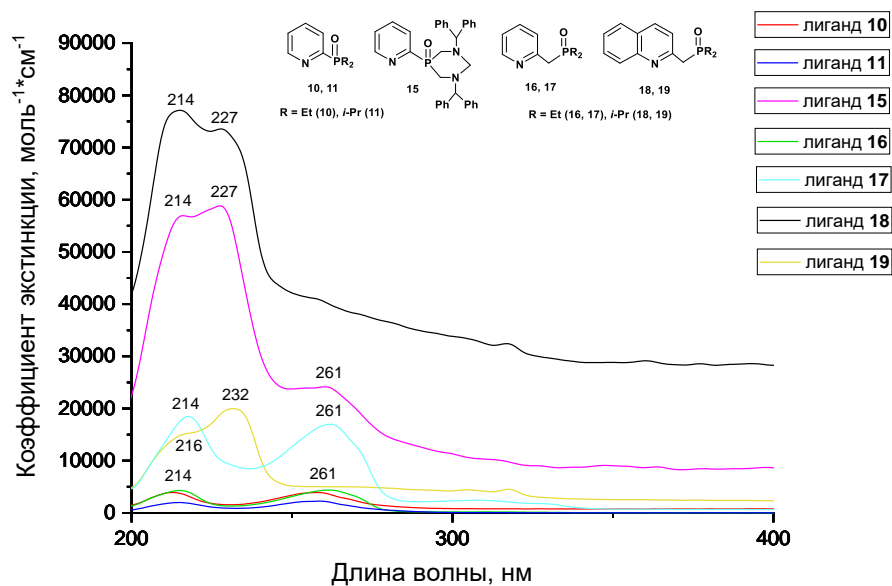


**Рисунок 5.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре лиганда **19** и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

### 2.3. Фотофизические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов

Исследование фотофизических свойств органических соединений методом УФ-спектроскопии является важным инструментом, позволяющим изучить электронную структуру молекул. Первоначально для образцов лигандов **10**, **11** и **15 - 19** были зарегистрированы УФ спектры в растворе в ацетонитриле (Рисунок 6).

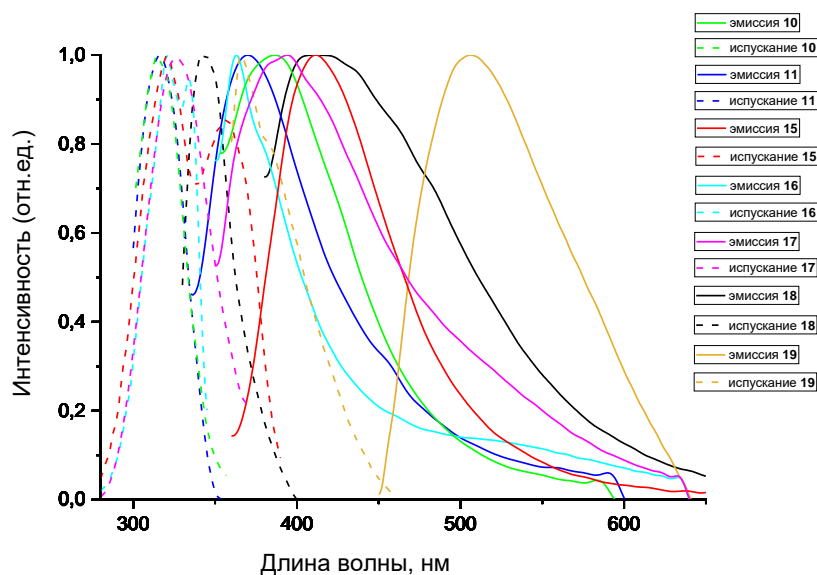




**Рисунок 6.** Экспериментальные УФ спектры поглощения лигандов **10**, **11**, **15-19**, записанные в растворе ацетонитрила. Все измерения были записаны в условиях окружающей среды.

В спектрах поглощения лигандов **10**, **11**, **15 - 17** наблюдается две полосы поглощения при 214-216 нм и при 261 нм, которые, вероятно, соответствуют  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходам в пиридиновом фрагменте соответственно [173]. В случае лигандов с дополнительными ароматическими фрагментами (бензгидрильные заместители у соединения **15** и конденсированный бензофрагмент в хинолильном заместителе у лигандов **18** и **19**) появляется дополнительная полоса при 227 – 232 нм.

Визуальная оценка люминесцентных свойств лигандов показала, что N-гетероциклзамещенные диалкилфосфиноксиды **10**, **11**, **15 – 19** обладают эмиссией в синне-зеленой области спектра. В спектрах эмиссии лигандов **10**, **11**, **15 – 19** регистрируется одна полоса при 362 – 505 нм с наносекундными временами жизни (Рисунок 7), что свидетельствует о синглетной природе перехода из возбуждённого состояния в основное. Фотофизические параметры лигандов **10**, **11**, **15 – 19** представлены в таблице 2.



**Рисунок 7.** Спектры возбуждения и эмиссии лигандов **10**, **11**, **15** – **19** в твердой фазе при комнатной температуре.

**Таблица 2.** Фотофизические параметры лигандов **10**, **11**, **15** – **19**.

№	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{em}$ , нм	Стоксовый сдвиг	$\tau$ , нс (вклад %)	$\phi$ , %
<b>10</b>	315	386	71	<i>Не иссл.</i>	
<b>11</b>	315	370	55	<i>Не иссл.</i>	
<b>15</b>	320, 356	412	56	2.23	<1
<b>16</b>	320, 333	362	29	1.08 (100%)	<1
<b>17</b>	325	394	69	1.12 (74%), 8.68 (26%)	<1
<b>18</b>	343	412	69	<i>Не иссл.</i>	
<b>19</b>	365	505	140	1.31 (81%), 4.07 (19%)	1

Величина Стоксового сдвига составляет 29 - 140 нм, максимальное значение в 140 нм до максимума эмиссии  $\lambda_{em} = 505$  нм наблюдается у лиганда **19** с хинолилметиленовым фрагментом и изопропильными заместителями при атомах фосфора. Интересно отметить, что для его этилзамещенного аналога **18** полоса эмиссии регистрируется в значительно более коротковолновой области при 412 нм, тогда как для пиридилсодержащих лигандов такое различие незначительно и составляет всего 16 нм.

Таким образом, разработаны методики синтеза целевых N,O-лигандов, содержащих N-гетероциклический и диалкилфосфорильный фрагменты в одной молекуле. Для этого использовали три подхода: окисление соответствующих третичных фосфинов с оптимизацией методик синтеза последних; нуклеофильное присоединение к активированному пиридин N-оксиду; нуклеофильное замещение пиридил- и хинолилсодержащих метилгалогенидов

диалкилфосфинистыми кислотами в сверхосновной среде. Было установлено, что для синтеза  $\text{PyP(O)Et}_2$  (**10**) и  $\text{PyP(O)}(i\text{-Pr})_2$  (**11**) оптимальным является метод, основанный на функционализации вторичных фосфиноксидов. В рамках данной работы были впервые получены и охарактеризованы диэтил(пиридин-2-ил)фосфин **1**, изопропил(пиридин-2-ил)фосфин **4**, изопропил(пиридин-2-ил)фосфиновая кислота **9**, диалкилфосфиноксиды **10**, **12** - **19**. Были установлены состав и структура диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и изучены фотофизические свойства данных лигандов, продемонстрировавших эмиссионные свойства в области 386 – 505 нм.

## 2.4. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов

Исследование комплексообразующих свойств новых лигандов является одним из важнейших аспектов в изучении их реакционной способности, поскольку в образование координационных связей могут быть вовлечены разные донорные центры по отдельности или в совокупности, при этом тип координации лиганда может быть различным. Как правило, структура образующихся комплексов определяется особенностями строения лиганда и электронного строения иона металла. Немаловажную роль играет и конкурирующая роль растворителя и анионов исходной соли металла. В рамках данной диссертационной работы были изучены координационные свойства N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов по отношению к ионам *3d*- и *4f*-металлов, имеющим типичные координационные числа (от 4 – 6 для *3d*-металлов, и от 7 – 10 для *4f*-металлов) и формирующими типичные координационные полиэдры.

### 2.4.1. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам Mn(II)

Комплексы марганца(II) в последние годы привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным фото- [174 - 179], трибо- [178, 179] и электролюминесцентным [179, 180] свойствам. Такие преимущества, как распространенность в природе и дешевизна марганца, а также простота синтеза и относительно низкая токсичность его эмиссионных комплексов делают их пригодными для широкомасштабного производства недорогих люминесцентных материалов.

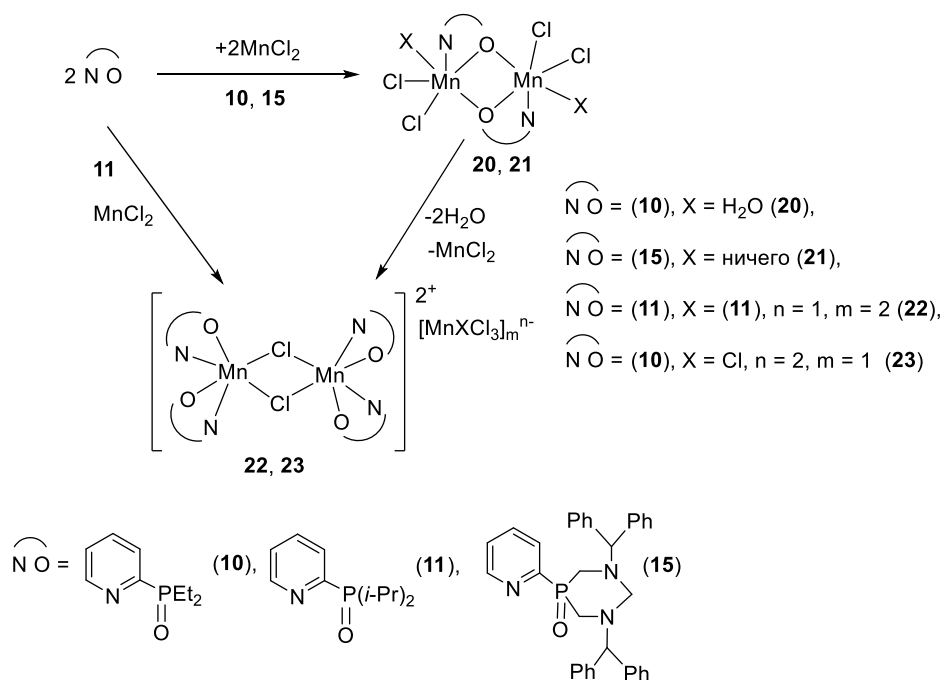
Ион марганца(II) имеет  $d^5$ -конфигурацию, и в комплексах с N,O-гибридными лигандами преимущественно реализуется координационное число 6, реже 5 и 4.

Взаимодействие диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов с солями марганца проводилось в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 (Схемы 8 - 11). В качестве исходных производных марганца(II) использовались дихлорид марганца, анионы которого могут

находиться как во внутренней, так и во внешней координационной сфере, и диацетат марганца, анионы которого практически всегда находятся во внутренней координационной сфере.

### 2.4.1.1. Биядерные комплексы марганца на основе 1,4-N,O-лигандов

Взаимодействием лигандов **10**, **11** и **15** с дихлоридом марганца в EtOH были получены биядерные комплексы марганца(II) **20** – **22** (Схема 8).



**Схема 8.** Синтез комплексов **20** - **23**.

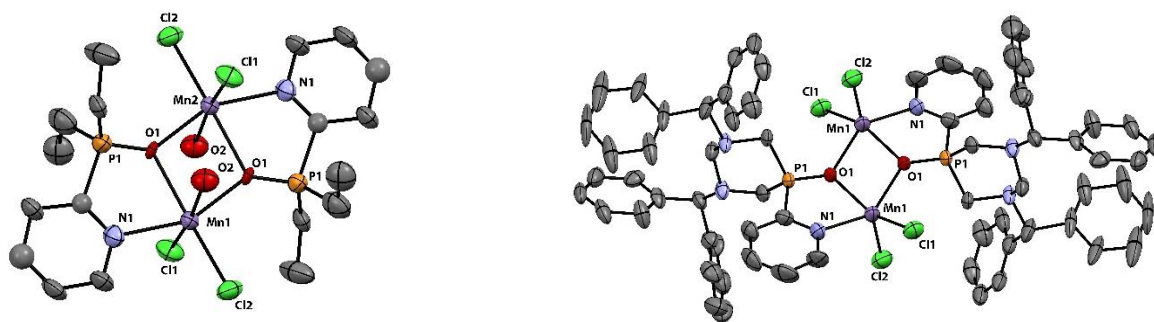
Комплексы марганца(II) **20** – **22** были выделены в виде белых порошков, хорошо растворимых в большинстве органических растворителей. Состав и структура выделенных комплексов были установлены с помощью методов масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК-спектроскопии и методом PCA. В масс-спектре MALDI комплексов **20** - **22** наблюдаются пики при  $m/z$  456, 1149 и 512 соответственно, которые соответствуют составу  $[\text{MnL}_2\text{Cl}]^+$ . В MALDI масс-спектре комплекса **22** также регистрируется фрагментарный ион с  $m/z$  637, соответствующий составу  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{Cl}_3]^+$ . Согласно элементному анализу, комплексы имеют состав  $\text{L}_2\text{Mn}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**20**),  $\text{L}_2\text{Mn}_2\text{Cl}_4$  (**21**),  $\text{L}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_4$  (**22**), несмотря на исходное соотношение лиганд : металл = 2 : 1.

В ИК спектре комплексов более низкочастотное положение полос поглощения при 1153-1147  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связи  $\text{P}=\text{O}$ , по сравнению со свободными лигандами (1165-1174  $\text{cm}^{-1}$ ), подтверждает координацию фосфорильной группы, а также наличие полосы в комплексе **20** при 3230  $\text{cm}^{-1}$  указывает на присутствие молекул воды в

координационной сфере. Наличие координированных молекул воды, вероятнее всего, связано с использованием в качестве растворителя неабсолютированного этанола.

Ввиду парамагнитности комплексов марганца(II) их характеристика методом ЯМР-спектроскопии оказалась невозможной. Структура комплексов **20** – **22** окончательно была установлена методом РСА. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным упариванием насыщенного раствора комплекса **20** в ацетонитриле (Рисунок 8) или комплекса **22** в ацетоне или этаноле (Рисунок 10), или методом медленной диффузии в системе хлороформ-гексан в случае комплекса **21** (Рисунок 8).

В нейтральных комплексах **20** и **21** два иона марганца координированы по хелатному типу двумя N,O-лигандами, при этом каждый атом кислорода является также мостиковым по отношению к другому иону марганца.



**Рисунок 8.** Молекулярная структура комплексов **20** (слева) и **21** (справа). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

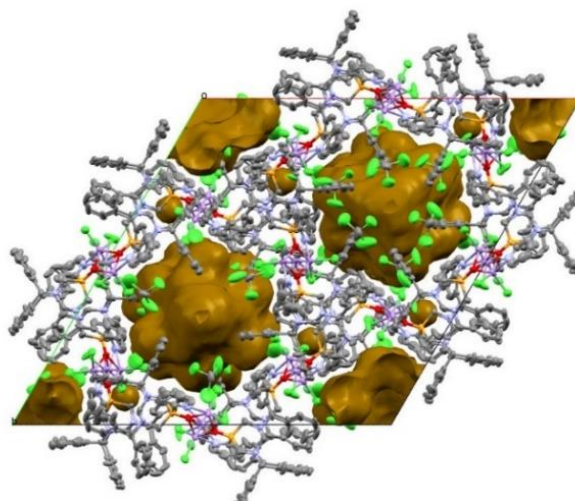
В комплексе **20** каждый ион марганца имеет октаэдрическую геометрию за счет хелатной координации 1,4-N,O-лиганда, двух атомов хлора и одной молекулы воды. Атомы хлора и атом кислорода фосфорильной группы первого лиганда и атом молекулы воды занимают экваториальное положение, атом кислорода другого второго и атом азота пиридилного заместителя первого лиганда находятся в апикальном положении. Ион марганца(II) в комплексе **21** имеет квадратно-пирамидальную геометрию лигандного окружения, что подтверждается значением геометрического индекса  $\tau_5 = 0.16$  и  $0.07$  (для каждого иона марганца). Параметр  $\tau_5$  описывает пятикоординированную геометрию атома, изменяется от 0 до 1, указывая на идеальную квадратно-пирамидальную и тригонально-бипирамидальную координацию соответственно [18]. Углы  $\angle O1-Mn1-O1$  и  $\angle O1-Mn1-N1$  в комплексе **20** имеют большее значение ( $78.51^\circ$  и  $77.29^\circ$ ), чем в комплексе **21** ( $74.4(2)^\circ$  и  $76.9(2)^\circ$ ), что обусловлено меньшей стерической загруженностью лиганда **10** (Таблица 3).

**Таблица 3.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **20** и **21**.

Параметр	<b>20</b>	<b>21</b>	
		<b>А</b>	<b>Б</b>
P1=O1	1.513(2)	1.507(6)	1.506(5)
Mn1-N1	2.283(3)	2.251(7)	2.262(7)
Mn1-O1	2.296(2), 2.192(2)	2.201(6), 2.176(6)	2.215(6), 2.185(5)
∠O1-Mn1-N1	77.29(9)	76.9(2)	76.3(2)
Mn1-Cl1	2.433(1)	2.349(3)	2.311(3)
Mn1-Cl2	2.458(2)	2.359(4)	2.346(4)
∠O1-Mn-O1	78.51(9)	74.4(2)	74.8(2)

Длина связи Mn1-O1 в комплексах **20** и **21** имеет типичное значение для  $\kappa^2$ -O хелатных комплексов марганца(II) (ок. 2.199 - 2.342 Å [182, 183]), и составляет 2.296(2) Å и 2.192(2) Å для **20** и 2.201(5) Å - 2.215(6) Å для комплекса **21**. Следует особо отметить изменение конформации диазафосфоринановых лигандов в комплексе **21** по сравнению с молекулой свободного лиганда **15**. Так, в лиганде **15** пиридинильный заместитель при атоме фосфора занимает экваториальное положение, а бензгидрильный заместитель при одном из атомов азота находится в экваториальном положении, при другом атоме азота – в аксиальном [171]. В комплексе **21** при сохранении конформации гетероцикла «кресло» пиридинильный заместитель при атомах фосфора находится в аксиальном положении, а оба бензгидрильных заместителя имеют экваториальную ориентацию.

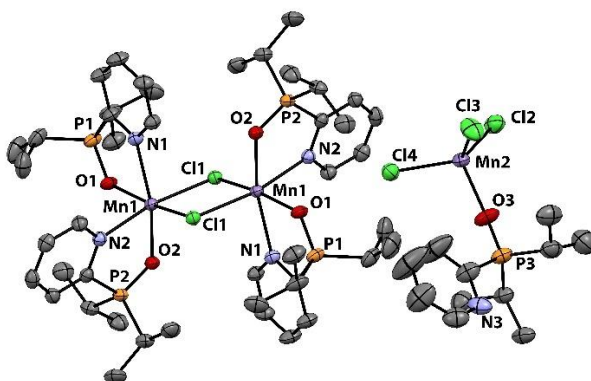
Анализ кристаллической упаковки показал, что в комплексе **20** наблюдаются внутримолекулярные контакты Cl1...O<sub>H2O</sub> и Cl2...O<sub>H2O</sub>, расстояния составляют 3.144 Å и 3.174 Å соответственно. Кристалл соединения **21** представляет собой кристаллосольват с большим числом молекул хлороформа, часть из которых разупорядочена его элементами симметрии, и не выявлена из экспериментальных данных. В кристалле наблюдаются большие незаполненные объёмы, в которых могут находиться эти молекулы (Рисунок 9).



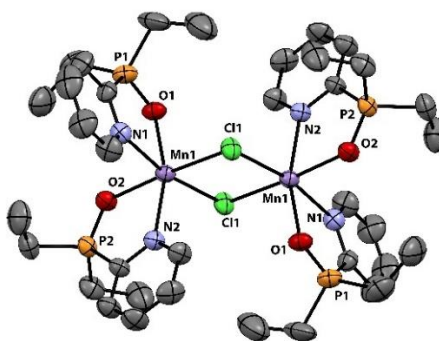
**Рисунок 9.** Элементарная ячейка кристалла **21**, проекция вдоль оси *c*. Коричневым цветом показаны свободные объёмы в кристалле, доступные для заполнения малыми молекулами.

Объём элементарной ячейки кристалла **21** составляет  $39033(9) \text{ \AA}^3$ , из которого  $6529 \text{ \AA}^3$  (17%) не заполнены. По результатам расчёта заполнения этого объема возможными молекулами растворителей (процедура SQUEEZE программы PLATON) в этих полостях могут находиться молекулы с 2370 электронами. В ячейке кристалла **21** находятся 18 молекул комплекса **21**, 54 выявленные и уточнённые молекулы хлороформа (по 3 сольватные молекулы на каждый комплекс), и ещё могут находиться до 46 невыявленных молекул хлороформа. Выявленные особенности кристаллической структуры соединения **21** могут быть использованы для создания на основе этого соединения пористых материалов с высокой сорбционной способностью.

Перекристаллизация комплекса **20** из этанола приводит к выделению единичных кристаллов комплекса **23**, структура которого аналогична комплексу **22** (Схема 8, Рисунки 10, 11).



**Рисунок 10.** Молекулярная структура комплекса **22** (представлен один анион  $[\text{MnLCl}_3]^-$ ). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.



**Рисунок 11.** Молекулярная структура катиона комплекса **23**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В катионных комплексах **22** и **23** ионы марганца имеют октаэдрическую геометрию за счет хелатной координации двух молекул лиганда и двух мостиковых хлоролигандов. Во внешней сфере комплекса **22** находятся два анионных комплекса состава  $[\text{MnLCl}_3]^-$ , где одна молекула лиганда **11** вовлечена в координацию с ионом марганца, в случае комплекса **23** во внешней сфере находится анион  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ .

В экваториальной плоскости октаэдра в комплексах **22** и **23** располагаются атомы кислорода и азота первого лиганда, атом азота второго лиганда и атом мостикового хлора. В аксиальной позиции относительно плоскости, на которой располагается ион марганца, находятся второй мостиковый атом хлора и атом кислорода второго лиганда. Длина связи Mn1-O1 в данных комплексах значительно меньше, чем в комплексах **20** и **21** и составляет 2.1512 Å и 2.1221 Å (для **22**) и 2.126(2) Å и 2.137(3) Å (для **23**) (Таблица 4). Значения длин связи Mn1-N1 и угла захвата  $\angle\text{O1-Mn1-N1}$ , наоборот, имеют большие значения (Таблица 4), чем для комплексов **20** и **21**, где лиганды являются и мостиковыми, и хелатными.

**Таблица 4.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **22** и **23**.

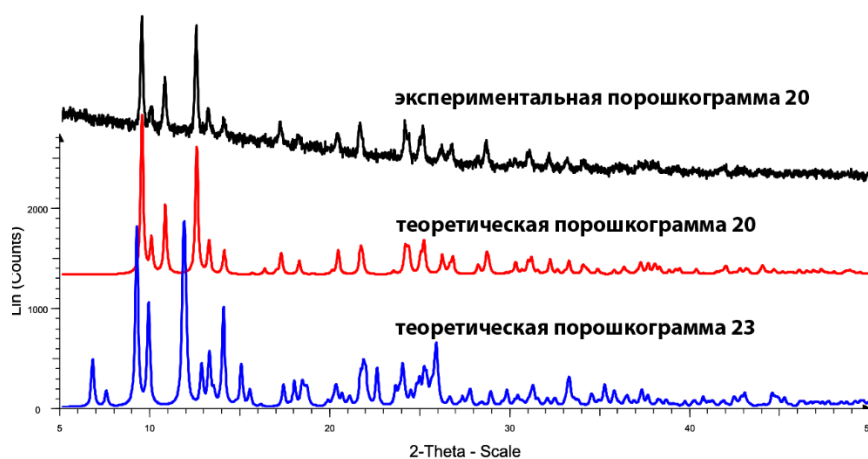
Параметр	<b>22</b>	<b>23</b>
P1=O1	1.4962	1.504(3)
Mn1-N1	2.2902	2.336(3)
Mn1-N2	2.3667	2.332(3)
Mn1-O1	2.1512	2.126(2)
Mn1-O2	2.1221	2.137(3)
$\angle\text{O1-Mn1-N1}$	77.70 77.94	78.19(1) 77.48(1)
Mn1-Cl1	2.5527 2.497	2.505(1) 2.537(1)
$\angle\text{Cl1-Mn-Cl1}$	87.51	88.47(3)

Во внешней сфере комплекса **22** находится анион  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ , в комплексе **23** в свою очередь находятся два комплексных аниона  $[\text{MnLCl}_3]^-$ , где L = **11**, и происходит замещение одного атома хлора на лиганд **11**. Длина P=O связи в таком анионе составляет 1.499(4) Å, что соответствует длинам связи фосфорильной группы в катионах комплексов **22** и **23** и в нейтральных комплексах **20** и **21**. Длина связи Mn1-O1 в анионе составляет 2.043(4) Å, что существенно ниже, чем в упомянутых выше комплексах.

Данные РСА показали, что комплекс **20** в результате перекристаллизации из этанола подвергается реорганизации с потерей двух молекул воды и одной молекулы  $\text{MnCl}_2$  с



образованием комплекса **23** (Схема 8). Методы порошковой дифрактометрии и термогравиметрического анализа подтвердили данное заключение. Наложение экспериментальной порошковой дифрактограммы комплекса **20** (черная кривая) с теоретическими порошковыми дифрактограммами комплексов **20** (красная кривая) и **23** (синяя кривая) показало идентичность структуры порошка комплекса **20** с монокристалльными данными (Рисунок 12).



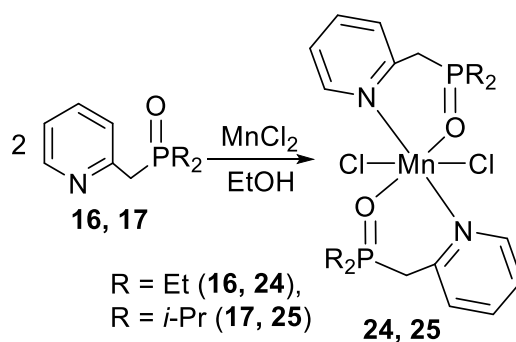
**Рисунок 12.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (красная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **20**, и экспериментальная порошковая дифрактограмма комплекса **20** (черная линия) и теоретическая порошковая дифрактограмма комплекса **23** (синяя линия).

Об этом же свидетельствуют результаты синхронного термического анализа порошка комплекса **20** и кристаллов комплекса **20**, выращенных из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле. Кривые термогравиметрического анализа обоих образцов имеют минимальное расхождение (Приложение А, Рис. 1, 2). Согласно данным ТГА, комплекс **20** при 107 °С теряет ~8.57% массы, что соответствует потере двух молекул координационной воды.

#### 2.4.1.2. Моноядерные комплексы марганца на основе 1,5-N,O-лигандов

Введение метиленового мостика между фрагментами, несущими координационные донорные центры, изменяет структуру образующихся комплексов.

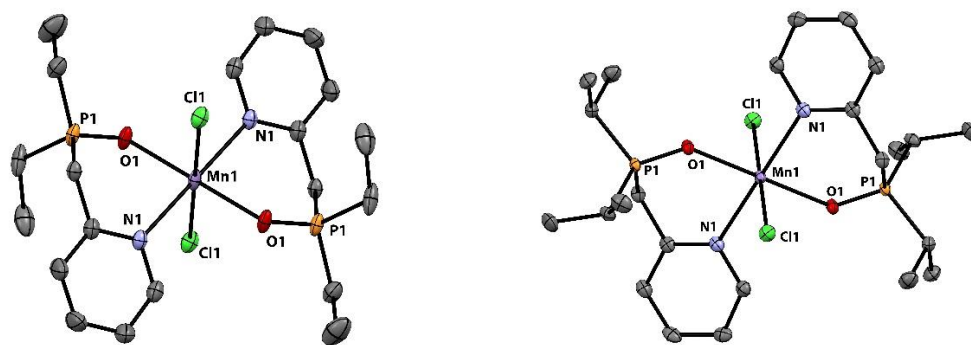
Так, в результате взаимодействия 1,5-N,O-лигандов **16** и **17**, содержащих метиленовый спейсер, с хлоридом марганца в соотношении металл : лиганд = 1 : 2 были получены моноядерные нейтральные комплексы марганца **24** и **25** (Схема 9).



**Схема 9.** Синтез комплексов **24** и **25**.

Комплексы **24** и **25** были выделены в виде мелкокристаллических светло-желтых порошков, растворимых в большинстве органических растворителей. В масс-спектрах MALDI комплексов **24** и **25** наблюдаются пики с  $m/z$  484 для **24**, 540 для **25**, соответствующие иону состава  $[\text{MnL}_2\text{Cl}]^+$ . В ИК-спектрах комплексов **24** и **25** наблюдается незначительный сдвиг полос фосфорильных фрагментов до 1151 и 1164  $\text{cm}^{-1}$  соответственно по сравнению со спектрами исходных лигандов **16** и **17** (1157 и 1176  $\text{cm}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации P=O группы.

Медленным упариванием насыщенных растворов комплексов **24** и **25** в ацетонитриле были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (Рисунок 13, Таблица 5).



**Рисунок 13.** Молекулярная структура комплексов **24** (слева), **25** (справа). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

**Таблица 5.** Основные структурные параметры (расстояния в Å, углы в °) для комплексов **24** и **25**.

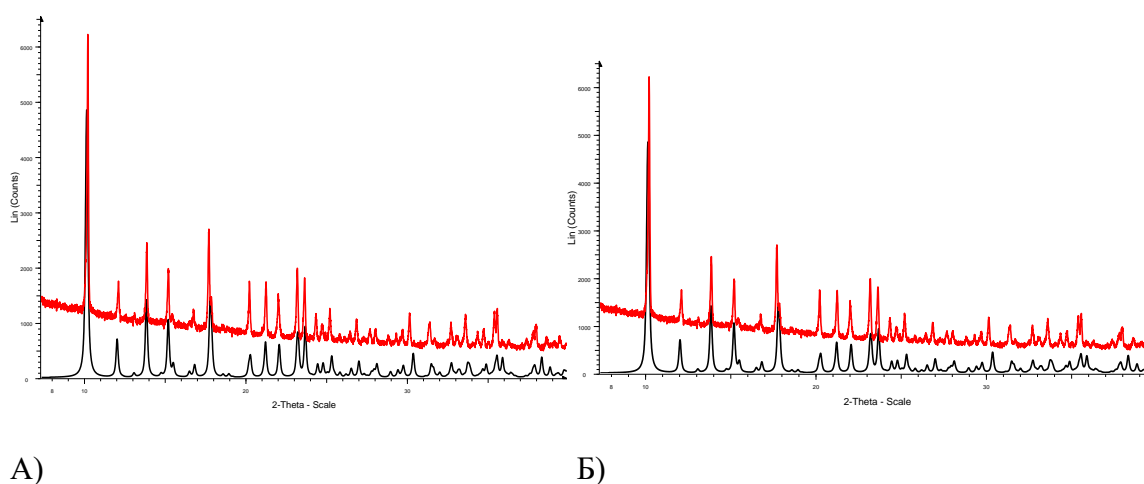
Параметр	<b>24</b>		<b>25</b>
	<b>А</b>	<b>Б</b>	
P1=O1	1.5034	1.5048	1.5042
Mn1-N1	2.2925	2.2883	2.2950

Продолжение таблицы 5.

Параметр	24		25
	А	Б	
Mn1-O1	2.1244	2.1680	2.1425
∠O1-Mn1-N1	88.20	87.88	89.45
Mn1-Cl1	2.5249	2.5897	2.5613

В комплексах **24** и **25** октаэдрическая геометрия осуществляется за счет N,O-хелатной координации иона марганца(II) двумя молекулами лигандов **16** или **17**, соответственно, которые располагаются в экваториальной плоскости с *транс*-положением одинаковых донорных центров относительно катиона металла, и двух хлоролигандов, расположенных аксиально. Угол захвата ∠O1-Mn1-N1 в комплексах **24** и **25** имеет значения 87.88 - 89.45°. По сравнению с вышеописанными комплексами марганца с 1,4-N,O-лигандами **20** - **23**, хелатный угол в данных комплексах больше примерно на 11°.

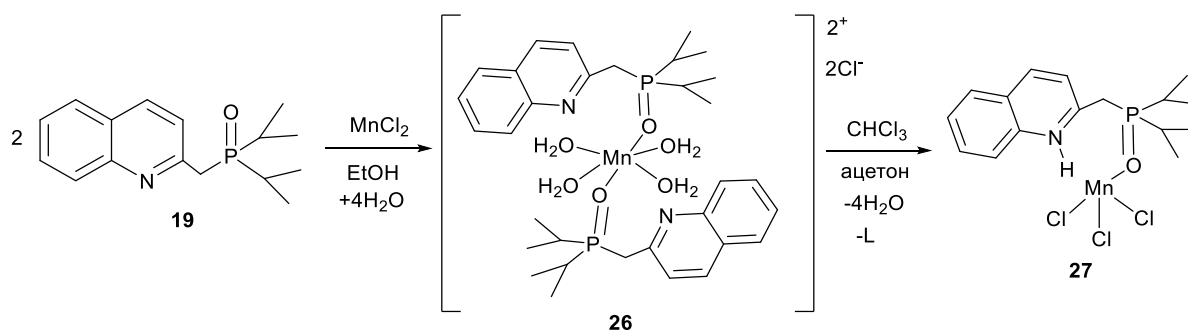
Порошковые дифрактограммы поликристаллических образцов **24** и **25** хорошо согласуются с рассчитанными, основанными на данных рентгеноструктурного исследования, что подтверждает их чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 14).



**Рисунок 14.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплексов **24** (А) и **25** (Б), и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Увеличение загрузки лиганда и замена пиридинового фрагмента на хинолиновый также повлияли на структуру и тип координации лиганда.

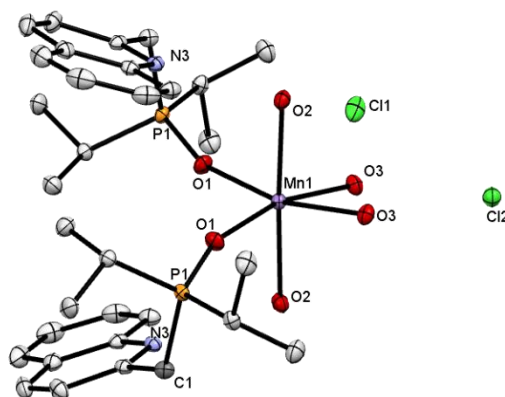
При взаимодействии хинолилфосфиноксидного лиганда с метиленовым спейсером **19** с хлоридом марганца в соотношении металл : лиганд = 1 : 2 был получен моноядерный катионный комплекс **26** (Схема 10).



**Схема 10.** Синтез комплексов **26** и **27**.

Комплекс **26** представляет собой светло-желтый порошок, хорошо растворимый в органических растворителях. В MALDI масс-спектре комплекса **26** регистрируются пики осколочных ионов при  $m/z$  473 и 640, соответствующие составу  $[\text{MnLCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  и  $[\text{MnL}_2\text{Cl}]^+$  соответственно. В ИК спектре комплекса **26** наблюдаются полосы валентных колебаний фосфорильной группы при  $1168\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $3401\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям гидроксильной группы в координированных молекулах воды.

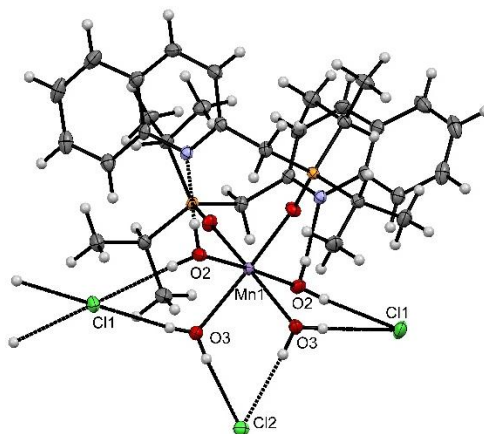
Медленным упариванием насыщенного раствора комплекса **26** при комнатной температуре в ацетоне были получены монокристаллы, пригодные для PCA (Рисунок 15).



**Рисунок 15.** Структура катиона комплекса **26**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

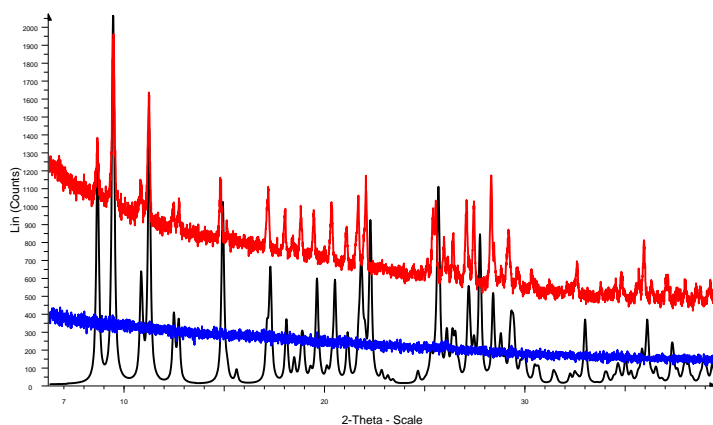
В катионном комплексе **26** ион марганца имеет октаэдрическую конфигурацию, которая достигается за счет O-монодентатной координации двух молекул лиганда и четырех молекул воды. Вероятно, оксофильность иона марганца(II) и стерическая загруженность N-донорного центра лиганда привели к тому, что предпочтительней оказалась координация с атомом кислорода молекул воды, чем с N-координационным центром лиганда. Примечательно, что в комплексе **26** угол  $\angle\text{O1-Mn1-O1}$  составляет  $95.36^\circ$ , то есть лиганды располагаются почти ортогонально относительно друг друга. Длины связей  $\text{Mn1-OH}_2\text{O}$  составляют  $2.1931\text{ \AA}$  и  $2.2574\text{ \AA}$ , что значительно длиннее, чем длина связи  $\text{Mn1-O1}_{\text{P=O}}$ . В молекуле комплекса наблюдаются

внутри- и межмолекулярные водородные связи, такие как  $N \cdots H-O$  с расстоянием 1.919 Å и  $O \cdots Cl$  с расстояниями 2.298 – 2.471 Å (Рисунок 16).



**Рисунок 16.** Внутри- и межмолекулярные связи в комплексе **26**.

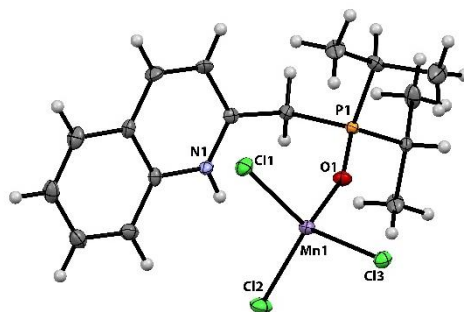
При сравнении порошковой дифрактограммы комплекса **26** и рассчитанной данных монокристалльного РСА комплекса **26**, совпадения не наблюдалось (синяя кривая), но после насыщения порошка комплекса **26** парами смеси этанола и диэтилового эфира порошковая дифрактограмма принимает вид, идентичный порошковой дифрактограмме структуры **26** в кристалле (Рисунок 17).



**Рисунок 17.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **26** и экспериментальная порошковая дифрактограмма комплекса **26** до насыщения парами смеси этанола и диэтилового эфира (синяя линия) и после (красная кривая).

Интересно отметить, что после перекристаллизации комплекса **26** из смеси хлороформ : ацетон в условиях кислой среды (избытка  $Cl^-$ ) происходит миграция хлорид-анионов из внешней координационной сферы во внутреннюю, сопровождающаяся отщеплением аква-лигандов и одной молекулы хинолинфосфиноксидного лиганда и протонированием атома азота

хинолильного фрагмента, в результате чего образуется комплекс **27** в виде единичных светло-желтых кристаллов (Схема 10, Рисунок 18).



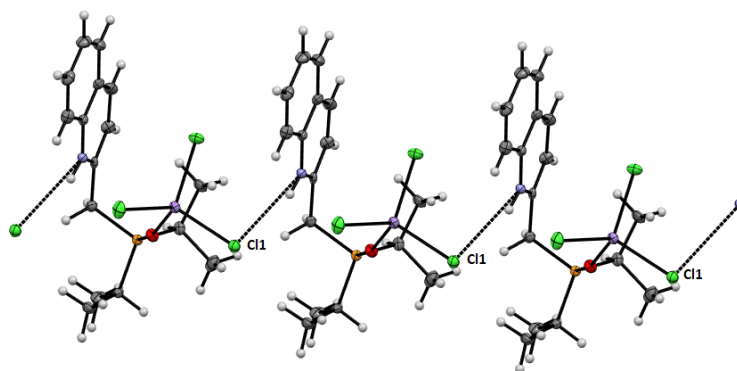
**Рисунок 18.** Молекулярная структура **27**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Основные структурные параметры комплексов **26** и **27** представлены в таблице 6.

**Таблица 6.** Основные структурные параметры (расстояния в Å, углы в °) для комплексов **26** и **27**.

Параметр	<b>26</b>	<b>27</b>
P1=O1	1.5015(9)	1.505(3)
Mn1-O1	2.1417	2.043(3)
Mn1-Cl1	-	2.370(1)
Mn1-Cl2	-	2.3449(9)
Mn1-Cl3	-	2.344(1)
N1-H1	-	0.86(3)

В комплексе **27** реализуется тетраэдрическая конфигурация иона марганца за счет двух атомов хлора и кислородного центра лиганда, расположенными в углах тетраэдра, и хлорид-анионом, расположенным в вершине тетраэдра. В комплексе **27** наблюдается самая короткая связь Mn1-O1 среди всех описанных комплексов марганца **20** - **26**, вероятно, ввиду координации лиганда **19** O-монодентатным образом. Длина связи N1 – H1 составляет 0.86(3) Å и практически идентична длине связи N - H в гидрохлоридах фосфоанопиридиния (0.88(2) Å) [184], которые были получены при протонировании фосфоанопиридина соляной кислотой в дихлорметане. Анализ кристаллической упаковки показал наличие межмолекулярных водородных связей N···H-Cl с расстоянием 2.420 Å (Рисунок 19).

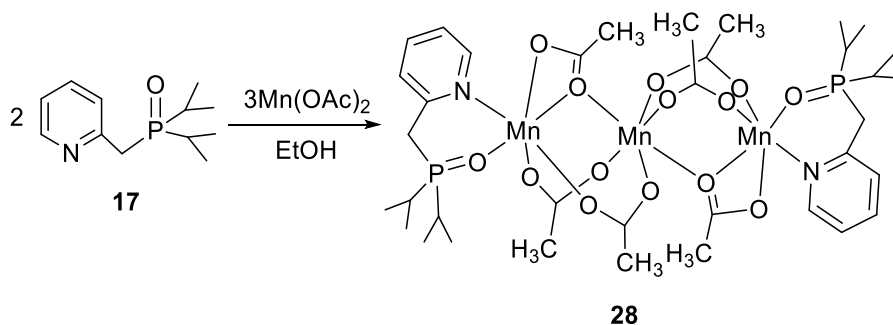


**Рисунок 19.** Межмолекулярные водородные связи  $N \cdots H-Cl1$  в комплексе **27**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

### 2.4.1.3. Полиядерные комплексы марганца на основе 1,5-N,O-лигандов

В последние годы карбоксилаты марганца активно изучаются как потенциальные молекулярные магнетики [185 - 187]. Известно, что атомы марганца, имеющие в своей координационной сфере атомы азота, составляют активную часть природных металлоферментов, например аргиназ [188, 189], и интерес к синтетическим аналогам таких комплексов помимо получения фундаментальных знаний, связан с их возможным применением в различных каталитических реакциях.

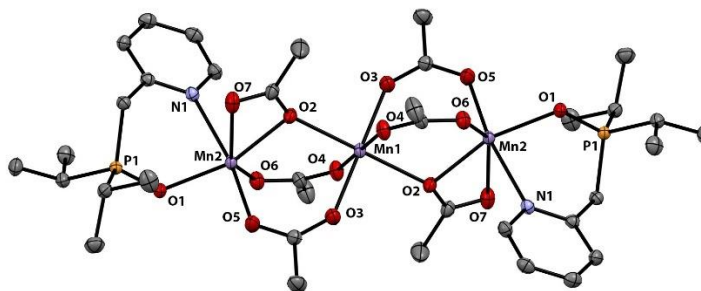
Для получения карбоксилатного комплекса марганца(II) в данной работе была проведена реакция лиганда **17** с ацетатом марганца(II) в этаноле в соотношении металл : лиганд = 2 : 1, в результате чего был получен трехъядерный нейтральный комплекс **28** (Схема 11).



**Схема 11.** Синтез комплекса **28**.

Состав и структура комплекса были установлены комплексом физико-химических методов анализа. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтвердили состав комплекса. В масс-спектре MALDI комплекса **28** регистрируется ион с  $m/z$  737, соответствующий составу  $[Mn_3L_2(OAc)_2]^+$ , что свидетельствует о его трехъядерной структуре. В ИК спектре комплекса **28** наблюдаются характеристические полосы фосфорильной группы при  $1170 \text{ см}^{-1}$ , а также ацетатной группы при  $1598 \text{ см}^{-1}$ .

Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **28** в ацетоне (Рисунок 20).

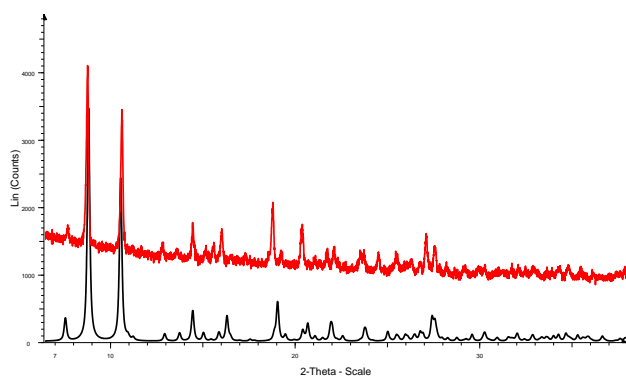


**Рисунок 20.** Молекулярная структура комплекса **28**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Согласно данным РСА, комплекс **28** представляет собой трехядерный комплекс с линейным расположением атомов марганца, связанных шестью мостиковыми ацетатными лигандами. Все атомы марганца имеют октаэдрическое окружение, при этом центральный атом марганца координирован атомами кислорода шести ацетатных лигандов (расстояния Mn–O составляют 2.1642(1) – 2.1825(1) Å) и расположен на кристаллографическом центре инверсии. Концевые атомы марганца координированы четырьмя атомами кислорода двух мостиковых ацетатных лигандов и одного хелатирующего ацетатного лиганда и двумя N,O-донорными центрами пиридилсодержащего фосфиноксидного лиганда **17**. Связь концевых атомов марганца с кислородом из хелатной ацетатной группы является самой длинной и составляет 2.6295(1) Å. Расстояние Mn⋯Mn составляет 3.6033(1) Å, что находится в соответствии со сходными карбоксилатными комплексами марганца ([Mn<sub>3</sub>(DMEGqu)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>], [Mn<sub>3</sub>(TMGqu)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>], где DMEGqu = N-(1,3-диметилимидазолидин-2-илиден)хинолин-8-амин, TMGqu = 1,1,3,3-тетраметил-2-(хинолин-8-ил)гуанидин [190]). Длина связи P=O составляет 1.5092(1) Å, что согласуется со значениями для биядерных и моноядерных комплексов марганца **20** - **27**. Длины связей Mn–O<sub>1P=O</sub> и Mn–N1 составляют 2.1218(1) Å и 2.3260(1) Å соответственно. Значение хелатного угла составляет 81.76(1)°, что значительно меньше, чем в моноядерных комплексах **24** и **25**, но больше, чем в биядерных комплексах марганца(II) **20** – **23**.

Порошковая дифрактограмма образца **28** хорошо согласуется с теоретической, рассчитанной на основе данных монокристалльного эксперимента, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 21).





**Рисунок 21.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **28** и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

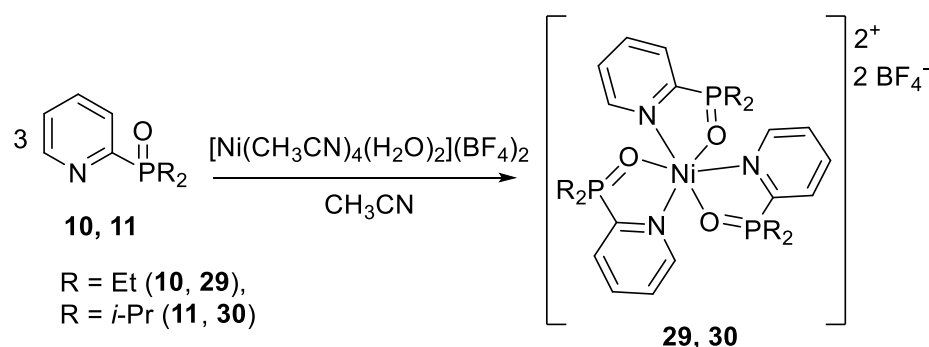
Таким образом, в результате взаимодействия 1,4-N,O-лигандов **10** и **15** с  $\text{MnCl}_2$  в этаноле образуются нейтральные биядерные комплексы **20** и **21** с  $\kappa^2$ -N,O- $\mu^2$ -O-координацией N,O-лигандов соответственно, при этом в случае координации стерически загруженного 1,3,5-диазафосфоринанового лиганда **15** ионы марганца реализуют координационное число 5, тогда как в комплексе с диэтилфосфорилпиридином **10** реализуется координационное число 6 за счет дополнительной координации молекулы воды. При взаимодействии лиганда **11** с  $\text{MnCl}_2$  в условиях более длительного перемешивания или перекристаллизация комплекса **20** из EtOH образуются катионные комплексы состава  $[\text{L}_4\text{Mn}_2\text{Cl}_2]^{2+}$  **22** и **23** с бис-хелатной  $\kappa^2$ -N,O координацией лигандов по каждому атому марганца и  $\mu^2$ -Cl координацией хлоролигандов. В случае 1,5-N,O-лигандов в результате их взаимодействия с дихлоридом или ацетатом марганца образуются моно- или полиядерные комплексы, в которых два координирующих лиганда в зависимости от стерической загруженности проявляют либо  $\kappa^2$ -N,O- (комплексы **24**, **25**, **28**), либо O-монодентатную (комплекс **26**) координацию. Показана возможность протонирования атома азота диизопропилфосфорилхинолина в координационной сфере иона марганца(II) с образованием монолигандного комплекса **27**.

#### 2.4.2. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам Ni(II)

Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов продолжали по отношению к производным никеля, который относится к группе каталитически активных металлов, и комплексы которого успешно тестируются как катализаторы окисления водорода [191], восстановления кислорода [192], электрокаталитического окисления формиатов [193] и многих других процессов.

Катион  $\text{Ni}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^8$ . Он обладает наименьшим радиусом и наибольшей энергией стабилизации октаэдрических комплексов среди двухзарядных катионов  $3d$ -металлов. Для него характерно образование термодинамически устойчивых и лабильных комплексных соединений с разнообразными по геометрии координационными сферами. В координационных соединениях никель преимущественно имеет координационное число 6 и 4. Наиболее многочисленны координационные соединения - октаэдрические. В качестве исходного производного никеля(II) использовалась комплексная соль  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ , анион которой преимущественно выступает в качестве некоординирующего противоиона.

При взаимодействии 1,4-N,O-лигандов **10** и **11** с  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  в ацетонитриле были получены мооядерные катионные комплексы **29** и **30**, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, а также в воде (Схема 12). Обращает на себя внимание тот факт, что даже в случае недостатка лиганда (соотношение лиганд : металл = 2 : 1) образуются комплексы состава 3:1.

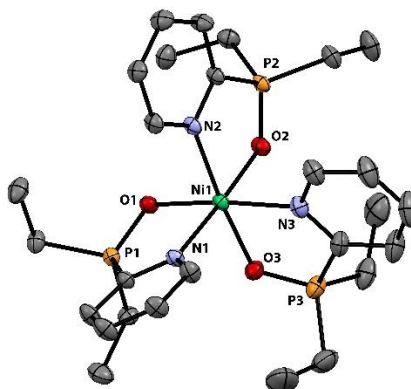


**Схема 12.** Синтез комплексов **29** и **30**.

Комплексы **29** и **30** представляют собой кристаллические порошки зеленого цвета. Состав и структура полученных комплексов **29** и **30** были установлены с помощью масс-спектрометрии, элементного анализа, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и методом РСА. В ИК спектрах комплексов **29** и **30** наблюдается смещение полосы фосфорильного фрагмента в дальнюю область до  $1153 \text{ см}^{-1}$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$ , соответственно по сравнению со спектрами исходных лигандов **10** и **11** ( $\Delta\nu = 14 - 15 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации  $\text{P}=\text{O}$  группы. Интенсивные полосы при  $1054, 1037 \text{ см}^{-1}$  (для **29**) и  $1055, 1036 \text{ см}^{-1}$  (для **30**), относятся к колебаниям тетрафторборат-аниона.

Данные масс-спектрометрии MALDI комплексов **29** и **30** демонстрируют наличие осколочных ионов с  $m/z$  424 и 443 (**29**), и 480 и 499 (**30**), которые соответствуют составу  $[\text{NiL}_2]^{2+}$  и  $[\text{NiL}_2\text{F}]^+$ .

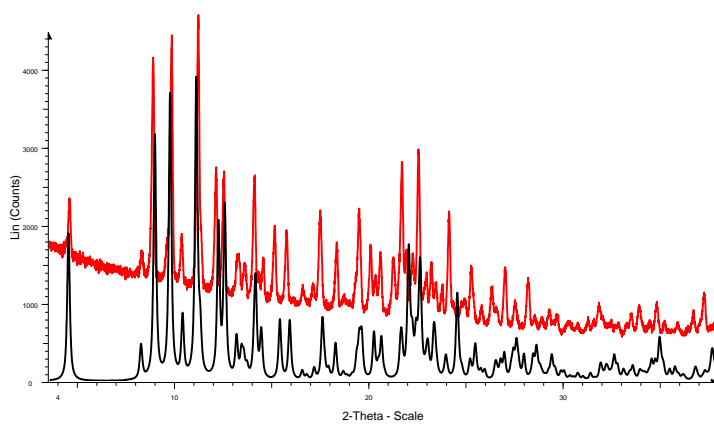
Структура комплекса **29** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 22). Монокристаллы соединения **29** были получены медленным упариванием насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре.



**Рисунок 22.** Структура катиона комплекса **29**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

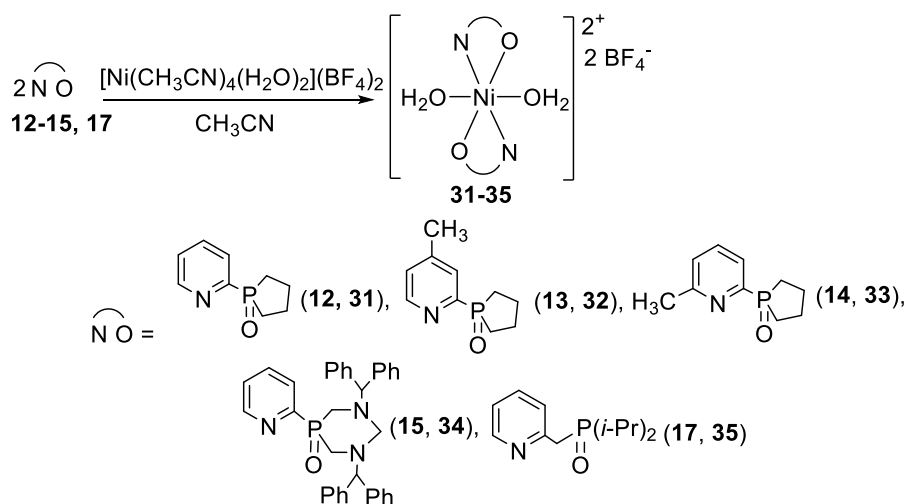
В комплексе **29** октаэдрическая геометрия центрального катиона металла реализуется за счет трис-хелатной координации молекул лиганда **10**, при этом комплекс является *фац*-изомером (граневым). Длина связи P=O составляет 1.509(1) - 1.510(1) Å. Хелатный угол всех трех лигандов отличается и варьируется от 84.34° до 85.04°. В комплексе **29** длины связей P=O, Ni-N, Ni-O для каждого лиганда различаются в диапазоне от 1 до 18 Å, а углы захвата от 0.18 до 0.71°. Лиганды в комплексе **29** располагаются практически ортогонально, углы  $\angle O1Ni1O2$ ,  $\angle O2Ni1O3$  и  $\angle O3Ni1O1$  составляют 89.13, 88.75 и 91.10° соответственно.

Порошковая дифрактограмма образца **29** хорошо согласуется с рассчитанной на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 23).



**Рисунок 23.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **29** и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Поведение Р-гетероциклических аналогов фосфорилпиридинов **12** - **15** и 1,5-N,O-лигандов **16**, **17** по отношению к ионам Ni(II) отличается. Так, в отличие от лигандов **10** и **11**, при взаимодействии фосфолановых и фосфоринановых лигандов **12** - **15** или фосфорилметилпиридина **17** с  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  в ацетонитриле в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуются мооядерные катионные комплексы **31** - **35** состава  $[\text{L}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ . Комплексы **31** - **35** хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, а также в воде [169, 194] (Схема 13).



**Схема 13.** Синтез комплексов **31** - **35**.

Комплексы **31** - **35** представляют собой кристаллические порошки от голубого до ярко-зеленого цвета. Состав и структура полученных комплексов **31** - **35** были установлены с помощью масс-спектрометрии, элементного анализа, термогравиметрического анализа, ИК спектроскопии и методом РСА. В масс-спектрах MALDI комплексов **31** - **35** наблюдаются пики, соответствующие составу  $[\text{NiL}_2]^{2+}$  и  $[\text{NiL}_2\text{F}]^+$ .

В ИК спектрах комплексов **31** - **35** наблюдается смещение полосы фосфорильного фрагмента в дальнюю область до  $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ , соответственно по сравнению со спектрами исходных лигандов **12** - **17** ( $\Delta\nu = 10 - 30 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации группы P=O. Интенсивные полосы при  $1020-1084 \text{ см}^{-1}$ , наблюдающиеся в ИК спектрах комплексов **31** - **35**, относятся к колебаниям тетрафтороборат-аниона. Наличие интенсивных полос в области  $3400 - 3434 \text{ см}^{-1}$  в комплексах **31** - **35** свидетельствует о наличии молекул воды, дополняющих координационную сферу комплексов в качестве со-лигандов.

Для растворов комплексов **31** - **33** в воде и диметилформамиде были проведены кондуктометрические исследования, результаты которых представлены в таблице 7.

**Таблица 7.** Значения удельной и молярной электрической проводимости для комплексов **31** - **33**.

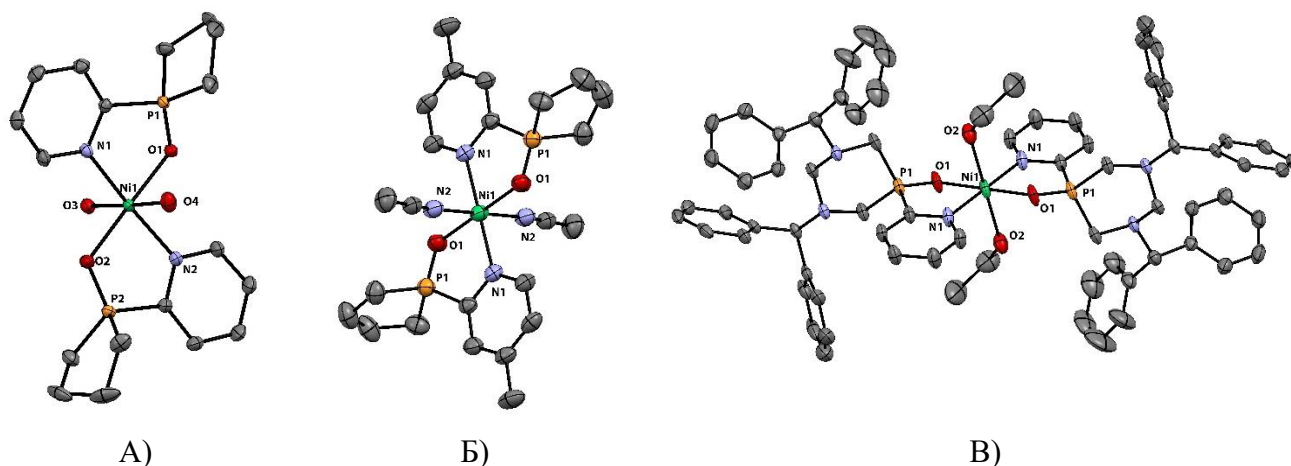
	Удельная электропроводность $\kappa$ , мкСм/см		Молярная электропроводность $\lambda$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> моль <sup>-1</sup>	
	H <sub>2</sub> O	ДМФА	H <sub>2</sub> O	ДМФА
<b>31</b>	50.4	46.3	117.8	95.6
<b>32</b>	58.9	45.7	100.8	91.4
<b>33</b>	51.1	45.8	102.2	91.6

\*Концентрация растворов  $5 \cdot 10$  моль·л<sup>-1</sup>

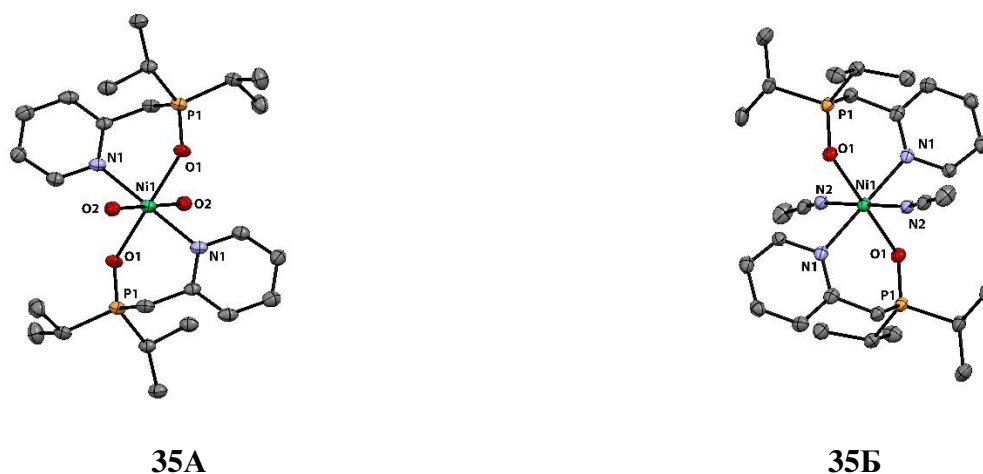
Значение электропроводности комплексов **31** – **33** как для водных растворов, так и для растворов в диметилформамиде занимают промежуточное положение между значениями электропроводности 1,1- и 1,2-валентных электролитов [195], что, вероятно, объясняется образованием комплексами тесных ионных пар в растворах.

Для исследования комплексов **31** – **35** был использован метод синхронного термического анализа. Кривая термогравиметрического анализа демонстрирует, что потеря массы комплексами происходит в несколько стадий. Так, при температуре 154 - 165 °С у комплексов **31** – **33** происходит потеря двух молекул координационной воды. Затем в температурном диапазоне 190 – 390 °С протекает вторая стадия потери массы, которая сопровождается фазовым переходом при температуре, приблизительно одинаковой для всех комплексов ~280 - 290 °С. В случае комплекса **34** при температуре 97 °С, а в случае соединения **35** при 163 - 166 °С происходит потеря двух молекул воды (~4-6 %).

Структура комплексов **31**, **32**, **34**, **35** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рисунки 24, 25). Кристаллизацию соединения **31** проводили путем газофазной диффузии *n*-гексана в насыщенный раствор комплекса в этаноле, а кристаллизацию комплекса **32** - газофазной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в ацетонитриле (Рисунок 24). Светло-голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием насыщенного раствора комплекса **34** в этаноле (Рисунок 24). Монокристаллы соединения **35** были получены медленным упариванием насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре (Рисунок 25).



**Рисунок 24.** Структура катионов в кристаллах комплексов **31** (А), **32** (Б) и **34** (В). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.



**Рисунок 25.** Структура катионов в кристаллах комплексов **35А** и **35Б**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В комплексах **31**, **32**, **34**, **35** ион никеля(II) имеет октаэдрическую геометрию, где экваториальные позиции занимают атомы азота и кислорода молекул соответствующих хелатирующих N,O-лигандов с *транс*-положением донорных атомов одной природы, а в апикальной позиции находятся молекулы воды (комплексы **31**, **35А**) или растворителя, из которого проводилось выращивание кристаллов (комплексы **32**, **34**, **35Б**), дополняя координационную сферу иона никеля. Так, в кристалле комплекса **32** в качестве со-лигандов выступают молекулы ацетонитрила, в **34** – этанола. В кристалле комплекса **35** находятся две независимые молекулы с разными со-лигандами у иона никеля: вода (комплекс **35А**) и ацетонитрил (комплекс **35Б**).

Пятичленные хелатные циклы в комплексах **31**, **32** и **34** имеют конформацию «конверт» с отклонением атомов кислорода в разные стороны от плоскости NCPNiNCP для соединений **31**, **32** и **34**, которое составляет 0.325 Å, 0.339 Å и 0.360 Å соответственно, что коррелирует с объемом координирующего со-лиганда. В комплексе **35** шестичленные металлоциклы имеют конформацию «ванна».

Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **31**, **32**, **34**, **35** представлены в таблице 8.

**Таблица 8.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **31**, **32**, **34**, **35**.

Параметр	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>35А</b>	<b>35Б</b>
P1=O1	1.501(2)	1.490(2)	1.505(3)	1.506(3)	1.512(3)
P2=O2	1.504(1)	-	-	-	-
Ni1-N1	2.064(2)	2.050(3)	2.061(3)	2.129(4)	2.149(4)
Ni1-N2	2.058(2)	-	-	-	-
Ni1-O1	2.039(2)	2.044(2)	2.039(3)	2.061(3)	2.062(3)
Ni1-O2	2.040(2)	-	-	-	-
∠O1-Ni1-N1	85.22(6)	85.09(9)	85.34(1)	91.01(1)	90.74(1)
∠O2-Ni1-N2	85.66(5)	-	-	-	-
Ni-X1	2.095(2) 2.081(1)	2.116(3)	2.126(3)	2.090(3)	2.081(4)

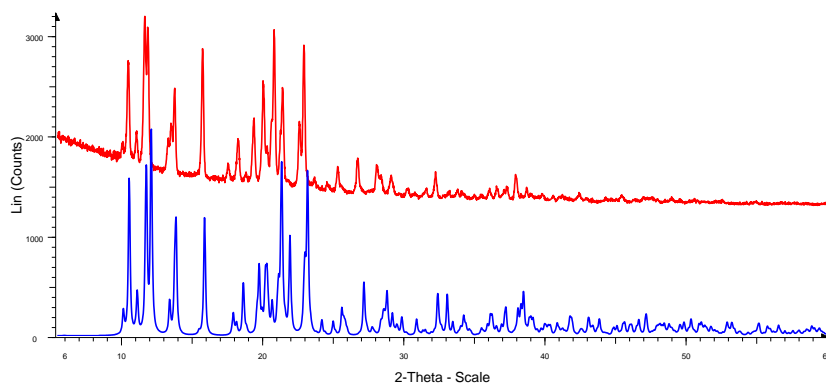
X = O (**31**, **34**, **35А**), N (**32**, **35Б**)

В комплексе **35** хелатный шестичленный металлоцикл принимает конформацию «ванна». Длины связи Ni-O<sub>H2O</sub>, Ni-O<sub>CH3CN</sub>, Ni-N<sub>CH3CN</sub>, и Ni-O<sub>EIOH</sub> составляют 2.081(1) – 2.095(2) Å, 2.081(4), 2.090(3) Å, 2.116(3) Å и 2.126(3) Å для структур в кристаллах комплексов **31**, **35Б**, **35А**, **32**, **34** соответственно и также коррелируют с размером координирующего донорного атома и объема со-лиганда.

Длина связи фосфорильной группы во всех комплексах никеля(II) близка по значению и составляет 1.490(2) - 1.512(3) Å. Сопоставление значений длин связей P=O в комплексах **29**, **31**, **32**, **34**, **35** и некоординированных фосфорильных соединениях (как с ароматическими (1.485 Å) [196], так и с алифатическими заместителями у атома фосфора (1.44 Å) [197]) свидетельствует об увеличении длины кратной связи P=O при образовании координационной связи Ni-O. Самые длинные связи P=O и Ni-N наблюдаются в комплексе **35** ввиду самого большого стерического объема, вследствие этого наблюдается и самый большой хелатный угол в данном комплексе. Фосфолановый фрагмент в комплексах **31** и **32** имеет *твист*-конформацию, типичную для пятичленных циклов, и расположен практически перпендикулярно плоскости комплексов.

Аналогично комплексу марганца(II) **21** в комплексе **34** происходит изменение конформации диазафосфоринанового цикла по сравнению с молекулой свободного лиганда **15**: пиридинильный заместитель при атомах фосфора находится в аксиальном положении, а оба бензгидрильных заместителя имеют экваториальную ориентацию.

Порошковая дифрактограмма образца **31** хорошо согласуется с рассчитанной на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 26).

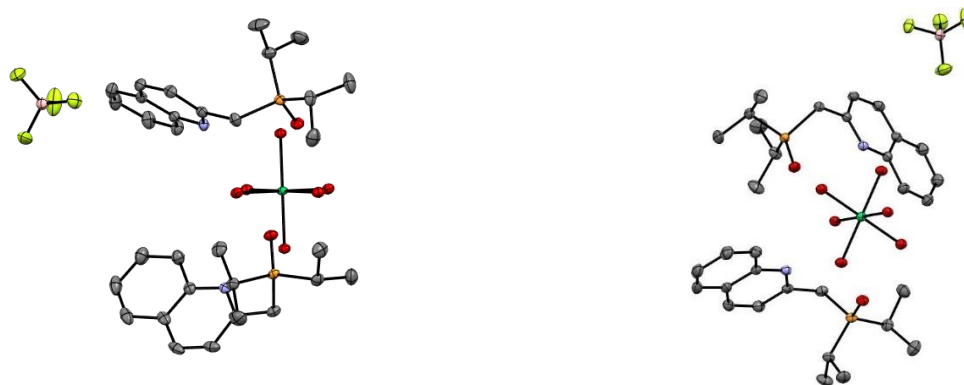


**Рисунок 26.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (синяя линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **31** и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Оказалось, что замена пиридинильного фрагмента на хинолильный приводит к другим результатам. Так, при взаимодействии лиганда **19** с  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  в ацетонитриле в соотношении металл : лиганд = 1 : 2 образуется комплекс **36** со слабосвязанным N,O-лигандом. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  образующегося кристаллического желтого образца в  $\text{CD}_3\text{CN}$  наблюдается уширенный сигнал при 54.0 м.д., близкий по значению к сигналу лиганда **19**. В масс-спектрах MALDI регистрируются пики при  $m/z$  607 и 627, соответствующие составу  $[\text{NiL}_2]^{2+}$  и  $[\text{NiL}_2\text{F}]^+$  соответственно. В ИК спектре наблюдаются полосы колебаний координированной фосфорильной группы при  $1141\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $1033\text{--}1077\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям тетрафтороборат-анионов. Цвет комплекса указывает на отсутствие молекул воды в координационной сфере.

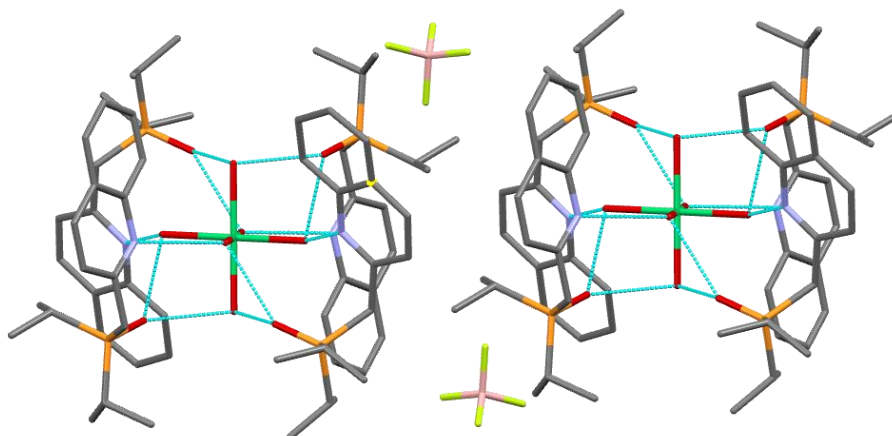
Многочисленные попытки кристаллизации комплекса из ацетона или ацетонитрила приводили к монокристаллам, которые по данным РСА оказались агломератами гексааквакомплекса никеля с двумя молекулами лиганда **19** (Рисунок 27).





**Рисунок 27.** Структура образующихся агломератов при взаимодействии лиганда **19** с  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ . Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В таких агломератах реализуется большое количество межмолекулярных водородных связей, где каждая молекула хинолильного лиганда **19** связана с тремя молекулами координационной воды, благодаря чему, гексаакваникель оказывается «капсулирован» четырьмя молекулами лиганда (Рисунок 28).



**Рисунок 28.** Контакты в образующихся агломератах при взаимодействии лиганда **19** с  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ . Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

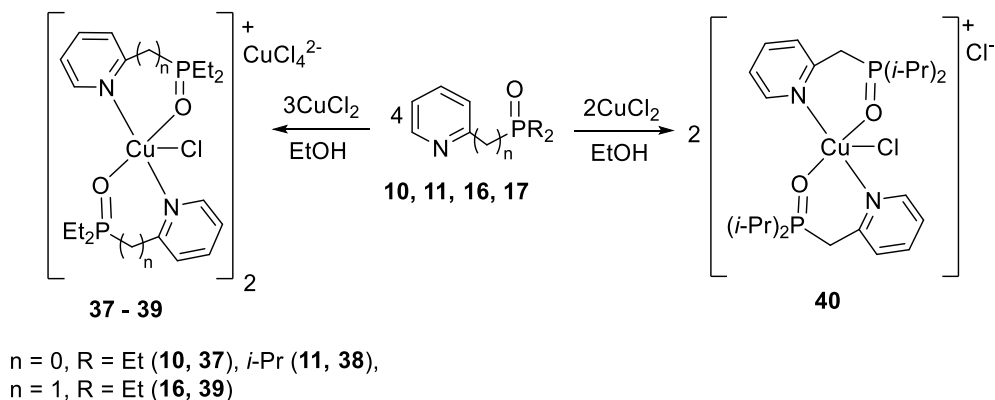
Таким образом, при взаимодействии N,O-лигандов с тетрафторборатом никеля структура образующегося комплекса сильно зависит от структуры лиганда. Небольшие, стерически незагруженные 1,4-диалкилфосфорилпиридины с небольшим хелатным углом ( $84.33(6) - 85.05(5)^\circ$ ) образуют трис-N,O-хелатные *фац*-комплексы. В тех же условиях циклические 1,4-N,O-лиганды и 1,5-N,O-лиганды со значительно большим хелатным углом ( $85.22(6) - 91.02(1)^\circ$ ) образуют октаэдрические бис-N,O-хелатные комплексы, в которых координационную сферу иона никеля достраивают небольшие лиганды – молекулы

растворителя или воды. Хинолинзамещенный лиганд **19** образует непрочные комплексы с тетрафтороборатом никеля, и при перекристаллизации комплекса способен легко замещаться на воду с образованием кристаллических агломератов бис-тетрафтороборат(гексаакваникеля) с молекулами лиганда **19**.

### 2.4.3. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам Cu(II)

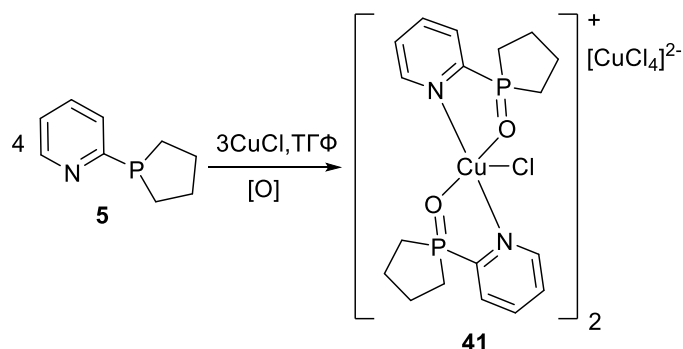
Для катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющего электронную конфигурацию  $d^9$ , характерно образование многочисленных и прочных в водных растворах комплексных соединений с N- и O-донорными лигандами. Координационные соединения меди(II) весьма разнообразны, характерные координационные числа меди – 4, 5 и 6. Для изучения комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов по отношению к ионам меди в качестве исходных солей использовались: хлорид меди(II), тетрафтороборат меди(II) и ацетат меди(II).

При взаимодействии ациклических как 1,4-, так и 1,5-N,O-лигандов **10**, **11**, **16**, **17** с  $\text{CuCl}_2$  в этаноле в соотношении металл : лиганд = 1 : 2 всегда образовывались мооядерные катионные комплексы **37** – **40** [163, 171, 198] (Схема 14).



**Схема 14.** Синтез комплексов **37** – **40**.

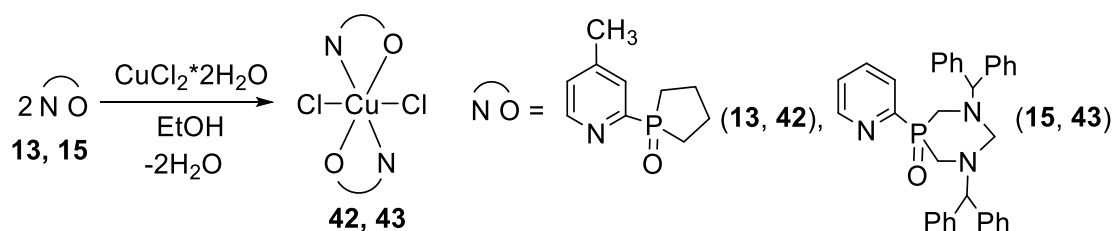
Оказалось, что комплекс со строением, аналогичным комплексам **37** – **39** с циклическим фосфолановым фрагментом, может быть получен также в результате взаимодействия фосфоланопиридина **5** с хлоридом меди(I). При проведении реакции в аэробных условиях окисляется как сам лиганд, так и ион металла [198] с образованием желтых кристаллов комплекса меди(II) **41** (Схема 15).



**Схема 15.** Синтез комплекса **41**.

Отсутствие сигнала и широкая базовая линия в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса **41**, а также зеленая окраска комплекса свидетельствуют об окислении  $\text{Cu}^{\text{I}}$  в  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Окисление лиганда подтверждается появлением характерной полосы колебаний связи  $\text{P}=\text{O}$  в ИК спектре при  $1165\text{ см}^{-1}$ .

При взаимодействии лигандов **13** и **15**, содержащих эндоциклический атом фосфора, с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этаноле в соотношении металл : лиганд = 1 : 2 были получены моноядерные нейтральные комплексы **42** и **43** (Схема 16).

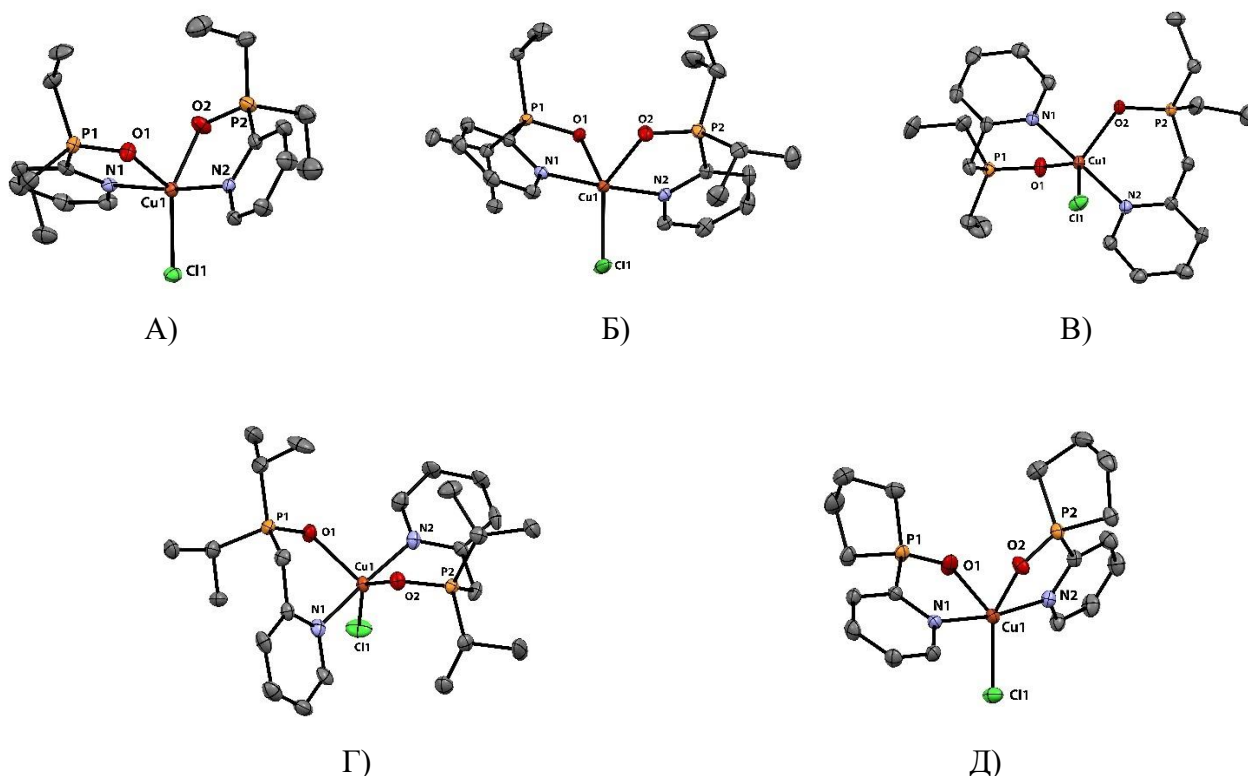


**Схема 16.** Синтез комплексов **42** и **43**.

Комплексы **37** – **43** представляют собой зеленые (**37** - **40**) и салатные порошки (**42** и **43**), которые хорошо растворимы в обычных органических растворителях и, особенно, в воде. В масс-спектрах MALDI комплексов **37** – **40**, **42**, **43** наблюдаются пики с  $m/z$  429 (для **37**), 485 (**38**), 457 (**39**), 513 (**40**), 453 (**42**), 1121 (**43**), соответствующие масс-иону состава  $[\text{CuL}_2]^+$ . В ИК спектрах комплексов **37** – **43** более низкочастотное положение валентных полос  $\text{P}=\text{O}$  ( $1149$  -  $1168\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со свободными лигандами ( $1157$  -  $1186\text{ см}^{-1}$ ) подтверждает координацию фосфорильной группы. Отсутствие  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  и полос этанола в комплексах **42** и **43** указывает на замещение координированных молекул воды исходных  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  фосфиноксидным лигандом. Комплексы меди(II) являются парамагнитными, поэтому их спектры ЯМР неинформативны.

Окончательно строение комплексов **37** – **43** в твердом состоянии было установлено методом РСА монокристаллов. Кристаллы соединений **37** – **40**, **42** и **43** получены медленным

упариванием насыщенных растворов комплексов в ацетонитриле при комнатной температуре (Рисунок 29, 30). Монокристаллы соединения **41** были выделены из реакционной смеси (Рисунок 29).



**Рисунок 29.** Структура катионов комплексов **37** (А), **38** (Б), **39** (В), **40** (Г) и **41** (Д), Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Согласно данным РСА, все полученные моноядерные комплексы меди имеет общую формулу  $[\text{CuL}_2\text{Cl}]_2[\text{X}]$ , где  $\text{X} = \text{CuCl}_4^{2-}$  (в случае **37** - **39** и **41**) или  $\text{Cl}^-$  (в случае **40**). Пятикоординированный атом меди в катионной части комплекса **37** в первой независимой молекуле и ион меди в комплексах **40** и **41** имеют геометрию окружения, промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной, со структурным параметром  $\tau_5 = 0.48, 0.49$  и  $0.47$ , соответственно, где атомы кислорода фосфорильных групп двух лигандов и атомы хлора атомы расположены в экваториальной плоскости, а атомы азота фосфиноксидных лигандов расположены в аксиальном положении. Во второй независимой молекуле комплекса **37** ион меди имеет слегка искаженную квадратно-пирамидальную геометрию со структурным параметром  $\tau_5 = 0.19$ . В комплексах **38** и **39** оба иона меди имеют геометрию катиона металла ближе к тригонально-пирамидальной с  $\tau_5 = 0.54$  и  $0.78$ , соответственно. Интересно отметить, что координирующие гетероатомы одной природы двух лигандов находятся практически ортогонально друг другу относительно иона меди.

Избранные длины связей ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) в комплексах **37** – **41** представлены в таблице 9.

Таблица 9. Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **37** - **41**.

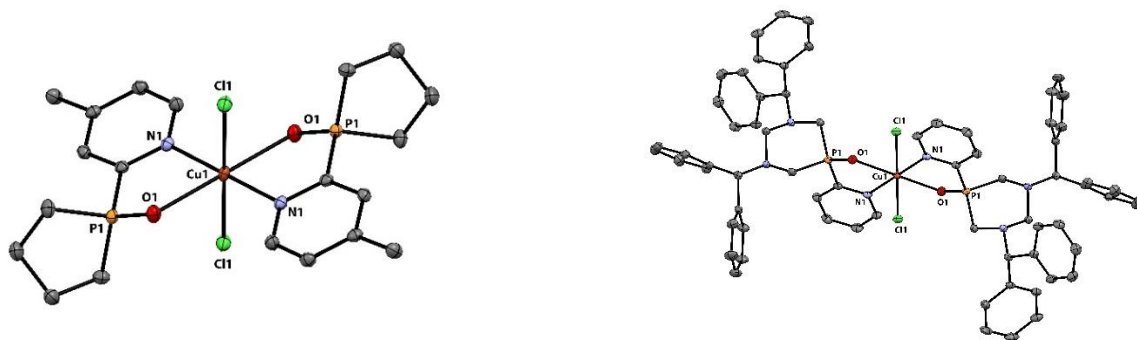
Параметр	<b>37</b>		<b>38</b>		<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>
	<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>А</b>	<b>Б</b>			
P1=O1	1.503(4)	1.492(4)	1.516(3)	1.508(3)	1.515	1.518(6)	1.509(3)
P2=O2	1.501(3)	1.508(3)	1.507(3)	1.501(3)	1.507	1.508(6)	1.500(3)
Cu1-N1	1.999(4)	1.997(4)	2.001(3)	2.003(3)	2.037	2.034(6)	1.999(3)
Cu1-N2	2.010(4)	2.014(4)	1.999(3)	1.999(3)	2.043	2.043(7)	2.000(3)
Cu1-O1	2.147(3)	2.230(3)	2.048(3)	2.061(2)	2.076	2.026(5)	2.155(3)
Cu1-O2	2.056(3)	2.009(3)	2.153(3)	2.151(3)	2.068	2.093(6)	2.052(3)
∠O1-Cu1-N1	85.91(13)	84.23(13)	85.91(13)	86.46(11)	90.83	89.41(2)	85.86(12)
∠O2-Cu1-N2	86.27(13)	86.32(14)	85.36(11)	84.89(11)	89.79	93.16(2)	85.20(11)
∠O1-Cu1-O1	96.45(12)	98.56(14)	94.42(12)	93.68(11)	98.96	117.31(2)	95.48(11)
Cu1-Cl1	2.2478(12)	2.2689(12)	2.2371(10)	2.2397(10)	2.274	2.308(2)	2.235(1)

В комплексах **39** и **40** шестичленные металлоциклы имеют конформацию «ванна», в комплексах **37**, **38** и **41** пятичленные металлоциклы являются практически плоскими, отклонение атомов кислорода в разные стороны от плоскости NCPCuNCP составляет 0.093 - 0.205 Å (**37**), 0.099 - 0.222 Å (**38**) и 0.137 - 0.285 Å (**41**). Хелатные углы у комплексов с 1,5-N,O-лигандами заметно больше по сравнению с углами в комплексах с 1,4-лигандами (89 – 93° против 84 – 86°).

Анионы в кристаллах комплексов **37** - **39** и **41** представляют собой двухзарядные ионы  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Ион  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  имеет форму искаженного тетраэдра, что характерно для тетрахлорокупратов [199 - 203].

В кристаллах **37** – **41** наблюдаются множественные короткие контакты C-H...Cl типа с участием всех атомов хлора анионов  $\text{CuCl}_4^-/\text{Cl}^-$  и катионов. По-видимому, упаковка кристаллов **37** – **41** определяется в первую очередь взаимодействиями C-H...Cl типа.

В отличие от комплексов **37** – **41** соединения **42** и **43** представляют собой centrosymmetric нейтральные моноядерные комплексы меди(II), в которых координационный центр характеризуется искаженной октаэдрической конфигурацией [171, 198].



**Рисунок 30.** Молекулярные структуры комплексов **42** (слева), **43** (справа). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

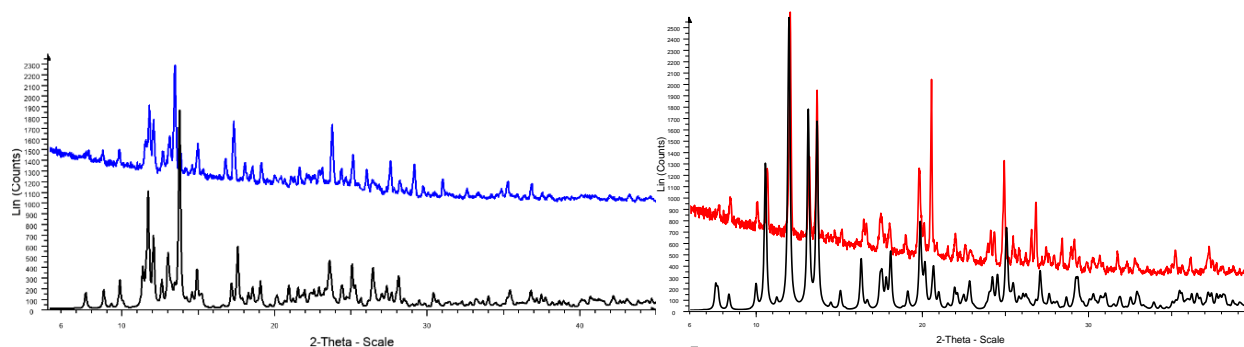
Координационная сфера комплексов сформирована гетероатомами двух N,O-лигандов, лежащими в четырехугольном основании октаэдра, и двумя хлорид-ионами в апикальных позициях. Исходные лиганды координируют металлоцентр, формируя пятичленные N,O-хелатные металлоциклы, при этом координирующие гетероатомы двух лигандов одинаковой природы находятся в *транс*-положении к иону металла. Сформированные за счет N,O-хелатной координации пятичленные металлоциклы имеют конформацию «твист». Лиганды в комплексах **42** и **43** имеют самый маленький хелатный угол (81 - 83°). Обращает внимание существенно удлиненная координационная связь Cu-O (2.4390(9) Å для **42** и 2.3584(11) Å для **43**) по сравнению с комплексами **37** - **41**, что, по всей видимости, обусловлено эффектом Яна-Теллера, характерного для комплексов меди(II).

Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **42** и **43** представлены в таблице 10.

**Таблица 10.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **42** и **43**.

	P1=O1	Cu1-N1	Cu1-O1	∠O1-Cu1-N1	∠O1-Cu1-O1	Cu1-Cl1
<b>42</b>	1.496(1)	1.9887(10)	2.4390(9)	81.63(4)	180	2.3515(3)
<b>43</b>	1.495(1)	2.0034(13)	2.3585(11)	83.12(5)	180	2.3370(4)

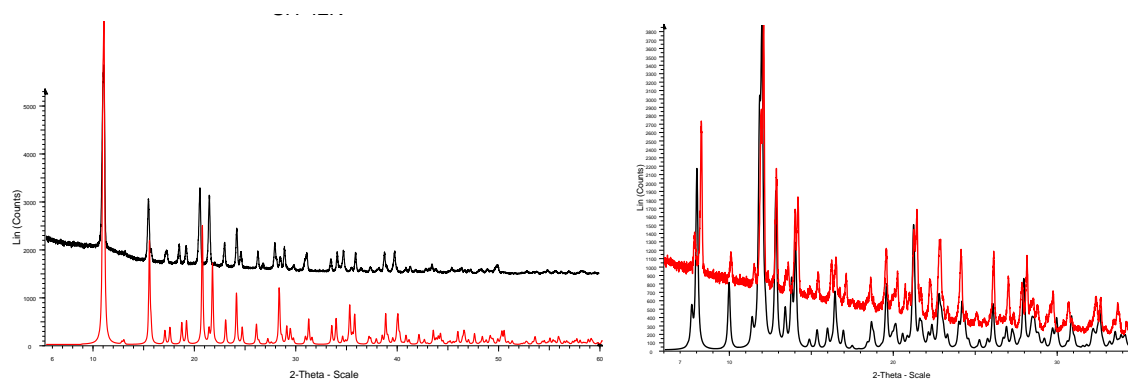
Порошковые дифрактограммы поликристаллических образцов комплексов **37** – **40**, **42**, **43** хорошо согласуются с рассчитанными, основанными на данных рентгеноструктурных исследований монокристаллов, что подтверждает их чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 31, 32).



A)

B)

**Рисунок 31.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **37** (А) и **38** (Б), и экспериментальная порошковая дифрактограмма (синяя (**37**)/красная линия (**38**)).

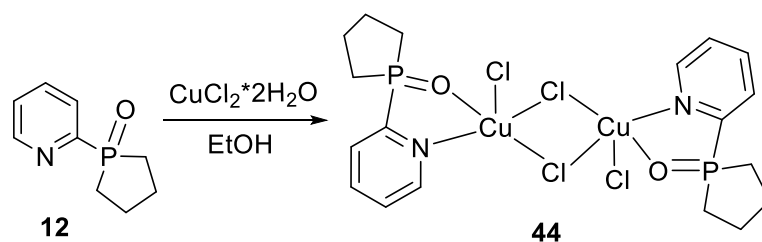


A)

B)

**Рисунок 32.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (красная (**42**)/черная (**40**) линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **42** (А) и **40** (Б), и экспериментальная порошковая дифрактограмма (черная (**42**)/красная (**40**) линия).

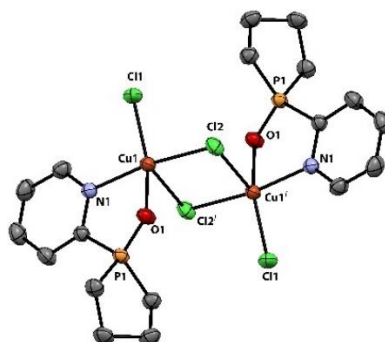
Изменение стехиометрического соотношения реагентов до 1 : 1 в реакции циклического лиганда **12** с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этаноле привело к выделению биядерного нейтрального комплекса **44** [198] (Схема 17).



**Схема 17.** Синтез комплекса **44**.

Комплекс **44** был выделен в виде салатного порошка, хорошо растворимого в большинстве органических растворителей, и в воде. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтвердили состав комплекса. Для комплекса **44** в масс-спектре МАЛДИ регистрируются пики осколочных ионов при  $m/z$  425 и 460, соответствующие составам  $[\text{CuL}_2]^{2+}$  и  $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$ . Более низкочастотное положение полосы поглощения, соответствующее валентным колебаниям связи  $\text{P}=\text{O}$ , в ИК спектре комплекса **44** ( $1165 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со свободным лигандом ( $1181 \text{ см}^{-1}$ ), подтверждает координацию фосфорильной группы. Отсутствие  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  и полос этанола в комплексе **44** указывает на замещение координированных молекул воды исходных  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  фосфиноксидным лигандом.

Структура комплекса была окончательно установлена методом РСА. Монокристаллы соединения **44** были получены медленным упариванием насыщенных растворов комплексов в ацетонитриле при комнатной температуре (Рисунок 33).



**Рисунок 33.** Молекулярная структура комплекса **44**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

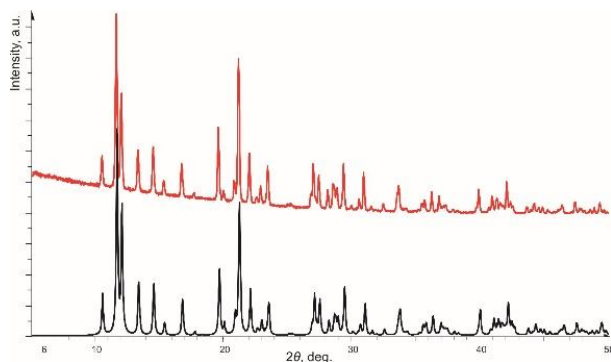
Комплекс **44** является centrosymmetric нейтральным биядерным комплексом с ядром  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ , в котором два из четырех координированных хлорид-ионов оказываются мостиковыми ( $\text{Cu1}-\text{Cl2}$   $2.2680(6) \text{ \AA}$  и  $\text{Cu1}-\text{Cl2}^i$   $2.7456(7) \text{ \AA}$ ), что приводит к сближению двух формально заряженных металлоцентров ( $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}^i$   $3.5215(6) \text{ \AA}$ ). Интересно, что координационная связь с немостиковым хлорид-ионом немного короче и составляет  $\text{Cu1}-\text{Cl1}$   $2.2318(6) \text{ \AA}$ . Ион  $\text{Cu}^{\text{II}}$  с координационным числом 5 принимает искаженную квадратно-пирамидальную геометрию со структурным параметром  $\tau_5 = 0.23$ , где основание пирамиды образовано атомами N1 и O1 лиганда и двумя хлоридными со-лигандами Cl1 и Cl2. Апикальное положение занимает хлорид-ион  $\text{Cl2}^i$ .

В комплексе **44** пятичленные металлоциклы имеют твистованную конформацию, а хелатный угол составляет  $83.66^\circ$ . В данном комплексе наблюдается самая длинная связь  $\text{Cu}-\text{Cl}$  среди вышеописанных хлоридных комплексов меди: у мостиковых хлоролигандов связь  $\text{Cu}-\text{Cl}$



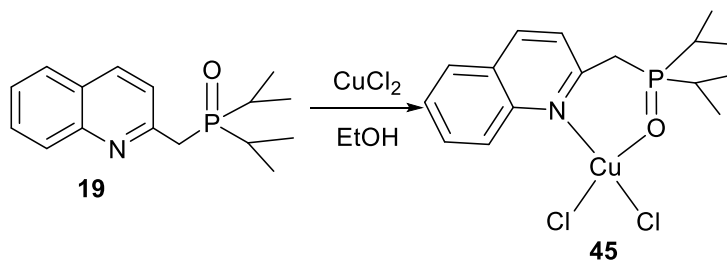
составляет 2.7454(7) Å, и это значение выше, чем у хлоридных комплексов марганца(II) **22** и **23** (2.497 - 2.5527 Å) с аналогичными мостиковыми хлоролигандами. Также в комплексе **44** наблюдается самая короткая связь Cu-O1 (1.976(1) Å).

Порошковая дифрактограмма поликристаллического образца **44** хорошо согласуется с рассчитанной, основанной на данных рентгеноструктурного исследования, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 34).



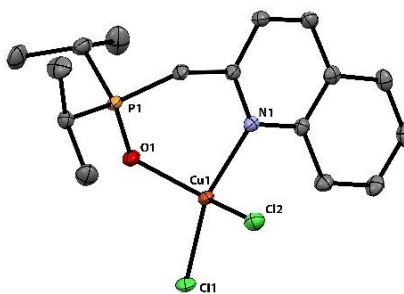
**Рисунок 34.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **44**, и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Взаимодействием лиганда **19** с хинолильным фрагментом с хлоридом меди(II) в соотношении металл : лиганд = 2 : 1 в этаноле был получен мооядерный нейтральный комплекс меди(II) **45** состава 1 : 1 (Схема 18).



**Схема 18.** Синтез комплекса **45**.

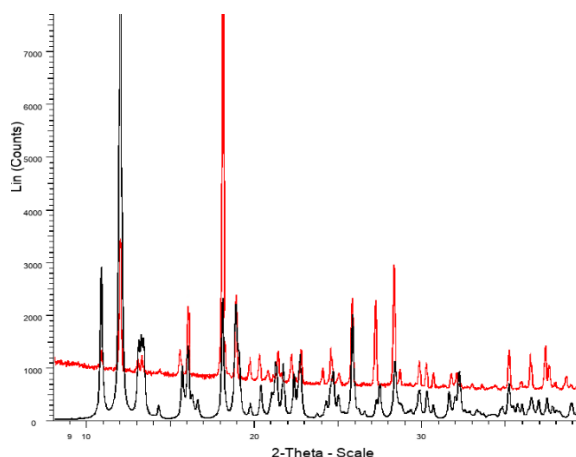
Комплекс **45** представляет собой порошок салатного цвета, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей, а также в воде. Структура комплекса **45** подтверждена набором физико-химических методов анализа. Моноядерная структура комплекса подтверждается данными ESI масс-спектрометрии: в масс-спектре ESI регистрируются пики при  $m/z$  338 и 374, соответствующие составам  $[\text{CuL}]^{2+}$  и  $[\text{CuLCl}]^+$ . В ИК-спектре соединения **45** наблюдаются полосы валентных колебаний фосфорильной группы при  $1148 \text{ см}^{-1}$ . Медленным упариванием насыщенного раствора комплекса **45** при комнатной температуре в ацетонитриле были получены монокристаллы, пригодные для PCA (Рисунок 35).



**Рисунок 35.** Молекулярная структура комплекса **45**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В отличие от комплекса марганца **27** и агломератов с никелем(II) фосфорилхинолильный лиганд N,O-хелатно координирует ион меди обоими гетероатомами. В комплексе **45** ион меди реализует координационное число 4, из-за чего в данном комплексе наблюдается самая длинная связь P=O (1.520(1) Å). Хелатный угол  $\angle O1-Cu-N1$  составляет 90.86°. В комплексе **45** шестичленный металлоцикл имеет конформацию «твист-ванна». Длины связи Cu-Cl являются самыми короткими среди представленных выше комплексов меди и оставляют 2.2309(6)-2.2120(6) Å.

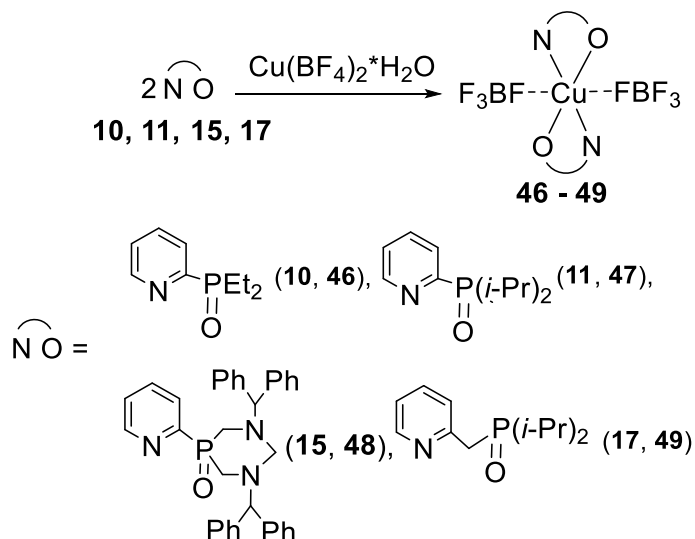
Порошковая дифрактограмма поликристаллического образца **45** хорошо согласуется с рассчитанной, основанной на данных рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 36).



**Рисунок 36.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **45**, и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Введение в комплексообразование с N,O-хелатирующими лигандами тетрафторбората меди предполагало образование заряженных комплексов, поскольку, в отличие от галогенидов,  $BF_4^-$  анион относится к классу слабокоординирующих ионов. Так, ранее было показано, что при

взаимодействии 1-(4-метилпиридин-2-ил)фосфолана с солями меди(I) образуются заряженные комплексы меди(I), которые при кристаллизации в аэробных условиях претерпевают окисление как атома фосфора, так и иона меди(I) с образованием катионных комплексов меди(II) состава  $[\text{CuL}_2](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  [204]. При прямом взаимодействии 1,4- и 1,5-N,O-лигандов, циклического и ациклического строения, разной степени стерической загруженности, с гидратом тетрафторобората меди(II) в ацетонитриле/этаноле в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуются заряженные бис-хелатные комплексы **46 - 49** (Схема 19).



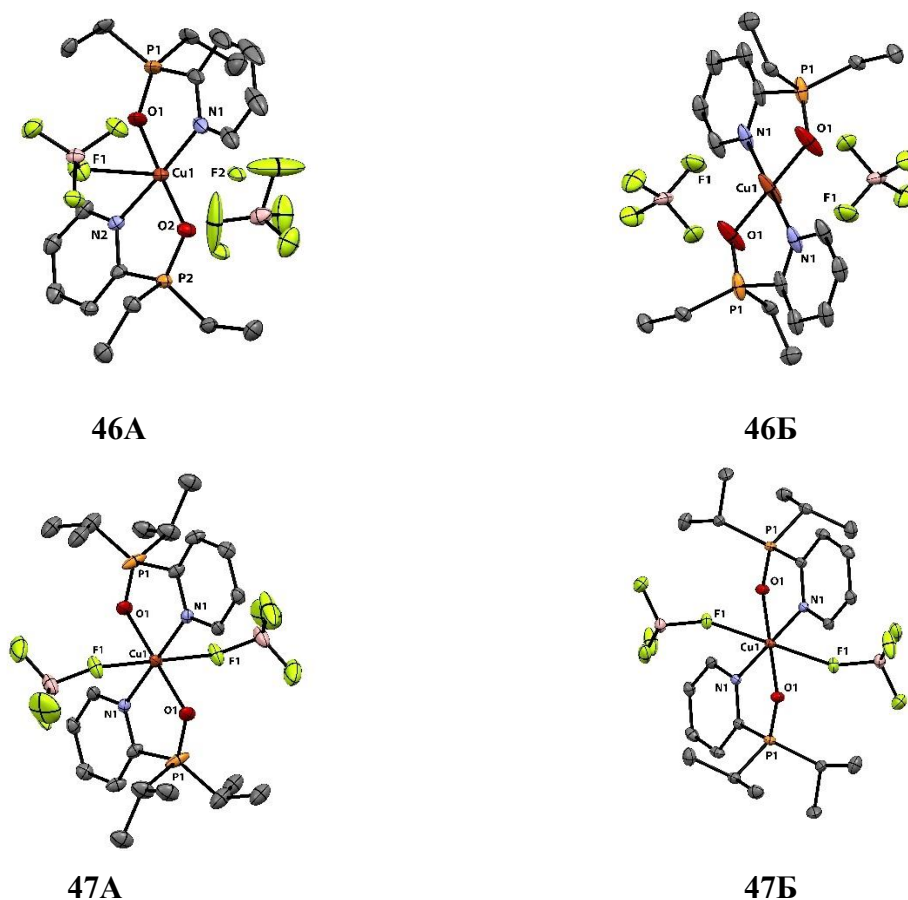
**Схема 19.** Синтез комплексов **46 – 49**.

Комплексы **46 – 49** хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и в воде. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтвердили состав комплексов  $\text{CuL}_2(\text{BF}_4)_2$ . В масс-спектрах MALDI для комплексов **46 – 49** регистрируются пики фрагментных ионов при  $m/z$  429 (для комплекса **46**), 485 (**47**), 1121 (**48**) и 513 (**49**), соответствующие составу  $[\text{CuL}_2]^{2+}$ . Более низкочастотное положение полос, соответствующих валентным колебаниям связи  $\text{P}=\text{O}$ , в ИК спектрах комплексов **46 – 49** при 1154, 1151, 1152 и 1147  $\text{cm}^{-1}$  соответственно по сравнению со свободными лигандами (1165 - 1174  $\text{cm}^{-1}$ ) подтверждает координацию фосфорильной группы. Отсутствие  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  и других гидроксильных групп, а также характеристических колебаний ацетонитрила, в комплексах **46 – 49** указывает на замещение координированных молекул воды исходного  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  фосфиноксидным лигандом и отсутствие координации растворителя. Интенсивные полосы при 1057, 1060, 1056 и 1075  $\text{cm}^{-1}$  в комплексах **46 – 49** соответственно относятся к колебаниям тетрафтороборат-аниона.

Окончательная структура комплексов **46 – 49** была подтверждена данными РСА. Монокристаллы соединений **46** и **47** были получены медленным упариванием их насыщенных

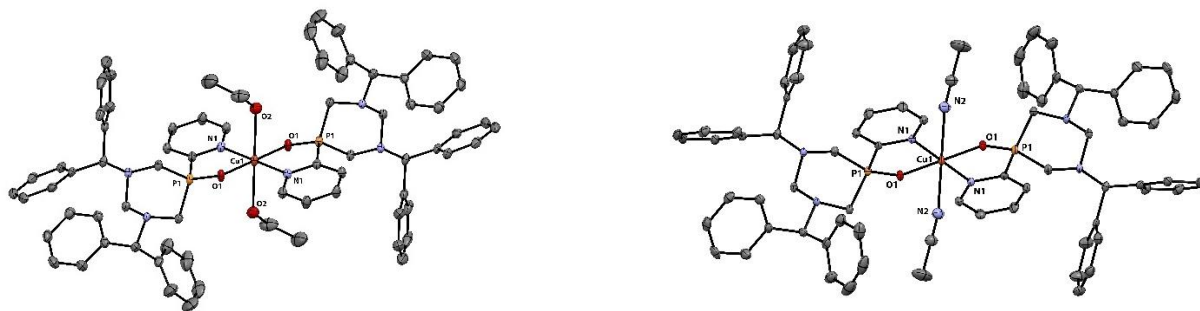
растворов в ацетонитриле при комнатной температуре (Рисунок 37). Синие монокристаллы комплекса **48**, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **48** в ацетонитриле или в этаноле (Рисунок 38).

Особенностью кристаллических структур комплексов **46** и **47** являются две независимые молекулы комплексов в независимой части элементарной ячейки. В кристалле **46** одна молекула находится в общем положении, вторая в частном положении в центре симметрии. В кристалле **47** обе независимые молекулы находятся в частном положении в центре симметрии. В комплексах **46** и **47** ион меди имеет октаэдрическую координацию лигандов с учетом координированных тетрафтороборат-анионов (Рисунок 37).



**Рисунок 37.** Молекулярные структуры комплексов **46** (сверху) (две независимые молекулы **46А** и **46Б**) и **47** (снизу) (две независимые молекулы **47А** и **47Б**). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В отличие от комплексов 1,4-N,O-лигандов с небольшим стерическим объемом, комплекс **48** со стерически загруженным циклическим лигандом легко дает монокристаллы соответствующих сольваток комплексов [171], где тетрафтороборатные лиганды замещены на молекулы растворителя (Рисунок 38).



**Рисунок 38.** Структура катионов в кристалле комплекса **48·2EtOH** (слева) и **48·2CH<sub>3</sub>CN** (справа). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Кристаллы комплекса **48·EtOH** и **48·CH<sub>3</sub>CN** изоструктурны. Молекулы комплексов в кристаллах находятся в частном положении в центре симметрии. Атомы меди расположены в центре симметрии, лиганды и со-лиганды симметрично координируют их до октаэдрической геометрии.

В комплексах **46** - **48** две молекулы N,O-лиганда хелатно связывают ион меди, при этом координирующие донорные центры располагаются в центральной плоскости октаэдра в *транс*-позициях. Хелатные углы составляют 87.5 - 88.9° (Таблица 11). Пятичленные металлоциклы в обеих молекулах комплекса **46** и комплексах **48·EtOH** и **48·CH<sub>3</sub>CN** практически плоские, тогда как для комплекса **47** в одной из молекул наблюдается небольшое твистование хелатных циклов.

Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **46** – **48** представлены в таблице 11.

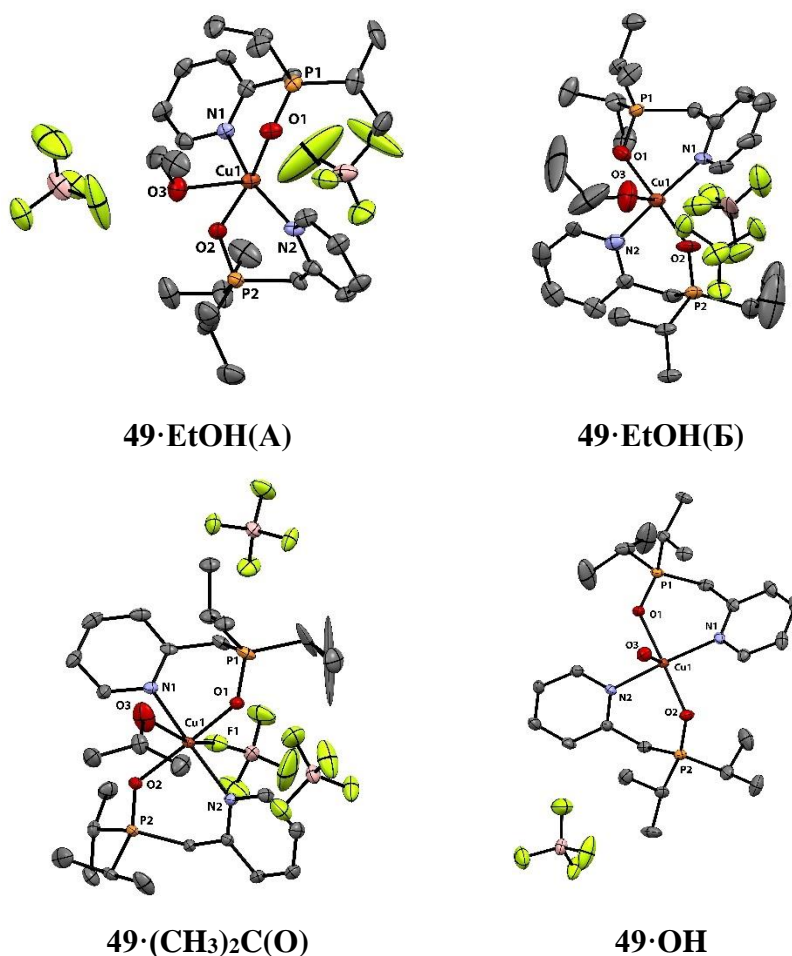
**Таблица 11.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **46** – **48**.

Параметр	<b>46</b>		<b>47</b>		<b>48·2EtOH</b>	<b>48·2CH<sub>3</sub>CN</b>
	<b>A</b>	<b>Б</b>	<b>A</b>	<b>Б</b>		
P1=O1	1.509(3)	1.507(4)	1.521(2)	1.490(3)	1.5127(16)	1.5050(15)
P2=O2	1.514(3)	-	-	-	-	-
Cu1-N1	2.000(4)	1.988(4)	1.987(2)	2.001(3)	2.0033(19)	1.9968(18)
Cu1-N2	1.997(3)	-	-	-	-	-
Cu1-O1	1.924(3)	1.941(3)	1.952(2)	1.946(2)	1.9685(16)	1.9691(13)
Cu1-O2	1.920(3)	-	-	-	-	-
∠O1-Cu1-N1	87.90(15)	87.74(15)	87.50(9)	87.61(10)	87.24(7)	86.98(6)
∠O2-Cu1-N2	88.00(12)	-	-	-	-	-
Cu1-X1*	2.574	2.703	2.513	2.480	2.4232(19)	2.520(2)
Cu1-X2*	2.604	-	-	-	-	-

\* X = F (**46**, **47**), O (**48·2EtOH**), N (**48·2CH<sub>3</sub>CN**)

Оказалось, что при перекристаллизации комплекса **49** на основе 1,5-N,O-лиганда из способных координировать ион меди растворителей (этанола, ацетона или ацетонитрила), в координационную сферу комплекса также легко входят молекулы растворителя, но в отличие от 1,4-N,O-лигандов, в этих комплексах ион меди преимущественно реализует координационное число 5 [171] (Рисунок 39).

В кристаллах комплекса **49**, выращенного из этанола (**49·EtOH**) или ацетона (**49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)**), находятся по две независимые молекулы. В каждой из них две молекулы диизопропилфосфорилметилпиридина координируют ион меди атомами азота и кислорода по хелатному типу. При этом состав молекул в кристаллах **49·EtOH** одинаков, и координационная сфера иона меди достраивается одной молекулой этанола тогда как в одной из молекул **49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)** наряду с двумя N,O-лигандами, со-лигандами являются тетрафторборат-анион и молекула ацетона (Рисунок 39), а в другой независимой молекуле с медью скоординирован гидроксид-анион, вероятно, за счет замены слабокоординирующего тетрафторборат-аниона на гидроксид-анион, источником которого являлась вода в ацетоне.



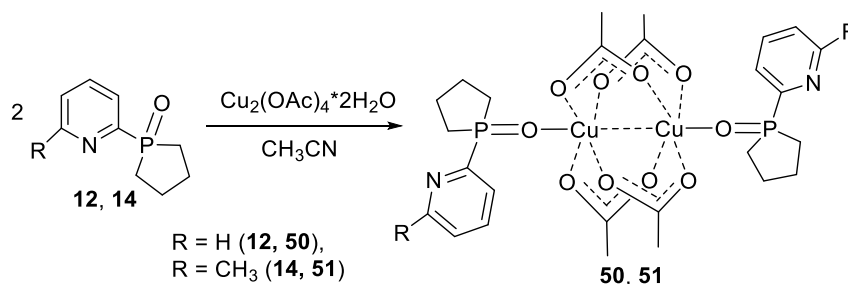
**Рисунок 39.** Молекулярные структуры комплексов **49·EtOH** (сверху) (две независимые молекулы **49·EtOH(A)** и **49·EtOH(B)**) и комплексов **49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)** и **49·OH** (снизу). Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

**Таблица 12.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **49·EtOH** (А, Б), **49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)** и **49·ОН**.

Параметр	<b>49·EtOH</b>		<b>49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)</b>	<b>49·ОН</b>
	<b>А</b>	<b>Б</b>		
P1=O1	1.501(8)	1.519(8)	1.511(3)	1.508(3)
P1=O2	1.512(7)	1.514(8)	1.523(3)	1.511(3)
Cu1-N1	2.066(8)	2.058(11)	2.055(3)	2.043(3)
Cu1-N2	2.046(7)	2.041(9)	2.047(3)	2.046(3)
Cu1-O1	1.941(8)	1.915(7)	1.927(3)	1.942(3)
Cu1-O2	1.934(7)	1.930(8)	1.921(3)	1.928(3)
∠O1-Cu1-N1	91.6(3)	92.2(4)	93.34(12)	92.06(13)
∠O2-Cu1-N2	90.9(3)	91.2(4)	89.88(12)	90.58(12)
Cu1-O	2.406(8)	2.425(12)	2.637(3)	2.284(3)
Cu1-F	2.737	2.814	2.533(3)	-

Ион меди(II) в комплексах **49·EtOH** (молекулы А, Б) и **49·ОН** имеет квадратно-пирамидальную геометрию, атом кислорода этанола или гидроксигруппа располагаются аксиально относительно плоскости комплекса. В комплексе **49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)** с молекулой ацетона в качестве со-лиганда в результате более близкого положения тетрафтороборат-аниона (расстояние Cu-F составляет 2.533 Å) полиэдр комплекса может быть описан как тетрагональная бипирамида. Во всех вариациях структур комплекса **49** хелатные циклы принимают конформацию «ванна» с большими значениями хелатных углов: 89.88(12) - 93.34(12)°, приводящие к сильному искажению металлоциклов.

Распространенным прекурсором для синтеза биядерных комплексов меди с бидентатными лигандами является диацетат меди. Близкое расположение донорных центров в 1,4-N,O-лигандах могло способствовать образованию биядерных мостиковых комплексов, где ионы меди будут участвовать в обменных взаимодействиях. С целью получения биядерных комплексов меди(II) с другим типом координации лигандов была проведена реакция комплексообразования лигандов **12** и **14** с дигидратом ацетата меди(II) в ацетонитриле (Схема 20).

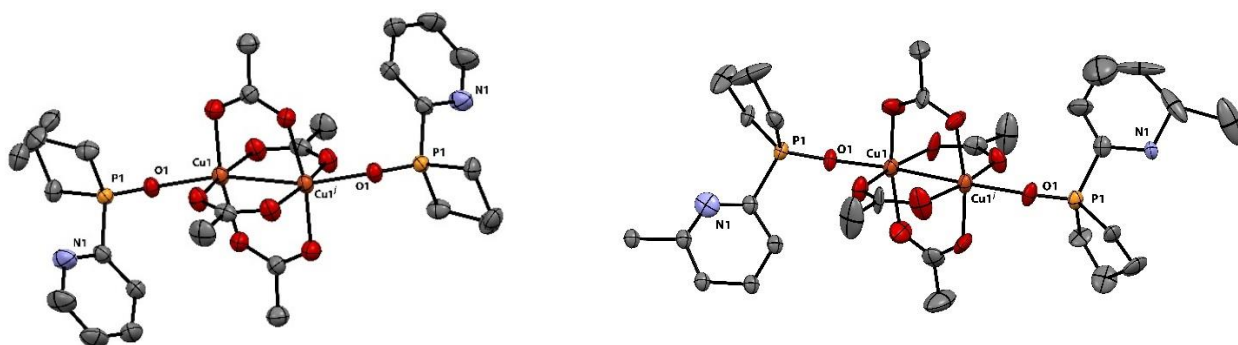


**Схема 20.** Синтез комплексов **50** и **51**.

В результате реакции были выделены кристаллические продукты бирюзового цвета **50** и **51**, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей и в воде. Состав и структура комплексов **50** и **51**, были подтверждены с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа. В ИК спектрах комплексов **50** и **51** наблюдается значительное изменение характера полосы фосфорильной группы и ее смещение до 1159 и 1157  $\text{см}^{-1}$ , что подтверждает наличие координационной связи металлоцентра с P=O координационным центром. Слабое изменение характера полос ароматического кольца пиридиньного заместителя свидетельствует об отсутствии координации иона металла по N-координационному центру лиганда. В ИК спектрах **50** и **51** наблюдается слабое смещение полосы ацетатной группы в области 1623 и 1631  $\text{см}^{-1}$  на 19-26  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, относительно исходного комплекса ацетата меди(II), что свидетельствует о сохранении координации ацетатной группы. По данным масс-спектрометрии MALDI комплексы **50** и **51** имеют один пик молекулярного иона с  $m/z$  425 и 453 соответственно, который соответствует составу  $[\text{L}_2\text{Cu}]^{2+}$ .

Для комплексов **50** и **51** был проведен термогравиметрический анализ, который позволил установить точный состав комплексов. Согласно данным ТГА, комплекс **50** при 210  $^{\circ}\text{C}$  теряет ~24.97 % массы, что соответствует потере одной молекулы лиганда, а при 230  $^{\circ}\text{C}$  комплекс теряет две молекулы ацетат-иона (16.55 %). После 292  $^{\circ}\text{C}$  происходит потеря второй молекулы лиганда (25.66%). Комплекс **51** при 229.4  $^{\circ}\text{C}$  теряет одну молекулу лиганда, что составляет 18.88% от общей массы комплекса, а при температуре свыше 250  $^{\circ}\text{C}$  происходит потеря четырех ацетатных групп (39.96%).

Для комплексов **50** и **51** в системах хлороформ-гексан (**50**) и дихлорметан-гексан (**51**) были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (Рисунок 40).



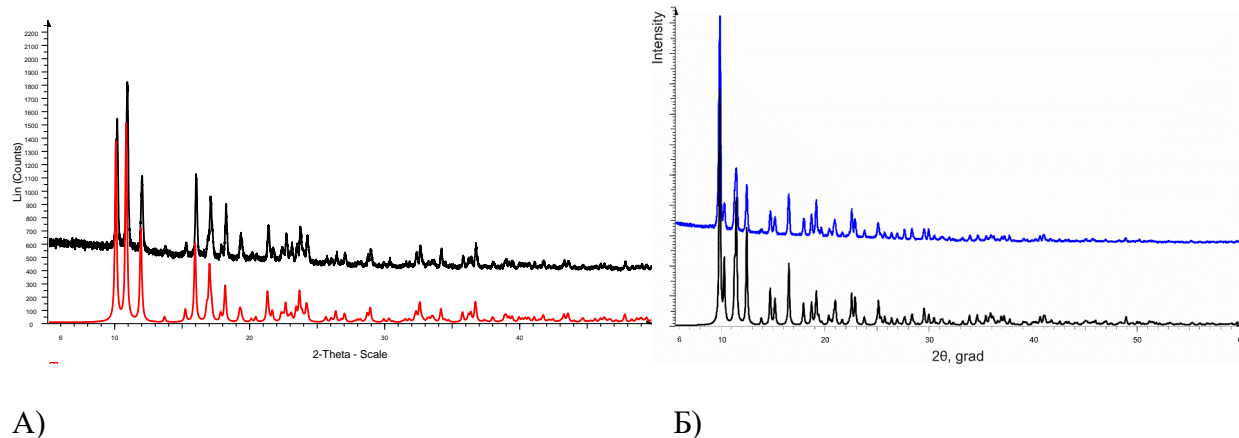
**Рисунок 40.** Молекулярные структуры комплексов **50** (слева) и **51** (справа). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Согласно данным РСА, комплексы **50** и **51** представляют собой биядерные комплексы меди(II).  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$  ядро комплексов **50** и **51** имеет конфигурацию «китайский фонарик», и



атомы меди имеют тетрагонально-пирамидальную геометрию, сформированную двумя молекулами ацетатных групп и O-координационным центром фосфорильной группы лиганда, занимающей аксиальное положение относительно плоскости комплексов. При этом ацетат-анион выступает в качестве бис-O,O-хелатного лиганда, а пиридинильный фрагмент молекулы лиганда не участвует в координации металлоцентра. Расстояния  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$  в обоих комплексах **50** и **51** близки и составляют 2.6380(6) Å и 2.6318(4) соответственно, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, и говорит о наличии металлофильных взаимодействий. Длины связей Cu-O в комплексах составляют 2.139(2) и 2.1162(9) Å и сопоставимы с длиной связи Mn-O<sub>P=O</sub> в сходном карбоксилатном комплексе марганца **28**. Длина связи фосфорильной группы в комплексах **50** и **51** составляет 1.489(2) и 1.5022(7) Å соответственно.

Порошковые дифрактограммы образцов **50** и **51** хорошо согласуются с моделируемыми на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает их чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 41).



**Рисунок 41.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная/красная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **50** (А) и **51** (Б) и экспериментальная порошковая дифрактограмма (черная линия (**50**)/синяя линия (**51**)).

Для данных ацетатных комплексов **50** и **51** с помощью комбинации экспериментальных (SQUID-магнитометрия) и квантово-химических (BSDFT, CASSCF(*n,m*)/NEVPT2, DDCI3) методов было исследовано влияние концевых лигандов на магнитно-обменное взаимодействие в ряду  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OAc})_4\text{L}_2]$  с O-донорными концевыми лигандами, дополненными двумя новыми комплексами, содержащими фосфиноксидные лиганды [205]<sup>1</sup>. Были количественно определены два вклада в параметр изотропного магнитного обмена: искажение геометрии ядра, вызванное фосфиноксидными лигандами, усиливает антиферромагнитную обменную связь (отрицательный вклад в J), в то время как изменение распределения спиновой плотности,

<sup>1</sup> Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Зуевой Е.М.

вызванное фосфиноксидными лигандами, по сравнению с молекулами воды при заданной геометрии ядра ослабляет антиферромагнитную обменную связь (положительный вклад в  $J$ ), причем оба вклада примерно одного порядка. Эти результаты показывают, что магнитная обменная связь, которая, как известно, очень чувствительна к искажениям геометрии ядра, определяется не только структурой ядра. При заданной геометрии ядра разные концевые лиганды обуславливают немного разные распределения спиновой плотности. Даже небольшое изменение распределения спиновой плотности может повлиять на магнитную обменную связь и дать дополнительный вклад в параметр изотропного магнитного обмена.

Таким образом, при взаимодействии N,O-диалкилфосфорилпиридинов циклического и ациклического строения с хлоридом или тетрафтороборатом меди(II) в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуются бис-N,O-хелатные комплексы с октаэдрической, тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной конфигурацией катиона металла. В случае координации к иону меди 1,5-N,O-лигандов, имеющих большой хелатный угол, преимущественно реализуется координационное число меди 5, где тетрагонально-пирамидальную геометрию вокруг иона меди(II) достраивают анион исходной соли или молекулы координирующего растворителя. В случае комплексов ациклических 1,4-N,O-лигандов ион меди может иметь координационное число 5 или 6, что зависит от размера солиганда и величины хелатного угла. Циклические 1,4-N,O-лиганды с самым меньшим значением хелатных углов образуют октаэдрические комплексы, где апикальные позиции занимают молекулы растворителя. Стерически загруженный лиганд диизопропилфосфорилметилхинолин **19** дает монолигандный хелатный комплекс меди с искаженной тетраэдрической геометрией.

Полученные N,O-лиганды во взаимодействии с ацетатом меди не способны конкурировать с заряженными ацетатными лигандами и выступают исключительно в качестве поддерживающих димедьтетраацетатное ядро O-монодентатных лигандов.

#### **2.4.4. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и – хинолинов по отношению к ионам Zn(II)**

Вследствие завершенности  $3d$ -подуровня, комплексообразование у катиона  $Zn^{2+}$  не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов, поэтому комплексные соединения цинка с монодентатными N- и O-донорными лигандами менее устойчивы, чем аналогичные соединения  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Прочные комплексные соединения  $Zn^{2+}$  образует только с полидентатными лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота благодаря стабилизирующему хелатному эффекту. Баланс между энергиями связи и отталкивания между

лигандами определяет координационное число цинка в его комплексах, которое может составлять четыре, пять или шесть без заметного предпочтения последнего, и, таким образом, комплексы цинка могут проявлять различные геометрии и структурные мотивы.

Взаимодействием 1,4-N,O-лигандов **10** и **11** и 1,5-N,O-лигандов **16** и **17** с гидратом тетрафторбората цинка(II) в ацетонитриле в соотношениях металл : лиганд = 1 : 2 были получены мооядерные заряженные комплексы **52** – **55**, в которых, несмотря на недостаток лиганда, три лиганда координируют ион цинка по хелатному типу, при этом взаимное расположение донорных центров не оказывает влияния на структуру и состав образующихся комплексов (Схема 21). Вероятно, больший эффективный ионный радиус иона цинка по сравнению с ионом никеля (0.74 vs 0.69 Å [206]) позволяет координироваться лигандам с большим хелатным углом.

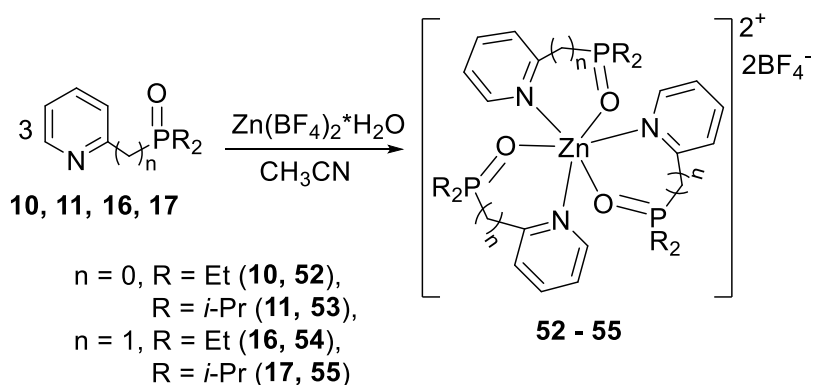


Схема 21. Синтез комплексов **52** - **55**.

В отличие от вышеприведенных лигандов, стерически загруженные лиганды **15** и **19** при взаимодействии с гидратом тетрафторбората цинка(II) в тех же условиях образуют заряженные комплексы **56** и **57** состава металл : лиганд = 1 : 2 (Схемы 22, 23).

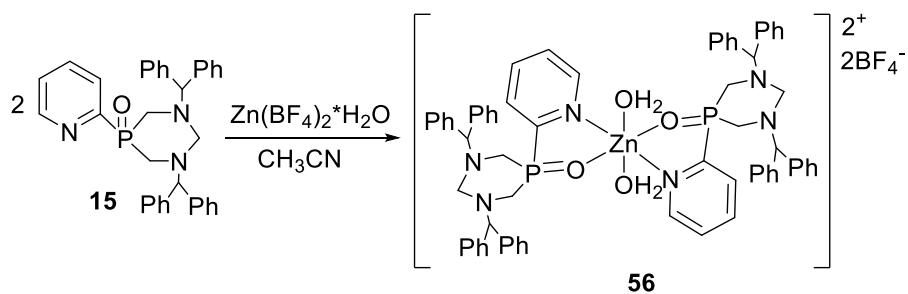
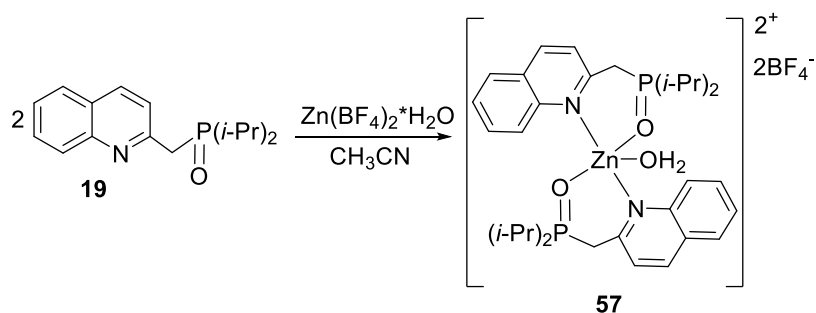


Схема 22. Синтез комплекса **56**.



**Схема 23.** Синтез комплекса **57**.

Комплексы цинка(II) **52** – **57** были выделены в виде белых порошков, которые были охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов анализа. Комплексы **52** – **57** растворимы в большинстве органических растворителей, и в воде (кроме **56**). В ИК спектрах комплексов **52** – **57** наблюдается сдвиг характеристической полосы P=O группы на ~10-20 см<sup>-1</sup> в область меньших волновых чисел относительно исходных лигандов, что свидетельствует о координации фосфорильной группы. Интенсивные полосы при 1027-1062 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям тетрафтороборат-аниона. Для комплексов **56** и **57** регистрируются полосы колебаний гидроксильных групп при 3424 - 3452 см<sup>-1</sup>. Данные элементного анализа подтвердили состав образующихся комплексов. В MALDI масс-спектрах комплексов **52** – **57** регистрируются пики фрагментарных ионов, соответствующие составу [ZnL<sub>2</sub>F]. В случае комплексов **56** и **57** наблюдаются пики с *m/z* 1159 и 651, что соответствует составу [ZnL<sub>2</sub>F(H<sub>2</sub>O)]. Для исследования комплексов **56** и **57** был использован метод синхронного термического анализа. Кривая термогравиметрического анализа демонстрирует, что при температуре 87 - 103 °С у комплексов происходит потеря двух (**56**) и одной (**57**) молекул координационной воды.

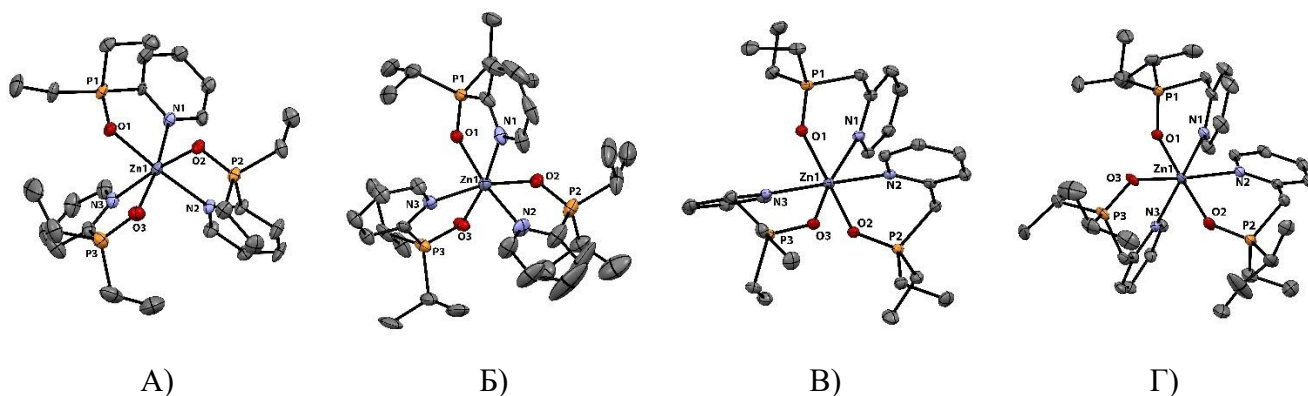
В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P соединений **52** – **57** в CD<sub>3</sub>CN наблюдается один сигнал при 52.7, 60.7, 64.4, 69.9, 25.1 и 76.5 м.д., соответственно. Для всех комплексов цинка(II) наблюдается значительное смещение химического сдвига атома фосфора в слабopольную область спектра относительно исходных лигандов (Δδ = 8.2 – 21.5 м.д.). Для комплексов **54**, **55** и **57** на основе 1,5-N,O-лигандов это смещение выражено сильнее, чем для комплексов **52**, **53** и **56** на основе 1,4-N,O-лигандов (Δδ ~ 15-21 м.д. и 10 м.д. соответственно). Наибольшее смещение наблюдается для комплекса **57** с хинолильным фрагментом и изопропильными заместителями у атома фосфора (Δδ = 21.5 м.д.).

Сопоставление ПМР спектров комплексов **52** – **56** со спектрами свободных лигандов показывает, что происходит заметный сдвиг протонов пиридинных фрагментов (за исключением протонов в *орто*-положении к атому азота) в слабые поля по сравнению со

свободными лигандами (максимальное смещение достигает 0.56 м.д.), что свидетельствует о координации пиридинного фрагмента.

Окончательная структура комплексов **52** - **57** была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа образцов (Рисунки 42 - 44, Таблица 13). Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием насыщенного раствора комплексов **52** - **55**, **57** в ацетоне и раствора **56** в этаноле.

Согласно данным РСА, в комплексах **52** - **55** ион цинка имеет октаэдрическое координационное окружение за счет N,O-хелатной координации трех молекул лигандов.



**Рисунок 42.** Структуры катионов комплексов **52** (А), **53** (Б), **54** (В) и **55** (Г). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

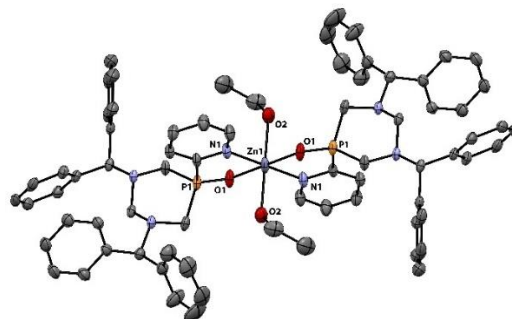
Интересно отметить, что комплексы **52** и **53** кристаллизуются в виде *фац*-изомеров (граневых), также как и аналогичный комплекс никеля **29**, тогда как их старшие гомологи **54** и **55** – в виде *мер*-изомеров (реберных). В комплексах **52** и **53** формируются пятичленные хелатные металлоциклы с практически плоским циклическим фрагментом, значения хелатных углов составляют 80.50 – 83.31°, что меньше, чем в комплексе никеля(II) **29** примерно на 2-3°. В комплексах **54** и **55** формируются шестичленные хелатные металлоциклы с конформацией «твист-ванна», а хелатный угол заметно увеличивается до значений 87.71 – 92.81°. Обращает на себя внимание корреляция величины хелатных углов в комплексах **52** – **55** (80.50 - 92.81°) со значениями смещения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  (от 60.7 до 69.9 м.д.). По сравнению с комплексом никеля **29**, где атом никеля также хелатно связан с тремя молекулами лиганда, в комплексах **52** – **55** наблюдается значительное удлинение связи М-N, что связано с увеличением радиуса иона металла: в комплексе **29** длина связи Ni-N составляла 2.105(1)-2.123(1) Å, в то время как в комплексах цинка длина связи Zn-N составляет 2.187-2.363 Å.

Избранные длины связей и углы в кристаллах комплексов **52** – **55** представлены в таблице 13.

Таблица 13. Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **52** – **55**.

Параметр	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>
P1=O1	1.507	1.496	1.507	1.506
P2=O2	1.515	1.498	1.507	1.510
P3=O3	1.516	1.501	1.503	1.511
Zn1-N1	2.233	2.205	2.223	2.363
Zn1-N2	2.195	2.237	2.207	2.239
Zn1-N3	2.187	2.241	2.387	2.235
Zn1-O1	2.083	2.085	2.045	2.078
Zn1-O2	2.074	2.067	2.064	2.060
Zn1-O3	2.054	2.060	2.069	2.056
∠O1-Zn1-N1	82.17	80.50	92.81	92.15
∠O2-Zn1-N2	83.31	81.39	90.87	90.86
∠O3-Zn1-N3	83.25	81.81	87.71	89.22

В комплексах **56** и **57** ион цинка(II) координирован двумя молекулами стерически загруженных N,O-лигандов. В комплексе **56** донорные центры хелатирующих лигандов лежат в центральной плоскости октаэдра, при этом координирующие центры одной природы находятся в *транс*-положении, а апикальные позиции занимают молекулы этанола (Рисунок 43, Таблица 14).



**Рисунок 43.** Структура катиона комплекса в кристалле **56** (A). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В целом, структура комплекса **56** в кристалле схожа с комплексами никеля(II) **34** и меди(II) **48·2EtOH**, в которых со-лигандами также выступают молекулы этанола. В кристалле комплекса **56** связь Zn-O<sub>EtOH</sub> занимает промежуточное положение между длинами связей в кристаллах комплексов **34** (2.126(3) Å) и **48·2EtOH** (2.4232(19) Å) и составляет 2.220 Å, что коррелирует со значениями эффективных ионных радиусов металлов (Ni<sup>2+</sup>: 0.69, Zn<sup>2+</sup>: 0.74, Cu<sup>2+</sup>: 0.77 Å). Пятичленные металлоциклы в комплексе **56** практически плоские, значения хелатных углов составляют 84.65°. Диазафосфоринановый цикл в лигандах имеет конформацию

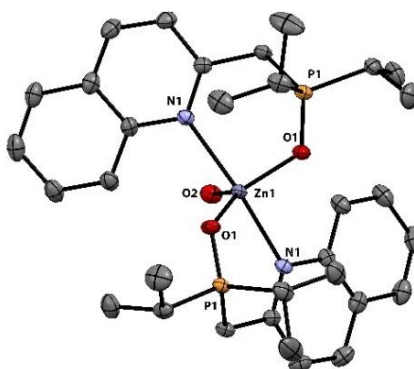
«кресло» с экваториальным расположением заместителей при атомах азота, и аксиальным расположением пиридилного заместителя при атоме фосфора.

Избранные длины связей и углы в кристаллах комплексов **56** и **57** представлены в таблице 14.

**Таблица 14.** Избранные длины связей (Å) и углы (°) в кристаллах комплексов **56** и **57**.

Параметр	P1=O1	Zn1-N1	Zn1-O1	∠O1-Zn1-N1	Zn1-O2
<b>56</b>	1.507	2.103	2.057	84.65	2.220
<b>57</b>	1.5205(14)	2.2205(16)	1.9725(14)	93.06(6)	2.107(2)

Комплекс **57** имеет тригонально-бипирамидальную геометрию за счет бис-хелатной координации N,O-лигандов и координации одной молекулы воды со структурным параметром  $\tau_5 = 0.54$  (Рисунок 44).



**Рисунок 44.** Структуры катиона комплекса в кристалле **57**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

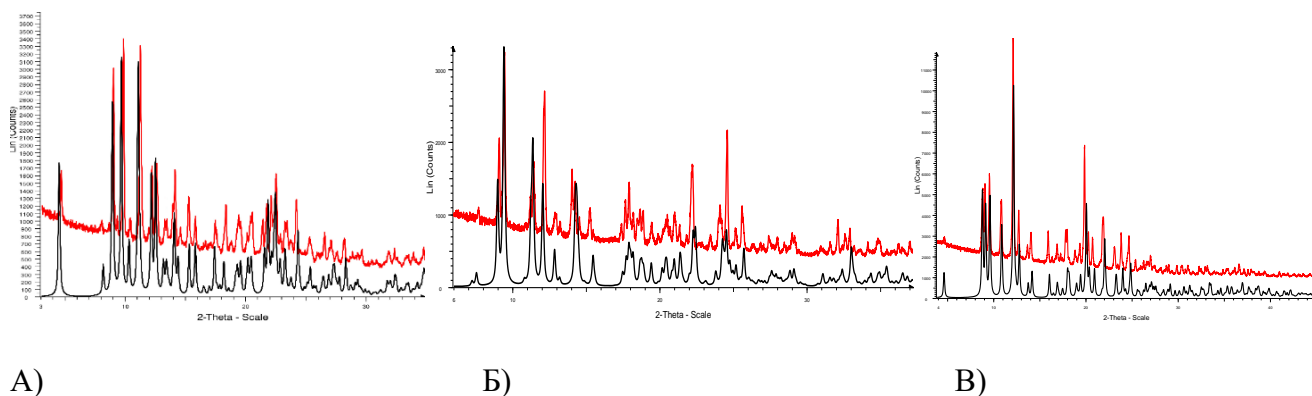
Координирующие гетероатомы одной природы фосфиноксидных лигандов находятся в *транс*-положении относительно иона цинка. Интересно отметить, что в данной работе это первый случай комплексообразования диизопропилхинолильного лиганда **19** обоими N,O-координационными центрами. Вероятно, больший эффективный ионный радиус иона цинка по сравнению с ионом никеля и марганца (0.74 vs 0.69 и 0.67 Å соответственно) и позволяет координироваться лигандам с большим хелатным углом и стерической загруженностью. Шестичленный хелатный цикл имеет конформацию «твист-ванна», хелатный угол равен 93.06(6)°. Следует отметить, и в данном случае корреляцию величины хелатного угла в комплексе **57** со значением смещения химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ : самый большой хелатный угол, равный 93.06(6)°, соответствует самому большому смещению химического сдвига в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  до 76.5 м.д. относительно исходного лиганда ( $\Delta\delta = 21.5$  м.д.).

В целом, структура комплекса **57** напоминает комплексы меди(II) **39** и **40**, в которых апикальную позицию занимал хлоролиганд. Значения длин связей Cu-O в комплексах меди(II) **37** – **41** составляют 2.009(3)-2.230(3) Å, и эти значения больше, чем для комплекса цинка **57**,

согласно большему ионному радиусу меди, однако в случае длин связи Cu-N и Zn-N тенденция не сохраняется. Хелатный угол  $\angle O1-Zn1-N1$  ( $93.06(6)^\circ$ ) в **57** близок по значению к хелатному углу в комплексе меди **40** с диизопропилпиридилным лигандом **17** ( $93.16(2)^\circ$ ).

Во всех полученных комплексах цинка(II) **52** - **57** реализуются многочисленные короткие контакты  $H \cdots F$ ,  $H \cdots B$ ,  $O \cdots F$ ,  $O \cdots H$ ,  $C \cdots F$ ,  $C \cdots B$ .

Порошковые дифрактограммы поликристаллических образцов хорошо согласуются с рассчитанными на основании данных рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает их чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 45).



**Рисунок 45.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплексов **52** (А), **54** (Б) и **55** (В) и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Таким образом, при взаимодействии 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с  $Zn(BF_4)_2 \cdot H_2O$  в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуются трис-N,O-хелатные комплексы с октаэдрической геометрией иона цинка(II) с соотношением 3 : 1. Октаэдрическая геометрия комплекса наблюдается и в случае взаимодействия лиганда **15** с  $Zn(BF_4)_2 \cdot H_2O$  в соотношении лиганд : металл = 2 : 1, где два координационных места занимают молекулы растворителя, использующегося при кристаллизации комплекса. Стерически загруженный лиганд диизопропилхинолилфосфиноксид **19** образует комплекс с тригонально-бипирамидальной геометрией катиона металла за счет координации молекулы воды.

#### 2.4.5. Изучение комплексообразующих свойств диалкилфосфорилпиридинов и – хинолинов по отношению к ионам Ln(III)

У всех лантаноидов, начиная с церия и заканчивая иттербием, заполняется 4f-подоболочка; у лантана 4f-электронов нет, а у лютетия их 14. Неспаренные 4f-электроны наделяют некоторые металлы различными ценными магнитными, спектроскопическими и люминесцентными свойствами. Более того, поскольку эти электроны хорошо экранированы внешними подоболочками (5s и 5p), эмиссия зачастую сохраняется при добавлении лигандов.

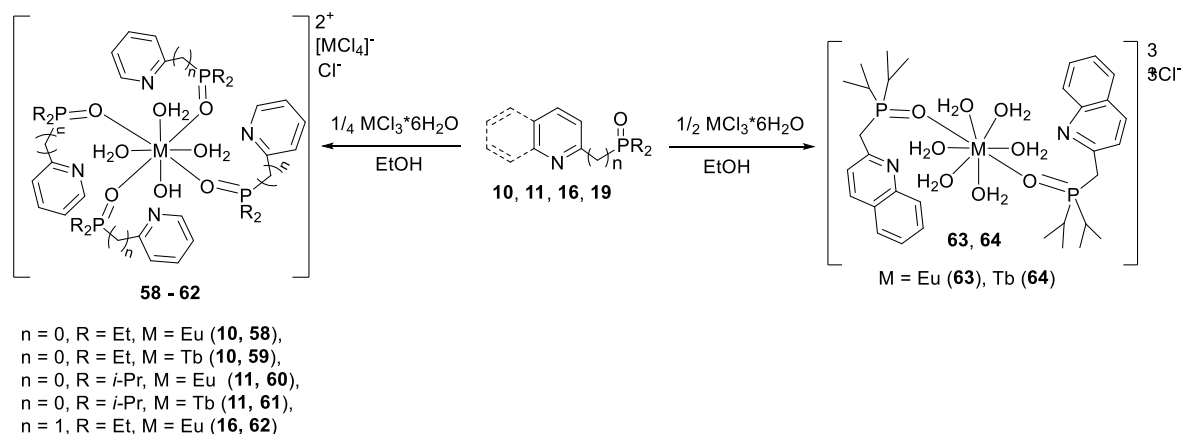


Все лантаноиды образуют катионы  $Ln^{3+}$  (некоторые ещё и  $Ln^{2+}$ ,  $Ln^{4+}$ ), ионный радиус которых уменьшается при увеличении атомного номера, - этот феномен известен как лантаноидное сжатие. Непрерывно понижается основность элементов от лантана до лютеция, что обуславливает различие в растворимости солей и в устойчивости их комплексных соединений.

Химическая связь с лантаноидами почти всегда имеет ионный характер. Лантаноиды - «жесткие» акцепторы и имеют значительное сродство с «жестким» центром - кислородом, из-за чего наиболее вероятными лигандами для них являются карбоксильные и фосфатные группы. В отличие от  $d$ -элементов координационные числа  $f$ -элементов могут превышать 9 и достигать 10-14, что объясняют участием в образовании связей  $f$ -орбиталей. Высокие координационные числа более характерны для атомов  $f$ -элементов начала семейства, для завершающих семейство элементов наиболее типична октаэдрическая структура комплексов.

В рамках данной работы были использованы гексагидраты хлорида европия(III) и тербия(III), а также  $YbI_2(TGF)_2$  с целью получения комплексов лантаноидов с различным типом координации.

При комплексообразовании 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с ионами лантаноидов(III) определяющими оказались условия реакции и пространственная загруженность лиганда, что влияет на число координирующих катион металла лигандов и тип координации. Так, при взаимодействии пиридил- или хинолилзамещенных лигандов **10**, **11**, **16**, **19** с  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  или  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  в соотношении металл : лиганд = 1 : 3 были получены с хорошими выходами мономерные заряженные аквакомплексы **58** – **64** с четырьмя или двумя O-монодентатно координирующими лигандами (Схема 24).



**Схема 24.** Синтез комплексов **58** – **64**.

Однако, изменив условия реакции, и проведя ее в инертной атмосфере с использованием предварительного вакууирования исходных солей, при взаимодействии лигандов **12** и **17** с  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  или  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $YbI_2$  в соотношении лиганд : металл = 3 : 1 (**65** и **66**) и 2 : 1 (**67**) удалось выделить бис-хелатные комплексы **65** – **67** (Схемы 25, 26).

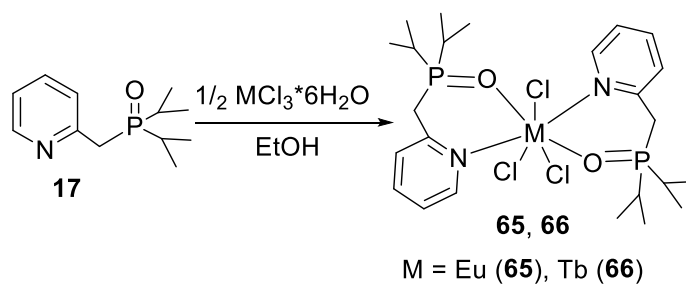


Схема 25. Синтез комплексов **65** и **66**.

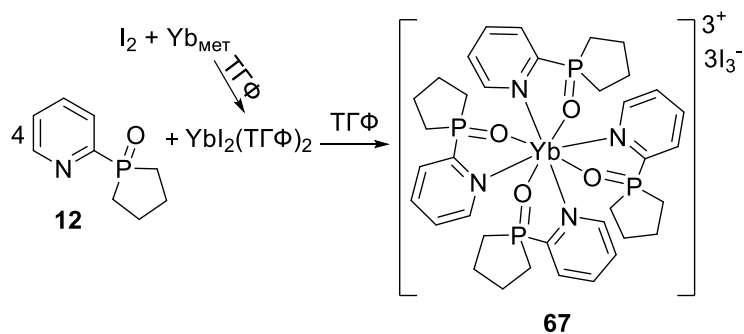


Схема 26. Синтез комплекса **67**<sup>2</sup>.

Комплексы **58** – **64** были выделены кристаллизацией упаренных реакционных смесей из этилового эфира без защиты от влаги воздуха, тогда как комплексы **65** и **66** были выделены в инертной атмосфере. Комплексы **58** – **66** были получены в виде белых порошков, структура и состав которых были охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа. В масс-спектрах MALDI комплексов **58** – **62** наблюдаются пики, соответствующие массовому иону состава  $[\text{L}_2\text{MOH}(\text{H}_2\text{O})_3]$  и  $[\text{L}_2\text{M}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . В масс-спектрах MALDI комплексов **63** и **64** наблюдаются пики, соответствующие массовому иону состава  $[\text{L}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . В масс-спектрах MALDI комплексов **65** и **66** наблюдаются пики, соответствующие составу  $[\text{L}_2\text{MCl}_2]$ . В ИК спектрах комплексов **58** – **66** более низкочастотное положение валентных полос P=O ( $1140 - 1159 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со свободными лигандами ( $1157 - 1177 \text{ см}^{-1}$ ) подтверждает координацию фосфорильной группы, а наличие интенсивных полос в области  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  в комплексах **58** – **64** свидетельствует о наличии молекул воды, дополняющих координационную сферу комплексов в качестве со-лигандов. Слабое изменение характера полос ароматического кольца N-гетероциклического заместителя в областях  $1577-1606$  и  $900-650 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии координации иона металла по N-координационному центру лиганда в комплексах **58** – **64**.

<sup>2</sup> Комплекс **67** был получен совместно с к.х.н. Ямбулатовым Д.С. в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

Характерной особенностью комплексов парамагнитных лантанидов является наличие в их спектрах ЯМР сигналов резонанса, существенно смещенных относительно их положения в спектрах диамагнитных аналогов. Наблюдаемые лантанид-индуцированные сдвиги (ЛИС) могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от природы лантанида в составе комплекса и взаимного расположения рассматриваемого атома и иона лантанида. Кроме того, наличие парамагнитных ионов в таких комплексах приводит к лантанид-индуцированному увеличению скорости релаксации (ЛИР), что еще больше усложняет задачу анализа спектров ЯМР комплексов лантанидов. Так, ускорение релаксации в комплексах лантанидов приводит к уширению сигналов в спектрах соединений, пропорциональному времени поперечной релаксации. При этом пропадает расщепление сигналов, которое позволяет выделить группы спиново-связанных протонов, а в предельном случае уширение приводит к полному исчезновению сигналов в спектре.

Исходя из этого, характеристика парамагнитных комплексов лантаноидов с помощью ЯМР-спектроскопии была затруднена. Тем не менее, анализ ряда спектров, зарегистрированных в различных растворителях ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) при комнатной температуре, позволил выявить следующие закономерности: комплексы тербия(III) **59**, **61**, **64**, **66** имеют более парамагнитный характер (сильное уширение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  и отсутствие сигналов в растворах комплексов в  $\text{CD}_3\text{OD}$ ), чем комплексы европия(III) **58**, **60**, **62**, **63**, **65**. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов европия **58**, **60**, **63** и **65** в  $\text{CD}_3\text{OD}$  наблюдается один широкий сигнал при 39.0, 35.4, -2.0, 5.6 м.д., соответственно. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений европия **58**, **60**, **62**, **63** и **65** в  $\text{DMSO-d}_6$  наблюдается один широкий сигнал при 36.3, 44.7, 37.1, 51.9 и 48.9 м.д. соответственно. Обращает на себя внимание изменение сигнала  $\delta_{\text{P}}$  в разных растворителях: в случае комплекса **60**  $\delta_{\text{P}} = 35.4$  м.д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 44.7 м.д. в  $\text{DMSO-d}_6$  и -35.8 в  $\text{CD}_3\text{CN}$ , в случае комплекса **63**  $\delta_{\text{P}} = -2.0$  м.д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$ , -10.8 м.д. в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

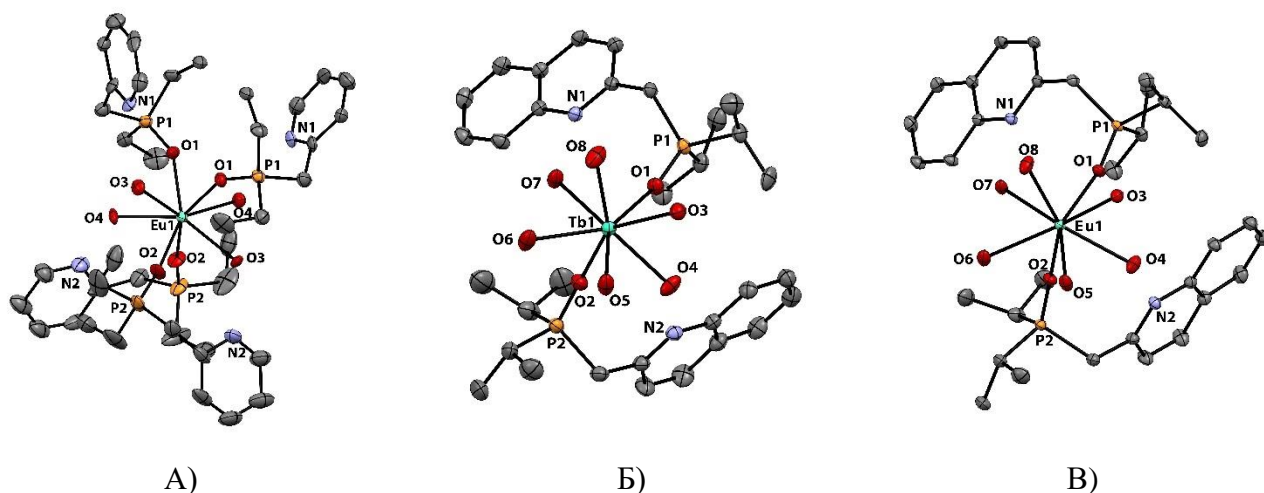
В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений тербия(III) **59**, **61**, **64** и **66** в  $\text{DMSO-d}_6$  наблюдается один широкий сигнал при 40.7, 46.9, 49.6, 70.0 м.д. соответственно. Аналогично комплексам европия(III) сигнал  $\delta_{\text{P}}$  в спектрах комплексов тербия может значительно отличаться:  $\delta_{\text{P}} = 24.3$  м.д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  и 49.6 м.д. в  $\text{DMSO-d}_6$  для комплекса **64**. Таким образом для всех комплексов  $\text{Ln(III)}$  можно отметить закономерность смещения сигнала  $\delta_{\text{P}}$  в слабое поле при регистрации спектра в  $\text{DMSO-d}_6$ , и в сильное поле – в  $\text{CD}_3\text{CN}$ . В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси комплекса **67** в ТГФ регистрировался сигнал при 57.0 м.д.

При анализе ПМР спектров комплексов **58** - **66** можно отметить сильную уширенность сигналов протонов ввиду парамагнитности комплексов. В комплексах европия в  $\text{CD}_3\text{OD}$  происходит сильное смещение протона, располагающегося в *орто*-положении к атому азота, в область от 9.00 до 15.62 м.д. относительно остальных пиридинных протонов. У некоторых

комплексов (**58**, **62** и **65**) протоны метиленовых, метильных и метиновых протонов в комплексах смещены в область от -0.04 до -1.80 м.д. А также можно отметить то, что в ПМР спектрах некоторых комплексов происходит нехарактерное расположение алкильных групп относительно друг друга, что ранее не отмечалось в ПМР спектрах соответствующих лигандов и комплексов цинка(II). Так, в комплексах **61** и **65** метиновые протоны регистрируются в более сильнополюсной области, чем метильные протоны, в комплексе **58** такое же поведение наблюдается у метильной группы и метиленовых протонов.

Окончательная структура комплексов **62**, **63** - **67** была установлена с помощью РСА. Прозрачные монокристаллы соединений **62**, **63** - **66** были получены медленным упариванием насыщенных растворов комплексов в ацетонитриле при комнатной температуре.

Согласно данным РСА, комплексы **62** - **64** являются аквакомплексами, что согласуется с данными ЯМР- и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (Рисунок 46, Таблица 15). Кристалл комплекса **62** содержит 2 независимые молекулы.



**Рисунок 46.** Структуры катионов аквакомплексов **62** (А), **63** (Б) и **64** (В). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В комплексах **62** - **64** ион лантаноида(III) имеет геометрию двухшапочной тригональной призмы с координационным числом 8. В комплексе **62** координация четырех лигандов **16** лантаноида происходит только по О-координационному центру фосфорильной группы, остальные четыре координационных места занимают молекулы воды. Во внешней сфере комплекса находятся комплексный анион  $[\text{EuCl}_4]^-$  и  $\text{Cl}^-$ . В комплексах европия(III) **63** и тербия(III) **64** на основе более пространственно-загруженного хинолильного лиганда, координация лантаноида реализуется за счет только двух молекул N,O-лиганда через О-координационный центр и шести молекул воды. Во внешней сфере комплекса находятся три хлорид-аниона. Примечательно, что лиганды располагаются практически ортогонально друг

другу, угол  $\angle O1-Ln-O2$  составляет  $94.61 - 95.13^\circ$ . Длина связи P=O в комплексах **63** и **64** немного короче, чем в комплексе **62** вероятно из-за количества координированных с металлом лигандов. Длины связей Ln-O<sub>H2O</sub> в комплексах **63** и **64** для всех координированных молекул воды различны и составляют  $2.370(3) - 2.4929(14)$  Å.

Избранные длины связей (Å) и углы ( $^\circ$ ) в комплексах **62 - 64** представлены в таблице 15.

**Таблица 15.** Избранные длины связей (Å) и углы ( $^\circ$ ) в комплексах **62 - 64**.

Параметр	<b>62</b>		<b>63</b>	<b>64</b>
	молекула А	молекула Б		
P1=O1	1.500(11)	1.520(9)	1.5098(14)	1.500(3)
P2=O2	1.487(12)	1.492(9)	1.5064(14)	1.505(3)
M-O1	2.312(10)	2.326(8)	2.3312(14)	2.306(3)
M-O2	2.319(11)	2.378(8)	2.3317(14)	2.301(3)
M-O3	2.421(9)	2.446(8)	2.3973(14)	2.370(3)
M-O4	2.425(10)	2.448(8)	2.4115(15)	2.408(3)
M-O5	-	-	2.4249(16)	2.438(3)
M-O6	-	-	2.4369(16)	2.380(3)
M-O7	-	-	2.4679(15)	2.464(3)
M-O8	-	-	2.4929(14)	2.393(4)

В отличие от комплексов **62 - 64**, комплексы европия **65** и тербия **66** нейтральные, ион лантаноида имеет координационное число 7, реализованное за счет N,O-хелатного связывания двумя молекулами фосфиноксида **17** и тремя хлоролигандами (Рисунок 47, Таблица 16). Координационный полиэдр можно описать как одношاپочную тригональную призму.



**Рисунок 47.** Молекулярная структура комплексов **65** (А) и **66** (Б). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

**Таблица 16.** Избранные длины связей (Å) и углы ( $^\circ$ ) в комплексах **65** и **66**.

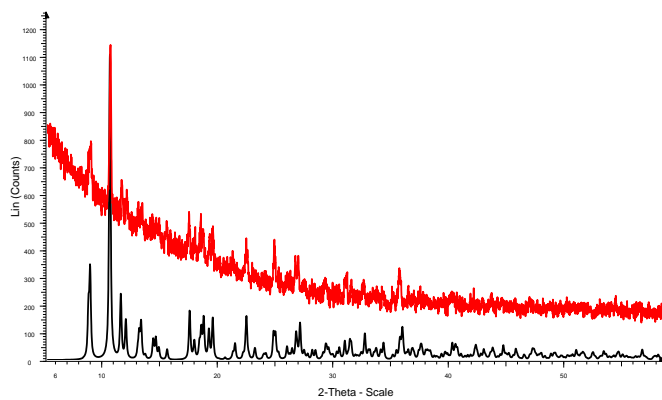
Параметр	<b>65</b>	<b>66</b>
P1=O1	1.5092(18)	1.5115(15)
P2=O2	1.5091(18)	1.5094(15)

Продолжение таблицы 16.

M-N1	2.717(2)	2.6763(17)
M-N2	2.701(2)	2.6957(15)
M-O1	2.2917(17)	2.2875(14)
M-O2	2.3130(17)	2.2673(14)
$\angle$ O1-M-N1	69.78(6)	70.14(5)
$\angle$ O2-M-N2	70.89(6)	71.27(5)
M-C11	2.6992(6)	2.6768(4)
M-C12	2.6903(6)	2.6684(5)
M-C13	2.6512(7)	2.6278(5)

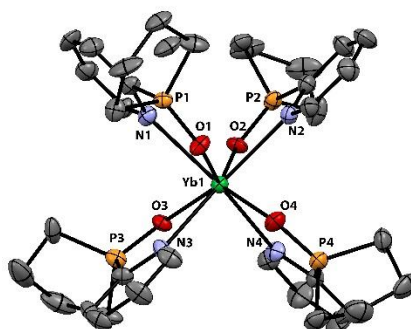
Хелатные углы в данных комплексах составляют 69 – 71°, что значительно меньше по сравнению с комплексами 3d-металлов. Шестичленные металлоциклы имеют конформацию ванна. Длины связей Eu-Cl и Tb-Cl для всех хлоролигандов различны и составляют 2.6512(7) - 2.6992(6) Å и 2.6278(5) - 2.6768(4) Å соответственно.

Порошковая дифрактограмма поликристаллического образца **65** хорошо согласуется с рассчитанной, основанной на данных рентгеноструктурного исследования, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (Рисунок 48).



**Рисунок 48.** Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная линия), рассчитанная согласно структуре комплекса **65** и экспериментальная порошковая дифрактограмма (красная линия).

Согласно данным РСА, в комплексе **67** ион иттербия имеет кубическую геометрию с координационным числом 8, но в отличие от упомянутых выше комплексов, оно реализуется за счет хелатной координации четырех молекул фосфоланоксида **12** (Рисунок 49).



**Рисунок 49.** Структура катиона **67**. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Вероятно, координация четырех молекул лиганда **12** происходит за счет того, что маленький размер лиганда позволяет хелатно скоординироваться такому количеству лигандов вокруг иона металла. Действительно, в данном комплексе самые маленькие значения хелатных углов ( $69.24$  до  $69.86^\circ$ ), и самые короткие связи  $M-O_{P=O}$  ( $2.220 - 2.262 \text{ \AA}$ ) и  $M-N1$  ( $2.505-2.574 \text{ \AA}$ ). Хелатирующие лиганды расположены ортогонально друг другу таким образом, что для расположенных в одной плоскости лигандов гетероатомы одной природы имеют *цис*-расположение относительно иона металла. Пятичленные хелатные циклы практически плоские, а циклы фосфанового фрагмента имеют *твист*-конформацию.

Таким образом, при взаимодействии 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  в соотношении лиганд : металл = 3 : 1 были выделены в аэробных условиях заряженные аквакомплексы состава  $[ML_4(H_2O)_3OH][MCl_4]Cl$  и  $[ML_2(H_2O)_6]Cl_3$  с O-монодентатной координацией лигандов ввиду сильной оксофильности лантаноид-ионов. Стерическая загруженность напрямую влияет на число координирующих лигандов: 4 лиганда в случае 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с этильными и изопропильными заместителями у атома фосфора и 2 лиганда в случае 1,5-N,O-лигандов **19** с хинолильным заместителем. При выделении комплексов в анаэробных условиях образуются нейтральные комплексы состава  $ML_2Cl_3$ , в которых два лиганда, диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксида **17** координируют ион лантанида бис-N,O-хелатно. При взаимодействии пиридилфосфаноксида **12** с иодидом иттербия(II) в условиях вакуума был получен комплекс иттербия(III), в котором ввиду малого объема четыре лиганда фосфаноксида **12** бис-N,O-хелатно связывают ион иттербия.

Суммируя все экспериментальные результаты по 3d- и 4f-комплексам на основе диалкилфосфорилпиридинов- и хинолинов, можно сделать некоторые выводы и отметить закономерности:

С дихлоридом марганца 1,4-N,O-лиганды образуют нейтральные биядерные комплексы состава  $[L_2Mn_2Cl_2(H_2O)_n]$  с  $\kappa^2-N,O-\mu^2-O$ -координацией лигандов или катионные биядерные

комплексы  $[\text{L}_4\text{Mn}_2\text{Cl}_2]^{2+}$  с бис-хелатной бис- $(\kappa^2\text{-N,O})\text{-}\mu^2\text{-Cl}$  координацией. В тех же условиях пиридилсодержащие 1,5-N,O-лиганды с дихлоридом или диацетатом марганца(II) образуют моноядерные или трехъядерные бис-N,O-хелатные комплексы состава  $[\text{L}_2\{\text{Mn}\}]$  (где  $\{\text{Mn}\} = \text{MnCl}_2$  и  $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_3$ ). Хинолилсодержащий фосфиноксид координирует ион марганца только атомом кислорода, что позволяет протонировать атома азота в координационной сфере иона марганца(II).

При взаимодействии с тетрафтороборатом никеля(II) стерически незагруженные, ациклические диалкилфосфорилпиридины образуют трис- $(\kappa^2\text{-N,O})\text{-}fa\mu$ -комплексы никеля(II)  $[\text{L}_3\text{Ni}](\text{BF}_4)_2$ . В отличие от них, циклические пиридилсодержащие фосфоланоксиды и 1,5-N,O-лиганды образуют октаэдрические бис- $(\kappa^2\text{-N,O})\text{-}$ комплексы, в которых координационную сферу иона никеля достраивают небольшие лиганды – молекулы растворителя или воды. Хинолилсодержащий фосфиноксид образует непрочные комплексы, и при перекристаллизации комплекса способен легко замещаться на воду с образованием кристаллических агломератов с бис-тетрафтороборат(гексаакваникелем).

Вне зависимости от циклического/ациклического строения лигандов и стерической загруженности пиридилсодержащие фосфиноксиды при взаимодействии с дихлоридом или бис-тетрафтороборатом меди(II) в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуют как катионные, так и нейтральные бис-N,O-хелатные комплексы  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_2\text{CuX}_2]$  или  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_2\text{CuX}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{BF}_4, \text{EtOH}, \text{CH}_3\text{CN}$ ) с октаэдрической, тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной конфигурацией катиона металла, при этом внутреннюю координационную сферу дополняют либо анионы, либо молекулы растворителя. В отличие от них, хинолилсодержащий фосфиноксид с дихлоридом меди независимо от стехиометрического соотношения образует комплекс  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-LCuCl}_2]$  с тетраэдрической геометрией. Продемонстрирована возможность синтеза комплекса  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_2\text{CuCl}]\text{Cl}$  ( $\text{L} = 1\text{-оксо-1-пиридилфосфолан}$ ) из неокисленного пиридилфосфолана и хлорида меди(I).

При взаимодействии с тетрафтороборатом цинка ациклические 1,4- и 1,5-N,O-лиганды образуют трис-хелатные комплексы  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_3\text{Zn}]^+$ , при этом 1,4-N,O-лиганды в комплексе имеют фациальное (граневое) взаимное расположение, тогда как 1,5-N,O-лиганды – меридиальное (реберное) взаимное расположение. Циклический 1,4-N,O-лиганд и диизопропилфосфорилметилхинолин образуют бис-хелатные комплексы  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  ( $n = 1, 2$ ).

При взаимодействии 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с  $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) в аэробных условиях были выделены заряженные аквакомплексы иона  $\text{Ln(III)}$  состава  $[\text{ML}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$  и  $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  с O-монодентатной координацией лигандов. В анаэробных условиях образуются нейтральные бис-хелатные комплексы  $[(\kappa^2\text{-N,O})\text{-L}_2\text{MCl}_3]$ . При взаимодействии



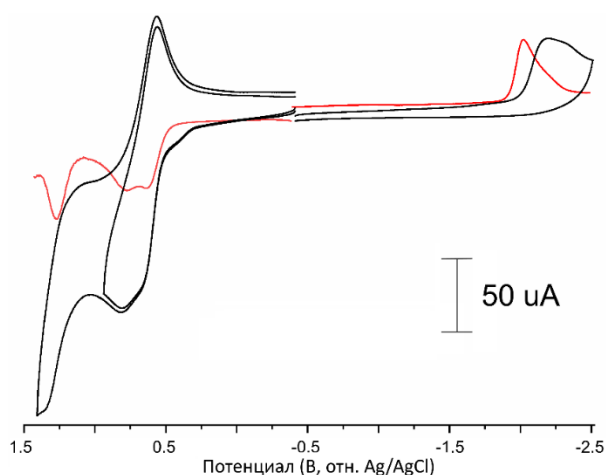
пиридилфосфоланоксида с иодидом иттербия(II) в условиях вакуума был получен тетра-N,O-хелатный комплекс иттербия(III).

## 2.5. Некоторые аспекты практического применения полученных комплексов.

### 2.5.1. Каталитическая активность.

Как было продемонстрировано в литературном обзоре, многие хелатные комплексы 3d-переходных металлов, в частности, никеля с N,O-лигандами, являются каталитически активными. Во многих случаях механизм катализа носит окислительно-восстановительный характер, поэтому были изучены окислительно-восстановительные свойства полученных в работе комплексов марганца(II) и никеля(II).

Окислительно-восстановительные свойства комплексов марганца **20** - **22**, **24**, **25**, **28** изучали методами циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ЦВА и ДИВ) в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле.<sup>3</sup> Комплексы имеют сходные электрохимические свойства (Таблица 17). Типичная циклическая вольтамперограмма и дифференциальная импульсная вольтамперограмма показаны на рисунке 50.



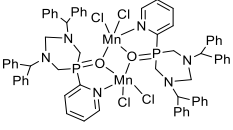
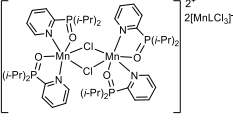
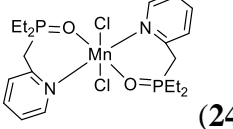
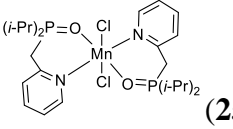
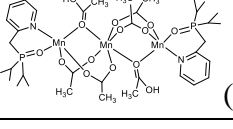
**Рисунок 50.** ЦВА (черная) и ДИВ (красная) для комплекса **22** в ацетонитриле.

**Таблица 17.** Потенциалы восстановления и окисления для комплексов **20** - **22**, **24**, **25**, **28** (электрод сравнения: Ag/AgCl).

Комплекс	$E_{p}^{\text{red}}$ , В	$E_{p}^{\text{ox}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{red}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{ox}}$ , В	$E_{p}^{\text{cat}}$ , В	Максимальное соотношение $I_{\text{cat}}/I_{\text{diff}}$
 ( <b>20</b> )	-2.30	0.88; 1.33	-2.00	0.65; 0.77; 1.27	-1.00	13.7

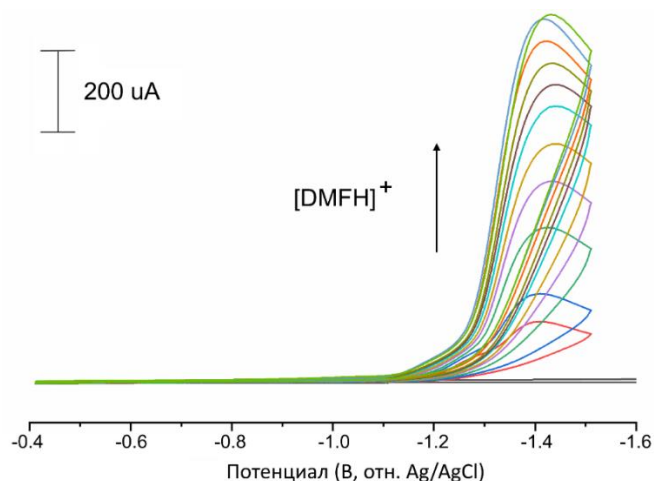
<sup>3</sup> Электрохимические измерения выполнены к.х.н. Хризанфоровой В.В. под руководством д.х.н. Будниковой Ю.Г. лаб. ЭХС

Продолжение таблицы 17.

Комплекс	$E_p^{\text{red}}$ , В	$E_p^{\text{ox}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{red}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{ox}}$ , В	$E_p^{\text{cat}}$ , В	Максимальное соотношение $I_{\text{cat}}/I_{\text{diff}}$
 (21)	-2.19	0.71; 1.12	-2.20	0.63; 0.80; 1.26	-1.00	9.0
 (22)	-2.18	0.81; 1.32	-2.10	0.65; 0.77; 1.26	-1.00	6.7
 (24)	-2.01	0.87; 1.40	-1.90	0.85; 1.35	-1.30	9.8
 (25)	-2.03	1.14; 1.88	-1.98	0.93; 1.72	-1.30	17.7
 (28)	-2.08	1.32	-1.90	1.30	-1.25	1.1

В катодной области комплексы имеют один пик необратимого восстановления при потенциалах -2.01 – (-2.30) В, соответствующий  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{1+}$ -центрированному восстановлению. В анодной области наблюдается двухэлектронный пик необратимого окисления при 0.71 - 0.88 В, соответствующий окислению  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ . Затем следует необратимый марганец-центрированный пик окисления при 1.12 – 1.88 В, соответствующий переходу  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ .

Комплексы марганца(II) **20** - **22**, **24**, **25**, **28** изучали в качестве потенциальных катализаторов электрохимического выделения водорода с использованием протонированного диметилформаида в качестве источника протонов ( $pK_a = 6.1$ ) [207]. После добавления  $\text{DMFH}^+$  к комплексам **20** - **22**, **24**, **25**, **28** на ЦВА наблюдается появление нового пика при потенциалах -1.00 – (-1.30) В и увеличение его тока (Рисунок 51).



**Рисунок 51.** ЦВА для комплекса **22** с возрастающими концентрациями  $\text{DMFH}^+$  в качестве источника протонов.

Отношения максимума тока нового пика к току пика диффузионного восстановления комплексов колебались от 1.1 до 17.7. При этом наиболее эффективным катализатором в данной реакции оказался мооядерный комплекс марганца **25** с  $I_{\text{cat}}/I_{\text{diff}} = 17.7$ . Менее эффективным ( $I_{\text{cat}}/I_{\text{diff}} = 13.7$ ) оказался биядерный комплекс **20**. Трёхъядерный ацетатный комплекс **28** проявлял самую низкую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода с  $I_{\text{cat}}/I_{\text{diff}} = 1.1$ . Вероятнее всего, снижение каталитической эффективности комплексов в ряду моно-би-трехъядерные связано с экранированием марганцевого центра лигандами. Потенциалы каталитической реакции соответствуют протонированному пиридициевому фрагменту лиганда. Это было подтверждено, например, изучением восстановительного потенциала  $\text{RuHBF}_4$ . В ацетонитриле  $\text{RuHBF}_4$  имеет пик необратимого восстановления при потенциале  $-1.77$  В относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  [207]. Для комплексов никеля с пиридилсодержащими аминотилфосфинами в присутствии кислоты наблюдалось схожее усиление каталитического тока, соответствующее восстановлению протонированной части пиридина, при  $-1.5$  В [208]. Как и для комплексов никеля с пиридилсодержащими аминотилфосфинами, реакция, по-видимому, начинается с протонирования пиридилного фрагмента, который и восстанавливается первым при соответствующем перенапряжении  $0.76\text{-}0.96$  В, близком к значению для пиридилсодержащих аминотилфосфиновых комплексов никеля(II) [209]. Таким образом, комплексы марганца(II) оказались сравнительно эффективными электрокатализаторами реакции выделения водорода, при этом лучшие результаты продемонстрировал мооядерный комплекс **25**, содержащий две молекулы координированного N,O-лиганда.

Аналогичным образом были исследованы комплексы никеля(II) **29**, **31**, **33**, **35**. Потенциалы, полученные методами ЦВА и ДИВ, были пересчитаны относительно внутреннего

стандарта – потенциала  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , в качестве рабочего электрода использовалась поверхность из стеклогуглерода диаметром 3 мм, в качестве вспомогательного электрода – платиновая проволока (Рисунок 52, Таблица 18).

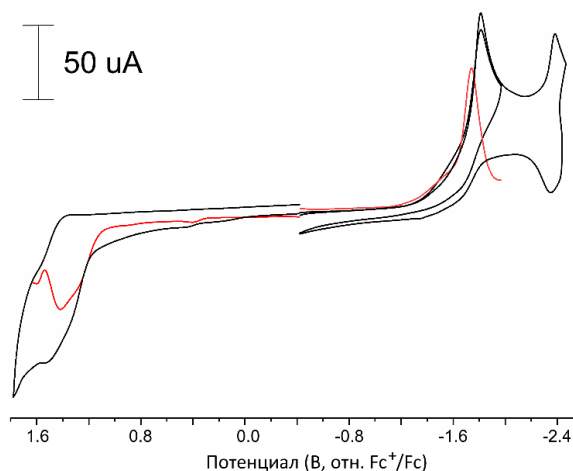


Рисунок 52. ЦВА и ДИВ для комплекса **29** в ацетонитриле.

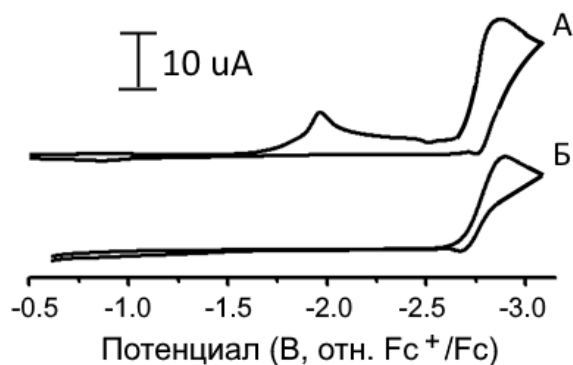
Таблица 18. Потенциалы восстановления и окисления для комплексов никеля(II) **29**, **31**, **33**, **35** (электрод сравнения:  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

Комплекс	$E_{\text{p}}^{\text{red}}$ , В	$E_{\text{p}}^{\text{ox}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{red}}$ , В	$E_{\text{DPV}}^{\text{ox}}$ , В
 ( <b>29</b> )	-1.80; -2.38	+1.52	-1.73	+1.25; +1.41
 ( <b>31</b> )	-1.77; -2.37	+1.43	-1.72	+1.40
 ( <b>33</b> )	-1.53; -2.79	+1.63	-1.41	+1.38
 ( <b>35</b> )	-1.75; -2.40	+1.45	-1.64	+1.40

Для всех изученных комплексов никеля(II), несмотря на различную структуру, характерно схожее редокс поведение. На циклической вольтамперограмме растворов комплексов никеля(II) наблюдаются два необратимых пика восстановления при потенциалах -1.53 – (-1.80) В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), соответствующих двухэлектронному переходу  $\text{Ni(II/0)}$ , и необратимый пик восстановления лиганда при потенциалах -2.37 – (-2.79) В. Необратимость первого пика восстановления свидетельствует о том, что  $\text{Ni(0)}$  комплексы с N,O-лигандами

неустойчивы в растворе. В таблице 18 приведены первые потенциалы пиков окисления и восстановления для комплексов никеля(II).

Электрохимическое препаративное восстановление комплексов никеля *in situ* при потенциале первого пика восстановления приводит к полному исчезновению (по току) пика восстановления Ni(II/0) (после пропускания 2Ф электричества на 1 моль комплекса) и осаждению металлического никеля на поверхности рабочего электрода (платины) (Рисунок 53).



**Рисунок 53.** Циклическая вольтамперограмма комплекса **31** в ацетонитриле до (А) и после (Б) пропускания 2Ф электричества. Условия: стеклоуглеродный рабочий электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока, фоновая соль –  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

Полученные данные указывают, что комплекс Ni(0)L неустойчив в растворе, и, соответственно, неэффективен в реакциях электрохимического выделения водорода.

Комплексы марганца **20** и **21**, никеля **31** и меди **37** и **44** были протестированы в качестве катализаторов в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов перекисью водорода в присутствии имидазола и не показали каталитической активности. В случае комплексов марганца выход сульфоксида составил всего 0.53%, для комплекса никеля - ~3 %, для комплексов меди **37** и **44** – 3.89% и 8.21% (2 ч, комн. темп.) соответственно.

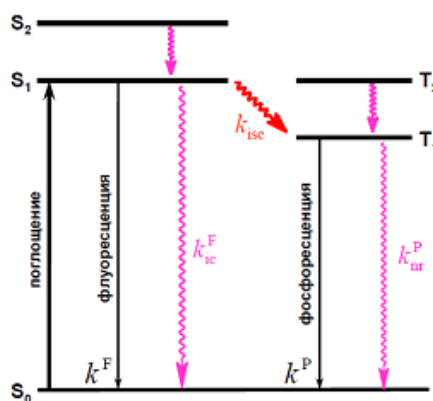
Комплексы меди **37**, **42**, **44** и **46** были протестированы в качестве катализаторов в реакции селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида перекисью водорода с/без TEMPO с вариацией температур и времени проведения реакции (далее условия будут даны в скобках). Оказалось, что в типовых условиях синтеза эти комплексы оказались практически неактивными. Большая конверсия бензилового спирта происходит в присутствии TEMPO, и в случае использования комплекса **37** самое большое содержание бензальдегида составляет 7.3% (1.5 ч, 80 °C), **42** - 3.89% (2 ч, 70 °C), **44** – 4.46% (1.5 ч, 60 °C) и в случае **46** – 7.02% (1.5 ч, 80 °C).

Применение комплекса никеля(II) **31** в реакции кросс-сочетания Сузуки с бромбензолом, в качестве субстрата также оказалось нерезультативным, и привело к образованию 94% борксина, тогда как содержание бифенила составило всего 0.035%.

Таким образом, использование полученных комплексов в каталитических процессах является малоперспективным, за исключением применения комплексов марганца(II) в электрохимическом выделении водорода.

### 2.5.2. Фотофизические свойства комплексов Mn(II), Zn(II) и Ln(III).

Люминесценция – нетепловое свечение вещества, обусловленное поглощением определенного количества энергии. Процесс поглощения, определяется правилами отбора квантовой механики и наблюдается преимущественно между основным состоянием  $S_0$  и синглетными состояниями  $S_1$ ,  $S_2$  и т.д. Наложение электронных уровней определяет колебательные и вращательные энергии молекулы. Процессы люминесценции могут включать в себя только лишь переходы между синглетными состояниями или синглетными и триплетными состояниями. Процесс, включающий в себя только переходы между синглетными состояниями, называется флуоресценцией, а переходы между синглетными и триплетными состояниями - фосфоресценцией. Флуоресценция в основном заключается в переносе заряда с нижнего возбужденного синглетного состояния  $S_1$  на основное состояние, независимо от начального возбужденного состояния. Данное явление объясняется наличием быстрого безызлучательного процесса внутренней конверсии энергии между высшими возбужденными состояниями  $S_2$ ,  $S_3$  и т.д. и промежуточным возбужденным уровнем  $S_1$  с последующим переходом с  $S_1$  на  $S_0$  уровень (Рисунок 54).



**Рисунок 54.** Схематические процессы флуоресценции и фосфоресценции (Диаграмма Яблонского).

Излучательные переходы с возбужденного триплетного состояния обратно в синглетное, т.е. переходы между энергетическими уровнями разной мультиплетности, определяют основную природу фосфоресценции. Для молекул возможность потери энергии при безызлучательном переходе с триплетного состояния гораздо выше, чем при переходе с

синглетного состояния, что связано со значительным более высоким временем жизни триплетного состояния. Для молекул, проявляющих фосфоресценцию, наблюдается способность хранить световую энергию и высвобождать ее ступенчато. Процессы флуоресценции и фосфоресценции отличаются временами жизни, так, для флуоресценции время свечения составляет  $10^{-11}$ – $10^{-6}$  с, а для фосфоресценции –  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с. Чистые органические соединения редко проявляют фосфоресценцию при комнатной температуре. При этом введение ионов металлов к органическим лигандам приводит к появлению спин-орбитального взаимодействия, что стимулирует внутрисистемные переходы и, таким образом, металлокомплексы чаще склонны демонстрировать фосфоресценцию [210]. Существует 4 основных типа электронных состояний (переходов), известных для комплексов переходных металлов:

1. *dd* состояния (metal-centered (MC) transition). Образование комплексных соединений приводит к расщеплению *d*-орбиталей центрального атома металла. Переход электронов с глубоколежащих энергетических уровней на вышележащие уровни приводит к возникновению возбужденных *dd* состояний, таким образом, переходы энергии оказываются замкнутыми внутри атома металлического центра;

2. *dπ\** состояния (перенос заряда металл-лиганд; metal-to-ligand charge transfer (MLCT)). Такой переход включает в себя перенос электронов с металлического центра на  $\pi^*$  разрыхляющие орбитали лиганда;

3.  $\pi, \pi^*$  или  $n, \pi^*$  состояния (перенос энергии внутри лиганда; intraligand (IL) transition). Перенос электрона с  $\pi$ -связывающей или несвязывающей орбитали на анти-связывающую орбиталь, имеющую высокую энергию;

4. *pd* состояния (перенос заряда лиганд-металл; ligand-to-metal-charge-transfer (LMCT)). Такие состояния возникают при переносе электрона с  $\pi$ -системы лиганда на орбитали центрального атома металла.

Преимущественный вклад каждого из этих четырех состояний (переходов) может определяться природой центрального иона металла, типом лигандов, наличием различных заместителей в структуре лиганда и геометрией комплекса. Использование комплексов переходных металлов – *d*-элементов – делает возможным варьировать их фотофизические характеристики в достаточно широких пределах и позволяет создавать новые комплексы с заранее определенными свойствами.

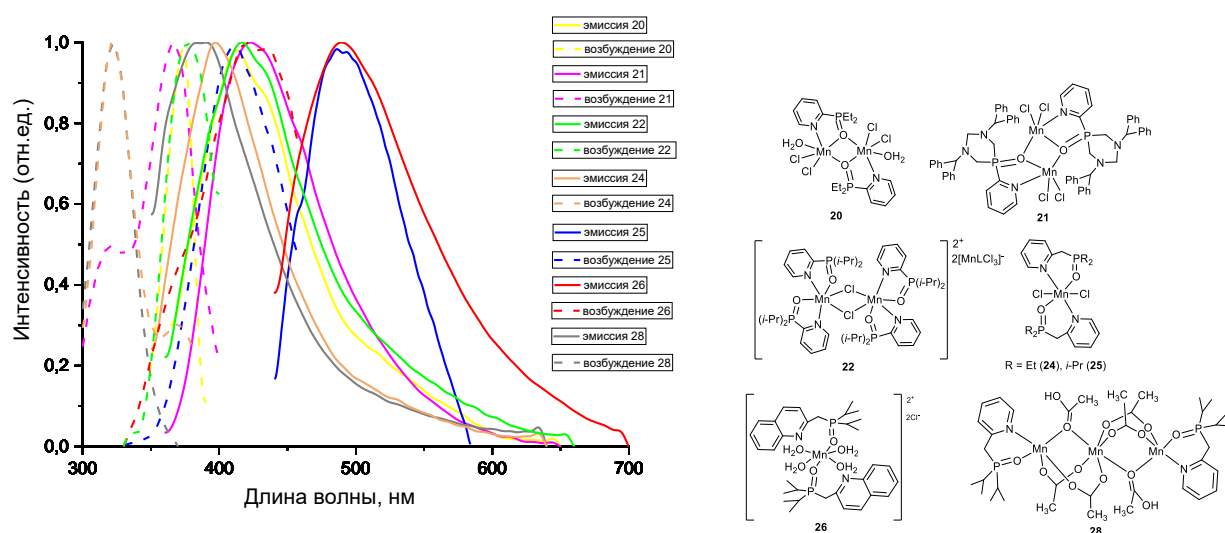
#### 2.5.2.1. Комплексы марганца(II)

В настоящее время красных и зеленых хромофоров с высоким сроком службы имеется достаточно [211], а материалы, отвечающие за синие свечения, дефицитны, и они менее

долговечны [26, 27]. Это приводит к тому, что в процессе эксплуатации таких OLED материалов из-за неравномерного старения его светоизлучающих слоев происходит искажение цветопередачи. В настоящее время основные усилия химиков направлены на разработку эффективных и долговечных синих источников излучения [212, 213]. С этой точки зрения, комплексы марганца(II), обладающие эмиссией в сине-фиолетовой области, потенциально перспективны в области получения OLED устройств. Кроме того комплексы марганца(II) вызывают большой интерес исследователей благодаря высоким эмиссионным квантовым выходам и уникальным фото-, трибо- и электролюминесцентным свойствам, что делает их потенциальными кандидатами для использования в органических светоизлучающих диодах [24, 25].

Хорошо известно, что эмиссия комплексов марганца(II) обусловлена металлоцентрированным  $d-d$  ( ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ ) излучательным переходом, на который легко может влиять координационное окружение центра Mn(II) [214, 215]. Как правило, комплексы марганца(II) с тетраэдрической координацией излучают зеленый свет, а комплексы марганца(II) с октаэдрической координацией дают красно-оранжевое излучение.

Первоначальная визуальная оценка эмиссии комплексов марганца **20** – **22**, **24** – **26**, **28** при облучении УФ-светом 254 и 365 нм показала, что комплексы обладают слабоинтенсивной эмиссией в сине-фиолетовой области спектра (Рисунок 55).



**Рисунок 55.** Спектры возбуждения и эмиссии комплексов **20** – **22**, **24** – **26**, **28** в твердой фазе при комнатной температуре.

В спектрах возбуждения комплексов марганца(II) **20** – **22**, **24** – **26**, **28** в твердом состоянии при 293 К наблюдается одна широкая полоса с  $\lambda_{ex}$  в диапазоне от 319 до 411 нм. В спектрах эмиссии комплексов марганца **20** – **22**, **24** – **26**, **28** наблюдается один выраженный максимум



эмиссии при  $\lambda_{em}$  от 397 до 490 нм. В отличие от комплексов **21**, **24 - 26**, **28** у соединений **20** и **22** наблюдается небольшое плечо при 432 и 433 нм, соответственно. При комплексообразовании для всех комплексов марганца(II) (кроме **26**) наблюдается смещение в длинноволновую область спектра на 12-96 нм относительно исходных лигандов. Наибольшее смещение в красную область спектра относительно остальных комплексов марганца наблюдается в эмиссии комплексов **25** и **28** на основе диизопропил(пиридин-2-ил)фосфинооксида **17**. Стоксовы сдвиги (37-170 нм) и наносекундные времена жизни люминесценции комплексов **20 – 22**, **24 - 26**, **28** указывают на синглетную природу эмиссии (Таблица 19).

**Таблица 19.** Фотофизические параметры комплексов марганца **20 – 22**, **24 - 26**, **28**.

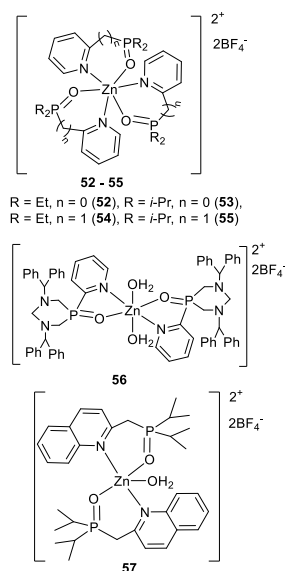
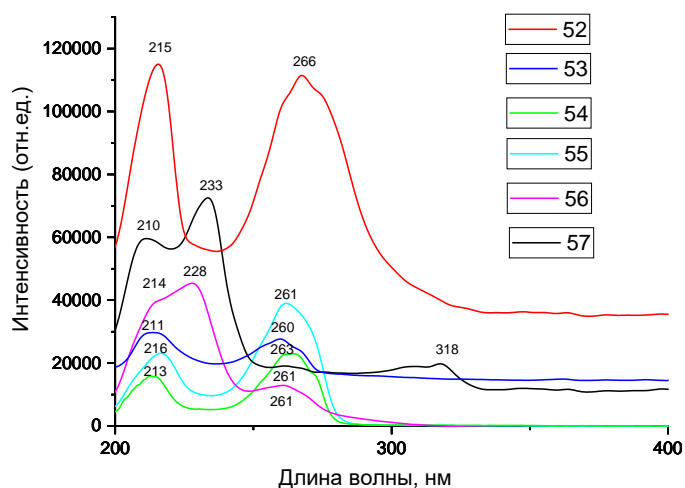
№	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{em}$ , нм	$\tau$ , нс (вклад %)	$\Phi$ , %
<b>20</b>	322	412	1.98	<1
<b>21</b>	319	424	2.19	<1
<b>22</b>	376	416	3.43	<1
<b>24</b>	321	397	21.63	<1
<b>25</b>	411	490	2.29 (74 %), 9.46 (26 %)	1
<b>26</b>	320	490	5.07 (19 %), 0.43 (81 %)	<1
<b>28</b>	379	416	1.5	<1

### 2.5.2.2. Комплексы цинка(II)

Современное производство OLED устройств прежде всего нуждается в высокоэффективных электролюминесцентных соединениях, излучающих белый и синий цвета, хорошо растворимых в органических средах светоизлучающих материалах, позволяющих использовать высокоэкономичные жидкофазные печатные нанотехнологии при получении нужных изделий из них, а также в гибридных электролюминесцентных соединениях, с помощью которых можно перейти от сложных в изготовлении и эксплуатации многослойных OLED устройств к простым и надежным однослойным электролюминесцентным устройствам.

С данной точки зрения, люминесцентные комплексы цинка(II) с N,O-донорными лигандами, которые проявляют ярко выраженную люминесценцию в синей области спектра [23], представляют значительный интерес для исследователей в связи с их применением в органических светодиодах, нелинейной оптике, а также в качестве светособирающих материалов для фотокатализа и молекулярного зондирования [22, 23].

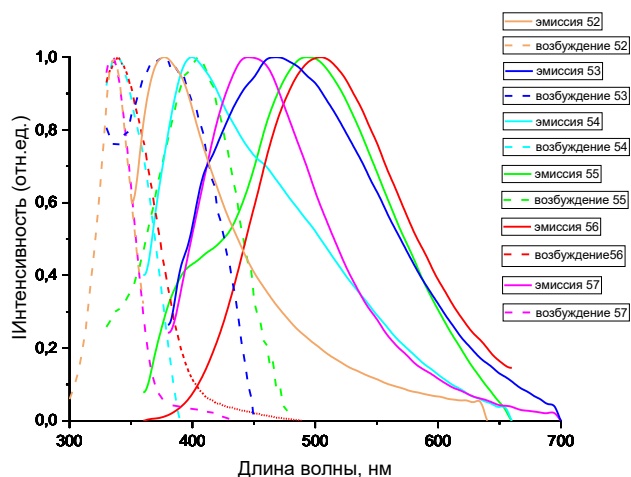
Первоначально для образцов комплексов **52 – 57** были зарегистрированы УФ-спектры в растворе в ацетонитриле (Рисунок 56).



**Рисунок 56.** Экспериментальные УФ спектры поглощения комплексов **52** – **57**, записанные в растворе ацетонитрила. Все измерения были записаны в условиях окружающей среды.

В спектрах поглощения комплексов **52** – **57** наблюдается две полосы поглощения при 210-216 нм и при 228-233 нм (в случае **56** и **57**) при 260-266 нм (в случае **52** - **55**). Полосы поглощения комплексов и полосы поглощения соответствующих лигандов **10**, **11**, **15** - **17**, **19** (Рисунок 6) практически идентичны, соответственно полосы при 210-216 нм и 260-266 нм, вероятно, соответствуют  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходам в пиридиновом фрагменте, соответственно, как и в исходных лигандах. В случае комплексов с дополнительными ароматическими фрагментами (бензгидрильные заместители у соединения **56**, и конденсированный бензофрагмент в хинолильном заместителе у комплекса **57**) появляется дополнительная полоса при 261 и 318 нм, соответственно.

Первоначальная визуальная оценка эмиссии комплексов цинка **52** – **57** при облучении УФ-светом 254 и 365 нм показала, что комплексы обладают интенсивной сине-зеленой эмиссией в твердом состоянии (Рисунок 57).



**Рисунок 57.** Спектры возбуждения и эмиссии комплексов **52** – **57** в твердой фазе при комнатной температуре.

В спектрах возбуждения комплексов цинка(II) **52** – **57** в твердом состоянии при 293 К наблюдается одна широкая полоса с  $\lambda_{ex}$  в диапазоне от 335 до 404 нм. В спектрах эмиссии комплексов цинка **52** – **57** с в твердом состоянии при 293 К наблюдается один выраженный максимум эмиссии при 376 - 490 нм (Рисунок 60). Стоксовы сдвиги (41-167 нм) и времена жизни люминесценции комплексов **52** – **57**, находящиеся в наносекундном диапазоне, указывают на синглетную природу люминесценции (Таблица 20). При комплексообразовании для всех комплексов цинка(II) (кроме **52** и **57**) наблюдается смещение в длинноволновую область спектра на 38-98 нм относительно исходных лигандов.

**Таблица 20.** Фотофизические параметры комплексов цинка **52** – **57**.

№	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{em}$ , нм	$\tau$ , нс (вклад %)	$\Phi$ , %
<b>52</b>	335	376	4.38 (42%), 0.82 (58%)	1
<b>53</b>	377	468	3.33 (9%), 0.61 (91%)	<1
<b>54</b>	336	400	0.87 (53%), 4.57 (46%)	3
<b>55</b>	404	490	2.34 (47%), 9.96 (53%)	4
<b>56</b>	338	505	2.68 (89%), 17.1 (11%)	5
<b>57</b>	334	449	1.46 (65%), 5.72 (35%)	4

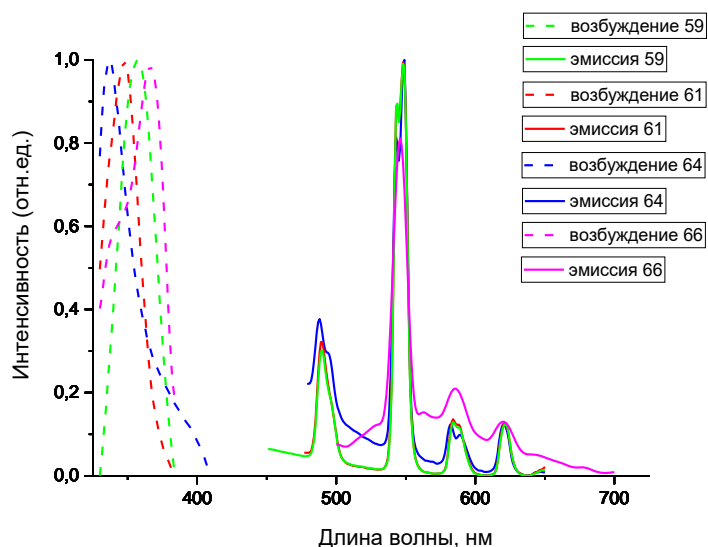
Поскольку комплексы Zn(II) обладают устойчивой полностью заполненной *d*-оболочкой и *d-d* переходы в их соединениях невозможны, роль этих катионов в комплексе заключается в основном в стабилизации молекулы лиганда («жесткие условия») [216]. При этом уменьшаются колебания молекулы лиганда, и, следовательно, уменьшаются безызлучательные потери. Таким образом основной механизм возбуждения комплексов Zn(II) это внутрелигандные переходы ( $\pi$ - $\pi^*$  переходы).

### 2.5.2.3. Комплексы лантаноидов(III)

Оксиды фосфина широко используются для дизайна и синтеза люминесцентных координационных соединений лантанидов благодаря их сильной координирующей способности к ионам  $\text{Ln}^{3+}$  и привлекательным фотофизическим свойствам комплексов на основе этих лигандов [216–219]. Кроме того, некоторые комплексы лантанидов на основе оксидов фосфина проявляют замечательные фотофизические свойства, такие как триболоминесценция [26–28], и люминесценция в зависимости от температуры [222–226], растворителя [227, 228], или противоиона [229].

Металлцентрированное излучение комплексов  $\text{Ln(III)}$  обычно возможно благодаря антенному эффекту, который можно описать как перенос энергии с возбужденных состояний лиганда на эмиссионный уровень иона лантанидов [230]. Путь переноса энергии в эмиссионных  $\text{Ln(III)}$  комплексах можно представить в упрощенном виде трехступенчатым механизмом: поглощение энергии хромофорным центром лиганда  $S_0 \rightarrow S_n$  с последующим интеркомбинационным переходом (ISC)  $S_1 \rightarrow T_1$ , а затем передача энергии на излучающий  $f$ -уровень лантаноида  $T_1 \rightarrow \text{Ln(III)}^*$ . Эффективность последней стадии определяется относительным расположением энергетических уровней соответствующих возбужденных состояний  $T_1$  и  $\text{Ln(III)}^*$  [218, 231–233]. Времена жизни синглетных возбужденных состояний лигандов обычно слишком малы для передачи энергии лантаноидов, но этот процесс также может иметь место [234].

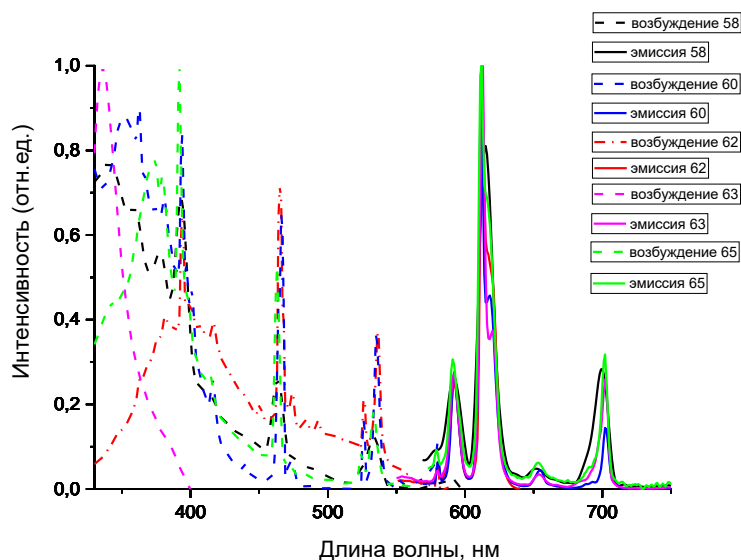
Комплексы тербия(III) **59**, **61**, **64** и **66** проявляют яркую визуально-детектируемую люминесценцию в твердой фазе в зеленой области спектра. В спектрах люминесценции комплексов **59**, **61**, **64** и **66** регистрируются полосы эмиссии с  $\lambda_{\text{em}} \approx 488 - 621$  нм (Рисунок 58, Таблица 21).



**Рисунок 58.** Спектры возбуждения и эмиссии комплексов тербия(III) **59**, **61**, **64** и **66** в твердой фазе при комнатной температуре.

В эмиссионных спектрах комплексов Tb(III) наблюдаются характерные пики при 488-489, 542-544, 546-549, 581-585 и 619-621 нм, которые относятся к переходам  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6-2$ ), соответственно, излучение при  $\sim 548$  нм является самым сильным. Широкая лигандцентрированная полоса при 337-365 нм в спектрах возбуждения комплексов Tb(III) **60**, **61**, **64** и **66** соответствует возбуждению органического хромофора-лиганда ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) и подтверждает передачу энергии от лигандов к металлу.

Комплексы европия(III) **58**, **60**, **62**, **63** и **65** проявляют яркую визуально-детектируемую люминесценцию в твердой фазе в красной области спектра. В спектрах люминесценции комплексов **58**, **60**, **62**, **63** и **65** регистрируются полосы эмиссии с  $\lambda_{em} \approx 579 - 702$  нм (Рисунок 59, Таблица 21).



**Рисунок 59.** Спектры возбуждения и эмиссии комплексов европия(III) **58**, **60**, **62**, **63** и **65** в твердой фазе при комнатной температуре.

Спектры излучения комплексов Eu(III) **58**, **60**, **62**, **63** и **65** в твердом состоянии, представленные на Рисунке 55, содержат характерные пять узких расщепленных пиков излучения с центрами 576-580, 591-592, 611-613, 653 и 699-702 нм, возникающие из-за внутриконтинуальных  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) переходов иона  $Eu^{3+}$  соответственно. В спектрах люминесценции комплексов Eu(III) преобладает сверхчувствительный электронный дипольный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  при 611-613 нм, интенсивность которого составляет 78-81% от полного интегрального излучения. Высокая относительная интегральная интенсивность перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  по сравнению с магнитодипольным переходом  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  свидетельствует о том, что

ионы  $\text{Eu}^{3+}$  координируются в узле без центра инверсии, что согласуется с рентгеновскими данными для **60**, **62** и **63**. Наличие только одного резкого пика в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  при 579-580 нм свидетельствует о существовании единого химического окружения вокруг иона  $\text{Eu}^{3+}$  [235, 236].

Спектры возбуждения люминесценции комплексов **58**, **60**, **62**, **63** и **65** содержат широкую полосу  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  лигандов в диапазоне 334–400 нм наряду с узкими пиками при 358-363 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ), 374–382 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_j$ ), 391-394 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ), 414-417 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ), 462-466 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ), 523-526 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ) и 532-533 нм ( ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ), что соответствует  $f-f$ -переходам в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  [237]. Квантовые выходы комплексов тербия выше квантовых выходов комплексов европия (Таблица 21).

**Таблица 21.** Фотофизические параметры комплексов **58 - 66**.

№	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	$\tau$ , мс (вклад %)	$\Phi$ , %
<b>58</b>	339, 358, 377, 393, 464, 533	576, 591, 615, 651, 699	0.12 (18 %), 0.53 (89 %)	1
<b>59</b>	356	489, 543, 548, 583, 587, 621	0.22 (16 %), 1.10 (84 %)	3
<b>62</b>	380, 394, 399, 408, 417, 450, 465, 473, 482, 492, 526, 535	580, 592, 611, 618	<i>Не иссл.</i>	
<b>60</b>	348, 362, 381, 394, 400, 415, 466, 473, 525, 535	580, 591, 611, 617, 654	0.26 (7 %), 1.83 (93 %)	5
<b>61</b>	346	489, 544, 548, 583, 588, 621	0.94	3
<b>63</b>	336	580, 592, 613, 620, 653, 702	1.16 (0.98 %), 0.25 (99.02 %)	1
<b>64</b>	336	488, 494, 542, 549, 581, 589, 620	0.092	3
<b>65</b>	342, 373, 379, 391, 414, 462, 523, 532	579, 591, 612, 616, 653, 702	3.66	10
<b>66</b>	365	546, 563, 585, 619	1.02 (71 %), 7.48 (29%)	12

Несмотря на то, что в настоящее время красных и зеленых хромофоров с высоким сроком службы имеется достаточно, молекулярный дизайн и синтез высокоэффективных электролюминесцентных соединений с использованием комплексов лантаноидов(III) остается одной из актуальных задач. Представленные в данной работе комплексы лантаноидов(III) **58 - 66** продемонстрировали люминесценцию в красной (**58**, **60**, **62**, **63**, **65**) и зеленой (**59**, **61**, **64**, **66**) области спектра с миллисекундными временами жизни и квантовыми выходами 1-12%. Варьирование структур комплексов в продолжении работы (удаление молекул воды из структур комплексов, варьирование стехиометрии металл:лиганд, выбор растворителя и исходной соли) в дальнейшем, вероятно, способствует увеличению квантовых выходов комплексов.

### 2.5.3. Биологические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ln(III) комплексов.

Многие комплексы переходных металлов проявляют биологическую активность и цитотоксические свойства. Ионы Mn(II), Zn(II) и Cu(II) играют решающую роль в метаболизме кислорода во многих биологических системах [238, 239], а их соответствующие комплексы могут влиять на трансляцию и транскрипцию двойных цепей ДНК. Комплексы Mn(II) проявляют противораковую/антипролиферативную активность. Кинетически лабильный ион Cu(II) участвует в широком спектре биохимических процессов, в том числе благодаря своему гибкому окислительно-восстановительному поведению, медь накапливается в опухолях благодаря избирательной проницаемости мембран раковых клеток. Комплексы Zn(II) используются для лечения болезни Альцгеймера [240] и могут действовать как радиозащитные средства [241], фотосенсибилизаторы опухолей, [242] противосудорожные средства, [243] антидиабетические миметики инсулина [244] и противовоспалительные средства [245] и демонстрируют цитотоксичность в отношении линий раковых клеток человека [246]. Некоторые комплексы Zn(II) могут прочно связываться с ДНК и расщеплять ее [247], они проявляют заметную противораковую активность и регулируют апоптоз [248]. Комплексы европия(III), тербия(III) проявляют антиоксидантную активность и также обладают способностью взаимодействовать с ДНК [249, 250]. Недавно были разработаны уникальные зонды на основе лантаноидов для применения в селективной фотодинамической терапии (ФДТ) [251], для контролируемой доставки и отслеживании противоопухолевых препаратов с фотозапуском [252, 253], а также визуализирующий зонд для раннего прогнозирования биомаркеров заболевания [254, 255].

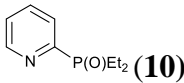
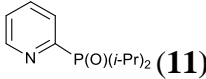
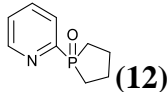
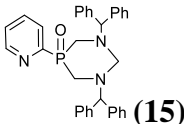
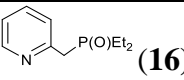
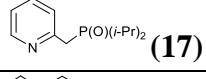
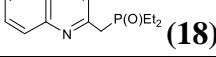
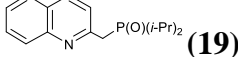
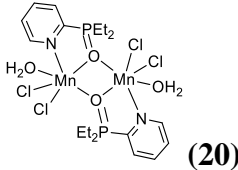
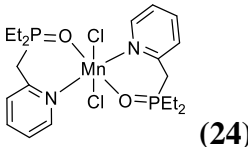
#### 3.2.1. Оценка цитотоксического действия.

Цитотоксичность – это способность химических веществ (включая медикаменты, вирусы и антитела) повреждать клетки тканей. Цитотоксичность устанавливается в тестах *in vitro* на определенных клетках-мишенях. Для определения оценки цитотоксичности используют значение IC<sub>50</sub> - концентрацию полумаксимального ингибирования, которая показывает, сколько нужно вещества-ингибитора для ингибирования роста клеток на 50%. Значения IC<sub>50</sub> обычно выражают в виде молярной концентрации. Другим важным показателем в оценке цитотоксичности является индекс селективности (SI). Значения индекса селективности (SI) рассчитывали, как отношение значения IC<sub>50</sub> для нормальных клеток к значению IC<sub>50</sub> для раковых клеток.

Для всех полученных в данной работе лигандов и комплексов на их основе была изучена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам M-HeLa и HuTu80 и здоровым

клеткам человека Chang Liver.<sup>4</sup> В качестве препаратов сравнения использовали субстанции тамоксифена, сорафениба, доксорубина, олигомицина и 5-фторурацила. В таблице 22 представлены значения IC<sub>50</sub> и SI лигандов и их металлокомплексов (приведены комплексы с SI ≥ 1.8).

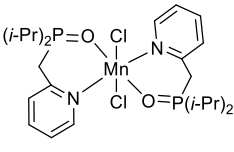
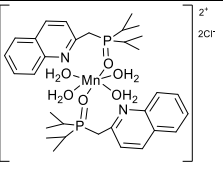
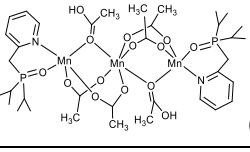
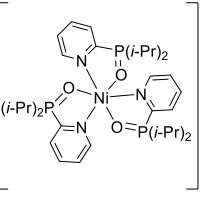
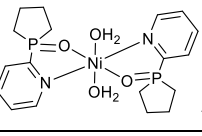
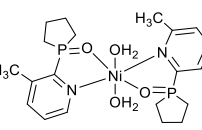
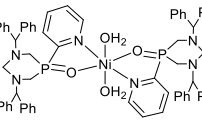
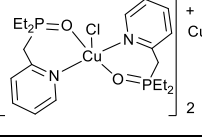
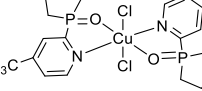
**Таблица 22.** Цитотоксические свойства лигандов **10-12, 15 - 19** и их комплексов Mn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> и Zn<sup>II</sup>.

Соединения	IC <sub>50</sub> (мкМ)				
	Раковые клеточные линии				Нормальные клеточные линии Chang Liver
	M-HeLa	SI	HuTu80	SI	
<b>Лиганды</b>					
 <b>(10)</b>	>100	-	100±8.8	-	>100
 <b>(11)</b>	98.5±7.9	0.6	100±8.1	0.6	61.3±4.7
 <b>(12)</b>	>100	-	>100	-	>100
 <b>(15)</b>	24.5±2.0	1.9	9.4±0.7	4.9	46.3±3.7
 <b>(16)</b>	100±8.7	-	>100	-	>100
 <b>(17)</b>	96.7±8.0	1.0	67.0±5.3	1.5	>100
 <b>(18)</b>	>100	-	>100	-	>200
 <b>(19)</b>	70.0	>3	>100	-	>200
<b>Комплексы марганца(II)</b>					
 <b>(20)</b>	>100	-	13.1±0.9	7.6	>100
 <b>(24)</b>	92.6±7.6	1.1	44.3±3.5	2.3	>100

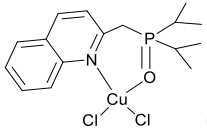
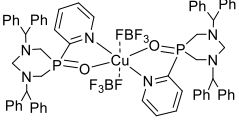
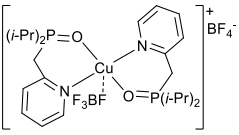
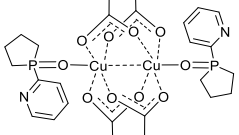
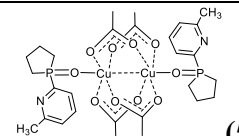
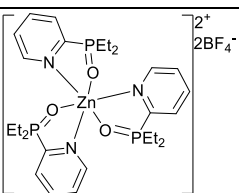
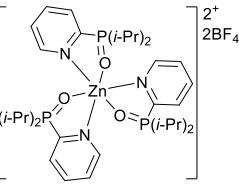
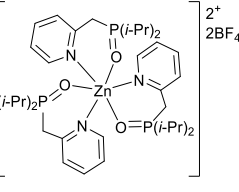
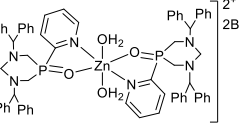
<sup>4</sup> Измерения цитотоксической и биологической активности выполнены Любиной А.П., Амерхановой С.К. под руководством к.х.н. Волошиной А.Д. лаб. микробиологии



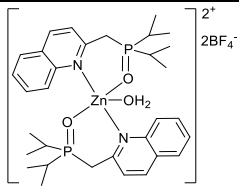
Продолжение таблицы 22.

Соединения	IC <sub>50</sub> (мкМ)				
	Раковые клеточные линии				Нормальные клеточные линии
	M-HeLa	SI	HuTu80	SI	
 (25)	92.4±7.5	1.1	25.6±1.9	3.9	>100
 (26)	81.0±6.1	1.1	13.3±0.9	6.7	89.0±7.3
 (28)	>100	-	23.1±1.9	4.3	>100
<b>Комплексы никеля(II)</b>					
 (30)	>100	-	87	1.8	153
 (31)	>100	-	50.0±3.8	2.0	>100
 (33)	69.3±5.5	1.4	35.5±2.8	2.8	>100
 (34)	13.1±1.1	2.8	13.2±1.1	2.8	37.1±3.0
<b>Комплексы меди(II)</b>					
 (39)	60.0±4.8	1.4	27.1±2.1	3.0	82.8±6.4
 (42)	95.2	2	>100	-	192

Продолжение таблицы 22.

Соединения	IC <sub>50</sub> (мкМ)				
	Раковые клеточные линии				Нормальные клеточные линии
	M-HeLa	SI	HuTu80	SI	
 (45)	27.3	7	12.5	15	185
 (48)	34.0±2.7	1.3	18.6±1.6	2.3	43.5±3.3
 (49)	84.1	2.3	>100	-	191
 (50)	65.7±5.3	1.5	53.3±4.2	1.8	>100
 (51)	31.5	2.5	40.0	2	100
<b>Комплексы цинка(II)</b>					
 (52)	58.0	4	100	2.2	215
 (53)	66.0	2.5	100	1.7	167
 (55)	99.0±7.4	-	53.0±4.2	1.9	>100
 (56)	30.2±2.5	3.3	5.9±0.4	17	100

Окончание таблицы 22.

Соединения	IC <sub>50</sub> (мкМ)				
	Раковые клеточные линии				Нормальные клеточные линии
	M-HeLa	SI	HuTu80	SI	Chang Liver
 (57)	66.0	9	>100	-	577
Тамоксифен	28.0±2.5	1.7	-		46.2±3.5
Доксорубицин	3.0±0.2	1.0	3.0±0.2	1.0	3.0±0.1
Олигомицин	3.0±0.2	1.0	5.8±0.4	0.5	3.0±0.1
5-фторурацил	62.0±4.7	1.4	65.2±5.4	1.3	86.3±6.5
Сорафениб	35.6±2.8	ns	8.0±0.6	4.4	35.0±2.6

Опыты повторялись трижды. Результаты выражены как среднее значение ± стандартное отклонение (SD).

Согласно значениям IC<sub>50</sub>, цитотоксические свойства в отношении M-HeLa и HuTu80 проявляют лиганды **11**, **15**, **17** и **19**. Самый большой индекс селективности, равный 4.9, наблюдается у Р-оксида 1,3,5-диазафосфоринана **15** по отношению к линии HuTu80. По отношению к линии M-HeLa индекс селективности больше 3, наблюдается у лиганда **19** с хинолиновым фрагментом. Данные значения индексов селективности значительно выше, чем у стандартных препаратов сравнения. Важно отметить, что все лиганды являются либо нетоксичными (>100 мкМ) в отношении нормальных клеточных линий Chang Liver либо их значения IC<sub>50</sub> сравнимы со значениями стандартных препаратов (61.3±4.7 мкМ (для **11**) и 46.3±3.7 мкМ (для **15**)).

Хелатирование с ионом металла избирательно усиливает цитотоксичность лигандов по отношению к раковым клеткам HuTu80 и M-HeLa. Комплексы на основе стерически загруженных лигандов **15**, **17** и **19** обладают высокой цитотоксической активностью в отношении раковых клеток, и в то же время хелатирование с ионом металла преимущественно снижает цитотоксичность комплексов в отношении здоровых клеток Chang Liver.

Цитотоксические свойства комплексов марганца(II), никеля(II) и меди(II) более выражены по отношению к раковым клеткам HuTu80: у них наблюдаются более высокие индексы селективности, чем в отношении клеток M-HeLa. Комплексы цинка(II) проявляют цитотоксичность примерно в одинаковой степени в отношении обеих раковых клеточных

линий, и для всех лигандов наблюдается тенденция снижения цитотоксичности комплексов в отношении нормальных клеток Chang Liver при хелатировании с ионом цинка(II).

Лидерами среди комплексов марганца(II) являются комплекс **20** на основе лиганда **10** и комплекс **26** на основе диизопропил(хинолин-2-ил)фосфиноксида **19** с индексами селективности по отношению к HuTu80, равными 7.6 и 6.7 соответственно.

Комплексы никеля(II) и меди(II) проявляют умеренную цитотоксическую активность по отношению к раковым линиям с индексами селективности, не превышающими 3.0 (SI = 2.8 по отношению к M-HeLa (комплекс **34**) и HuTu80 (**33** и **34**), 3.0 (у комплекса меди **42** по отношению к HuTu80). Среди них выделяется комплекс **45** на основе диизопропилфосфорилхинолина с SI = 7 и 15 по отношению к M-HeLa и HuTu80 соответственно.

В случае комплексов цинка(II) лидером по отношению к HuTu80 является комплекс **56** на основе Р-оксида 1,3,5-диазафосфоринана **15** с SI = 17, что делает его самым высокоселективным среди представленных комплексов. Комплекс **57** на основе диизопропил(хинолин-2-ил)фосфиноксида **19** имеет индекс селективности, равный 9, по отношению к линии M-HeLa.

Комплексы лантаноидов(III) проявляют цитотоксические свойства в равной степени в отношении и здоровых клеток, и раковых клеток, и соответственно их индексы селективности варьируются от 0.7 до 1.4, что делает их неэффективными для использования в медицинских целях.

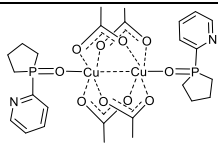
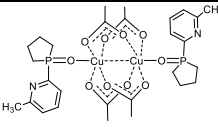
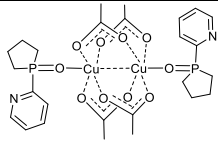
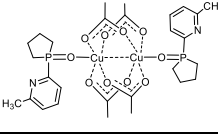
Важно отметить, что практически все комплексы марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) за редким исключением не обладают цитотоксичностью по отношению к здоровым клеточным линиям Chang Liver, либо их значения IC<sub>50</sub> по отношению к Chang Liver ниже или сравнимы со стандартными препаратами, что делает их перспективными в данной области применения.

### 3.2.2. Оценка бактериостатической и фунгистатической активностей

Для ацетатных комплексов меди(II) **50**, **51**, комплексов цинка(II) и лантаноидов(III) была изучена антимикробная (бактериостатическая и фунгистатическая) активность *in vitro* в диапазоне концентраций (500-0.97 мкг/мл). В качестве тест-объектов использовали культуры грамположительных бактерий: *Staphylococcus aureus* ATCC 209p, *Bacillus cereus* ATCC 8035; грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* CDCF-50, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 и грибов *Aspergillus niger* VKMF-1119, *Trichophyton mentagrophytes* var. *Gypseum* 1773, *Candida albicans* 855-653.

Бактериостатические и фунгистатические свойства изучали методом серийных разведений в жидких питательных средах по методикам [256], определяя МИК, вызывающую задержку роста и размножения тест-микроорганизма. Бактерицидную и фунгицидную активности, вызывающие полную гибель микробной клетки, определяли описанным ранее методом [257]. Значения бактериостатической и фунгистатической активностей соединений **50** и **51** представлены в таблице 23.

**Таблица 23.** Значения бактериостатической и фунгистатической активностей соединений **50** и **51**.

№ соединения	МИК – минимальные ингибирующие концентрации в мг/л						
	<i>Sa</i>	<i>Bc</i>	<i>Ec</i>	<i>Pa</i>	<i>An</i>	<i>Tm</i>	<i>Ca</i>
 <b>(50)</b>	250	>500	>500	>500	>500	>500	>500
 <b>(51)</b>	250	>500	>500	>500	>500	>500	>500
Хлорамфеникол	62.5	62.5	125	-	-	-	-
Бактерицидная и фунгицидная активность (МБК, МФК)							
 <b>(50)</b>	250	>500	>500	>500	>500	>500	>500
 <b>(51)</b>	250	>500	>500	>500	>500	>500	>500

Из приведенных в таблице 16 данных, видно, что исследованные соединения избирательно действуют на тест-штаммы грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209. Антимикробная активность проявляется в концентрациях от 250 мг/л. В отношении грамположительного *Bacillus cereus* ATCC 803, грамотрицательных бактерий и грибов протестированные соединения в исследуемых концентрациях не обладают антимикробным действием. Комплексы цинка(II) и лантаноидов(III) не обладают антимикробной активностью.

Таким образом, полученные данные и выявленные закономерности по цитотоксической активности лигандов и их комплексов переходных металлов свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований цитотоксических свойств, таких как определение точного механизма цитотоксической активности, исследования цитотоксичности *in vivo* и/или расширение ряда раковых клеток для изучения действия на них полученных соединений.

### 3. Экспериментальная часть

**Основные процедуры.** Синтез исходных фосфинов: диэтил(пиридин-2-ил)фосфина (1), диизопропил(пиридин-2-ил)фосфина (2), этил(пиридин-2-ил)фосфина (3), изопропил(пиридин-2-ил)фосфина (4), 1-(пиридин-2-ил)фосфолана (5), 1-(4-метилпиридин-2-ил)фосфолана (6), 1-(6-метилпиридин-2-ил)фосфолана (7) и 1,3-бис(дифенилметан)-5-(пиридин-2-ил)-1,3-диаза-5-фосфациклогексана (8) и комплексов марганца(II) **20 – 28**, европия(III) **65**, тербия(III) **66** и иттербия(III) **67** проводился в инертной атмосфере аргона с использованием стандартной вакуумной системы. Растворители были очищены, высушены и дегазированы перед использованием.

**Масс-спектры МАЛДИ** были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенный лазером Nd:YAG ( $\lambda = 355$  нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Итоговый масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (50 лазерных импульсов). Использовалась металлическая мишень MTP AnchorChip™. На мишень последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1% раствора матрицы в ацетонитриле и 0,5 мкл 0,1% раствора образца в метаноле. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

**Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР)** получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой. Измерение проводилось в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне  $m/z$  от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло  $-3500$  В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой  $250$  °С и расходом  $10$  л·мин<sup>-1</sup>. В качестве элюента использовали раствор состава метанол/вода (70:30, об.) со скоростью потока 0,2 мл/мин (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации  $10^{-6}$  г/л. Ввод образца в поток производился через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США). Объем вкалываемой пробы 20 мкл. Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовалось программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Масс-спектры приведены показателями  $m/z$  и относительными интенсивностями ( $I_{\text{отн}}$  %).

**Спектры ЯМР <sup>1</sup>H** (400, 500, 600 МГц) и **ЯМР <sup>31</sup>P** (162, 202, 242 МГц) были записаны на спектрометрах Bruker Avance-DRX 400, Bruker Avance 500 и Bruker Avance 600. Химические

сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к SiMe<sub>4</sub> (1H, внутренний стандарт) и 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P, внешний стандарт), КССВ приведены в Гц.

**ИК спектры** записывались на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr либо суспензий с вазелиновым маслом в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовалось программное обеспечение OPUS 7/2012.

**Кондуктометрические измерения** проводили на приборе «inoLab CondLevel 1» в термостатируемой ячейке при температуре 25±0.1 °С с использованием бидистиллированной воды ( $\kappa = 1.6 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и безводного диметилформаида в качестве растворителей ( $\kappa = 4.4 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Концентрация комплексов **31 - 33** и **50, 51** в растворах составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.

**Электрохимические измерения** проводили в режиме циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата E2P фирмы «BAS Epsilon» (США), состоящего из измерительного блока, персонального компьютера Dell Optiplex 320 с установленной на нем программой Epsilon ES-USB-V200 и электрохимической ячейки С3. В качестве рабочих электродов использовали стационарный электрод из стеклоглерода. Электродом сравнения при вольтамперометрических измерениях является Ag/AgCl. Ферроцен использовали в качестве внутреннего стандарта. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку диаметром 0.5 мм. Измерения проводили в атмосфере аргона.

**Синхронный термический анализ** методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии выполняли на приборе «NET ZSCH STA449-F3» (Германия). Исследуемые образцы (~15 мг) нагревали в алюминиевых тиглях с перфорированными крышками от комнатной температуры до 400 °С вместе с пустым тиглем, который использовали в качестве образца сравнения, со скоростью 10 К·мин<sup>-1</sup> в потоке аргона (скорость потока 50 мл·мин<sup>-1</sup>).

**Оценка цитотоксического действия.** Для проведения экспериментов использовали опухолевые культуры клеток М-HeLa клон 11 (эпителиоидная карцинома шейки матки, сублиния HeLa, клон М-HeLa), HuTu80 – аденокарцинома двенадцатиперстной кишки человека из коллекции Института цитологии РАН (Санкт-Петербург и клетки печени человека (Chang liver) из коллекции и НИИ вирусологии РАМН (Москва). В качестве препаратов сравнения использовали субстанции тамоксифена, олигомицина, сорафениба, доксорубицина и 5-фтороурацила (Sigma-Aldrich). Цитотоксическое действие определяли путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell Imaging (GE Healthcare Life Science, Швеция), используя приложение Cell Viability BioApp, которое позволяет точно подсчитать количество клеток, оценить их жизнеспособность на основании интенсивности флуоресценции. Для культивирования клеток использовали стандартную

питательную среду «Игла» производства Московского института полиомиелита и вирусных энцефалитов им. М.П. Чумакова фирмы «ПанЭко» с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки и 1% заменимых аминокислот (NEAA). Рассев клеток проводили на 96-луночный планшет фирмы «Nunc» в концентрации  $10^5$  кл/мл в каждую лунку в объеме 150 мкл среды и культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе при 37 °С. Через 24 ч после посадки клеток в лунки культуральную среду отбирали и в лунки вносили по 150 мкл растворов тестируемых соединений в заданных разведениях. Разведения соединений готовили непосредственно в ростовой питательной среде с добавлением 5% ДМСО для улучшения растворимости. Цитотоксическое действие исследуемых соединений определяли в концентрациях 1-100 мкМ. Расчет IC<sub>50</sub>, концентрации препарата, вызывающей ингибирование роста клеток на 50%, выполняли с помощью программы: MLA—«Quest Graph™ IC<sub>50</sub> Calculator» AAT Bioquest, Inc, 25 July, 2019, <https://www.aatbio.com/tools/ic50-calculator>. Значения *SI* рассчитываются, как отношение значения IC<sub>50</sub> (концентрация, вызывающая ингибирование роста 50% клеток в экспериментальной популяции) для нормальных клеток к значению IC<sub>50</sub> для раковых клеток.

**Элементный анализ** осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA» (Италия). Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовалось программное обеспечение Callidus 4.1. Определение содержания фосфора и металлов проводили сжиганием в токе кислорода, содержание хлора - методом Шенигера.

**Рентгеноструктурный анализ.** Структурные данные соединений были собраны на диффрактометрах Bruker Smart Apex II CCD и «Gemini («Agilent Technologies»)» при температурах 130 К, 296 К, 150 К, используя Mo-K излучение (0.71073 Å) и  $\omega$ -скан вращение и Rigaku XtaLab Synergy S, используя Cu-K $\alpha$  излучение (1.54184 Å).

**УФ спектры** регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 35 производства «PerkinElmer» (США), при скорости сканирования образца 480 нм/мин с щелью 1 нм. Регистрация спектров растворов образцов в ацетонитриле с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л проводилась в кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

**Фотофизические измерения.** Спектры возбуждения и эмиссии в твердой фазе при комнатной температуре были зарегистрированы на 1) спектрофлуориметре «Флуоролог-3» (Horiba). Для измерения времён жизни использовался LED (340 нм, импульсный длительность 1, 2 нс). Измерения были проведены в Ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета. Твердотельные образцы были помещены на стеклянные кварцевые пластины. Свето-эмиссионные диоды (с максимумом испускания при 265 нм, 340 нм и 390 нм) были использованы в импульсном режиме для накачки люминесценции при измерении времени жизни (ширина импульса 0.9 нс, частота



импульсов от 100 Гц до 10 кГц). Для измерения квантового выхода люминесценции была применена скан-интегрирующая сфера; 2) спектрофлуориметре HORIBA Fluorolog QM-75-22-C четвертого поколения, с двумя каналами регистрации люминесценции. Каждый канал регистрации и канал возбуждения оснащены двойными монохроматорами с фокусным расстоянием 380 мм. В одном канале регистрации люминесценции остановлена пара решеток 1200 шт/мм с блеском 500 нм и ФЭУ Hamamatsu R13456-11 с термоэлектрическим охлаждением до  $-70$  °С. В другом канале установлена пара решёток 600 шт/мм и блеском 1200 нм и ФЭУ Hamamatsu H10330-75 с термоэлектрическим охлаждением до  $-70$  °С. В канале возбуждения установлен двойной монохроматор с турелями, укомплектованными набором решёток 600, 1200 и 1800 шт/мм. В качестве источника возбуждения используется ксеноновая лампа 75 Вт.

### Синтез исходных соединений.

Первичный (пиридин-2-ил)фосфин синтезировали по ранее описанной методике [160]. Исходный 1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфинан (**8**) был получен согласно методике, представленной в литературе [168]. Пиридилсодержащие фосфоланы **5** – **7** были получены по методике [169, 194].

### Общая методика синтеза фосфинов **1** и **2** из (пиридин-2-ил)фосфина.

К раствору (пиридин-2-ил)фосфина (5.30 ммоль) в ДМСО (15 мл) был добавлен по каплям 56% водный раствор КОН (15.90 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась два часа, затем была охлаждена до  $3$  °С, и в течение 1 часа по каплям был добавлен бромэтан или 1-бромпропан в ДМСО (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем реакционная смесь была гидролизована предварительно дегазированной водой (30 мл), органический слой был отделен с помощью канюли и оставшуюся неорганическую фракцию экстрагировали *n*-гексаном ( $3 \times 30$  мл). Органические слои были объединены и просушены над  $MgSO_4$ . Растворитель был удален простой перегонкой и продукт был отделен фракционной перегонкой при пониженном давлении.

**Диэтил(пиридин-2-ил)фосфин (1).** Выход 0.42 г (47%). Т.кип. =  $40-41$  °С/ $5.0 \cdot 10^{-2}$  мбар.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$ : 8.52 (уш.д,  $^3J_{HH} = 4.9$  Гц, 1H, Py), 7.43 (дддд,  $^3J_{HH} = ^3J_{HH} \approx 7.7$ ,  $^4J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.9$  Гц, 1H, Py), 7.30 (дддд,  $^3J_{HH} = 7.7$ ,  $^3J_{PH} = 2.9$ ,  $^4J_{HH} \approx ^4J_{HH} = 1.0$  Гц, 1H, Py), 6.99 (ддд,  $^3J_{HH} = 7.7$ ,  $^3J_{HH} = 4.9$ ,  $^4J_{HH} = 1.0$  Гц, 1H, Py), 1.74 (дкв,  $^2J_{HH} = 14.0$ ,  $^3J_{HH} = 7.6$  Гц, 2H,  $-CH_2-$ CH<sub>3</sub>), 1.60 (дкв,  $^2J_{HH} = 15.0$ ,  $^3J_{HH} = 7.6$  Гц, 2H,  $-CH_2-$ CH<sub>3</sub>), 0.89 (ддд,  $^3J_{HH} \approx ^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^3J_{PH} = 14.8$  Гц, 6H,  $-CH_2-$ CH<sub>3</sub>),  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$ : -10.6.

**Диизопропил(пиридин-2-ил)фосфин (2).** Выход 0.41 г (80%). Т.кип. =  $55-56$  °С/ $6.7 \cdot 10^{-2}$  мбар.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$ : 8.67 (уш.д,  $^3J_{HH} = 4.8$  Гц, 1H, Py), 7.55 (дд,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^4J_{HH} = 1.8$

Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 7.47 (дд,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^3J_{HH} = 4.8$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 7.15 (дд,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^3J_{PH} = 6.1$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 2.27 (дсепт,  $^3J_{HH} = 7.0$ ,  $^2J_{PH} = 2.7$  Гц, 2Н, -СН-СН<sub>3</sub>), 1.09 (дд,  $^3J_{HH} = 7.0$ ,  $^3J_{PH} = 14.5$  Гц, 6Н, -СН-СН<sub>3</sub>), 0.91 (дд,  $^3J_{HH} = 6.9$ ,  $^3J_{PH} = 11.9$  Гц, 6Н, -СН-СН<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>р</sub>: 15.1.

### Синтез фосфинов 3 и 4.

К раствору (пиридин-2-ил)-фосфина (5.30 ммоль) в ДМФА (15 мл) был добавлен по каплям 56% водный раствор КОН (15.90 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась два часа, затем была охлаждена до 3 °С, и в течение 1 часа по каплям был добавлен бромэтан или 1-бромпропан (10.60 ммоль) в ДМФА (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем реакционная смесь была гидролизована предварительно дегазированной водой (30 мл), органический слой был отделен с помощью канюли и оставшуюся неорганическую фракцию экстрагировали *n*-гексаном (3 × 30 мл). Органические слои были объединены и просушены над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель был удален простой перегонкой и продукт был отделен фракционной перегонкой при пониженном давлении.

**Этил(пиридин-2-ил)фосфин (3).** Спектр р. см.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР: δ<sub>р</sub>: -41.4 ( $^1J_{PH} = 210$  Гц). Дальнейшей разработки реакционной смеси не проводилось.

**Изопропил(пиридин-2-ил)фосфин (4).** Выход 0.32 г (40 %). Т.кип. = 40 °С/3.4·10<sup>-2</sup> мбар.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>н</sub>: 8.53 (дд,  $^3J_{HH} = 4.9$ ,  $^4J_{HH} = 0.8$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 7.45 (дм,  $^3J_{HH} = ^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^4J_{PH} = 1.9$ ,  $^4J_{HH} = 0.8$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 7.37 (уш. д,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^4J_{HH} = 1.0$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 7.04 (ддд,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^3J_{HH} = 4.9$ ,  $^4J_{HH} = 1.0$  Гц, 1Н, Р<sub>у</sub>), 4.05 (дд,  $^2J_{HH} = 209$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Гц, 1Н, Р<sub>Н</sub>), 2.24 (дсепт,  $^3J_{HH} = 6.8$ ,  $^3J_{HH} = 7.3$  Гц, 1Н, -СН-СН<sub>3</sub>), 1.10 (дд,  $^3J_{PH} = 13.4$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$ ,  $^4J_{HH} = 0.7$  Гц, 3Н, -СН-СН<sub>3</sub>), 1.06 (дд,  $^3J_{HH} \approx ^3J_{PH} = 7.3$ ,  $^4J_{HH} = 0.8$  Гц, 3Н, -СН-СН<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>р</sub>: -22.1 ( $^1J_{PH} = 209$  Гц).

### Синтез диэтил(пиридин-2-ил)фосфина 1 из трифенилфосфина.

Взаимодействие трифенилфосфина (30 г, 0.114 моль) с двухкратным избытком металлического лития (1.57 г, 0, 228 моль) проводилось в атмосфере аргона в ТГФ (200 мл), при этом в ходе добавления мелконарезанного металла, температура реакционной смеси поддерживалась при 45-50 °С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2-3 часов, при этом наблюдалось изменение цвета реакционной смеси из прозрачного в бурый, а затем в темно-красный цвет, что свидетельствовало об образовании дифенилфосфида лития. После того, как непрореагировавший литий был отфильтрован, к реакционной смеси был добавлен раствор этилбромид (17 мл, 0.228 моль) в ТГФ (20 мл). Реакционная смесь перемешивалась в

течение 12 часов, при этом ее цвет стал светло-желтым. Растворитель был удален простой перегонкой в инертной атмосфере, и к содержимому колбы было прикапано 150 мл предварительно дегазированной воды при температуре бани  $\sim 5$  °С, реакционная смесь стала мутной и окрасилась в оранжевый цвет. После перемешивания в течение 1-1.5 часов при комнатной температуре произошло растворение осадка и разделение на органический и водный слои. Органический слой при помощи канюли был перенесен в шленк с осушителем. Из водной фазы 3 порциями диэтилового эфира (70 мл) были экстрагированы продукты реакции и перенесены в шленк с органическим слоем. Объединенные органические слои сушились над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на протяжении двух суток. Затем диэтиловый эфир был удален простой перегонкой в инертной атмосфере, и **дифенилэтилфосфин** был выделен и очищен фракционной перегонкой при пониженном давлении. Выход 18.13 г (74 %)  $T_{\text{кип}} = 94-108^\circ\text{C}/0.16$  торр.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7.49-7.46 (м, 4H, Ph), 7.39 - 7.26 (м, 6H, Ph), 2.1 (кв,  $^3J_{\text{HH}} \approx 7.6$  Гц, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.14 (дт,  $^3J_{\text{HH}} \approx 7.6$ ,  $^3J_{\text{PH}} \approx 16.9$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : -11.3.

К раствору дифенилэтилфосфина (18.13 г, 0.085 моль) в 100 мл ТГФ был добавлен двукратный избыток мелко нарезанного металлического лития (1.186 г, 0.169 моль). Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 часов при температуре  $\sim 40^\circ\text{C}$ . После того, как непрореагировавший литий был отфильтрован, к реакционной смеси был прикапан двукратный избыток раствора этилбромиды (18.5 мл, 0.17 моль) в 15 мл ТГФ, температура бани при этом поддерживалась при 20 °С. Реакционная смесь приобрела винно-красный цвет, что соответствует образованию соответствующего фосфида лития. После перемешивания в течение 12 часов реакционная смесь приобрела светло-желтую окраску. После разработки реакционной смеси желаемый продукт, **диэтилфенилфосфин**, был выделен путем фракционной перегонки. Выход 10.08 г (72 %)  $T_{\text{кип}} = 55-62^\circ\text{C}/0.08$  Торр.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7.54 - 7.50 (м, 4H, Ph), 7.40 - 7.32 (м, 6H, Ph), 1.72 (кв,  $^3J_{\text{HH}} \approx 7.6$  Гц, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.06 (д.т.,  $^3J_{\text{HH}} \approx 7.6$ ,  $^3J_{\text{PH}} \approx 15.2$  Гц, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : -15.5.

К раствору диэтилфенилфосфина в 50 мл ТГФ был добавлен двукратный избыток мелко нарезанного металлического лития. Приблизительно через 40-45 минут цвет реакционной смеси стала из желтоватой черно-зеленой. Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси наблюдался сигнал в области -10.40 м.д. После того, как непрореагировавший литий был отфильтрован, к реакционной смеси был прикапан двукратный избыток раствора 2-бромпиридина (0.148 моль, 14.17 мл) в ТГФ (15 мл), температура бани при этом поддерживалась при 20 °С. Реакционная смесь приобрела черно-красный цвет. После разработки реакционной смеси **диэтил(пиридин-2-ил)фосфин (1)** был выделен путем фракционной перегонки. Выход 3 г (30%).

**Синтез изопропил(пиридин-2-ил)фосфиновой кислоты (9).** К раствору изопропил(пиридин-2-ил)фосфина **4** (2.5 ммоль) в этаноле (10 мл) был добавлен двойной избыток 30% водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 ч. Растворитель был упарен и остаток высушен при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар). Соединение **9** в виде белого порошка было промыто диэтиловым эфиром и просушено при пониженном давлении. Выход 0.37 г (63%). Т.пл. = 95 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 12.01 (уш. с, 1H, -OH), 8.74 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Гц, 1H, Py), 8.07 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Гц, 1H, Py), 7.90 (дддд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Гц,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 4.6$  Гц, 1H, Py), 7.47 (дд,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Гц, 1H, Py), 2.23 (септ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Гц, 1H, -CH-CH<sub>3</sub>), 1.07 (дд,  $^3J_{\text{PH}} = 17.5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Гц, 6H, CH-CH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 37.8. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{P}$  [185]: С, 52.28; Н, 8.74; N, 6.45; Р, 16.51%. Найдено: С, 52.49; Н, 8.53; N, 6.74; Р, 16.63%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 186  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (45), 371  $[2\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 393  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (30). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , минеральное масло): 3049 сл, 2959 с, 2926 с, 2854 с, 2529 ср, 2242 ср, 1662 ср, 1575 ср, 1463 с, 1431 ср, 1378 ср, 1279 ср, 1209 с, 1170 с, 1152 с, 1120 с, 1084 с, 1038 с, 956 с, 882 с, 860 ср, 777 с, 751 с, 741 с, 723 сл, 673 с, 619 ср, 555 с, 543 с, 510 с, 463 ср, 429 ср.

### Синтез фосфиноксидов 10 - 19.

#### Метод 1. Взаимодействие солей N-алкоксипиридиния с натриевыми производными коммерчески доступных диалкилфосфиновых кислот.

##### Общая методика синтеза лигандов 10 и 11.

К раствору соответствующей диалкилфосфинистой кислоты (0.20 моль) в диэтиловом эфире (20 мл) при охлаждении по кусочкам был добавлен металлический натрий (0.20 моль) при перемешивании при температуре 0 - (-10 °С). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов, цвет реакционной смеси стал молочно-белым. Непрореагировавший натрий был отфильтрован. К реакционной смеси был добавлен раствор метилсульфата N-метоксипиридиния (0.20 моль) [из пиридин N-оксида (0.20 моль) и диметилсульфата (0.20 моль)] в диэтиловом эфире. Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов, образовался осадок оранжевого цвета. Реакционная смесь была гидролизована дистиллированной водой (80 мл) при температуре бани 0 - 5° С. Органический слой был отделен в колбу с осушителем. Неорганический слой был экстрагирован четырьмя порциями хлороформа (50 мл x 4). Объединенные органические слои были просушены над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель был удален простой перегонкой и фосфиноксиды были выделены при  $T_{\text{кип}} = 120\text{-}125$  °С/ $3.1 \cdot 10^{-2}$  с выходом 25% (**10**),  $T_{\text{кип}} = 105\text{-}110$  °С/ $3 \cdot 10^{-2}$  мбар с выходом 26%

(11). Синтезированные соединения **10** и **11** представляли собой светло-желтые маслянистые вещества.

**Диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид (10).**  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.67 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6$  Гц, 1H, Py), 8.08 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Гц, 1H, Py), 7.80 (дддд,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.6$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 1.6$  Гц, 1H, Py), 8.11 – 8.06 (м, 1H, Py), 2.02 (дкв,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.02 (дт,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 17.3$  Гц, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 48.3.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.73 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Гц, 1H, Py), 7.99 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ , 1H, Py), 7.90 (дддд,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.7$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 1.6$  Гц, 1H, Py), 7.49 – 7.45 (м, 1H, Py), 1.97 (дкв,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Гц, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 0.98 (дт,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 16.8$  Гц, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 43.7. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOP}$  [183]: С, 57.37; Н, 6.79; N, 8.51; P, 15.86%. Найдено: С, 57.21; Н, 6.74; N, 8.75; P, 15.91%. MS (ESI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 184  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 206  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (45). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , минеральное масло): 2976 с, 2941 с, 2883 с, 2827 с, 1654 сл, 1578 с, 1457 с, 1427 с, 1405 ср, 1281 ср, 1245 ср, 1170 с, 1153 с, 1129 с, 1086 ср, 1046 ср, 1017 ср, 991 ср, 870 сл, 769 с, 708 ср, 689 ср, 664 ср, 618 ср, 519 ср, 501 ср, 439 сл.

**Диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид (11).**  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.68 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Гц, 1H, Py), 8.04 (ддд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Гц, 1H, Py), 7.78 (дддд,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 1.7$  Гц, 1H, Py), 7.33 (дм,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Гц, 1H, Py), 2.43 (септ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Гц, 1H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 2.35 (дсепт,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.3$  Гц, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 1.08 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.2$  Гц, 6H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 0.92 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.8$  Гц, 6H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 50.8.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.72 (д,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Гц, 1H, Py), 7.96 (ддд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Гц, 1H, Py), 7.90 (дддд,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 1.7$  Гц, 1H, Py), 7.46 (дм,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Гц, 1H, Py), 2.46 (дсепт,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.3$  Гц, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 1.14 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.0$  Гц, 6H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 0.98 (дд,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.6$  Гц, 6H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 50.6. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NOP}$  [211]: С, 60.37; Н, 7.84; N, 8.21; P, 15.70%. Найдено: С, 60.54; Н, 7.69; N, 8.63; P, 15.61%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 212  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , минеральное масло): 2966 с, 2935 с, 2875 с, 2735 ср, 2248 сл, 1651 с, 1578 с, 1464 с, 1426 с, 1388 ср, 1369 ср, 1265 ср, 1165 с, 1133 с, 1086 ср, 1025 ср, 991 ср, 930 сл, 884 сл.

## Метод 2. Окисление соответствующих третичных фосфинов.

### Общая методика синтеза лигандов 12 - 15.

К раствору соответствующих пиридилсодержащих фосфинов (1.5 ммоль) в этаноле/ацетоне (15 мл), был добавлен небольшой избыток 30%-го водного раствора перекиси водорода. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 часов. Растворитель был упарен и остаток высушен при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар). Синтезированные соединения **12** - **14** представляли собой светло-желтые маслянистые вещества, а **15** - белый порошок. По данному методу выход лиганда **10** составил 74%, а лиганда **11** - 80%.

**1-(Пиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид (12).** Выход 0.23 г (85%). ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.71 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Гц), 8.17 (дд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Гц), 7.83 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.3$  Гц), 7.37 (дд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Гц), 2.17 - 2.28 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 1.79 - 1.95 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 1.61 - 1.73 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 61.3. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOP}$  [181]: C, 59.67; H, 6.68; N, 7.73; P, 17.10%. Найдено: C, 59.62; H, 6.62; N, 7.79; P, 17.00%. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3439 с, 2952 ср, 2873 ср, 1577 ср, 1405 с, 1181 ср, 1143 с, 855 ср, 778 ср, 740 ср, 713 ср, 530 ср.

**1-(4-Метилпиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид (13).** Выход 0.25 г (88%). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.55 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Гц), 8.00 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 7.19 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Гц), 2.41 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 - 2.43 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 2.20 - 2.30 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 1.87 - 2.00 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 64.2. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOP}$  [195]: C, 61.53; H, 7.23; N, 7.18; P, 15.87%. Найдено: C, 61.47; H, 7.31; N, 7.21; P, 15.82%. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3340 с, 2956 ср, 2873 ср, 1575 ср, 1430 с, 1186 ср, 1167 с, 860 ср, 771 ср, 743 ср, 541 ср.

**1-(6-Метилпиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид (14).** Выход 0.22 г (86%). ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 7.94 (дд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 7.71 (м, 1H, Py), 7.24 (дд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 2.56 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 - 2.3 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 1.86 - 1.96 (м, 2H, P- $\text{CH}_2$ -), 1.65 - 1.71 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 65.0. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOP}$  [195]: C, 61.53; H, 7.23; N, 7.18; P, 15.87%. Найдено: C, 61.47; H, 7.34; N, 7.29; P, 15.80%. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3228 с, 2955 ср, 2873 ср, 1584 ср, 1449 с, 1182 ср, 1161 с, 879 ср, 797 ср, 739 ср, 723 ср, 527 ср.

**1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфинан-5-оксид (15).** Выход 0.43 г (55%).  $T_{\text{пл}} = 125^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.68 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Гц), 8.08-8.03 (м, 1H, Py), 7.80-7.73 (м, 1H, Py), 7.39 (д, 4H, орто- $\text{CH}_A(\text{Ph})$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Гц), 7.36-7.32 (м, 1H, H, Py), 7.29 (д, 4H, орто- $\text{CH}_B(\text{Ph})$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Гц), 7.23-7.08 (м, 8H, мета- $\text{CH}(\text{Ph})$ ), 7.14 (т, 2H, пара- $\text{CH}_A(\text{Ph})$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$

Гц), 7.11 (т, 2Н, *пара*-CH<sub>Б</sub>(Ph), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Гц), 5.08 (с, 2Н, C<sub>Ph</sub>-CH-C<sub>Ph</sub>), 3.83 (д, 1Н, N-CH<sub>2А</sub>-N), <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Гц), 3.59 (д, 1Н, N-CH<sub>2Б</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Гц), 3.41 (дд, 2Н, P-CH<sub>2(еq)</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.1 Гц), 3.21 (дд, 2Н, P-CH<sub>2(ax)</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.1 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub>: 18.3.

ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>H</sub>: 8.71 (д, 1Н, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Гц), 7.92-7.90 (м, 1Н, Py), 7.49-7.45 (м, 1Н, Py), 7.33 (д, 5Н, *орто*-CH<sub>А</sub>(Ph)+ 1Н(Py), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Гц), 7.31 (д, 4Н, *орто*-CH<sub>Б</sub>(Ph), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Гц), 7.21-7.17 (м, 8Н, *мета*-CH(Ph)), 7.13 (т, 2Н, *пара*-CH<sub>А</sub>(Ph), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Гц), 7.11 (т, 2Н, *пара*-CH<sub>Б</sub>(Ph), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Гц), 4.97 (с, 2Н, C<sub>Ph</sub>-CH-C<sub>Ph</sub>), 3.70 (д, 1Н, N-CH<sub>2А</sub>-N), <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Гц), 3.57 (д, 1Н, N-CH<sub>2Б</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Гц), 3.36 (д, 2Н, P-CH<sub>2(еq)</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.1 Гц, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1.3 Гц), 3.07 (д, 2Н, P-CH<sub>2(ax)</sub>-N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.1 Гц, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1.3 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>P</sub>: 16.9. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>OP [529]: С, 77.11; Н, 6.09; N, 7.93; P, 5.85%. Найдено: С 76.98; Н 6.05; N 7.96; P 5.87%. MS (ESI, *m/z* (I<sub>отн</sub> (%), ион): 530 [M+H]<sup>+</sup> (100), 552 [M+Na]<sup>+</sup> (17). ИК (ν, см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2925 с, 2855 с, 1576 сл, 1492 сл, 1456 с, 1378 ср, 1270 сл, 1175 ср, 1154 сл, 1053 ср, 865 сл, 841 ср, 769 ср, 751 ср, 711 ср, 699 ср, 538 ср, 483 сл, 444 сл. Монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора лиганда **15** в этаноле.

### Метод 3. Взаимодействие диалкилфосфинистых кислот с пиридил-, хинолилсодержащими хлорпроизводными в сверхосновной среде.

#### Общая методика синтеза лигандов 16-19.

К раствору диалкилфосфинистой кислоты (0.015 моль) в ДМФА/ДМСО (15 мл) был добавлен по каплям 56% водный раствор КОН (0.047 моль). Реакционная смесь перемешивалась два часа, затем была охлаждена до 3 °С, и в течение 1 часа по каплям был добавлен 2-(хлорометил)пиридин гидрохлорид или 2-(хлорометил)хинолин гидрохлорид (0.015 моль) в ДМФА/ДМСО (15 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем реакционная смесь была гидролизована водой (30 мл), органический слой был отделен с помощью канюли и оставшуюся неорганическую фракцию экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл). Органические слои были объединены и просушены над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель был удален простой перегонкой и высушен при пониженном давлении (2·10<sup>-2</sup> мбар). Синтезированные соединения **16 - 18** представляли собой желтые масла, **19** – прозрачные кристаллы.

**Диэтил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид (16).** Выход 2.2 г (70 %). ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>: 8.47 (д, 1Н, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.6 Гц), 7.62 (ддд, 1Н, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Гц), 7.34 (д, 1Н, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 7.14 (ддд, 1Н, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7), 3.32 (д, 2Н, -CH<sub>2</sub>-, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.3 Гц), 1.70 (дкв, 4Н, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 1.14 (дт, 6Н, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.8 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub>: 49.6.

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.47 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Гц), 7.68 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Гц), 7.32 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц), 7.20 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Гц), 3.30 (д, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.5$  Гц), 1.70 (дкв, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц), 1.09 (дт, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 16.7$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 49.7. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOP}$  [197]: С, 60.90; Н, 8.18; N, 7.10; P, 15.71%. Найдено: С, 60.94; Н, 8.12; N, 7.15; P, 15.74%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион: 198  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 220  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (5), 417  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (55). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 с, 2973 с, 1942 с, 2911 с, 2883 с, 1660 с, 1592 с, 1569 с, 1473 с, 1436 с, 1407 с, 1309 с, 1257 с, 1201 с, 1157 с, 1126 с, 1082 с, 1043 с, 996 с, 953 с, 896 с, 837 с, 803 с, 755 с, 693 с, 628 с, 594 с, 495 с, 406 с.

**Диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид (17).** Выход 2.02 г (60 %). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.45 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.3$  Гц), 7.59 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Гц), 7.46 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц), 7.11 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц), 3.30 (д, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.0$  Гц), 2.00 (дсепт, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.6$  Гц), 1.13 (ддд, 12H,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 7.5$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.3$  Гц), ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 54.8.

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.45 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Гц), 7.66 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Гц), 7.35 (д, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Гц), 7.19 (ддд, 1H, Py,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Гц), 3.31 (д, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.0$  Гц), 2.05 (дсепт, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.4$  Гц), 1.10 (дд, 6H,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.1$  Гц), 1.07 (дд, 6H,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.1$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 54.5. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NOP}$  [225]: С, 63.98; Н, 8.95; N, 6.22; P, 13.75%. Найдено: С, 63.92; Н, 8.90; N, 6.26; P, 13.79%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион: 226  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 248  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (10), 473  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (60). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054 с, 2965 с, 2937 с, 2877 с, 1655 с, 1592 с, 1569 с, 1474 с, 1435 с, 1401 с, 1389 с, 1368 с, 1307 с, 1273 с, 1244 с, 1176 с, 1150 с, 1126 с, 1085 с, 1050 с, 1027 с, 994 с, 930 с, 886 с, 826 с, 795 с, 751 с, 729 с, 694 с, 676 с, 630 с, 590 с, 524 с, 472 с, 406 с.

**Диэтил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид (18).** Выход 1.56 г (45 %). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.08 (дд, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.9$  Гц), 7.98 (дд, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.5$  Гц), 7.77 (дм, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.5$  Гц), 7.66 (дм, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Гц), 7.45-7.50 (м,  $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.5$  Гц, 2H, Qn), 3.51 (дд, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 14.4$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.5$  Гц), 1.79 – 1.70 (м, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 3.8$  Гц), 1.19 – 1.10 (м, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 3.8$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.1$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 50.0.

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.19 (д, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.95 (д, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.88 (д, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.71 (ддд, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Гц), 7.54 (ддд, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Гц), 7.46 (дд, 1H, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 0.9$  Гц), 3.48 (д, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^2J_{\text{PH}} =$



14.4 Гц), 1.73 (дкв, 4Н,  $-\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 1.5$  Гц), 1.09 (дт, 6Н,  $-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 16.7$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 49.7. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NOP}$  [275]: С, 69.80; Н, 8.05; N, 5.09; P, 11.25%. Найдено: С, 69.83; Н, 8.00; N, 5.12; P, 11.20%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 247  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (10), 269  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (45), 517  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (100). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 с, 1853 с, 1618 сл, 1598 ср, 1563 сл, 1504 сл, 1462 ср, 1428 сл, 1407 сл, 1377 сл, 1312 сл, 1263 сл, 1234 сл, 1153 ср, 1109 ср, 1035 сл, 957 сл, 844 сл, 763 ср, 722 сл, 696 сл, 665 сл, 618 сл.

**Диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид (19).** Выход 2.43 г (60 %).  $T_{\text{пл}} = 107$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.08 (д, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.99 (д, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.77 (д, Н-4, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Гц), 7.66 (ддд, 2Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Гц), 7.48 (дд, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 3.53 (д, 2Н,  $-\underline{\text{CH}_2}\text{-}$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 12.9$  Гц), 2.10 (дсепт, 2Н,  $-\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.5$  Гц), 1.15 (дд, 12Н,  $\text{CH-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.5$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 55.4.

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ : 8.17 (д, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.94 (д, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.86 (д, Н-4, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 7.70 (ддд, 1Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Гц), 7.51-7.55 (м, 2Н, Qn,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Гц), 3.48 (д, 2Н,  $-\underline{\text{CH}_2}\text{-}$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 12.8$  Гц), 2.09 (дсепт, 2Н,  $-\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 10.0$  Гц), 1.13 (дд, 6Н,  $\text{CH-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.3$  Гц), 1.07 (дд, 6Н,  $\text{CH-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.3$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{P}}$ : 55.0. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NOP}$  [247]: С, 68.00; Н, 7.34; N, 5.66; P, 12.53%. Найдено: С, 68.05; Н, 7.30; N, 5.72; O, 6.51; P, 12.60%. MS (ESI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 276  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (20), 298  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), 573  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (60). ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 с, 2964 с, 2936 с, 2876 ср, 1961 сл, 1618 ср, 1599 с, 1562 ср, 1504 с, 1466 с, 1427 с, 1388 сл, 1311 с, 1271 сл, 1231 ср, 1177 с, 1144 с, 1111 ср, 1027 ср, 953 сл, 885 ср, 840 с, 752 с, 682 ср, 663 ср, 619 сл, 553 сл, 478 сл. Бесцветные прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были выделены из реакционной смеси.

**Синтез комплексов Mn(II) на основе N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов.**

**Общая методика синтеза комплексов 20 - 28.**

К раствору соответствующего лиганда (1.58 ммоль) в этаноле (5 мл) добавляли раствор хлорида марганца(II) (0.79 ммоль) в этаноле (9 мл), в результате чего образовывалась бесцветная реакционная смесь. Через 12 ч перемешивания растворитель удаляли при пониженном давлении, а полученный твердый остаток белого цвета промывали диэтиловым эфиром (4 мл) и высушивали при пониженном давлении.

**Бис- $\mu$ -( $k^2$ -(N,O)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид диакватетрахлоридмарганец(II) (20).** Выход 0.81 г (78 %).  $T_{\text{пл}} = 210$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$  [654]: С, 33.05; Н, 4.93; Cl, 21.68; Mn, 16.80; N, 4.28; P, 9.47%. Найдено: С, 33.10; Н, 4.92; Cl, 21.58; Mn, 16.76; N, 4.20; P, 9.42%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), ион): 456  $[\text{M-Mn-2L-3Cl-2H}_2\text{O}]^+$

(100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 3230 ср, 3077 сл, 3051 сл, 2925 с, 2854 с, 1587 сл, 1463 ср, 1412 сл, 1378 сл, 1262 с, 1171 с, 1148 ср, 1095 с, 1051 ср, 1036 ср, 1010 ср, 888 сл, 802 ср, 766 ср, 732 с, 668 с, 634 с, 503 ср. Прозрачные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **20** в ацетонитриле. Непрозрачные единичные кристаллы комплекса **23** (тетрахлороманганат тетракис- $\mu$ -хлоро-( $k^2$ -(*N,O*)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид)марганца(II)), пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **20** в этаноле.

**Бис- $\mu$ -( $k^2$ -(*N,O*)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфоринан-5-оксид)тетрахлородимарганец(II) (21).** Выход 1.46 г (89 %).  $T_{\text{пл}} = 169$  °C. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$  [1310]: С, 62.30; Н, 4.92; Cl, 10.82; Mn, 8.38; N, 6.41; P, 4.73%. Найдено: С, 61.73; Н, 4.95; Cl, 10.78; Mn, 8.31; N, 6.45; P, 4.70%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 1149  $[\text{M}-3\text{Cl}]^+$  (100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , вазелиновое масло): 2955 с, 2927 с, 2854 с, 1583 сл, 1492 сл, 1455 с, 1377 ср, 1262 сл, 1153 ср, 1130 сл, 1087 сл, 1048 сл, 1027 сл, 915 сл, 844 сл, 764 ср, 745 ср, 706 ср, 621 сл, 534 сл. Прозрачный монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса **21** в ацетонитриле.

**Трихлоро-( $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид)манганат(II) тетракис- $\mu$ -хлоро-( $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид)марганца(II) (22).** Выход 0.51 г (90 %).  $T_{\text{пл}} = 170$  °C. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{66}\text{H}_{108}\text{Cl}_8\text{Mn}_4\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_6$  [1771]: С, 44.77; Н, 6.15; Cl, 16.02; Mn, 12.41; N, 4.75; P, 10.49%. Найдено: С, 44.59; Н, 6.24; Cl, 15.96; Mn, 12.52; N, 4.68; P, 10.34%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 512  $[\text{M}-3\text{Mn}-4\text{L}-7\text{Cl}]^+$  (100), 637  $[\text{M}-2\text{Mn}-4\text{L}-5\text{Cl}]^+$  (25). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2854 с, 2726 с, 1580 сл, 1462 с, 1377 с, 1297 сл, 1261 сл, 1171 ср, 1147 ср, 1126 ср, 1118 сл, 1096 сл, 1043 сл, 1028 сл, 1003 сл, 932 сл, 884 сл, 787 сл, 776 сл, 738 сл, 723 сл, 698 сл, 683 сл, 653 сл, 631 сл, 554 ср, 515 сл, 503 сл, 436 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **22** в ацетоне/этаноле.

**Бис-( $k^2$ -(*N,O*)-диэтил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид)дихлоромарганец(II) (24).** Выход 0.25 г (63 %).  $T_{\text{пл}} = 170$  °C. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_2\text{P}_2$  [520]: С, 46.17; Н, 6.20; Cl, 13.63; Mn, 10.56; N, 5.38; P, 11.91%. Найдено: С, 46.10; Н, 6.24; Cl, 13.61; Mn, 10.53; N, 5.34; P, 11.96%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 484  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2923 с, 2854 с, 1599 сл, 1567 сл, 1463 с, 1377 ср, 1320 сл, 1262 сл, 1165 сл, 1151 сл, 1126 ср, 1099 сл, 1058 сл, 855 сл, 798 сл, 720 сл, 658 сл, 637 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **24** в ацетонитриле.

**Бис-( $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид)дихлоромарганец(II) (25).** Выход 0.64 г (71 %).  $T_{пл} = 140$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{24}H_{40}Cl_2MnN_2O_2P_2$  [576]: С, 50.01; Н, 7.00; Cl, 12.30; Mn, 9.53; N, 4.86; P, 10.75%. Найдено С, 50.04; Н, 7.10; Cl, 12.26; Mn, 9.53; N, 4.86; P, 10.75%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 540  $[M-Cl]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2854 с, 1597 ср, 1567 сл, 1463 с, 1377 ср, 1324 сл, 1262 сл, 1216 сл, 1164 сл, 1130 сл, 1087 сл, 1060 сл, 1028 сл, 1012 сл, 887 сл, 849 сл, 785 сл, 722 сл, 705 сл, 530 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **25** в ацетонитриле.

**Хлорид тетрааквабис-( $k^2$ -(*O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид)марганца(II) (26).** Выход 0.60 г (56 %).  $T_{пл} = 68$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{32}H_{44}Cl_2MnN_2O_2P_2$  [677]: С, 56.81; Н, 6.56; Cl, 10.48; Mn, 8.12; N, 4.14; P, 9.16%. Найдено С, 56.78; Н, 6.52; Cl, 10.52; Mn, 8.10; N, 4.18; P, 9.17%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 473  $[M-L+H]^+$  (20), 640  $[M-Cl-4H_2O]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2920 с, 2852 с, 1617 сл, 1596 сл, 1562 сл, 1503 ср, 1463 с, 1428 ср, 1377 с, 1312 ср, 1263 ср, 1234 ср, 1168 ср, 1104 с, 1031 ср, 958 сл, 932 сл, 911 сл, 885 ср, 818 сл, 794 сл, 754 ср, 729 ср, 685 ср, 665 ср, 619 ср, 553 ср, 527 сл, 508 сл, 479 ср, 431 сл, 406 ср. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **26** в ацетоне. Единичные светло-желтые кристаллы комплекса **27** ((*O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид)трихлоромарганец(II)) были получены после перекристаллизации комплекса **26** из смеси хлороформ : ацетон в условиях кислой среды (избытка Cl). MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 438  $[M+H]^+$  (10).

**Тетраakis( $\mu^2$ -ацетато-*O,O'*)-бис( $\mu^2$ -ацетато-*O,O*)-бис( $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид))-тримарганец(II) (28).** Выход 1.19 г (77 %).  $T_{пл} = 140$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{36}H_{66}Mn_3N_2O_{14}P_2$  [978]: С, 44.23; Н, 6.80; Mn, 16.86; N, 2.87; P, 6.34%. Найдено С, 44.20; Н, 6.78; Mn, 16.88; N, 2.90; P, 6.31%. MS (MALDI,  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 505  $[M-2Mn-6OAc]^+$  (31), 564  $[M-2Mn-5OAc]^+$  (100), 737  $[M-4OAc]^+$  (72). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2853 с, 1598 ср, 1463 ср, 1415 ср, 1377 ср, 1333 сл, 1261 сл, 1170 сл, 1142 сл, 1122 сл, 1059 сл, 931 сл, 887 сл, 827 сл, 794 сл, 721 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **28** в ацетоне.

#### **Синтез комплексов Ni(II) на основе N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов.**

##### **Общая методика синтеза комплексов 29 – 36.**

К раствору соответствующего лиганда (1.45 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли раствор  $[Ni(CH_3CN)_4(H_2O)_2](BF_4)_2$  (0.725 ммоль) в ацетонитриле (9 мл), в результате чего образовывалась реакционная смесь зеленого или бирюзового цвета. Через 12 ч перемешивания

растворитель удаляли при пониженном давлении, а полученный твердый остаток промывали смесью ацетон-диэтиловый эфир (1:3), отфильтровывали, высушивали при пониженном давлении и перекристаллизовывали из ацетона.

**Тетрафтороборат трис[κ<sup>2</sup>-(*N,O*)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]никеля(II) (29).** Выход 0.49 г (88%).  $T_{пл} = 150$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{27}H_{42}B_2F_8N_3NiO_3P_3$  [781]: С, 41.48; Н, 5.41; N, 5.37; Ni, 7.51; P, 11.88%. Найдено: С, 41.44; Н, 5.46; N, 5.32; Ni, 7.55; P, 11.90%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 424  $[M-L-2H_2O-B_2F_8]^{2+}$  (40), 443  $[M-L-2H_2O-B_2F_7]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3409 с, 2924 с, 2854 с, 2729 сл, 1591 сл, 1567 сл, 1463 с, 1415 сл, 1377 с, 1278 сл, 1261 сл, 1221 сл, 1153 ср, 1118 с, 1054 с, 835 сл, 774 ср, 738 ср, 724 ср, 686 сл, 666 сл, 639 сл, 557 сл, 514 сл, 497 сл, 463 сл, 425 сл. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **29** в ацетонитриле.

**Тетрафтороборат трис[κ<sup>2</sup>-(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]никеля(II) (30).** Выход 0.16 г (53%).  $T_{пл} = 159$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{33}H_{54}B_2F_8N_3NiO_3P_3$  [865]: С, 45.77; Н, 6.29; N, 4.85; Ni, 6.78; P, 10.73%. Найдено: С, 45.77; Н, 6.29; N, 4.85; Ni, 6.78; P, 10.73%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 480  $[M-L-B_2F_8]^{2+}$  (65), 499  $[M-L-B_2F_7]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3433 ср, 2924 с, 2854 с, 2726 сл, 1641 сл, 1592 сл, 1567 сл, 1462 с, 1377 с, 1298 сл, 1172 сл, 1150 сл, 1114 ср, 1055 ср, 1036 ср, 935 сл, 884 сл, 772 сл, 753 сл, 739 сл, 723 сл, 651 сл, 640 сл, 552 сл.

**Тетрафтороборат диаквабис[κ<sup>2</sup>-(*N,O*)-1-(пиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид]никеля(II) (31).** Выход 0.21 г (56%).  $T_{пл} = 148$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{18}H_{28}B_2F_8N_2NiO_4P_2$  [630]: С, 34.28; Н, 4.48; N, 4.44; Ni, 9.31; P, 9.82%. Найдено: С, 34.35; Н, 4.52; N, 4.50; Ni, 9.36; P, 9.75%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 420  $[M-2H_2O-B_2F_8]^{2+}$  (92), 439  $[M-2H_2O-B_2F_7]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , КВг): 3461 с, 3290 ср, 2961 сл, 1638 ср, 1593 ср, 1467 ср, 1434 ср, 1408 ср, 1267 ср, 1155 ср, 1134 с, 1052 с, 855 ср, 784 ср, 740 ср, 720 ср, 526 ср. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен путем газофазной диффузии н-гексана в насыщенный раствор комплекса **31** в этаноле.

**Тетрафтороборат диаквабис[κ<sup>2</sup>-(*N,O*)-1-(4-метил-пиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид]никеля(II) (32).** Выход 0.21 г (49%).  $T_{пл} = 156$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{20}H_{32}B_2F_8N_2NiO_4P_2$  [658]: С, 36.47; Н, 4.90; N, 4.25; Ni, 8.91; P, 9.40%. Найдено: С, 36.40; Н, 4.98; N, 4.20; Ni, 8.95; P, 9.38%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 448  $[M-2H_2O-B_2F_8]^{2+}$  (55), 467  $[M-2H_2O-B_2F_7]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , КВг): 3409 с, 2961 ср, 2876 ср, 1655 ср, 1608 с, 1475 сл, 1451 ср, 1403 ср, 1295 сл, 1266 ср, 1155 ср, 1136 с, 1036 с, 887 ср, 848 ср, 772 ср, 734 ср, 677 ср, 534

ср. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен путем газофазной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса **32** в ацетонитриле.

**Тетрафтороборат** **диаквабис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-1-(6-метилпиридин-2-ил)фосфоан-1-оксид]никеля(II) (33)**. Выход 0.18 г (49%).  $T_{пл} = 173$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{20}H_{32}B_2F_8N_2NiO_4P_2$  [658]: С, 36.47; Н, 4.90; N, 4.25; Ni, 8.91; P, 9.40%. Найдено: С, 36.41; Н, 4.95; N, 4.19; Ni, 8.96; P, 9.34%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 448 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (100), 467 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (45). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr): 3378 с, 2959 с, 2877 с, 1637 с, 1597 с, 1450 с, 1403 с, 1266 с, 1153 с, 1138 с, 1125 с, 1037 с, 881 с, 793 с, 725 с, 699 с, 534 с, 522 с.

**Тетрафтороборат** **бис-[(κ<sup>2</sup>-(N,O)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфоринан-5-оксид]никеля(II) (34)**. Выход 0.65 г (90%).  $T_{пл} = 326$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{68}H_{68}B_2F_8N_6NiO_4P_2$  [1326]: С, 61.52; Н, 5.16; N, 6.33; Ni, 4.42; P, 4.67%. Найдено: С, 61.50; Н, 5.20; N, 6.36; Ni, 4.38; P, 4.62%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 1117 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (60), 1136 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2954 с, 2924 с, 2853 с, 1746 сл, 1621 сл, 1462 сл, 1377 с, 1261 сл, 1151 сл, 1120 сл, 1052 сл, 916 сл, 850 сл, 764 сл, 707 сл, 621 сл, 546 сл. Голубоватый монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **34** в этаноле.

**Тетрафтороборат** **диаквабис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]никеля(II) (35)**. Выход 0.48 г (94%).  $T_{пл} = 140$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{24}H_{44}B_2F_8N_2NiO_4P_2$  [718]: С, 40.10; Н, 6.17; N, 3.90; Ni, 8.16; P, 8.62%. Найдено: С, 40.18; Н, 6.11; N, 3.95; Ni, 8.14; P, 8.67%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 508 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (23), 527 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3395 с, 2953 с, 2926 с, 2855 с, 1698 сл, 1604 с, 1599 с, 1464 с, 1376 с, 1321 сл, 1294 сл, 1263 сл, 1202 сл, 1170 с, 1116 с, 1095 с, 1064 с, 1034 с, 932 сл, 887 сл, 833 с, 790 с, 774 с, 737 с, 703 с, 636 сл, 598 сл, 533 с, 522 с, 480 сл, 436 сл. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **35** в ацетонитриле.

**Тетрафтороборат** **диаквабис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид]никеля(II) (36)**. Выход 0.26 г (81%).  $T_{пл} = 127$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{32}H_{48}B_2F_8N_2NiO_4P_2$  [819]: С, 46.93; Н, 5.91; N, 3.42; Ni, 7.17; P, 7.56%. Найдено: С, 46.86; Н, 5.81; N, 3.51; Ni, 7.10; P, 7.65%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 608 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (100), 627 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (49). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2854 с, 1597 сл, 1507 сл, 1462 с, 1377 с, 1317 сл, 1261 сл, 1141 сл, 1114 сл, 1060 с, 962 сл, 885 сл, 802 сл, 756 сл, 723 сл, 663 сл, 624 сл, 548 сл, 521 сл, 477 сл.

## Синтез комплексов Cu(II) на основе N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов.

### Общая методика синтеза комплексов 37 – 45 и синтез комплекса 43.

К раствору соответствующего лиганда (1.19 ммоль) в этаноле (3 мл), при перемешивании был добавлен раствор дигидрата хлорида меди(II)/хлорида меди(II) (0.59 ммоль для 37 – 42, 45 и 1.19 ммоль для 44) в этаноле (4 мл). В случае 37, 44 и 45, реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов, в результате чего образовался осадок зеленого (37), салатового (44, 45) цвета. Осадок был отфильтрован, промыт диэтиловым эфиром, высушен при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар) и перекристаллизован из ацетонитрила.

В случае 38 – 42 после перемешивания реакционной смеси в течение 12 часов и удаления растворителя твердый зеленый (38, 39 и 41), голубой (42), салатовый (40) остаток промывали диэтиловым эфиром, фильтровали, сушили при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар) и перекристаллизовывали из ацетонитрила. В случае 39 перед упариванием растворителя был отфильтрован непрореагировавший хлорид меди(II).

**Тетрахлорокупрат бис[ $\kappa^2$ -(N,O)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]хлоромеди(II) (37).** Выход 0.12 г (55%).  $T_{пл} = 138$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{36}H_{56}Cl_6Cu_3N_4O_4P_4$  [1136]: С, 37.98; Н, 4.95; Cl, 18.65; Cu, 16.75; N, 5.01; P, 10.95%. Найдено: С, 38.06; Н, 4.97; Cl, 18.72; Cu, 16.78; N, 4.93; P, 10.91%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 429 [M-2Cu-4L-6Cl]<sup>2+</sup>, 529 [M-Cu-2L-5Cl]<sup>+</sup>. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2928 с, 2854 с, 1590 с<sub>р</sub>, 1462 с<sub>р</sub>, 1377 с<sub>р</sub>, 1172 с<sub>л</sub>, 1154 с<sub>р</sub>, 1130 с<sub>р</sub>, 1109 с<sub>р</sub>, 1023 с<sub>р</sub>, 772 с<sub>р</sub>, 737 с<sub>л</sub>, 666 с<sub>л</sub>, 515 с<sub>л</sub>, 504 с<sub>л</sub>, 515 с<sub>л</sub>, 504 с<sub>л</sub>. Зеленый монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса 37 в ацетонитриле.

**Тетрахлорокупрат бис[ $\kappa^2$ -(N,O)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]хлоромеди(II) (38).** Выход 1.05 г (68%).  $T_{пл} = 141$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{44}H_{72}Cl_6Cu_3N_4O_4P_4$  [1248]: С, 42.37; Н, 5.79; Cl, 17.07; Cu, 15.24; N, 4.51; P, 9.96%. Найдено: С, 42.37; Н, 5.79; Cl, 17.07; Cu, 15.24; N, 4.51; P, 9.96%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 485 [M-2Cu-4L-6Cl]<sup>2+</sup>, 520 [M-2Cu-4L-5Cl]<sup>+</sup>, 585 [M-Cu-4L-5Cl]<sup>+</sup>. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2967 с, 2927 с, 2874 с, 1591 с<sub>р</sub>, 1463 с, 1427 с<sub>р</sub>, 1390 с<sub>р</sub>, 1370 с<sub>л</sub>, 1285 с<sub>л</sub>, 1267 с<sub>л</sub>, 1169 с, 1149 с, 1099 с, 1055 с<sub>р</sub>, 1025 с, 931 с<sub>л</sub>, 884 с<sub>р</sub>, 848 с<sub>л</sub>, 774 с<sub>р</sub>, 739 с<sub>р</sub>, 655 с<sub>р</sub>, 550 с, 493 с<sub>р</sub>. Зеленый монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса 38 в этаноле.

**Тетрахлорокупрат бис[ $\kappa^2$ -(N,O)-диэтил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]хлоромеди(II) (39).** Выход 0.21 г (30%).  $T_{пл} = 107$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{40}H_{64}Cl_6Cu_3N_4O_4P_4$  [1192]: С, 40.30; Н, 5.41; Cl, 17.84; Cu, 15.99; N, 4.70; P, 10.39%. Найдено: С, 40.35; Н, 5.36; Cl, 17.80; Cu, 15.92; N, 4.74; P, 10.32%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 457 [M-2Cu-2L-6Cl]<sup>2+</sup> (37), 492 [M-2Cu-2L-5Cl]<sup>+</sup> (100), 527 [M-2Cu-4Cl]<sup>+</sup> (10), 590 [M-Cu-4Cl]<sup>+</sup> (17). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ,



минеральное масло): 3420 ср, 2953 с, 2855 с, 2726 сл, 2674 сл, 1602 сл, 1567 сл, 1462 с, 1377 с, 1315 сл, 1275 сл, 1265 сл, 1191 сл, 1154 сл, 1107 сл, 1081 сл, 1035 сл, 904 сл, 884 сл, 829 сл, 796 сл, 765 сл, 752 сл, 723 сл, 665 сл, 647 сл, 596 сл, 496 сл, 449 сл. Зеленый монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **39** в ацетонитриле.

**Хлорид бис[к<sup>2</sup>-(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]хлоромеди(II) (40).** Выход 0.23 г (67%).  $T_{пл} = 188$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{24}H_{40}Cl_2CuN_2O_2P_2$  [585]: С, 49.28; Н, 6.89; Cl, 12.12; Cu, 10.86; N, 4.79; P, 10.59%. Найдено: С, 49.23; Н, 6.81; Cl, 12.17; Cu, 10.89; N, 4.81; P, 10.61%. MS (ESI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 513  $[M-Cl]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2916 с, 1622 ср, 1604 ср, 1568 ср, 1463 с, 1319 ср, 1267 ср, 1206 с, 1172 ср, 1148 с, 1115 с, 1079 с, 1059 ср, 1025 с, 975 сл, 930 сл, 888 ср, 847 ср, 837 ср, 795 с, 772 сл, 741 сл, 688 ср, 650 с, 637 ср, 588 ср, 532 ср, 498 ср, 472 сл, 439 сл, 403 сл. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **40** в ацетонитриле.

**Тетрахлорокупрат бис[к<sup>2</sup>-(*N,O*)-1-(пиридин-2-ил)фосфолан-1-оксид]хлоромеди(II) (41).** К раствору (пиридин-2-ил)фосфолана (0.53 г, 3.2 ммоль) в ТГФ (7 мл), был добавлен хлорид меди(I) (0.64 г, 6.4 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов. При хранении раствора в аэробных условиях в течение недели образовались кристаллы желтого цвета комплекса **41**. Их отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром, сушили при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар). Выход 0.7 г (60 %). Элементный анализ, рассчитано для  $C_{26}H_{40}Cl_5Cu_2N_2O_4P_2$  [811]: С, 38.47; Н, 4.90; N, 3.51; P, 7.59; Cu, 15.56%. Найдено: С, 38.52; Н, 4.97; N, 3.45; P, 7.64; Cu, 15.67%. ИК-спектр, ( $\nu, cm^{-1}$ , KBr): 2930 с, 2860 с, 1588 ср, 1450 с, 1380 с, 1270 ср, 1163 ср, 1130 сл, 1105 ср, 880 сл, 860 сл, 765 ср, 740 сл, 720 ср, 535 сл, 490 сл, 450 сл.

**Бис-(к<sup>2</sup>-(*N,O*)-1-(4-метилпиридин-2-ил)фосфолан-1-оксид)дихлоромедь(II) (42).** Выход 0.45 г (73%)  $T_{пл} = 162$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{20}H_{28}Cl_2CuN_2O_2P_2$  [525]: С, 40.64; Н, 5.91; N, 4.82; P, 12.34; Cu, 12.64%. Найдено: С, 45.77; Н, 5.38; N, 5.34; P, 11.80; Cu, 12.11%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 453  $[M-2Cl]^{2+}$ . ИК-спектр, ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2959 ср, 2921 ср, 1605 с, 1477 сл, 1452 ср, 1404 ср, 1296 сл, 1263 ср, 1164 с, 1109 ср, 1054 ср, 1027 ср, 955 сл, 881 ср, 842 ср, 742 сл, 713 ср, 534 ср, 453 ср. Зеленый монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **42** в ацетонитриле.

**Бис(к<sup>2</sup>-(*N,O*)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфоринан-5-оксид)дихлоромедь(II) (43).** Выход 0.54 г (39%).  $T_{пл} = 149$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{68}H_{64}Cl_2CuN_6O_2P_2$  [1193]: С, 68.42; Н, 5.40; Cl, 5.94; Cu, 5.32; N, 7.04; P, 5.19%. Найдено: С,

68.40; H, 5.44; Cl, 5.95; Cu, 5.30; N, 7.07; P, 5.15%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 1121 [M-2Cl]<sup>2+</sup>. ИК спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , вазелиновое масло): 2921 с, 2854 с, 1463 с, 1377 с, 1292 сл, 1234 сл, 1168 ср, 1115 сл, 1082 сл, 1052 сл, 1027 сл, 911 сл, 889 сл, 762 сл, 772 сл, 708 ср, 650 сл, 619 сл, 604 сл, 537 сл. Зеленый монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса **43** в ацетонитриле.

**Бис- $\mu$ -хлоро-( $\kappa^2$ -(*N,O*)-1-(пиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид)дихлоромедь(II) (44).** Выход 0.43 г (60%)  $T_{\text{пл}} = 245$  °С. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [631]: C, 34.25; H, 3.83; N, 4.44; P, 9.81; Cu, 20.13%. Найдено: C, 34.31; H, 3.81; N, 4.34; P, 9.86; Cu, 20.17%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 425 [M-Cu-4Cl]<sup>+</sup> (30), 460 [M-Cu-3Cl]<sup>+</sup> (100). ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2925 с, 2854 с, 1590 ср, 1453 ср, 1433 сл, 1418 сл, 1405 сл, 1377 сл, 1317 сл, 1296 сл, 1280 сл, 1261 ср, 1197 сл, 1165 сл, 1148 сл, 1128 с, 1100 с, 1048 ср, 1013 ср, 983 сл, 956 сл, 886 сл, 857 сл, 767 ср, 746 ср, 739 ср, 717 ср, 670 сл, 640 ср, 537 ср, 488 сл, 448 сл, 418 сл. Зеленый монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса **44** в ацетонитриле.

**[ $\kappa^2$ -(*N,O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид]дихлоромедь(II) (45).** Выход 0.17 г (36%).  $T_{\text{пл}} 148$  °С. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [855]: C, 51.09; H, 5.90; Cl, 14.14; Cu, 12.67; N, 3.72; P, 8.23%. Найдено: C, 51.13; H, 5.94; Cl, 14.10; Cu, 12.71; N, 3.69; P, 8.20%. MS (ESI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 338 [M-2Cl]<sup>2+</sup> (100), 374 [M-Cl]<sup>+</sup> (30). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2916 с, 1619 сл, 1599 сл, 1570 сл, 1511 ср, 1463 с, 1377 с, 1320 сл, 1249 сл, 1217 сл, 1204 сл, 1148 сл, 1079 с, 1031 ср, 993 сл, 978 сл, 888 сл, 875 сл, 850 сл, 824 сл, 786 сл, 777 сл, 755 сл, 723 сл, 698 сл, 666 сл, 542 сл, 519 сл, 497 сл, 418 сл. Голубой монокристалл, пригодный для PCA, был получен медленным упариванием раствора комплекса **45** в ацетонитриле.

#### **Общая методика синтеза комплексов 46 – 49.**

К раствору соответствующего лиганда (0.90 ммоль) в ацетонитриле (4 мл), был добавлен раствор гидрата тетрафторбората меди(II) (0.45 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов. Растворитель был удален и твердый сине-голубой остаток промывали диэтиловым эфиром, фильтровали, сушили при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар) и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

**Бис[ $\kappa^2$ -(*N,O*)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]дитетрафторборатмеди(II) (46).** Выход 0.23 г (85%).  $T_{\text{пл}} = 321$  °С. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>CuF<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [604]: C, 35.82; H, 4.68; Cu, 10.53; N, 4.64; P, 10.26%. Найдено: C, 35.79; H, 4.64; Cu, 10.48; N, 4.65; P, 10.23%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 429 [M-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>+</sup>. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2930 с,



2855 с, 1595 ср, 1567 сл, 1464 с, 1377 ср, 1284 ср, 1173 ср, 1154 ср, 1103 с, 1057 с, 1025 с, 919 сл, 777 с, 737 ср, 670 сл, 653 сл, 538 ср, 522 сл, 497 сл. Синий монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **46** в ацетонитриле.

**Бис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]дигетрафтороборатмеди(II) (47).**

Выход 0.22 г (38%).  $T_{пл} = 195$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{22}H_{36}B_2CuF_8N_2O_2P_2$  [660]: С, 40.06; Н, 5.50; Cu, 9.63; N, 4.25; P, 9.39%. Найдено: С, 40.08; Н, 5.53; Cu, 9.60; N, 4.21; P, 9.40%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 485  $[M-B_2F_8]^+$ . ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2974 с, 2941 ср, 2879 ср, 2274 сл, 1595 с, 1467 с, 1431 ср, 1394 ср, 1375 сл, 1287 ср, 1258 ср, 1151 с, 1060 с, 1051 с, 932 сл, 883 ср, 848 сл, 788 ср, 741 ср, 706 с, 655 ср, 629 сл, 576 ср, 519 ср, 497 ср. Синий монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **47** в ацетонитриле.

**Тетрафтороборат бис(κ<sup>2</sup>-(N,O)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5 диазафосфоринан-5-оксид)меди(II) (48).**

Выход 0.34 г (65%).  $T_{пл} = 179$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{68}H_{64}B_2CuF_8N_6O_2P_2$  [1296]: С, 63.00; Н, 4.98; Cu, 4.90; N, 6.48; P, 4.78%. Найдено: С, 62.97; Н, 4.95; Cu, 4.93; N, 6.44; P, 4.81%. MS (ESI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 1121  $[M-B_2F_8]^+$  (100). ИК спектр ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2854 с, 1592 сл, 1493 сл, 1456 с, 1214 сл, 1377 ср, 1342 сл, 1311 сл, 1290 сл, 1269 сл, 1229 ср, 1152 ср, 1106 с, 1075 с, 1025 с, 914 ср, 891 сл, 854 сл, 785 сл, 760 сл, 748 сл, 708 с, 653 ср, 622 сл, 563 сл, 510 сл, 495 сл, 461 сл. Голубой монокристалл **48·2EtOH**, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **48** в этаноле. Непрозрачные монокристаллы комплекса **48·2CH<sub>3</sub>CN**, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **48** в ацетонитриле.

**Тетрафтороборат бис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]меди(II) (49).**

Выход 0.32 г (64%).  $T_{пл} = 205$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{24}H_{40}B_2CuF_8N_2O_2P_2$  [688]: С, 41.92; Н, 5.86; Cu, 9.24; N, 4.07; P, 9.01%. Найдено: С, 41.94; Н, 5.81; Cu, 9.29; N, 4.00; P, 9.06%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 513  $[M-B_2F_8]^{2+}$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 33398 сл, 2924 с, 2854 с, 2728 сл, 1607 сл, 1571 сл, 1462 с, 1377 с, 1324 сл, 1291 сл, 1260 сл, 1170 ср, 1147 ср, 1111 ср, 1056 с, 1033 с, 932 сл, 886 сл, 844 сл, 831 сл, 790 сл, 722 сл, 688 сл, 636 сл, 522 сл. Синие монокристаллы **49·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)** и **49·OH**, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **49** в ацетоне. Синий монокристалл **49·EtOH**, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **49** в этаноле.

**Общая методика синтеза комплексов 50 и 51.**

К раствору соответствующего фосфоноксида (1.70 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) была добавлена суспензия  $Cu_2(OAc)_4 \cdot 2H_2O$  (0.85 ммоль) в ацетонитриле (9 мл). Образовавшаяся

голубовато-зеленая смесь перемешивалась в течение 12 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя твердый остаток промывали диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили при пониженном давлении.

**Тетра- $\mu^2$ -ацетатобис[ $\kappa^1$ -(O)-(1-(пиридин-2-ил)фосфолан-1-оксид)]димедь(II) (50).** Выход 0.2 г (43 %)  $T_{пл} = 187$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{26}H_{36}Cu_2N_2O_{10}P_2$  [726]: С, 43.04; Н, 5.00; Cu, 17.52; N, 3.86; P, 8.54%. Найдено: С, 43.15; Н, 5.3; Cu, 17.47; N, 3.91; P, 8.51%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 425.5  $[M-Cu-4OAc]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3434 сл, 2953 сл, 2870 сл, 1622 с, 1578 сл, 1431 с, 1346 сл, 1157-1159 ср, 1139 ср, 855 сл, 793 сл, 718 сл, 680 ср, 532 ср. Бирюзовый монокристалл, пригодный для РСА, был получен путем газофазной диффузии *n*-гексана в насыщенный раствор комплекса **50** в хлороформе.

**Тетра- $\mu^2$ -ацетатобис[ $\kappa^1$ -(O)-1-(6-метилпиридин-2-ил)фосфолан-1-оксид)]димедь(II) (51).** Выход 0.27 г (58 %)  $T_{пл} = 165$  °С. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{28}H_{40}Cu_2P_2N_2O_{10}$  [754]: С, 44.62; Н, 5.35; Cu, 16.68; N, 3.72; P, 8.22%. Найдено: С, 46.67; Н, 6.08; Cu, 15.82; N, 3.83; P, 8.15%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 453  $[M-Cu-4OAc]^+$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3400 сл, 2957 сл, 2873 сл, 1629 с, 1582 сл, 1430 с, 1345 сл, 1186 сл, 1157 ср, 1144 сл, 878 сл, 799 сл, 729 сл, 682 ср, 524 ср. Бирюзовый монокристалл, пригодный для РСА, был получен путем газофазной диффузии *n*-гексана в насыщенный раствор комплекса **51** в дихлорметане.

### Синтез комплексов Zn(II) на основе N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов.

#### Общая методика синтеза комплексов **52** – **57**.

К раствору соответствующего фосфиноксида (1.84 ммоль) в ацетонитриле (4 мл), был добавлен раствор гидрата тетрафторобората цинка(II) (0.61 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 12 часов. После удаления растворителя твердый белый остаток промывали диэтиловым эфиром, фильтровали, сушили при пониженном давлении ( $2 \cdot 10^{-2}$  мбар) и перекристаллизовывали из ацетона.

**Тетрафтороборат трис[ $\kappa^2$ -(*N,O*)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]цинка(II) (52).** Выход 0.43 г (118%).  $T_{пл} = 119$  °С.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CD_3CN$ ):  $\delta_H$ : 8.57 (уш.с, 1H, Py), 8.20 (дд,  $^3J_{HH} = 7.6$ ,  $^4J_{HH} = 3.2$ , 1H, Py), 8.07 (д,  $^4J_{HH} = 4.5$  Гц, 1H, Py), 7.78 (с, 1H, Py), 2.22 (дкв,  $^2J_{HH} = 15.2$ ,  $^3J_{HH} = 7.6$  Гц, 2H,  $-CH_2-CH_3$ ), 2.10 (дкв,  $^2J_{HH} = 15.2$ ,  $^3J_{HH} = 7.6$  Гц, 2H,  $-CH_2-CH_3$ ), 0.95 (дт,  $^3J_{HH} = ^3J_{HH} = 7.7$ ,  $^3J_{PH} = 18.4$  Гц, 6H,  $-CH_2-CH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ ):  $\delta_P$ : 52.7. Элементный анализ, рассчитано для  $C_{27}H_{42}B_2F_8N_3O_3P_3Zn$  [789]: С, 41.13; Н, 5.37; N, 5.33; P, 11.78; Zn, 8.29%. Найдено: С, 41.10; Н, 5.32; N, 5.29; P, 11.76; Zn, 8.22%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 449  $[M-L-B_2F_7]^{2+}$  (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2975 ср, 2925 ср, 2883 ср, 2855 ср, 1590 ср, 1470 с, 1431 сл, 1411 сл, 1281 сл, 1224 ср, 1175 ср, 1154 ср, 1117 с, 1054 с, 923 сл, 837 ср, 775 с,

739 ср, 674 ср, 711 сл, 636 сл, 554 сл, 516 ср, 466 ср. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **52** в ацетоне.

**Тетрафтороборат трис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]цинка(II) (53).** Выход 0.42 г (53%). T<sub>пл</sub> = 111 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>H</sub>: 8.70 (уш.с, 1H, Py), 8.52 (дддд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.2 Гц, 1H, Py), 8.05 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Гц, 1H, Py), 7.88 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Гц, 1H, Py), 2.62 (дсепт, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.5 Гц, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>), 1.15 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.5 Гц, 6H, -CH-CH<sub>3</sub>), 0.97 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17.5 Гц, 6H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub>: 60.7. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Zn [873]: C, 45.42; H, 6.24; N, 4.81; P, 10.65; Zn, 7.49%. Найдено: C, 45.46; H, 6.21; N, 4.86; P, 10.61; Zn, 7.43%. MS (MALDI), m/z (I<sub>отн</sub> (%), ион): 505 [M-L-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2973 ср, 2983 ср, 2878 ср, 1592 ср, 1577 сл, 1467 ср, 1427 сл, 1371 сл, 1286 сл, 1263 сл, 1174 с, 1113 с, 1062 с, 1027 с, 933 сл, 885 ср, 779 ср, 742 ср, 700 ср, 655 ср, 616 сл, 551 ср, 518 ср, 497 ср. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **53** в ацетоне.

**Тетрафтороборат трис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диэтил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]цинка(II) (54).** Выход 0.30 г (60%). T<sub>пл</sub> = 140 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>H</sub>: 8.36 (д, H-1, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Гц), 7.96 (ддд, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Гц), 7.51 (д, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 7.40 (дд, H-2, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Гц), 3.52 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.0 Гц), 1.84 (дкв, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Гц), 1.03 (дт, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18.0 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>P</sub>: 64.4. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Zn [830]: C, 43.38; H, 5.82; N, 5.06; P, 11.19; Zn, 7.87%. Найдено: C, 43.31; H, 5.88; N, 5.00; P, 11.23; Zn, 7.85%. MS (MALDI), m/z (I<sub>отн</sub> (%), ион): 457 [M-L-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (31), 477 [M-L-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2927 с, 2854 с, 1060 ср, 1463 с, 1408 ср, 1377 ср, 1262 сл, 1165 сл, 1116 сл, 1060 ср, 844 сл, 831 сл, 796 сл, 753 сл, 722 сл, 521 сл, 503 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **54** в ацетоне.

**Тетрафтороборат трис[κ<sup>2</sup>-(N,O)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]цинка(II) (55).** Выход 0.53 г (63%). T<sub>пл</sub> = 196 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>H</sub>: 8.64 (д, H-1, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Гц), 7.93 (ддд, H-3, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Гц), 7.52 (д, H-4, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 7.45 (дд, H-2, Py, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц), 3.53 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.4 Гц), 2.20 (дсепт, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10.6 Гц), 1.05 (ддд, 12H, CH-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.0 Гц). ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN): δ<sub>P</sub>: 69.9. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Zn [915]: C, 47.27; H, 6.61; N, 4.59; P, 10.16; Zn, 7.15%. Найдено: C, 47.22; H, 6.56; N, 4.52; P, 10.18; Zn, 7.11%. MS (MALDI), m/z (I<sub>отн</sub> (%), ион): 533 [M-L-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2925 с,

2853 с, 1600 ср, 1588 сл, 1463 с, 1377 с, 1322 сл, 1170 ср, 1110 ср, 1060 с, 885 сл, 840 ср, 791 ср, 722 сл, 528 сл, 478 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **55** в ацетоне.

**Тетрафтороборат бис( $k^2$ -(*N,O*)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-1,3,5-диазафосфоринан-5-оксид)цинка(II) (56).** Выход 1.00 г (65%).  $T_{пл} = 165$  °С. ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ ):  $\delta_H$ : 9.07 (дд, 1H, Py),  $^3J_{HH} = 6.5$  Гц), 8.50-8.45 (м, 1H, Py), 7.79-7.62 (м, 1H, Py), 7.32 (д, 4H, *орто*-CH<sub>A</sub>(Ph),  $^3J_{HH} = 7.3$  Гц), 7.21 (д, 5H, *орто*-CH<sub>B</sub>(Ph)+1H(Py),  $^3J_{HH} = 7.3$  Гц), 7.20-7.16 (м, 8H, *мета*-CH(Ph)), 7.15 (т, 2H, *пара*-CH<sub>A</sub>(Ph),  $^3J_{HH} = 7.4$  Гц), 7.12 (т, 2H, *пара*-CH<sub>B</sub>(Ph),  $^3J_{HH} = 7.4$  Гц), 4.61 (с, 2H, C<sub>Ph</sub>-CH-C<sub>Ph</sub>), 3.99 (д, 1H, N-CH<sub>2</sub>-N,  $^2J_{HH} = 10.7$  Гц), 3.18 (дд, 2H, P-CH<sub>2</sub>-N,  $^2J_{PH} = 12.7$ ,  $^4J_{HH} = 0.6$  Гц), 2.60 (с, 2H, H<sub>2</sub>O). ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ ):  $\delta_P$ : 25.1. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>68</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Zn [1334]: C, 61.21; H, 5.14; N, 6.30; P, 4.64; Zn, 4.90%. Найдено: C, 62.91; H, 4.97; N, 6.21; P, 4.70; Zn, 5.04%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 1141 [M-2H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (80), 1159 [M-H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (100). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2853 с, 1587 сл, 1463 с, 1377 с, 1304 сл, 1152 сл, 1123 сл, 1053 ср, 764 сл, 722 сл, 542 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **56** в этаноле.

**Тетрафтороборат бис[ $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид]цинка(II) (57).** Выход 0.53 г (73%).  $T_{пл} = 160$  °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CD_3CN$ ):  $\delta_H$ : 8.37 (д, H-1, Qn,  $^3J_{HH} = 8.4$  Гц), 7.97 (дд, H-5, Qn,  $^3J_{HH} = 8.4$ ,  $^4J_{PH} = 1.6$  Гц), 7.76 (д, H-4, Qn,  $^3J_{HH} = 8.0$  Гц), 7.65 (ддд, H-2+H-3, Qn,  $^3J_{HH} = 8.0$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$ ,  $^4J_{HH} = 1.3$ ,  $^4J_{HH} = 1.6$  Гц), 7.50 (д, H-6, Qn,  $^3J_{HH} = 8.5$  Гц), 3.76 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-,  $^2J_{PH} = 12.4$  Гц), 2.44 (дсепт, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>,  $^3J_{HH} = 7.2$ ,  $^2J_{PH} = 10.9$  Гц), 2.63 (с, 2H, H<sub>2</sub>O), 1.15 (дд, 12H, CH-CH<sub>3</sub>,  $^3J_{HH} = ^3J_{HH} = 7.2$ ,  $^3J_{PH} = 15.1$  Гц). ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ ):  $\delta_P$ : 76.5. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Zn [807]: C, 47.59; H, 5.74; N, 3.47; P, 7.67; Zn, 8.09%. Найдено: C, 47.54; H, 5.70; N, 3.50; P, 7.61; Zn, 8.15%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 613 [M-H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (100), 633 [M-H<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (90), 651 [M-B<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (60). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ , минеральное масло): 3424 ср, 3062 сл, 2935 с, 2728 сл, 1620 ср, 1601 с, 1568 ср, 1513 с, 1464 с, 1435 с, 1416 ср, 1394 ср, 1377 с, 1355 ср, 1313 ср, 1286 сл, 1231 ср, 1178 ср, 1150 с, 1083 с, 1055 с, 970 ср, 935 ср, 887 ср, 875 ср, 852 ср, 842 ср, 818 сл, 805 сл, 794 ср, 779 ср, 753 с, 730 с, 689 ср, 730 с, 689 ср, 676 с, 630 сл, 620 сл, 566 с, 520 с, 486 ср, 413 сл, 409 с. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **57** в ацетоне.

### Синтез комплексов Eu(III), Tb(III), Yb(III) на основе N-гетероциклсодержащих диалкилфосфиноксидов.

**Общая методика синтеза комплексов 58 – 66 и синтез комплекса 67.**

К раствору соответствующего лиганда (1.42 ммоль, соответственно) в этаноле (5 мл) добавляли раствор гексагидрата хлорида европия(III)/тербия(III) (0.47 ммоль соответственно) в этаноле (9 мл), в результате чего образовывалась бесцветная реакционная смесь. Через 12 ч перемешивания растворитель удаляли при пониженном давлении, а полученный твердый остаток белого цвета промывали диэтиловым эфиром (4 мл) и высушивали при пониженном давлении.

**Тетрахлороевропиатхлорид гидроксидтриакватетракис[κ<sup>1</sup>-(O)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]европия(III) (58).** Выход 0.16 г (27%).  $T_{пл} = 98$  °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>H</sub>: 12.62 (уш.с., 1H, Py), 8.58 (д, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.01 Гц, 1H, Py), 8.42 (уш.с., 1H, Py), 7.21 (уш.с., 1H, Py), 0.46-0.49 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -0.85-(-1.03) (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -1.46-(-1.64) (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>P</sub>: 39.0. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 9.04 (с, 1H, Py), 8.09 (с, 1H, Py), 7.99 (с, 1H, Py), 7.66 (уш.с., 1H, Py), 3.46 (с, 2H, H<sub>2</sub>O), 1.85-1.70 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.69-1.56 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98-0.80 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 36.3. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>36</sub>H<sub>63</sub>Cl<sub>5</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> [1284]: C, 33.65; H, 4.94; Cl, 13.79; Eu, 23.65; N, 4.36; P, 9.64%. Найдено: C, 33.51; H, 4.89; Cl, 13.70; Eu, 23.74; N, 4.40; P, 9.71%. MS (MALDI), *m/z* (*I*<sub>отн</sub> (%), ион): 589 [M-Eu-2L-5Cl-H]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2954 с, 2924 с, 2854 с, 1630 сл, 1583 сл, 1461 с, 1377 с, 1274 сл, 1249 сл, 1170 сл, 1152 сл, 1117 ср, 1050 сл, 1029 сл, 1001 сл, 894 сл, 770 ср, 737 ср, 723 ср, 667 сл, 628 сл, 505 сл, 457 сл, 436 сл.

**Тетрахлоротербиатхлорид гидроксидтриакватетракис[κ<sup>1</sup>-(O)-диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]тербия (III) (59).** Выход 0.50 г (84%).  $T_{пл} = 108$  °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 7.37 (уш.с., 1H, Py), 7.14 (уш.с., 1H, Py), 6.86 (уш.с., 1H, Py), 6.21 (уш.с., 1H, Py), 2.34-2.06 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.28-0.86 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 40.7. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>36</sub>H<sub>63</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Tb<sub>2</sub> [1296]: C, 33.29; H, 4.89; Cl, 13.65; N, 4.31; P, 9.54; Tb, 24.47%. Найдено: C, 33.35; H, 4.80; Cl, 13.61; N, 4.38; P, 9.49; Tb, 24.40%. MS (MALDI), *m/z* (*I*<sub>отн</sub> (%), ион): 596 [M-2L-Tb-5Cl]<sup>2+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2925 с, 2854 с, 2726 сл, 1633 сл, 1583 сл, 1462 с, 1377 ср, 1264 сл, 1169 сл, 1150 сл, 1107 ср, 1031 сл, 1001 сл, 936 сл, 884 сл, 775 сл, 722 сл, 656 сл, 627 сл, 551 сл, 516 сл, 496 сл, 437 сл, 404 сл.

**Тетрахлороевропиатхлорид гидроксидтриакватетракис[κ<sup>1</sup>-(O)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]европия(III) (60).** Выход 0.44 г (68%).  $T_{пл} = 115$  °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 8.67 (уш.с., 1H, Py), 7.88 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, 7.6 Гц, 1H, Py), 7.78 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Гц, 1H, Py), 7.43 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5, 6.2 Гц, 1H, Py), 0.93 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.8 Гц, 6H, -CH-CH<sub>3</sub>), 0.85-0.79 (м, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>), 0.74 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.8 Гц, 6H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 44.7. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> [1363]: C, 38.78; H, 5.92; Cl, 10.41; Eu, 22.30; N, 4.11; P, 9.09%. Найдено: C, 38.72; H, 5.90; Cl, 10.46; Eu, 22.34; N, 4.09; P,



9.12%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 645 [M-Eu-2L-5Cl-H]<sup>+</sup> (100), 1031 [M-Eu-2H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup> (40). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2853 с, 1614 сл, 1463 ср, 1377 ср, 1262 сл, 1168 сл, 1148 сл, 1103 сл, 1028 сл, 933 сл, 881 сл, 802 сл, 781 сл, 740 сл, 722 сл, 702 сл, 657 сл, 548 сл, 496 сл, 480 сл, 428 сл, 406 сл.

**Тетрахлоротербиатхлорид гидроксидтриакватетракис[κ<sup>1</sup>-(*O*)-диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксид]тербия(III) (61).** Выход 0.41 г (63%).  $T_{\text{пл}} = 117$  °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 7.48 (уш.с., 2H, Py), 7.28 (уш.с., 1H, Py), 6.83 (уш.с., 1H, Py), 1.08-0.82 (м, 12H, -CH-CH<sub>3</sub>), 0.79-0.65 (м, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 46.9. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>44</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Tb<sub>2</sub> [1377]: C, 38.39; H, 5.86; Cl, 10.30; N, 4.07; P, 9.00; Tb, 23.09%. Найдено: C, 38.43; H, 5.82; Cl, 10.34; N, 4.01; P, 9.03; Tb, 23.14%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 651 [M-Tb-2L-5Cl]<sup>+</sup> (100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2924 с, 2854 с, 1623 сл, 1584 сл, 1462 с, 1377 с, 1304 сл, 1169 сл, 1151 сл, 1109 сл, 1031 сл, 1001 сл, 972 сл, 935 сл, 887 сл, 772 сл, 722 ср, 657 сл, 628 сл, 551 сл, 494 сл.

**Тетрахлороевропиатхлорид гидроксидтриакватетракис[κ<sup>1</sup>-(*O*)-диэтил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид]европия(III) (62).** Выход 0.30 г (48 %). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 7.98 (уш.с., 1H, Py), 7.24 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, 7.6 Гц, 1H, Py), 6.80 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Гц, 1H, Py), 6.69 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5, 6.2 Гц, 1H, Py), 2.42 (д, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.0 Гц, 2H, CH-), 0.47-0.25 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -0.036 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17.1 Гц, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), -0.077 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17.1 Гц, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 37.1. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>40</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> [1307]: C, 36.77; H, 5.55; Cl, 10.85; Eu, 23.26; N, 4.29; P, 9.48%. Найдено: C, 36.72; H, 5.50; Cl, 10.90; Eu, 23.21; N, 4.34; P, 9.45%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  (%), ион): 617 [M-Eu-2L-5Cl-H]<sup>+</sup> (100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2954 с, 2924 с, 2854 с, 1614 ср, 1463 ср, 1377 ср, 1261 сл, 1169 сл, 1148 сл, 1111 сл, 1030 сл, 934 сл, 879 сл, 799 сл, 739 сл, 722 сл, 658 сл, 550 сл, 496 сл, 429 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **62** в ацетонитриле.

**Хлорид гексааквабис-(κ<sup>1</sup>-(*O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид)европия(III) (63).** Выход 0.43 г (97%).  $T_{\text{пл}} = 113$  °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>H</sub>: 9.00 (уш.с., 1H, Qn), 8.19 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Гц, 1H, Qn), 8.07 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Гц, 1H, Qn), 7.93 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Гц, 1H, Qn), 7.70 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Гц, 1H, Qn), 6.99 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Гц, 1H, Qn), 4.90 (с, 2H, CH<sub>2</sub>-), 0.51-0.25 (м, 14H, -CH-CH<sub>3</sub>+CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>P</sub>: -2.0.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 8.31 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц, 1H, Qn), 7.95 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц, 1H, Qn), 7.92 (д, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Гц, 1H, Qn), 7.73 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Гц, 1H, Qn), 7.58 (дд, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Гц, 2H, Qn), 3.46 (д, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.2 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2.06-1.93 (м, 2H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.12-0.98 (м, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>

= 6.8 Гц, 12H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 51.9. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>64</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> [1619]: C, 47.48; H, 5.98; Cl, 8.76; Eu, 18.77; N, 3.46; P, 7.65%. Найдено: C, 47.42; H, 5.95; Cl, 8.71; Eu, 18.81; N, 3.43; P, 7.69%. MS (MALDI), *m/z* (*I*<sub>отн</sub> (%), ион): 775 [M-2H<sub>2</sub>O-3Cl]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2913 с, 2850 с, 2726 сл, 1617 сл, 1596 сл, 1562 сл, 1530 сл, 1503 ср, 1462 с, 1377 с, 1311 ср, 1275 сл, 1238 сл, 1166 сл, 1097 с, 1054 с, 1033 с, 961 сл, 935 сл, 888 сл, 845 сл, 816 сл, 770 сл, 723 ср, 685 сл, 666 сл, 554 сл, 508 сл, 478 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **63** в ацетонитриле.

**Хлорид гексааквабис-(κ<sup>1</sup>-(*O*)-диизопропил(хинолин-2-илметил)фосфиноксид)тербия(III) (64).** Выход 0.23 г (53 %). T<sub>пл</sub> = 120 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 7.47 (уш.с., 1H, Qn), 7.20 (уш.с., 1H, Qn), 6.75 (уш.с., 2H, Qn), 6.52 (уш.с., 2H, Qn), 1.76-1.50 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-), 1.45-0.04 (м, 14H, -CH-CH<sub>3</sub>+CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 49.6. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Tb [924]: C, 41.60; H, 6.11; Cl, 11.51; N, 3.03; P, 6.70; Tb, 17.20%. Найдено: C, 42.00; H, 6.16; Cl, 11.42; N, 3.10; P, 6.63; Tb, 17.15%. MS (MALDI), *m/z* (*I*<sub>отн</sub> (%), ион): 781 [M-2H<sub>2</sub>O-3Cl]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2921 с, 2853 с, 2727 сл, 1617 ср, 1596 ср, 1562 сл, 1503 ср, 1463 с, 1377 с, 1312 ср, 1274 ср, 1237 сл, 1166 сл, 1140 ср, 1098 с, 1032 с, 958 сл, 933 сл, 884 ср, 845 ср, 816 сл, 795 сл, 770 сл, 755 ср, 725 ср, 684 сл, 665 сл, 619 сл, 552 сл, 478 сл, 434 сл, 406 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **64** в ацетонитриле.

**Бис-(κ<sup>2</sup>-(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид)трихлоревропий(III) (65).** Выход 0.23 г (95%). T<sub>пл</sub> = 195 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>H</sub>: 15.62 (уш.с., 1H, Py), 8.86 (уш.с., 1H, Py), 8.71 (уш.с., 1H, Py), 7.10 (уш.с., 1H, Py), 4.93 (с, 2H, CH<sub>2</sub>-), -0.65-(-1.00) (м, 12H, -CH-CH<sub>3</sub>), -1.44-(-1.80) (м, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>P</sub>: 5.6. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub>: 9.00 (уш.с., 1H, Py), 7.90 (с, 1H, Py), 7.53 (с, 1H, Py), 7.42 (с, 1H, Py), 3.65 (уш. с., 2H, CH<sub>2</sub>-), 1.85-1.39 (м, 2H, -CH-CH<sub>3</sub>), 1.08-0.71 (м, 12H, -CH-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>P</sub>: 48.9. Элементный анализ, рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>3</sub>EuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [709]: C, 40.67; H, 5.69; Cl, 15.00; Eu, 21.44; N, 3.95; P, 8.74%. Найдено: C, 40.64; H, 5.65; Cl, 15.09; Eu, 21.47; N, 3.90; P, 8.73%. MS (MALDI), *m/z* (*I*<sub>отн</sub> (%), ион): 673 [M-Cl]<sup>+</sup> (100). ИК (ν/см<sup>-1</sup>, минеральное масло): 2923 с, 2854 с, 2726 сл, 1597 сл, 1567 сл, 1463 с, 1377 с, 1323 сл, 1306 сл, 1263 сл, 1212 сл, 1143 сл, 1107 ср, 1084 ср, 1056 ср, 1034 ср, 964 сл, 935 сл, 888 сл, 847 сл, 827 сл, 790 сл, 759 сл, 723 ср, 697 сл, 629 сл, 522 сл, 505 сл, 471 сл. Прозрачные монокристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием раствора комплекса **65** в ацетонитриле.

**Бис-( $k^2$ -(*N,O*)-диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксид)трихлоротербий(III) (66).** Выход 0.25 г (50%).  $T_{пл} = 160$  °С.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ):  $\delta_p$ : 70.0. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Tb}$  [716]: С, 40.27; Н, 5.63; Cl, 14.86; N, 3.91; P, 8.65; Tb, 22.20%. Найдено: С, 40.24; Н, 5.61; Cl, 14.82; N, 3.96; P, 8.60; Tb, 22.18%. MS (MALDI),  $m/z$  ( $I_{отн}$  (%), ион): 679  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (100). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ , минеральное масло): 2932 с, 2854 с, 2727 сл, 1600 ср, 1566 ср, 1462 с, 1377 с, 1322 ср, 1292 сл, 1262 ср, 1211 сл, 1159 ср, 1143 ср, 1108 с, 1085 с, 1059 ср, 1033 ср, 1005 ср, 963 сл, 886 ср, 847 сл, 827 ср, 791 ср, 761 ср, 739 ср, 723 ср, 697 ср, 681 с, 630 ср, 582 сл, 528 сл, 505 ср, 470 сл, 422 ср. Прозрачные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора комплекса **66** в ацетонитриле.

**Иодид тетракис[ $k^2$ -(*N,O*)-1-(пиридин-2-ил)фосфофан-1-оксид]иттербия(III) (67).** Выход 0.012 г. К избытку металлического Yb (0.9 ммоль), растворенного в ТГФ, добавляли навеску  $\text{I}_2$  (1.8 ммоль) в ТГФ при нагревании. К отфильтрованному в ампулу прозрачному раствору  $\text{YbI}_2(\text{TГФ})_2$  в условиях вакуума был добавлен лиганд (1.8 ммоль). Образовавшаяся реакционная смесь оранжевого цвета перемешивалась при нагревании ~4 часа при 60 °С. После нагревания образовался оранжевый раствор и смолообразный остаток темно-красного цвета.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР оранжевой реакционной смеси (ТГФ):  $\delta_p$ : 57.08 м.д. Оранжевый раствор был отфильтрован, ТГФ из него был упарен и к образовавшейся смоле был добавлен бензол. Раствор смолы в бензоле нагревали при ~90 °С. При охлаждении из раствора комплекса в бензоле выпадали кристаллы соединения **67**. Элементный анализ, рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{I}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Yb}$  [1278]: С, 33.82; Н, 3.78; I, 29.78; N, 4.38; P, 9.69; Yb, 13.54%. Найдено: С, 33.85; Н, 3.73; I, 29.75; N, 4.31; P, 9.72; Yb, 13.50%.



### Заключение

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза пиридил- и хинолилсодержащих фосфиноксидов циклического и ациклического строения с алкильными заместителями у атома фосфора с 1,4- и 1,5-расположением N,O-донорных центров, основанные на 1) окислении третичных пиридилсодержащих фосфинов; 2) нуклеофильном присоединении солей диалкилфосфинистых кислот к активированному пиридин N-оксиду (синтез 1,4-N,O-лигандов); 3) взаимодействии диалкилфосфинистых кислот с пиридилметил- и хинолилметилхлоридами в сверхосновной среде (синтез 1,5-N,O-лигандов). Показано, что нуклеофильное присоединение солей диалкилфосфинистых кислот к активированному пиридин-N-оксиду в синтезе диэтил- и диизопропил(пиридин-2-ил)фосфиноксидов протекает с лучшими выходами и позволяет в дальнейшем расширить ряд аналогичных лигандов за счет доступных диалкилфосфинистых кислот и оксидов N-гетероциклов. Установлена структура полученных диалкилфосфорилпиридинов и -хинолинов и изучены их фотофизические свойства. Показано, что они обладают синглетной люминесценцией в сине-зеленой области спектра ( $\lambda_{em} = 362 - 505$  нм).

Впервые синтезирован диэтил(пиридин-2-ил)фосфин двумя способами: путем последовательного замещения фенильных групп в трифенилфосфине на этильные и пиридилльную; и взаимодействием первичного (пиридин-2-ил)фосфина с этилбромидом в среде КОН/ДМСО. Установлено, что использование ДМФА вместо ДМСО в синтезе диалкилпиридиофосфинов приводит только ко вторичным фосфинам.

Изучены координационные свойства диалкилфосфорилпиридинов и -хинолинов по отношению к ионам 3*d*-металлов (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и 4*f*-металлов (Eu(III), Tb(III), Yb(III)). Полученные N,O-лиганды с ионами 3*d*-металлов образуют катионные или нейтральные моно-, би- или трехъядерные комплексы, в которых они реализуют преимущественно хелатную координацию. Количество координирующих ион металла лигандов практически не зависит от стехиометрического соотношения реагентов, а зависит от способности лиганда изменять хелатный угол и подстраиваться под геометрию, диктуемую ионом металла и его размер, и наличия галогенидных со-лигандов, способных конкурировать с N,O-лигандами и занимать координационное место во внутренней координационной сфере. В частности, большинство полученных комплексов относится к бис-N,O-хелатным, тогда как моноядерные трис-N,O-хелатные комплексы образуются только на основе ациклических 1,4- и 1,5-диалкилфосфинопиридинов с тетрафтороборатами никеля(II) и цинка(II), причем 1,5-N,O-лиганды с большим хелатным углом дают такие комплексы только с ионами цинка(II), имеющими больший размер по сравнению с ионами никеля(II). Обращает на себя внимание,

что с 1,4-N,O-лигандами образуются *фаци*-комплексы, тогда как с 1,5-N,O-лигандами – *мер*-комплексы. В комплексах на основе дихлоридов или ацетатов марганца(II) и меди(II) всегда сохраняется координация анионов исходной соли. В ацетатных комплексах меди и марганца N,O-лиганды выступают исключительно в качестве поддерживающих металл-ацетатное ядро бис-N,O-хелатным образом в случае ацетата марганца(II), или O-монодентатным образом в случае ацетата меди(II). В комплексах меди(II) на основе конформационно подвижных ациклических 1,4- и 1,5-N,O-диалкилфосфорилпиридинов реализуется координационное число 5 за счет выхода одного хлорид-аниона во внешнюю координационную сферу. Уникальное координационное поведение продемонстрировал хинолинзамещенный 1,5-N,O-лиганд, который с хлоридом марганца проявил только O-монодентатную координацию, а при взаимодействии с тетрафтороборатом никеля(II) формировал лишь стабильные агломераты с гексааквакомплексом никеля. С ионами меди(II) и цинка(II), имеющими большой ионный радиус, этот лиганд дает хелатные N,O-комплексы, причем с хлоридом меди(II) координируется только одна молекула лиганда. При взаимодействии 1,4- и 1,5-N,O-лигандов с ионами 4f-металлов ключевое значение имеют условия проведения реакции: в аэробных условиях образуются заряженные аквакомплексы состава  $[ML_4(H_2O)_3OH][MCl_4]Cl$  в случае пиридилзамещенных производных и  $[ML_2(H_2O)_6]Cl_3$  в случае хинолилзамещенных производных, в которых лиганд O-монодентатно координирует ион лантаноида. В анаэробных условиях образуются нейтральные бис-N,O-хелатные комплексы состава  $ML_2Cl_3$  и в вакуумных условиях при взаимодействии 1,4-N,O-лиганда с ограниченной за счет циклической структуры конформационной гибкостью и наименьшим стерическим объемом пиридилфосфоноксида с иодидом иттербия(II) был получен тетра-N,O-хелатный комплекс иттербия(III).

Изучены фотофизические свойства комплексов Mn(II), Zn(II) и Ln(III) в твердой фазе. Было обнаружено, что эмиссия комплексов Mn(II) и Zn(II) имеет синглетную природу за счет внутрелигандных  $\pi-\pi^*$  переходов. Небольшое смещение эмиссии в красную область спектра и увеличение квантовых выходов по сравнению со свободными лигандами свидетельствует о стабилизирующем влиянии ионов металлов на лиганд. Эмиссия комплексов лантаноидов имеет типичный характер (красная для (Eu(III)) и зеленая для (Tb(III))); низкие квантовые выходы (1-12 %), вероятно, обусловлены наличием в координационной сфере молекул воды, приводящих к тушению эмиссии. Для безводных хлоридных комплексов Ln(III) квантовые выходы составляют уже 10-12%.

Комплексы марганца(II) и никеля(II) исследованы в качестве потенциальных катализаторов электрохимического выделения водорода с использованием  $DMFH^+$  в качестве источника протонов. Наилучший показатель прироста тока ( $I_{cat}/I_{diff} = 17.7$ ) продемонстрировал бис-( $\kappa^2$ -N,O-диизопропилметилпиридин)дихлоромарганец. Комплексы никеля(II) оказались

неэффективными в реакциях электрохимического выделения водорода. Комплексы меди(II), марганца(II) и никеля(II) были протестированы в качестве катализаторов в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов перекисью водорода в присутствии имидазола и в реакции селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида перекисью водорода с/без ТЕМРО и не показали каталитической активности. Применение комплекса никеля(II) с пиридилфосфоланоксидом в реакции кросс-сочетания Сузуки с бромбензолом в качестве субстрата также оказалось нерезультативным, и привело к образованию бороксина с выходом 94%.

Для всех полученных в данной работе лигандов и комплексов на их основе была изучена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам M-HeLa и HuTu80 и здоровым клеткам человека Chang Liver. Среди лигандов лидерами являются P-оксид 1,3,5-диазафосфоринана с индексом селективности  $SI = 4.9$  для линии HuTu80, и диизопропил(хинолил-2-илметил)фосфиноксид ( $SI > 3$  для линии M-HeLa), что превышает  $SI$  препаратов сравнения (тамоксифен, доксорубин, сорафениб, олигомицин и 5-фтороурацил). Цитотоксические свойства комплексов марганца(II), никеля(II) и меди(II) оказались более выражены по отношению к раковым клеткам HuTu80 с более высокими  $SI$ , чем в отношении клеток M-HeLa. Лидерами среди всех комплексов являются комплексы марганца(II) на основе диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксида и диизопропил(хинолин-2-ил)фосфиноксида с  $SI = 7.6$  и  $6.7$  соответственно по отношению к HuTu80; комплекс меди(II) на основе диизопропилфосфорилхинолина с  $SI = 7$  и  $15$  по отношению к M-HeLa и HuTu80 соответственно, а также комплексы цинка(II) на основе диизопропил(хинолин-2-ил)фосфиноксида и P-оксида 1,3,5-диазафосфоринана с  $SI = 9$  и  $17$  по отношению к M-HeLa и HuTu80 соответственно.

По результатам проведенного диссертационного исследования сформулированы следующие основные **результаты и выводы**:

1. Разработаны методики синтеза пиридил- и хинолилсодержащих фосфиноксидов циклического и ациклического строения с алкильными заместителями у атома фосфора с 1,4- и 1,5-расположением N,O-донорных центров, основанные на 1) окислении третичных пиридилсодержащих фосфинов; 2) взаимодействии диалкилфосфинистых кислот с пиридил-, хинолилсодержащими хлорпроизводными в сверхосновной среде; 3) нуклеофильном присоединении диалкилфосфинистых кислот к активированному пиридин N-оксиду.
2. На основе N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных заряженных и нейтральных комплексов с ионами 3*d*- и 4*f*-металлов (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III) и Yb(III)). Показано, что N-гетероциклсодержащие фосфиноксиды

проявляют N,O-хелатную и O-монодентатную координацию, при этом количество координирующих ион металла лигандов определяется размером хелатного угла, стерической загруженностью и гибкостью лиганда, природой противоиона, а также условиями проведения реакции (аэробные или анаэробные условия, растворитель).

3. Впервые установлено, что диалкилфосфорилпиридины и -хинолины обладают синглетной люминесценцией в сине-зеленой области спектра ( $\lambda_{em} = 362 - 505$  нм). Комплексы Mn(II) и Zn(II) на их основе люминесцируют в сине-фиолетовой и сине-зеленой области спектра за счет внутрелигандных  $\pi-\pi^*$  переходов, при этом наблюдается небольшое смещение эмиссии в красную область спектра и увеличение квантовых выходов (до 3-5%) по сравнению со свободными лигандами (1%), что связано со стабилизацией лигандов ионами металлов. Комплексы лантаноидов(III) обладают интенсивной триплетной люминесценцией в красной (Eu(III)) и зеленой (Tb(III)) области спектра с миллисекундными временами жизни и квантовыми выходами 1-12%, обусловленной металлоцентрированными  $f-f$ -переходами.

4. Установлено, что комплексы марганца(II) на основе диэтил(пиридин-2-ил)фосфиноксида и диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксида являются эффективными катализаторами электрохимического синтеза водорода с использованием протонированного диметилформамида в качестве источника протонов.

5. Впервые установлено, что N-гетероциклсодержащие фосфиноксиды являются нетоксичными в отношении нормальных клеточных линий Chang Liver, а хелатирование с ионом металла избирательно усиливает цитотоксичность лигандов по отношению к раковым клеткам HuTu80 и M-HeLa и уменьшает цитотоксичность по отношению к здоровым клеткам Chang Liver. Диизопропилфосфорилхинолин и P-пиридил-P-оксид 1,3,5-диазафосфоринан и их комплексы Mn(II), Cu(II) и Zn(II) проявляют наибольшую цитотоксичность по отношению к клеткам M-HeLa и HuTu80 с высокой селективностью, превышающим селективность известных противоопухолевых препаратов тамоксифена, доксорубицина, олигомицина, 5-фторурацила и сорафениба. Лидерами являются комплекс меди(II) на основе диизопропилфосфорилхинолина и комплекс цинка(II) на основе P-оксида 1,3,5-диазафосфоринана с индексами селективности 15 и 17 по отношению к линии HuTu80.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы.**

Результаты диссертационной работы являются фундаментальной основой для проведения дальнейших исследований с целью получения новых N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов и биологически активных комплексов Mn(II), Ni(II), Zn(II) и преимущественно Cu(II) на их основе за счет вариации как алкильных заместителей у атома фосфора, так и N-

гетероатоматического фрагмента. Обнаруженные каталитические свойства мооядерных комплексов Mn(II) в реакциях электрохимического выделения водорода открывают возможности для конструирования новых комплексов аналогичного строения на основе других N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов. Сведения о координационной способности N-гетероциклсодержащих фосфиноксидов по отношению к лантаноидам являются фундаментальной основой для дальнейшего исследования их экстракционной способности ионов лантаноидов и актиноидов из отработанного радиоактивного топлива. Кроме того, полученные лиганды имеют перспективы в создании комплексов других переходных металлов, не представленных в данной работе, в частности железа, кобальта и т.д., обладающих каталитическими свойствами.

**Список сокращений и условных обозначений**

**ТФО** - третичные фосфиноксиды

**OLED** – (organic light-emitting diode), органический светоэмиссионный диод

**ИК** – инфракрасный

**РСА** – рентгеноструктурный анализ

**Taz** - 2-тиазолил

**DME** -1,2-диметоксиэтан

**NABAF** – тетраakis(3,5-бис(трифторметил)натрия)фенил)борат

**ЯМР** – ядерный магнитный резонанс

**MAO** - метилалюмоксан

**TOF** – (turnover frequency), максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре катализатора.

**Tr<sup>n</sup>** - трис[3-(1-нафтил)пиразол-1-ил]борат)

**Tr<sup>iPr,4Br</sup>** - трис(4-бром-3-изопропилпиразолил)борат)

**NaHMDS**- бис(триметилсилил)амида натрия

**LEEC** - светоизлучающие электрохимические элементы

**MLCT** – (metal to ligand charge transfer), перенос заряда с металла на лиганд

**ПММА** - полиметилметакрилат

**ТГФ** – тетрагидрофуран

**4-ТИРО<sup>iPr</sup>** - трис[2-изопропилимидазол-4(5)-ил]фосфиноксид

**DFT** – Density Functional Theory, теория функционала плотности

**РЗЭ** – редкоземельные элементы

**Hfac** - гексафторацетилацетон

**Py** - пиридин

**Pym** - пиримидин

**Pyr** – пиразин

**Phen** - 1,10-фенантролин

**DMFA** – диметилформаид

**DMSO** – диметилсульфоксид

**Otf** - трифторметансульфонат

**УФ** – ультрафиолетовый

**КР** – комбинационное рассеяние

**ESI** – Electrospray Ionisation, ионизация электрораспылением

**Hal** - галоген

**TB** -  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

**NHB** -  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

**MALDI** – Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

**ТГА** – термогравиметрический анализ

**DMEGqu** - N-(1,3-диметилимидазолидин-2-илиден)хинолин-8-амин

**TMGgu** - 1,1,3,3-тетраметил-2-(хинолин-8-ил)гуанидин

**ПМР** – протонный магнитный резонанс

**ЛИС** – лантаноид-индуцированный сдвиг

**ЛИР** - лантаноид-индуцированный резонанс

**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия

**ДИВ** - дифференциальная импульсная вольтамперометрия

**DMFH<sup>+</sup>** - протонированный диметилформаид

**ТЕМРО** - (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил)

**МС** – (metal-centered transition), металл-центрированные переходы

**IL** – (intraligand transition), перенос энергии внутри лиганда

**LMCT** – ligand to metal charge transfer, перенос заряда с лиганда на металл

**ISC** - интеркомбинационный переход

**ДНК** – дезоксирибонуклеиновая кислота

**ФДТ** - селективной фотодинамической терапии

**IC<sub>50</sub>** – концентрация полумаксимального ингибирования

**SI** – индекс селективности

*in situ* – в реакционной смеси

*in vitro* – «в пробирке»

**МИК** – минимальная ингибирующая концентрация

**КССВ** – константа спин-спинового взаимодействия

**М.д.** – миллионная доля

**Φ<sub>em</sub>** – квантовый выход люминесценции

**λ<sub>em</sub>** – длина волны излучения

**λ<sub>ex</sub>** – длина волны возбуждения

**τ** – время жизни возбужденного состояния

**m/z** – отношение массы к заряду

**М** – мультиплет

**Д** – дублет

**Дд** – дублет дублетов

**Ддд** – дублет дублетов дублетов

**Дм** – дублет мультиплетов

**Т** – триплет

**Дт** – дублет триплетов

**Кв** – квартет

**Дкв** – дуплет квартетов

**Септ** – септет



**Дсепт** – дублет септетов

**С** (в ИК спектрах) – сильная (полоса)

**Сл** (в ИК спектрах) – слабая (полоса)

**Ср** (в ИК спектрах) – средняя (полоса)

## Список литературы

1. Dutartre M. Applications and stereoselective syntheses of P-chirogenic phosphorus compounds / M. Dutartre, J. Bayardon, S. Jugé // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45 (20). – P. 5771–5794.
2. Zhang S.W., Lu L.P., Long Y.Y., Li Y.S. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization by vanadium(III) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine oxide ligands / S.W. Zhang, L.P. Lu, Y.Y. Long, Y.S. Li // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – V. 51 (24). – P. 5298–5306.
3. Platt A.W.G. Lanthanide phosphine oxide complexes / A.W.G. Platt // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 340 (3). – P. 62–78.
4. Zhuang, R. Highly active nickel(II) and palladium(II) complexes bearing N,N,P tridentate ligand for vinyl addition polymerization of norbornene / R. Zhuang, H. Liu, J. Guo, B. Dong, W. Zhao, Y. Hua, X. Zhang // *Eur. Polym. J.* – 2017. – V. 93. – P. 358-367.
5. Cardinaels, T. Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups: Nematic and Lamello-Columnar Mesophases / T. Cardinaels, K. Driesen, T. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – P. 6589 – 6598.
6. Zhu, D. A Measure for  $\sigma$ -Donor and  $\pi$ -Acceptor Properties of Diiminepyridine-Type Ligands / D. Zhu, P. Budzelaar // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – P. 2699–2705.
7. Junges, C.H. Pyrazolyl-phosphinoyl nickel (II) complexes: synthesis, characterization and ethylene dimerization studies / C.H. Junges, L.C. Dresch, M.T. da Costa, B. Tirloni, O.L. Casagrande Jr., R. Stieler // *Appl. Organometal. Chem.* – 2019. – P. e4887.
8. Zhang, S. A phosphino-oxazoline ligand as a P,N-bridge in palladium/cobalt or P,N-chelate in nickel complexes: catalytic ethylene oligomerization / S. Zhang, R. Pattacini, S. Jiea, P. Braunstein // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. - P. 379-386.
9. Lam, K. The preparation of 2,6-disubstituted pyridinyl phosphine oxides as novel anti-cancer agents / K. Lam, R. Gambari, M. Yuen, C. Kan, P. Chan, L. Xu, W. Tang, C. Chui, G. Y. Cheng, R. Wong, F. Lau, C. Tong, A. Chan, P. Lai, S. Kok, C. Cheng, A. Chan, J. Tang // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2009. – V. 19. – P. 2266 – 2269.

10. Joly, D. Organophosphorus derivatives for electronic devices / D. Joly, P.-A. Bouit, M. Hissler // *J. Mater. Chem. C* - 2016. – V.4. – P. 3686-3698.
11. Xu, L. Comparative Investigation into the Complexation and Extraction Properties of Tridentate and Tetradentate Phosphine Oxide-Functionalized 1,10-Phenanthroline Ligands toward Lanthanides and Actinides / L. Xu, Y. Hao, X. Yang, Z. Wang, C. Xu, N. E. Borisova, S. Mingze, X. Zhang, L. Lecheng, C. Xiao // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – P. 10717–10730.
12. Xu, L. Unfolding the Extraction and Complexation Behaviors of Trivalent *f*-Block Elements by a Tetradentate N,O-Hybrid Phenanthroline Derived Phosphine Oxide Ligand / L. Xu, X. Yang, Z. Wang, S. Wang, M. Sun, C. Xu, X. Zhang, L. Lei, C. Xiao // *Inorg. Chem.* – 2021. - V. 60. - P. 2805–2815.
13. Alam, M. M. Phosphine Oxide Containing Poly(pyridinium salt)s as Fire Retardant Materials / M. M. Alam, B. Biswas, A. K. Nedeltchev, H. Han, A. D. Ranasinghe, P. K. Bhowmik, K. Goswami // *Polymers*. -2019. - V. 11(7) - P. 1141.
14. Machura, B. Structural and spectroscopic studies on rhenium(III) diphenyl(2-pyridyl)phosphine oxide complexes / B. Machura, A. Jankowska, R. Kruszynski, J. Kłak, J. Mrozinski // *Polyhedron*. – 2006. – V. 25. – P. 2663 – 2672.
15. Carson, E. Dioxygen-Initiated Oxidation of Heteroatomic Substrates Incorporated into Ancillary Pyridine Ligands of Carboxylate-Rich Diiron(II) Complexes / E. Carson, S. Lippard // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45 – N. 2. – P. 837-848.
16. Damiano, J.-P. Oxygen transfer from iron nitrates in the presence of 2-(diphenylphosphine oxide)pyridine (OPPh<sub>2</sub>Py). Molecular structure of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(OPPh<sub>2</sub>Py)CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / J.-P. Damiano, V. Munyejabo, M. Postel // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14. – No. 9. – P. 1229 – 1234.
17. Khorshidifard, M. Cobalt(II), copper(II), zinc(II) and palladium(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and catalytic performance in selective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide under solvent-free conditions / M. Khorshidifard, H. A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M. R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno // *Polyhedron*. - 2015. – V. 95. – P. 1–13.
18. Menati, S. Synthesis and characterization of insoluble cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and palladium(II) Schiff base complexes: Heterogeneous catalysts for oxidation of sulfides with hydrogen peroxide / S. Menati, H. Amiri Rudbari, B. Askari, M. Riahi Farsani, F. Jalilian, G. Dini // *C. R. Chimie*. – 2016. – V. 19. – P. 347e356.

19. Artem'ev, A. V. Luminescent Ag(I) scorpionates based on tris(2-pyridyl)phosphine oxide: Synthesis and cytotoxic activity evaluation / A. V. Artem'ev, J. A. Eremina, E. V. Lider, O. V. Antonova, E. V. Vorontsova, I. Y. Bagryanskaya // *Polyhedron*. – 2017. - V. 138. – P. 218–224.
20. Dodoff, N. Platinum(II), platinum(IV), and palladium(II) complexes of amino substituted phosphine oxides: Synthesis, characterization, and antitumor activity / N. Dodoff, N. Spassovska, S. Varbanov, G. Borisov // *J. Inorg. Biochem.* – 1990. – V. 39. – P. 201-208.
21. Dumur, F. Low-cost zinc complexes for white organic light-emitting devices / F. Dumur, L. Beouch, M. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 564. – P. 351–360.
22. García-Santos, I. Structural and spectroscopic studies on some metal complexes of an 8-hydroxyquinoline derivative / I. García-Santos, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. Fondo, E. Gómez // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 193–198.
23. Hallett, A. J. First examples of luminescent zinc(II)-bisquinoxalinate complexes: Synthesis, spectroscopic and theoretical studies / A. J. Hallett, S. J.A. Pope // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. V. 387. – P. 145–150.
24. Berezin, A. S. “Two-in-one” organic–inorganic hybrid Mn<sup>II</sup> complexes exhibiting dual-emissive phosphorescence/ A. S. Berezin, D. G. Samsonenko, V. K. Brelc, A.V. Artem'ev // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47. – P. 7306 – 7315.
25. Xu, L.-J. Green-Light-Emitting Diodes based on Tetrabromide Manganese(II) Complex through Solution Process / L.-J. Xu, C.-Z Sun, H. Xiao, Y. Wu, Z.-N. Chen // *Adv. Mater.* – 2017 - V. 29. - P. 1605739.
26. Biju, S. Brilliant Photoluminescence and Triboluminescence from Ternary Complexes of Dy<sup>III</sup> and Tb<sup>III</sup> with 3-Phenyl-4-propanoyl-5-isoxazonate and a Bidentate Phosphine Oxide Coligand / S. Biju, N. Gopakumar, J.-C. G. Bunzli, R. Scopelliti, H. K. Kim, M. L. P. Reddy // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 8750–8758.
27. Kitagawa, Y. First Tribo-Excited Chemical Reaction of a Stacked Lanthanide Coordination Polymer with an in Situ Reaction Monitor / Y. Kitagawa, A. Naito, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – P. 2279–2283.

28. Hirai Y. Structural Manipulation of Triboluminescent Lanthanide Coordination Polymers by Side-Group Alteration / Y. Hirai, P. P. Ferreira da Rosa, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa // *Inorg. Chem.* - 2018. - V. 57. - P. 14653–14659.
29. Horner, S. The Reactions of Some Oxygen Donors with Molybdenum Pentachloride: Coordination Compounds of Molybdenum(V) Oxotrichloride and Molybdenum(VI) Dioxodichloride / S. Horner, S. Tyree Jr. // *Inorg. Chem.* - 1962. - V.1. - P.122 - 127.
30. Brisdon, B. Cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of ethylenebis(diphenylphosphine oxide) / B. Brisdon // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1972. - P. 2247-2250.
31. Mani, F. Ditertiary phosphine oxides complexes with Ni<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> halides / F. Mani, M. Bacci // *Inorg. Chim. Acta.* - 1972. - V.6. - P. 487-490.
32. Stinkard, W. Coordination properties of methylenebis(diphenylphosphine chalcogenides) with cobalt(II), nickel(II), and palladium(II) / W. Stinkard, D. Meek // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1973. - P. 1024-1027.
33. U.S. Pat.20060074054; *Appl. Publ.* - 2006. - 164.
34. Ziessel, R. Bridging of Bipyridine Units by Phenylphosphine Links: Linear and Cyclic Oligomers and Some Acid Derivatives / R. Ziessel, L. Charbonnie`re, S. Mameri, F. Camerel // *J. Org. Chem.* - 2005. - V. 70. - P. 9835-9840.
35. George, A. Phosphorylated Proteins and Control over Apatite Nucleation, Crystal Growth, and Inhibition / A. George, A. Veis // *Chem. Rev.* - 2008. - V. 108. - P. 4670 - 4693.
36. Karl, D. Aquatic ecology: Phosphorus, the staff of life / D. M. Karl // *Nature.* - 2000. - V. 406 - P. 31 - 33.
37. Daniel, V. A two-stage process for labeling of cells with reporter moieties using Click chemistry / V. Daniel, W. Manuela, S. Judith, S. Ute, B. Stefan // *Inorg. Chem.* - 2004. - V. 43. - N. 9. - P. 2776 - 2778.
38. Jackson, E. Editorial (Hot Topic: New Drug Design Based on Multi-Targets and System Biology Approach in Light of Real Time DNA Sequencing Technologies) / E. Jackson, C. Dowd // *Curr. Top. Med. Chem.* - 2012. - V. 12. - P. 706.

39. Matveeva, A. Extraction and coordination studies of a carbonyl–phosphine oxide scorpionate ligand with uranyl and lanthanide(III) nitrates: structural, spectroscopic and DFT characterization of the complexes / A. Matveeva, A. Vologzhanina, E. Goryunov, R. Aysin, M. Pasechnik, S. Matveev, I. Godovikov, A. Safiulina, V. Brela // *Dalton Trans.* – 2016. – V.45. – P. 5162. – 5179.
40. Adekunle, O. Synthesis of nonsymmetric chain end functionalized polyisobutylenes / O. Adekunle, F. Herbst, K. Hackethal, W. H. Binderj // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* – 2011. – V. 49. – P. 2931-2940.
41. Cardinali F., et al. Arenophosphepin oxides as matrix materials for organic semiconductor devices. Patent Germany, no. 2015-102015100171, 2015.
42. Francisco B., et al. Organic light-emitting diode including an electron transport layer comprising a three component blend of a matrix compound and two lithium compounds. Patent Germany, no.WO 2016050882 A1, 2016.
43. Poopathy K., et al. Short-wave uv excited efficient rare earth complex luminescent material. Patent China, no. 2015-10435506, 2015.
44. Zoellner M., et al. Semiconducting materials comprising phosphine oxide matrix and metal salt for electronic devices having low voltage and high efficiency. Patent Germany, no. WO 2015097225, 2015.
45. Wang, H. Cu-Catalyzed Coupling of Aryl Iodides with Thiols Using Carbonyl-Phosphine Oxide Ligands / H. Wang, B. Wan // *Chinese J. Catal.* – 2011. – V. 32. – P. 1129-1132.
46. Han, Z. General and Stereoselective Method for the Synthesis of Sterically Congested and Structurally Diverse P-Stereogenic Secondary Phosphine Oxides / Z. Han, H. Wu, Y. Xu, Y. Zhang, B. Qu, Z. Li, D. Caldwell, K. Fandrick, L. Zhang, F. Roschangar, J. Song, C. Senanayake // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – P. 1796 – 1799.
47. Sues, P. Synthesis, Characterization, and Activity of Yttrium(III) Nitrate Complexes Bearing Tripodal Phosphine Oxide and Mixed Phosphine–Phosphine Oxide Ligands / P. Sues, A. Lough, R. Morris // *Inorg. Chem.* – 2012. –V. 51. – P. 9322 –9332.
48. Walden, A. Rapid water oxidation electrocatalysis by a ruthenium complex of the tripodal ligand tris(2-pyridyl)phosphine oxide / A. Walden, A. Miller // *Chem. Sci.* — 2015. — V. 6. — P. 2405 – 2410.

49. Newkome, G. Synthesis of cis-Dichloro(2-pyridiniumyl) (di-2-pyridylphenylphosphine)palladium(II) and Structural Aspects of Precursors / G. Newkome, D. Evans, F. Fronczek // *Inorg. Chem.* 1987. – V.26. – P. 350-3506.
50. Planinic, P. Crystal Structure and Characterization of  $[\text{Ni}(\text{RPOEt})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$  [RPOEt = bis{(diphenylphosphinyl)methyl}ethyl phosphinate] / P. Planinic, M. Juric, B. Peric, M. Herceg // *J. Chem. Crystallogr.* — 2010. — V. 40. — P. 877 — 883.
51. McCabe, D. Synthesis and Coordination Chemistry of 2-(Diethoxyphosphino)-and 2-(Diphenylphosphino)pyridine N,P-Dioxides. Crystal and Molecular Structures of Bis(nitrato)[2-(diethoxyphosphino)pyridine N,P-dioxide]dioxouranium(VI) and Bis(nitrato)[2-(diphenylphosphino)pyridine N,P-dioxide]dioxouranium(VI) / D. McCabe, A. Russell, S. Karthikeyan, R. Pahe, R. Ryan // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 1230-1235.
52. Broomfield, L. M. Synthesis, structures and reactivity of 2-phosphorylmethyl-1H-pyrrolato complexes of titanium, yttrium and zinc / L. M. Broomfield, J. A. Wright, M. Bochmann // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 8269–8279.
53. U.S. Pat.20060074054; Appl. Publ. – 2006. – 164
54. Guillaume, P. Reactivity of 2-(diphenylphosphino)pyridine and 2-(diphenylphosphine oxide)pyridine towards iron nitrosyl complexes and its relevance to oxygen activation / P. Guillaume, M. Postel // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – V. 233. – P. 109 – 112.
55. Carson, E. C. Dioxygen-Initiated Oxidation of Heteroatomic Substrates Incorporated into Ancillary Pyridine Ligands of Carboxylate-Rich Diiron(II) Complexes / E. C. Carson, S. J. Lippard // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 4. – P. 837 - 848.
56. Hays, H. R. Reaction of diethyl phosphonate with methyl and ethyl Grignard reagents / H. R. Hays // *J.Org.Chem.* – 1968. –V. 33. – P. 3690 - 3694.
57. Kendall, A. J. Direct Conversion of Phosphonates to Phosphine Oxides: An Improved Synthetic Route to Phosphines Including the First Synthesis of Methyl JohnPhos / A. J. Kendall, C. A. Salazar, P.F. Martino, D. R. Tyler // *Organometallics.* – 2014. – V. 33. – P. 6171 - 6178.
58. Jurisson, S. S. Potential Technetium Small Molecule Radiopharmaceuticals / S. S. Jurisson, J. D. Lydon // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 2205 – 2218.

59. George, A. Phosphorylated Proteins and Control over Apatite Nucleation, Crystal Growth, and Inhibition / A. George, A. Veis // *Chem. Rev.* — 2008. — V. 108. — P. 4670 — 4693.
60. Hirsch-Kuchma, M. Synthesis and Characterization of Rhenium(III) and Technetium(III) Organohydrazide Chelate Complexes. Reactions of 2-Hydrazinopyridine with Complexes of Rhenium and Technetium / M. Hirsch-Kuchma, T. Nicholson, A. Davison, W. M. Davis, A.G. Jones // *Inorg. Chem.* — 1997. — V. 36. — P. 3237 — 3241.
61. Grüttner, G. Neue heterocyclische Systeme. II. Pyrrolidin-Analogue, in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt ist / G. Grüttner, E. Krause // *Chem. Ber.* — 1916. — V. 42. — P. 437– 441.
62. Kuang, S.-M. Reaction of 2-(diphenylphosphino)-pyridine and -thiazole organoiron(0) polydentate ligands with iron(III) salts. X-ray structures of  $[\eta^2\text{-Ph}_2\text{P(O)py}]_2\text{Fe}(\mu\text{-Cl})_2\text{FeCl}_2$  and  $\text{Fe}(\text{NCS})_2[\eta^2\text{-Ph}_2\text{P(O)taz}]_2$  (taz = thiazole) / S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, F. Xue, T. C.W. Mak // *Polyhedron.* — 1999. — V. 18. — P. 3465–3468.
63. Dunbar, K.R.  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  : A Discrete Form of Ferrous Chloride / K.R. Dunbar, A. Quillevere // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* — 1993. — V. 32. — P. 293 — 295.
64. Soetofte, I. Crystal Structure and Alleged Isomerism of Dithiocyanate-tetrapyridine-iron(II) / I. Soetofte, S.E. Rasmussen // *Acta Chem. Scand.* — 1967. — V. 21. — P. 2028 — 2040.
65. Mukherjee, A. Pyrazole-Tethered Heteroditopic Ligands and Their Transition Metal Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity / A. Mukherjee, U. Subramanyam, V. G. Puranik, T. P. Mohandas, A. Sarkar // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2005. - P. 1254 - 1263.
66. Bertrand, J. A. Five-Coordinate Complexes. III. Structure and Properties of  $\mu^4$ -Oxo-hexa- $\mu$ -chloro-tetrakis{(tripenylphosphine oxide)copper(II)} / J. A. Bertrand // *Inorg. Chem.* — 1967. - V. 6. — P. 495– 497.
67. M. M. Manigon, R. Smith, S. G. Shore / *Cryst. Struct. Commun.* — 1979. — V. 8. — P. 261
68. Speiser, F. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands / F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine // *Acc. Chem. Res.* — 2005. V. 38. - P. 784 — 793.
69. Chavez, P. Nickel Complexes with Phosphinito-Oxazoline Ligands: Temperature-Controlled Formation of Mono- or Dinuclear Complexes and Catalytic Oligomerization of Ethylene and



Propylene / P. Chavez, I. Guerrero Rios, A. Kermagoret, R. Pattacini, A. Meli, C. Bianchini, G. Giambastiani, P. Braunstein // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – P. 1776 – 1784.

70. Li, Z. Synthesis and X-ray structure of dichlorobis(8-(diphenylphosphinyl)quinoline)nickel(II) / Z. Li, W.-H. Sun, L. Wang, B. Wu, C. He, C. Yan // *J. Chem. Crystallogr.* - 2002. - V. 32. – P. 107 – 111.

71. Gao, J. Sterics versus electronics: Imine/phosphine-oxide-based nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization / J. Gao, B. Yang, C. Chen // *J. Catal.* – 2019. – V. 369. – P. 233 – 238.

72. Ainooson, M. K. Pyrazolyl iron, cobalt, nickel, and palladium complexes: synthesis, molecular structures, and evaluation as ethylene oligomerization catalysts / M. K. Ainooson, S. O. Ojwach, I. A. Guzei, L. C. Spencer, J. Darkwa // *J. Organomet. Chem.* - 2011. – V. 696(8). - P. 1528–1535.

73. Kunz, P. C. Unexpected Coordination Modes of the Tris(imidazolyl)phosphane Oxide Ligand 4-TIPO<sup>iPr</sup> in the Chloro Complexes of Zinc, Cobalt and Nickel / P. C. Kunz, A. Zribi, W. Frank, W. Kläui // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. - P. 724 – 729.

74. Kunz, P. C. Synthesis and Characterization of Water-Soluble Zinc, Cobalt(II) and Copper(II) Complexes with a Neutral Tripodal N,N,N-Ligand: Crystal Structures of  $[(\kappa^3N\text{-}4\text{-TIPO}^{iPr})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\kappa^2\text{O-NO}_3)]\text{NO}_3$  and  $[(\kappa^3N\text{-}4\text{-TIPO}^{iPr})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\kappa\text{O-SO}_4)]$ , 4-TIPO<sup>iPr</sup> = tris(2-isopropylimidazol-4(5)-yl)phosphane oxide / P. C. Kunz, A. Zribi, W. Frank, W. Kläui // *Z. Anorg. Allg. Chem.*- 2007. – V. 633. – P. 955-960.

75. Zurowska, B. Solid-state transition metal chemistry with imidazol-2-yl-methyl[N-(*n*-butyl)amino]-diphenylphosphine oxide (2-izmape). Crystal structure of the  $[\text{Cu}(2\text{-izmape})_2](\text{ClO}_4)_2$  complex / B. Zurowska, A. Brzuszkiewicz, J. Janski, B. Boduszek // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 406. – P. 315–319.

76. Nyamoto, G. S. (Pyrazolyl)-(phosphinoyl)pyridine iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies / G. S. Nyamoto, M. G. Alam, S. O. Ojwach, M. P. Akerman // *J. Organomet. Chem.* – 2015. - V. 783. – P. 64 - 72.

77. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, sixth ed., John Wiley and Sons, New York, 1999, p. 835.

78. Dahlhoff, W. V. Studies on the Magnetic Cross-over in Five-co-ordinate Complexes of Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II). Part II / W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson // *J. Chem. Soc. A.* – 1971. – P. 2184 - 2190.
79. Rheingold, A. L. 4,5-Bis(diphenylphosphino)-1,2,3-triazole: A powerful new ligand that used two different modes of chelation / A. L. Rheingold, L.M. Liabe-Sands, S. Trofimenko // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V.39. – P. 3321 - 3323.
80. Keske, E. C. Tridentate NPN Ligands with a Central Secondary Phosphine Oxide Donor and their Corresponding Metal Complexes / E. C. Keske, M. O. Sattler, A. J. Lough, R. H. Morris // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2021. – P. 1436 – 1441.
81. Aleksanyan, D. V. Monoanionic salicylaldehyde ligands with (thio)phosphoryl pendant arms: Synthesis and complexing features / D. V. Aleksanyan, V. Yu. Aleksenko, Yu. V. Nelyubina, A. A. Vasil'ev, R. R. Aysin, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, P. V. Petrovskii, I. L. Odinet // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 404. – P. 167–174.
82. Aleksanyan, D. V. (Thio)phosphoryl-functionalized enaminoketones: Synthesis, structure, and complexing properties towards transition metal ions / D. V. Aleksanyan, V. Yu. Aleksenko, Yu. V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, V.A. Kozlov // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 752. – P. 183 – 190.
83. Mague, J. T. Synthetic and Structural Studies of the Coordination Behavior of 2-Pyridylbis(diphenylphosphino)methane / J. T. Mague, J. L. Krinsky // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 1962 - 1971.
84. Kuang, S.-M. Synthesis and Structural Characterization of Cu(I) and Ni(II) Complexes that Contain the Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether Ligand. Novel Emission Properties for the Cu(I) Species / S.-M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 3313 – 3322.
85. Zhang, Q. Highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes based on Cu<sup>I</sup> complexes / Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing // *Adv. Mater.* – 2004. - V. 16. - P. 432 – 436.
86. McCormick, T. Phosphorescent Cu(I) Complexes of 2-(2'-pyridylbenzimidazolyl)benzene: Impact of Phosphine Ancillary Ligands on Electronic and Photophysical Properties of the Cu(I) Complexes / T. McCormick, W. L. Jia, S. Wang // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 147 – 155.

87. Che, G. Highly efficient and color-tuning electrophosphorescent devices based on Cu<sup>I</sup> Complex / G. Che, Z. Su, W. Li, B. Chu, M. Li, Z. Hu, Z. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 103511.
88. Zhang, Q. Novel Heteroleptic Cu<sup>I</sup> Complexes with Tunable Emission Color for Efficient Phosphorescent Light-Emitting Diodes / Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 2983 - 2990.
89. Armaroli, N. Highly Luminescent Cu<sup>I</sup> Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells / N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1313-1316.
90. Zhang, Q. Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on CuI Complexes / Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16. – P. 1203 – 1208.
91. Wang, Y.-M. Copper(I) complex employed in organic light-emitting electrochemical cells: Device and spectra shift / Y.-M. Wang, F. Teng, Y.-B. Hou, Z. Xu, Y.-S. Wang, W.- F. Fu // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 233512.
92. Costa, R. D. Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells / R. D. Costa, D. Tordera, E. Orti, H. J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, J. A. Zampese // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 16108 – 161118.
93. Scaltrito, D. V. MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds / D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 208. – P. 243 – 266.
94. Sun, W. Phosphorescent Cuprous Complexes with N,O Ligands – Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence / W. Sun, Q. Zhang, L. Qin, Y. Cheng, Z. Xie, C. Lu, L. Wang // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 4009–4017.
95. Kirst, C. Investigation of Structural Changes of Cu(I) and Ag(I) Complexes Utilizing a Flexible, Yet Sterically Demanding Multidentate Phosphine Oxide Ligand / C. Kirst, F. Zoller, T. Bräuniger, P. Mayer, D. Fattakhova-Rohlfing, K. Karaghiosoff // *Inorg. Chem.* – 2021. - V. 60. – P. 2437–2445.
96. Copper(I) and silver(I) complexes of bridging bis(quinaldinyl)phenylphosphine oxide ligand / C. Kirst, K. Karaghiosoff // *Phosphorus Sulfur Silicon and Relat. Elem.* – 2020. - P. 1-6.

97. Hung-Low, F. Syntheses and coordination chemistry of methylpyridylphosphine oxide ligands with copper(II) / F. Hung-Low, K. K. Klausmeyer // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – P.1676–1686.
98. Aleksanyan, D.V. Coordination diversity of copper(II) phosphoryl-functionalized salicylaldiminates: Effect of the length of the pendant phosphoryl arm / D.V. Aleksanyan, Y.V. Nelyubina, A.O. Dmitrienko, I. S. Bushmarinov, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov // *Polyhedron*. – 2015. – V. 85. – P. 295–301.
99. Walsh, A. The crystal structure of bis(NN-diethylethylenediamine)copper(II) dinitrate and the electronic properties of some square planar  $CuN_4$  chromophores / A. Walsh, B.J. Hathaway // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – P. 15 – 18.
100. Battaglia, L.P. Structure and spectroscopic properties of ternary complexes of copper(II) N-tosylglycinates. Crystal and molecular structure of catena-( $\mu$ -aqua)bis(N-tosylglycinato)bis(4-methylpyridine)copper(II). A case of a linear-chain water-bridged copper(II) polymer / L.P. Battaglia, A.B. Corradi, L. Menabue // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22. – P. 3251 – 3255.
101. Figgis, B. N. The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes / B. N. Figgis, J. Lewis // *Prog. Inorg. Chem.* – 1964. – V. 6. - P. 37 - 239.
102. Aleksanyan, D. V. Synthesis and complexing properties of phosphorus substituted pyridine-2-carboxylic acid anilides / D. V. Aleksanyan, Y. V. Nelyubina, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlova // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Rel. Elem.* – 2014. – V. 189(7-8). – P. 1028 – 1042.
103. Ouizem, S. Synthesis, selected coordination chemistry and extraction behavior of a (phosphinoylmethyl)pyridyl N-oxide-functionalized ligand based upon a 1,4-diazepane platform / S. Ouizem, D. Rosario Amorin, D. A. Dickie, R. E. Cramer, C. F. Campana, B. P. Hay, J. Podair, L. H. Delmau, R. T. Paine // *Polyhedron*. – 2015. – V. 97. – P. 20–29.
104. Allen, F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // *Acta Crystallogr.* – 2002. – V. B58. – P. 380-388.
105. Bowen, R. J. Synthesis and structures of copper and gold complexes of the P,N ligands  $RN=C(Bu^t)C(H)RPh_2$  ( $R = SiMe_3, H$ ) / R. J. Bowen, J. Coates (né Caddy), E. M. Coyanis, D. Defayay, M. A. Fernandes, M. Layh, R. M. Moutloali // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 3172–3180.

106. Lang, H.-F. The isolation and structural characterization of copper(II) complexes obtained by oxidation of the 2,6-bis(dicyclohexylphosphinomethyl)pyridine and 2-(diisopropylphosphinomethyl)-1-methylimidazole ligands / H.-F. Lang, P. E. Fanwick, R. A. Walton // *Inorg. Chim. Acta.* -2002. – V. 329. – P. 9–12.
107. Neu, J. P. Playing with Pearson's concept: orthogonally functionalized 1,4-diaza-1,3-butadienes leading to heterobinuclear complexes / J. P. Neu, P. Di Martino-Fumo, B. Oelkers, Y. Sun, A. Neuba, M. Gerhards, W. R. Thiel // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 9643 – 9656.
108. del Águila- Sánchez, M. A. Synthetic, structural, NMR and catalytic studies of phosphinic amide-phosphoryl chalcogenides (chalcogen = O, S, Se) as mixed-donor bidentate ligands in zinc chemistry / M. A. del Águila- Sánchez, N. M. Santos-Bastos, M. C. Ramalho-Freitas, J. García Lopez, M. Costa de Souza, J. A. L. Camargos- Resende, M. Casimiro, G. Alves-Romeiro, M. José Iglesias, F. López Ortiz // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 14079 – 14091.
109. Perez-Lourido, P. Molecular structure of a five-coordinate binuclear zinc complex / P. Perez-Lourido, J. Romero, J.A. Garcia-Vazquez, A Sousa, C.A. McAuliffe, M. Helliwell // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. - V. 279. – P. 249-251.
110. Prodi, L. New europium(III) complexes containing hybrid ligands with hard and soft complexation centres / L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, G. Pickaert, L. Charbonniere, R. Ziessel // *New J. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 134–139.
111. Pietraszkiewicz, M. Novel phosphin oxide-bearing ligands and their photoluminescent complexes: Spectroscopic studies / M. Pietraszkiewicz, A. Kłonkowski, K. Staniszewski, J. Karpiuk, S. Bianketti // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 380. – P. 241–247.
112. Pietraszkiewicz, O. Eu(III) complexes involving 1,3,5-triazine diphosphine oxides / O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, M. Jesie // *J. Rare Earths.* – 2009. – V. 27. – P. 584–587.
113. Mishra, S. Novel heterometal-organic complexes as first single source precursors for up-converting NaY(Ln)F<sub>4</sub> (Ln = Yb, Er, Tm) nanomaterials / S. Mishra, G. Ledoux, E. Jeanneau, S. Daniele, M.-F. Joubert // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 1490–1502.
114. Du, Y. Luminescent Monodisperse Nanocrystals of Lanthanide Oxyfluorides Synthesized from Trifluoroacetate Precursors in High-Boiling Solvents / Y. Du, Y. Zhang, L. Sun, C. Yan // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 405–415.

115. Pailloux, S. Synthesis and lanthanide coordination chemistry of 2-[(phosphinoyl)methyl]-4,5-dihydrooxazole and 2-[(phosphinoyl)methyl]benzoxazole ligands / S. Pailloux, C. E. Shirima, E. N. Duesler, K. A. Smith, R. T. Paine // *Polyhedron*. – 2011. - V. 30. – P. 2746–2757.
116. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – V. A32. – P. 751 – 767.
117. Bryleva, Yu. A. Bright photo- and triboluminescence of centrosymmetric Eu(III) and Tb(III) complexes with phosphine oxides containing azaheterocycles / Yu. A. Bryleva, A. V. Artem'ev, L. A. Glinskaya, M. I. Rakhmanova, D. G. Samsonenko, V. Yu. Komarov, M. I. Rogovoy, M. P. Davydova // *New J. Chem.* – 2021. – V. 45. – P. 13869 – 13876.
118. Bryleva, Yu. A. Eu(III) and Tb(III) complexes based on diphenyl(pyrimidin-2-yl)phosphine oxide: synthesis, structure, and photoluminescent properties / Yu. A. Bryleva, A. V. Artem'ev, L. A. Glinskaya, D. G. Samsonenko, M. I. Rakhmanova, M. P. Davydova, K. M. Yzhikova // *J. Struct. Chem.* – 2021. - V. 62. – P. 265-276.
119. W. T. Carnall, H. Crosswhite. Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>, Argonne. National Laboratory Report. USA, 1977.
120. Maass, J. S. Photoluminescent properties of three lanthanide compounds of formulae LnCl<sub>3</sub>(diphenyl((5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)methyl)phosphine oxide)<sub>2</sub>, Ln = Sm, Eu and Tb: X-ray structural, emission and vibrational spectroscopies, DFT and thermogravimetric studies / J. S. Maass, R. K. Wilharm, R. L. Luck, M. Zeller // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – V. 471. – P. 481–492.
121. Williams, A.T.R. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer / A.T.R. Williams, S.A. Winfield, J. N. Miller // *Analyst.* – 1983. – V. 108 (1290). – P. 1067–1071.
122. Chen, R. F. Fluorescence quantum yields of tryptophan and tyrosine / R. F. Chen // *Anal. Lett.* – 1967. – V. 1(1). – P. 35 - 42.
123. Pailloux, S. L. Synthesis and Properties of New (Phosphinoylmethyl)Pyridine N-Oxides / S. L. Pailloux, D. Rosario-Amorin, M. Chakravarty, J.-M. Camus, K. A. Smith, E. N. Duesler, D. A. Dickie, R. T. Paine, K. K. Klausmeyer, D. A. Padron, B. P. Hay, L. H. Delmau // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639. – P. 1101–1116.

124. Correa-Ascencio, M. Lanthanide(III) Complexes with 4,5-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolate and the Use of 1,10-Phenanthroline As Auxiliary Ligand / M. Correa-Ascencio, E. K. Galvan-Miranda, F. Rascon-Cruz, O. Jimenez-Sandoval, S. J. Jimenez-Sandoval, R. Cea-Olivares, V. Jancik, R. A. Toscano, V. Garcia-Montalvo // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 4109–4116.
125. Spichal, Z. The Synthesis and Crystal Structures of Two-Dimensional Coordination Polymers of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-P}(\text{O})\text{Ph}_2$  with Praseodymium / Z. Spichal, M. Necas, J. Pinkas, J. Novosad // *Inorg. Chem.* – 2004. - V. 43. – P. 2776-2778.
126. Wei, C. Quantum Yields over 80% Achieved in Luminescent Europium Complexes by Employing Diphenylphosphoryl Tridentate Ligands / C. Wei, B. Sun, Z. Cai, Z. Zhao, Y. Tan, W. Yan, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 7512–7515.
127. Wei, C. A Family of Highly Emissive Lanthanide Complexes Constructed with 6-(Diphenylphosphoryl)picolinate / C. Wei, B. Sun, Z. Zhao, Z. Cai, J. Liu, Y. Tan, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – P. 8800–8808.
128. Cai, Z. Luminescent europium(III) complexes based on tridentate isoquinoline ligands with extremely high quantum yield / Z. Cai, C. Wei, B. Sun, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Chem. Front.* – 2021. – V. 8. – P. 41-47.
129. Sun, B. Highly efficient room-temperature phosphorescence achieved by gadolinium complexes / B. Sun, C. Wei, H. Wei, Z. Cai, H. Liu, Z. Zang, W. Yan, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 14958-14961.
130. Wei, C. Quantum Yields over 80% Achieved in Luminescent Europium Complexes by Employing Diphenylphosphoryl Tridentate Ligands / C. Wei, B. Sun, Z. Cai, Z. Zhao, Y. Tan, W. Yan, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Inorg. Chem.* - 2018. – V. 57. – P. 7512–7515.
131. Matveeva, A. G. Lanthanide(III) complexes with phosphoryl containing 1,8-naphthyridine: Crystal structures and vibrational spectra / A. G. Matveeva, P. S. Lempert, L. A. Leites, R. R. Aysin, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, M. P. Passechnik, E. E. Nifant'ev // *Inorg. Chim. Acta.* - 2009. – V. 362. – P. 3187–3195.
132. Matveeva, A. G. Coordination of 2-phosphorylalkyl-substituted 1,8-naphthyridines in complexes with lanthanide nitrates / A. G. Matveeva, P. S. Lempert, M. P. Pasechnik, R. R. Aysin, L. A. Leites, E. E. Nifant'ev // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2009. - V. 58. – P. 1416—1422.

133. Matveeva, A. G. Intracomplex p-stacking interactions between three adjacent molecules of phosphoryl-containing 1,8-naphthyridine (L) in lanthanide(III) complexes  $[\text{LnL}_3]^{3+}$ : Crystal structures, DFT calculations, and solution study by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) / A. G. Matveeva, Z. A. Starikova, R. R. Aysin, R. S. Skazov, S. V. Matveev, G. I. Timofeeva, M. P. Passechnik, E. E. Nifant'ev // *Polyhedron*. – 2013. - V. 61. – P. 172–180.
134. Grimme, S. Do Special Noncovalent p–p Stacking Interactions Really Exist? / S. Grimme // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 3430-3434.
135. Waller, M. P. Hybrid Density Functional Theory for  $\pi$ -Stacking Interactions: Application to Benzenes, Pyridines, and DNA Bases / M. P. Waller, A. Robertazzi, J. A. Platts, D. E. Hibbs, P. A. Williams // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – P. 491-504.
136. Lyubov, D. M. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters / D. M. Lyubov, A. O. Tolpygin, A. A. Trifonov // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. - V. 392. – P. 83-145.
137. Edelmann, F. T. Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands / F. T. Edelmann // *Adv. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 57. – P. 183-352.
138. Tolpygin, A. O., Bis(alkyl) rare-earth complexes supported by a new tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphine oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization / A. O. Tolpygin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, D. V. Aleksanyan, D. Cui, A. A. Trifonov // *Dalton Trans.* - 2015. – V. 44(37). – P. 16465–16474.
139. Rad'kova, N. Yu. Bis(alkyl) rare-earth complexes coordinated by bulky tridentate amidinate ligands bearing pendant  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  and  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR}$  groups. Synthesis, structures and catalytic activity in stereospecific isoprene polymerization / N. Yu. Rad'kova, A. O. Tolpygin, V. Yu. Rad'kov, N. M. Khamaletdinova, A. V. Cherkasov, G.K. Fukin, A. A. Trifonov // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 45(46). – P. 18572–18584.
140. Tolpygin, A. O., Bis(amido) rare-earth complexes coordinated by tridentate amidinate ligand: synthesis, structure and catalytic activity in the polymerization of isoprene and rac-lactide / A. O. Tolpygin, O. A. Linnikova, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov // *RSC Adv.* - 2016. – V. 6(22). – P. 17913–17920.
141. Basalov, I. V. Amido Ln(II) Complexes Coordinated by Bi- and Tridentate Amidinate Ligands: Nonconventional Coordination Modes of Amidinate Ligands and Catalytic Activity in Intermolecular



Hydrophosphination of Styrenes and Tolane / I. V. Basalov, O. S. Yurova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 1236–1244.

142. Basalova, O. A. Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes Supported by Amidinate Ligands with a Pendant  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) Group: Application in Isoprene Polymerization / O. A. Basalova, A. O. Tolpygin, T. A. Kovylyna, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko, A. A. Trifonov // *Organomet.* – 2021. – V. 40. – P. 2567–2575.

143. Tolpygin, A. O. Neodymium dihalide complexes with a tridentate amidinate phosphine oxide ligand: synthesis, structure, and catalytic activity in isoprene polymerization / A. O. Tolpygin, O. A. Linnikova, T. A. Kovylyna, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2019. - V. 68. – P. 32-39.

144. Tolpygin, A. O. Neodymium monochloride and monoallyl complexes  $\{2\text{-}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{But})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{NdR}$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) with the tridentate amidinate ligand in the catalysis of ring-opening polymerization of cyclic esters / A. O. Tolpygin, O. A. Linnikova, T. A. Kovylyna, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2020. - V. 69. – P. 1114-1121.

145. Tsutsui, M. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis: Volume 2* / M. Tsutsui, N. Ely, J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. - P. 3551.

146. Borisova, N. E. Hard-and-soft phosphin oxide receptors for f-element binding: structure and photophysical properties of europium(III) complexes / N. E. Borisova, A. V. Kharcheva, S. V. Patsaeva, L. A. Korotkov, S. Bakaev, M. D. Reshetova, K. A. Lyssenko, E. V. Belova, B. F. Myasoedov // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46 – P. 2238-2248.

147. Borisova, N. E. Spectroscopic study of a water-soluble 2,2'-bipyridyl-based europium complex and its interaction with human serum albumin / N. E. Borisova, A. V. Kharcheva, V. A. Andronov, M. D. Reshetova, V. I. Yuzhakov, S. V. Patsaeva // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – P. 284–286.

148. Vodyanova, O. S. BODIPY dyes in bio environment: Spectral characteristics and possibilities for practical application / O. S. Vodyanova, B. A. Kochergin, S. D. Usoltsev, Yu. S. Marfin, E. V. Rumyantsev, E. L. Aleksakhina, I. K. Tomilova // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2018. – V. 350. – P. 44-51.

149. Newkome, G. Chemistry of heterocyclic compounds. An improved preparation of pyridyldiphenylphosphines / G. Newkome, D. Hager // *J. Org. Chem.* – 1978. – V. 43 – P. 947 – 949.

150. Vats, B. Steric effects in complexes of diphenyl(2-pyridyl)phosphine oxide with the uranyl ion. Synthetic, structural and theoretical studies / B. Vats, S. Kannan, K. Parvathi, D. Maity, M. Drew // *Polyhedron*. – 2015. – V. 89 – P. 116 – 121.
151. Elson, K. E. Polymer-supported triphenylphosphine ditriflate: a novel dehydrating reagent / K. E. Elson, I. D. Jenkins, W. A. Loughlin // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 2491–2493.
152. Javanshir, Z. Propyltriphenylphosphonium Chlorotrioxochromate(VI): A Mild and Efficient Oxidant for Oxidation of Organic Substrates / Z. Javanshir, S. Ghammamy, K. Mehrani, S. Maleki, F. Siavoshi // *Asian J. Chem.* – 2008. – V. 20. – P. 1791–1794.
153. Sander, W. Dimesityldioxirane / W. Sander, K. Schroeder, S. Muthusamy, A. Kirschfeld, W. Kappert, R. Boese, E. Kraka, C. Sosa, D. Cremer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 7265–7270.
154. Woniak, L. A. Oxidation in organophosphorus chemistry: Potassium peroxymonosulphate / L. A. Woniak, W. J. Stec // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. - P. 2637–2640.
155. Peng, W. Rapid and high yield oxidation of phosphine, phosphite and phosphinite compounds to phosphine oxides, phosphates and phosphinates using hypofluorous acid–acetonitrile complex / W. Peng, J. M. Shreeve // *J. Fluorine Chem.* – 2005. – V. 126. – P. 1054–1056.
156. Chen, Q. Mild and efficient oxidation of phosphorus(III) compounds with Selectfluor / Q. Chen, J. Zeng, X. Yan, Y. Huang, Z. Du, K. Zhang, C. Wen // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – V. 57. – P. 3379–3381.
157. Somasundaram, N. Photocatalyzed Oxidation of Triphenyl Derivatives of P, As, Sb & Bi and Reduction of Their Oxides / N. Somasundaram, C. Srinivasan // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 2895–2896.
158. Yasui, S. Reaction of Triarylphosphine Radical Cations Generated from Photoinduced Electron Transfer in the Presence of Oxygen / S. Yasui, S. Tojo, T. Majima // *J. Org. Chem.* - 2005. - V. 70. – P. 1276–1280.
159. Ohkubo, K. Photocatalytic Electron-Transfer Oxidation of Triphenylphosphine and Benzylamine with Molecular Oxygen via Formation of Radical Cations and Superoxide Ion / K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – V. 79. – P. 1489–1500.

160. Spiegel, G. U. Synthese und Reaktionen von 2-Pyridylphosphan, 2-C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>-PH<sub>2</sub> / G. U. Spiegel, O. Stelzer // Chem. Ber. – 1990. – V. 123. – P. 989 – 993.
161. Tsvetkov, E. N. A Simple Synthesis and Some Synthetic Applications of Substituted Phosphide and Phosphinite Anions / E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik // Synthesis. – 1986. – V. 1986(3). – P. 198-208.
162. Enikeeva<sup>5</sup>, K. R. Pyridyl-containing phosphine oxides and their chelate copper(II) complexes / K. R. Enikeeva, Aliia V. Shamsieva, Airat I. Kasimov, Igor A. Litvinov, Anna P. Lyubina, Alexandra D. Voloshina, Elvira I. Musina, Andrey A. Karasik // Inorganica Chimica Acta. – 2023. – V. 545. - P. 121286.
163. Bruck, A. Investigation of the Dynamic Solution Behavior of Chloro(diene)rhodium(I) Phosphine Complexes with a Pendant Unsaturated Heterocycle at Phosphorus (2-pyridyl, 2-imidazolyl; diene = COD, NBD) / A. Bruck, K. Ruhland // Organometallics. - 2009. - V. 28. – P. 6383–6401.
164. Musina, E. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes / E. Musina, A. Shamsieva, I. Strel'nik, T. Gerasimova, D. Krivolapov, I. Kolesnikov, E. Grachova, S. Tunik, C. Bannwarth, S. Grimme, S. Katsyuba, A. Karasik, O. Sinyashin // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 2250 – 2260.
165. Henri-Jean, C. Synthesis of Diphenyldialkylphosphonium Salts / H-J. Cristau, Y. Ribeill // Communications. – 1988. – V. 11. – P. 911 – 912.
166. Huang, X. Expanding Pd-Catalyzed C–N Bond-Forming Processes: The First Amidation of Aryl Sulfonates, Aqueous Amination, and Complementarity with Cu-Catalyzed Reactions / X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, St. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 6653–6655.
167. Li, Y. General and Selective Copper-Catalyzed Reduction of Tertiary and Secondary Phosphine Oxides: Convenient Synthesis of Phosphines / Y. Li, S. Das, S. Zhou, K. Junge, M. Beller // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 9727–9732.
168. Musina, E. I. New Functional Cyclic Aminomethylphosphine Ligands for the Construction of Catalysts for Electrochemical Hydrogen Transformations / E. I. Musina, V. V. Khrizanforova, I. D. Strel'nik, M. I. Valitov, Y. S. Spiridonova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, M. K. Kadirov, P.

---

<sup>5</sup> Фамилия Тригулова (Trigulova) была изменена на «Еникеева» (Enikeeva) 22.07.2022 года

Lonnecke, E. Hey-Hawkins, Y. H. Budnikova, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 3169 – 3182.

169. Shamsieva, A. V. Synthesis of 1-Pyridylphospholane-1-Oxides and their Ni(II) Complexes / A. V. Shamsieva, E. I. Musina, K. R. Trigulova, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elem.* – 2016. - V.191. - P. 1630-1631.

170. ИК спектры основных классов органических соединений. Тарасевич Б.Н., Москва 2012, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии

171. Trigulova, K. R. Copper(II) and manganese(II) complexes based on a new N,O-chelating ligand bearing the 1,3,5-diazaphosphorinane moiety / K. R. Trigulova, A. V. Shamsieva, A. I. Kasimov, I. A. Litvinov, S. K. Amerhanova, A. D. Voloshina, E. I. Musina, A. A. Karasik // *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* - 2022. - V. 71. – P. 1420-1421.

172. Arbuzov, B. A. Conformational equilibrium of N,N-disubstituted 5-phenyl-1,3,5-diazaphosphorinanes and their derivatives / B. A. Arbuzov, O. A. Erastov, G. N. Nikonov, T. A. Zyablikova, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1981. – P. 1237–1242.

173. Основы химии гетероциклических соединений, Джоуль Дж., Смит Г., 1975. 384 с. Издательство «Мир» Москва

174. Cai, X.-W. Lead-free/rare earth-free Green-light-emitting crystal based on organic-inorganic hybrid  $[(C_{10}H_{16}N)_2][MnBr_4]$  with high emissive quantum yields and large crystal size / X.-W. Cai, Y.-Y. Zhao, H. Li, C.-P. Huang, Z. Zhou // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1161. – P. 262–266.

175. Guo, Q. Red-light emission and dielectric reversible duple opto-electronic switches in a hybrid multifunctional material: (2-methylimidazolium) $MnCl_3(H_2O)$  / Q. Guo, W.-Y. Zhang, C. Chen, Q. Ye, D.-W. Fu // *J. Mater. Chem. C.* - 2017. – V. 5. – P. 5458–5464.

176. Bai, X. Pyridine-Modulated Mn Ion Emission Properties of  $C_{10}H_{12}N_2MnBr_4$  and  $C_5H_6NMnBr_3$  Single Crystals / X. Bai, H. Zhong, B. Chen, C. Chen, J. Han, R. Zeng, B. Zou // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122. – P. 3130–3137.

177. Chen, J. Color Tunable and Near White-light Emission of Two Solvent-induced 2D Lead(II) Coordination Networks Based on Rigid Ligand 1-Tetrazole-4-imidazole-benzene / J. Chen, Q. Zhang,

F.-K. Zheng, Z.-F. Liu, S.-H. Wang, A.-Q. Wu, G.-C. Guo // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 3289–3294.

178. Tang, Y.-Y. Brilliant triboluminescence in a potential organic–inorganic hybrid ferroelectric:  $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{MnBr}_2$  / Y.-Y. Tang, Z.-X. Wang, P.-F. Li, Y.-M. You, A. Stroppa, R.-G. Xiong // Inorg. Chem. Front. – 2017. – V. 4. – P. 154–159.

179. Lee, H. Anomalous hole injection deterioration of organic light-emitting diodes with a manganese phthalocyanine layer / H. Lee, J. Lee, Y. Yi, S. W. Cho, J. W. Kim // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 117. – P. 035503.

180. Xu, L.-J. Green-Light-Emitting Diodes based on Tetrabromide Manganese(II) Complex through Solution Process / L.-J. Xu, C.-Z. Sun, H. Xiao, Y. Wu, Z.-N. Chen // Adv. Mater. – 2017. – V. 29. – P. 1605739.

181. Addison, A. W. Synthesis, structure and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen and sulfur donor ligands; crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Rydijk, J. van Rijn, G. K. Vershuor // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1984. – V. 7. – P. 1349-1356.

182. Ma, Y.-S. Layered metal phosphonates containing pyridyl groups: Syntheses and characterization of  $\text{Mn}_2(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NPO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$  and  $\text{Zn}(6\text{-Me-2-C}_5\text{H}_4\text{NPO}_3)$  / Y.-S. Ma, Y.-F. Yang, S. Gao, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 3017–3023.

183. Konar, S. Synthesis and Characterization of Four Metal–Organophosphonates with One-, Two-, and Three-Dimensional Structures / S. Konar, J. Zon, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, A. Clearfield // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – P. 5229–5236.

184. Shamsieva, A. V. Synthesis and coordination properties of phospholanopyridinium hydrochlorides / A. V. Shamsieva, K. R. Trigulova, R. R. Fayzullin, E.I. Musina, A. A. Karasik // Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elem. – 2019. – P. 1-4.

185. Aromi, G. Synthesis of 3d metallic single-molecule magnets / G. Aromi, E. K. Brechin // Struct. Bond. - 2006. – V. 122. – P. 1-67.

186. Kostakis, G. E. Structural motifs and topological representation of Mn coordination clusters / G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell // Chem. Soc. Rev. - 2010. – V. 39. – P. 2238-2271.

187. McInnes, E. J. L. Studies of chromium cages and wheels / E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny // *Coord. Chem. Rev.* - 2005. – V. 249. – P. 2577-2590.
188. de Boer, J. W. Carboxylate-bridged dinuclear manganese systems – From catalases to oxidation catalysis / J. W. de Boer, W. R. Browne, B. L. Feringa, R. Hage // *Compt. Rend. Chim.* - 2007. – V. 10. – P. 341-354.
189. Di Costanzo, L. Crystal Structure of Human Arginase I Complexed with Thiosemicarbazide Reveals an Unusual Thiocarbonyl  $\alpha$ -Sulfide Ligand in the Binuclear Manganese Cluster / L. Di Costanzo, M. E. Pique, D. W. Christianson // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. – V. 129. – P. 6388-6389.
190. Synthesis and Characterisation of Novel (Guanidine)manganese Complexes and Their Application in the Epoxidation of 1-Octene / R. Wortmann, U. Florke, B. Sarkar, V. Umamaheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel // *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2011. – P. 121-130.
191. Yang, J. Hydrogen oxidation catalysis by a nickel diphosphine complex with pendant tert-butyl amines / J. Yang, S. Chen, W. Dougherty, W. Kassel, R. Bullock, D. DuBois, S. Raugei, R. Rousseau, M. Dupuis, M. DuBois // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 8618 – 8620.
192. Yang, J. Reduction of oxygen catalyzed by nickel diphosphine complexes with positioned pendant amines / J. Yang, R. Bullock, W. Dougherty, W. Kassel, B. Twamley, D. DuBois, M. DuBois // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 3001 – 3010.
193. Galan, B. Electrocatalytic oxidation of formate by  $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{NR}'_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  complexes / B. Galan, S. Smith, J. Linehan, A. Appel, J. Roberts, U. Kilgore, J. Yang, D.L. Dubois, J. Schoeffel, C. Seu, C. Kubiak, M. Helm // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 12767 – 12779.
194. Shamsieva, A. V. Synthesis of water-soluble bis-N,O-chelate nickel(II) complexes based on new ligands — P-pyridyl-containing phospholane oxides / A. V. Shamsieva, K. R. Trigulova, R. R. Fayzullin, V. V. Khrizanforova, Yu. H. Budnikova, E. I. Musina, A. A. Karasik // *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* – 2018. - V. 67. - P. 1206-1211.
195. Geary, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / W. J. Geary // *Coord. Chem. Rev.* – 1971. – V. 7. – P. 81-122.
196. Kato, Y. Asymmetric synthesis of a selective endothelin A receptor antagonist / Y. Kato, K. Niiyama, T. Nemoto, H. Jona, A. Akao, S. Okada, Zh. J. Song, M. Zhao, Y. Tsuchiya, K. Tomimoto, T. Mase // *Tetrahedron.* – 2002. – V. 58. – P. 3409-3415.

197. Hagbarth, K. W. The Molecular Structure of Trimethylphosphine Oxide / K. W. Hagbarth // *Acta Chem. Scand.* – 1965. – V. 19. – P. 879-882.
198. Trigulova, K. R. Copper(II) Complexes with N,O-Hybrid Ligands Based on Pyridyl-Containing Phospholane Oxides / K. R. Trigulova, A. V. Shamsieva, R. R. Fayzullin, P. Lonneck, E. Hey-Hawkins, A. D. Voloshina, E. I. Musina, and A. A. Karasik // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* - 2020. - V. 46. – P. 600–607.
199. Norén, B. Crystal Structure and Spectral Properties of Bis(6-amino-1,3-dimethyl-5-phenylazoniumuracil)tetrachlorocuprate(II) / B. Norén, Å. Oskarsson, Ch. Svensson, L. Soto, J. Ruiz, E. Colacio // *Acta chem. scand.* - 1989. - V. 43. - P. 368-372.
200. Bhattacharya, R. Synthesis, crystal structure and thermochromism of benzimidazolium tetrachlorocuprate:(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] / R. Bhattacharya, M. S. Ray, R. Dey, L. Righi, G. Bocelli, A. Ghosh // *Polyhedron.* - 2002. - V. 21. - P. 2561–2565.
201. Casellato, U. Crystal structure of bis(1-phenylimidazolium) tetrachlorocuprate(II), (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CuCl<sub>4</sub>) / U. Casellato, R. Ettore, R. Graziani // *Z. Kristallogr. NCS.* - 2003. - V. 218. - P. 343–344.
202. Schreuer, J. Crystal structure of bis(hydrogenbetaine) tetrachlorocuprate(II) monohydrate, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>COOH]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O / J. Schreuer, L. Wiehl, A. Wagner, P. Hofmann // *Z. Kristallogr. NCS.* - 2006. - V. 221. - P. 525–526.
203. Jian, F. F. Synthesis, Crystal Structure and Property Studies on a Tetrachlorocuprate Salt of an Organic Cation / F. F. Jian, Y. Q. Qin, J. Zhang, P. S. Zhao // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2008. - V. 29. - P. 1412–1414.
204. Shamsieva, A. V. Triple-bridged helical binuclear copper(I) complexes. Head-to-head and head-to-tail isomerism and the solid-state luminescence / A. V. Shamsieva, E. I. Musina, T. P. Gerasimova, I. D. Strel'nik, A. G. Strel'nik, I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, P. Lönnecke, S. A. Katsyuba, E. Hey-Hawkins, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // *Dalton Trans.* – 2020. – P. 1-13.
205. Zueva, E. M. Insight into the influence of terminal ligands on magnetic exchange coupling in a series of dimeric copper(II) acetate adducts / E. M. Zueva, M. M. Petrova, A. V. Shamsieva, K. R. Trigulova, E. I. Musina, R. R. Fayzullin, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, A. A. Karasik // *Int. J. Quantum Chem.* – 2019. – P. e26145

206. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
207. McCarthy, B. D. Electrochemical Reduction of Brønsted Acids by Glassy Carbon in Acetonitrile—Implications for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / B. D. McCarthy, D. J. Martin, E. S. Rountree, A. C. Ullman, J. L. Dempsey // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 8350-8361.
208. Khrizanforova, V. V. Unexpected ligand effect on the catalytic reaction rate acceleration for hydrogen production using biomimetic nickel electrocatalysts with 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes / V. V. Khrizanforova, E. I. Musina, M. N. Khrizanforov, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, Yu. S. Spiridonova, D. R. Islamov, O. N. Kataeva, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, Yu. H. Budnikova // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2015. – V. 789-790. – P. 14-21.
209. Fourmond, V. H<sub>2</sub> Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation / V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 10338–10347.
210. Xu, H. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications / H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2014 - Vol.43 - P.3259-3302.
211. Hung, L. S. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices / L. S. Hung, C. H. Chen // *Mater. Sci. Eng.* - 2002. – V. R39. – P. 143–222.
212. Swamy, K. M. K. New pyrrolopyridazine derivatives as blue organic luminophors / K. M. K. Swamy, M. S. Park, S. J. Han, S. K. Kim, J. H. Kim, Ch. Lee, H. Bang, Y. Kim, S.-J. Kima, J. Yoon // *Tetrahedron.* - 2005. – V. 61. – P. 10227–10234.
213. Grisorio, R. Influencing the spectral stability and the electroluminescence behavior of new blue-emitting bifluorene-based materials by the 7,7.- functionalization of the core / R. Grisorio, C. Piliego, P. Fini, P. Cosma, P. Mastrorilli, G. Gigli, G. P. Suranna, C. F. Nobile // *J. Phys. Chem. C.* - 2008. – V. 112(17). – P. 7005–7014.
214. Lanver, U. Luminescence spectra of Mn(II) in different symmetries / U. Lanver, G. Lehmann // *J. Lumin.* – 1978. – V. 17. – P. 225–235.
215. Drzewiecki, A. EPR spectroscopy of Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in borate glasses / A. Drzewiecki, B. Padlyak, V. Adamiv, Y. Burak, I. Teslyuk // *Nukleonika.* – 2013. – V. 58. – P. 379–385.



216. Platt, A. W. G. Lanthanide phosphine oxide complexes / A. W. G. Platt // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 340. – P. 62–78.
217. Hirai, Y. Organo-Lanthanide Luminophores Bridged by Phosphine Oxide Ligands / Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Hasegawa // *J. Lumin.* - 2016. – V. 170. – P. 801–807.
218. Bunzli, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes / J. C. G. Bunzli // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. -V. 293–294. – P. 19–47.
219. Hasegawa, Y. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes / Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi // *NPG Asia Mater.* – 2019. – V. 10. – P. 52–70.
220. Hirai, Y. Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituents / Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa // *Angew. Chem.* -2017. – V. 129. – P. 7277–7281.
221. Eliseeva, S. V. Highly luminescent and triboluminescent coordination polymers assembled from lanthanide  $\beta$ -diketonates and aromatic bidentate O-donor ligands / S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bunzli and N. P. Kuzmina // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 9300–9311.
222. Hirai, Y. Thermo-sensitive luminescent materials composed of Tb(III) and Eu(III) complexes / Y. Hirai, T. Nakanishi, K. Miyata, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Mater. Lett.* - 2014. - V. 130. – P. 91–93.
223. Miyata, K. Chameleon Luminophore for Sensing Temperatures: Control of Metal-to-Metal and Energy Back Transfer in Lanthanide Coordination Polymers / K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 6413–6416.
224. Kitagawa, Y. Long-Range LMCT Coupling in Eu(III) Coordination Polymers for an Effective Molecular Luminescent Thermometer / Y. Kitagawa, M. Kumagai, P. P. Ferreira da Rosa, K. Fushimi and Y. Hasegawa // *Chem. – Eur. J.* – 2021. – V. 27. – P. 264–269.
225. Hasegawa, Y. Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal–organic frameworks with organic photosensitizers / Y. Hasegawa, Y. Kitagawa // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – V. 7. – P. 7494–7511.

226. Yamamoto, M. Ligand-assisted back energy transfer in luminescent Tb(III) complexes for thermo-sensing properties / M. Yamamoto, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Chem. – Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 17719–17726.
227. Miyata, K. Solvent-dependent luminescence of eight-coordinated Eu(III) complexes with bidentate phosphine oxide / K. Miyata, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2012. – V. 235. – P. 35–39.
228. Kitagawa, Y. Solvent-dependent dual-luminescence properties of a europium complex with helical  $\pi$ -conjugated ligands / Y. Kitagawa, R. Ohno, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2017. – V. 16. – P. 683–689.
229. Charbonniere, L. J. Luminescent Lanthanide Complexes of a Bis-bipyridine-phosphine-oxide Ligand as Tools for Anion Detection / L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme, G. Wipff // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 7779–7788.
230. Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging / J.-C. G. Bünzli // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 2729–2755.
231. Bünzli, J. C. G. New Opportunities for Lanthanide Luminescence / J. C. G. Bünzli, S. Comby, A. S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver // *J. Rare Earths.* – 2007. – V. 25. – P. 257–274.
232. Bünzli, J.-C. G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C. G. Bünzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – P. 1048–1077.
233. Uh, H. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations / H. Uh, S. Petoud // *Comptes Rendus Chim.* – 2010. – V. 13. – P. 668–680.
234. da Silva, F. R. G. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands / F. R. G. da Silva, J. F. S. Menezes, G. B. Rocha, S. Alves, H. F. Brito, R. L. Longo, O. L. Malta // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 303–304. – P. 364–370.
235. Kai, J. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>- $\beta$ -diketonate complex doped into poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) in film form / J. Kai, F. D. Parra, H. F. Brito // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 4549–4554.
236. Biju, S. Molecular Ladders of Lanthanide-3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) Ether Oxide Complexes: The Role of the Ancillary Ligand in the

Sensitization of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  Luminescence / S. Biju, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, K. V. Vasudevan // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9. – P. 3562–3569.

237. W. T. Carnall, H. Crosswhite. Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ , Argonne. National Laboratory Report. USA, 1977.

238. Freidline, C. E. Studies on the Hydrolysis and Structure of the Aquodimethyllead(IV) Ion by Electromotive Force Measurements and by Raman and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / C. E. Freidline, R. S. Tobias // *Inorg. Chem.* - 1966. – V. 5. – P. 354-361.

239. Iiyama, T. Deglyco-peplomycin metal complexes on DNA fibers: a role of the sugar moiety for the stability and the orientation of the complexes / T. Iiyama, M. Chikira, T. Oyoshi, H. Sugiyama // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 8. – P. 135-140.

240. Ferrada, E. Stoichiometry and conditional stability constants of Cu(II) or Zn(II) clioquinol complexes; implications for Alzheimer's and Huntington's disease therapy / E. Ferrada, V. Arancibia, B. Loeb, E. Norambuena, C. Olea-Azar, J. P. Huidobro-Toro // *Neurotoxicol.* – 2007. – V. 28. – P. 445-449.

241. Emami, S. Kojic acid and its manganese and zinc complexes as potential radioprotective agents / S. Emami, S. J. Hosseinimehr, S. M. Taghdisi, S. Akhlaghpour // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. – V. 17. – P. 45-48.

242. Huang, Q. Zinc(II) and copper(II) complexes of  $\beta$ -substituted hydroxylporphyrins as tumor photosensitizers / Q. Huang, Z. Pan, P. Wang, Z. Chen, X. Zhang, H. Xu // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – V. 16. – P. 3030-3033.

243. Lemoine, P. Synthesis, crystal structures, and anti-convulsant activities of ternary  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{3,5-diiisopropylsalicylate})_2]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{salicylate})_2]$  and  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{aspirinate})_2]$  complexes / P. Lemoine, B. Viossat, N. H. Dung, A. Tomas, G. Morgant, F. T. Greenaway, J. R. J. Sorenson // *J. Inorg. Biochem.* – 2004. – V. 98. – P. 1734-1749.

244. Singh, K. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of 4-(4-cyanobenzylideneamino)-3-mercapto-5-oxo-1,2,4-triazine: synthesis, characterization and biological studies / K. Singh, S. Raparia, P. Surain // *Med. Chem. Res.* - 2015. – V. 24. – P. 2336-2346.

245. Tarushi, A. Structural features of mono- and tri-nuclear Zn(II) complexes with a non-steroidal anti-inflammatory drug as ligand / A. Tarushi, X. Totta, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, G. Psomas, D. P. Kessissoglou // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. – P. 7082-7091.
246. Mendiguchia, B. S. Non-classical anticancer agents: on the way to water soluble zinc(ii) heteroleptic complexes / B. S. Mendiguchia, D. Pucci, T. F. Mastropietro, M. Ghedini, A. Crispini // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. - P. 6768-6774.
247. Jiang, Q. DNA binding property, nuclease activity and cytotoxicity of Zn(II) complexes of terpyridine derivatives / Q. Jiang, J. Zhu, Y. Zhang, N. Xiao, Z. Guo // BioMetals. – 2009. – V. 22. – P. 297-305.
248. Kaushik, N. K. Synthesis, characterization, and antibacterial and anticancer screening of  $\{M^{2+}-Co^{3+}-M^{2+}\}$  and  $\{Co^{3+}-M^{2+}\}$  (M is Zn, Cd, Hg) heterometallic complexes / N. K. Kaushik, A. Mishra, A. Ali, J. S. Adhikari, A. K. Verma, R. Gupta // J. Biol. Inorg. Chem. -2012. – V. 17. – P. 1217-1230.
249. Sharma, G. Synthesis of Eu(III) complexes with 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline: Structural, optical, thermal and morphological studies / G.Sharma, A. K.Narula // Sens. Actuators B Chem. – 2015. - V. 215. – P. 584-591.
250. Parreira, R. L. T. Electronic properties and metal-ligand bonding situation in Eu(III) complexes containing tris(pyrazolyl)borate and phenanthroline ligands / R. L. T. Parreira, E. J. Nassar, E. H. da Silva, L. A. Rocha, P. A. de S. Bergamo, C. M.A. Ferreira, T. Kar, D. E.P. Fonseca, D. F. Coimbra, G. F. Caramori // J. of Lum. – 2017. – V. 182. – P. 137-145.
251. Zhang, T. In vivo selective cancer-tracking gadolinium eradicator as new-generation photodynamic therapy agent / T. Zhang, R. Lan, C.-F. Chan, G.-L. Law, W.-K. Wong, K.-L. Wong // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2014. – P. E5492-E5497.
252. Li, H. Real-time in situ monitoring via europium emission of the photo-release of antitumor cisplatin from a Eu–Pt complex / H. Li, R. Lan, C.-F. Chan, L. Jiang, L. Dai, D. W. J. Kwong, M. H.-W. Lam, K.-L. Wong // Chem. Comm. – 2015. – V. 51. – P. 14022-14025.
253. Li, H. A Smart Europium–Ruthenium Complex as Anticancer Prodrug: Controllable Drug Release and Real-Time Monitoring under Different Light Excitations / H. Li, C. Xie, R. Lan, S. Zha, C.-F. Chan, W.-Y. Wong, K.-L. Ho, B. D. Chan, Y. Luo, J.-X. Zhang, G.-L. Law, W. C. S. Tai, J.-C. G. Bünzli, K.-L. Wong // J. Med. Chem. – 2017. - V. 60. – P. 8923-8932.

254. Li, H. A luminescent lanthanide approach towards direct visualization of primary cilia in living cells / H. Li, R. Lan, C.-F. Chan, G. Bao, C. Xie, P.-H. Chu, W.C. S. Tai, S. Zha, J.-X. Zhang, K.-L. Wong // *Chem. Comm.* - 2017. – V. 53. – P. 7084-7087.
255. Liang, Z. A smart “off–on” gate for the in situ detection of hydrogen sulphide with Cu(II)-assisted europium emission / Z. Liang, T.-H. Tsoi, C.-F. Chan, L.Dai, Y. Wu, G. Du, L. Zhu, C.-S. Lee, W.-T. Wong, G.-L. Law, K.-L. Wong // *Chem. Sci.* - 2016. – V. 7. – P. 2151-2156.
256. Voloshina, A. Synthesis and Antimicrobial and Toxic Properties of Novel 1,3-Bis(alkyl)-6-Methyluracil Derivatives Containing 1,2,3- and 1,2,4-Triazolium Fragments / A. Voloshina, V. Semenov, A. Strobykina, N. Kulik, E. Krylova, V. Zobov, V. Reznik // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* – 2017. – V. 43. – P. 170 – 176.
257. Semenov, V. Macrocyclic and acyclic 1, 3-bis[5-(trialkylammonio)pentyl]-5(6)-substituted uracil dibromides: synthesis, antimicrobial properties, and the structure-activity relationship / V. Semenov, A. Voloshina, N. Kulik, A. Strobykina, R. Giniyatullin, L. Saifina, A. Nikolaev, E. Krylova, V. Zobov, V. Reznik // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2015. – V. 64. – N. 12. – P. 2885 – 2896.

## Приложение А

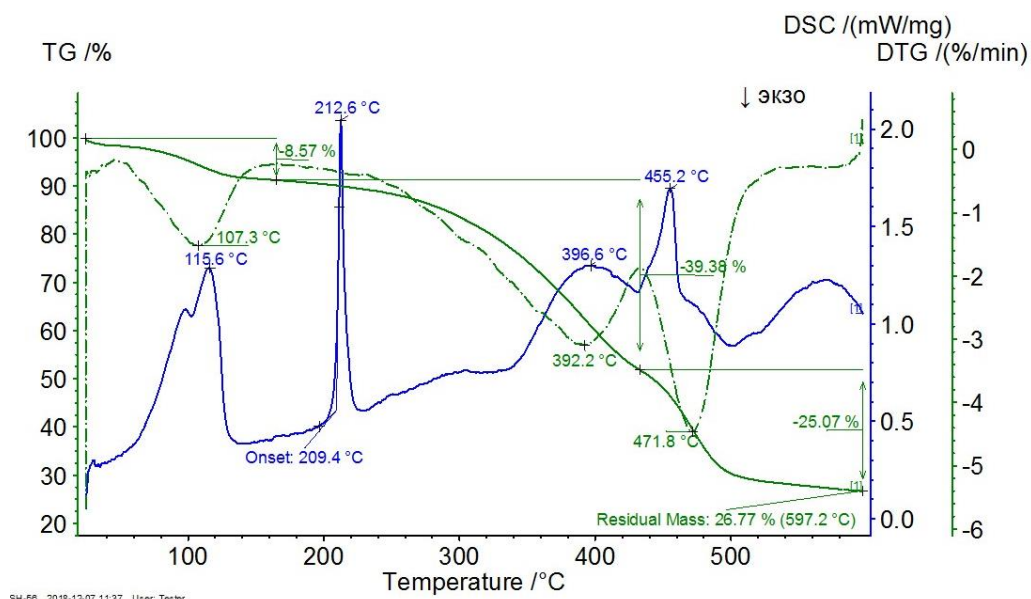


Рисунок 1. Термограмма порошка комплекса 20.

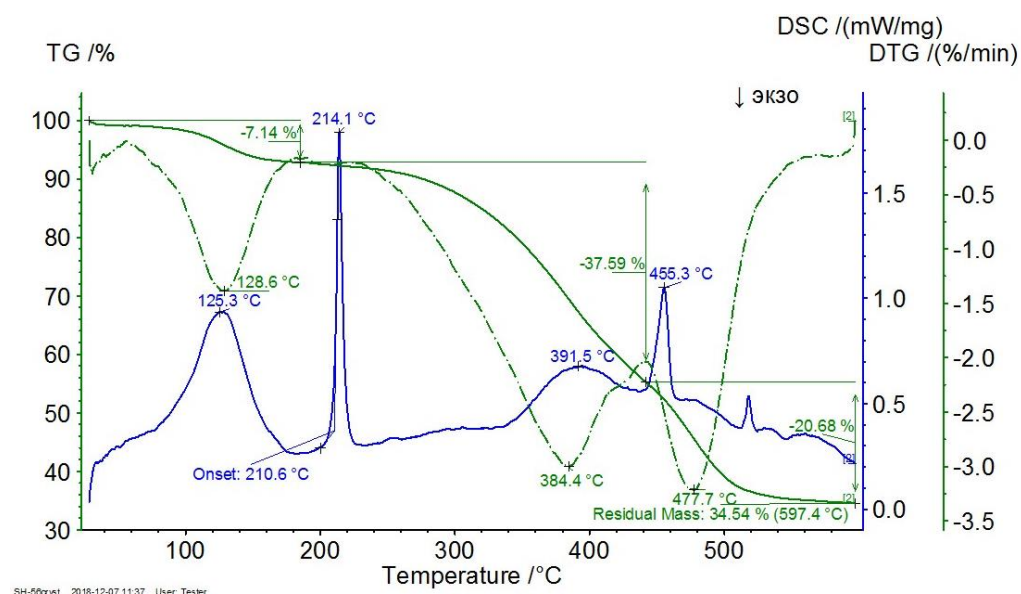


Рисунок 2. Термограмма кристаллов комплекса 20, выращенных из раствора комплекса 20 в ацетонитриле.