

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Морозков Глеб Вячеславович

**Рециклизуемые фотокатализаторы  
на основе комплексов рутения(II)  
с фосфонатзамещенными 1,10-фенантролинами**

1.4.3. Органическая химия

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Научные руководители:**

доктор химических наук

Аверин А.Д.

кандидат химических наук

Абель А.С.

## Оглавление

<b>1. Введение</b> .....	3
<b>2. Обзор литературы</b> .....	9
2.1. Фотокатализаторы и их особенности.....	9
2.2. Полипиридиновые комплексы рутения(II) в фотокатализе.....	16
2.3. Подходы к рециклизации фотокатализаторов.....	29
2.4. Твердофазные рециклизуемые фотокатализаторы.....	30
2.5. Гомогенные рециклизуемые фотокатализаторы.....	56
2.6. Заключение по обзору литературы.....	62
<b>3. Обсуждение результатов</b> .....	64
3.1. Синтез исходных соединений.....	66
3.2. Синтез фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	68
3.3. Синтез фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	76
3.4. Синтез рутениевых комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	81
3.5. Структура рутениевых комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	91
3.6. Физико-химические свойства Ru(II)-комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	98
3.7. Сравнение каталитической активности рутениевых комплексов.....	105
3.8. Рециклизация растворимых комплексов рутения.....	111
3.9. Синтез и свойства гибридных материалов.....	122
3.10. Каталитическая активность гибридных материалов.....	129
3.11. Сравнение гомогенных и гетерогенных фотокатализаторов.....	142
<b>4. Экспериментальная часть</b> .....	145
4.1. Материалы и оборудование.....	145
4.2. Синтез галогензамещённых 1,10-фенантролинов.....	146
4.3. Синтез фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	149
4.4. Синтез фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.....	154
4.5. Синтез комплексов Ru(II).....	158
4.6. Гидролиз диэтилфосфонатных групп в рутениевых комплексах.....	165
4.7. Синтез гибридных материалов.....	169
4.8. Изучение спектральных свойств.....	171
4.9. Изучение каталитических свойств комплексов Ru(II).....	172
<b>5. Заключение</b> .....	181
<b>6. Список сокращений</b> .....	184
<b>7. Список литературы</b> .....	187
<b>8. Приложения</b> .....	200

## 1. Введение

**Актуальность работы.** Фотокатализ под действием видимого света в последние десять лет активно внедряется в практику органического синтеза. Данная методология позволила осуществлять разнообразные химические превращения с участием радикальных интермедиатов в мягких условиях с высокой хемо- и региоселективностью, фактически вдохнув новую жизнь в эту область. Ключевым элементом данного подхода является использование фотокатализаторов – сенсбилизаторов, поглощающих видимый свет и, после перехода в возбужденное состояние, обеспечивающих протекание реакции. К ключевым характеристикам фотокатализатора относятся способность поглощать видимый свет (400–700 нм), значения окислительно-восстановительных потенциалов в основном и возбужденном состояниях, а также время жизни возбужденного состояния. В качестве фотокатализаторов могут выступать комплексы переходных металлов, порфирины и различные органические красители. Среди фотокатализаторов выделяются полипиридиновые комплексы Ru(II) и Ir(III), которые обладают благоприятным сочетанием указанных выше физико-химических свойств и высокой фотостабильностью, что определяет их применение в качестве катализаторов для широкого ряда реакций. Однако, высокая стоимость данных комплексов ограничивает возможность их использования. Актуальным решением этой проблемы является обеспечение возможности простого отделения катализаторов данного типа от реакционной смеси и их последующего использования (рециклизации). Данная работа посвящена созданию и исследованию новых рециклизуемых фотокатализаторов на основе комплексов Ru(II).

**Степень исследованности темы.** Простое отделение фотокатализатора от реакционной смеси основано на разделении фаз. Для создания рециклизуемых фотокатализаторов известно два подхода. Первый предполагает связывание фотокатализатора с нерастворимым веществом (т.н. подложкой) в результате чего получается гетерогенный (твердофазный) фотокатализатор. Такие твердофазные катализаторы гетерогенизируют реакционную смесь и ограничивают доступность фотокатализатора для света и других реагентов. Кроме того, в таких фотокатализаторах подложка может различными способами принимать активное участие в реакции, чем оказывать как позитивное, так и негативное влияние на ход реакции в зависимости от ее природы. Данный подход наиболее широко представлен в литературе, в качестве подложек используются МОКП, полимеры, оксиды металлов, силикагели и т.п. Имобилизация может быть осуществлена как за счет ковалентных, так и нековалентных взаимодействий. Однако, актуальным остается расширение ассортимента гетерогенных фотокатализаторов, с целью выявления наиболее подходящих для той или иной реакции. Второй значительно менее изученный подход к рециклизации фотокатализаторов основан на

селективной экстракции растворимого фотокатализатора из реакционной смеси в другой растворитель. Это обычно достигается за счет модификации катализатора липофильными заместителями, что позволяет селективно экстрагировать его в неполярный растворитель (алканы). Растворимые рециклизуемые фотокатализаторы в ходе реакции остаются доступными для света и других реагентов. Однако, известные примеры таких фотокатализаторов имеют ограничения по спектру доступных растворителей, которые не всегда сочетаются с растворимостью продуктов и реагентов и другими требованиями катализируемой реакции. Возможность отделения фотокатализатора в более полярную (водную) фазу в литературе практически не освещена. Фосфонатная группа является удобной якорной группой для иммобилизации молекул на неорганические оксидные подложки, кроме того, ее введение в молекулу способствует повышению ее растворимости в воде. Ранее в рамках совместных русско-французских исследований было показано, что фосфонатзамещенные 1,10-фенантролины являются удобной платформой для иммобилизации металлокомплексов на поверхность мезопористого диоксида титана, что позволяет создавать эффективные рециклизуемые катализаторы. Однако для создания фотокатализаторов на основе комплексов Ru(II) для органических реакций данный подход ранее не изучался.

**Цель исследования:** синтез фосфонатсодержащих производных 1,10-фенантролина и их комплексов с рутением(II) и исследование возможности создания растворимых и твердофазных рециклизуемых фотокатализаторов на их основе.

**Задачи исследования:**

1. получение новых и ранее известных функционализированных лигандов на основе 1,10-фенантролина с различным положением и числом заместителей в гетероциклическом кольце, в которых фосфонатная группа связана с лигандом напрямую или через фениленовый линкер;
2. синтез фосфонатзамещенных комплексов рутения(II) с 1,10-фенантролином и исследование их спектральных, фотофизических и электрохимических свойств;
3. разработка подходов к синтезу водорастворимых фосфонатзамещенных фенантролиновых комплексов рутения(II) и исследование возможности их применения в качестве рециклизуемых фотокатализаторов;
4. получение фотоактивных гибридных материалов путем иммобилизации фосфонатзамещенных комплексов рутения(II) на поверхность мезопористого диоксида титана и изучение их в качестве гетерогенных рециклизуемых твердофазных фотокатализаторов.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются фосфонатсодержащие производные 1,10-фенантролина и их комплексы с рутением(II). Предметом исследования являются подходы к синтезу различных фосфонатзамещенных фенантролиновых лигандов, их комплексов с рутением(II) и гибридных материалов на их

основе, влияние строения комплексов на их физико-химические свойства и каталитическую активность в реакциях при облучении видимым светом.

**Научная новизна.** В рамках работы впервые получен ряд новых фосфонатсодержащих лигандов фенантролинового ряда, найдены оптимальные пути и условия их синтеза. Впервые исследовано фосфонилирование бромзамещенных 1,10-фенантролинов под действием видимого света без использования переходных металлов, изучены закономерности, возможности и ограничения данного метода. Синтезирована серия неописанных ранее комплексов рутения(II) с фосфонатсодержащими лигандами на основе 1,10-фенантролина, на примере данной серии впервые систематически изучено влияние положения фосфонатных заместителей, их числа и способа связывания (напрямую или через фениленовый линкер) на спектральные, электрохимические и фотокаталитические свойства комплекса. В результате исследования гидролиза данных комплексов разработан эффективный подход к синтезу и выделению водорастворимых комплексов рутения(II) с фенантролин-дифосфоновыми кислотами и их моноэтиловыми эфирами без использования дополнительных реагентов. Полученные водорастворимые комплексы являются первым примером гомогенных фотокатализаторов для модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, которые могут быть рециклизованы путем экстракции в водную фазу. На основе полученных фосфонатзамещенных комплексов синтезированы и охарактеризованы неописанные ранее гибридные материалы на основе мезопористого диоксида титана, а также продемонстрирована возможность их использования в качестве рециклизуемых фотокатализаторов.

**Практическая и теоретическая значимость.** Отработаны методики синтеза фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов с использованием палладий-катализируемого фосфонилирования (реакция Хирао). Предложен подход к синтезу ряда фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов, в том числе не доступных с помощью Pd-катализа, с использованием фоторедокс-катализа под действием видимого света без использования переходных металлов, описаны возможности и ограничения данного метода. С использованием реакции Сузуки-Мияуры получены неописанные ранее лиганды фенантролинового ряда, в которых фосфонатная группа связана с гетероциклическим ядром через *n*-фениленовый линкер, найдены оптимальные условия для синтеза каждого из лигандов. Разработаны условия синтеза и выделения комплексов рутения(II) с фосфонатсодержащими лигандами на основе 1,10-фенантролина. В результате систематического исследования спектральных, фотофизических и каталитических свойств синтезированных комплексов выявлены комплексы, проявляющие наибольшую каталитическую активность в реакциях аэробного окисления. Разработана методика получения неописанных ранее водорастворимых комплексов рутения(II) с фенантролин-дифосфоновыми кислотами и их моноэтиловыми эфирами с высокими выходами

и без использования дополнительных реагентов. Показано, что полученные водорастворимые фосфонатзамещенные комплексы Ru(II) могут применяться в качестве гомогенных фотокатализаторов для окислительной модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (нитрометилирование, фосфонилирование), данные катализаторы могут быть отделены экстракцией в водную фазу и использованы до семи раз. Отработана методика получения фотоактивных гибридных материалов путем иммобилизации полученных фосфонатзамещенных комплексов Ru(II) на поверхность мезопористого диоксида титана. Полученные материалы могут выступать в качестве гетерогенных фотокатализаторов модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, которые могут быть легко регенерированы путем центрифугирования и использованы также до 7 раз.

**Методология исследования.** Фосфонатзамещенные лиганды на основе 1,10-фенантролина получены с использованием реакций кросс-сочетания (реакции Сузуки-Мияуры и Хирао). Также для ряда соединений проверен альтернативный подход с использованием фоторедокс-катализируемого фосфонилирования. Комплексы получены из соответствующих лигандов и Ru-содержащих предшественников. Строение и чистота лигандов и комплексов подтверждены с использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , в том числе 2D-спектроскопии (для четырех комплексов), а для трех комплексов – методом PCA. Состав полученных лигандов и комплексов подтвержден методом масс-спектрометрии. Гибридные материалы получали путем иммобилизации синтезированных комплексов на мезопористый диоксид титана. Состав гибридных материалов и представительной серии комплексов подтвержден с использованием элементного анализа. Состав и строение гибридных материалов также подтверждены методами электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии  $^{31}\text{P}$ , спектроскопией диффузионного отражения и твердофазной люминесценции. Результаты фотокаталитических экспериментов получены с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей с использованием внутреннего стандарта.

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

- Фенантролиновые лиганды, в которых фосфонатная группа связана с гетероциклическим ядром через *n*-фениленовый линкер, могут быть получены из 5-бром- и 3-бром-1,10-фенантролинов с использованием реакции Сузуки-Мияура в присутствии каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в диоксане, в то время как 4-хлор- и 4,7-дихлор-1,10-фенантролины требуют использования каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/PCu<sub>3</sub> в смеси диоксан-вода.
- Замещенные 1,10-фенантролины, содержащие одну диэтилфосфонатную группу, могут быть получены из соответствующих бромпроизводных путем фоторедокс-катализируемого фосфонилирования триэтилфосфитом под действием видимого света в присутствии красителей Эозин Ж и Родамин 6G.

- Диэтилфосфонатные группы в положениях 3,8 и 4,7 фенантролинового лиганда в соответствующих комплексах рутения(II) обладают повышенной склонностью к гидролизу, что позволяет селективно получать соответствующие водорастворимые моноэтилфосфоновые эфиры или фосфоновые кислоты без использования дополнительных реагентов.
- Положение фосфонатных групп в фенантролиновом лиганде **L**, их число и способ связывания с гетероциклическим кольцом оказывает значительное влияние на спектральные, электрохимические и каталитические свойства соответствующего Ru(II)-комплекса состава  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ , наибольшую фотокаталитическую активность проявляют комплексы с заместителями в положениях 4 и 7.
- Комплекс **Ru(4,7-PHEt)** может выступать в качестве фотокатализатора в реакциях окислительного нитрометилирования и фосфонилирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, катализатор можно регенерировать путем селективной экстракции в водную фазу и использовать повторно до 7 раз.
- Осуществлена иммобилизация фосфонатзамещенных Ru(II)-комплексов на мезопористый диоксид титана с использованием фосфонатных якорных групп, в результате чего получены гибридные материалы состава  $[\text{Ru}]\text{@TiO}_2$ , которые могут выступать в качестве рециклизуемых фотокатализаторов нитрометилирования, фосфонилирования и цианирования *N*-арил-1,10-тетрагидроизохинолинов.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается совокупностью физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, электронная микроскопия (в случае гибридных материалов), спектрофлуориметрия, потенциометрия (в случае комплексов) и спектрофотометрия. Синтетические методики поддаются масштабированию и воспроизводятся, полученные результаты согласуются между собой и не вступают в противоречие друг с другом.

**Публикации.** По материалам исследования опубликовано 3 статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на 11 российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, 2019); Пятая международная научная конференция «Advanced Synthesis and Complexing» (Москва, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения» (WSOC-2020, Красновидово, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов

2021» (Москва, 2021); Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021); Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения» (WSOC-2022, Сочи, 2022); II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2022); 6th International Workshop on Nano and Biophotonics (Evian, Франция, 2022); VI Всероссийская конференция по органической химии (Москва, 2024); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, 2024). Тезисы докладов опубликованы в сборниках и доступны на интернет-сайтах соответствующих конференций.

**Личный вклад автора.** Диссертантом осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, а также выполнен основной объем экспериментальной работы по синтезу исследованных в работе соединений и материалов, а также изучению спектральных и каталитических свойств. Исследование фотокаталитического окисления сульфидов выполнено А.Г. Лемён (ENS de Lyon, Лион, Франция), электрохимические измерения выполнены К. Буше (ENS de Lyon, Лион, Франция). Спектральные исследования осуществлялись совместно с М.А. Филатовым (TU Dublin, Дублин, Ирландия). РСА проводили С.Е. Нефёдов (ИОНХ РАН) и К.А. Лысенко (МГУ). Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, подготовке материалов для публикации в научных журналах и представления на конференциях, включая написание, редактирование текстов рукописей и тезисов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 150 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 150 наименований.

**Благодарности.** Работа частично выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№18-33-00279) и РФФИ (№20-73-00103), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024). Автор выражает благодарность А.Г. Лемён за плодотворное сотрудничество, всестороннюю помощь и совместное обсуждение результатов, а также А.Ю. Митрофанову за ценные советы и помощь. Автор благодарит посольство Франции в Москве за предоставленную стипендию «Остроградский» для выполнения совместного исследования. Автор также благодарит С.Е. Нефедова и К.А. Лысенко за выполнение РСА, а также В.А. Рознятовского за помощь в выполнении детальных ЯМР-исследований комплексов.

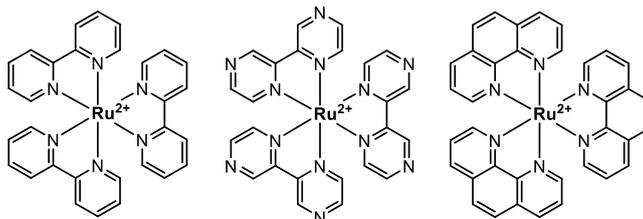
## 2. Обзор литературы

Данная работа посвящена синтезу и изучению новых фосфонатзамещенных комплексов Ru(II) и исследованию их применения в качестве рециклизуемых фотокатализаторов. В связи с этим, в обзоре литературы рассмотрены различные фотокатализаторы и реакции с их участием, при этом особое внимание уделено комплексам рутения(II). Также в обзоре систематизированы подходы к получению рециклизуемых фотокатализаторов и их применение в различных реакциях.

### 2.1. Фотокатализаторы и их особенности

Фотокатализаторы можно разделить на две большие группы – комплексы переходных металлов (Ru, Ir, Cu, Co и др.) и органические красители. Примеры фотокатализаторов различных типов, используемых в органическом синтезе, приведены на рисунке 1. Из органических фотокатализаторов самыми изученными являются ксантеновые красители (например, эозин жёлтый и бенгальский розовый) и замещённые акридины. Менее 10 лет назад в фотокатализе стали активно использовать полиароматические изофталонитрилы [1]. Органические катализаторы, по сравнению с комплексами металлов, имеют намного меньшую стабильность при облучении, но их фотофизические и фотохимические характеристики варьируются в более широких пределах благодаря разнообразию структурных семейств и химической модификации. В среднем, органофотокатализаторы разлагаются в 100-10000 раз быстрее полипиридиновых комплексов рутения и иридия. Химическую стабильность и фотостабильность органофотокатализаторов повышают введением объемных заместителей в их структуру. Так, катализатор Фукудзумы на основе акридина (рис. 1(г) слева) имеет тенденцию к *N*-деметилированию и деароматизации. Катализаторы Найсвича содержат дополнительные *трет*-бутильные заместители (рис. 1(г) справа) и обладают более высокой стабильностью [2].

## Комплексы Ru(II)

Ru(bpy)<sub>3</sub>Ru(bpz)<sub>3</sub>Ru(phen)<sub>3</sub>E (PC<sup>+</sup>/PC<sup>\*</sup>) / E (PC<sup>\*</sup>/PC<sup>-</sup>) -0.81 / 0.77

-0.26 / 1.45

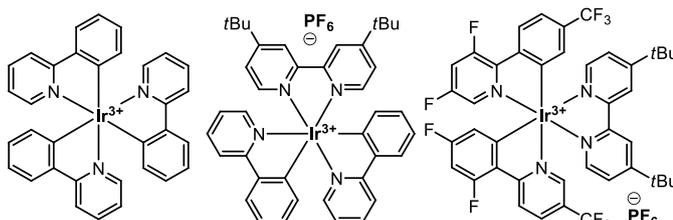
-0.87 / 0.82

а) E (PC<sup>+</sup>/PC) / E (PC/PC<sup>-</sup>) 1.26 / -1.35

1.86 / -0.80

1.26 / -1.36

## Комплексы Ir(III)

*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>Ir(dtbbpy)(ppy)<sub>2</sub>Ir(dtbbpy)(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>E (PC<sup>+</sup>/PC<sup>\*</sup>) / E (PC<sup>\*</sup>/PC<sup>-</sup>) -1.73 / 0.31

-1.96 / 0.66

-0.89 / 1.21

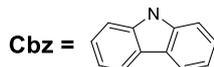
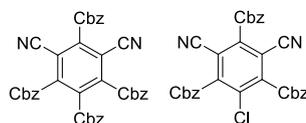
б) E (PC<sup>+</sup>/PC) / E (PC/PC<sup>-</sup>) 0.77 / -2.19

1.21 / -1.51

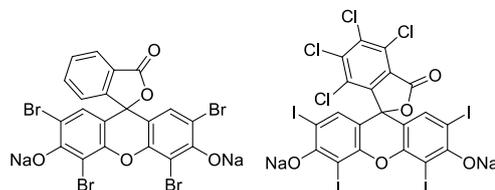
1.69 / -1.37

## Органические фотокатализаторы

## Изофталонитрилы



## Ксантеновые красители



эозин жёлтый

бенгальский розовый

E (PC<sup>+</sup>/PC<sup>\*</sup>) / E (PC<sup>\*</sup>/PC<sup>-</sup>)

-1.07 / 1.38

-0.93 / 1.56

-1.11 / 0.83

-0.68 / 0.99

в) E (PC<sup>+</sup>/PC) / E (PC/PC<sup>-</sup>)

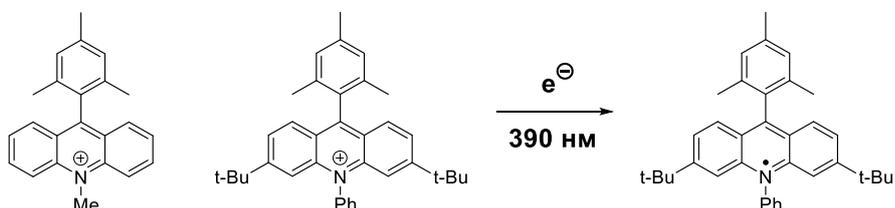
1.52 / -1.21

1.79 / -1.16

0.78 / -1.06

1.09 / -0.78

## Акридиниевые соли

Mes-Acr<sup>+</sup>г) E (PC<sup>+</sup>/PC<sup>\*</sup>) / E (PC<sup>\*</sup>/PC<sup>-</sup>)

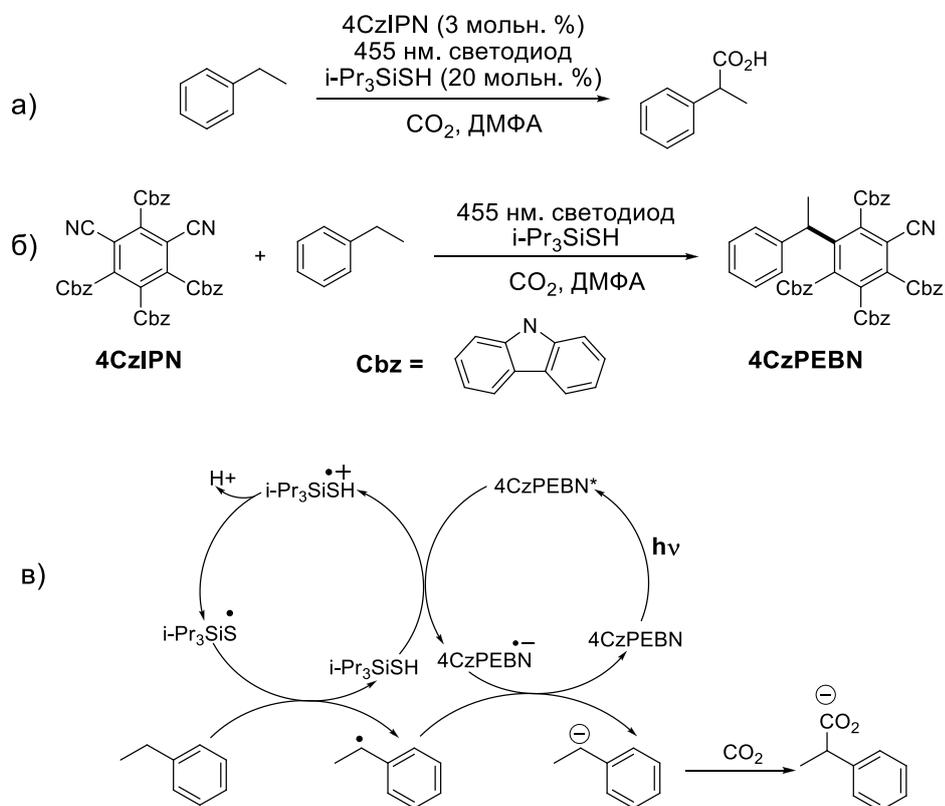
- / 2.08

- / 2.63

-3.36 / -

**Рисунок 1.** Основные семейства фотокатализаторов и их редокс потенциалы относительно насыщенного каломельного электрода (SCE): а) полипиридиновые комплексы Ru(II);[3] б) полипиридиновые комплексы Ir(III);[3] в) изофталонитриловые и ксантеновые красители;[3] г) акридиниевые соли.[2]

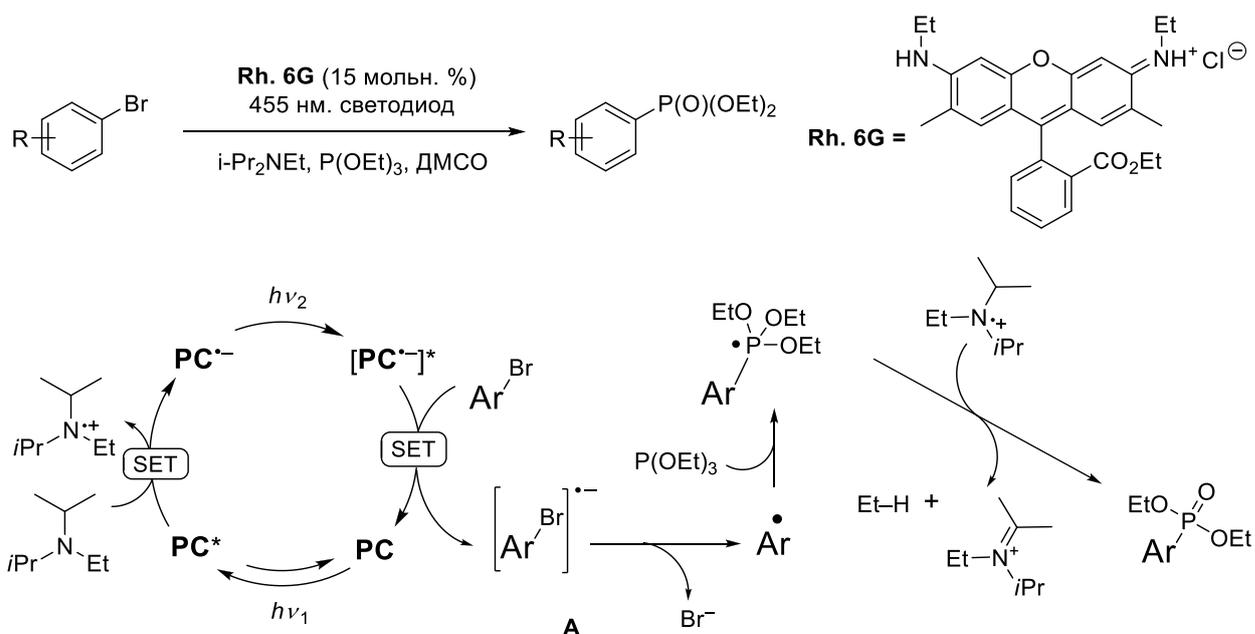
Относительная нестабильность органофотокатализаторов при облучении может приводить к их фотохимическим превращениям в ходе реакции, причем образовавшиеся продукты могут иногда также выступать в качестве фотокатализаторов. Органические красители могут подвергаться химической модификации в условиях реакции, например при фотокаталитической С-Н активации бензильных положений (рис. 2(а)):



**Рисунок 2.** а) Реакция фотокаталитического карбоксилирования; б) образование активной формы катализатора в условиях реакции; в) предполагаемый механизм процесса.

Авторами была отмечена и исследована активация катализатора в условиях реакции (рис. 2(б)). Первоначальный катализатор неактивен в данном процессе, так как его потенциала окисления не хватает для превращения триизопропилсилилсульфида в соответствующий радикал (рис. 2(в)). В качестве объяснения в работе [4] была предположена модификация катализатора в условиях реакции. Такой процесс был обнаружен и воспроизведён отдельно, а его продукт оказался истинным катализатором в данном превращении.

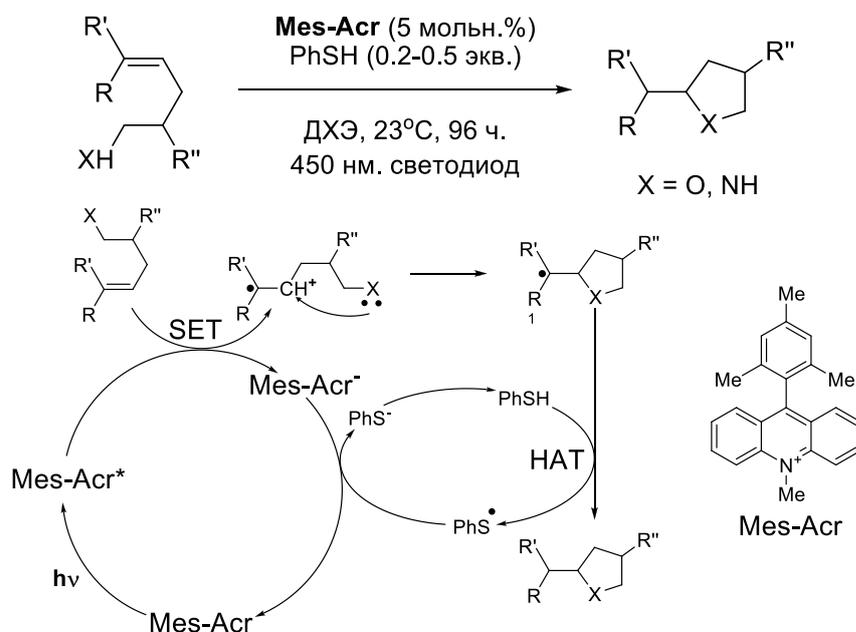
Ксантеновые красители переходят в возбужденное состояние при поглощении (525 нм), но в литературе можно найти примеры, когда для протекания реакции требуется более коротковолновое излучение (450 нм), соответствующее более высокой энергии, а при облучении зелёным светом с меньшей энергией реакция не идёт. Одним из таких примеров является фотокаталитическое фосфонилирование арилбромидов (рис. 3) [5].



**Рисунок 3.** Фотокаталитическое фосфонилирование арилбромидов.

Установлено, что для обеспечения требуемого переноса электрона к арилгалогениду восстановленной форме фотокатализатора необходимо еще раз перейти в возбужденное состояние, что требует облучения на другой длине волны. Этот пример показывает фотохимическую сложность некоторых процессов с участием органофотокатализаторов.

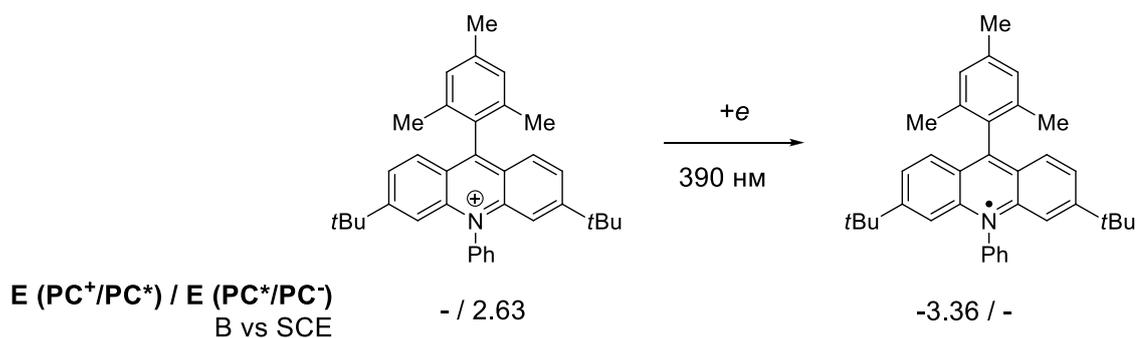
Акридиниевые фотокатализаторы известны как эффективные окислители. Например, акридиниевая соль в возбужденном состоянии способна напрямую окислять неактивированные связи C=C (рис. 4) [6].



**Рисунок 4.** Пример реакции с участием акридиниевого фотокатализатора.

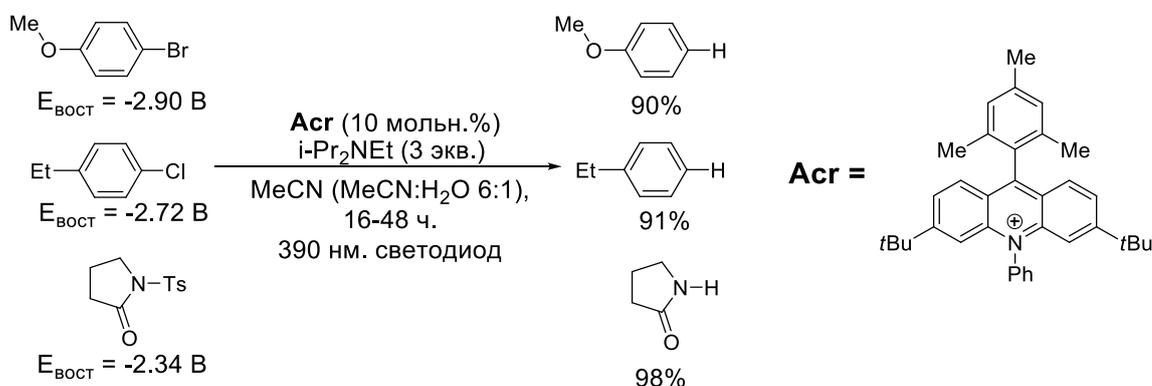
При работе в восстановительных условиях катализаторы на основе акридиниевых солей образуют нейтральный акридиний-радикал в процессе реакции. Этот радикал также может

перейти в возбужденное состояние при облучении светом, но на более короткой длине волны (рис. 5) [7].



**Рисунок 5.** Основная и восстановленная формы акридиниевого фотокатализатора.

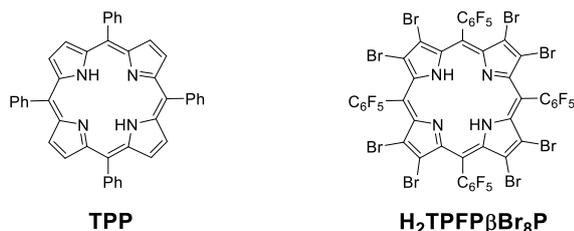
Акридиниевый радикал также может переходить в возбужденное состояние и является весьма мощным восстановителем, способным восстанавливать арилгалогениды и сульфамиды (рис. 6).



**Рисунок 6.** Демонстрация высокой восстановительной способности возбуждённого акридиниевого радикала.

В ряду фотокатализаторов нельзя не упомянуть порфирины, в частности тетрафенилпорфирин **TPP** (рис. 7), которые наравне с **Ru(bpy)<sub>3</sub>** и эозином Ж являются одними из первых исследованных фотокатализаторами [8]. Порфирины обладают большими коэффициентами экстинкции в видимой области спектра, при этом введение различных заместителей, а также связывание металлов в макроциклическую полость, позволяет варьировать фотофизические свойства в широких пределах. Катализ порфиринами и металлопорфиринами под действием видимого света представляет собой отдельную обширную область исследований со сложившимися традициями, выходящую далеко за рамки фотокатализа и целей данного обзора [9].

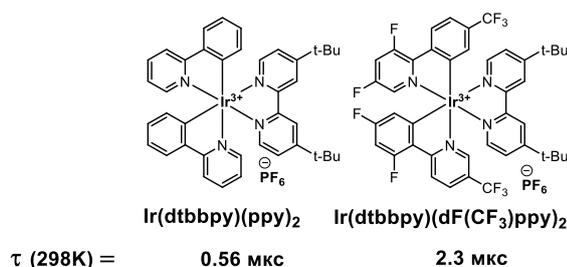
## Порфирины



**Рисунок 7.** Фотокатализаторы на основе порфиринов.

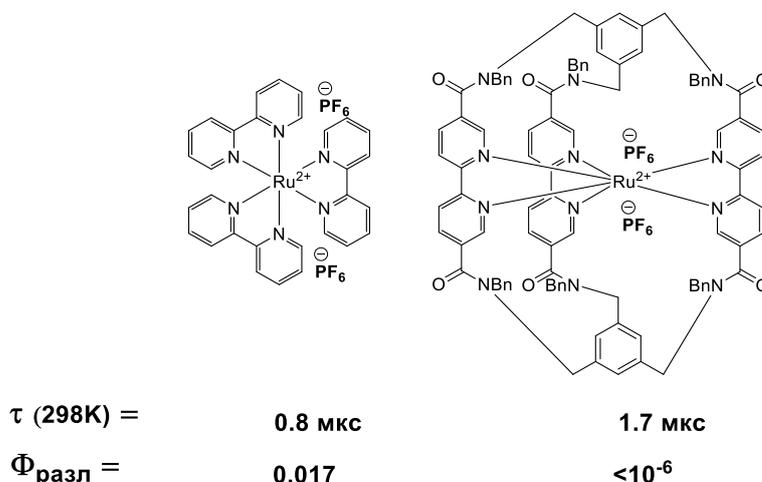
Среди комплексов переходных металлов самыми изученными классами являются полипиридиновые комплексы рутения(II) и иридия(III) (рис.1(а), (б)). Эти соединения синтетически доступны, при этом они обладают высокой химической стабильностью и фотостабильностью. К их минусам можно отнести относительную дороговизну по сравнению с органическими красителями и необходимость применения переходного металла, способного загрязнять окружающую среду. Органический краситель эозин жёлтый в 2 раза дешевле металлического рутения и в 10 раз дешевле металлического иридия. При этом эти металлы, как и в металлокомплексном катализе, не применяются в чистом виде и требуют лигандов. В качестве более дешевых аналогов нередко рассматриваются комплексы меди(I)  $\text{CuL}_2$  с различными лигандами [10], однако в отличие от комплексов Ru(II) и Ir(III), данные комплексы кинетически лабильны, что снижает их химическую устойчивость в условиях реакции. Синтез лигандов увеличивает затраты на получение такого рода катализаторов. Например, замена фотокатализатора  $\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2$  на нередко более эффективный фторсодержащий  $\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2$  (рис. 1 (б)) приводит к двукратному увеличению стоимости изначально недешёвого катализатора.

Химическая устойчивость, фотостабильность и время жизни возбуждённого состояния комплексов рутения и иридия хотя и с трудностями, но поддаются улучшению путём изменения структуры лигандов. Например, одним из главных каналов безызлучательной релаксации возбуждённого состояния является переход энергии в колебания связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  в лигандах, поэтому фторирование лиганда часто помогает улучшить времена жизни (рис. 8), но оказывает влияние на редокс-потенциал.



**Рисунок 8.** Влияние фторных заместителей на время жизни возбужденного состояния Ir(III) комплекса.

Фотостабильность и время жизни возбуждённого состояния комплекса **Ru(bpy)<sub>3</sub>** могут быть улучшены созданием прочной лигандной клетки, связывающей центральный атом (рис. 9) [11].



**Рисунок 9.** Времена жизни возбуждённых состояний и квантовые выходы разложения **Ru(bpy)<sub>3</sub>** и каркасного аналога. Разложение проводили при облучении дихлорметанового раствора гексафторфосфатной соли в присутствии 0.01M раствора бензил(триэтил) аммоний хлорида.

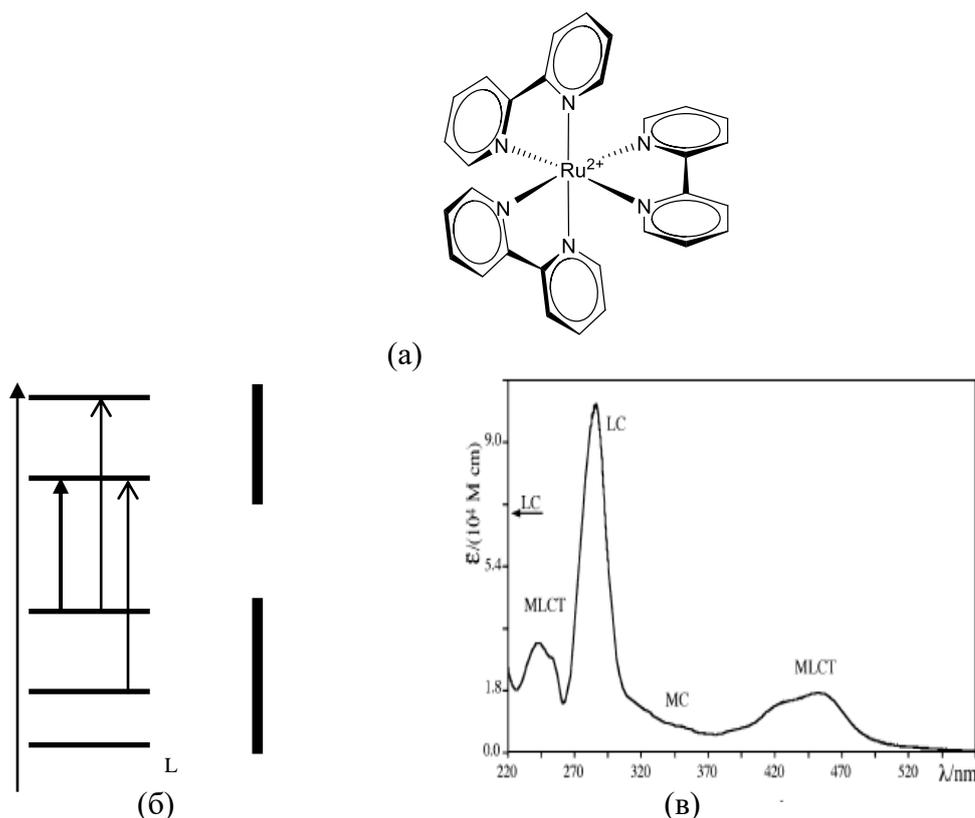
Данная модификация за счет фиксации лигандов в жесткий каркас позволяет предотвратить фотоиндуцированную диссоциацию комплекса.

Ксантеновые красители (рис. 1(в)) и **Ru(bpy)<sub>3</sub>** (рис 1(а)) имеют весьма близкие окислительно-восстановительные потенциалы и времена жизни возбуждённых состояний. Это дает возможность некоторым авторам (например, [2]) утверждать о лёгкости замены относительно дорогого **Ru(bpy)<sub>3</sub>** на эозин жёлтый или бенгальский розовый. Тем не менее, из вышеописанных примеров сложной фотохимии органокатализаторов видно, что такая замена оказывается не всегда возможной из-за непредсказуемого поведения красителя в условиях реакции. Кроме того, низкая фотостабильность органических фотокатализаторов требует использования бóльших загрузок (10-20 мол.% в случае органических красителей по сравнению 0.5–2 мол.% в случае Ru-комплексов). Следовательно, комплексы Ru(II) и Ir(III) являются более перспективными для создания рециклизуемых фотокатализаторов, поскольку они активны, а также в значительно меньшей степени подвержены разложению при длительном облучении.

Это, как ожидается, обеспечит лучшую стабильность каталитических свойств рециклизуемых катализаторов на их основе в широком спектре реакций.

## 2.2. Полипиридиновые комплексы рутения(II) в фотокатализе

Наиболее известный и хорошо исследованный пример полипиридиновых комплексов рутения –  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин).  $\text{Ru}(\text{II})$  имеет электронную конфигурацию  $d^6$ , полипиридиновые лиганды – обычно бесцветные или светло-жёлтые соединения, являющиеся  $\pi$ -акцепторами (за счёт  $\pi^*$ -НСМО) и  $\sigma$ -донорами (за счёт неподелённых электронных пар атомов азота) (рис. 10(a)).

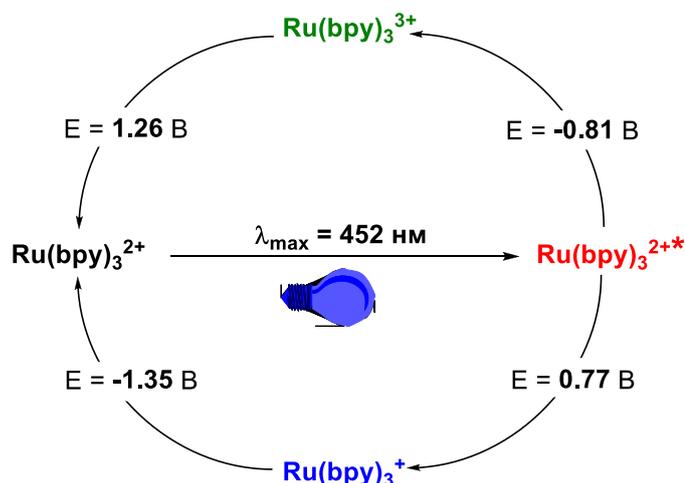


**Рисунок 10. (а)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ , (б) Граничные молекулярные орбитали октаэдрического комплекса рутения(II), (в) Спектр поглощения  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ . [12]**

В комплексах возможны несколько типов однократных возбуждённых состояний, в зависимости от участвующих в процессе частей молекулы: металлоцентрированное (МС,  $\pi^M \rightarrow \pi^{*M}$ ), лигандоцентрированное (LC,  $\pi^L \rightarrow \pi^{*L}$ ) и зарядоразделённое MLCT-возбуждённое состояние с переносом электрона с металла на лиганд ( $d^M \rightarrow \pi^{*L}$ ) (рис. 10(б)). [13, 14] Для большинства полипиридиновых комплексов  $\text{Ru}(\text{II})$  первым возбуждённым состоянием является MLCT, [15] что обеспечивает относительно высокие времена жизни  $[\text{Ru}(\text{II})]^*$  (порядка микросекунды при комнатной температуре) и устойчивость к облучению. Также такие комплексы  $\text{Ru}(\text{II})$  имеют высокие коэффициенты поглощения и неплохие квантовые выходы эмиссии, что обеспечивает высокую яркость фотолюминесценции.

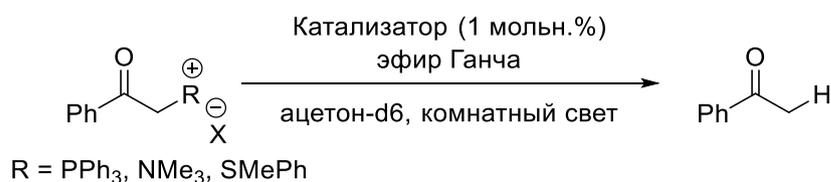
Спектр поглощения с предложенными отнесениями полос показан на рис. 10(в). Полосы с максимумами 240 нм и 450 нм относятся к спин-разрешённым MLCT d-π\* переходам. Положение максимума и вид полосы поглощения 450 нм мало зависит от природы растворителя. Плечи полос при 322 нм и 344 нм относят к MC переходам. [16]

Высокое время жизни  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^*$  позволяет ему вступать в различные обратимые электрохимические превращения. Возбуждённое состояние успевает вступить в окислительно-восстановительные реакции, что может инициировать процессы само по себе. Если для проведения реакции потенциалов комплекса в возбужденном состоянии недостаточно для протекания реакции, использование мягких окислителей или восстановителей позволяет получить окисленные или восстановленные формы основного состояния ( $\text{Ru}(\text{III})$  и  $\text{Ru}(\text{I})$ , соответственно). Они обладают заметно бóльшими потенциалами и также легко вступают в электрохимические превращения. Для фотокатализа используются все вышеописанные переходы (рис. 11) [17].



**Рисунок 11.** Возможные фоторедокс-каталитические циклы с участием комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . [18]

В пионерских работах [8, 17] исследовано фотоиндуцированное восстановление фенацетилсульфониевых, фосфониевых и четвертичных аммониевых солей эфиром Ганча в присутствии разных фотокатализаторов (рис. 12).

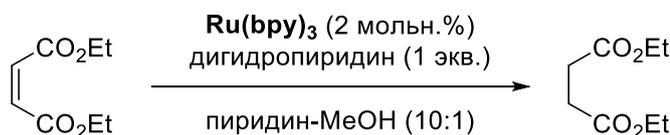


**Рисунок 12.** Восстановление солей эфиром Ганча [8, 17].

В роли фотокатализаторов были изучены  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ , TPP и эозин Ж. Реакция практически не протекала в отсутствие света и фотокатализаторов. Комнатное освещение (ртутные лампы

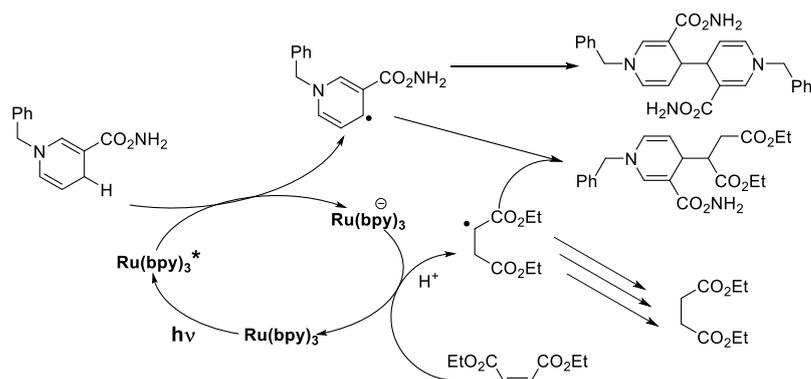
дневного света) позволяло завершить реакцию за двое суток, а добавление катализатора – за 20 минут, 1 час и 3 часа для  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ , TPP и эозина жёлтого, соответственно.

В последующих работах исследована роль  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  в подобных процессах восстановления различных функциональных групп, а также проведена общая оптимизация условий реакций. Примером может служить реакция восстановления двойной связи в диэтилмалеате дигидропиридином в присутствии  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  (рис. 13).



**Рисунок 13.** Восстановление олефинов дигидропиридином. [19]

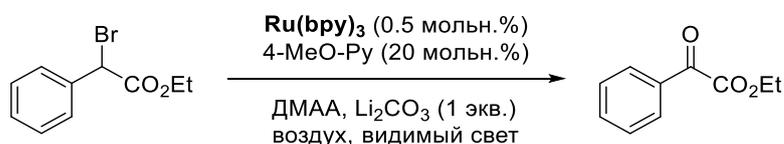
Накопленный объём экспериментальных и литературных данных позволил авторам работы [19] заключить, что в подобных реакциях восстановления  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  работает посредством восстановительного тушения. Предложенная ими схема механизма реакции представлена на рис. 14.



**Рисунок 14.** Схема предполагаемого механизма восстановления олефинов дигидропиридином. [19]

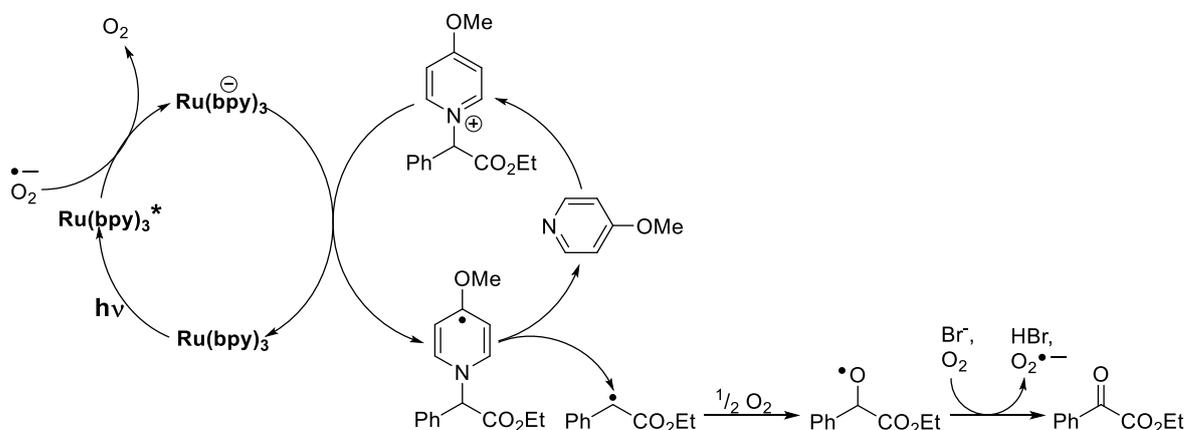
Первичным восстановителем фотокатализатора служит дигидроникотинамид или его аналог, а конечным окислителем – олефин. Обнаруженные побочные продукты свидетельствовали в пользу радикальной природы процесса и позволили обосновать предлагаемый механизм.

Разработано множество протоколов аэробного фотоокисления различных молекул в присутствии  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ , некоторые из которых приведены ниже. Несмотря на внешнее сходство, предполагаемые исследователями механизмы данных реакций должны иметь принципиальные отличия. Например, фотоокисление  $\alpha$ -бромэфиров в  $\alpha$ -оксоэфиры протекает на воздухе в присутствии 4-метоксипиридина (рис. 15). [20]



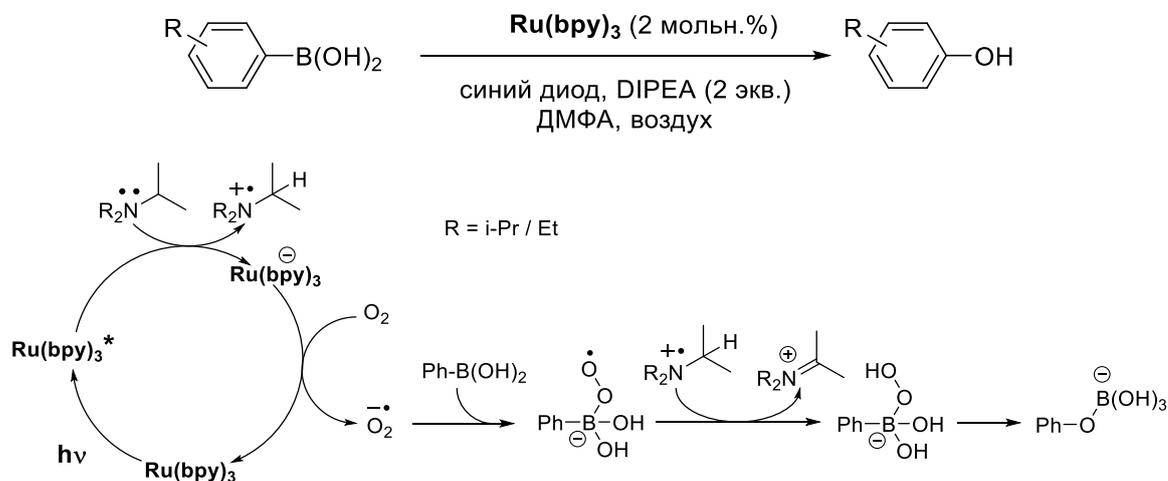
**Рисунок 15.** Аэробное фотокаталитическое окисление  $\alpha$ -бромэфира.

По предположению авторов, 4-метоксипиридин образует соответствующую соль, которая имеет более низкий восстановительный потенциал. Необходимость карбоната лития (как кислоты Льюиса) объясняется аналогично – литий образует комплекс с карбоксилатной или метоксигруппой, что дополнительно снижает потенциал восстановления (рис. 16).



**Рисунок 16.** Окисление альфа-бромэфиров в альфа-оксоэфир и его предполагаемый механизм. [20]

Другой окислительной реакцией является гидроксирование арилборной кислот (рис. 17). Механизм также предполагает восстановительное тушение возбужденного катализатора. Ключевой стадией этого превращения считается присоединение анион-радикала кислорода к атому бора с последующей перегруппировкой аддукта в борат [21].

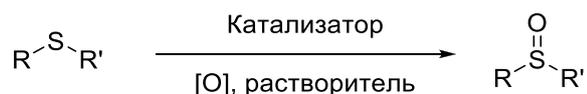


**Рисунок 17.** Фотокаталитическое окисление борной кислоты в фенол и его предполагаемый механизм [21].

В качестве восстановителя выступает DIPEA. При отсутствии DIPEA окисления борной кислоты в фенол не происходит, что согласуется с гипотезой о цикле восстановительного тушения для  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  [21].

Окисление органических сульфидов – весьма распространенная реакция для оценки каталитической активности новых (фото)катализаторов за счёт своей простоты, доступности

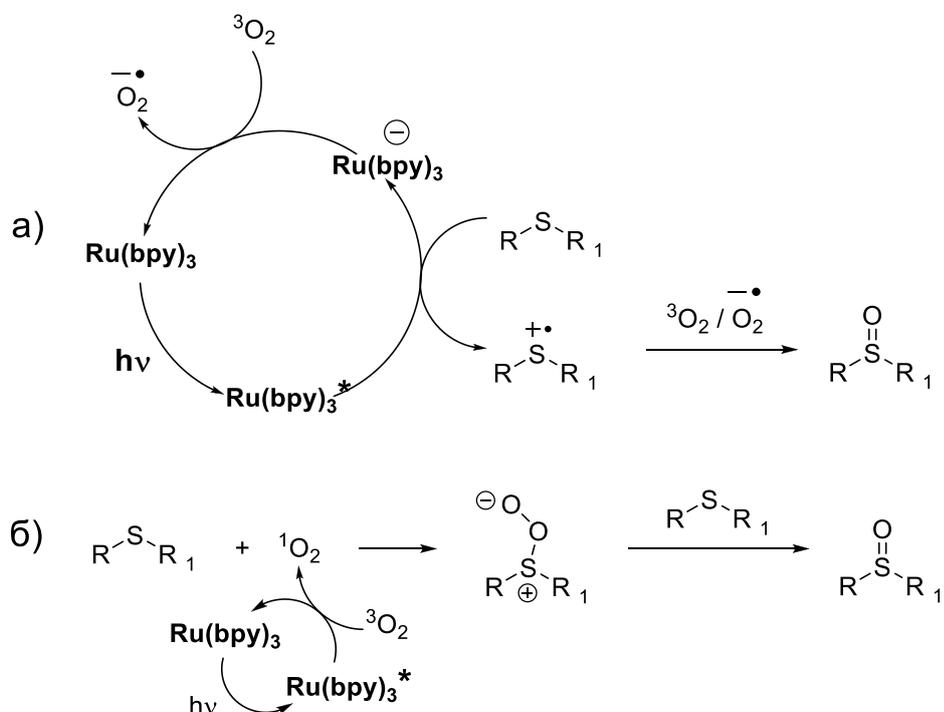
исходных соединений и механистической гибкости, позволяющей осуществлять целевое окисление в самых разнообразных условиях (рис. 18).



**Рисунок 18.** Общая схема сульфоксидирования органических сульфидов.

Реакция может сопровождаться побочными процессами окисления органических радикалов (особенно бензильных), [22-24] поэтому развитие методов селективного окисления сульфидов в сульфоксиды на поздних стадиях синтеза важно для фармацевтической промышленности и асимметрического синтеза. [25, 26] Фотокатализ позволяет проводить такие превращения с использованием кислорода или воздуха вместо взрывоопасных пероксидов и перокси кислот, что повышает безопасность процесса [27].

Реакция фотокаталитического сульфоксидирования может протекать по двум основным механизмам: через прямое окисление субстрата катализатором (RedOx) (рис. 19(a)) [28, 29] или с генерацией синглетного кислорода в результате переноса энергии (EnT) (рис. 19(б)). [29-31] В случае RedOx-пути, фотокатализатор в возбужденном состоянии окисляет сульфид до катион-радикала, который реагирует с кислородом в основном состоянии. В случае EnT-пути фотокатализатор является лишь фотосенсибилизатором для превращения триплетного кислорода в синглетный; именно синглетный кислород реагирует с сульфидом с образованием соответствующего пероксидного интермедиата.

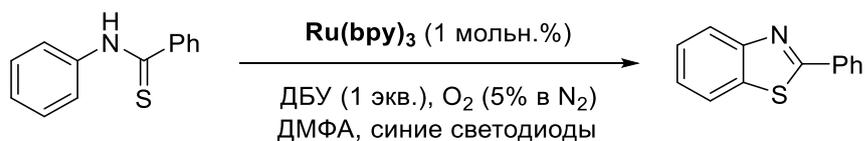


**Рисунок 19.** Основные механизмы фотокаталитического окисления органических сульфидов: а) прямое окисление; б) окисление синглетным кислородом.

Конкретная форма интермедиата являлась предметом обсуждений, и на данный момент доминирующей гипотезой является нециклическая форма пероксида.

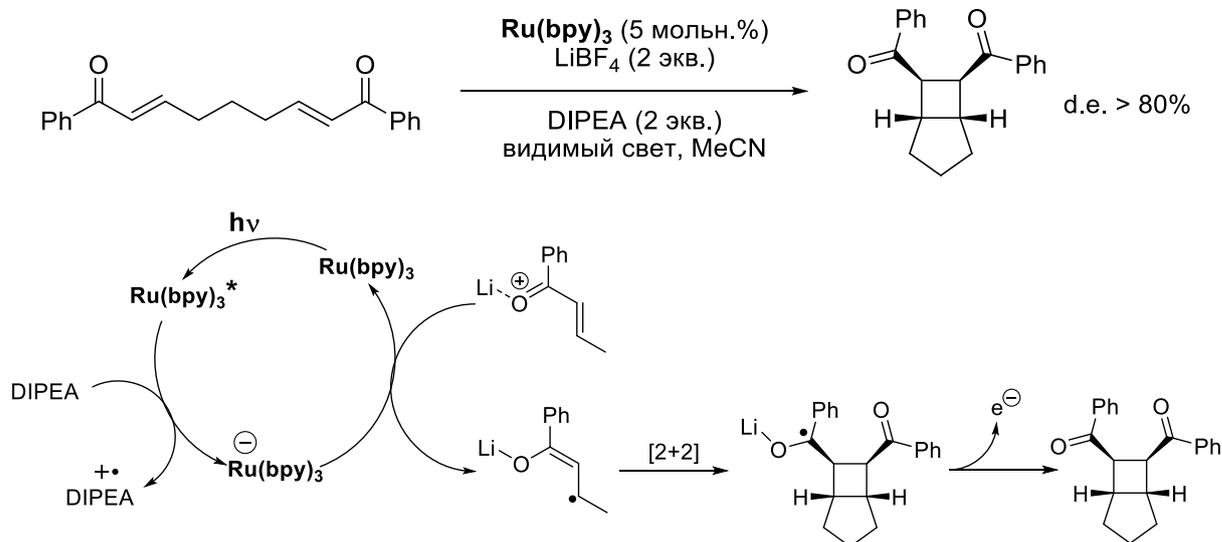
Какой конкретно реализуется механизм, зависит от субстрата, как полагают многие авторы. [28-31] Алкиларил- и диарилсульфиды реагируют преимущественно посредством по RedOx-пути, а диалкилсульфиды могут реагировать по обоим путям, но для подавляющего большинства субстратов реакция с синглетным кислородом вносит наибольший вклад.

Реакции фотоокисления могут быть использованы для создания связи углерод-гетероатом при замыкании гетероциклов (рис. 20). Мягкие условия процессов обеспечивают минимизацию побочных процессов окисления как исходных соединений, так и продуктов.



**Рисунок 20.** Окислительное фотокаталитическое замыкание бензотиазола [32].

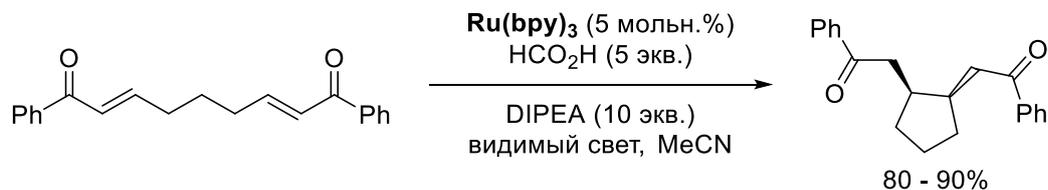
Фотокаталитические способности комплексов рутения также могут быть использованы для катализа различных реакций циклоприсоединения ([2+2] [33], [3+2] [33], [4+2] [34]), что позволяет создавать сложные углеродные каркасы в мягких условиях со специфичными правилами отбора. Первым примером подобного превращения было [2+2]-циклоприсоединение бис((арил)енона) (рис. 21).



**Рисунок 21.** Фотокаталитическое [2+2]-циклоприсоединение бис((арил)енона). [35]

Поскольку в отсутствие DIPEA реакция не идёт, авторы [35] заключили, что фотокатализатор проходит цикл восстановительного тушения, а необходимость кислоты Льюиса (в виде соли лития) позволила предположить, что конечным акцептором должен выступать енон (рис. 21).

При замене кислоты Льюиса (кислота вместо соли лития), бициклический продукт получен не был, а образовался исключительно продукт восстановительной циклизации (рис. 22) [36].



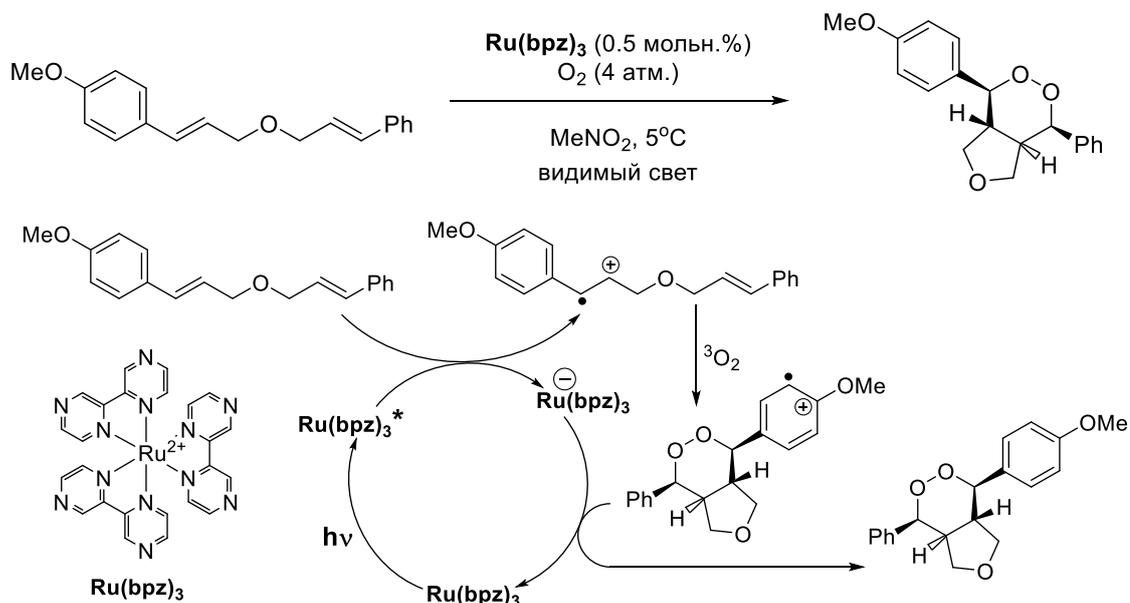
**Рисунок 22.** Восстановительная циклизация бис((арил)енона) в кислой среде. [36]

Дальнейшие исследования показали, что реакция [2+2]-циклоприсоединения бис((арил)енона) также может быть проведена межмолекулярно (на несвязанных ариленонах), а также в асимметрическом варианте (рис. 23) [37].



**Рисунок 23.** Межмолекулярное [2+2]-циклоприсоединение бис((арил)енонов). [37]

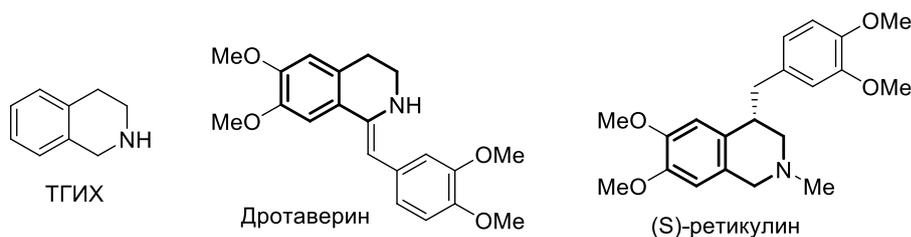
При введении в реакцию алкиленона вместо одного из ариленонов выход не изменяется, при использовании производных акриловой кислоты выход снижается. В отличие от внутримолекулярного варианта, в межмолекулярном наблюдается иная диастереоселективность, зависящая от структуры второго енона. Алкиленоны и ариленоны показывают одинаковую диастереоселективность, но в случае сложных эфиров и тиоэфиров диастереоселективность уменьшается. Диастереоселективность внутри- и межмолекулярных процессов отличаются, что связывают с различиями в ориентации реагентов в переходном состоянии.



**Рисунок 24.** Межмолекулярное [2+2+2]-циклоприсоединение. [38]

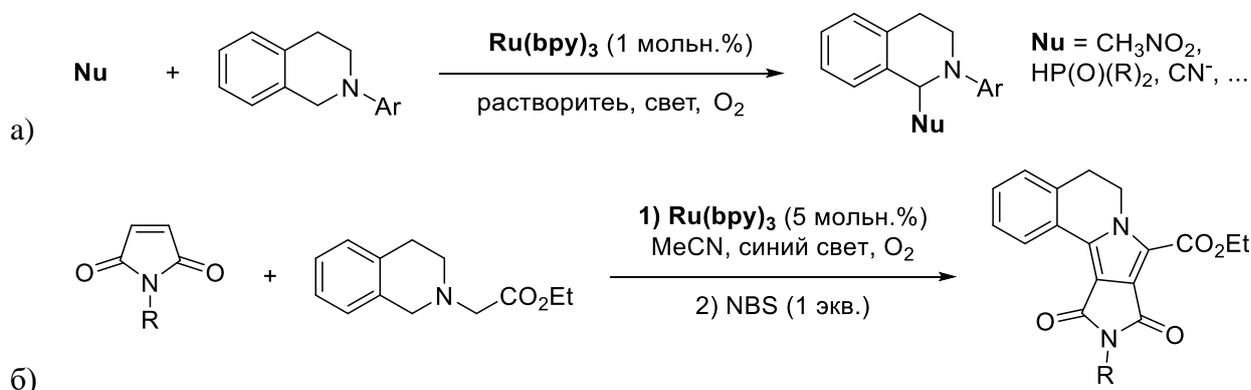
Авторами работы [38] писан оригинальный пример [2+2+2]-циклоприсоединения с образованием циклопероксида (рис. 24). Реакция интересна как с теоретической (как псевдотримолекулярная согласованная циклизация), так и практической точек зрения, поскольку позволяет получать циклические пероксиды, труднодоступные традиционными методами.

Фотокатализаторы на основе комплексов рутения используются для радикальной функционализации аминов. Например, реакции замещения атома водорода в  $\alpha$ -положении к аминогруппе в алифатических аминах интересны для создания новых типов лекарственных препаратов. Например, 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (ТГИХ) является структурным блоком дроптаверина и предшественников морфина (рис. 25).



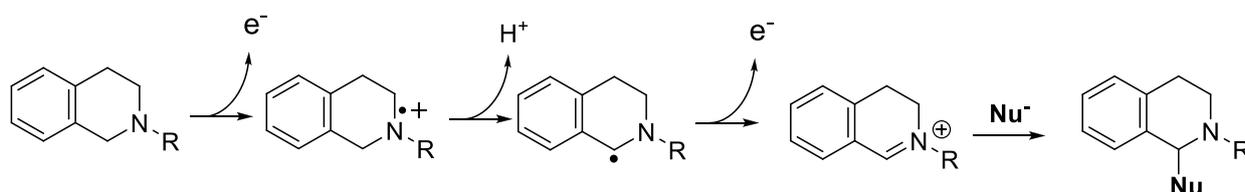
**Рисунок 25.** Биологические молекулы с ТГИХ в каркасе.

*N*-арил- и *N*-алкил-ТГИХ легко вступают в реакции замещения водорода в бензильном положении с введением функциональных групп или усложнением структуры. Эти реакции были впервые исследованы именно на  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  и полипиридных комплексах иридия(III) в качестве фотокатализатора (рис. 26).



**Рисунок 26.** а) Нуклеофильное замещение водорода в *N*-арил-ТГИХ на нитрометильную [39], фосфонатную [40], цианогруппу [41]; б) аннелирование к *N*-замещённому ТГИХ [42].

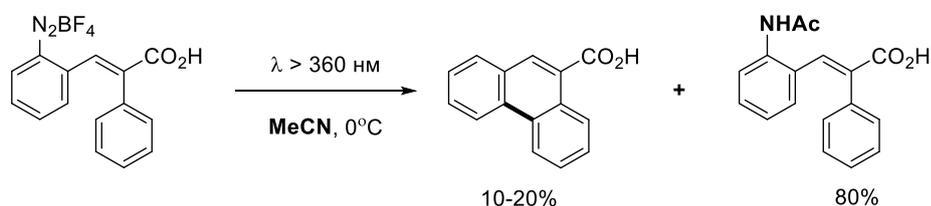
В литературе предполагается, что подобные реакции возможны благодаря лёгкости образования и устойчивости иминиевого иона, который эффективно перехватывает нуклеофилы из среды (рис. 27). Окисление ТГИХ может осуществляться как с участием фотокатализатора (окислительное тушение), так и других интермедиатов.



**Рисунок 27.** Предполагаемый механизм реакций *N*-замещённых ТГИХ с нуклеофилами.

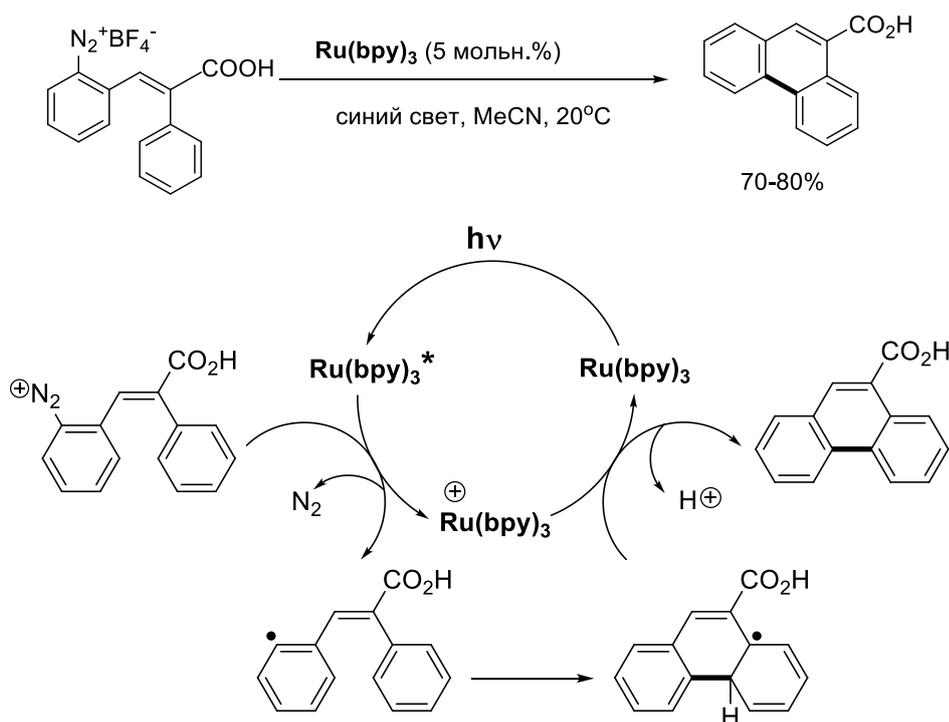
Однако, на примере нитрометилирования [43] было показано, что в ходе реакции образуются побочные продукты сложной структуры, поэтому реальный механизм наверняка сложнее данной схемы и, скорее всего, может отличаться для разных нуклеофилов.

В условиях фотокатализа в мягких условиях могут быть получены арил-радикалы из солей диарилдодония или диазония [44]. Соли арилдизония, например, не требуют катализа при фотолизе, но это часто требует более энергоёмкого ультрафиолетового излучения и может приводить к побочным реакциям с участием растворителя даже в мягких условиях (рис. 28).



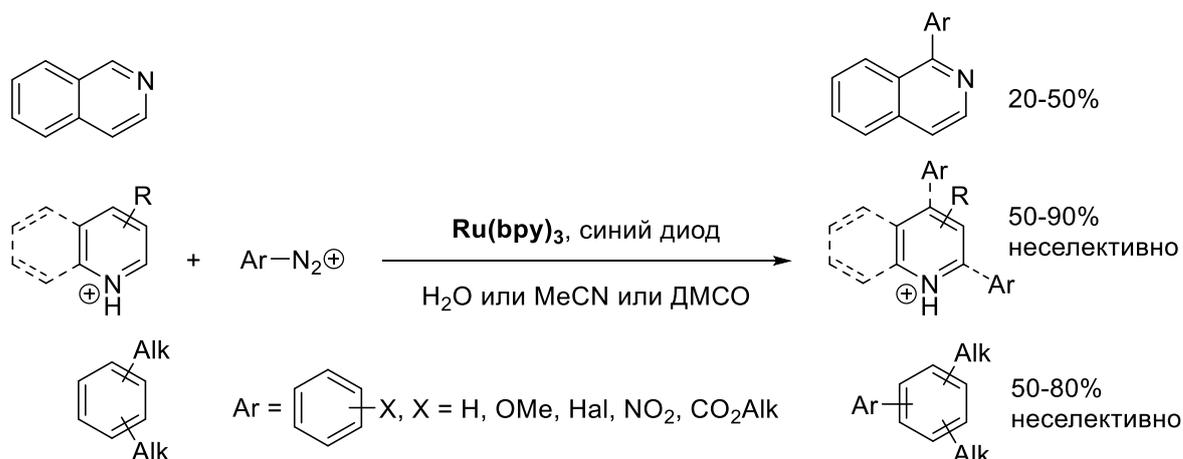
**Рисунок 28.** УФ-индуцируемая реакция Пшорра. [17]

Активация фотокатализатора видимым светом позволяет избежать побочной реакции с растворителем, которая возможна при УФ-облучении даже при комнатной температуре, что гораздо удобнее с точки зрения постановки эксперимента, так как не требует охлаждения реакционной массы (рис. 29) [45]. В результате выход целевого продукта достигает 70-80%.



**Рисунок 29.** Фотокатализируемая реакция Пшорра и её механизм [45].

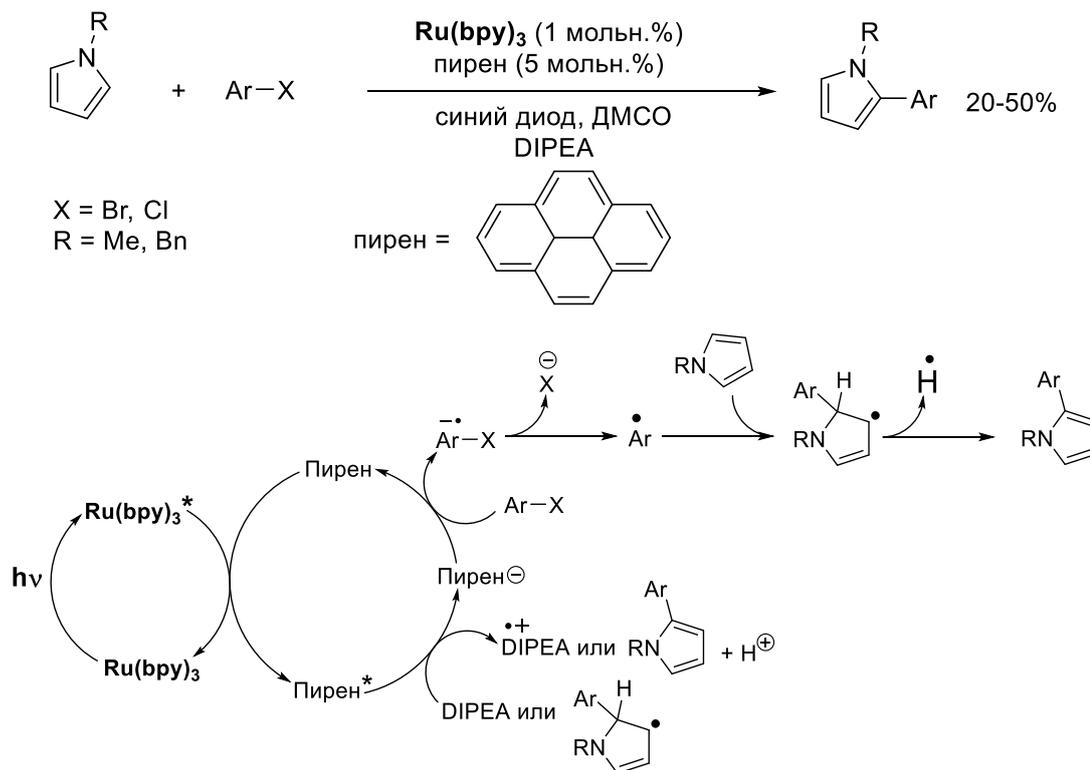
Логичным развитием этой идеи стало исследование межмолекулярного варианта реакции с использованием разнообразных субстратах (рис. 30).



**Рисунок 30.** Примеры межмолекулярной фоторедокс-катализируемой реакции Пшорра. [46]

Радикальная природа процесса не всегда позволяет провести реакцию селективно. Селективность, согласно литературным данным, определяется природой гетероарена.

Арильный радикал может быть получен восстановлением других функциональных групп, например, галогенидов (рис. 31).

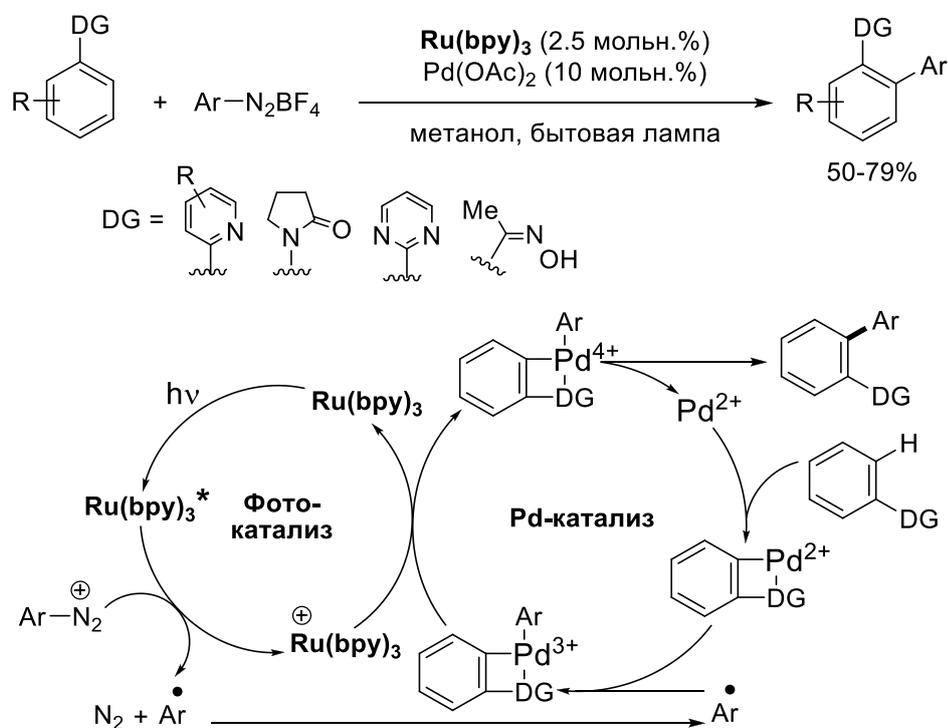


**Рисунок 31.** Арирование пиррола арилгалогенидов. [47]

Пирен был использован в качестве переносчика энергии от  $\text{Ru(bpy)}_3$  до реагентов с целью улучшения квантового выхода реакции. Сам пирен практически не поглощает видимый свет, в отличие от комплекса рутения, который выступает в качестве сенсбилизатора. Метод ограничен арилгалогенидами с сильными электроноакцепторными заместителями, такими как

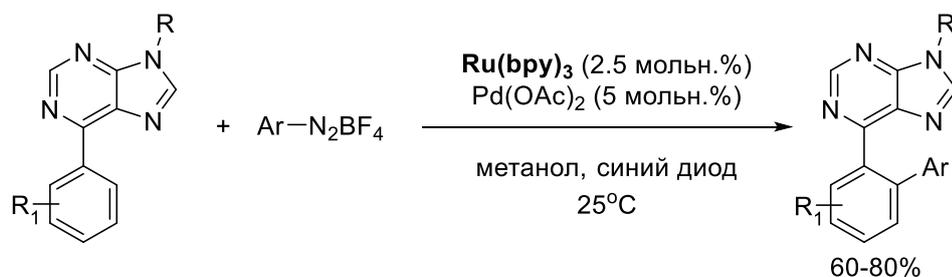
*o*- и *n*-бензонитрилы, арилкетоны, эфиры галогенбензойных кислот и пиримидиновые гетероциклы, что, скорее всего, связано с недостаточной восстановительной способностью **Ru(bpy)<sub>3</sub>** и пирена для других субстратов.

Как уже было отмечено ранее, фундаментальным недостатком реакций с участием арил-радикалов является их низкая селективность в результате высокой реакционной способности, что накладывает серьёзные ограничения на реагент-радикальную ловушку и, следовательно, ограничивает применение данного подхода в тонком синтезе. Однако, перехват данного радикала в координационную сферу металла позволяет повысить селективность процесса. Такой подход, сочетающий фоторедокс-катализ и металлокомплексный катализ, называют кооперативным катализом («dual catalysis»). Так, было показано, что используя двойную каталитическую систему Pd(II) + **Ru(bpy)<sub>3</sub>** можно добиться отличной селективности при арилировании субстратов, способных образовывать палладацикл (рис. 32).[48]



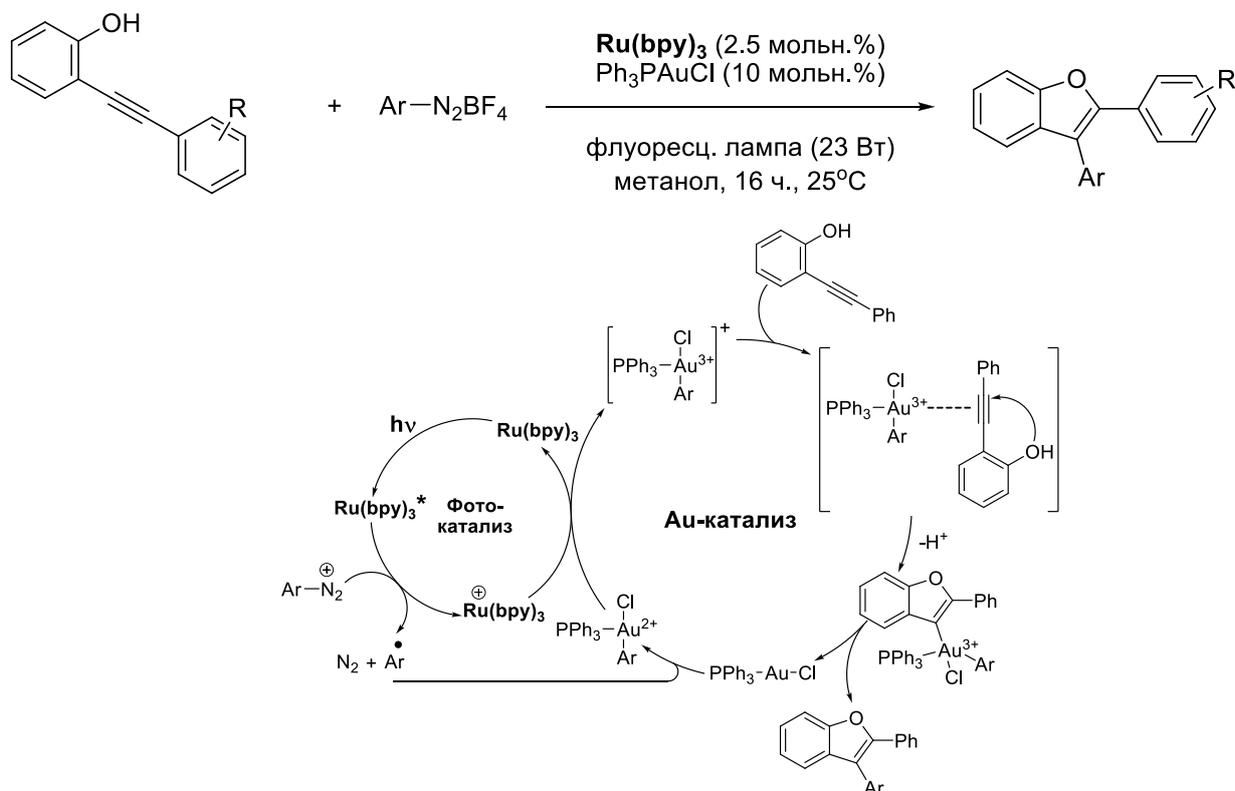
**Рисунок 32.** Селективное С-Н арилирование в двойной каталитической системе. [48]

Подход с использованием кооперативного катализа из вышеописанной работы [48] позволил получать модифицированные пуриновые гетероциклы с хорошими выходами (рис. 33). [49] Некоторые гетероциклические субстраты были связаны с модифицированными рибозами для имитации нуклеотидов, при этом не наблюдали как рацемизации остова рибоз, так и отщепления гетероцикла, что делает метод привлекательным для модификации нуклеиновых кислот и получения новых лекарственных препаратов.



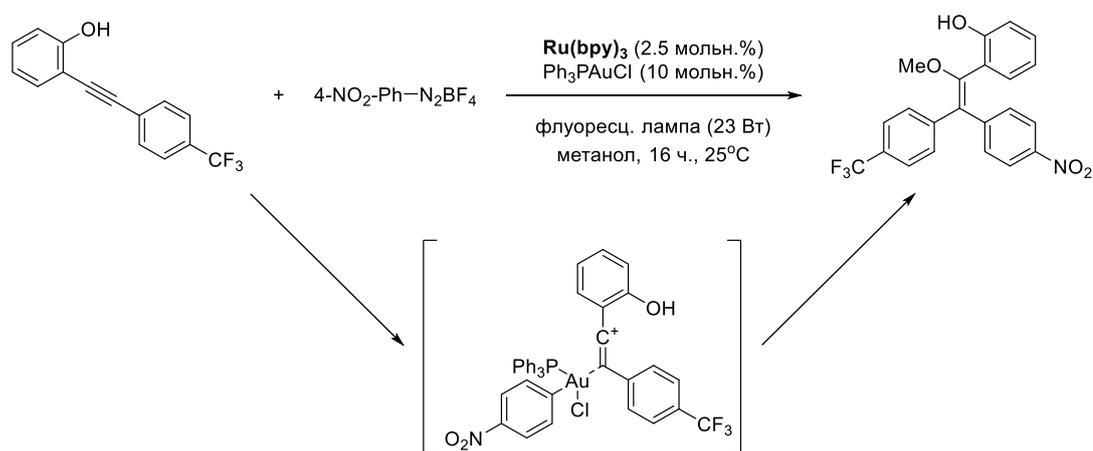
**Рисунок 33.** Арилирование пуриновых гетероциклов в условиях кооперативного катализа. [49]

Кооперативный катализ на данный момент является активно развивающейся областью исследований. В работе [50] был выполнен одностадийный синтез бензофуранов из *орто*-алкинилфенолов и солей диазония в присутствии комплексов золота и  $\text{Ru(bpy)}_3$  (рис. 34).



**Рисунок 34.** Одностадийный синтез 2-замещённых бензофуранов. [50]

Движущей силой данного превращения авторы считают лёгкость образования комплекса золота(III) с алкином. Предложенная в статье схема механизма проиллюстрирована на рисунке 34. Электронодонорные заместители в любом из реагентов значительно снижают скорость реакции. Наличие электроноакцепторной группы в радикале R приводит к формированию  $\alpha, \alpha'$ -бисариллированного кетона (или его енолята) вместо замыкания бензофурана. При этом фенольное ядро сохраняется без изменений. Образование кетона связывают с иной структурой образующегося в данном случае комплекса золота с алкином: атом золота координируется ближе к электронодефицитному ароматическому кольцу, в результате электрофильный центр оказывается на атоме, недоступном для внутримолекулярной нуклеофильной атаки (рис. 35).

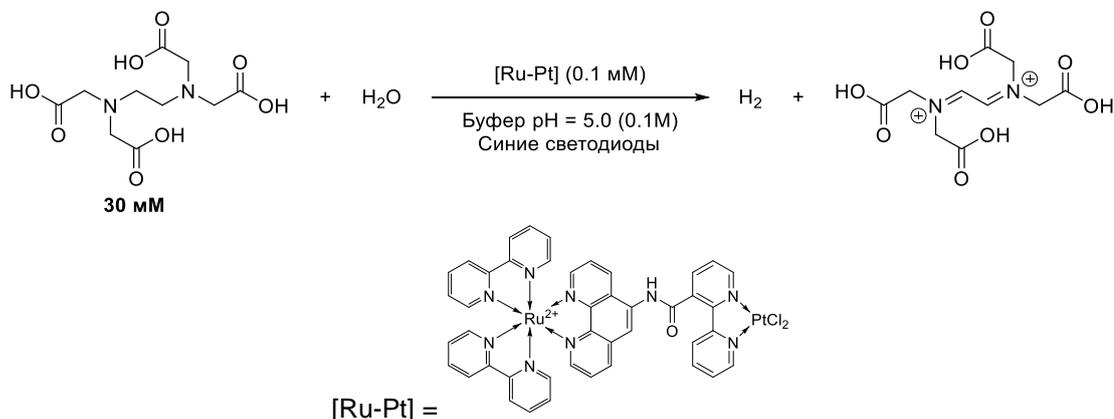


**Рисунок 35.** Влияние электроноакцепторной группы в субстрате на структуру продукта.

Кооперативные каталитические системы имеют большой потенциал для развития, так как поглощение и преобразование энергии видимого света осуществляются разными частями каталитической системы, представляющими собой независимые молекулы. Это позволяет настраивать фото- и металлокатализатор отдельно друг от друга, что может обеспечить возможность более гибкой настройки катализатора под конкретное превращение. Однако, из-за пространственной разделённости компонентов каталитической системы, эффективность переноса энергии с сенсбилизатора на металлокомплексный катализатор ограничена не только квантовым выходом такого взаимодействия, но и скоростью диффузии.

Объединение двух разных по природе каталитических центров в одной молекуле позволяет сблизить катализаторы, что должно улучшить передачу возбуждения между энергетической и каталитической компонентами, а также облегчить окислительно-восстановительные процессы. Один из первых примеров такого катализатора был использован для генерации водорода (рис. 36). [51]

В отличие от разделённой каталитической системы, объединенный катализатор не требует переносчика электронов от  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  до комплекса платины (без которого разделённый катализатор не производит водород в принципе). Однако, квантовый выход генерации водорода оказался выше именно для разделённого катализатора.



**Рисунок 36.** Генерация водорода из воды с расходуемым восстановителем. [51]

В последние годы было разработано множество кооперативных фотокаталитических систем, в которых вместе с фотокатализатором на основе комплекса рутения используются комплексы никеля, меди, марганца, палладия, кобальта и др.. [52]

Таким образом, полипириidinные комплексы рутения способны катализировать множество разнообразных химических превращений за счёт сочетания высокой химической устойчивости и фотостабильности, длительного времени жизни возбуждённого состояния и удобных редокс-потенциалов. Сочетание данных свойств делает их привлекательными в области разработки рециклизуемых катализаторов.

### **2.3. Подходы к рециклизации фотокатализаторов**

Проведённый обзор литературы наглядно иллюстрирует эффективность комплексов Ru(II) в качестве фотокатализаторов. Сочетание высокой активности и фотоустойчивости позволяет использовать их в очень малых количествах [53], но далеко не все фотокаталитические превращения могут проходить с высокой скоростью при малых нагрузках катализатора. Следовательно, подобные «медленные» фотокаталитические процессы требуют использования бóльших нагрузок комплекса Ru(II) или Ir(III), что создаёт запрос на поиск способов рециклизации (отделения и повторного использования) этих эффективных, но относительно дорогих фотокатализаторов.

Рециклизация катализаторов основана на создании гетерогенной легко разделяемой системы. Классическим подходом к созданию разнообразных рециклизуемых катализаторов является его иммобилизация на твердую подложку, обеспечивающая легкое отделение твёрдой нерастворимой фазы. Для реакций таких иммобилизованных катализаторов в растворе необходимо учитывать взаимодействия подложки и катализатора с растворителем и реагентами, способными загрязнять и разрушать носитель, а также вымывать и дестабилизировать катализатор. Подложка создаёт диффузионные ограничения, что снижает доступность катализатора. Но для фотокатализа, в отличие от классического, существуют факторы, способные увеличивать активность гетерогенизированной каталитической системы по сравнению с гомогенным фотокатализатором. Возможный перенос энергии между фотокатализатором и подложкой, изменение электронных свойств катализатора от взаимодействия с подложкой, а также собственные общие и фоторедокс-каталитические свойства подложки могут оказать положительное влияние на активность всей каталитической системы. [54-56] Сорбция субстратов на подложку также может способствовать реакции за счет локального повышения концентрации реагентов около каталитических центров.

Рециклизация растворимых фотокатализаторов, по сравнению с твердофазными аналогами, исследована значительно меньше. Рециклизация гомогенного катализатора требует

создания такой системы, чтобы при обработке реакционной смеси катализатор перешел в другую фазу в результате экстракции или осаждения. В литературе имеется информация об экстракции фотокатализатора в углеводородную фазу из ацетонитрила, экстракция мицелл с катализатором в воду, или разделение термоморфных смесей *n*-гептана с ацетонитрилом или ДМФА. Также описан подход к отделению фотокатализатора с помощью ионной жидкости или нанофильтрующих мембран. Выделение истинного растворимого фотокатализатора в воду до этой работы описано не было. В отличие от твердофазных аналогов, растворимые рециклизуемые фотокатализаторы не имеют диффузионных препятствий и не рассеивают свет, но могут иметь ограничения по растворимости [57, 58].

Ниже будут рассмотрены характерные примеры рециклизуемых фотокатализаторов на основе комплексов переходных металлов. При оценке возможности рециклизации как таковой высокие значения выходов и конверсий являются важными, но всё-таки второстепенными показателями из-за их зависимости от полноты оптимизации процесса. Главное значение для фундаментальных исследований играют изменения двух показателей – скорости реакции и её селективности в зависимости от числа циклов. Далее фразы «катализатор рециклизован *N* раз» и «катализатор выдержал *N* каталитических циклов» будут использованы взаимозаменяемо во избежание путаницы, но стоит отметить, что строго говоря, число рециклизаций всегда на единицу меньше общего числа каталитических циклов.

#### **2.4. Твердофазные рециклизуемые фотокатализаторы**

Твердофазные фотокатализаторы можно разделить на две большие группы по типу иммобилизующей связи: сорбционные и химически-связанные. Первые используют электростатические и водородные связи, а также стерические ограничения (например, комплексы «гость-хозяин») – лабильные и относительно слабые взаимодействия. Вторые используют более прочные ковалентные и координационные связи. Сорбируемые твердофазные фотокатализаторы на основе комплексов рутения и иридия не требуют якорной группы в составе катализатора, но могут её содержать для создания дополнительных взаимодействий для упрочения связывания с носителем. Ковалентно- или координационно-связанные материалы обязательно содержат якорную группу или лиганд в составе катализатора, что усложняет структуру и синтез, но позволяет осуществлять более надёжную иммобилизацию, что должно обеспечивать большую устойчивость к действию полярных растворителей и агрессивных сред.

Важным параметром для гетерогенного катализатора являются его пористость, характеризуемая удельной площадью поверхности и размером пор. Поры могут быть микро- (нано-) (<2 нм), мезо- (2-50 нм), и макро- (>50 нм). Для катализа оптимальны

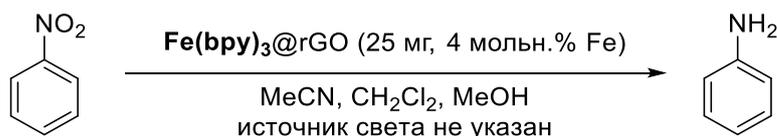
мезопоры, так как обеспечивают лучшее сочетание удельной площади поверхности и доступности катализатора в порах для реагентов. Микропоры, из-за малых размеров, создают слишком большие диффузионные ограничения для жидкофазных реакций, а макропоры не могут создать высокую удельную площадь поверхности, что снижает потенциальную загрузку катализатора. При иммобилизации на поверхность подложки, катализатор может частично или полностью заполнять собой поры в подложке, что особенно часто встречается в случае микропористых носителей. Заполнение пор катализатором приводит к снижению доступной площади поверхности. Поэтому в литературе можно часто встретить рассуждения об увеличении площади поверхности подложки, чтобы повысить удельное количество иммобилизуемого катализатора, а также её изменениях в результате иммобилизации. [59]

В литературе известно большое разнообразие нерастворимых подложек и твердофазных фотокатализаторов: от пропитанного раствором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  коммерческого хроматографического силикагеля 40-63 мкм до композитных неорганических или полимер-неорганических подложек. Ниже будут рассмотрены наиболее типичные подложки.

### Восстановленный оксид графена (rGO, BOГ)

Восстановленный оксид графена (BOГ) является фотоактивной (т.е. имеет собственную фоторедокс-каталитическую активность), тепло- и электропроводящей подложкой. Его получают в результате окисления субмикро- или наночастиц графита перманганатом калия в серной кислоте, с последующим восстановлением боргидридом натрия в воде. Первая стадия приводит к частичному разделению листов графита и появлению атомов кислорода, направленных ортогонально поверхности, что создаёт мезопоры в материале за счёт отталкивания атомов кислорода. Вторая стадия значительно деоксигенирует материал, частично восстанавливая сопряжённую  $\pi$ -систему графита, что объясняет тепло- и электропроводность материала.

В работе [60], BOГ был пропитан комплексом  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , полученный гибридный материал применён для фотоиндуцированного восстановления нитробензола в анилин в смеси ДХМ/ацетонитрил/метанол (рис. 37).



**Рисунок 37.** Фотовосстановление нитробензола в анилин в присутствии  $\text{Fe}(\text{bpy})_3@r\text{GO}$ .

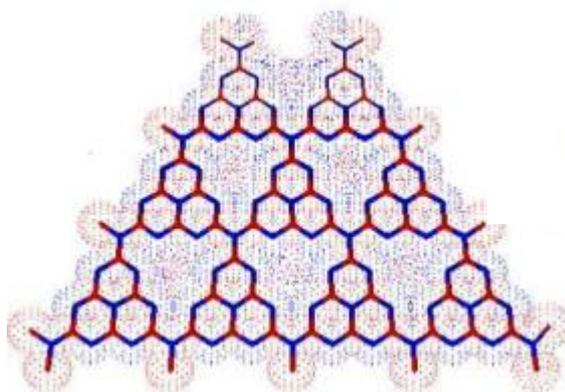
Материал оказался в 4-6 раз активнее (в зависимости от загрузки комплекса на подложку) как отдельно растворённого  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , так и его смеси с BOГ, а также в 10 раз активнее самого BOГ. Материал рециклизовали 5 раз без существенного снижения активности.

Ускорение реакции в случае гетерогенного фотокатализатора авторы связывают с переносом электронов с комплекса на ВОГ, что позволяет включать всю поверхность материала в катализ.

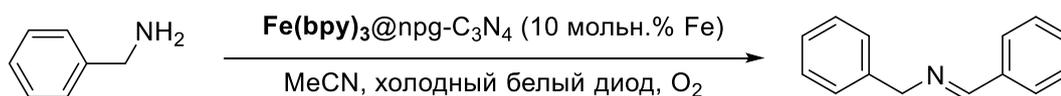
В работе [61] ВОГ был модифицирован сульфонатными группами, после чего введён в реакцию со стандартным **Ru(bpy)<sub>3</sub>**. Имобилизация осуществлялась за счет электростатических взаимодействий положительно заряженного комплекса и сульфогрупп подложки. Материал был проверен в реакции дегалогенирования бромацетофенона в ДМФА и рециклизован 5 раз без существенной потери активности. ДМФА является полярным растворителем, и введение отрицательно заряженных сульфонатных групп, скорее всего, помогло материалу сохранить активность. После 5 каталитических циклов было потеряно 8% комплекса, согласно данным ISP-MS, причем вымывание катализатора в пределах одного каталитического цикла была пренебрежимо малым, что было заключено на основании теста «горячим фильтрованием» (после отделения гетерогенного фотокатализатора реакция в фильтрате не протекала). К сожалению, сравнения с растворимым аналогом в работе [61] проведено не было.

### Наноструктурированный нитрид углерода

Полупроводниковые подложки этого типа имеют общую формулу  $C_3N_4$ . Они имеют множество известных морфологий – наностержни, нанослои и трёхмерные мезопористые структуры. Эта подложка сама используется в качестве фотокатализатора [62], но ее применение ограничено из-за относительно низкой активности и необходимости большой мощности облучения, что может быть исправлено введением фотокатализаторов, в частности полипиридиновых металлокомплексов (**[Fe(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**, **Ru(bpy)<sub>3</sub>** и пр.). Полупроводниковая природа подложки также позволяет распределять энергию, получаемую фотокатализатором, на поверхность подложки, что может усиливать каталитическую активность. Так, в работе [63] комплекс **[Fe(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** был сорбирован на поверхность графитоподобного нанопористого  $C_3N_4$  (npg- $C_3N_4$ , рис. 38) и применён для окислительного сдвигания бензиламина в ацетонитриле (рис. 39).



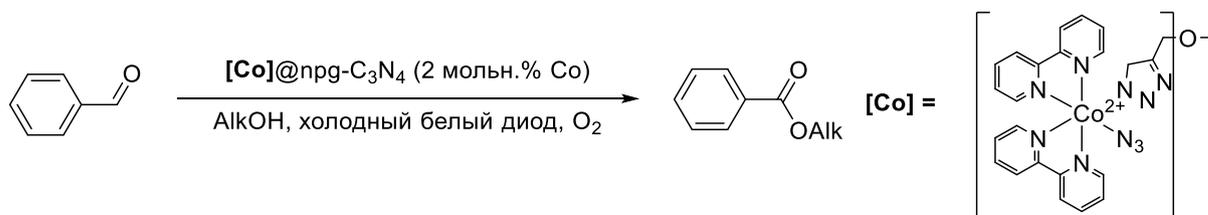
**Рисунок 38.** Структурный мотив графитоподобного нанопористого нитрида углерода.



**Рисунок 39.** Окислительное сдвигание бензиламина.

Материал и растворимый комплекс показали почти идентичную активность, при этом материал выдержал 6 циклов без существенной потери активности, содержание железа в нем упало с 0.56% до 0.52%, т.е. на 8% от начальной загрузки.

Низкая удельная площадь поверхности не позволяет достичь высоких загрузок катализатора на поверхность  $\text{prg-C}_3\text{N}_4$ , поэтому далее та же группа авторов модифицировала подложку сначала гидроксо-группами, а затем пропаргиловым спиртом, что позволило увеличить плотность каталитических центров (на примере  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(1,2,3\text{-триазол})]^+$  до 1.2% масс. Co) [62]. Данный материал протестировали в реакции образования сложных эфиров из ароматических альдегидов в присутствии соответствующих спиртов (рис. 40), где его активность была незначительно выше суммы активностей подложки и комплекса отдельно.

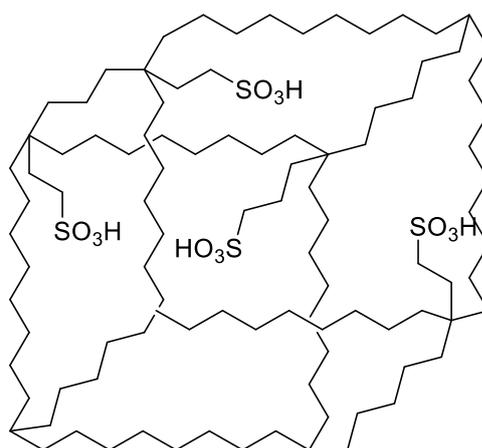


**Рисунок 40.** Окислительная этерификация ароматических альдегидов.

Материал рециклизовали 6 раз без существенной потери активности, при этом содержание кобальта в материале упало только на 0.02%. Создание ковалентной связи хромофора с подложкой упрочило иммобилизацию по сравнению с предыдущей работой [63].

### Органические полимерные подложки

Ионообменные смолы также являются довольно широко используемыми подложками для иммобилизации фотокатализаторов благодаря своей коммерческой доступности, простоте в обращении и возможности модификации. В литературе немало примеров использования ионообменных мембран Nafion, представляющих из себя тефлоновый полимер с короткими боковыми цепями, содержащих концевые сульфонатные группы (рис. 41).

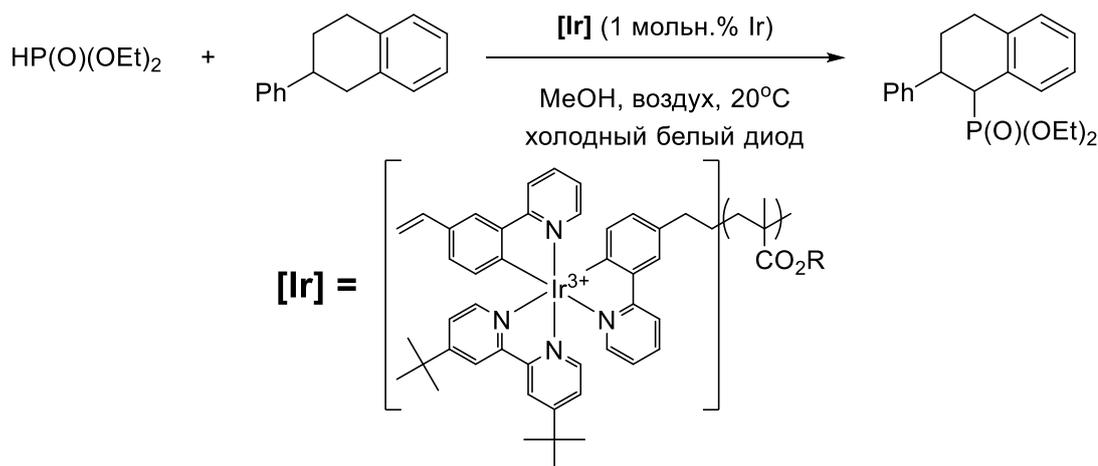


**Рисунок 41.** Схематическое изображение строения мембран Nafion. Атомы фтора не отображены для упрощения рисунка.

Считается, что при набухании в воде Nafion создаёт внутри себя структуру обратных мицелл, что использовалось для контроля селективности аэробного окисления олефинов в эпоксиды, 1,2-дикетоны и циклопероксиды.[64] В качестве фотосенсибилизатора для кислорода применяли 9,10-дицианоантрацен.

Мембрану Nafion использовали для создания композитных структур с неорганическими веществами. В работе [65]  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  был использован в качестве фотоинициатора радикальной полимеризации метилметакрилата и схожих соединений. Было изготовлено два твердофазных катализатора, в которых  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  был либо нанесён на силикагель непосредственно, либо включён в слой Nafion на поверхности частицы силикагеля. Полимеризацию проводили в смеси ацетонитрил:метилметакрилат 1:1. Катализатор без Nafion содержал в 5 раз меньше  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  и работал в 3 раза медленнее на первом цикле по сравнению с композитным катализатором, а также потерял около 50% своей активности к 5-му циклу, в то время как композитный катализатор потерял лишь около 5% активности. Является ли это следствием пятикратно превосходящего содержания  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  в композите или его лучшим удержанием в фазе Nafion по сравнению с простым силикагелем, авторы не указывают.

Пытаясь улучшить прочность связывания катализатора при иммобилизации, авторы работы [66] включили в структуру комплекса  $[\text{Ir}(\text{dtbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$  (dtbpy – 4,4'-дитрет-бутил-2,2'-бипиридин, ppy – 2-фенилпиридин, рис. 1 (б)) винильные фрагменты в фенильных кольцах фенилпиридиновых лигандов, после чего ввели данный комплекс в реакцию полимеризации с разными олефинами, что дало возможность осуществить ковалентную иммобилизацию (рис. 42).

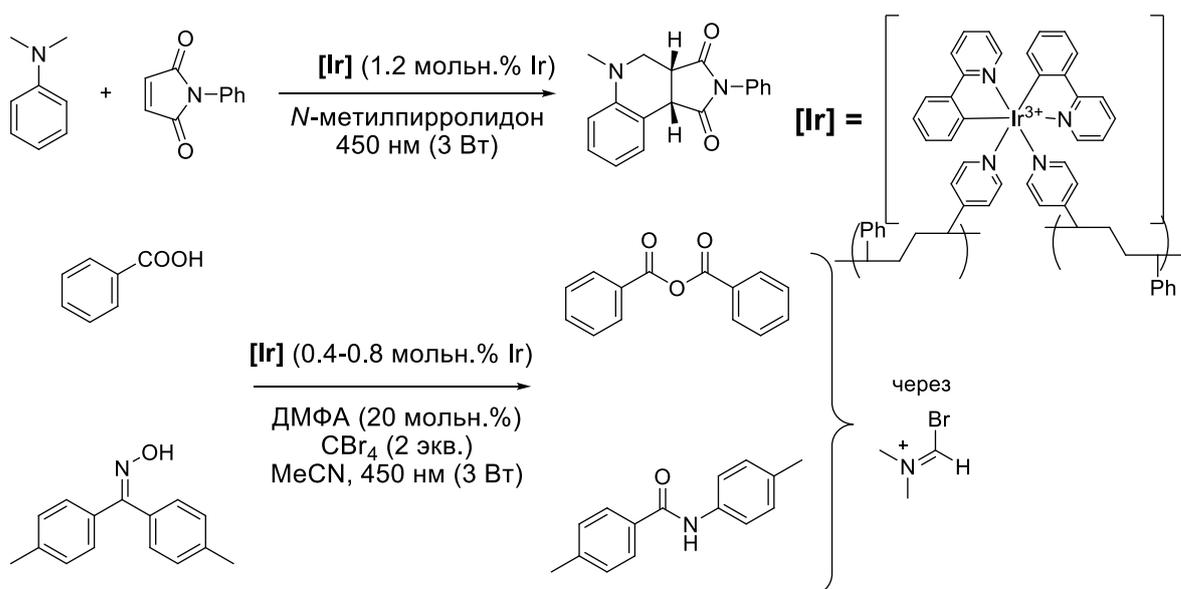


**Рисунок 42.** Ковалентная иммобилизация комплекса иридия в полимере и его применение в фосфонилировании *N*-арил-ТГИХ.

Лучшим в фотокатализе фосфонилирования *N*-арил-ТГИХ оказался сополимер с бензилметакрилатом, так как именно при использовании такой подложки наблюдалось наименьшее вымывание катализатора (0.3% от изначальной загрузки после первого цикла) и лучший выход продукта. Полимерный гетерогенный катализатор отделяли фильтрованием. Катализатор был успешно рециклизован 5 раз при загрузке 1 мольн.% Ir без заметной потери активности и с очень малой потерей иридия (0.1-0.3% от изначального количества по данным ISP MS). Растворителем в данной реакции выступал метанол.

Похожий подход применили авторы работы [67], но вместо сополимеризации  $[\text{Ir}(\text{dtbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$  и мономера, они модифицировали готовый аминоксодержащий полимер хромофором, содержащим карбоксильную группу. Полимер был применён для катализа [4+2]-циклоприсоединения стиролов к пиридинам. При загрузке 1.5 мольн.% Ir катализатор был рециклизован 10 раз, при этом активность не претерпела заметных изменений. В данной реакции в качестве растворителя использовали ацетон.

Также описаны успешные попытки включения металлокомплекса в полимер напрямую: авторами работы [68] были приготовлены сополимеры дивинилбензола и 4-винилпиридина. Соплимеры были обработаны иридиевым прекурсором  $(\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl})_2$ . Полученные мезопористые полимеры с разным содержанием иридия были введены в реакцию циклоприсоединения малеимида к диметиланилину (рис. 43).



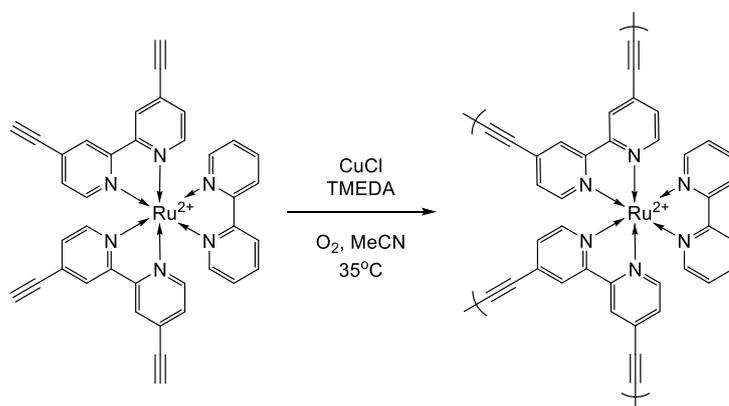
**Рисунок 43.** Примеры реакций, катализируемых включённым в полимер комплексом Ir(III).

Катализатор в полимере оказался в 3 раза активнее своего растворимого аналога  $[\text{Ir}(\text{dtbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$  и выдерживал 4 цикла без значимого вымывания, падения активности и изменений в морфологии. В работе использовали загрузку 1.2 мольн.% Ir и N-метилпирролидон в качестве растворителя.

Другая группа исследователей использовала аналогичный полимер для *in situ* фотогенерации реагента Вильсмаера-Хаака из тетрабромметана и ДМФА в ацетонитриле [69] (рис. 43). Даже в таких жёстких условиях с большим количеством трибромметильных радикалов материал был рециклизован 5 раз, при этом активность на 5-м цикле упала всего на ~10%. В данных полимерах иридий был распределён неравномерно, и не все винилпиридиновые фрагменты участвовали в связывании металла из-за их плохой стерической доступности и высокой вязкости среды, ограничивающей диффузию в полимерах.

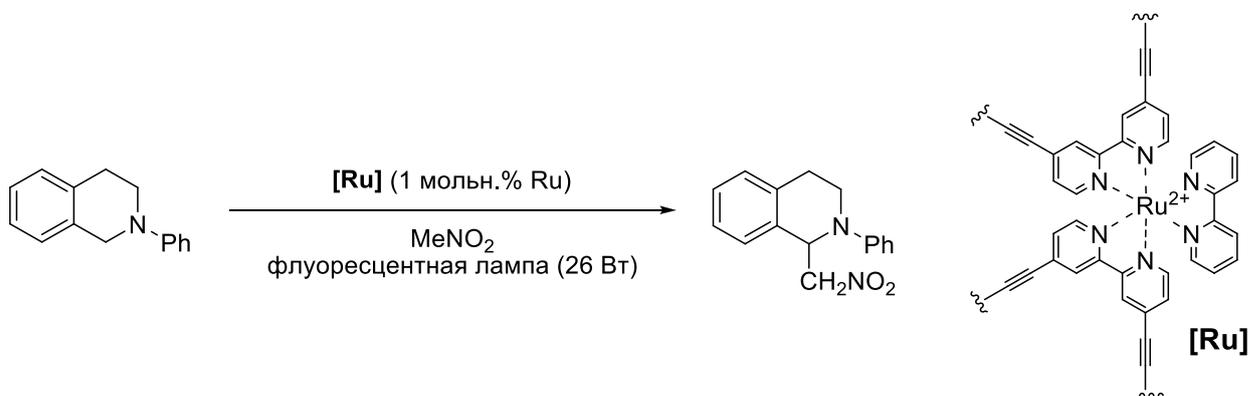
В целом, органополимерные подложки практически не обладают пористостью из-за особенностей морфологии большинства органических полимеров (что связано с гибкостью полимерной цепи), из-за чего получить высокое массовое содержание катализатора не представляется возможным.

Особенно стоит выделить т.н. каркасные ковалентные органические полимеры (COP, КОП). В их составе используются структурно жёсткие мономеры и хромофоры, что роднит их с другим типом подложки – МОКП (MOF, будет рассмотрен отдельно). Первым фотоактивным примером такого материала на основе комплекса рутения является продукт гомополимеризации  $[\text{Ru}(4\text{-debpy})_2(\text{bpy})]^{2+}$  (4-debpy – 4,4'-диэтинил-2,2'-бипиридин), имеющий 90% массовое содержание **Ru(bpy)<sub>3</sub>** [70] (рис. 44).



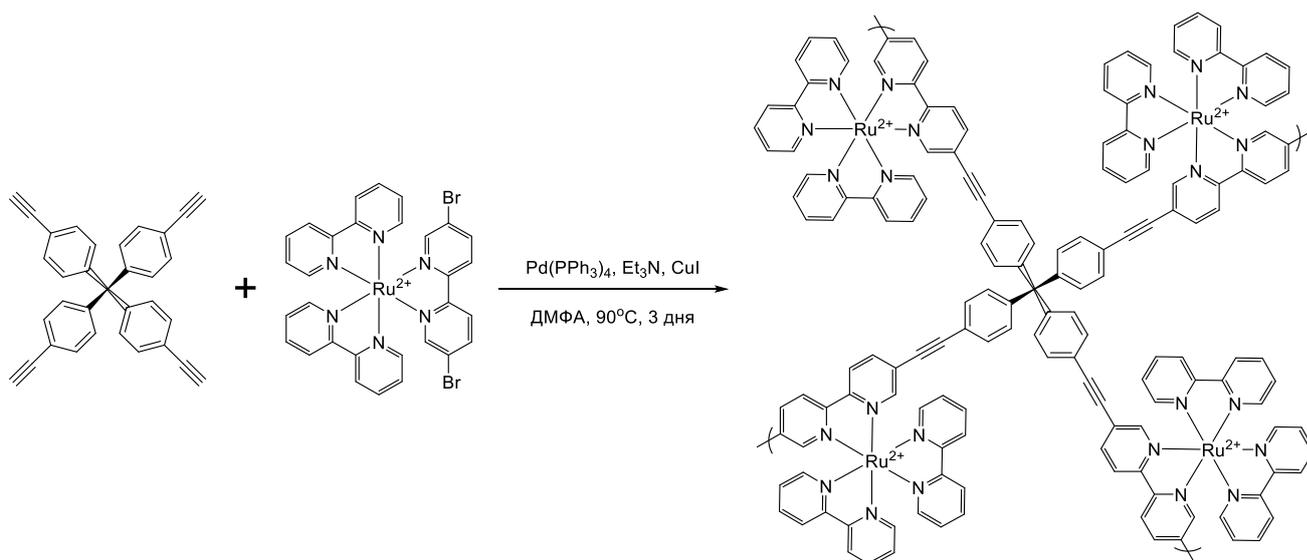
**Рисунок 44.** Полимеризация комплекса рутения в гомополимер.

Время жизни возбуждённого состояния такого катализатора оказалось в 2 раза меньше, чем у растворимого аналога, вероятно из-за высокой концентрации рутения, которое вызывало автогашение возбуждённого состояния. Материал был практически непористым и состоял из агрегатов наночастиц размером около 100 нм. Материал успешно катализировал восстановительное дегалогенирование, окислительное сдвигание бензиламина (рис. 39) и нитрометилирование N-Ph-ТГИХ в нитрометане (рис. 45). В последней реакции материал выдержал 4 каталитических цикла, при этом потеряв около 0.5% рутения и 15% активности. Эффективность первого цикла была не меньше или даже лучше, чем при использовании растворимого аналога (в виде комплекса, защищённого триизопропилсилильной защитой по этинильным фрагментам).



**Рисунок 45.** Фотокаталитическое нитрометилирование N-Ph-ТГИХ в присутствии рутениевого органического гомополимера.

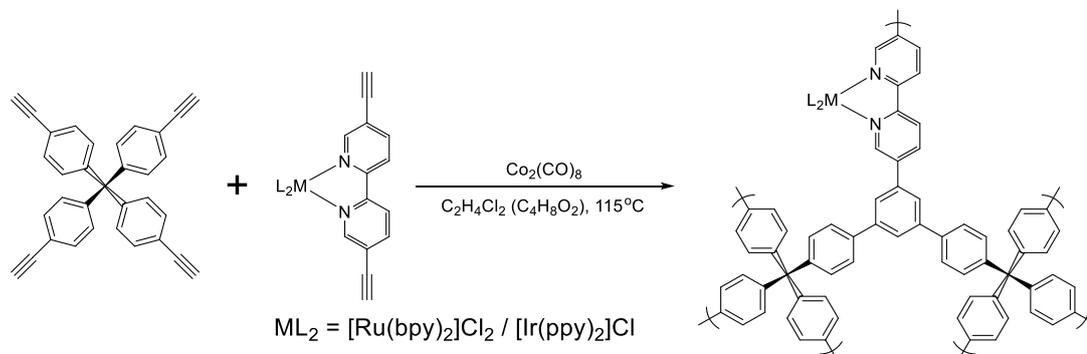
С целью понизить степень автогашения, эта же научная группа получила сополимер, оставив в структуре хромофора один якорный лиганд и введя в реакцию тетра(4-этинилфенилен)метан в качестве спейсера-линкера (рис. 46). [71]



**Рисунок 46.** Получение КОП-сополимера.

Полученный материал содержал несколько меньше рутениевого комплекса (76%). В работе также был получен иридиевый аналог на основе  $[Ir(ppy)_2(Br_2bpy)]^+$ . Изменение первичной структуры не повлияло на морфологию материалов, которые так же состояли из агрегатов наночастиц 100-200 нм в диаметре и оказались непористым ( $<10 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Авторы объясняют этот факт блокированием каналов объёмным металлокомплексом, так как аналог, приготовленный из дибромбипиридина вместо комплекса, оказался пористым, что говорит о наноразмерности пор подложки, которые полностью закрываются катализатором. Материалы оказались стабильными на воздухе до  $300^\circ C$  по данным термогравиметрии и нерастворимыми. С использованием мольных коэффициентов поглощения  $Ru(bpy)_3$  и  $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$  авторы установили, что наночастицы размером 100 нм могут задействовать весь свой объём для поглощения света, при этом относительно небольшое расстояние между хромофорами способствует прямой передаче энергии из глубины частицы на поверхность, где протекают химические реакции. Авторам удалось продемонстрировать протекание этого процесса с помощью регистрации нестационарной эмиссии и снижения каталитической активности полимера, допированного комплексом осмия. Материалы исследовали в реакциях дегалогенирования, сдваивания бензиламина (рис. 39) и нитрометилирования *N*-арил-ТГИХ (рис. 45). Рутениевый полимер показал схожую активность со своим растворимым аналогом, однако в реакциях сдваивания бензиламина в ацетонитриле и нитрометилирования в нитрометане катализатор был рециклизован только 3 и 5 раз, соответственно, причем потеря катализатора была очень мала ( $<0.3\%$ ). При сдваивании бензиламина материал не терял активности, а при нитрометилировании потерял 5% активности. Иридиевый полимер показал значительно худшую активность и в рециклизации проверен не был.

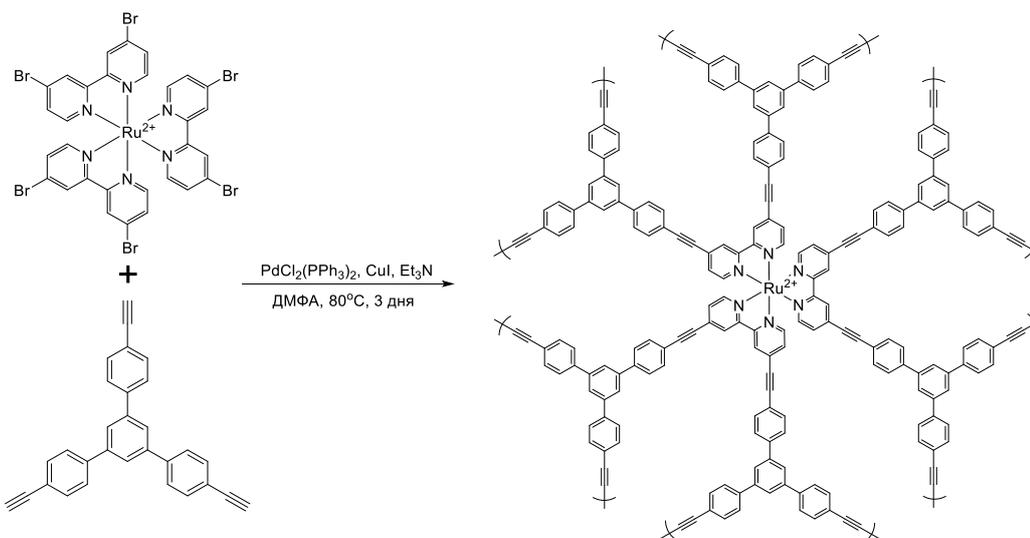
Следующим этапом работы этой группы стало увеличение пористости за счёт увеличения объёма повторяющейся субъединицы КОП. В работе [72] авторы использовали другую реакцию полимеризации – тримеризацию ацетилена при соотношении хромофора и линкера 1:2 (рис. 47).



**Рисунок 47.** Синтез КОП с увеличенным объёмом повторяющейся субъединицы.

Полученные полимеры обладали очень высокой удельной площадью поверхности (1348 и 1547 м<sup>2</sup>/г для рутения и иридия соответственно), что сопоставимо с лучшими силикагелями. Массовые доли металлов составили 4.5% (Ru) и 2.2% (Ir). Данные БЭТ и квантово-химических расчётов подсказывают, что скорее всего, в материале сосуществуют микро- и мезопоры. Большая доля итоговой площади поверхности создаётся именно микропорами, но оптимальные для катализа мезопоры действительно присутствуют в материале. Данные катализаторы были протестированы в нитрометилировании *N*-арил-ТГИХ (рис. 45) и оказались активнее своих растворимых аналогов. Также они выдерживали 5 каталитических циклов, теряя не более 5% активности и без заметной потери металла.

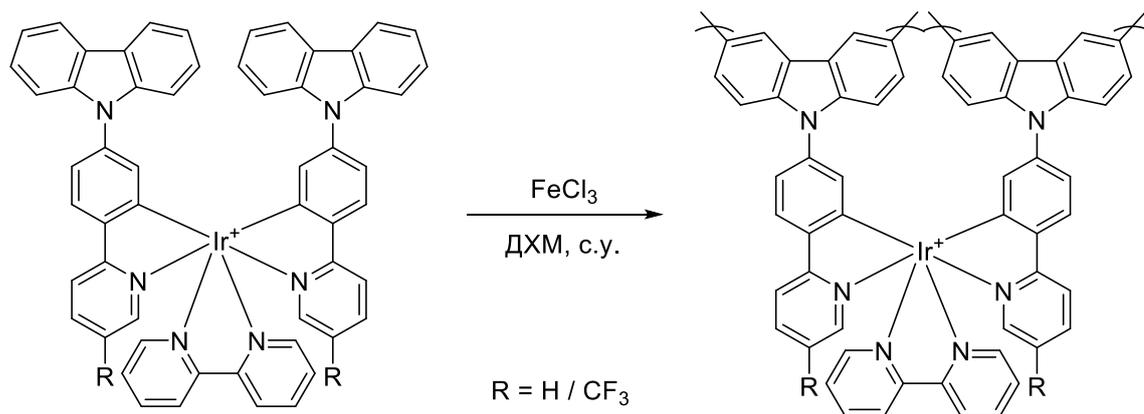
В работе [59] другая группа авторов применила похожий подход к повышению пористости, взяв в качестве спейсера (трис)1,3,5-(4-этинилфенилен)бензол (рис. 48). [72]



**Рисунок 48.** Синтез КОП с увеличенным объёмом повторяющейся субъединицы.

Данный материал также содержал как микро- так и мезо-поры, при этом доля мезопор оказалась значительно больше (около 50%). Удельная площадь поверхности составила 428 м<sup>2</sup>/г. Материал был протестирован в реакциях нитрометилирования *N*-арил-ТГИХ (рис. 45) и окислительного сочетания *орто*-фенилендиамина и ароматического альдегида в бензимидазол. Активность материала в последней реакции оказалась ниже, чем у **Ru(bpy)<sub>3</sub>**, но его можно было рециклизовать до 12 раз с потерей всего 5% активности.

Авторы работы [73] использовали фотоактивную, пористую и полупроводящую поликарбазольную основу, в которую был включён иридиевый комплекс для придания возможности поглощения видимого света (рис. 49).



**Рисунок 49.** Поликарбазол, модифицированный комплексом иридия.

Морфология полученного полимера – агрегаты наночастиц 100-200 нм с невысокой микропористостью (<100 м<sup>2</sup>/г) – оказалась очень похожей на таковую в вышеприведенных примерах. Полимер был проверен в реакциях аэробного окисления борных кислот в фенолы, нитрометилировании (рис. 45) и фосфонилировании (рис. 42) *N*-арил-ТГИХ, а также в окислении сульфидов в сульфоксиды. Материалы успешно катализировали эти превращения, но, к сожалению, сравнения со стандартными фотокатализаторами авторы не привели. Материал с трифторметильными заместителями стал активнее, авторы объясняют это значительно бóльшим временем жизни возбуждённого состояния в трифторметилированных комплексах иридия. Материал был рециклизован 5 раз в реакции окисления сульфидов в метаноле и потерял 10% активности на пятом цикле.

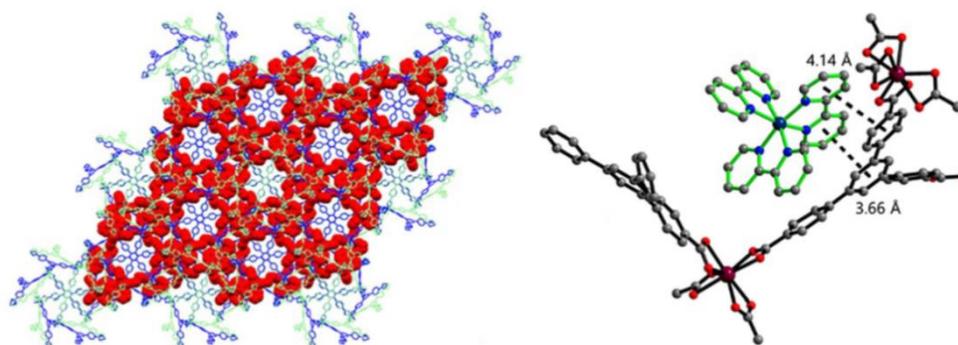
В своей следующей работе [74] эта группа смогла добиться хорошей удельной площади поверхности (460-480 м<sup>2</sup>/г), сумев синтезировать *мета*- и *пара*-карбазол-замещённые трис-фенилпиридиновые комплексы иридия, но сам материал оказался микропористым. Каталитическая активность обоих материалов была проверены в нитрометилировании *N*-арил-ТГИХ (рис. 45) и рециклизованы по 3 раза без заметных изменений в активности.

В итоге можно заметить, что массовая загрузка катализатора и удельная площадь поверхности обратно пропорциональны. Тем не менее, даже без высокой площади поверхности,

КОП способны эффективно катализировать органические превращения. Важной причиной такого поведения может являться возможность переноса возбуждения между близлежащими металлическими центрами в полимер с высокой концентрацией металла. Проводящая природа органических подложек также может оказывать позитивное влияние на каталитическую активность. Такой тип рециклизуемого катализатора может быть перспективным для промышленного применения за счёт своей кинетической и термодинамической стабильности, но потенциала для дальнейших исследований в области металлосодержащих КОП мало, так как основные металлокомплексные фотокатализаторы уже были включены в их состав и изучены. Современные работы направлены на включение в структуру органических хромофоров вместо комплексов металлов [75].

### Металло-органические координационные полимеры (МОКП, MOF)

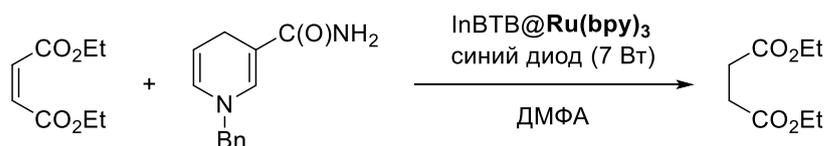
Пост-синтетические модификации КОП хотя и возможны, но их примеры сильно ограничены [76, 77]. С исторической точки зрения, МОКП предшествуют КОП, так как их проще синтезировать и модифицировать благодаря лабильности координационных связей. Жёсткая и объёмная кристаллическая структура позволяет создавать пористые материалы разнообразных морфологий и использовать множество стратегий включения катализаторов в эти структуры. Объём элементарной ячейки можно использовать для иммобилизации больших металлокомплексных катализаторов по механизму «гость-хозяин». Металлокомплексные фотокатализаторы представляют собой положительно заряженные и весьма объёмные (~1.3 нм) молекулы, поэтому оптимальными являются мезопористые структуры с отрицательным зарядом каркаса, например, InBTV (In = индий, BTV = 1,3,5-три(4-карбоксифенилен)-бензол). Данный МОКП состоит из тетраэдрических узлов  $[\text{In}(\text{BTV})_4]^-$ . Авторы работы [78] ввели  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{phen})_3$  и  $\text{Ru}(\text{bpz})_3$  в полости структуры In-BTV (рис. 50).



**Рисунок 50.** Кристаллическая структура InBTV со включённым в полость  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  [78].

По данным РСА и конфокальной флуоресцентной спектроскопии, все катионы-гости занимают вакансии периодически и равномерно, но в центре кристалла хромофора оказалось меньше, чем на его краях. Комплексы  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  и  $\text{Ru}(\text{phen})_3$  занимают вакансии поодиночке и

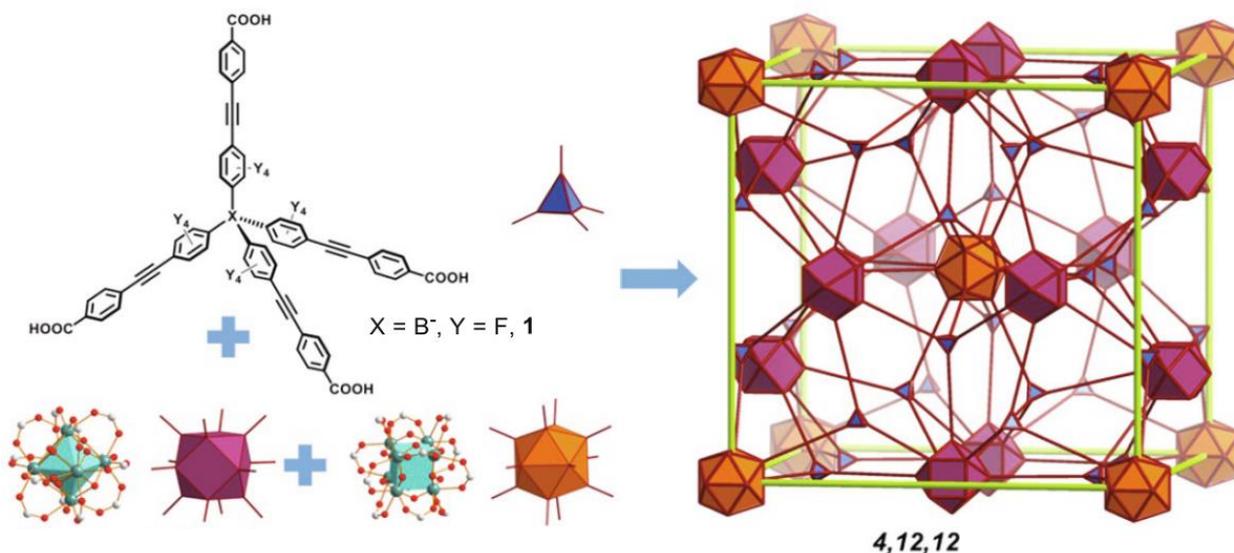
проявляют стекинговые взаимодействия с ВТВ. **Ru(bpz)<sub>3</sub>** занимают вакансии парно, связь между комплексами в паре осуществляется посредством π-стекинга друг с другом и неклассических водородных связей C–H - - N. Массовые доли рутения в материалах составляют 16.0±0.1%, но мольное содержание **Ru(bpy)<sub>3</sub>** оказалось немного хуже аналогов (0.33 ммоль / 10 мг. исходного МОКП против 0.42 ммоль / 10 мг для [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и [Ru(bpz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>). Материалы были рециклизованы 9 раз в реакциях нитрометилирования *N*-Ph-ТГИХ в нитрометане (рис. 45) и восстановлении диэтилмалеата эфиром Ганча (рис. 51).



**Рисунок 51.** Восстановление диэтилмалеата в присутствии InVTB@ **Ru(bpy)<sub>3</sub>**.

Скорость и селективность реакций менялась неравномерно от цикла к циклу. Для реакции восстановления скорость случайно варьировалась в узком интервале. В реакции нитрометилирования скорость конверсии исходного соединения после рециклизации росла, но выход достиг максимума в 60% на 6-м цикле. Авторы связывают это с поглощением отрицательно заряженным каркасом положительно заряженного иминиевого интермедиата, что было подтверждено обнаружением характеристической ИК полосы иминиевого катиона в материале после рециклизации и её отсутствием в свежем образце.

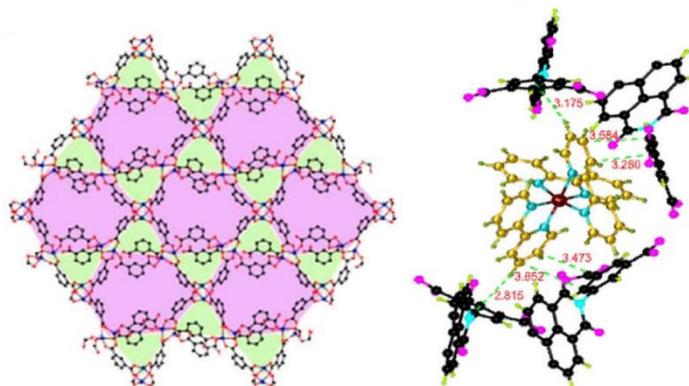
В работе [79] было показано, что необязательно иметь именно отрицательно заряженный каркас для иммобилизации **Ru(bpy)<sub>3</sub>**. Введение дополнительных групп с отрицательным зарядом в структуру линкера также позволяет удерживать положительно заряженный **Ru(bpy)<sub>3</sub>** в полостях структуры. Полученный МОКП NPF-201 содержит в узлах циркониевый кластер, связанный тетраэдрическими лигандами (рис. 52).



**Рисунок 52.** Структура NPF-201 [79].

Материал выдержал 5 каталитических циклов в реакции окисления тиаоизола в соответствующий сульфоксид без заметных изменений активности.

Комплекс **Ru(bpy)<sub>3</sub>** может выступать в качестве темплата для образования ячейки МОКП [80, 81]. Так, авторы работы [81] использовали такой МОКП (рис. 53) для катализа фосфонирования *N*-арил-ТГИХ в ацетонитриле (рис. 42).



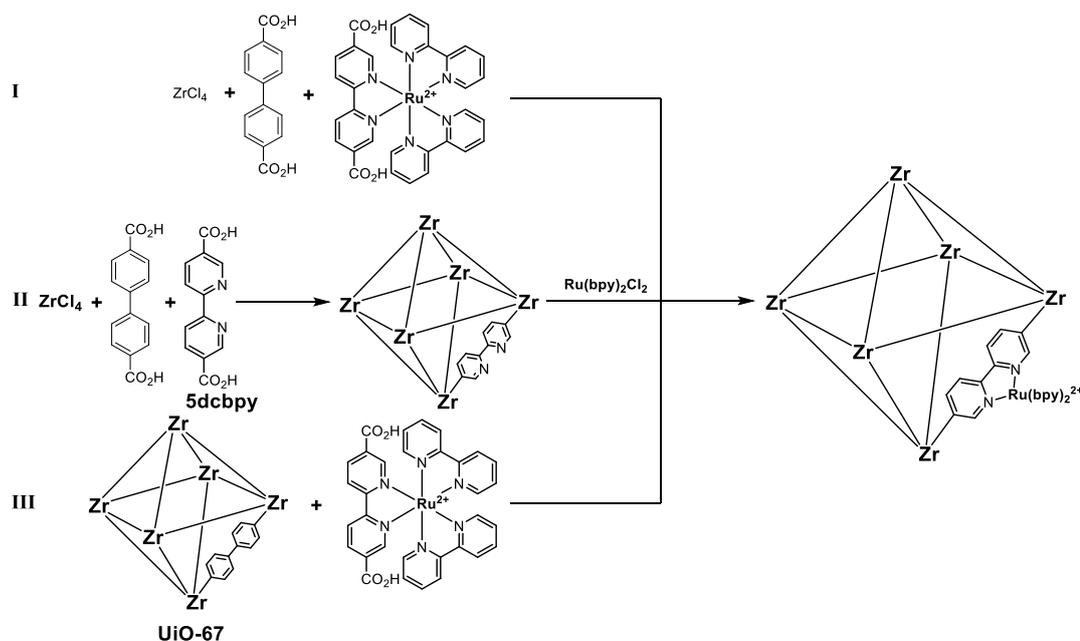
**Рисунок 53.** МОКП, полученный с использованием **Ru(bpy)<sub>3</sub>** в качестве темплата [81].

При фосфонировании *N*-Ph-ТГИХ авторы рециклизовали катализатор 5 раз, при этом материал потерял 10% активности.

Металлокомплекс также может быть включён в каркас напрямую, аналогично КОП. Для этого один из лигандов комплекса должен являться также линкером для МОКП. Существует несколько стратегий получения такого типа МОКП.

1. Прямой синтез каркаса из смеси модифицированного комплекса и линкера;
2. Синтез каркаса из линкера и якорного лиганда с последующим комплексообразованием;
3. Обмен линкера в каркасе на модифицированный комплекс в готовой структуре.

Авторы работы [59] исследовали все указанные стратегии на примере МОКП типа UiO-67, образованным кластерами оксида циркония и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой (рис. 54).



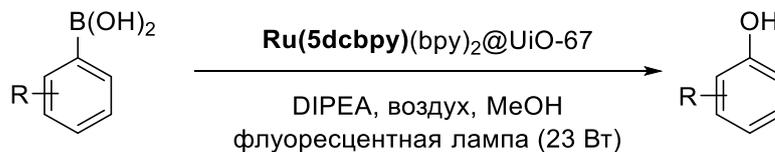
**Рисунок 54.** Подходы к ковалентной иммобилизации хромофоров в структуру МОКП на примере UiO-67.

Выбор конкретной стратегии зависит от исследуемого МОКП и осуществляется эмпирически. Использование «неправильной» стратегии приводит к потере структурной стабильности материала, что выражается в резком снижении удельной площади поверхности и потере кристалличности.

Авторы работы [82] синтезировали МОКП UiO-67 (Zr и [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновая кислота), модифицированные комплексами  $[Ru(5dcbpy)(bpy)_2]^{2+}$  и  $[Ir(5dcbpy)(ppy)_2]^+$  ( $5dcbpy = [2,2'$ -бипиридин]-5,5'-дикарбоновая кислота) согласно подходу I (рис. 54). Материалы оставались кристаллическими только при низких загрузках катализаторов (1.5-3% Ru). Полученные материалы были протестированы в нитрометилировании *N*-арил ТГИХ (рис. 45) и окислительном сочетании бензиламина (рис. 39). В случае нитрометилирования было проведено по 3 каталитических цикла для обоих МОКП и каждого субстрата и, за исключением комбинации Ru-МОКП и незамещённого ТГИХ, изменений в активности замечено не было. Для сочетания бензиламина было проведено всего 2 цикла, также без заметных изменений в активности.

Группа авторов в работе [83] получила такой же МОКП посредством подхода II (рис. 54), введя в структуру 25 мольн% **5dcbpy**. Материал был введён в реакцию с  $Ru(bpy)_2Cl_2$ , что позволило повысить содержание рутения по сравнению с предыдущим подходом до 2-15%. Материалы с большим содержанием бипиридин-дикарбоновой кислоты (50-100%) при этом теряли кристалличность по данным РФА. В этой же работе была произведена попытка модификации по стратегии III (рис. 54), но итоговый материал содержал лишь 1% рутения. Скорее всего, это связано со сложностью диффузии большого комплекса (~1.3-1.5 нм) внутрь

микропористого материала, что ограничивает реакцию поверхностью частицы. Каталитическая активность и рециклизуемость были проверены в реакции окисления арилборных кислот в фенолы в метаноле (рис. 55).



**Рисунок 55.** Аэробное фотоокисление борной кислоты в фенол в присутствии  $\text{Ru(5dcbpy)(bpy)}_2\text{@UiO-67}$ .

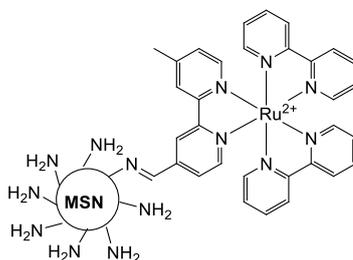
Катализатор выдержал 5 циклов, но при этом терял 15% активности. Также, в реакционной среде обнаруживали следовые количества (бипиридин)дикарбоновой кислоты, что свидетельствует о частичном разложении подложки. Это может быть обусловлено заменой линкеров МОКП на арилборную кислоту, структурно близкую к бензойной кислоте. Бензойную кислоту часто используют в синтезах цирконий-дикарбоновых МОКП в качестве модулятора – она не включена в итоговую структуру (по крайней мере, в детектируемых количествах), но её участие позволяет создать кристалличность и пористость.

Подложки на основе МОКП весьма хорошо изучены в катализе. Исходя из имеющейся литературы, более масштабное применение МОКП в жидкофазном катализе ограничено их стабильностью в реакционной среде. Кристаллические ячейки МОКП содержат растворитель, используемый при его синтезе. Этот растворитель разупорядочен и невидим для РСА, и может заменяться на растворитель, в котором проводится реакция. Это может изменять параметры ячейки МОКП и оказывать влияние на активность. Этот же процесс может приводить к накоплению компонентов реакции в материале, что не является оптимальным для выхода продукта. Микропористость большинства стабильных затрудняет диффузию реагентов вглубь материала, что не позволяет включать весь объём частицы в катализ (за исключением случаев с фотоактивной подложкой), а мезопористые аналоги (например, UiO-68, использующий три фениленовых спейсера вместо двух в UiO-67) часто показывают более низкую стабильность. Лабильность координационных связей в совокупности с большим числом способов возможной сборки компонентов каркаса, также является дестабилизирующим фактором из-за возможности перестройки координационного полимера (подложки) в ходе реакции.

## Силикагели

Силикагели – одна из самых широко используемых подложек для создания гетерогенных катализаторов. Для фотокатализаторов силикагели удобны за счёт коммерческой доступности, мезопористости, прозрачности и высоких удельных площадей поверхности. В литературе множество примеров катализаторов, полученных сорбцией каталитически активной молекулы на силикагель той или иной морфологии. Самым простым решением в случае фотокатализа является сорбция **Ru(bpy)<sub>3</sub>** на коммерческий хроматографический силикагель Machery Nagel 35-70 мкм [84]. Авторам в указанной работе удалось сорбировать 16 мг комплекса на 1 г подложки (что соответствует 0.2% Ru) и они применили этот катализатор для одностадийного синтеза артемизинина окислением предшественника (олефина) синглетным кислородом. Гетерогенный катализатор значительно ускорял реакцию (в 2-5 раз по сравнению со свободным **Ru(bpy)<sub>3</sub>**), если в субстрате присутствовали гаптофильные гидроксо-группы или свободная карбоновая кислота. Скорее всего, это связано со способностью силикагеля хорошо сорбировать подобные субстраты, а так как концентрация синглетного кислорода вблизи гетерогенного катализатора максимальна, реакции протекали быстрее именно с сорбируемыми субстратами. Дихлорметан, использованный в качестве растворителя, вероятно, способствовал такой сорбции. Все протестированные коммерческие силикагели показали близкие результаты, независимо от площади поверхности и размера пор. Катализатор был рециклизован 7 раз и потерял 30% активности к 7-му циклу.

Повышение прочности иммобилизованного комплекса можно получить посредством использования ковалентно связанного комплекса с подложкой. В работе [85] авторы модифицировали мезопористые наночастицы силикагеля (MSN) аминогруппами и ввели их в реакцию с гетеролигандным комплексом рутения, содержащим альдегидную группу. В результате за счет образования иминового мостика получен гетерогенный катализатор (рис. 56).

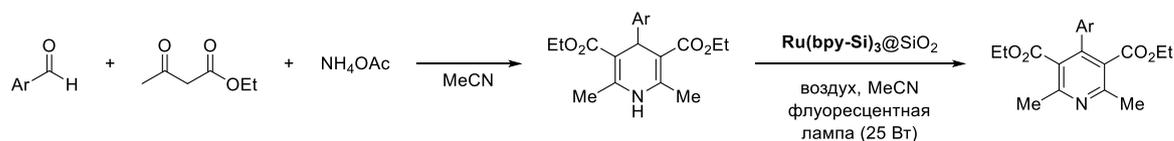


**Рисунок 56.** Схематическое изображение рециклизуемого фотокатализатора **Ru(bpy)<sub>3</sub>@MSN** [85].

Катализатор был использован для аэробного окисления тиоанизола в сульфоксид и выдержал 5 каталитических циклов, потеряв 10% активности.

Авторы работы [86] использовали модифицированный силанольными группами **Ru(bpy)<sub>3</sub>** в качестве темплата для создания мезопористости в силикагеле. Полученный

материал  $\text{Ru}(\text{bpy-Si})_3@ \text{SiO}_2$  характеризуется хорошей удельной площадью поверхности  $620 \text{ г/м}^2$  и равномерным распределением каталитических центров по объёму, диаметр пор при этом составляет 3–3.8 нм. Материал был протестирован в аэробной ароматизации дигидропиридинов, дегалогенировании алифатических и ароматических субстратов и галогенировании алифатических спиртов. Возможность рециклизации была исследована в реакции ароматизации дигидропиридинов в ацетонитриле (рис. 57), катализатор был использован 10 раз без потери активности.

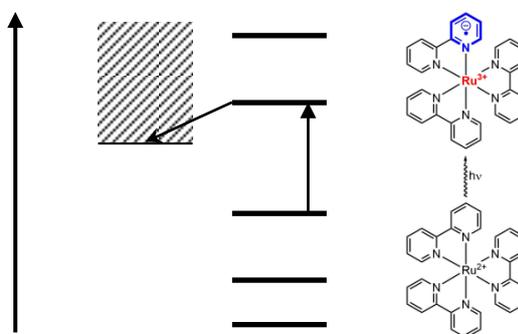


**Рисунок 57.** Аэробная ароматизация дигидропиридинов под действием  $\text{Ru}(\text{bpy-Si})_3@ \text{SiO}_2$ .

Силикагельные подложки и материалы на их основе хорошо изучены, как в направлении усложнения катализаторов, так и усложнения подложки. Физические свойства силикагелей можно настраивать в очень широких пределах. Однако, силикагели требуют наличия ПАВ или темплатов при синтезе для создания высоких площадей поверхности, из-за чего вымывание ПАВ может снижать стабильность подложки при рециклизации в органических реакциях.

### Диоксид титана

Иммобилизация фотоактивных металлокомплексов на различных формах диоксида титана и их применение в катализе основано на богатом опыте производства фотоанодов для фотовольтаических (DSSC = dye-sensitized solar cell, рис. 58) и фотоэлектрохимических (DSPEC = dye-sensitized photo-electric cell) ячеек [87-89]. Такие устройства содержат анатаз (часто в виде тонкослойного покрытия), который обладает полупроводниковыми свойствами. Наиболее изученным классом сенсбилизаторов являются полипиридиновые комплексы рутения за счёт их способности вводить электрон в зону проводимости полупроводниковых диоксидов титана при переходе в возбуждённое состояние.

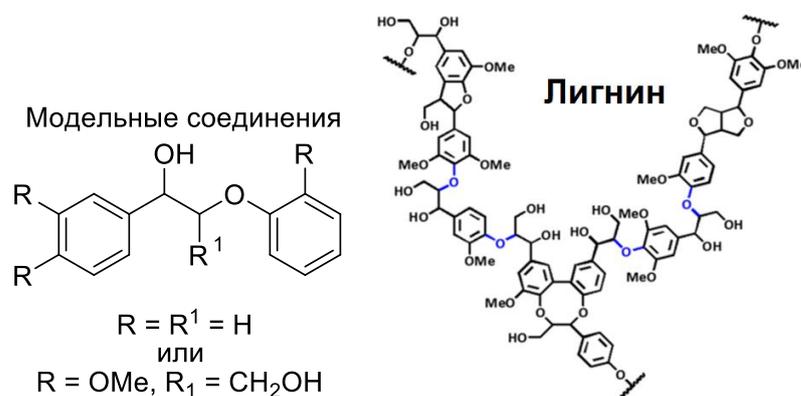


**Рисунок 58.** Обоснование принципа работы фотоанодов в DSSC/DSPEC.

Основной массив литературы сосредоточен на ограниченных примерах применения таких фотоанодов для простых органических превращений. В качестве меры устойчивости в

этом направлении исследований используют время непрерывной работы до отказа (вместо количества циклов), но и данный параметр редко исследуют. Популярными примерами реакций являются генерация водорода солями платиновых металлов, что является отдельной большой областью исследований. Авторы работы [90] показали, что генерированный водород, а точнее, электроны, генерирующие водород на металле, могут быть использованы для восстановления нитробензола в анилин. В качестве источника электронов для восстановления может служить как расходуемый восстановитель, так и более полезная химическая реакция, например окисление органических сульфидов в сульфоксиды [91], эпоксицирование алкенов [92] или окисление спирта в альдегид [93]. Источником кислорода и водорода является вода, что даёт 100% атом-экономичность.

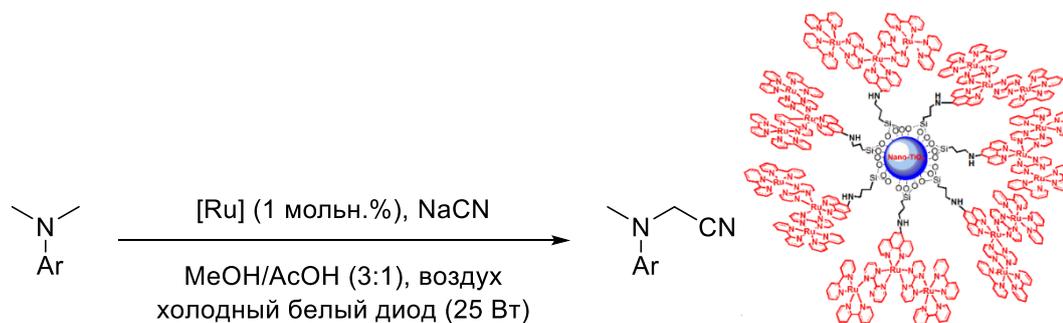
Примеров использования материалов на основе диоксида титана в фотокатализе с рециклизацией очень мало [94, 95]. В работе [95] титановый фотоанод использован в 5 циклах окисления лигнина и его аналогов в сухом ацетонитриле (рис. 59).



**Рисунок 59.** Окисление модельных аналогов лигнина фотоанодом на основе модифицированного комплексом рутения диоксида титана.

Непосредственное окисление лигнина осуществляется *N*-гидроксифталиimidным радикалом, получаемым с помощью фотоанода. Фотоанод в ходе каждого цикла подвергали облучению в течение равных промежутков времени, уже к концу 4-го цикла катализатор потерял 35% активности. Потеря активности нелинейная и значительно ускоряется при переходе от 3 к 4 циклу.

Группа авторов работы [94] использует более близкий для данной работы подход, применив полядерный комплекс рутения, иммобилизованный на диоксид титана в качестве твердофазного рециклизуемого фотокатализатора для реакции цианирования третичных диалкилариламинов в смеси метанола и уксусной кислоты (рис. 60).



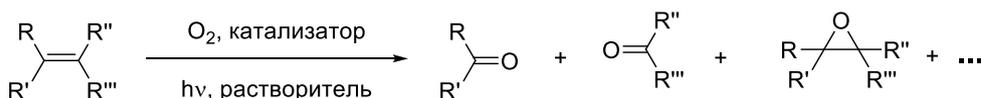
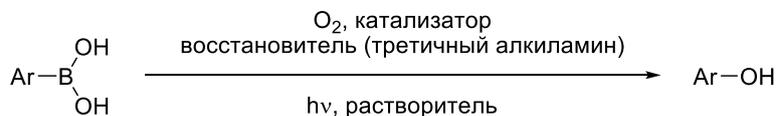
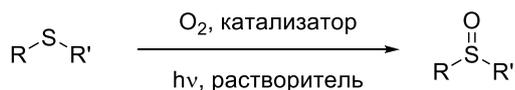
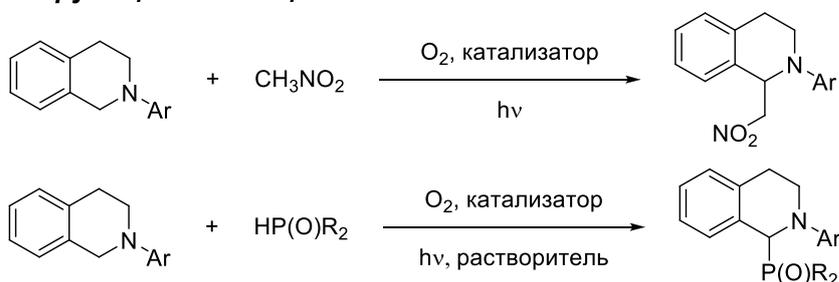
**Рисунок 60.** Наноразмерный диоксид титана, модифицированный дендримерными комплексами рутения [94] в катализе цианирования диалкил-ариламинов.

Твердофазный фотокатализатор показал немного бóльшую активность, нежели растворимый аналог. Катализатор выдержал 8 каталитических циклов без заметной потери активности.

### Сравнение гетерогенных фотокатализаторов

Сравнение активности различных фотокатализаторов и их эффективности осложняется тем, что авторы исследуют разные реакции, используют различные по мощности источники света и конструкции фотореакторов, а также отличающиеся условия реакции. В качестве модельных реакций целесообразно использовать известные, простые и хорошо воспроизводимые процессы. При использовании сложных и недостаточно хорошо воспроизводимых процессов невозможно объяснить неудачные результаты малой активностью катализатора. Также нельзя забывать о необходимости оптимизации сложных процессов, что потребует времени и может не дать результата. Дополнительно следует заметить, что подавляющее большинство работ по этой теме в качестве модельной реакции использует фотокатализируемое разложение органических красителей (например, метиленового синего), а более сложные и интересные органические реакции исследованы значительно меньше. Разумеется, разложение органических красителей – это важная и нужная тема в рамках очистки сточных вод, но к данной работе это имеет крайне опосредованное отношение, и потому не будет рассмотрено.

Наиболее популярными реакциями исследования возможностей рециклизации гетерогенных фотокатализаторов являются окисление сульфидов, окислительное сдвигание бензиламина и нитрометилирование тетрагидроизохинолинов (рис. 61). Реже встречаются гидроксильное арилборных кислот, окисление алкенов кислородом и другие реакции нуклеофильного замещения водорода в тетрагидроизохинолинах.

**Окисление алкенов****Гидроксилирование арилборных кислот****Окисление органических сульфидов****CN-функционализация ТГИХ****Окислительное сдвигание бензиламинов**

**Рисунок 61.** Распространенные модельные реакции, используемые для изучения рециклизации фотокатализаторов.

В таблицах 1 и 2 приведены данные по возможности рециклизации рассмотренных выше гетерогенных катализаторов в реакции нитрометилирования и фосфонилирования ТГИХ, соответственно. В таблице 3 собраны примеры окисления арилборных кислот. Необходимо отметить, что исследование долгосрочной активности катализатора при рециклизации не получает широкого освещения в области исследования нерастворимых рециклизуемых катализаторов. По этой причине, для улучшения представительности выборки, в рассмотрение включены не только катализаторы на основе полипиридиновых комплексов Ru(II) и Ir(III), но также и другие металлокомплексные и органические люминофоры.

Таблица 1. Рециклизуемые фотокатализаторы для нитрометилирования ТГИХ.

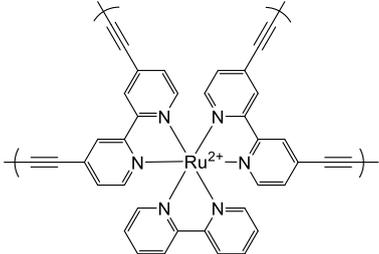
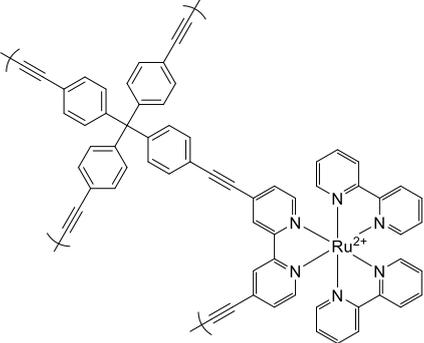
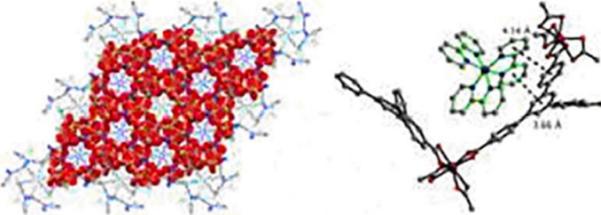
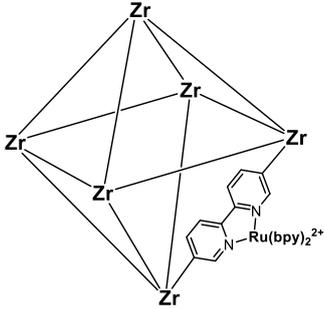
Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество циклов	Потеря активности, %	Ссылка
 <p><math>([\text{Ru}(4\text{-debpy})_2(\text{bpy})]^{2+})_n</math> (ковалентный, КОП)</p>	0.2	4	15	[70]
 <p><math>(4^*[\text{Ru}(4\text{-debpy})(\text{bpy})_2]^{2+}@\text{CPh}_4)_n</math> (ковалентный, КОП)</p>	0.2	5	10	[71]
 <p><math>\text{Ru}(\text{bpy})_3@\text{InVTB}</math> (сорбционный)</p>	0.2	9	<3	[78]
 <p><math>\text{Ru}(5\text{dcby})(\text{bpy})_2@\text{UiO}-67</math> (ковалентный, МОКП)</p>	1	3	10	[82]

Таблица 1 (продолжение).

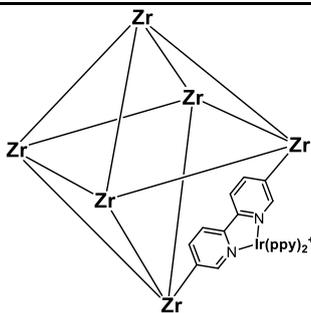
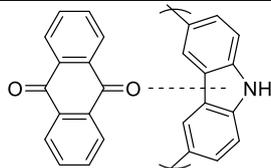
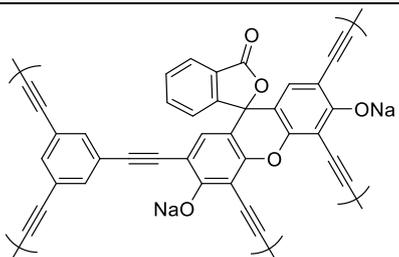
Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество циклов	Потеря активности, %	Ссылка
 <p><b>Ir(5dcby)(ppy)<sub>2</sub>@UiO-67</b> (ковалентный, МОКП)</p>	1	3	<3	[82]
 <p>Комплекс антрахинона с поликарбазолом (полимер)</p>	5	10	<3	[96]
 <p><b>(Eosine Y@1,3,5-(C<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>-Ph)<sub>n</sub></b> (ковалентный, КОП)</p>	4	4 5 8 12	<3 14 50 75	[97]

Таблица 2. Рециклизуемые фотокатализаторы для фосфонирования ТГИХ.

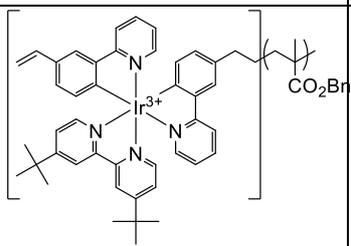
Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Растворитель	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество о циклов	Потеря активности %	Ссылка
 <p><b>[Ir(dtby)(ppy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>@ПБМА</b> (ковалентный)</p>	MeOH	3	5	<3	[66]

Таблица 2 (продолжение).

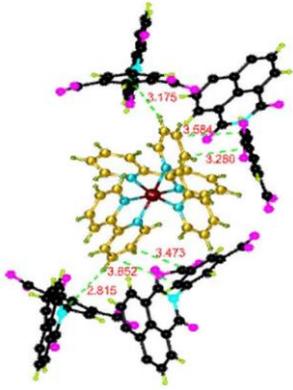
Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Растворитель	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество циклов	Потеря активности %	Ссылка
 <p><b>Ru(bpy)<sub>3</sub>@FJI-Y1</b> (сорбционный, МОКП)</p>	MeCN	1	5	10	[81]

Таблица 3. Рециклизуемые фотокатализаторы для гидроксирования арилборных кислот.

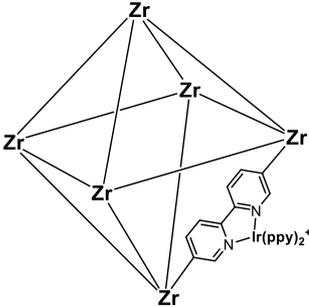
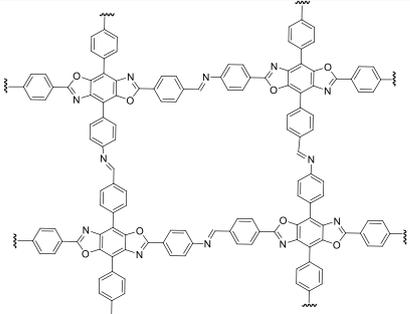
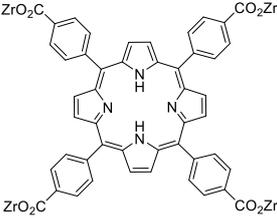
Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Растворитель	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество циклов	Потеря активности %	Ссылка
 <p><b>Ir(5dcppy)(ppy)<sub>2</sub>@UiO-67</b> (ковалентный, МОКП)</p>	MeOH	5	5	15	[83]
 <p><b>Поли-фенилен-бисбензоксазол</b> (ковалентный, КОП)</p>	MeCN- вода 4:1	5	10	<3	[98]

Таблица 3 (продолжение).

Катализатор (тип иммобилизации, тип подложки)	Растворитель	Загрузка кат. (мольн.%)	Количество циклов	Потеря активности %	Ссылка
 (ковалентный, МОКП)	MeCN- вода 4:1 v/v	0.33	6	5	[99]

На основании рассмотренных примеров можно заметить, что в среднем число циклов составляет 5, реже 10, причем активность гетерогенного фотокатализатора может мало меняться, но может и уменьшаться до 25% от исходной. Наиболее интересными с точки зрения органического синтеза представляют реакции ТГИХ, так как приводят к образованию связи углерод-углерод или углерод-элемент.

#### Методы характеристики твердофазных катализаторов

В отличие от классической органической или координационной химии, где подавляющее большинство веществ растворимо и есть строгий минимальный набор методов характеристики новых соединений, химия твёрдых материалов намного более разнообразна в части объектов и методов их исследования. Строго определенного минимального набора методов нет, используемые способы зависят не только от целевых свойств получаемого материала, но и от его природы. Ниже перечислены методы характеристики, а в конце раздела они систематизированы относительно исследуемых характеристик в таблице.

EDX (energy-dispersive X-ray, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) – метод дает спектр рентгеновской флуоресценции образца, из которого можно получить содержания искомых элементов. Хорошо подходит для тяжёлых элементов (3+ периоды) и плохо различает лёгкие элементы (из-за низкой интенсивности и близости их спектров). Метод работает с поверхностью материала. Анализ часто может быть выполнен напрямую на электронном микроскопе.

EELS (electron energy loss spectroscopy, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами) – метод основан на анализе спектра энергий электронов на выходе из образца в электронном микроскопе. Неэластичное рассеяние электронов приводит к снижению энергии пучка. Метод позволяет изучить элементный состав материала в массе.

HAADF (high-angle dark field imaging, темнопольное изображение в высокоугловых рассеянных электронах) – модификация метода СЭМ, даёт большую точность в определении

размеров частиц и их распределения по сравнению с СЭМ. Как и в методе СЭМ, желательно работать с проводящим образцом для получения максимального разрешения.

ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) – высоко-чувствительный метод определения тяжёлых элементов в образце. Образец должен быть полностью растворён при пробоподготовке.

РФЭС (X-ray photoelectron spectroscopy, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) – метод позволяет определить не только элементный состав поверхности, но также химическое состояние и окружение поверхностных элементов (10-30 слоёв).

XAS (X-ray absorption spectroscopy, рентгеновская спектроскопия поглощения) – как и обычная спектроскопия УФ, метод применим для любого агрегатного состояния.

БЭТ (метод низкотемпературной адсорбции) – метод позволяет в результате получения изотермы адсорбции газа на поверхность материала и её последующей математической обработки оценить удельную площадь поверхности путем сравнения со стандартом с известной удельной площадью поверхности. Метод также позволяет рассчитать размерное распределение пор с помощью математического моделирования.

SAED (selected area electron diffraction, локальная дифракция электронов) – метод основан на анализе дифракции электронов на выбранной области образца, позволяет с помощью математической обработки получить параметры кристаллической структуры решетки материала.

СДР (спектроскопия диффузионного отражения (рассеяния)) – аналог спектроскопии УФ для твёрдых образцов. Метод показывает способность материала поглощать свет на разных длинах волн.

FDTD (finite-difference time-domain, метод конечных разностей во временной области) – метод численного моделирования, позволяющий предсказать среди прочего оптические свойства материалов.

TAS (transient absorption spectroscopy, спектроскопия поглощения нестационарных состояний) – метод состоит в регистрации спектров поглощения образца через короткие промежутки времени после его облучения. Метод позволяет получить данные о структуре возбуждённых состояний и интермедиатах реакций.

SPVS (surface photovoltage spectroscopy, спектроскопия поверхностного фотонапряжения) – используется при анализе полупроводников. С помощью данного метода определяют среднюю длину свободного переноса носителя заряда в материале, метод позволяет также изучать дефекты в полупроводниках.

PCS (photocurrent spectroscopy) – метод состоит в измерении величины электрического тока, возникающего в материале при облучении. Обычно используется для характеристики полупроводников.

EIS (electrochemical impedance spectroscopy, импедансная спектроскопия) – метод основан на измерении отклика электрохимической системы (сопротивления) на переменное напряжение варьируемой частоты. Используется для характеристики полупроводников, жидких и твёрдых электролитов и т.д.

ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия – метод обработки данных термогравиметрии, позволяет определять отщепляющиеся в ходе нагрева вещества с помощью базы данных термогравиметрий индивидуальных соединений.

Перечисленные выше методы систематизированы в таблице 4.

**Таблица 4.** Классификация методов характеристики твердофазных катализаторов.

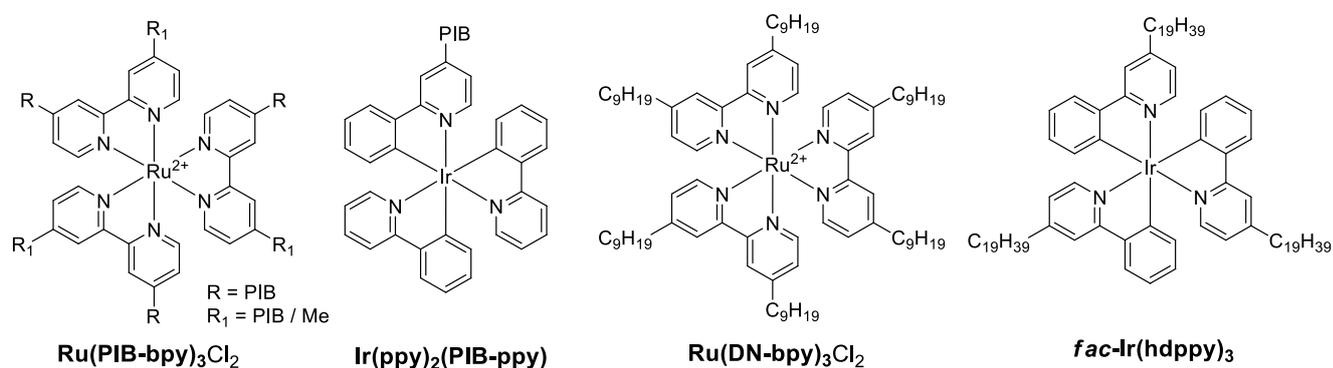
Характеристика	Метод
Элементный состав	EDX, EELS, HAADF, ИСП-МС, элементный анализ
Химическое состояние и структура	XPS, XAS, ИК, Раман, ЯМР
Структура	СЭМ, ТЭМ, АСМ, БЭТ
Кристаллографические свойства	РСА, РФА, ТЭМ высокого разрешения, SAED
Оптические свойства	люминесценция, СДР, FDTD
Распределение зарядов	PLS, ТАС, SPVS, PCS, EIS
Дефекты	ЭПР, позитронная томография, XPS
Стабильность коллоида	ζ-потенциал
Термостабильность	Термогравиметрия, ДСК

## 2.5. Гомогенные рециклизуемые фотокатализаторы

Использование растворимого фотокатализатора позволяет избежать диффузионных ограничений, связанных с ухудшенной доступностью катализатора в порах материала для света и реагентов. Растворимый фотокатализатор проще использовать в проточных фотореакторах, что обуславливает интерес промышленности к этим типам систем в рамках разработки более

энергоэффективных путей синтеза. В отличие от твердофазных катализаторов, для растворимых рециклизуемых фотокатализаторов известно меньшее разнообразие подходов для обеспечения рециклизации. Самым исследованным подходом является экстракция липофильно-модифицированного катализатора в неполярную углеводородную фазу. Модифицированный одновременно липофильными и гидрофильными фрагментами мицеллообразующий катализатор может быть экстрагирован в воду. Также возможна экстракция заряженного фотокатализатора в ионную жидкость и отделение дендримерно-модифицированного катализатора с помощью нанопольтрующих мембран.

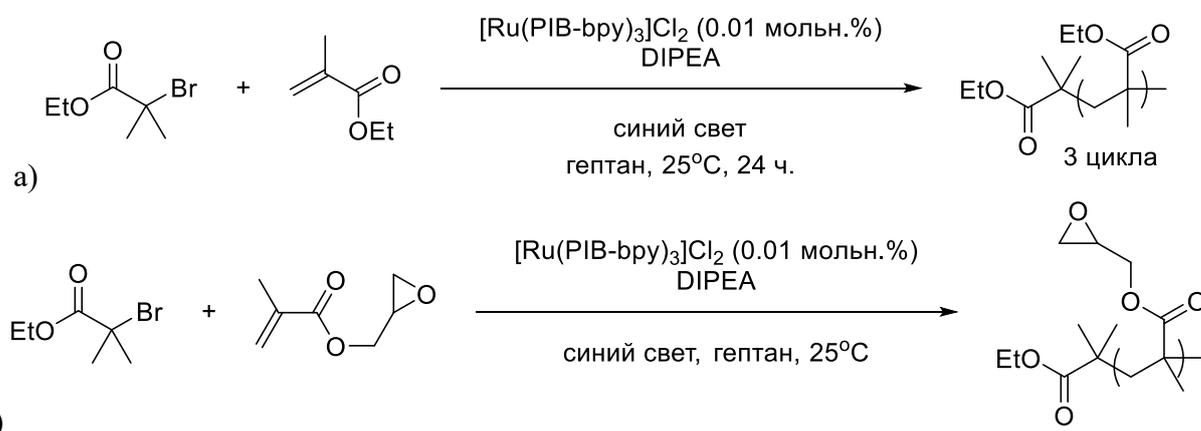
Первым примером растворимого рециклизуемого фотокатализатора является  $[\text{Ru}(\text{PIB-bpy})_3]\text{Cl}_2$  (PIB = полиизобутилен) (рис. 62). [100]



**Рисунок 62.** Липофильные фотокатализаторы, рециклизуемые с помощью экстракции.

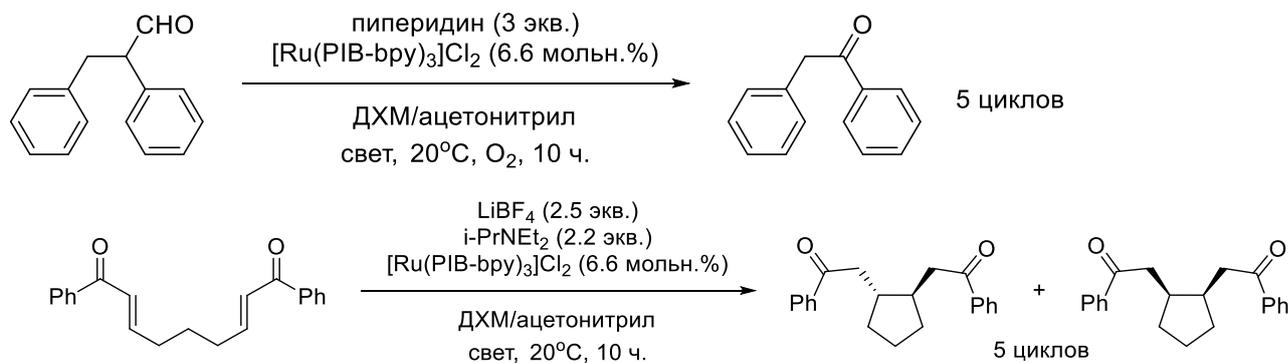
Идея состоит в придании  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  (или комплексу иридия) способности селективно переходить в неполярную алкановую фазу, в которой большинство органических соединений плохо растворяется.

Данный катализатор был применён для инициации радикальной полимеризации акрилатов и выдерживал 3 цикла без потери активности. Готовый полимер осаждался из смеси, после чего раствор, содержащий катализатор, перекачивали к следующей порции мономера. Мягкие условия реакции позволили сохранить склонную к полимеризации эпоксидную группу в составе мономера (рис. 63).



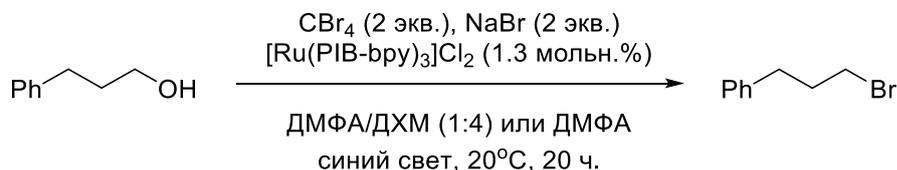
**Рисунок 63.** а) Рециклизация липофилизированного  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  в полимеризации акрилата; б) демонстрация мягкости фотокаталитических условий полимеризации.

Дальнейшие работы этой группы исследователей были сосредоточены на изучении реакционной способности  $[\text{Ru}(\text{PIB-ppy})_3]\text{Cl}_2$  [101]. Реакции проводили в разных растворителях. Для отделения катализатора реакционные смеси упаривали, растворяли в гептане и экстрагировали в ацетонитрил продукты. Катализатор показал хорошую активность в реакциях отщепления альдегидной группы и циклизации бис-арилена и был рециклизован 5 раз без заметного изменения активности в обоих случаях (рис. 64).



**Рисунок 64.** Рециклизация  $[\text{Ru}(\text{PIB-ppy})_3]\text{Cl}_2$  в отщеплении карбонильной группы и восстановительной циклизации бис-арилена.

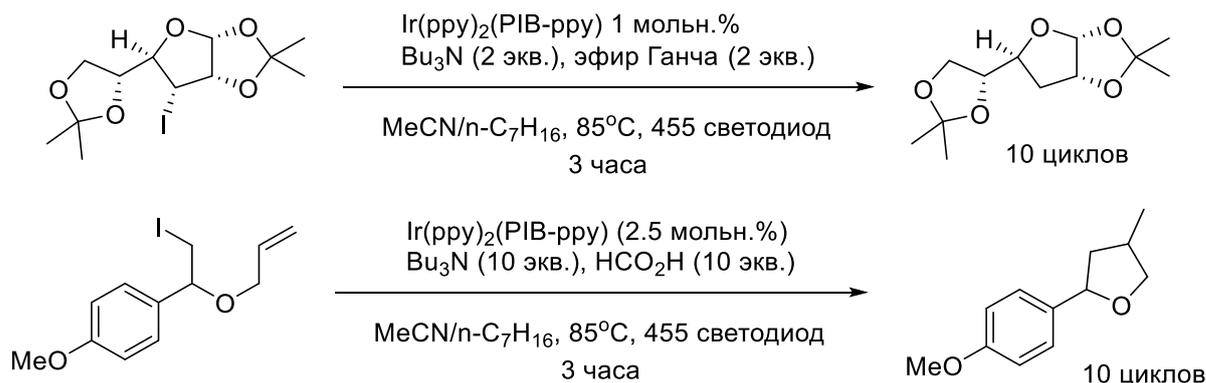
Также  $[\text{Ru}(\text{PIB-ppy})_3]\text{Cl}_2$  был проверен в реакции фоторедокс-катализируемого превращения спиртов в соответствующие бромиды с генерацией реагента Вильсмайера-Хаака (рис. 65).



**Рисунок 65.** Использование  $[\text{Ru}(\text{PIB-ppy})_3]\text{Cl}_2$  в превращении спирта в алкилбромид.

Катализатор с длинными полиизобутиленовыми остатками (около 2300 Да, ~41 звено) не растворялся в чистом ДМФА, поэтому авторы перешли к смеси с преобладанием дихлорметана, в которой реакция не шла. Использование более короткоцепных заместителей позволило растворить катализатор в ДМФА и провести реакцию, но способность к экстракции катализатора в углеводородную фазу была утрачена. Таким образом, можно заключить, что изменение коэффициентов распределения фотокатализатора для его отделения экстракцией может сказаться на возможности его применения. Так, ограниченная растворимость в растворителе, в котором проходит реакция, накладывает ограничения на типы катализируемых реакций.

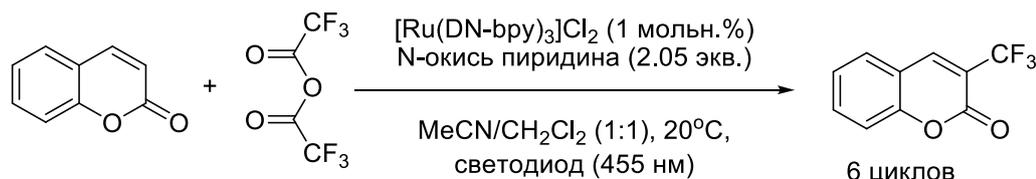
Аналогичная стратегия была применена для нейтрального иридиевого комплекса *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>, но модифицирован был только один лиганд [102]. Катализатор *fac*-Ir(ppy)<sub>2</sub>(PIB-ppy) (рис. 62) был рециклизован в реакциях восстановительного дейодирования и дейодирования-циклизации (рис. 66).



**Рисунок 66.** Каталитический потенциал и рециклизация липофилизированного аналога *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ .

Реакции проводили в проточном реакторе с проточной экстракцией и возвращением катализатора в начало системы. Гептан с ацетонитрилом разделяются при комнатной температуре и смешиваются при нагревании, т.е. представляют собой термоморфную смесь. В случае реакций с йодзамещёнными субстратами каталитическая фаза выдерживала до 10 циклов и её активность постепенно снижалась до 90% (дейодирование) или 80% (циклизация). Авторы указывали, что выходы на первом цикле были заметно хуже, чем на последующих, из-за накопления продуктов реакции в каталитической фазе; они были экстрагированы из каталитической фазы после последнего цикла.

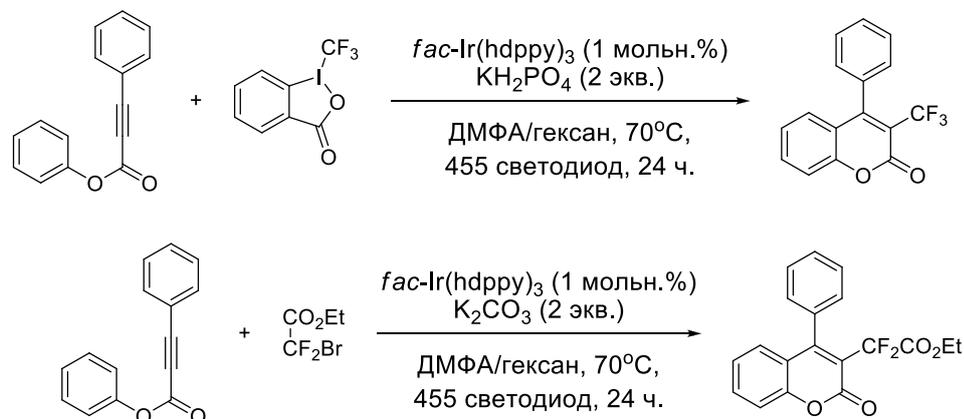
В работе [57] показана возможность применения неразветвленных алкильных фрагментов вместо полиизобутиленов (рис. 62). Катализатор  $[\text{Ru}(\text{DN-bpy})_3]\text{Cl}_2$  (DN = нонадекан) был использован для трифторметилирования кумарина (рис. 67).



**Рисунок 67.** Рециклизации аналога  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  с линейными алкановыми фрагментами.

Рециклизацию катализатора проводили по способу, описанному в первой работе, упариванием реакционной смеси с последующей экстракцией продуктов в ацетонитрил [100]. В течение 6 каталитических циклов катализатор постепенно потерял 25% каталитической активности. Потерю активности авторы связывают с потерей катализатора. Согласно данным УФ-спектроскопии и ISP-MS после 6-го цикла было возвращено 53% и 57% рутения соответственно. Можно заключить, что при использовании менее полярных растворителей принципиальных проблем с рециклизацией подобного рода катализаторов не возникает и что длина алкильных радикалов (и, следовательно, сродство к углеводородной фазе) положительно коррелирует с эффективностью рециклизации.

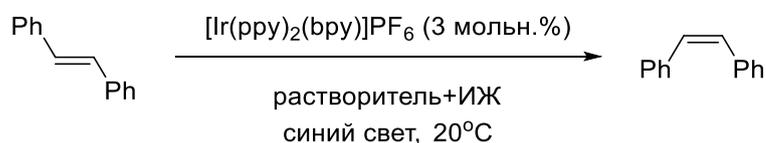
Более длинные заместители C19 в сочетании с нейтральным характером комплекса  $fac\text{-Ir}(\text{ppy})_3$  позволили повысить возможность рециклизации катализатора в реакциях радикальной циклизации-фторалкилирования (рис. 62, 68).



**Рисунок 68.** Реакции в присутствии рециклизуемого аналога  $fac\text{-Ir}(\text{ppy})_3$  с алкановыми заместителями.

Реакции проводили в проточном реакторе с проточной экстракцией катализатора в термоморфном растворителе. Катализатор (1 мольн.%) успешно выдержал 5 циклов без заметной потери активности в обоих случаях. [103]

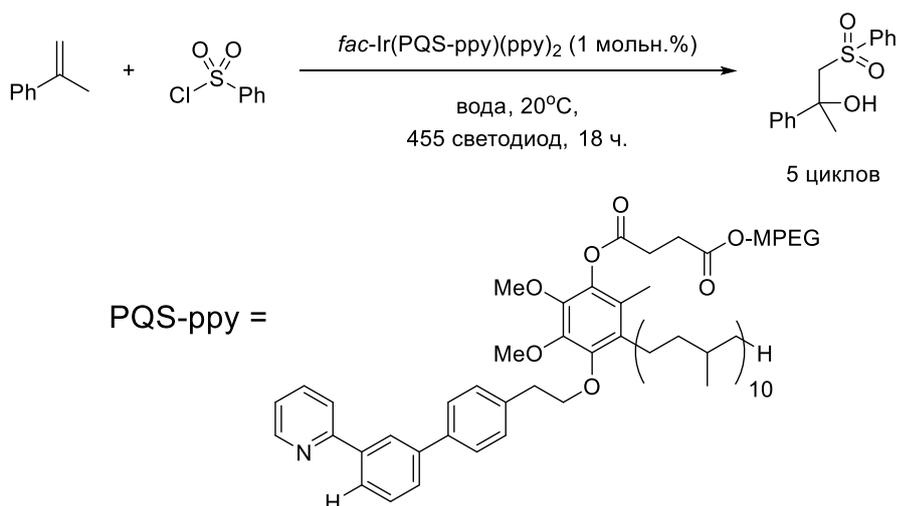
В работе [104] авторами было предложено отделение немодифицированных заряженных Ir-катализаторов с помощью ионной жидкости (ИЖ). Авторами изучена реакция *цис-транс* изомеризации, которая была осуществлена в проточном реакторе (рис. 69).



**Рисунок 69.** Изомеризация стибена в присутствии Ir(III)-фотокатализатора и ионной жидкости.

Разные растворители давали различные результаты в части скорости реакции. Полная конверсия достигалась лишь в случаях хорошего растворения как субстрата, так и катализатора. Например, ацетонитрил, ДМФА и ДХМ позволяли завершить реакцию в использованной конструкции реактора, но использование этанола, ТГФ и эфира не позволяло завершить реакцию из-за нерастворимости исходного соединения в этаноле или катализатора в эфирах, соответственно. Система растворитель/ионная жидкость позволила провести 8 циклов без потери активности, однако факт необходимости растворимости как исходных соединений, так и катализатора ставит вопрос о долговременной стабильности такой системы при меньших нагрузках дорогостоящего иридиевого комплекса.

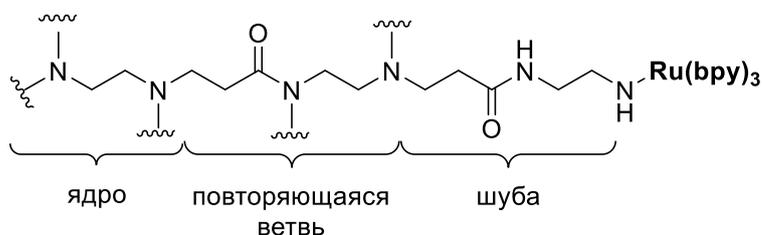
В работе [105]  $fac\text{-Ir}(\text{ppy})_3$  был модифицирован длинными алкильным и полиэтиленгликольным фрагментами для создания мицелл в воде (рис. 70).



**Рисунок 70.** Реакция с участием мицеллообразующего фотокатализатора.

Катализатор находился внутри мицелл и успешно катализировал взаимодействие нерастворимого в воде стирола с растворимым хлорсульфонатом. Рециклизация была осуществлена экстракцией мицелл в водную фазу. Авторы провели 10 циклов, используя 1 мольн.% иридия, но из-за потери катализатора оказалось необходимым добавить 0.5 мольн.% после 5-го цикла для сохранения эффективности каталитической системы. Потеря эффективности на 5-м цикле составила 25%.

Авторы работы [106] предложили модифицировать  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  амидными дендримерами РАМАМ (рис. 71) и отделять растворимый катализатор с помощью наночелюющих мембран, проводя реакции в потоке.



**Рисунок 71.** Структура дендример-модифицированного  $\text{Ru}(\text{bpy})_3@$ РАМАМ.

Наночелюющие мембраны оказались весьма чувствительны к растворителям и этот подход требует значительных усилий для подбора состава для конкретного процесса. Замена растворителя на более подходящий для мембраны очень часто отрицательно сказывалась на результате фотокаталитической реакции.

Таким образом, наиболее исследованным подходом к созданию растворимых рециклизуемых фотокатализаторов является настройка коэффициента распределения для селективной экстракции катализатора в заданный растворитель [100-103]. Как и в случае твердофазных аналогов, создание нековалентно- [104] и ковалентно-связанных [105, 106] фотокатализаторов также возможно, но гораздо более ограничено в способах исполнения.

Общим для всех растворимых рециклизуемых катализаторов являются ограничения в части растворителей, которые можно использовать для реакции. Из полученного обзора можно сделать вывод, что изменение коэффициента распределения является более перспективным подходом, так как улучшается эффективность рециклизации. Увеличение сродства катализатора к растворителю, используемому для экстракции, положительно сказывается на эффективности рециклизации, но изменение растворителя, часто необходимое для полного растворения всех компонентов, может негативно повлиять на ход катализируемой реакции.

## 2.6. Заключение по обзору литературы

Фотокатализаторы можно разделить на две большие группы: чисто органические молекулы и комплексы тяжёлых металлов. Первые менее устойчивы при облучении, могут вступать в плохо прогнозируемые фотоиндуцированные превращения, однако их структурное разнообразие выше, они дешевле, и их физикохимические свойства хорошо поддаются настройке. Комплексы тяжёлых металлов дороже, однако, обладают на 2-4 порядка более высокой стабильностью при облучении и более длительными временами жизни возбужденного состояния, что в совокупности позволяет использовать меньшие загрузки катализатора, по сравнению с органическими фотосенсибилизаторами. Полипиридиновые комплексы рутения и иридия являются классическими представителями данной группы.

Комплексы рутения способны катализировать широкий спектр органических превращений при воздействии видимого света, но очень часто каталитический потенциал данных соединений используется не полностью. При этом отделение катализатора от реакционной смеси часто требует тщательной колоночной хроматографии, что неприемлемо для крупномасштабных синтезов. Недостаточная скорость реакций не всегда позволяет использовать сверхнизкие загрузки катализатора. Сочетание вышеописанных причин делает актуальной разработку подходов к отделению и повторному использованию (т.е. рециклизации) данного типа фотокатализаторов.

Простое отделение фотокатализатора основано на разделении фаз. Для этой цели катализатор можно связать с нерастворимым веществом, т.е. гетерогенизировать, или оставить растворимым и отделить после реакции путем экстракции в другую фазу. Твердофазные фотокатализаторы получают созданием ковалентных или нековалентных связей фотокатализатора и подложки. Твердофазные катализаторы гетерогенизируют реакционную смесь и ограничивают доступность фотокатализатора для излучения и реагентов. Подложка может сорбировать исходные вещества или продукты, что может привести к изменению её свойств. Кроме того, подложка может принимать активное участие в реакции как общий

(например, кислотный) катализатор, как сорбент, как переносчик энергии от возбуждённого фотокатализатора до реагентов или дополнительный фотокатализатор. Растворимые рециклизуемые фотокатализаторы остаются доступными для проникновения излучения и других реагентов, но все известные примеры имеют ограниченный спектр доступных растворителей. Изменение растворителя при проведении фотокаталитической реакции может негативно сказаться на ее результате. В дополнение к созданию ковалентных взаимодействий с компонентами жидкой фазы (по аналогии с твердофазными катализаторами), существует путь изменения коэффициента распределения молекулы при экстракции, приводящий к целевому результату.

Эффективность рециклизации фотокатализаторов оценивается в простых, легко воспроизводимых органических реакциях. Разные реакции показывают отличающиеся результаты в части числа осуществленных циклов, загрузки катализатора и сохранению/падению активности катализатора. Самыми распространенными органическими реакциями в оценке способности фотокатализаторов к рециклизации являются реакции аэробного окисления, такие как окислительное сдвигание бензиламина, окисление органических сульфидов в сульфоксиды и нитрометилирование тетрагидроизохинолинов. Эти реакции при сравнении с эталонными катализаторами позволяют оценить активность полученного фотокатализатора.

### 3. Обсуждение результатов

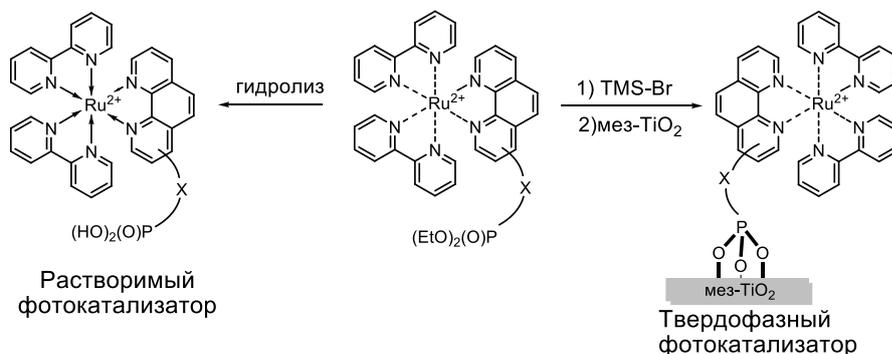
Обзор литературы позволяет заключить, что разработка и исследование рециклизуемых фотокатализаторов является актуальным направлением создания новых каталитических систем. Полипиридиновые комплексы рутения являются перспективными кандидатами для создания таких катализаторов благодаря их высокой химической и фотостабильности, активности и синтетической доступности.

Рециклизуемые фотокатализаторы могут быть растворимыми и гетерогенизованными. Гетерогенизация катализатора может быть осуществлена разными способами. Ковалентная иммобилизация фотокатализатора на поверхность полимерной или неорганической подложки – один из наиболее распространенных в литературе методов получения гетерогенных фотокатализаторов, он позволяет получать стабильные каталитические системы, легко отделяемые от реакционных смесей фильтрованием или центрифугированием. Однако, природа подложки и способ иммобилизации нередко накладывают ограничения на применение таких фотокатализаторов в тех или иных реакциях, поэтому поиск новых гетерогенных рециклизуемых фотокатализаторов остается актуальной задачей. Ранее в Университете Бургундии при сотрудничестве с лабораторией ЭОС в рамках русско-французской лаборатории LIA LAMREM был разработан простой и удобный подход к синтезу мезопористого аморфного диоксида титана (мез- $\text{TiO}_2$ ). Его синтез осуществляется без использования дополнительных поверхностно-активных веществ, что позволяет получить более стабильную во времени морфологию поверхности. Фосфонатная группа может являться электростатическим [79, 107] или ковалентным якорем для катализаторов различного типа [108] на поверхности титановых подложек. Таким образом, мез- $\text{TiO}_2$  может служить подложкой для иммобилизации различных фосфонатзамещенных молекул за счет образования прочной связи P–O–Ti, которые могут выполнять различные функции, например, представлять собой катализаторы на основе комплексов меди [108] или флуоресцентные сенсоры на катионы металлов [109].

Растворимые рециклизуемые фотокатализаторы отделяются от реакционной смеси путем экстракции. Данный тип катализаторов существенно менее изучен, несмотря на преимущества гомогенных фотокаталитических систем. Наиболее исследованным подходом к разработке растворимых рециклизуемых фотокатализаторов является создание молекул, которые обладают коэффициентом распределения между разными двумя жидкими фазами. В литературе хорошо освещены катализаторы с липофильными заместителями, позволяющими экстрагировать фотокатализаторы в алкановые растворители. При этом, экстракция катализатора в воду из органической фазы практически не была исследована. Наличие фосфонатных групп в молекуле

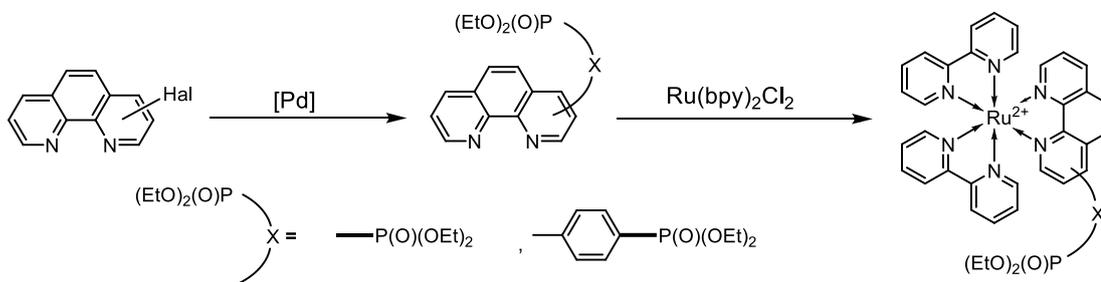
позволяет повысить ее гидрофильность, что делает данный тип заместителей перспективным для создания водорастворимых молекул, которые могут быть экстрагированы в водную фазу.

Таким образом, предшественниками как для гетерогенизованных катализаторов на основе мез-TiO<sub>2</sub> (и других неорганических подложек), так и растворимых фотокатализаторов, которые могут быть экстрагированы в водную фазу, нами выбраны фосфонатзамещенные комплексы Ru(II) (рис. 1). В данной главе принята новая нумерация рисунков и таблиц.



**Рисунок 1.** Стратегия получения разных типов рециклизуемых катализаторов из фосфонатзамещенных комплексов Ru(II).

1,10-Фенантролин является лигандом с жесткой структурой, в различные положения которого можно вводить функциональные группы с помощью реакций кросс-сочетания, что делает его удобной платформой для синтеза функционализированных комплексов Ru(II) (рис. 2).

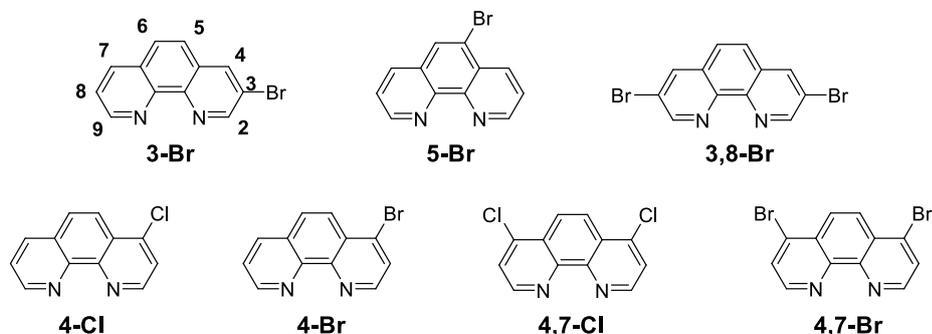


**Рисунок 2.** Подход к синтезу фосфонатзамещённых комплексов Ru(II).

Так как наличие фосфонатной группы в гетероциклическом лиганде, ее положение и способ ее связывания (напрямую или через линкер) могут изменить фотофизические свойства комплекса, логичным представляется предварительное исследование влияния этих факторов на возможность их применения в качестве фотокатализаторов.

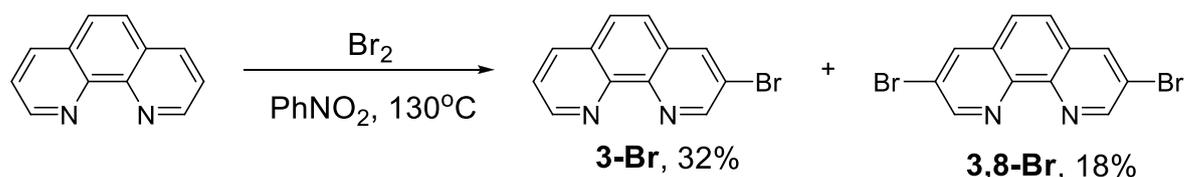
### 3.1. Синтез исходных соединений

В рамках работы были исследованы фенантролиновые лиганды, содержащие заместители в положениях 3, 4, 5, 7 и 8 гетероциклического кольца. Фосфонат- и фениленфосфонатзамещённые лиганды были получены из соответствующих галогензамещённых фенантролинов, представленных на рисунке 3.



**Рисунок 3.** Структуры исходных галогензамещённых фенантролинов.

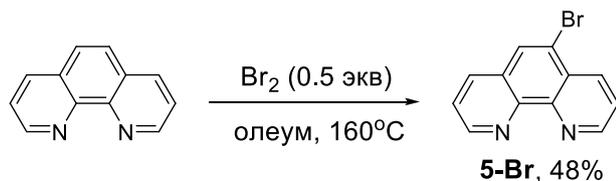
Исходные галоген-замещённые 1,10-фенантролины получали по описанным методикам. 3-Бром-1,10-фенантролин **3-Br** получен путем бромирования гидрохлорида 1,10-фенантролина в нитробензоле с выходом 32% [110]. Дополнительно к нему, 3,8-дибром-1,10-фенантролин **3,8-Br** был выделен с выходом 18% (рис. 4).



**Рисунок 4.** Получение **3-Br** и **3,8-Br**.

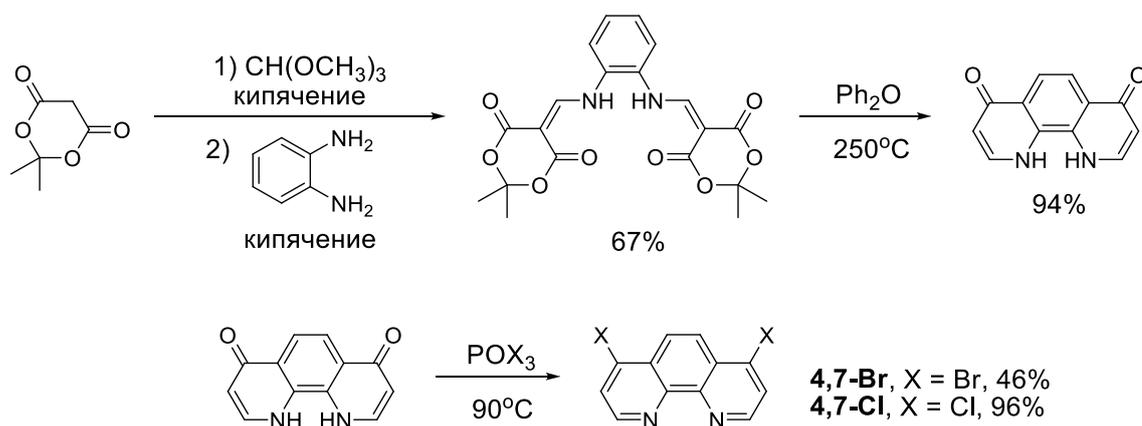
Продукты были выделены в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из ацетона. При этом также был выделен непрореагировавший 1,10-фенантролин.

5-Бром-1,10-фенантролин **5-Br** был синтезирован путем бромирования 1,10-фенантролина в 15% олеуме в стеклянном автоклаве. [111] Продукт был очищен перекристаллизацией из хлороформа (рис. 5).



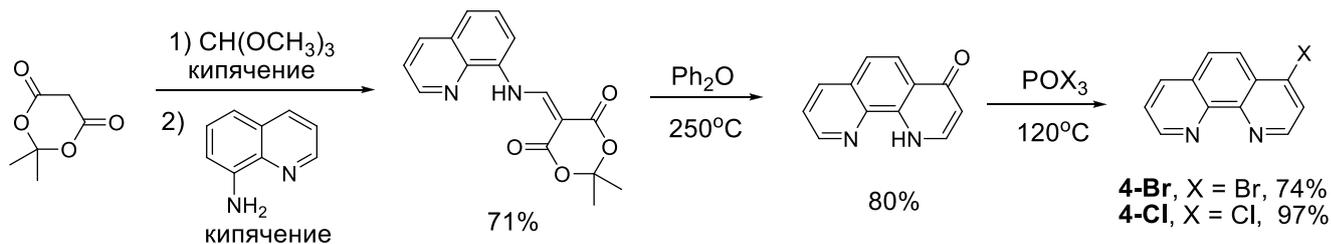
**Рисунок 5.** Схема получения **5-Br**.

4,7-Дигалогензамещённые 1,10-фенантролины **4,7-Br** и **4,7-Cl** были синтезированы из *орто*-фенилендиамина, триметил *орто*-формиата и кислоты Мельдрума в три стадии (рис. 6). [112]



**Рисунок 6.** Схема получения 4,7-дигалогензамещённых 1,10-фенантролинов **4,7-Br** и **4,7-Cl**.

Ключевой стадией синтеза является реакция замыкания гетероцикла по Конраду-Лимпаху, приводящая к образованию 1,10-фенантролона-4,7, который при последующей обработке избытком соответствующего оксигалогенида фосфора(V) дает 4,7-дибром- или 4,7-дихлор-1,10-фенантролин, соответственно. Аналогично были получены 4-хлор- и 4-бром-1,10-фенантролины **4-Cl** и **4-Br** (рис. 7), в качестве исходного соединения использовали 8-аминохинолин.

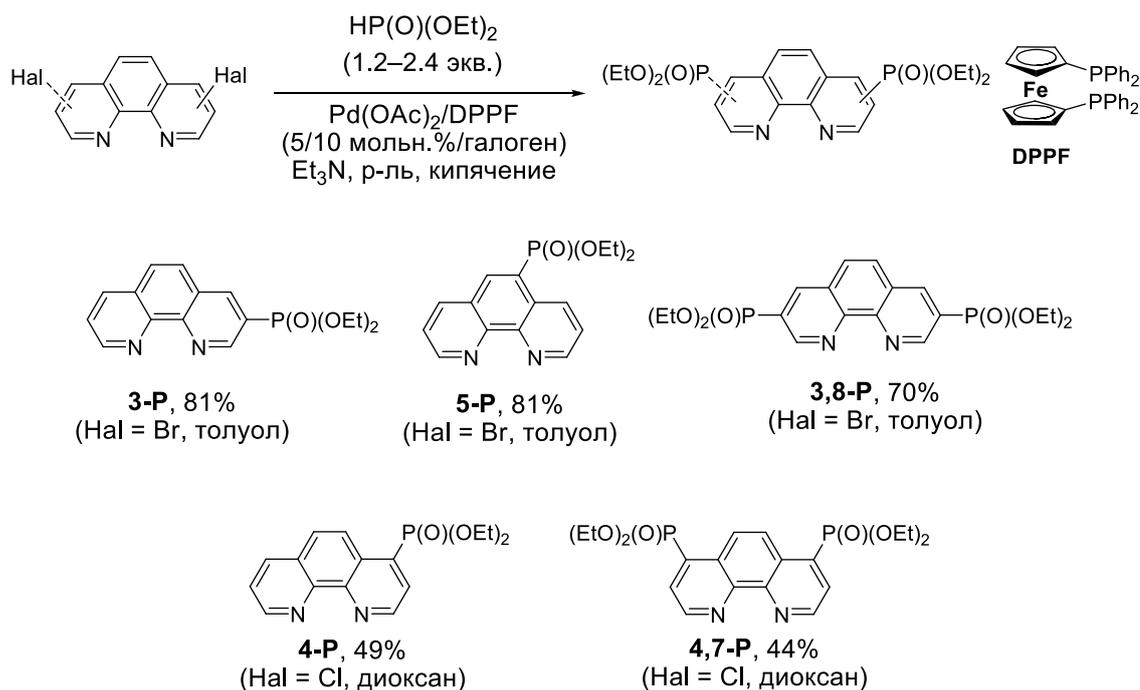


**Рисунок 7.** Получение 4-галогензамещённых 1,10-фенантролинов.

Несмотря на значительное число стадий, все реакции проходят с высокими выходами. При этом получаемые соединения выделяются из реакционных смесей или в виде осадка (первая и вторая стадии), или путем экстракции (третья стадия) и не требуют дополнительной очистки, причем все процессы весьма просты в экспериментальном исполнении. Тем не менее, следует отметить, что выход бромзамещённых 1,10-фенантролинов обычно оказывается значительно меньше, чем соответствующих хлорпроизводных, при этом оксидбромид фосфора является значительно более дорогостоящим реагентом. Несмотря на то, что арилбромиды являются более предпочтительными субстратами для реакций кросс-сочетания, в случае 1,10-фенантролина благодаря акцепторным свойствам гетероциклического ядра 4- и 2-хлорзамещённые 1,10-фенантролины также вступают в реакции кросс-сочетания и позволяют получать целевые продукты замещения. Таким образом, изучение возможности использования хлорпроизводных 1,10-фенантролина в качестве исходных соединений представляет интерес с точки зрения удешевления синтеза.

### 3.2. Синтез фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов<sup>1</sup>

Напрямую фосфонилированные фенантролиновые лиганды **3-P**, **5-P**, **3,8-P**, **4,7-P** и **4-P** были получены с помощью реакции Хирао по описанной методике (рис. 8). [113] Монофосфонатзамещённые 1,10-фенантролины **3-P** и **5-P**, а также бис(фосфонат)замещённый лиганд **3,8-P** синтезировали из соответствующих бромзамещённых 1,10-фенантролинов. Реакции проводили в кипящем толуоле в атмосфере аргона, в качестве основания использовали триэтиламин, диэтилфосфит вводили в реакцию в 20% избытке, в качестве катализатора использовали систему ацетат палладия(II)/DPPF. В реакциях монофосфорилирования загрузка катализатора составляла 5/10 мольн.%, в случае дифосфорилирования – 10/20 мольн.%.



**Рисунок 8.** Получение фосфонат-замещённых 1,10-фенантролинов по реакции Хирао.

Для 4- и 4,7-замещённых фосфонатов **4,7-P** и **4-P** была показана возможность использования более доступных хлорзамещённых фенантролинов **4,7-Cl** и **4-Cl** (таблица 1) при замене растворителя на диоксан.

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Troickiy A. A., Averin A. D., Mitrofanov A. Yu., Abel A. S., Beletskaya I. P. Visible Light Photoredox Catalysis in the Synthesis of Phosphonate-Substituted 1,10-Phenanthrolines // *Molecules* – **2024**. – V. 29(23). – 5580. I.F. = 4.2 (Web of Science). Объем 1 п.л. Личный вклад автора 50%.

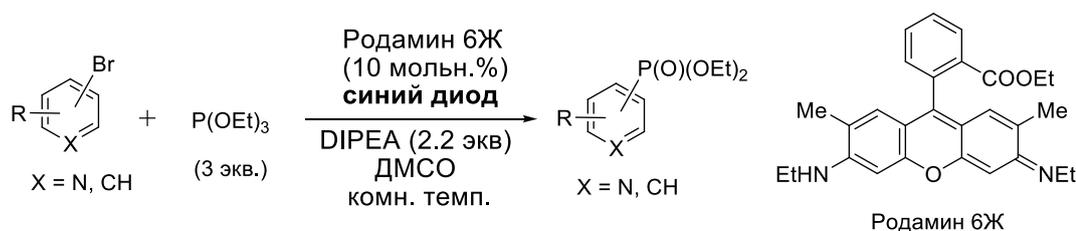
**Таблица 1.** Синтез фосфонатзамещенных фенантролинов из соответствующих галогенпроизводных.

Опыт	Субстрат	Раст-ль	Время, ч	Продукт	Конверсия, % <sup>1</sup>	Выход, % <sup>2</sup>
1 <sup>3</sup>	<b>4-Br</b>	диоксан	12	<b>4-P</b>	100	52
2 <sup>3</sup>	<b>4-Br</b>	толуол	20	<b>4-P</b>	100	30
3 <sup>3</sup>	<b>4,7-Br</b>	толуол	20	<b>4,7-P</b>	100	71
4	<b>4,7-Cl</b>	толуол	20	<b>4,7-P</b>	100	(0)
5	<b>4,7-Cl</b>	диоксан	20	<b>4,7-P</b>	100	18 (50)
6	<b>4,7-Cl</b>	диоксан	8	<b>4,7-P</b>	85	(75)
			10	<b>4,7-P</b>	93	(80)
			12	<b>4,7-P</b>	100	44 (80)
7	<b>4-Cl</b>	диоксан	20	<b>4-P</b>	100	49 (60)

**Условия реакции:** галогензамещенный 1,10-фенантролин, диэтилфосфит (1.2 экв. на галоген), Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 мольн.% на галоген), DPPF (10 мольн.% на галоген), Et<sub>3</sub>N (1.2 экв. на галоген), кипячение в атмосфере аргона.<sup>1</sup> Конверсия была оценена с помощью ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P реакционной смеси.<sup>2</sup> Препаративный выход после колоночной хроматографии, в скобках дан выход, определенный из спектров ЯМР реакционной смеси.<sup>3</sup> Взято из работы [113]

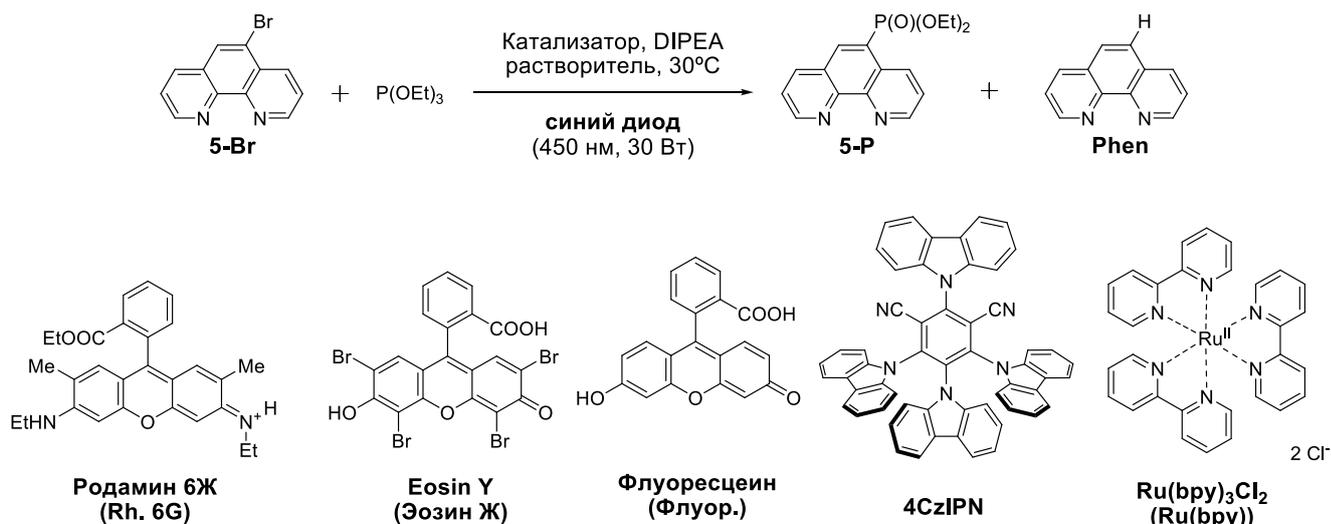
Оптимизацию синтеза 4-замещённых фенантролинов проводили на симметричных соединениях **4,7-Br** и **4,7-Cl** из-за их синтетической доступности (таблица 1). Синтез асимметричных 1,10-фенантролинов **4-Cl** и **4-Br** использует более дорогой 8-аминохиолин в качестве исходного. В более ранней работе лаборатории ЭОС [113] упоминалось, что для 4-бром-1,10-фенантролина реакция в диоксане завершается быстрее и дает лучший выход продукта (таблица 1, оп. 1–3). При оптимизации времени реакции при получении **4,7-P** было выяснено, что целевой продукт разлагается в реакционной смеси, как в толуоле, так и в диоксане (таблица 1, оп. 4,5), однако, большая скорость реакции в диоксане уменьшает время, в течение которого происходит частичное разложение продукта. Замена растворителя на диоксан и оптимизация времени реакции позволили получить целевые продукты фосфонирования **4,7-P** и **4-P** из соответствующих хлорпроизводных с удовлетворительными выходами (таблица 1, оп. 6, 7). Следует отметить, что данные продукты склонны к гидролизу при хроматографической очистке, что приводит к существенному снижению выхода при выделении.

Также был исследован альтернативный путь фосфонирования фенантролинов без использования переходных металлов в условиях фоторедокс-катализа. В последние 10 лет методы фоторедокс-катализа активно привлекали внимание исследователей как удобный метод генерации радикалов в мягких условиях, не требующий сложного оборудования за счёт использования энергии видимого света. Это привело к открытию огромного многообразия новых реакций и модификации уже существующих процессов. В 2016 году Б. Кёнигом был предложен метод фоторедокс-катализируемого фосфонирования арил- и гетарилбромидов в присутствии органического сенсibilизатора под действием видимого света (рис. 9). [5]



**Рисунок 9.** Фотокаталитическое получение фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов. [5]

Нами была исследована возможность использования данного метода для синтеза фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов. В качестве модельной реакции была выбрана реакция фосфонилирования фенантролина **5-Br** (рис. 10).



**Рисунок 10.** Оптимизация фотокаталитического фосфонилирования 1,10-фенантролинов.

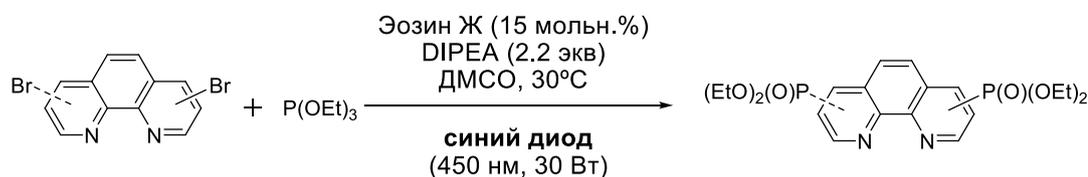
**Таблица 2.** Оптимизация фотокаталитического фосфонилирования 5-бромфенантролина.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор (мольн.%)	Р-ль	Время (ч)	Конверсия (%) <sup>2</sup>	Выход 5-P (%) <sup>2</sup>	Выход Phen (%) <sup>2</sup>
1 <sup>3</sup>	Rh. 6G (10)	ДМСО	16	0	-	-
2 <sup>4</sup>	Rh. 6G (10)	ДМСО	16	0	-	-
3	Rh. 6G (10)	ДМСО	16	17	13	4
4	4CzIPN (10)	ДМСО	22	50	27	10
5	4CzIPN (10+5) <sup>5</sup>	ДМСО	22+16 <sup>5</sup>	64	34	14
6	Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2)	ДМСО	16	68	39	12
7	Эозин Ж (10)	ДМСО	16	83	47	14
8	Эозин Ж (10+5) <sup>5</sup>	ДМСО	16+22 <sup>5</sup>	96	52	16
9	Флуор. (10)	ДМСО	16	66	40	9
10	Флуор. (10+5) <sup>5</sup>	ДМСО	16+16 <sup>5</sup>	93	46	9
11	Эозин Ж (15)	ДМСО	22	94	51	14
12	Эозин Ж (15)	ДМФА	22	96	26	28
13	Эозин Ж (15)	MeCN	22	47	6	8

<sup>1</sup> Условия реакции: **5-Br** (0.375 ммоль), DIPEA (0.825 ммоль, 147 мкл, 2.2 экв.), триэтилфосфит (1.125 ммоль, 195 мкл, 3 экв.), синий диод (455 нм, 30 Вт), растворитель (2 мл). <sup>2</sup> Определено с помощью спектра ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси. 1,4-диацетоксибензол был использован в качестве внутреннего стандарта. <sup>3</sup> Зелёный диод (530 нм, 12Вт) был использован в качестве излучателя. <sup>4</sup> Для облучения использовали синий диод (455 нм, 12 Вт). <sup>5</sup> Добавление дополнительной порции катализатора в ходе реакции.

Было обнаружено, что родамин 6G неудовлетворительно катализирует превращение **5-Br** в **5-P** (таблица 2, опыт 1–3). Реакция идёт только при высокоинтенсивном облучении синим светом (30 Вт), более слабый синий (12 Вт) и зелёный (12 Вт) свет не обеспечивают протекания реакции. Реакция осложняется побочным процессом восстановления связи C–Br. Мы исследовали несколько широко применяемых фотокатализаторов. Среди органических лучшим оказался эозин Ж, а 4CzIPN и флуоресцеин показали себя заметно хуже (таблица 2, опыты 7, 9 и 4, соответственно). Как и авторами в работе [5], нами было обнаружено разложение фотокатализатора в условиях реакции, что требует добавления катализатора в ходе реакции для ее завершения (таблица 2, оп. 5). Мы попробовали провести реакцию с более фотоустойчивым **Ru(bpy)** (таблица 2, оп. 6), но он также оказался подвержен фотодеградации в условиях реакции. Увеличение изначальной загрузки Эозина Ж позволило провести реакцию быстрее и не оказало значительного влияния на её результат (таблица 2, опыты 7–8). Отметим, что в случае флуоресцеина увеличение загрузки катализатора не позволило повысить выход продукта. Использование ДМФА и ацетонитрила в качестве растворителя не улучшило результаты (таблица 2, оп. 11–13).

Далее мы исследовали возможность фосфонирования других бромзамещенных 1,10-фенантролинов в найденных условиях (рис. 11, таблица 3). Обнаружено, что положение атома брома в гетероциклическом кольце кардинально меняет реакционную способность субстрата. Так, реакция **4-Br** в оптимизированных условиях не привела к образованию продукта фосфонирования **4-P**, через 22 часа наблюдалось образование продукта восстановления (1,10-фенантролин) с выходом 95% (таблица 3, оп. 2). Замена фотокатализатора на Родамин 6Ж позволила получить целевой продукт **4-P** с выходом 42%, причем время реакции пришлось увеличить до 56 часов (таблица 3, оп. 3). 3-Бром-1,10-фенантролин **3-Br** в оптимизированных условиях проявил низкую реакционную способность, высокой конверсии удалось добиться только через 90 часов облучения (таблица 3, оп. 4), при этом выход целевого продукта **3-P** составил только 26%.



**Рисунок 11.** Фотокаталитическое фосфонирование бромфенантролинов.

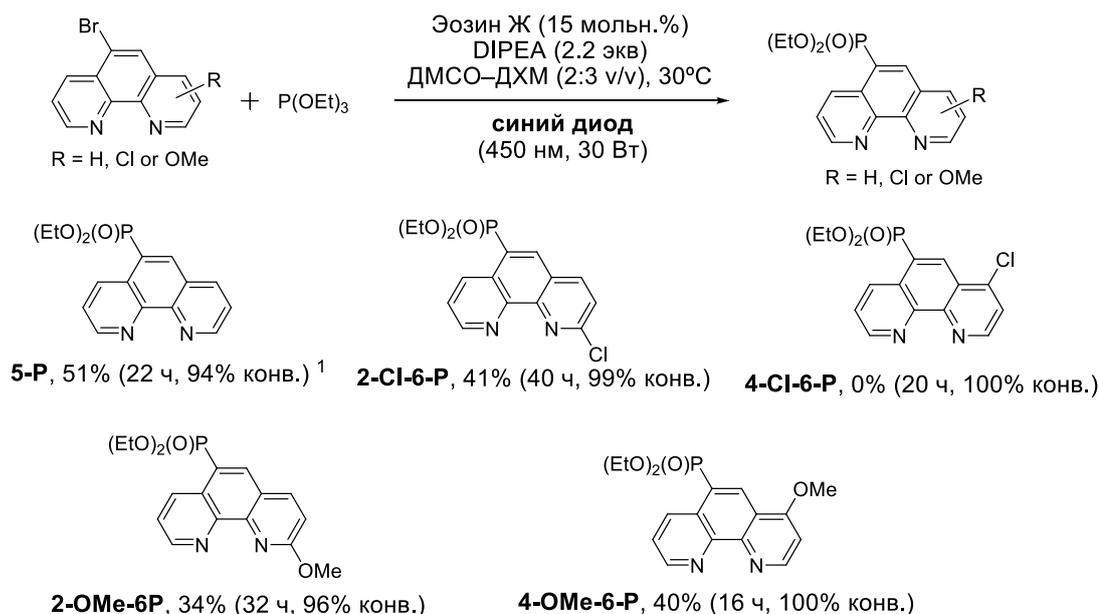
Таблица 3. Фотокаталитическое фосфонилирование различных бромфенантролинов.

Опыт <sup>1</sup>	Субстрат	Время, ч	Конверсия (%)	Продукт	Выход (%)	Выход Phen (%)
1	<b>5-Br</b>	22	94	<b>5-P</b>	51	14
2	<b>4-Br</b>	22	98	<b>4-P</b>	0	0
3 <sup>2</sup>	<b>4-Br</b>	56	90	<b>4-P</b>	42	19
4	<b>3-Br</b>	90	98	<b>3-P</b>	26	14
5 <sup>3</sup>	<b>4,7-Br</b>	24	100	<b>4,7-P</b>	0	0
6 <sup>3</sup>	<b>3,8-Br</b>	22	100	<b>3,8-P</b>	0	0

<sup>1</sup> **Условия реакции:** бромфенантролин (0.375 ммоль), DIPEA (0.825 ммоль, 147 мкл, 2.2 экв.), триэтилфосфит (3–6 экв.), Эозин Ж (15 мольн.%), синий диод (455 нм, 30 Вт), ДМСО (2 мл). <sup>2</sup> Родамин 6G вместо использовали эозина Ж в качестве фотокатализатора. <sup>3</sup> Реакцию проводили в смеси ДМСО-ДХМ (2:3 мл) из-за нерастворимости исходного соединения в чистом ДМСО.

4,7-Дибром-1,10-фенантролин (**4,7-Br**) и 3,8-дибром-1,10-фенантролин (**3,8-Br**) практически не растворяются в ДМСО, поэтому реакцию проводили при добавлении дихлорметана. Несмотря на полную конверсию исходных дибромфенантролинов, ни целевых продуктов фосфонилирования **3,8-P** и **4,7-P**, ни продуктов восстановления в реакционной смеси обнаружить не удалось (таблица 3, опыты 5 и 6). Это, по-видимому, обусловлено образованием полимеров и разрушением гетероциклической системы в условиях реакции. Скорее всего, мы имеем дело с полимеризацией фенантролинов в восстановительных условиях. Действительно, электрохимическая полимеризация бромзамещенных 1,10-фенантролинов описана в литературе и применяется для модификации поверхности электродов [114].

Далее нами было изучено влияние дополнительных заместителей в 5-бром-1,10-фенантролине на протекание реакции (рис. 12).

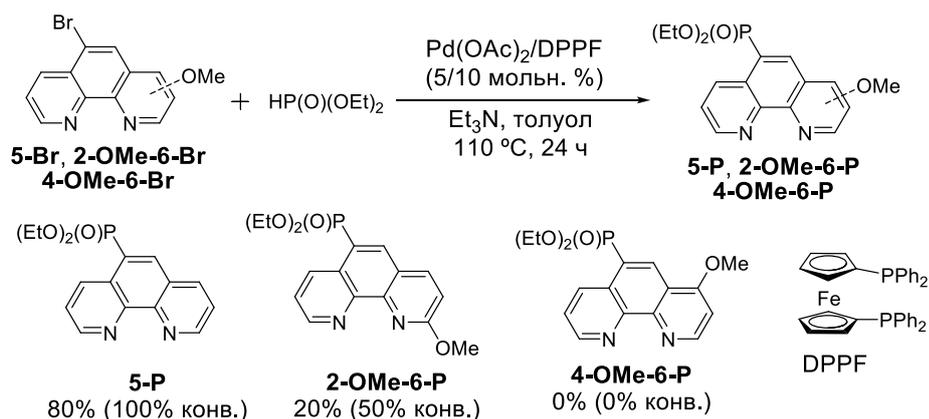


<sup>1</sup> Реакцию проводили в ДМСО

Рисунок 12. Фосфонилирование замещенных аналогов 5-бром-1,10-фенантролина.

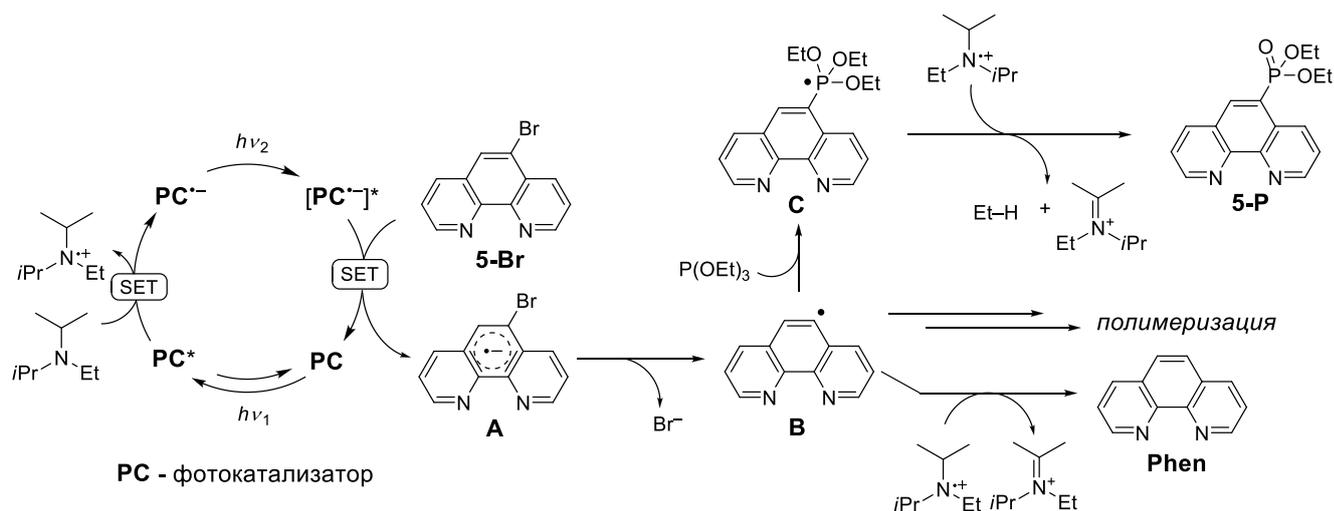
Наличие в кольце хлора приводит к снижению селективности и снижению скорости реакции. При наличии хлора в положении 2 реакция протекает с замещением только атома брома и позволяет получить **2-Cl-6-P** с выходом 41%. Отметим, что такой селективности затруднительно достичь с использованием Pd-катализируемой реакции Хирао, которая приводит к замещению сразу двух атомов галогенов. При наличии атома хлора в положении 4 реакция протекает с образованием продуктов полимеризации, целевой продукт выделить не удалось. Наличие метокси-заместителя в положении 4 гетероциклического ядра приводит к ускорению реакции, в то время как метокси-группа в положении 2 привела к снижению реакционной способности. Метокси-замещенные фосфонилированные 1,10-фенантролины **2-OMe-6-P** и **4-OMe-6-P** были получены со скромными выходами 34% и 40%, соответственно.

Следует отметить, что получение фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов, содержащих дополнительные электронодонорные заместители с использованием реакции Хирао является проблематичным. 1,10-Фенантролин сам по себе является хорошим хелатором, из-за чего в реакции Хирао используют DPPF вместо традиционного Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Наличие донорных заместителей в лиганде дополнительно усиливает его координирующую способность, что приводит к дезактивации каталитической системы. Так, в условиях Pd-катализируемого фосфонилирования продукт **2-OMe-6-P** получен только с выходом 20% (рис. 13), а продукт **4-OMe-6-P** не образуется, так как субстрат **4-OMe-6-Br** в реакцию не вступает вовсе. Последнее, по-видимому, обусловлено его повышенной хелатирующей способностью по отношению к палладию(II) благодаря наличию донорного заместителя и отсутствию стерических препятствий в положении 2.



**Рисунок 13.** Реакция Хирао для метокси-замещённых 5-бром-фенантролинов.

Далее нами были проведены контрольные эксперименты для исследования механизма фотокаталитического фосфонилирования 5-бром-1,10-фенантролина. В литературе для этой реакции приводят следующий механизм (рис. 14).



**Рисунок 14.** Предполагаемый механизм фотокаталитического фосфонирования.

Органический фотокатализатор в возбужденном состоянии окисляет DIPEA, восстановленная форма повторно переходит в возбужденное состояние и восстанавливает арилбромид до анион-радикала. Анион-радикал теряет бромид-анион и участвует в дальнейших превращениях. Радикал может быть перехвачен фосфитом, что приводит к целевому продукту реакции. Также он может «перехватить» атом водорода от растворителя или восстановителя, что приведёт к продукту восстановления галогена. Распределение продуктов реакции зависит от соотношения скоростей реакции фенантролинового радикала с фосфитом, растворителем, восстановителями и другим таким же радикалом. При этом слишком активный фотокатализатор (или субстрат, такой как (бис)галогенфенантролин) приведет к избыточной генерации радикалов и преобладанию процесса полимеризации.

Поскольку неактивированные акцепторными заместителями арилбромиды обладают очень высокими потенциалами восстановления ( $> -1.5$  В / SCE [114-116]), возбуждённое состояние катализатора и его восстановленная форма не могут быть восстанавливающими агентами. Для 5-бром-1,10-фенантролина потенциал восстановления составляет  $-1.75$  В / SCE. [114] Поэтому в качестве восстановителя, как принято считать в таких случаях, выступает возбуждённое состояние восстановленной формы катализатора. В обзоре литературы это проиллюстрировано на примере акридиниевого радикала, получаемого одноэлектронным восстановлением акридиниевой соли. Для родамина 6G, согласно данным расчётов, такое возбуждённое состояние имеет потенциал  $-3.36$  В / SCE, а полоса поглощения восстановленной формы имеет максимум в области 440 нм, что и объясняет необходимость использования синего света. [117]

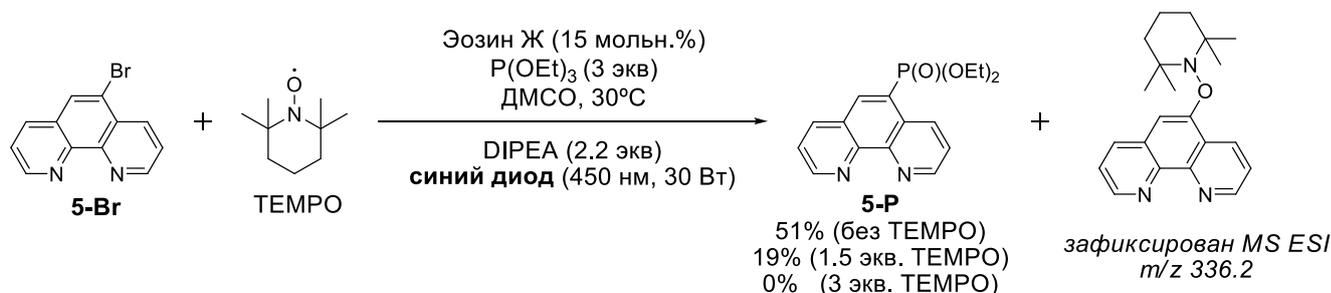
Нами была проведена серия контрольных экспериментов для подтверждения особенностей механизма реакции в случае бромзамещенных 1,10-фенантролинов, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Варьирование условий фотокаталитического фосфонирования.

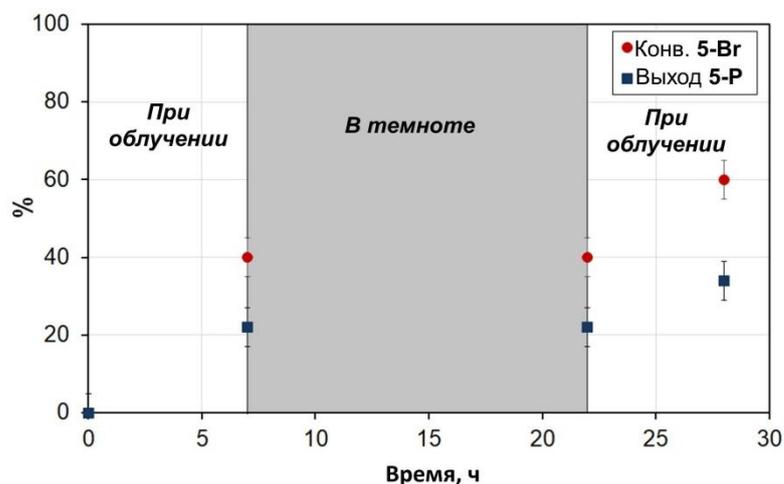
Опыт	Субстрат	Отклонение от стандартных условий <sup>1</sup>	Конверсия, % <sup>2</sup>	Выход продукта, % <sup>2</sup>
1	<b>5-Br</b>	без отклонений	94	51
2	<b>5-Br</b>	без фотокатализатора	36	12
3	<b>5-Br</b>	без света	0	0
4	<b>5-Br</b>	без DIPEA	0	0
5	<b>5-Br</b>	мощность облучения 12 Вт, без фотокатализатора	0	0
6	<b>3-Br</b>	время облучения 90 часов	98	26
7	<b>3-Br</b>	без катализатора	38	0
8	<b>4-Br</b>	катализатор Родамин 6Ж	90	42
9	<b>4-Br</b>	без катализатора	34	8
10	<b>5-Br</b>	добавлено 1.5 экв. TEMPO	57	19
11	<b>5-Br</b>	добавлено 4 экв. TEMPO	5	0

<sup>1</sup> **Условия реакции:** бромфенантролин (0.375 ммоль), DIPEA (0.825 ммоль, 147 мкл, 2.2 экв.), триэтилфосфит (1.125 ммоль, 195 мкл, 3 экв.), Эозин Ж (15 мольн.%), синий диод (455 нм, 30 Вт, heratochem.com), ДМСО (2 мл), 22 часа. <sup>2</sup> Определено с помощью ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси. 1,3-Диметоксибензол использован в качестве внутреннего стандарта.

Реакция не протекает без облучения и без восстановителя в смеси (таблица 6, оп. 3,4). Проведение реакции в присутствии TEMPO приводило к её замедлению (1.5 экв. TEMPO) или остановке (4 экв. TEMPO) (таблица 4, оп. 10, 11). В отсутствие фотокатализатора нами наблюдалась небольшая конверсия бромпроизводного с образованием, в том числе, продукта фосфонирования (таблица 4, оп. 2, 7, 9). По-видимому, производные 1,10-фенантролина также способны фотохимически восстанавливаться с образованием радикала. Однако, их способность поглощать синий свет невелика, что приводит к необходимости мощного источника облучения (таблица 4, оп. 2, 5). При наличии лишь небольшого пересечения спектров поглощения фенантролина и спектра излучения диода такое поведение вполне объяснимо, и согласуется с необходимостью мощного 30-ваттного диода. Кроме того, селективность процесса значительно ниже. Также с помощью масс-спектрометрии удалось обнаружить аддукт TEMPO с 1,10-фенантролином, что подтвердило наличие фенантролиновых радикалов в реакционной смеси (рис. 15, таблица 4, оп. 10 и 11).

Рисунок 15. Фосфонирование **5-Br** в присутствии 1.5 экв. TEMPO.

Дополнительно, как показал эксперимент с отключением-возобновлением облучения (рис. 16), вклад цепного процесса в данной реакции пренебрежимо мал.



**Рисунок 16.** Мониторинг протекания реакции (ЯМР  $^1\text{H}$ ) при включении/отключении облучения.

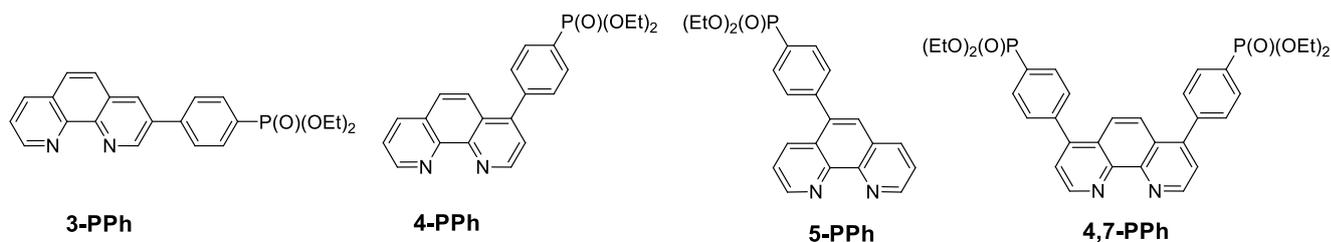
В совокупности проведенные контрольные эксперименты подтверждают предложенный механизм реакции.

Таким образом, фосфонирование бромзамещенных 1,10-фенантролинов можно осуществить в условиях фоторедокс-катализа под действием видимого света в присутствии органических красителей, процесс протекает с образованием фенантролин-радикала. Данный подход к синтезу фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов уступает по своей эффективности классической реакции Хирао, которая остаётся надёжным способом получения фосфонатзамещённых фенантролинов, в том числе в граммовых количествах. Однако, следует отметить, что фотокаталитический подход позволяет проводить реакцию в более мягких условиях, не требует использования переходных металлов, а также не ограничен хелатирующей способностью исходного фенантролина, что в отдельных случаях делает его единственно подходящим. Кроме того, данный метод позволяет получать галогензамещенные фосфонированные 1,10-фенантролины, также которые не могут быть получены в реакции Хирао из-за бис-фосфонирования.

### 3.3. Синтез фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов<sup>2</sup>

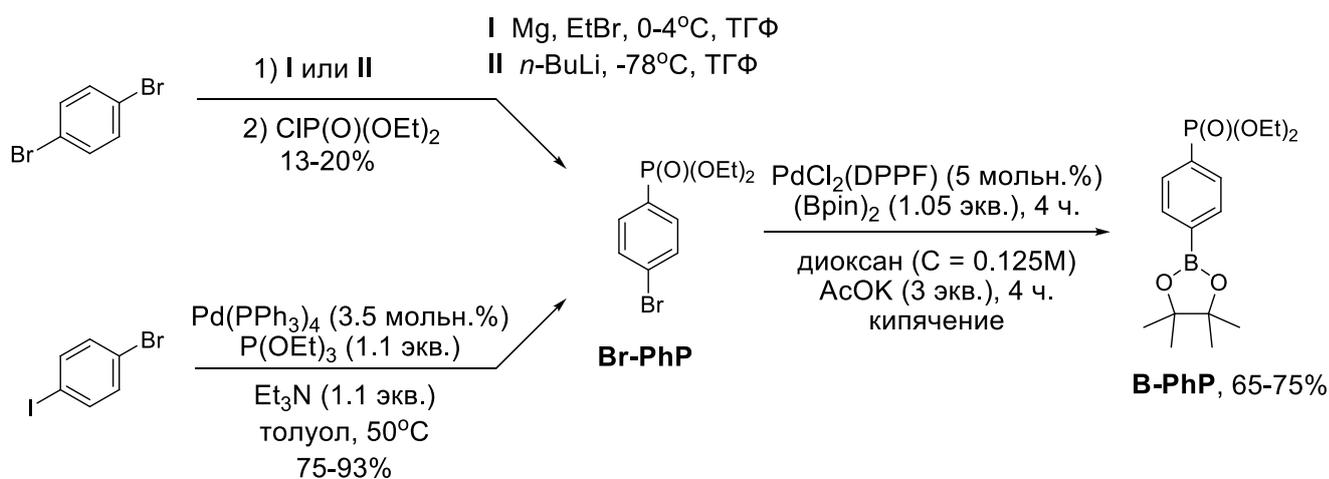
Для получения катализаторов, в которых фосфонатная якорная группа связана с фотоактивным комплексом не напрямую, а через фениленовый линкер, нами были синтезированы лиганды, содержащие фениленфосфонатный заместитель в различных положениях (рис. 17).

<sup>2</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – **2022**. – V. 51(36) – P. 13612. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 5/4 п.л. Личный вклад автора 35%.



**Рисунок 17.** Фосфонатзамещенные лиганды, содержащие фениленовый линкер.

Для синтеза серии фениленфосфонатных фенантролинов **5-PPh**, **3-PPh**, **4,7-PPh** и **4-PPh** был получен эфир борной кислоты **B-PhP** (рис. 18). Синтез данного соединения осуществляли с помощью реакции Мияуры.



**Рисунок 18.** Синтез борорганического соединения для реакции Судзуки.

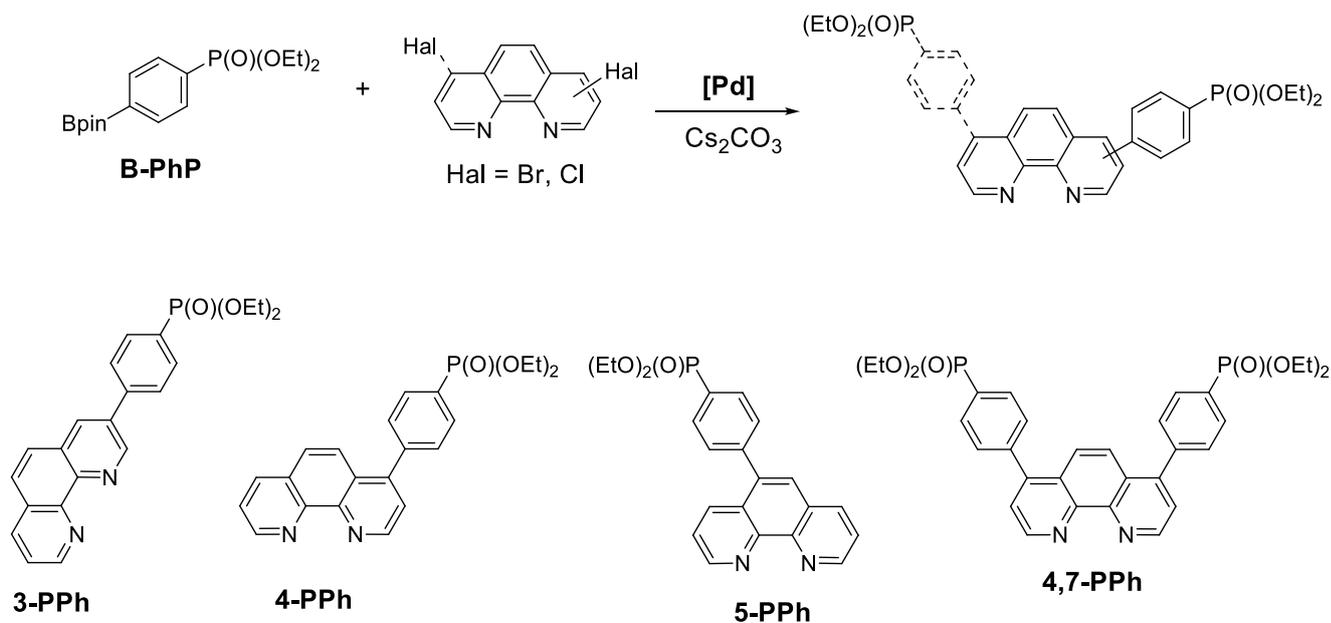
В литературе эту реакцию проводят в течение 24 часов и при 5 мольн.% палладиевого комплекса. [118] Было обнаружено, что данная реакция завершается гораздо быстрее, и уже в течение первого часа после начала кипячения конверсия соединения **Br-PhP** составляет 90%. Снижение загрузки палладия до 3 мольн.% не оказывало значительного влияния на скорость. Нужно отметить, что по завершении реакции реакционная смесь чернеет, что позволяет контролировать протекание реакции визуально. Препаративный выход при хроматографировании на стандартном силикагеле составил 75%.

Получение предшественника данной реакции – 4-бромфенилфосфоната **Br-PhP** – осуществляется путем фосфонирования, которое может быть выполнено разными способами. Изначально синтез фосфоната **Br-PhP** проводили путём получения реактива Гриньяра из *para*-дибромбензола. (рис. 18). Данный вариант синтеза позволяет добиться выхода в 22% при загрузке в 5 г исходного дибромбензола. Реакция реактива Гриньяра с диэтилхлорфосфатом весьма чувствительна к температуре. По этой причине при масштабировании на 20 г исходного дибромбензола точно контролировать температуру оказалось гораздо сложнее, что увеличило вклад побочных процессов. Это значительно осложнило очистку продукта и снизило итоговый выход. Выход продукта по данным ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P реакционной смеси составил 18%. Нам

удалось выделить **Br-PhP** с выходом лишь 13%, причем для очистки от побочного продукта восстановления второго брома – фениленфосфоната, потребовалась перегонка при пониженном давлении и две последовательные хроматографические очистки в системе дихлорметан-метанол. Арилфосфонатные эфиры могут гидролизироваться при хроматографическом разделении, что приводит к дополнительному снижению выхода. Использование литийпроизводного вместо реактива Гриньяра, согласно литературным данным, дает более высокие выходы целевого продукта [119, 120], однако в нашем случае не привело к кардинальному улучшению ситуации (выход составил 20%).

Мы обратили внимание на реакцию кросс-сочетания, как более легко осуществимую альтернативу. Мы остановились на методике [121], для которой был описан синтез на 4.8 г исходного соединения (рис. 18). Реакция проводится в толуоле ниже температуры кипения. Отметим, что контроль температуры в данном случае критически важен, что потребовало дополнительной оптимизации. Мы выяснили, что при выдерживании температуры в  $60 \pm 3^\circ\text{C}$  в реакционной смеси реакция требует 3.5 мольн.% тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) и двух суток для завершения. Показано, что предложенный вариант допускает масштабирование (до 6.8 г исходного *para*-бромйодбензола). Реакция идёт с выходом, близким количественному, но препаративный выход зависит от качества используемого силикагеля. При использовании коммерчески доступных хроматографических колонок с высококачественным сферическим регулярным силикагелем удаётся выделить продукт **Br-PhP** с выходом более 90%. Использование обычного силикагеля 40-63 (Merck) также возможно, но в таком случае препаративный выход падает до 70-75% из-за частичного гидролиза сложноэфирных групп.

Фениленфосфонатзамещенные фенантролины **5-PPh**, **3-PPh**, **4,7-PPh** и **4-PPh** были получены с помощью реакции Судзуки-Мияуры из соответствующих галогенфенантролинов и соединения **B-PhP** (рис. 19, таблица 5). Реакцию проводили в кипящем диоксане в присутствии палладиевого катализатора и карбоната цезия в качестве основания.



**Рисунок 19.** Получение фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.

**Таблица 5.** Получение фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.

Оп.	Субстрат	Катализатор (мольн. %)	Растворитель	Время, ч	Конверсия <sup>1</sup> , %	Продукт	Выход <sup>2</sup> , %
1	<b>3-Br</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5)	диоксан	24	100	<b>3-PPh</b>	84 (90)
2	<b>5-Br</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5)	диоксан	24	100	<b>5-PPh</b>	66 (78)
3	<b>4,7-Br</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5)	диоксан	24	0	<b>4,7-PPh</b>	0
4	<b>4,7-Cl</b>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (5)	диоксан	24	0	<b>4,7-PPh</b>	0
5	<b>4,7-Br</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10/30)	диоксан	24	0	<b>4,7-PPh</b>	0
6	<b>4,7-Cl</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10/30)	диоксан	24	15	<b>4,7-PPh</b>	(15)
7	<b>4,7-Cl</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10+5/30+15)	диоксан	24+24	15	<b>4,7-PPh</b>	(15)
8	<b>4,7-Cl</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10/30)	диоксан/вода (6:1 v/v)	2.5	100	<b>4,7-PPh</b>	47 (>95)
9	<b>4,7-Cl</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10/30)	диоксан/вода (6:1 v/v)	12	100	<b>4,7-PPh</b>	55 (>95)
10	<b>4-Cl</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PCy <sub>3</sub> (10/30)	диоксан	24	100	<b>4-PPh</b>	51 (68)

<sup>1</sup> Конверсия была оценена с помощью спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P реакционной смеси.

<sup>2</sup> Препаративный выход после колоночной хроматографии, в скобках приведен выход в реакционной смеси, определенный с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P.

Ранее описанные протоколы реакции Сузуки-Мияуры с галогензамещёнными 1,10-фенантролинами предполагают использование смеси органического растворителя (толуол или диоксан) и воды. Мы проводили реакцию без добавления воды из-за опасения гидролиза диэтилфосфоновых групп в основной водной среде. Вещества **3-PPh** и **5-PPh** были получены из соответствующих бромфенантролинов **3-Br** и **5-Br** в кипящем диоксане с хорошими выходами (таблица 5, опыты 1 и 2). Попытка получения лиганда **4,7-PPh** из **4,7-Br** в аналогичных условиях не привела к целевому продукту, конверсии не наблюдалось

(таблица 5, опыт 3). Попытка замены катализатора с тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) на другую распространённую каталитическую систему на основе трициклогексилфосфина  $\text{PCu}_3$  (таблица 5, опыт 5) также не произвела желаемого эффекта. Арилхлориды тоже могут вступать в реакцию Судзуки-Мияуры, и мы проверили возможные комбинации арилгалогенид/катализатор. В присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCu}_3$  дихлорфенантролин **4,7-Cl** вступает в реакцию, но процесс не доходил до конца даже при добавлении дополнительных порций катализатора после остановки реакции. При добавлении воды в реакцию скорость процесса повышается, и это позволило получить целевой продукт с выходом 47% за 2.5 часа. Согласно данным ЯМР, гидролиз диэтилфосфонатных групп соединений **B-PhP** и **4,7-PPh** в условиях реакции не протекает, или является недостаточно быстрым по сравнению с целевой реакцией. Следовательно, гидролиз с последующим вымыванием продукта в водную фазу при первичной обработке реакционной смеси не может являться объяснением полученного препаративного выхода. При масштабировании наблюдалась меньшая скорость реакции, однако препаративный выход возрос (таблица 5, опыт 9). Скорее всего, снижение скорости связано со снижением эффективности перемешивания двухфазной системы при масштабировании, а увеличение выхода связано с меньшими потерями при хроматографии. Соединение **4-PPh** было получено с удовлетворительным выходом без добавления воды. Ранее нами отмечалось, что нередко сочетание 4-хлорзамещённых 1,10-фенантролинов удаётся провести с хорошими выходами без добавления воды. Скорее всего, протекание реакции связано с наличием следов воды в карбонате цезия.

Таким образом, нам удалось подобрать условия получения фенантролинов **5-PPh**, **3-PPh**, содержащих фениленфосфонатный заместитель, а также показать, что именно для 4- и 4,7-замещённых соединений **4,7-PPh** и **4-PPh** использование более доступных хлоридов [112] позволяет получать целевые соединения. Отсутствие необходимости добавления воды для реакции 3- и 5-замещённых фенантролинов является несколько неожиданным, так как общеизвестно, что реакция Судзуки использует основание в качестве «перехватчика» бора. Скорее всего, в данном случае эту роль выполняют карбонат цезия и следы воды в нём.

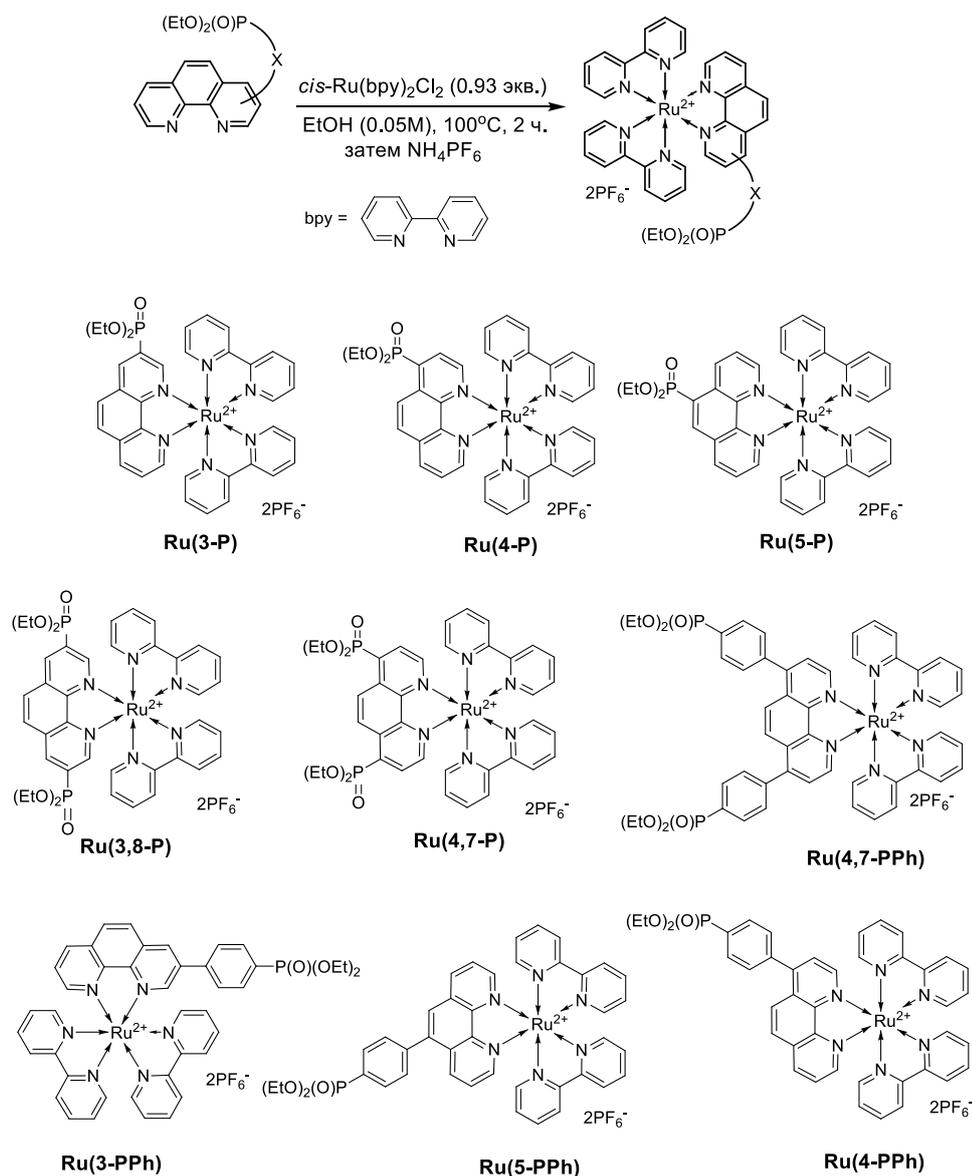
### 3.4. Синтез рутениевых комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов<sup>3</sup>

Следующим этапом работы являлся синтез целевых рутениевых комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов (рис. 20). Реакцию проводили в закрытом сосуде под действием микроволнового облучения, в качестве растворителя использовали этанол, чтобы избежать переэтерификации. Считается, что микроволновое нагревание может ускорять реакции, протекающие с образованием полярных интермедиатов. Полученные вещества выделяли путем осаждения из водно-спиртового раствора, добавляя насыщенный водный раствор гексафторфосфата аммония, при этом образовывался нерастворимый в воде комплекс с противоионом  $\text{PF}_6^-$ . Выходы полученных комплексов приведены в таблице 6. Полученные комплексы охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , спектроскопии ИК и масс-спектрометрии. Из таблицы 6 можно заметить, что для соединений с прямой связью фосфонат–фенантролин выходы по стандартной методике зачастую хуже, чем для их фениленфосфонатных аналогов.

Для бис-фосфонатных комплексов **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** при использовании стандартной методики получены особенно низкие выходы целевых продуктов. Это связано с двумя факторами: несовершенство осаждения как способа выделения и очистки и ускоренный гидролиз диэтилфосфоновых групп до моноэтилфосфонатов после комплексообразования. Отметим, что во всех случаях комплексообразование протекало практически количественно. В связи с этим была предпринята оптимизация условий выделения проблемных комплексов.

Физико-химические исследования требуют высокой чистоты веществ, что заставляет использовать колоночную хроматографию и приводит к снижению выхода продукта из-за гидролиза диэтилфосфонатных групп на силикагеле. Для рутениевых комплексов, в отличие от их фосфонатных лигандов, гидролиз на силикагеле можно обнаружить визуально благодаря их яркой окраске. Дополнительно, в результате хроматографии мы иногда наблюдали небольшие количества рутениевого прекурсора  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ , окрашенного в растворе в фиолетовый цвет.

<sup>3</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – 2022. – V. 51(36) – P. 13612. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 5/4 п.л. Личный вклад автора 35%; **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Lyssenko K. A., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts // *Dalton Transactions* – 2024. – V. 53(2) – P. 535. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 17/16 п.л. Личный вклад автора 55%.



**Рисунок 20.** Синтез комплексов Ru(II) с диэтилфосфонатзамещёнными 1,10-фенантролинами.

**Таблица 6.** Образование комплексов Ru(II) с фосфонатзамещёнными фенантролинами.

Опыт <sup>1</sup>	Лиганд	Комплекс	Выход, %
1	<b>3-P</b>	<b>Ru(3-P)</b>	84 <sup>3</sup>
2	<b>5-P</b>	<b>Ru(5-P)</b>	88 <sup>2</sup>
3	<b>3,8-P</b>	<b>Ru(3,8-P)</b>	13 <sup>2</sup> (54 <sup>4</sup> )
4	<b>4,7-P</b>	<b>Ru(4,7-P)</b>	10 <sup>2</sup> (53 <sup>4</sup> )
5	<b>4-P</b>	<b>Ru(4-P)</b>	50 <sup>2</sup>
6	<b>5-PPh</b>	<b>Ru(5-PPh)</b>	90 <sup>3</sup>
7	<b>3-PPh</b>	<b>Ru(3-PPh)</b>	87 <sup>3</sup>
8	<b>4,7-PPh</b>	<b>Ru(4,7-PPh)</b>	83 <sup>3</sup>
9	<b>4-PPh</b>	<b>Ru(4-PPh)</b>	84 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Условия: лиганд (0.22 ммоль),  $Ru(bpy)_2Cl_2$  (0.2 ммоль), этанол (4 мл), 100°C, 2 часа, микроволновое облучение.

<sup>2</sup> Выделено осаждением.

<sup>3</sup> Выделено экстракцией.

<sup>4</sup> Реакцию проводили 1 час при 90°C, продукт выделяли экстракцией.

Также, в процессе работы мы установили, что  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  может быть экстрагирован из воды в органическую фазу (дихлорметан), а целевые соединения не экстрагируются в органический слой в отсутствие  $\text{PF}_6^-$ . Мы использовали эти два факта для создания более совершенной методики выделения и очистки гетеролигандных комплексов экстракцией. Реакционную смесь концентрировали, растворяли в воде и проводили 2 серии экстракций: первая до добавления гексафторфосфата аммония позволила удалить органические загрязнения и  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ , а целевой комплекс оставался в водной фазе. Далее добавляли в воду 2/3 об. экв. метанола и гексафторфосфат аммония, после чего экстрагировали в дихлорметан чистый целевой комплекс. Добавление метанола необходимо для подавления образования коллоидного раствора целевого соединения, который плохо поддается как фильтрации, так и экстракции. Данная методика позволила получать высокочистые соединения с приемлемыми выходами, пригодные для каталитических, синтетических и физикохимических исследований.

Особенно низкие выходы комплексов **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** побудили нас глубже изучить гидролиз диэтилфосфонатных групп в этих комплексах. Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  необработанной реакционной смеси показал, что в процессе реакции диэтилфосфоновые группы превращаются в моноэтилфосфонаты (рис. 21, 22). По-видимому, даже следовые количества воды вызывают гидролиз.

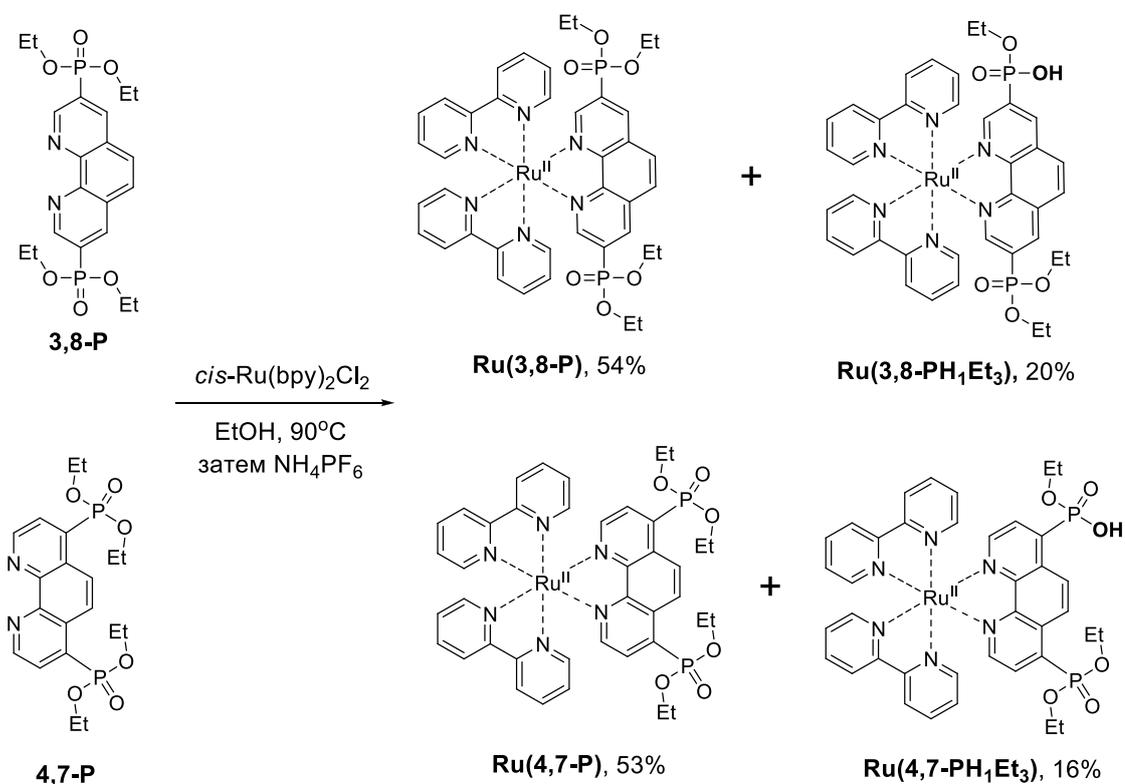
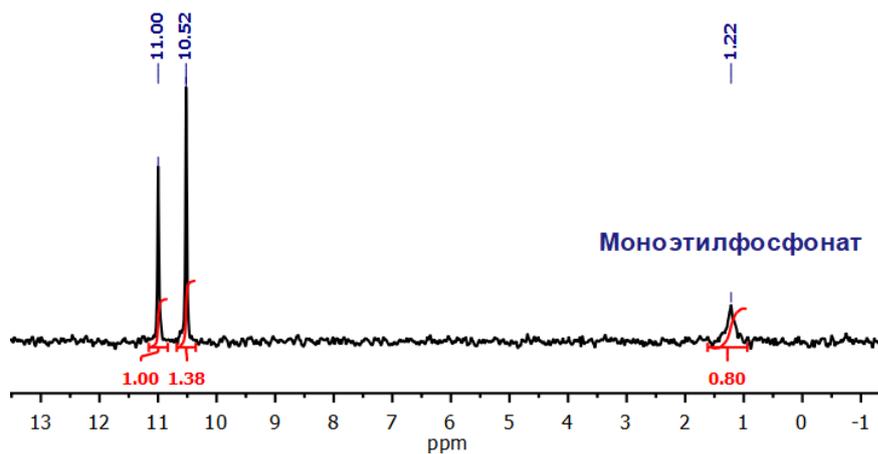
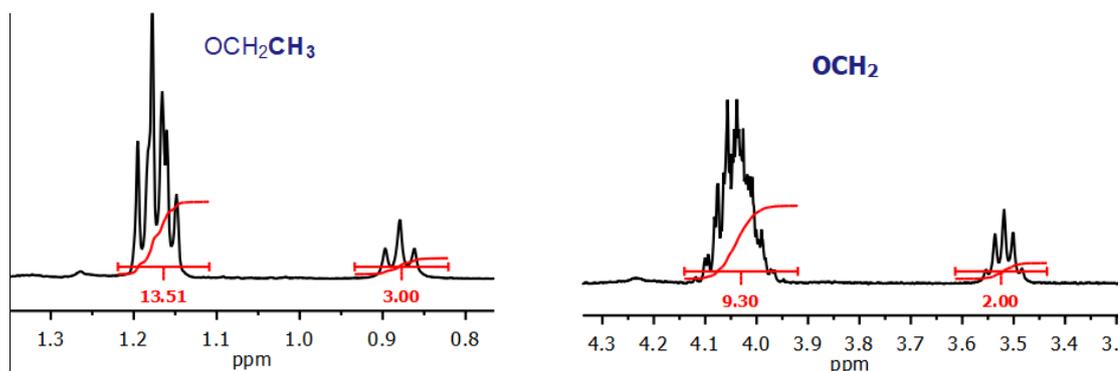


Рисунок 21. Синтез **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** в оптимизированных условиях.



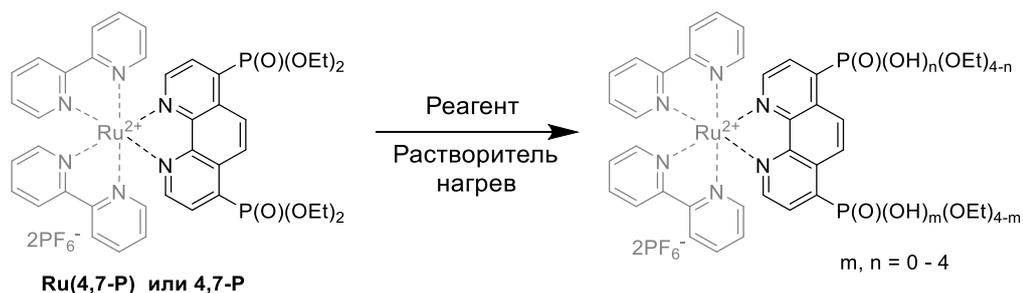
(а)



(б)

**Рисунок 22.** Характерные области спектров ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) необработанной реакционной смеси синтеза **Ru(3,8-P)** а)  $^{31}\text{P}$  ЯМР; б)  $^1\text{H}$  ЯМР.

Это весьма неожиданно, так как гидролиз эфиров фосфоновых кислот почти всегда требует кислотного или основного катализа. Нами были проведены дополнительные исследования процесса гидролиза эфиров фосфоновых кислот, как в комплексе **Ru(4,7-P)**, так и в свободном лиганде **4,7-P** (рис. 23).



**Рисунок 23.** Исследование селективности гидролиза диэтилфосфонатных групп водой.

Нами были исследованы реакции гидролиза чистых лиганда и комплекса в условиях реакционной смеси с разными добавками. Результаты представлены в таблице 7.

**Таблица 7.** Гидролиз диэтилфосфонатов в свободном лиганде и в комплексе.

Опыт <sup>1</sup>	Субстрат	Добавка	Конверсия <sup>2</sup> , %
1	<b>4,7-P</b>	-	0
2	<b>4,7-P</b>	200 мкл воды	0
3	<b>4,7-P</b>	2 экв. HCl 1M	25
4	<b>4,7-P</b>	2 экв. NaOH	71
5	<b>Ru(4,7-P)</b>	-	70
6	<b>Ru(4,7-P)</b>	200 мкл воды	72
7	<b>Ru(4,7-P)</b>	2 экв. HCl 1M	71
8	<b>Ru(4,7-P)</b>	2 экв. NaOH	100

<sup>1</sup> Условия: субстрат (0.2 ммоль), добавка, этанол (4 мл), 100°C, 1 час.

<sup>2</sup> Конверсия была определена с помощью спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P реакционных смесей.

Диэтилфосфонатная группа в комплексе гидролизуется гораздо легче, чем в свободном лиганде. Основной катализ оказывается более эффективным во всех рассмотренных случаях. Зависимости скорости гидролиза от положения фосфонатной группы обнаружено не было. Из-за этого единственным путём оптимизации синтеза соединений **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** является снижение времени и температуры реакции. Снизив время в два раза (до 1 ч.), а температуру на до 90°C, мы сумели улучшить выходы негидролизированных комплексов до 53%, но в этих условиях реакция не доходит до конца (так как при выделении экстракцией остается небольшое, но визуально заметное количество Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Упаривание водно-спиртовой фазы, полученной при очистке комплексов позволило выделить комплексы **Ru(4,7-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)** и **Ru(3,8-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)**, содержащие P(O)(OH)(OEt)-группу, в чистом виде и охарактеризовать, их выходы составили 16% и 20%, соответственно, что, в сочетании с данными таблицы 7 и рис. 4, полностью доказывает наличие гидролиза после комплексообразования.

Дальнейшее исследование гидролиза проводили в стеклянном автоклаве на примере соединения **Ru(4,7-P)**, варьируя температуру и время реакции (таблица 8). Выявлено, что скорости гидролиза диэтилфосфоната в моноэфир и моноэфира в кислоту в комплексах сильно различаются, что позволяет остановить реакцию на этапе образования моноэфира и получить его селективно при 130°C за 4 часа (таблица 10, опыт 3). Полный гидролиз также возможен, но требует гораздо более высокой температуры (150°C) и длительного времени реакции (48 ч). (таблица 8, опыт 5).

Отметим, что это справедливо только для получения комплексов, содержащих две гидролизованные фосфонатные группы, связанные напрямую с фенантролиновом лигандом. В остальных случаях гидролиз протекает плохо, сопровождается побочными реакциями и требует дополнительных реагентов.

Таблица 8. Оптимизация условий гидролиза фосфонатных групп в соединении **Ru(4,7-P)**.<sup>1</sup>

Опыт	Р-ль	Т, °С <sup>2</sup>	Время, ч	Конв. <sup>3</sup> , %	Выход <sup>3</sup> , %			
					<b>Ru(4,7-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)</b>	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	<b>Ru(PH<sub>3</sub>Et<sub>1</sub>)</b>	<b>Ru(4,7-PH)</b>
1	EtOH <sup>4</sup>	100	2	86	30	56	0	0
2	H <sub>2</sub> O (4)	100	2	100	30	70	0	0
			16	100	10	90	0	0
			30	100	6	94	0	0
3	H <sub>2</sub> O (4)	130	4	100	0	99 <sup>5</sup>	0	0
4	H <sub>2</sub> O (4)	130	20	100		58	42	
5	H <sub>2</sub> O (4)	150	6	100	0	0	65	35
			20	100	0	0	13	87
			48	100	0	0	0	99 (94 <sup>5</sup> )

<sup>1</sup> Условия: Ru-комплекс (0.1 ммоль), и растворитель нагревали в стеклянном автоклаве. Во всех экспериментах в качестве исходного использовали реакционную смесь **Ru(4,7-P)** после первой экстракции (смесь **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)**), загрузка была рассчитана из состава этой смеси.

<sup>2</sup> Указана температура масляной бани.

<sup>3</sup> Конверсии и выходы определены с помощью <sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H ЯМР реакционных смесей.

<sup>4</sup> В реакционную смесь добавили 2 экв. H<sub>2</sub>O

<sup>5</sup> Препаративный выход.

Стандартной процедурой выделения фосфоновых кислот и моноэфиров является осаждение в кислой среде с требуемым противоионом. Наши исследования показали, что:

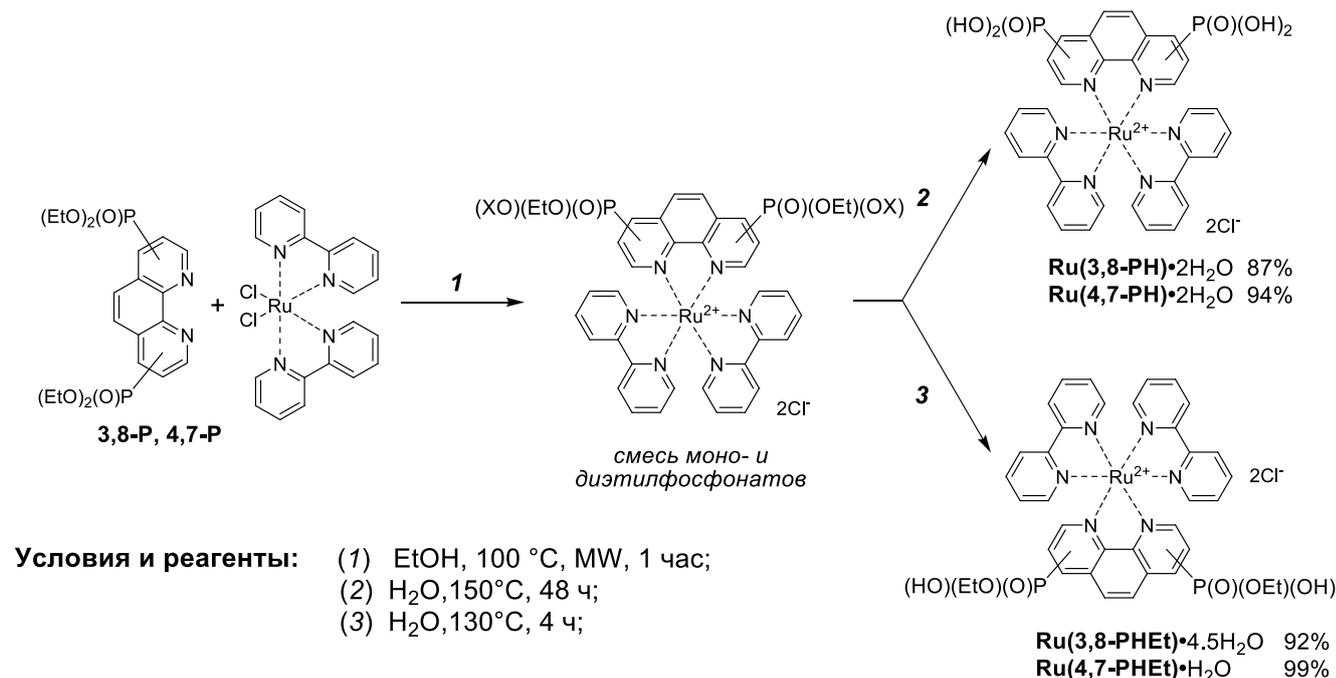
а) Продукты гидролиза хорошо растворяются только в протонных средах. Моноэфиры очень ограниченно растворимы (не более 10<sup>-4</sup> М) в сухих высокополярных апротонных растворителях (DMFA, DMSO и т.п.);

б) Комплексы, содержащие полностью или частично гидролизованные фосфонатные группы, хорошо растворяются не только в концентрированных водных растворах хлорида натрия или калия, но также в концентрированном растворе гексафторфосфата аммония и даже насыщенной соляной кислоте, что делает осаждение невозможным;

в) Экстракция в органическую фазу также неэффективна, как метод выделения – вещества всегда оставались в водной фазе, даже в присутствии близких к насыщенным растворов вышеописанных солей/кислот.

По-видимому, такое поведение в растворе обусловлено двойной цвиттерионной формой соединений **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(4,7-PHEt)**, **Ru(3,8-PH)** и **Ru(4,7-PH)**. Это можно представить, учитывая силу арилфосфоновых кислот, а также тот факт, что в случае рассматриваемых соединений депротонирование происходит не от нейтральной, а от положительно заряженной молекулы. Дополнительным подтверждением данного тезиса является кристаллическая структура **Ru(4,7-PH)**, в которой фосфонаты монодиссоциированы, а их противоионы гидроксония разупорядочены в кристаллической решётке. Более подробное обсуждение этого факта будет обсуждено в другой части работы (см. рис. 29).

Ввиду обозначенных причин, проведение гидролиза в присутствии основания нецелесообразно, так как основание всегда берётся в избытке, но отделить от него продукт не представляется возможным. Обнаруженная склонность дифосфонат-замещенных комплексов к гидролизу позволяет решить эту проблему, так как реакцию можно проводить селективно и без дополнительных реагентов. Таким образом, была создана очень простая методика селективного гидролиза диэтилфосфоновых групп в рутениевых комплексах до моноэтилфосфонатов или фосфоновых кислот, не требующая дополнительных реагентов и сложных процедур очистки (рис. 24). Целевые комплексы выделяли путем упаривания реакционной смеси после гидролиза.



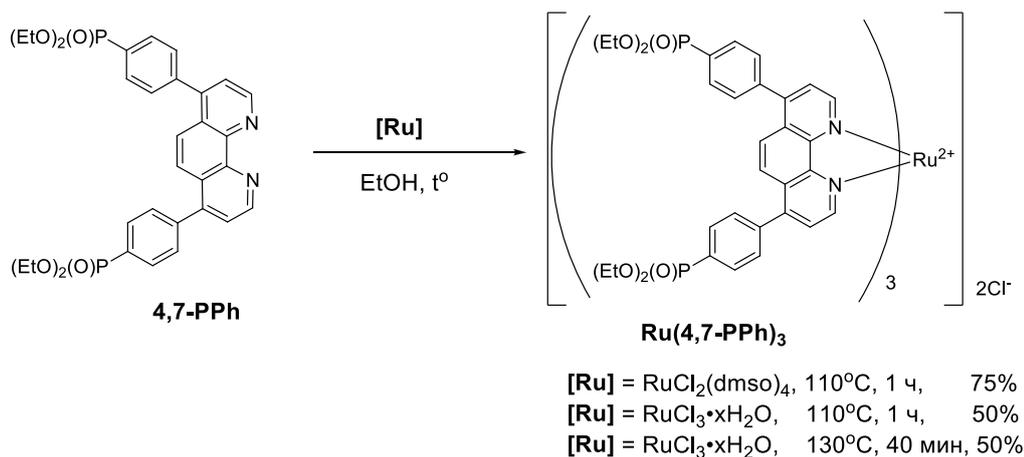
**Рисунок 24.** Синтез комплексов **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(4,7-PHEt)**, **Ru(3,8-PH)** и **Ru(4,7-PH)**. Выходы указаны в пересчёте на исходный *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Поскольку предложенная процедура не требует разделения диэтилфосфонатных комплексов от их гидролизованных аналогов, целевые продукты выделяются с выходами, близкими к количественным (в пересчёте на исходный *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Также данная методика не требует замены противоиона у комплекса на гексафторфосфонат. Элементный анализ показал, что в результате комплексы выделяются в виде гидратов, причем хлорид-анион сохраняется в качестве противоиона.

Также было исследовано получение гомолигандных фосфонатных комплексов рутения, содержащих 6 фосфонатных групп, из лиганда **4,7-PPh**. Данный гомолигандный комплекс может представлять интерес для построения МОКП, полимеров на водородных связях (HOF, hydrogen-bonded organic framework), а также в качестве темплата для придания мезопористости неорганическим материалам. Фениленфосфонатный заместитель был выбран как менее подверженный гидролизу в реакционной смеси. Гипотетический комплекс рутения с тремя фрагментами **4,7-P** тоже мог бы способствовать образованию мезопористых структур (размер

молекулы **Ru(bpy)** составляет 1.3 нм [122]). Однако, с учётом повышенной склонности **Ru(4,7-P)** к гидролизу, синтез трилигандного аналога с диэтилфосфонатными группами представляется трудно осуществимым, а кислоты для таких целей не подходят в силу плохой растворимости в апротонных растворителях.

Основным подходом к синтезу гомолигандных комплексов является реакция лиганда с водорастворимым хлоридом рутения. [123] Также возможно их получение из комплекса  $\text{Ru}(\text{DMCO})_4\text{Cl}_2$  (рис. 25)

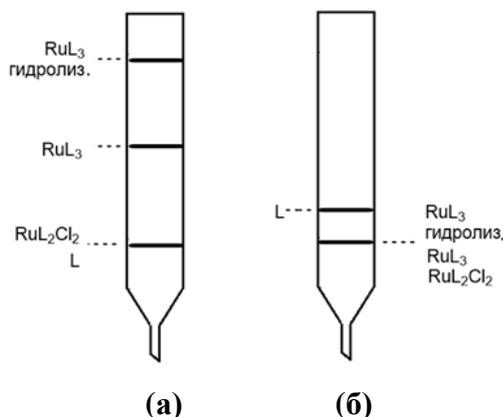


**Рисунок 25.** Синтезу гомолигандного комплекса **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**.

Стандартной методикой является кипячение этанольного раствора в течение 1–2 суток, но процесс может быть ускорен при повышении температуры. [123] Исходный  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет более низкую реакционную способность и нуждается в восстановлении до  $\text{Ru}(\text{II})$ . Данное сочетание ограничений требует более жёстких условий, что приводит к усилению процессов гидролиза из-за выделения  $\text{HCl}$ . Для гомолигандного комплекса **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**, отделение от полупродуктов и лиганда оказалось гораздо более сложной задачей, чем для гетеролигандного аналога **Ru(4,7-PPh)**. Это связано с тем, что даже в виде хлорида комплекс нерастворим в воде, из-за чего экстракция и осаждение малоприменимы, и единственным пригодным методом остаётся хроматография. Возможности хроматографической очистки очень сильно зависят от использованного сорбента (рис. 26).

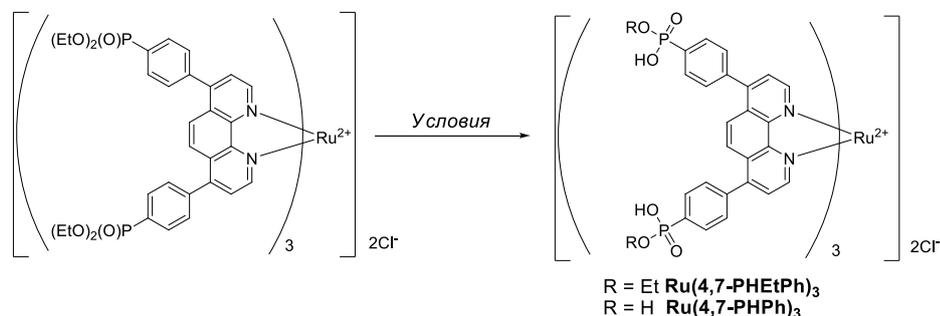
Для отделения **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** комплекса оптимальным является разделение на обычном силикагеле (рис. 26(a)) с использованием градиента элюентов ДХМ-метанол. Эффективность разделения можно легко контролировать визуально, так как **Ru(4,7-PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** и **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** ярко окрашены в фиолетовый и красный цвета, соответственно, и сильно различаются по своей полярности. Однако, комплекс **Ru(4,7-PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** загрязнен исходным лигандом, и данным методом в чистом виде выделен быть не может. Продукты гидролиза также поддаются элюированию, но требуют добавления не менее 1% 1 М соляной кислоты. Если существует необходимость получения **Ru(4,7-PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, то оптимальной стратегией выделения будет

сочетание градиентной хроматографии на обычном силикагеле с гель-проникающей хроматографией, которая позволяет отделить комплексы от непрореагировавшего лиганда (рис. 26(б)).



**Рисунок 26.** Схематическое изображение результатов хроматографии **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**, на разных неподвижных фазах: (а) стандартный SiO<sub>2</sub> вручную; (б) Bio-Beads S-X3 – гель-проникающая хроматография (до 2000Да). **L = 4,7-PPh**.

Благодаря большей устойчивости к гидролизу комплекс **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** выдерживает проведение синтеза в более жёстких условиях, но этот же факт не позволяет проводить столь же удобный «безреагентный» гидролиз, как для комплексов **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)**. Были протестированы кислотный и основной катализ гидролиза, а также получение и разложение силилового эфира (рис. 27, таблица 9).



**Рисунок 27.** Исследование гидролиза диэтилфосфонатных групп в **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**.

**Таблица 9.** Оптимизация гидролиза диэтилфосфонатов в **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**.

Оп. <sup>1</sup>	Реагент, растворитель	Время, ч	Выход <sup>2</sup> , %	
			<b>Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub></b>	<b>Ru(4,7-PHPh)<sub>3</sub></b>
1	HCl (1 М в H <sub>2</sub> O)	16	64	8
		48	49	51
2	NaOH (9 экв. в H <sub>2</sub> O)	14	87	0
		26	100	0
3	NH <sub>3</sub> (насыщ. в H <sub>2</sub> O)	18	100	0
4	NH <sub>3</sub> (насыщ. в H <sub>2</sub> O)	60	21	79
5	Me <sub>3</sub> SiBr (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , затем MeOH)	24	0	100

<sup>1</sup> Условия: **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** (0.25 ммоль), вода (1:1, 5 мл), добавка, 130°C, стеклянный автоклав. <sup>2</sup> Мольная доля продуктов гидролиза определена с помощью ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P реакционных смесей.

Реакцию проводили в стеклянном автоклаве при температуре 130°C. Гидролиз диэтилфосфонатных групп комплекса **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** может быть проведён как в присутствии кислоты, так и в присутствии оснований. В отличие от **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)**, фениленфосфоновые кислоты имеют бóльшую рKa, и могут быть протонированы даже в разбавленных растворах соляной кислоты. Из-за этого при кислотном катализе полупродукты гидролиза выпадают в осадок, что не позволяет довести реакцию до конца. Дополнительно, кислотный гидролиз оказался неселективным при получении моноэтилфосфоната и фосфоновой кислоты. В основных условиях реакция может быть остановлена на стадии моноэфира **Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub>**, который выделяется с количественным выходом (табл. 9, оп. 2,3). При этом полный гидролиз с образованием **Ru(4,7-PHPh)<sub>3</sub>**, по-видимому, также возможен, но занимает много времени, несмотря на высокую температуру (табл. 9, оп. 4). Поэтому гексафосфоновую кислоту **Ru(4,7-PHPh)<sub>3</sub>** удобнее получать посредством образования силиловых эфиров с последующим разложением метанолом (табл. 9, оп. 5). Выход при этом близок к количественному.

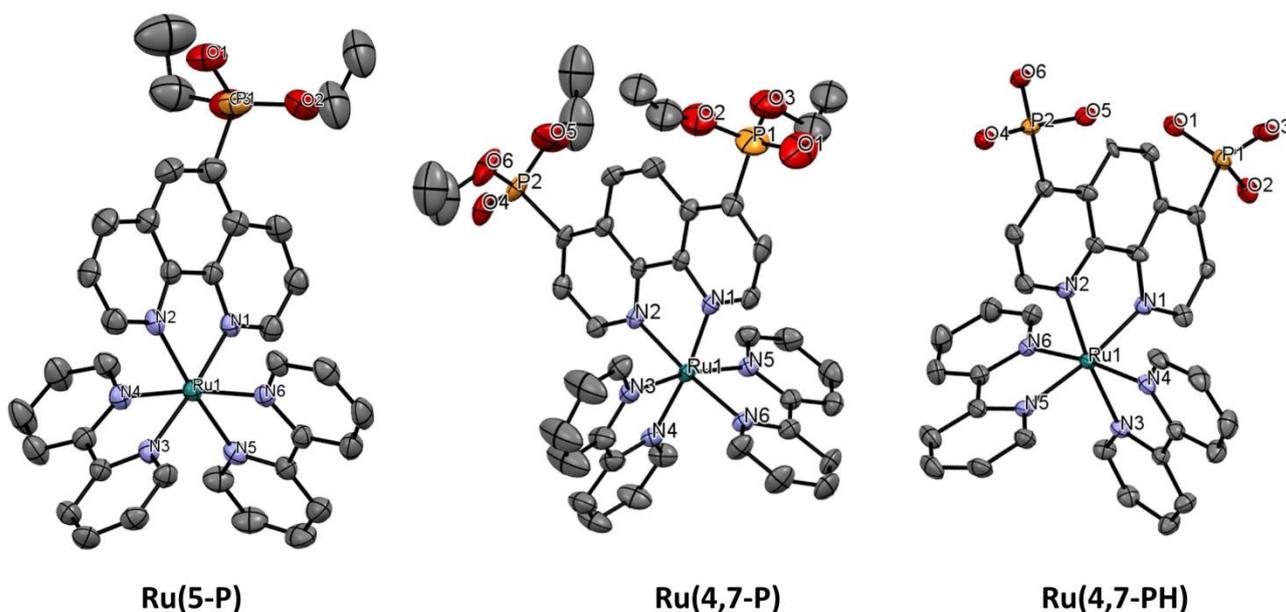
Выделяемые хроматографически производные **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** с частично гидролизованными фосфонатными группами можно использовать для получения **Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub>** в присутствии основания. Так как продукты частичного гидролиза нерастворимы даже в полярных апротонных растворителях, их смесь нельзя ввести в реакцию с Me<sub>3</sub>SiBr для полного гидролиза. Как и **Ru(3,8-PHEt)** и **Ru(4,7-PHEt)**, соединения **Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub>** и **Ru(4,7-PHPh)<sub>3</sub>** не растворяются в апротонных средах и переходят в воду при экстракции, но в отличие от них, растворяются в подщелоченных средах и выпадают в осадок при понижении pH среды.

Таким образом, были предложены условия синтеза и очистки диэтилфосфонат-замещённых фенантролиновых комплексов рутения(II), а также найдены условия получения ряда Ru(II)-комплексов фосфоновых кислот и их моноэтиловых эфиров.

### 3.5. Структура рутениевых комплексов фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов<sup>4</sup>

#### Кристаллические структуры рутениевых комплексов

Для комплексов **Ru(5-P)**, **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PH)** были получены монокристаллы, что позволило подтвердить их структуры с помощью РСА (рис. 28). Кристаллы **Ru(5-P)** и **Ru(4,7-P)** выращены медленной диффузией толуола в раствор комплексов в хлороформе, кристалл **Ru(4,7-PH)** получен медленным упариванием раствора комплекса в метаноле. Подробные данные приведены в приложении 2.

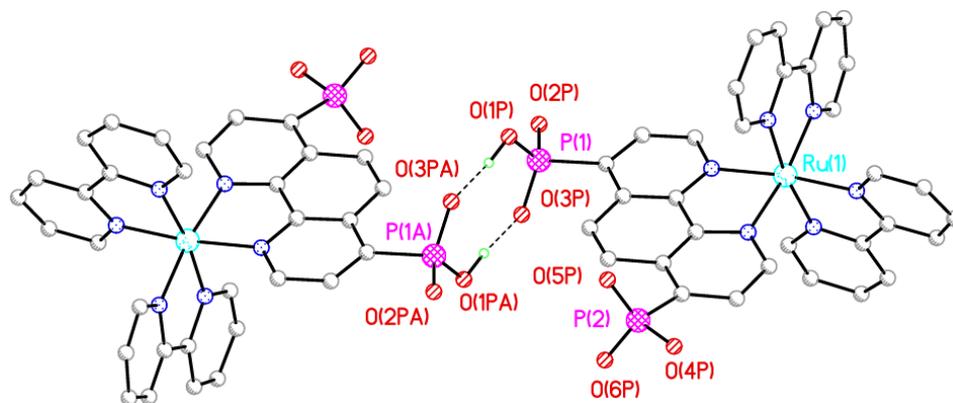


**Рисунок 28.** Структуры комплексов **Ru(5-P)**, **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PH)**, установленные методом РСА. Противоионы, атомы водорода, молекулы растворителей и разупорядоченные фрагменты скрыты для ясности.

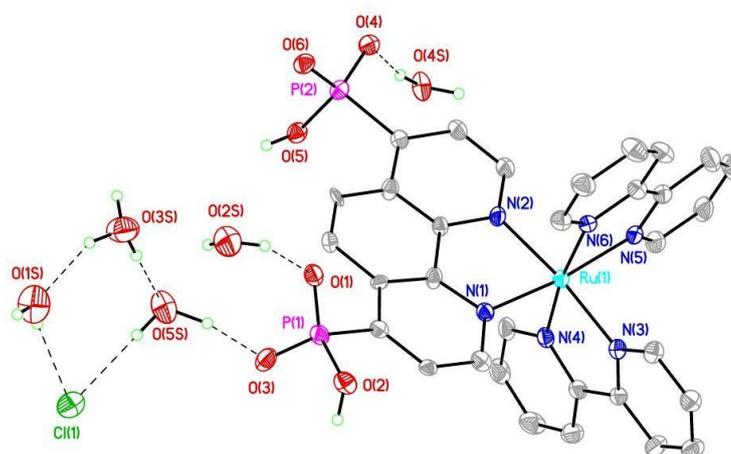
Во всех комплексах, как и ожидалось, рутений координирован к атомам азота фенантролинового лиганда. Структуры исследованных комплексов очень похожи на **Ru(phen)**. [124] Атомы азота образуют искажённый октаэдр из-за недостаточных «углов укуса» (N–Ru–N) бипиридина и фенантролина. Валентные углы N–Ru–N (78.5 – 79.5°) и расстояния N–Ru (2.041 – 2.065 Å) находятся в ожидаемых диапазонах и очень слабо зависят от расположения заместителей в лигандах.

<sup>4</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – 2022. – V. 51(36) – P. 13612. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 5/4 п.л. Личный вклад автора 35%; **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Lyssenko K. A., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts // *Dalton Transactions* – 2024. – V. 53(2) – P. 535. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 17/16 п.л. Личный вклад автора 55%.

Геометрия металлического центра комплекса **Ru(4,7-PH)** практически идентична геометрии **Ru(4,7-P)** и других ранее исследованных нами комплексов. В кристалле комплекс **Ru(4,7-PH)** образует межмолекулярные водородные связи между фосфонатными группами (рис. 29). В каждом комплексе одна фосфонатная группа упорядочена и является монодиссоциированной. Вторая фосфонатная группа равновероятно разупорядочена между двумя позициями, из-за чего рассматривать её валентные углы и длины связей нужно с большой осторожностью и напрямую рассуждать о её заряде весьма проблематично. Однако, анализ кристаллической упаковки показал, что как упорядоченные, так и разупорядоченные фосфонатные группы участвуют в общей одномерной системе водородных связей, в которой гидроксил одной фосфонатной группы связан с P=O фрагментом другого комплекса.



(a)



(b)

**Рисунок 29.** (a) Система межмолекулярных водородных связей между фосфонатными группами в кристалле **Ru(4,7-PH)**; Атомы водорода (CH), молекулы растворителей и разупорядоченные фрагменты скрыты для ясности. (b) Расположение молекул воды и атомов в кристалле **Ru(4,7-PH)**.

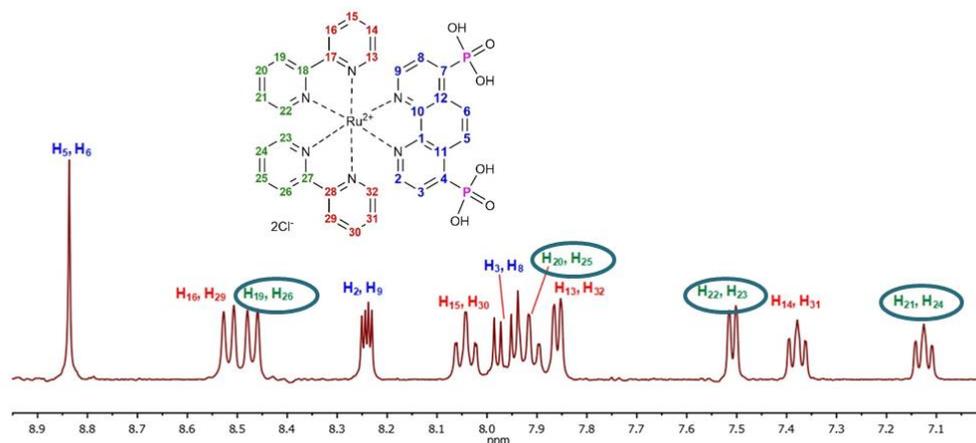
Это даёт серьёзные основания предполагать их структурную идентичность и, следовательно, двойную цвиттерионную структуру **Ru(4,7-PH)** в кристалле. Тем не менее, в кристаллической структуре на один комплекс был обнаружен один хлорид-анион, что требует

наличия катиона. Эту роль берёт на себя гидроксоний, связанный водородными связями с сольватной водой. Несмотря на цвиттерионную структуру в растворе и кристалле, данные элементного анализа **Ru(4,7-PH)** и его аналогов свидетельствуют в пользу наличия двух хлорид-анионов, но не одного. По-видимому, при медленном образовании кристаллов HCl остается в маточном растворе, в то время как при полном упаривании раствора HCl связывается водородными связями в кристаллической решетке.

### Анализ ЯМР-спектров рутениевых комплексов

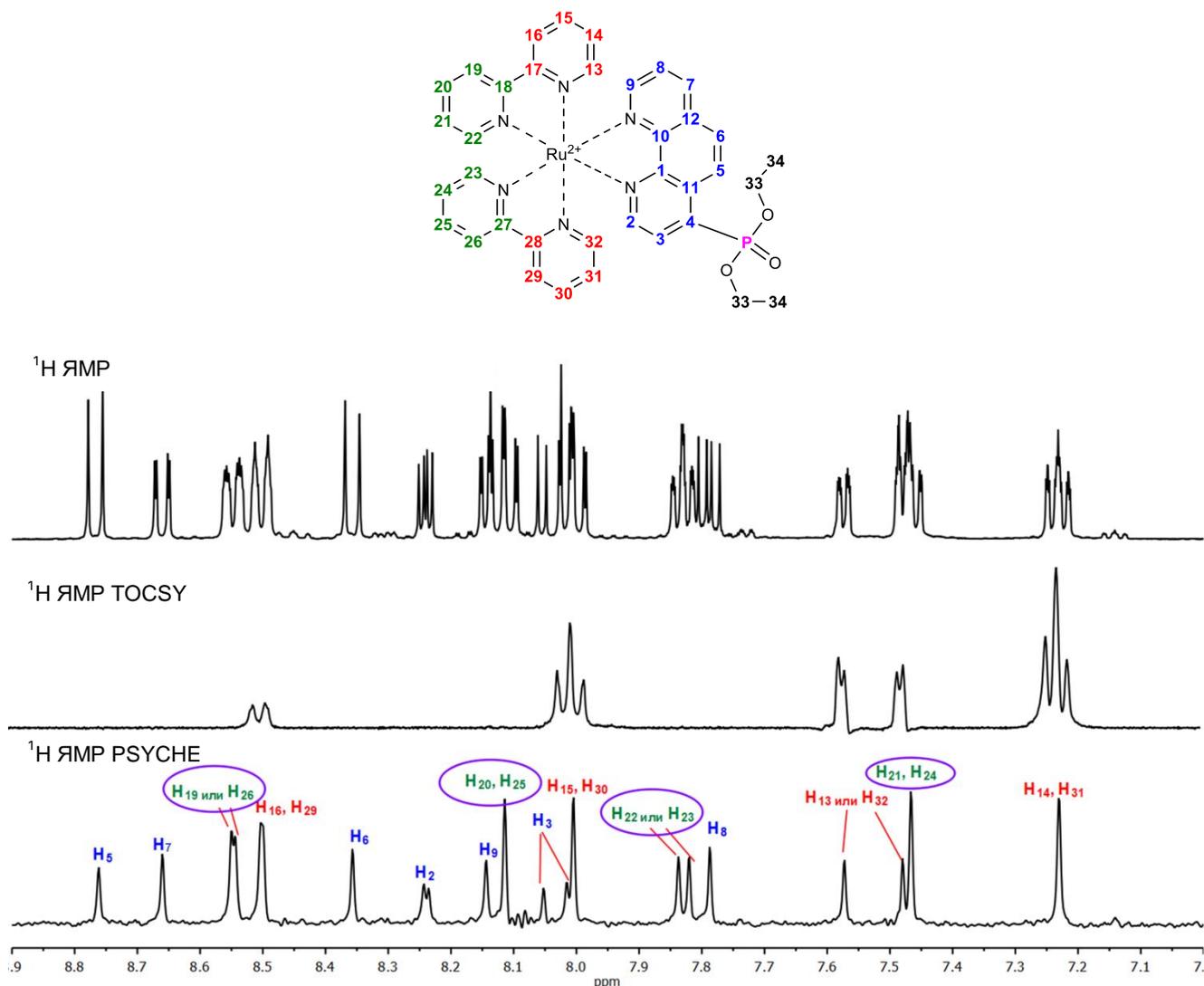
Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ . ЯМР-спектры комплексов, содержащих диэтилфосфонатную группу ( $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ ) регистрировали в ацетонитриле- $d_3$ . Спектры фосфоновых кислот и их моноэфиров регистрировали в тяжёлой воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Для избранных комплексов **Ru(4-P)**, **Ru(4,7-P)**, **Ru(4,7-PH)** и референсного комплекса **Ru(Phen)** проведено детальное ЯМР-исследование с целью отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Отнесение сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также константы спин-спинового взаимодействия приведены в приложении 1.

Сигналы в протонном спектре свободных лигандов легко могут быть отнесены на основании значений констант спин-спинового взаимодействия, интегральных интенсивностей и аддитивных схем, в случае комплексов для этого проведены 2D-NMR эксперименты. Отнесение сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов к тому или иному гетероциклическому кольцу (1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридин) сделано с использованием методов TOCSY и COSY, точные значения химических сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$  определены с использованием методики PSYCHE. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  отнесение сигналов третичных атомов углерода сделано на основании методики HSQCAD, а сигналы четвертичных углеродов идентифицированы с использованием HMBCAD. Пример спектра ПМР (**Ru(4,7-PH)**,  $\text{D}_2\text{O}$ ) с отнесением сигналов приведён на рисунке 30.



**Рисунок 30.** Фрагмент спектра  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.13 МГц) **Ru(4,7-PH)** с отмеченными сигналами протонов.

В случае несимметрично замещённых комплексов рутения выделение групп сигналов отдельных колец всё ещё возможно, но может потребовать дополнительных экспериментов из-за наложения близкорасположенных сигналов. Бипиридиновые лиганды в таких комплексах неэквивалентны, для отнесения возникает вопрос соответствия сигналов каждого пиридинового кольца одному из двух лигандов. На рисунке 31 приведены спектры ПМР, селективный TOCSY ( $\delta_{\text{возб.}} = 7.23$  м.д.) и  $^1\text{H}$  PSYCHE комплекса **Ru(4-P)**. В асимметрично замещённом комплексе для решения этой задачи исключительно спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (TOCSY, COSY) недостаточно. Отнесение сигналов может быть сделано на основании пространственных корреляций (NOESY, ROESY) на  $\alpha$ -протонах, и осложнено наличием близкорасположенных  $\beta$ -протонов (3 и 8 в фенантролине и 5,5' в бипиридине). В последнем случае успех поиска таких корреляций не гарантирован. Отнесение сигналов пиридиновых колец одному лиганду выполняли с помощью НМВС, важной задачей является подбор правильного КССВ  $^3J_{\text{CH}}$  (5 Гц), так как в противном случае корреляционный пик не будет наблюдаться. Сочетание этих факторов может привести к невозможности полного отнесения сигналов в асимметрично замещённом комплексе рутения.

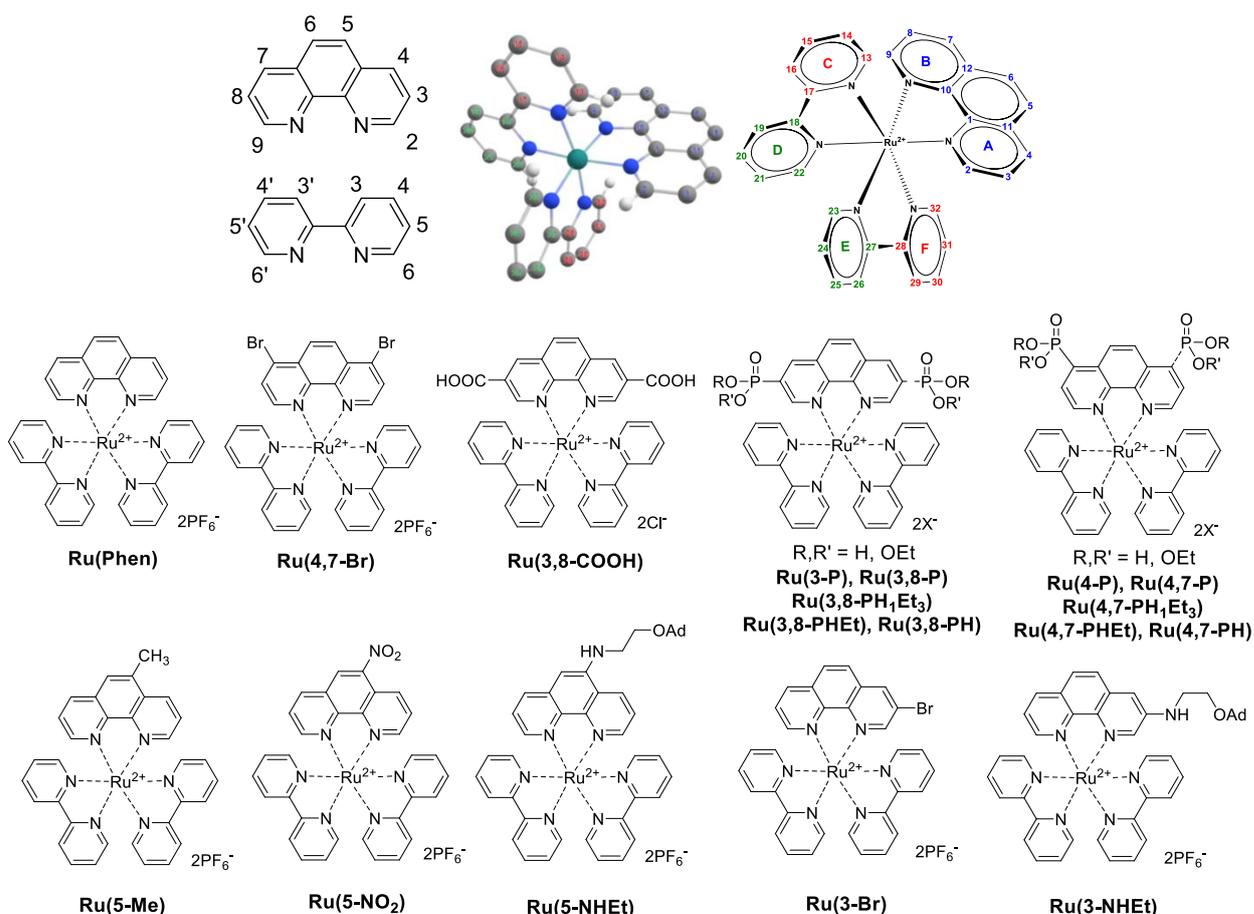


**Рисунок 31.** Фрагмент спектра  $^1\text{H}$  ЯМР (ароматическая область, сверху), селективный TOCSY ( $\delta_{\text{возб.}} = 7.23$  м.д.) и  $^1\text{H}$  PSYCHE (снизу) для **Ru(4-P)** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400.13 МГц).

Имея в своем распоряжении ЯМР спектры представительной серии комплексов рутения(II), содержащих симметричные и несимметричные фенатролиновые лиганды  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ , а также спектры комплексов, ранее полученных в лаборатории ЭОС, мы попытались выявить закономерности, которые помогут сделать отнесения сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР таких комплексов рутения без использования гетероядерных двумерных спектров.

Как было отмечено выше, геометрия полипиридиновых комплексов рутения(II) мало зависит от замещения и представляет собой искажённый октаэдр, содержащий оси симметрии 2-го порядка. Следовательно, для комплексов  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$  можно выделить 3 группы геометрически эквивалентных  $\alpha$ -протонов (положения 2 и 9 в 1,10-фенантролине и 6 и 6' в 2,2'-бипиридине, рис. 32), находящихся близко к нормали ароматического кольца соседнего лиганда. Это протоны положений 2,9 в фенантролине (синие), протоны 6,6' в 2,2'-бипиридине в нормали к кольцам фенантролина (красные) и протоны 6,6' в бипиридине в нормали к кольцам

бипиридина (зелёные) (рис. 32). Анализируя ПМР-спектры данных соединений, мы нашли определённые закономерности, позволяющие упростить их анализ и отнесение сигналов.



**Рисунок 32.** Схематическое трёхмерное представление  $\text{Ru}(\text{phen})$  с обозначением атомов и положений в гетероцикле, а также примеры замещенных комплексов.

Протоны в альфа-положениях гетероциклических лигандов оказываются под наибольшим влиянием поля токов ароматического кольца перпендикулярного к ним, из-за чего сигналы этих протонов смещаются в сильное поле и становятся чувствительными к изменениям в соответствующих кольцах.

**Таблица 10.** Отнесения характеристических сигналов протонов в ПМР спектрах комплексов  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$  с симметричными фенантролиновыми лигандами.

Комплекс	Раств-ль	H2(H9)	H22 (H23)	H13(H32)	Ссылка
$\text{Ru}(\text{phen})^1$	$\text{CD}_3\text{CN}$	8.09	7.85	7.53	[58]
$\text{Ru}(\text{bpy})$	$\text{CD}_3\text{CN}$	7.73	7.73	7.73	
$\text{Ru}(4,7\text{-PHEt})$	$\text{D}_2\text{O}$	8.24	7.85	7.48	[58]
$\text{Ru}(3,8\text{-P})$	$\text{CD}_3\text{CN}$	8.15	7.90	7.58	[53]
$\text{Ru}(3,8\text{-PHEt})$	$\text{D}_2\text{O}$	8.18	7.91	7.57	[58]
$\text{Ru}(3,8\text{-PH})$	$\text{D}_2\text{O}$	8.26	7.85	7.53	[58]
$\text{Ru}(4,7\text{-PPh})$	$\text{CD}_3\text{CN}$	8.57	7.89	7.71	[53]
$\text{Ru}(3,8\text{-CO}_2\text{H})$	$\text{CD}_3\text{OD}$	8.53	7.95	7.68	[125]
$\text{Ru}(4,7\text{-Br})$	$\text{CD}_3\text{CN}$	8.04	7.80	7.58	[58]

<sup>1</sup> Отнесено с помощью  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC-эксперимента.

Химические сдвиги сигналов  $\alpha$ -протонов колец D и E (H22 и H23) практически не зависят от замещения фенантролина и растворителя, так как в перпендикулярно расположенном бипиридине при введении заместителя в фенантролин почти ничего не меняется (таблица 11). Таким образом, для полного отнесения комплексов с симметрично-замещённым фенантролином нужно лишь добавить данные COSY или TOCSY-спектра для отделения сигналов фенантролина (или другого лиганда) от сигналов колец C и F (таблица 10).

В таблице 11 приведены химсдвиги сигналов протонов асимметрично замещённых комплексов семейства  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ , из данных которой легко заметить, что для таких соединений химсдвиги сигналов H22 и H23 бипиридина изменяются незначительно, за исключением некоторых заместителей в положении 3 фенантролинового кольца.

**Таблица 11.** Отнесения характеристических сигналов протонов в ПМР спектрах комплексов  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$  с асимметричными фенантролинами.

Комплекс	Раств-ль	H2 или H9		H22 или H23		H13 или H32		Ссылка
<b>Ru(phen)</b> <sup>1</sup>	MeCN	8.09	8.09	7.85	7.85	7.53	7.53	[58]
<b>Ru(3-PPh)</b>	MeCN	8.19	8.12	7.93	7.84	7.70	7.58	[53]
<b>Ru(3-Br)</b>	MeCN	8.10	8.08	7.84	7.78	7.62	7.48	[110]
<b>Ru(3-NHEt)</b>	MeCN	7.50	7.85	7.84	7.82	7.66	7.55	[126]
<b>Ru(4-PPh)</b>	MeCN	8.14	8.13	7.87	7.87	7.63	7.58	[53]
<b>Ru(5-P)</b>	MeCN	8.18	8.14	7.83	7.82	7.57	7.52	[53]
<b>Ru(4-P)</b>	MeCN	8.24	8.14	7.84	7.82	7.57	7.48	-
<b>Ru(5-PPh)</b>	MeCN	8.14	8.13	7.88	7.88	7.61	7.59	[53]
<b>Ru(5-Me)</b>	MeCN	8.05	8.02	7.85	7.85	7.53	7.53	[127]
<b>Ru(5-NO<sub>2</sub>)</b>	MeCN	8.22	8.27	7.82	7.82	7.55	7.55	[127]
<b>Ru(5-NHEt)</b>	MeCN	7.65	8.04	7.84	7.82	7.59	7.54	[126]
<b>Ru(4,7-PH<sub>3</sub>Et)</b>	MeCN	8.19	7.99	7.82	7.81	7.55	7.53	[58]
<b>Ru(3,8-PH<sub>3</sub>Et)</b>	MeCN	8.28	8.07	7.93	7.89	7.61	7.59	[58]

<sup>1</sup> Отнесено с помощью <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC-эксперимента.

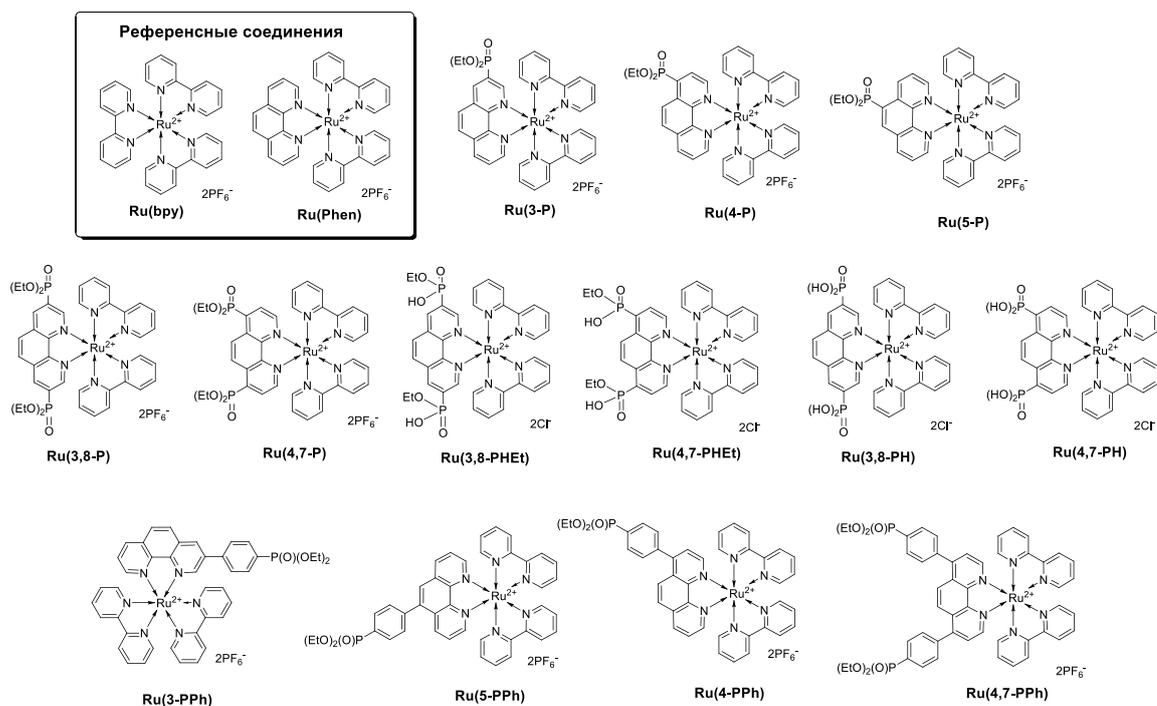
Таким образом, анализ ПМР-спектров рутениевых комплексов состава  $\text{RuL}(\text{L}')_2$  должен начинаться с поиска сигналов протонов колец D и E (рис. 16) бипиридинового лиганда  $\text{L}'$ , которые мало зависят от замещения в лиганде  $\text{L}$ . Затем при помощи сравнения спектров  $\text{L}$  и  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$  и применения COSY, отделяют сигналы  $\text{L}$  от сигналов колец C и F. Если  $\text{L}$  – симметричный, то C=F, D=E и A=B, и на этом полное отнесение сигналов протонов завершено. Для асимметрично замещённых лигандов требуются пространственные корреляции для выяснения взаимного расположения колец и HMBC для объединения колец в лиганды, что, однако, может не позволить выполнить полное отнесение сигналов из-за вышеописанных ограничений.

### 3.6. Физико-химические свойства целевых комплексов Ru(II)<sup>5</sup>

#### Спектральные свойства

Для полученной серии фосфонатзамещенных комплексов (рисунок 33) были зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции. Референсные комплексы и комплексы, содержащие P(O)(OEt)<sub>2</sub> группу, исследовали в ацетонитриле. Комплексы **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(3,8-PH)**, **Ru(4,7-PHEt)** и **Ru(4,7-PH)** в ацетонитриле плохо растворимы, поэтому растворы готовили в деионизованной воде. Люминесценция комплексов рутения чувствительна к присутствию кислорода, поэтому перед регистрацией спектров раствор в кювете насыщали аргоном. Квантовые выходы измеряли относительно **Ru(bpy)** ( $\Phi_{эм} = 0.094$ ) в качестве стандарта. Также были рассчитаны квантовые выходы генерации синглетного кислорода с использованием реакции фотоокисления 1,9-диметилантрацена в аэрированном растворе ацетонитрила, **Ru(bpy)** ( $\Phi_{\Delta} = 0.57$ ) также использовался в качестве стандарта. Результаты приведены в таблице 12. Примеры спектров приведены на рисунке 34, все спектры приведены в приложении 3. Все полученные комплексы имеют интенсивную полосу поглощения между 250 и 350 нм, которую относят к лигандоцентрированному  $\pi-\pi^*$  электронному переходу (таблица 13). [12] Также полученные соединения имеют характеристическую полосу поглощения в видимом свете с максимумом около 450 нм, которую относят к MLCT-электронному переходу. Возбуждение MLCT перехода приводит к возбуждённому состоянию, которое может терять энергию разными способами: колебательно, излучательно (люминесценция) и химически (через перенос энергии (EnT) или RedOx процессы). Наличие и способ присоединения фосфонатной группы могут оказывать заметное влияние на все вышеназванные характеристики (рисунок 34).

<sup>5</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – 2022. – V. 51(36) – P. 13612. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 5/4 п.л. Личный вклад автора 35%; **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Lyssenko K. A., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts // *Dalton Transactions* – 2024. – V. 53(2) – P. 535. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 17/16 п.л. Личный вклад автора 55%.



**Рисунок 33.** Исследованные рутениевые комплексы.

**Таблица 12.** Спектральные свойства рутениевых комплексов.

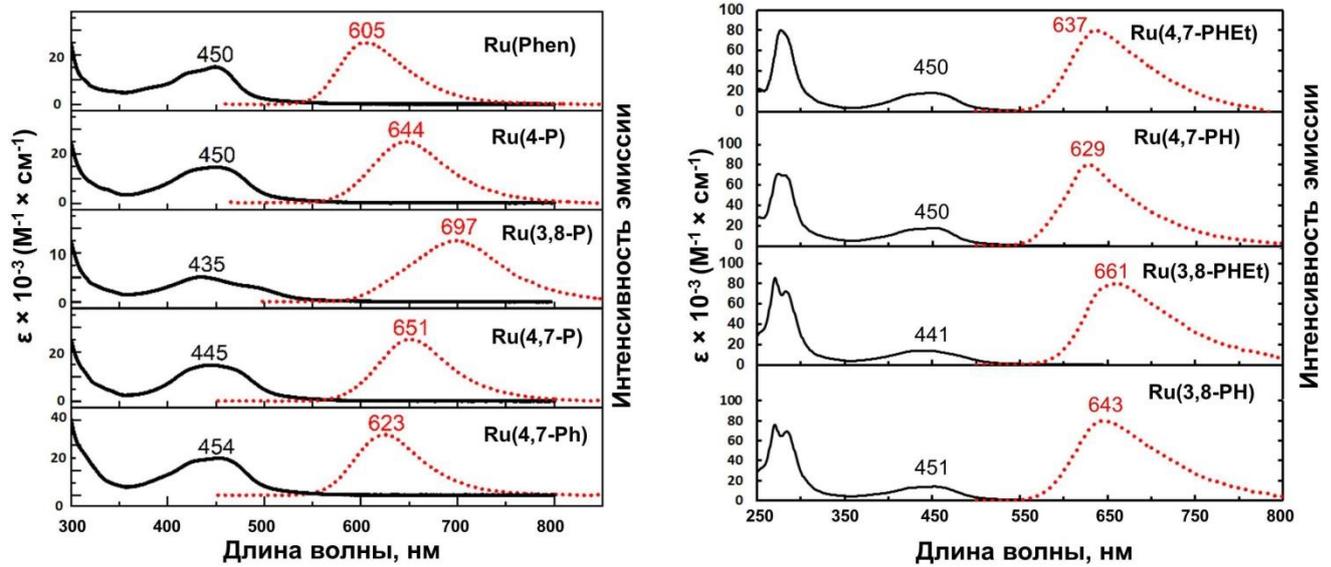
Вещество	Р-ль	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ , нм <sup>1</sup>	$\Phi_{\text{эм}}$ <sup>2</sup>	$\Phi_{\Delta}$ <sup>3</sup>
<b>Ru(bpy)</b>	MeCN	451 (14.0), 286 (85.0)	609	0.095	0.57
	H <sub>2</sub> O	452 (14.0), 286 (8.14), 243 (2.55)	628	0.063	
<b>Ru(phen)</b>	MeCN	450 (12.1), 283(49), 272 (42)	605	0.096	0.54
<b>Ru(3-P)</b>	MeCN	443 (13.5), 285 (63.9), 268 (65.4)	641	0.078	0.65
<b>Ru(4-P)</b>	MeCN	450 (14.1), 283 (58.0), 272 (59.0)	644	0.085	0.53
<b>Ru(5-P)</b>	MeCN	449 (16.2), 285 (62.2), 265 (58.0)	603	0.126	0.55
<b>Ru(3,8-P)</b>	MeCN	481 (6.8), 435 (10.2), 284 (52.0), 272 (62.0)	697	0.021	0.28
<b>Ru(3,8-PHEt)</b>	H <sub>2</sub> O	441 (12.9), 284 (66.5), 271 (79.2)	661	0.023	
<b>Ru(3,8-PH)</b>	H <sub>2</sub> O	451 (12.3), 284 (60.7), 270 (66.5)	643	0.030	
<b>Ru(4,7-P)</b>	MeCN	445 (17.4), 261(85.0)	651	0.101	0.74
<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	H <sub>2</sub> O	450 (18.2), 278 (79.2)	637	0.112	
<b>Ru(4,7-PH)</b>	H <sub>2</sub> O	450 (17.3), 282 (68.1), 274 (69.6)	629	0.115	
<b>Ru(5-PPh)</b>	MeCN	453 (13.0), 283 (80.0)	614	0.121	0.68
<b>Ru(4-PPh)</b>	MeCN	453 (17.5)	613	0.181	0.75
<b>Ru(3-PPh)</b>	MeCN	450 (14.6), 285 (59.0)	606	0.121	0.61
<b>Ru(4,7-Ph)</b> <sup>4</sup>	MeCN	454(19.9), 284 (90.7)	614	0.155	
<b>Ru(4,7-PPh)</b>	MeCN	454 (18.0), 278 (90.0)	623	0.253	0.73

<sup>1</sup> Эмиссию возбуждали при 450 нм.

<sup>2</sup> Измерено в насыщенном аргонном растворителе относительно **Ru(bpy)** в качестве внешнего стандарта.

<sup>3</sup> Измерено с помощью реакции фотоокисления 1,9-диметилантрацена в насыщенном воздухом растворе ацетонитрила относительно **Ru(bpy)**. [128]

<sup>4</sup> **Ru-4,7Ph<sub>2</sub>** = бис(2,2'-бипиридин)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин)рутения(II) гексафторфосфат. Взято из работы [129].



**Рисунок 34.** Наложенные нормированные спектры поглощения (чёрный) и эмиссии (красный пунктир) избранных гетеролигандных комплексов Ru(II).

Фосфонатный заместитель в положении 5 оказывает наименьшее влияние на фотофизические характеристики. Это положение наиболее удалено от гетероциклических колец лиганда, из-за чего спектральные характеристики **Ru(5-P)** претерпевают наименьшие изменения по сравнению с **Ru(bpy)** и **Ru(phen)**.

Наличие единственного фосфонатного заместителя в гетероциклических положениях 3 или 4 оказывает очень похожее влияние на фотофизические характеристики: значительное (около 40 нм) смещение максимума эмиссии в длинноволновую область, сопровождающееся небольшим падением её квантового выхода ( $\Phi_{эм}$ ). В случае **Ru(3,8-P)**, появление второго заместителя значительно усиливает эффекты первого заместителя. Смещение максимума эмиссии еще больше (605→641→697 нм), квантовый выход эмиссии падает почти в 4 раза по сравнению с незамещенным комплексом. Влияние введения второго фосфонатного заместителя в положение 7 (соединение **Ru(4,7-P)**) оказалось несколько другим. С одной стороны, положение максимума эмиссии практически не изменилось (605→644→651 нм). С другой стороны, квантовый выход люминесценции заметно вырос, незначительно превысив стандартные **Ru(bpy)** и **Ru(phen)**, а эффективность генерации синглетного кислорода стабильно возрастала при появлении фосфонатных групп. Квантовые выходы фотолюминесценции и генерации синглетного кислорода могут быть использованы для косвенной оценки времени жизни возбуждённого состояния (ввиду технических сложностей прямое измерение этого параметра нами не проводилось), и их синхронный рост или падение свидетельствует в пользу аналогичного изменения времени жизни, что важно для фотокатализа. Соединения с фосфонатными заместителями в положении 4 показывают лучшие квантовые выходы и от них можно ожидать более высокой каталитической активности.

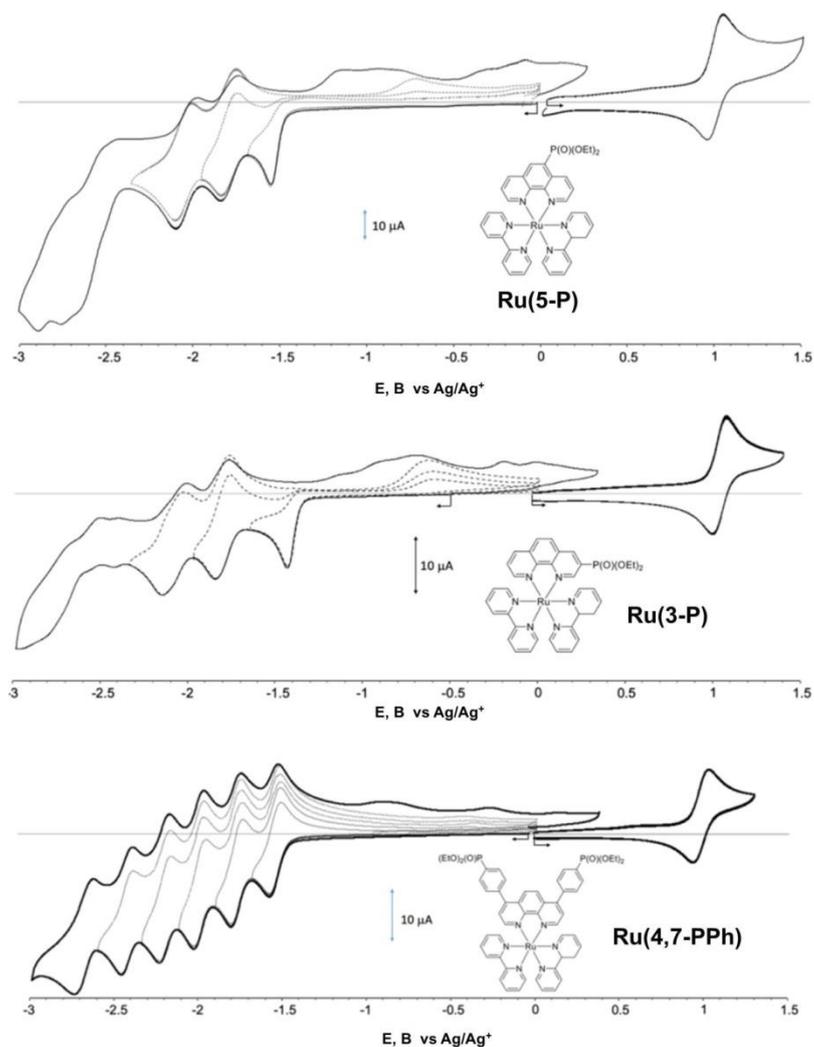
Данные по комплексам с гидролизованными фосфонатными заместителями стоит интерпретировать с осторожностью из-за разницы в используемых растворителях. Эти соединения нерастворимы в ацетонитриле, поэтому для гетеролигандных комплексов в качестве растворителя использовали воду. Гидролиз мало влиял на коэффициенты поглощения комплексов, но оказывал значительное влияние на положение максимума эмиссии, что, скорее всего, связано с увеличением донорного характера депротонированных фосфонатных групп. Вода может гасить эмиссию за счёт безызлучательной релаксации возбуждённого состояния на систему водородных связей, но в случае данных соединений  $\Phi_{эм}$  в воде оказались не ниже, чем у негидролизованных аналогов в ацетонитриле. Возможно, что высокая полярность воды лучше стабилизирует высокополярное MLCT-возбуждённое состояние.

Наличие фениленового линкера в комплексе как такового приводит дополнительному увеличению коэффициентов поглощения,  $\Phi_{\Delta}$  и  $\Phi_{эм}$ . Смещение максимума эмиссии в длинноволновую область относительно **Ru(phen)** наблюдается в значительно меньшей степени за счёт пространственного разделения индуктивно акцепторной фосфонатной группы и металлического центра. Из литературных данных [129] известно, что появление фенильных заместителей может приводить к росту квантового выхода эмиссии (с 9.6 до 15.5%). Согласно нашим данным, появление фосфонатной группы на фенильном заместителе дополнительно увеличивает квантовые выходы с 15.5 до 25.3%. Возможно, что это связано с отсутствием релаксации возбуждённого состояния на колебания соответствующей C-H-связи.

Таким образом, исходя из спектральных исследований, полученные фосфонат-замещённые комплексы Ru(II) эффективно поглощают видимый свет и сохраняют возможность образовывать долгоживущее возбуждённое состояние, что делает их перспективными для применения в качестве фотокатализаторов.

### Электрохимические свойства

Введение акцепторной фосфонатной группы оказывает влияние на окислительные и восстановительные потенциалы исследуемых рутениевых комплексов. Потенциалы были измерены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ацетонитриле, содержащих 0.1 М гексафторфосфата тетрабутиламмония. Примеры полученных вольтамперограмм приведены на рисунке 35. Полученные результаты приведены в таблице 13.



**Рисунок 35.** ЦВА-кривые растворов **Ru(3-P)** и **Ru(5-P)** и **Ru(4,7-PPh)** в ацетонитриле ( $1 \times 10^{-3}$  М, 0.1 М  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) полученные с помощью стеклоуглеродного электрода ( $\varnothing = 3$  мм, 0.1 В/с).

Как и следовало ожидать, при введении акцепторного заместителя наблюдается увеличение потенциала окисления ( $E_{1a}$ ), характеризующего переход  $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ . В отличие от спектральных характеристик, проявивших сложные зависимости параметров от замещения,  $E_{1a}$  закономерно увеличивается при увеличении количества фосфонатных групп (**Ru(phen)** 0.975В  $\rightarrow$  **Ru(4-P)** 1.025В  $\rightarrow$  **Ru(4,7-P)** 1.08В). Это можно связать с уменьшением электронной плотности на металле при введении индуктивного акцептора (таблица 13). Позиция заместителя в гетероцикле слабо влияет на  $E_{1a}$ , так как для соединений **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** они одинаковы, а для монозамещённых аналогов **Ru(3-P)** и **Ru(4-P)** отличаются всего на 5 мВ. Аналогично оптическим свойствам, фосфонатный заместитель в положении 5 в соединении **Ru(5-P)** оказывает наименьшее влияние на электрохимические характеристики комплекса из-за слабого влияния индуктивного эффекта заместителя на расстоянии 6 связей. Введение фениленового линкера практически полностью нивелирует влияние заместителя на  $E_{1a}$  из-за

почти двухкратного увеличения расстояния между индуктивным акцептором и металлическим центром (**Ru(4,7-P)** 1.08В → **Ru(4,7-PPh)** 0.98В; **Ru(phen)** 0.975В).

**Таблица 13.** Потенциалы основных и возбуждённых состояний исследованных комплексов Ru(II)

Соединение	Окисл.	Восстановление		Потенциалы возбуждённого состояния, В <sup>3</sup>		
	$E_{1a}$	$E_{1c}$ ( $L_1^{0/+}$ )	$E_{2c}$ ( $L_2^{0/+}$ )	$E_{00}$	$E_{1/2}(PC^+/*PC)^b$	$E_{1/2>(*PC/PC^-)$
<b>Ru(phen)</b>	0.975 <sup>1</sup>	-1.645 <sup>1</sup>	-1.83	2.049	-1.074	0.404
<b>Ru(bpy)</b>	0.97 <sup>1</sup>	-1.64 <sup>1</sup>	-1.83 <sup>1</sup>	2.036	-1.07	0.40
<b>Ru(3-P)</b>	1.03 <sup>1</sup>	-1.45 <sup>b</sup>	-1.81 <sup>1</sup>	1.934	-0.904	0.484
<b>Ru(4-P)</b>	1.025 <sup>1</sup>	-1.415 <sup>1</sup>	-1.78 <sup>1</sup>	1.925	-0.90	0.51
<b>Ru(5-P)</b>	1.005 <sup>1</sup>	-1.55 <sup>2</sup>	-1.79 <sup>1</sup>	2.056	-1.051	0.506
<b>Ru(3,8-P)</b>	1.08 <sup>1</sup>	-1.23 <sup>1</sup>	-1.71 <sup>1</sup>	1.779	-0.699	0.549
<b>Ru(4,7-P)</b>	1.08 <sup>1</sup>	-1.335 <sup>1</sup>	-1.765 <sup>1</sup>	1.905	-0.825	0.57
<b>Ru(5-PPh)</b>	0.995 <sup>1</sup>	-1.525 <sup>1</sup>	-1.80 <sup>1</sup>	2.046	-1.061	0.446
<b>Ru(3-PPh)</b>	0.985 <sup>1</sup>	-1.60 <sup>1</sup>	-1.815 <sup>1</sup>	2.019	-1.024	0.494
<b>Ru(4,7-PPh)</b>	0.98 <sup>1</sup>	-1.55 <sup>1</sup>	-1.78 <sup>1</sup>	1.990	-0.92	0.44

<sup>1</sup> Потенциал полуволны (В, относительно Ag<sup>+</sup>/Ag) исследованных комплексов в MeCN содержащем 0.1 М TBAPF<sub>6</sub> (стеклоуглеродный электрод Ø 3мм; 100мВ/с).

<sup>2</sup> Потенциал пика, В.

<sup>3</sup> Рассчитаны добавлением или вычитанием  $E_{00}$  к  $E_{1c}$  или  $E_{1a}$ , соответственно.

Потенциалы восстановления характеризуют переход электрона на пиридиновые кольца лигандов. В кривых ЦВА наблюдается от 4 до 6 последовательных волн восстановления, связанных с поочерёдным заполнением  $\pi^*$ -орбиталей лигандов электронами. Положение и тип заместителя оказывают максимальное влияние на первый потенциал восстановления  $E_{1c}$ , а последующие остаются малочувствительными (максимальная разница  $E_{1c} = 0.45$ В,  $E_{2c} = 0.05$ В). Исходя из этого можно осторожно заключить о связи первого потенциала восстановления с передачей электрона на замещённый 1,10-фенантролин. Это находится в противоречии с ранее опубликованными экспериментальными данными и известными характеристиками [130] комплексов Ru(II) без фосфонатных заместителей, в которых электрон поступает в первую очередь на орбитали бипиридиновых лигандов.

Восстановительная способность комплексов ухудшается при введении фосфонатной группы. В отличие от  $E_{1a}$ ,  $E_{1c}$  показывает большую чувствительность к положению фосфоната в лиганде и их количеству, что также свидетельствует в пользу связи первого потенциала восстановления с передачей электрона на фосфонат-замещённый фенантролин. Влияние индуктивного акцептора максимально в положении 3 (**Ru(3-P)** и **Ru(3,8-P)**, -1.45 и -1.23 В соответственно, таблица 14). Положение 5 лиганда (**Ru(5-P)**) снова оказывает минимальное влияние, а вещества **Ru(4,7-P)** и **Ru(4-P)** занимают промежуточное положение. Фениленовый линкер также снижает влияние заместителя на  $E_{1c}$  (**Ru(4,7-P)** -1.335В → **Ru(4,7-PPh)** -1.55В; **Ru(phen)** -1.645В).

Дополнительным, пусть и косвенным, доказательством локализации  $E_{1c}$  на замещённом фенантролине является необратимый характер первых волн восстановления при низкой скорости сканирования в ЦВА соединений **Ru(3-P)** и **Ru(5-P)** (рис. 35), в то время как для **Ru(bpy)** и **Ru(phen)** эти процессы обратимы. Остаётся непонятным и неожиданным, почему именно одна фосфонатная группа в положениях 3 и 5 даёт такой эффект, так как для **Ru(4-P)** и бис-фосфонатных комплексов все волны обратимы.

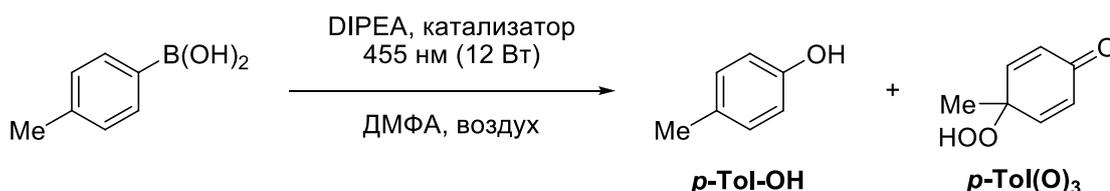
Потенциалы возбуждённого состояния рассчитаны добавлением (или вычитанием) величины  $E_{00}$  к измеренным потенциалам  $E_{1c}$  (или  $E_{1a}$  соответственно).  $E_{00}$  соответствует разности энергий между основным и возбуждённым состояниями на нулевых колебательных уровнях (отсюда следует обозначение  $E_{00}$ ). Данная величина получена на основании значений энергии фотона, соответствующей длине волны максимума эмиссии, и заряда электрона. В таблице 14 фигурируют приблизительные значения (полученные из спектров люминесценции при комнатной температуре), так как низкотемпературные спектры люминесценции в данной работе зарегистрированы не были. Поскольку введение фосфонатного заместителя приводит к смещению максимума эмиссии комплекса в длинноволновую область, это закономерно снижает  $E_{00}$  и приводит к улучшению потенциалов окисления возбуждённого состояния всех фосфонатзамещённых соединений. Но так как длина волны максимума эмиссии зависит от положения, количества заместителей и наличия линкера сложным образом, для потенциалов возбуждённых состояний характерна аналогичная сложная взаимосвязь структуры со значениями потенциалов.

Таким образом, введение фосфонатных заместителей напрямую позволило улучшить окислительные свойства Ru-комплексов как в основном, так и в возбуждённых состояниях. Введение фениленового линкера между фосфонатной группой и фенантролином позволило в значительной степени ослабить влияние фосфонатной группы на электрохимические потенциалы, приблизив восстановительные свойства модифицированных катализаторов к стандартным. Окислительная способность возбуждённых состояний оказалась менее чувствительной к появлению линкера, т.е. фениленфосфонат-замещённые комплексы проявили улучшенную окислительную способность при сохранении восстановительного потенциала в возбуждённом состоянии. Поскольку большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми RedOx-переходами, от них можно ожидать активности и стабильности в RedOx-зависимых фотокаталитических процессах, и особенно в циклах восстановительного тушения.

### 3.7. Сравнение каталитической активности рутениевых комплексов<sup>6</sup>

#### Аэробное окисление борных кислот в фенолы

Активность растворимых комплексов была проверена в различных реакциях. Первичное сравнение каталитической активности было произведено в реакции аэробного окисления *n*-толилборной кислоты (рис. 36). В ходе реакции происходит генерация анион-радикала O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, что требует наличия в смеси восстановителя (рис. 37). Реакцию проводили в ДМФА и использовали DIPEA в качестве восстановителя (таблица 14). Выходы продуктов определяли путем анализа спектров реакционных смесей.



**Рисунок 36.** Аэробное окисление *n*-толилборной кислоты в *n*-крезол.

**Таблица 14.** Оптимизация гидроксирования *n*-толилборной кислоты.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор	Время, ч	Конверсия, %	Выход	
				<i>p</i> -Tol-OH, % <sup>4</sup>	<i>p</i> -Tol(O) <sub>3</sub> , % <sup>4</sup>
1	<b>Ru(bpy)</b>	24	100	71	29
2	<b>Ru(bpy)</b>	16	98	79	19
3	<b>Ru(Phen)</b>	20	100	93	7
4	<b>Ru(5-P)</b>	20	100	90	10
5	<b>Ru(4-P)</b>	20	100	90	10
6	<b>Ru(3-P)</b>	20	100	95	5
7	<b>Ru(4,7-P)</b>	20	100	95	5
8	<b>Ru(4,7-PPh)</b>	20	100	92	8
9 <sup>2</sup>	<b>Ru(bpy)</b>	4	96	52	44
10 <sup>3</sup>	<b>Ru(bpy)</b>	14	89 <sup>5</sup>	89 <sup>5</sup>	0
11 <sup>3</sup>	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	14	86 <sup>5</sup>	86 <sup>5</sup>	0

<sup>1</sup> Условия: *n*-толилборная кислота (0.125 ммоль), катализатор (2 мольн.%), DIPEA (0.5 ммоль), ДМФА (2 мл).

<sup>2</sup> Проведено в открытом реакционном сосуде с прямой подачей воздуха (под током вентилятора).

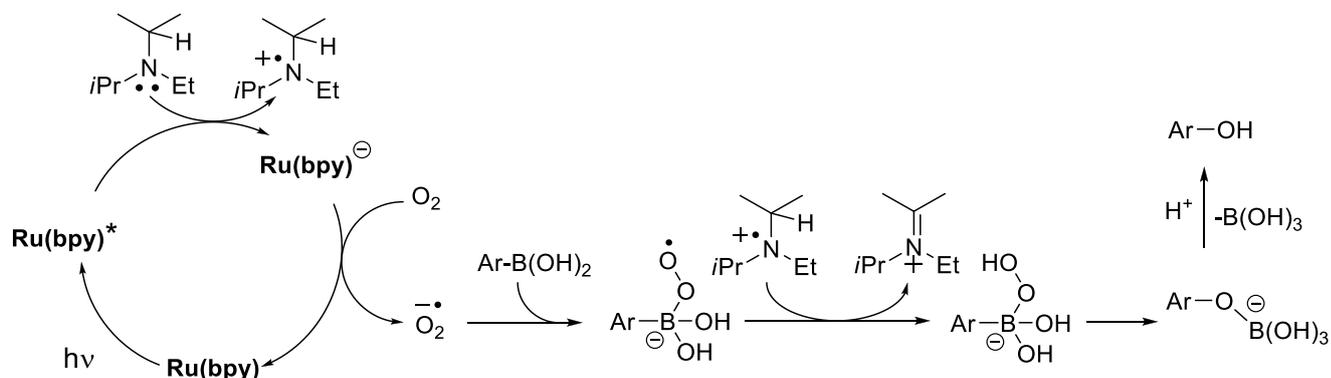
<sup>3</sup> Проведено в PhotoRedOxBox, 1 мольн. % вместо 2 мольн. %.

<sup>4</sup> Оценено посредством ПМР реакционных смесей без внутреннего стандарта.

<sup>5</sup> Конверсии и выходы оценены с помощью ПМР реакционных смесей без упаривания. Бипиридин был использован в качестве внутреннего стандарта.

<sup>6</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – **2022**. – V. 51(36) – P. 13612. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 5/4 п.л. Личный вклад автора 35%.

Согласно литературным данным, изучаемое гидроксирование представляет собой фоторедокс-процесс. Фенол является продуктом перегруппировки комплекса супероксида с борной кислотой, а фотокатализатор нужен лишь для генерации супероксида из кислорода воздуха и расходоуемого восстановителя (рис. 37), чью роль отдают третичным алифатическим аминам, таким как DIPEA (при проведении реакции в органических растворителях) или ЭДТА (при проведении реакции в воде). [21]



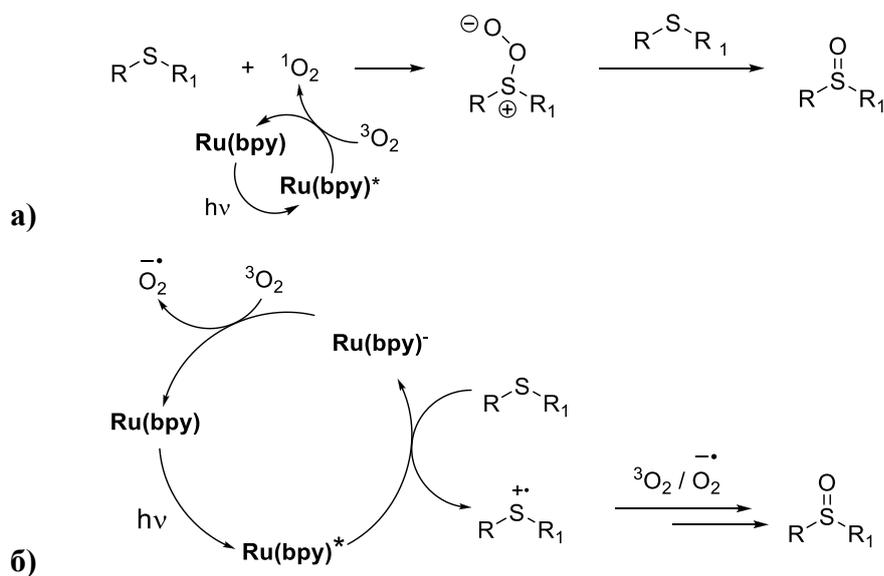
**Рисунок 37.** Предполагаемый механизм окисления арилборных кислот в фенолы.

Побочный процесс переокисления в хиноид **p-Tol(O)**<sub>3</sub>, скорее всего, обусловлен окислением фенола синглетным кислородом, и происходит тогда, когда возбуждённый катализатор не успевает прореагировать с DIPEA. Наступление этого момента сильно зависит от концентрации кислорода в растворителе, которая, в свою очередь сильно зависит от способа подачи воздуха. Выявлено, что введение фосфонатных заместителей в комплекс не приводит к снижению активности катализатора, а также к снижению селективности реакции.

Было испробовано несколько разных способов подачи воздуха, что приводило к значительным различиям в скорости и селективности реакции (таблица 14, опыты 3–8). При проведении реакции в открытом сосуде в токе воздуха из вентилятора реакция заканчивалась за 4 часа, но сопутствующий процесс переокисления также усиливался (таблица 14, опыт 9). При подаче воздуха с помощью гибкой трубки (работа под атмосферным давлением без влияния потока вентилятора) реакция требовала в 5-6 раз больше времени для завершения, но выход побочного продукта переокисления при этом удавалось снизить (таблица 14, опыт 9). При использовании коммерческого фотореактора PhotoRedOxBox реакцию проводили в виалах, закрытых септами, в которых с помощью иглы было сделано отверстие для доступа воздуха. В данной системе удалось полностью подавить сопутствующее переокисление и даже сократить загрузку катализатора с 2 до 1 мольн.% (таблица 14, опыты 10 и 11). В данном превращении **Ru(4,7-PHEt)** также показал активность на уровне стандартного катализатора (таблица 14, опыты 10 и 11).

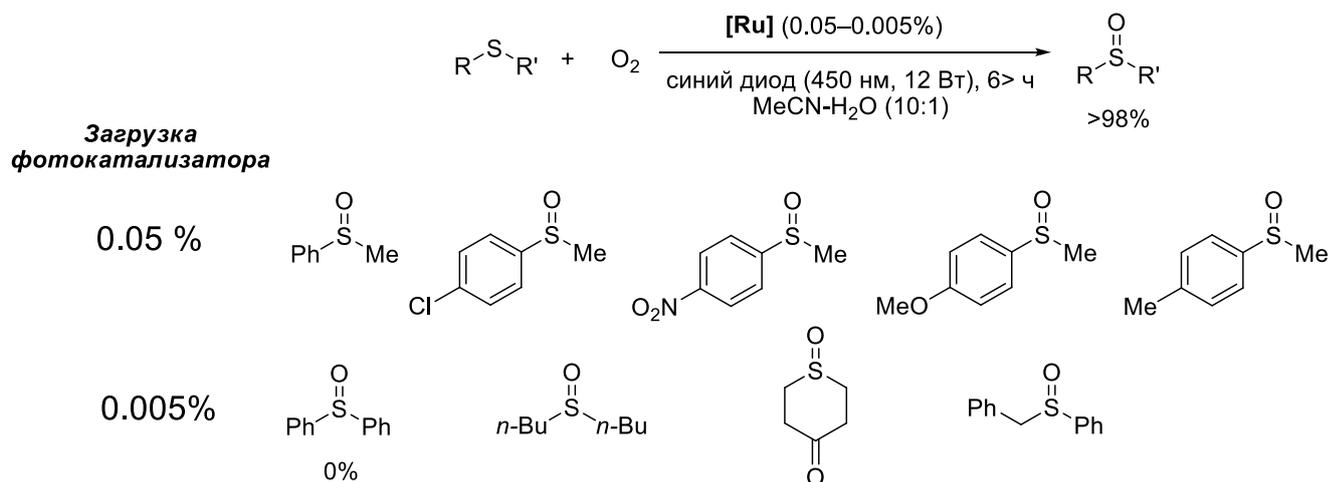
### Окисление органических сульфидов в сульфоксиды

Влияние положения и числа фосфонатных групп в комплексе, а также наличия линкера, на каталитическую активность было детально исследовано на примере реакции окисления органических сульфидов в сульфоксиды. Эта реакция может протекать по разным механизмам, в зависимости от природы катализатора и субстратов. В случае фотокатализаторов в литературе описано два основных механизма. Во-первых, это реакция сульфида с синглетным кислородом (рис. 38(a)) с образованием пероксидного интермедиата. Форма промежуточного продукта (циклическая или нециклическая диполярная) оспаривалась в литературе, но в поздних работах авторы обычно приводят именно нециклическую диполярную форму. Данный механизм специфичен для диалкилсульфидов и возможен для арилсульфидов.[29-31] Второй механизм – это прямое окисление сульфида возбужденным фотокатализатором с последующим перехватом катион-радикала серы триплетным кислородом или супероксидом. Данный путь характерен для арилсульфидов (рис. 38(б)).[28, 29]



**Рисунок 38.** а) ЕпТ механизм окисления сульфидов синглетным кислородом. б) Механизм прямого окисления сульфидов.

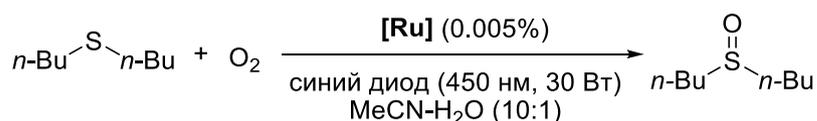
Поскольку механистические аспекты реакции сульфоксидирования хорошо известны, можно предположить, что путём сравнения активности катализаторов при окислении разных типов органических сульфидов можно оценивать склонность катализаторов ускорять ЕпТ- или окислительно-протекающие процессы. Также стоит отметить, что спектры поглощения фосфонат-замещённых катализаторов весьма близки друг к другу и спектру излучения синих светодиодов, что позволяет игнорировать различия в поглощении света при сравнении каталитической активности. Сначала мы провели окисление ряда диалкил- и арилметилсульфидов с помощью **Ru(phen)**, чтобы выявить возможности и ограничения (рис. 39). Реакции проводили в смеси ацетонитрил-вода 10:1 с медленным барботированием кислорода в реакционную смесь.



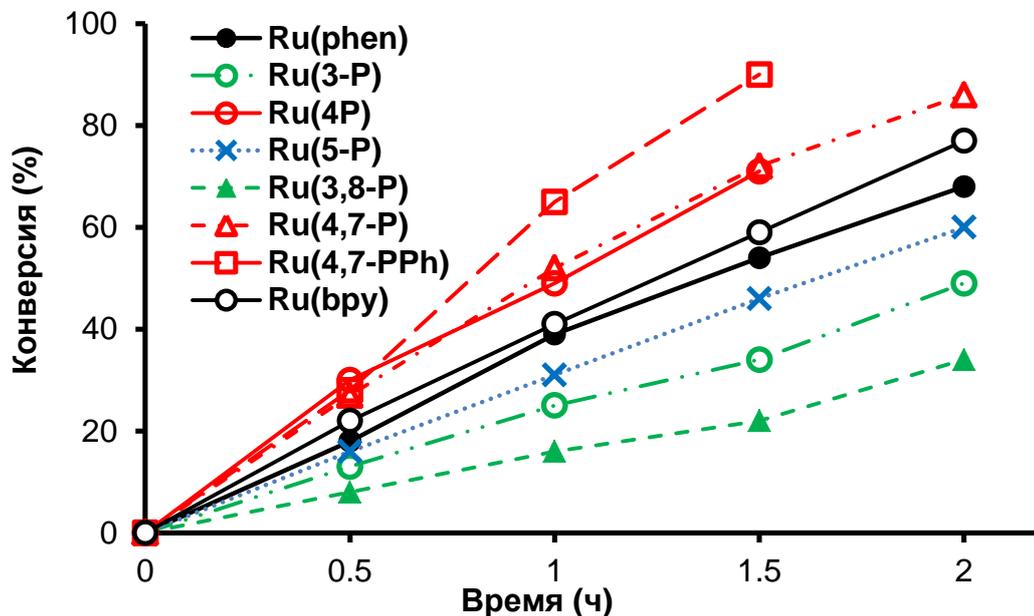
**Рисунок 39.** Аэробное фотокаталитическое окисление сульфидов в сульфоксиды.

Целевые сульфиды были получены с выходами, близкими к количественным, и, благодаря селективности превращения и низкой загрузке катализатора, не требовали хроматографии для очистки. Исследуемые катализаторы также оказались эффективными в катализе данных превращений и позволяли получать сульфоксиды с количественными выходами. Реакция не протекала в отсутствие воды или облучения. Диалкилсульфиды реагировали заметно быстрее арилсульфидов, реакции с ними заканчивались в течение примерно 4 часов при использовании всего 50 м.д. катализатора. Арилметилсульфиды с акцепторными заместителями реагировали в течение 6 часов и требовали 500 м.д. катализатора. В наших условиях даже бензилметилсульфид был окислен без побочного разрыва связей C-S и окисления бензильного положения, часто создающих проблемы для такого рода субстратов. [22-24] Дифенилсульфид не реагировал в данных условиях даже при повышении загрузки катализатора до 2 мольн.%.

Далее мы провели сравнение скоростей окисления сульфоксидов различными фотокатализаторами. Окисление дибутилсульфида (рис. 40 и 41) не продемонстрировало прямых корреляций между способностью генерировать синглетный кислород (таблица 12) и скоростью сульфоксидирования. Катализаторы **Ru(4-P)** и **Ru(4,7-P)** показали очень близкие результаты, несмотря на большое различие в квантовых выходах генерации синглетного кислорода. Лучшим катализатором из исследованных стал **Ru(4,7-PPh)**, обладающий одним из самых высоких  $\Phi_{\Delta}$ . Хуже всего показали себя катализаторы с заместителями в положении 3. В итоге, самым влиятельным фактором стало положение заместителя, но не его  $\Phi_{\Delta}$ . Возможно, что механизм данной реакции в присутствии комплексов рутения сложнее, чем предполагалось на основе литературных данных.



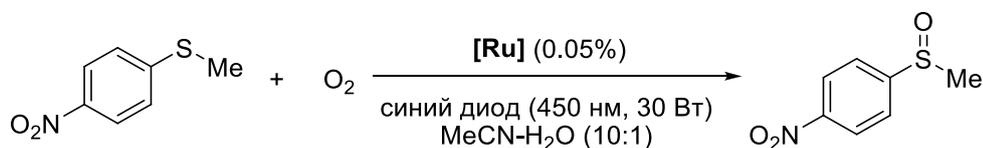
**Рисунок 40.** Фотокатализируемое окисление дибутилсульфида кислородом в присутствии исследуемых комплексов рутения.



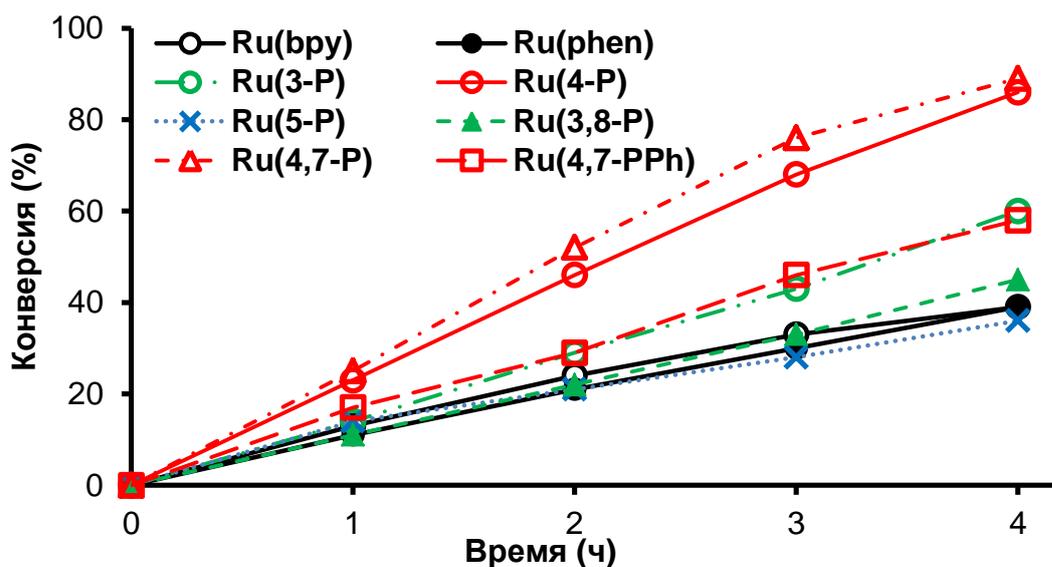
**Рисунок 41.** Сравнение скоростей окисления дибутилсульфида в присутствии различных катализаторов.

При окислении *n*-нитротиоанизола (рис. 42 и 43) все исследованные катализаторы показали результаты лучше или на уровне стандартных. В ряду монозамещённых катализаторов скорость возрастала в ряду  $\text{Ru(5-P)} \leq \text{Ru(phen)} < \text{Ru(3-P)} < \text{Ru(4-P)}$ . Лучшими снова оказались катализаторы с фосфонатными заместителями в положении 4, проявляющие лучшую окислительную способность в возбуждённом состоянии. Однако данная корреляция не выполняется для всех рассмотренных катализаторов, так как при наличии фосфонатного заместителя в положениях 3- и 3,8 окислительная способность комплексов выше. Относительно низкая активность **Ru(3,8-P)**, скорее всего, объясняется малым временем жизни возбуждённого состояния этого соединения, на что косвенно указывают низкие квантовые выходы люминесценции и генерации синглетного кислорода. В случае **Ru(3-P)** невысокая эффективность окисления может быть связана с особенностями его электрохимического поведения – первая волна восстановления для него необратима, что может говорить о наличии медленной химической стадии при формировании анион-радикала на фенантролиновом лиганде. Дополнительно, высокая активность **Ru(4,7-PPh)** может быть также связана с его более длительным временем жизни возбуждённого состояния, на что косвенно указывают высокие квантовые выходы  $\Phi_{\text{em}}$  и  $\Phi_{\Delta}$ , но так как для арилметилсульфидов предполагается возможность реализации двух механизмов, вклад от синглетного кислорода также возможен.

Несмотря на принципиальную важность времени жизни возбуждённого состояния, данный параметр очень трудно корректно измерить, из-за чего приходится использовать квантовые выходы (в особенности генерации синглетного кислорода) в качестве косвенной доступной альтернативы.



**Рисунок 42.** Фотокатализируемое окисление *p*-нитротиоанизола кислородом в присутствии исследуемых комплексов рутения.



**Рисунок 43.** Сравнение скоростей окисления *p*-нитротиоанизола в присутствии различных катализаторов.

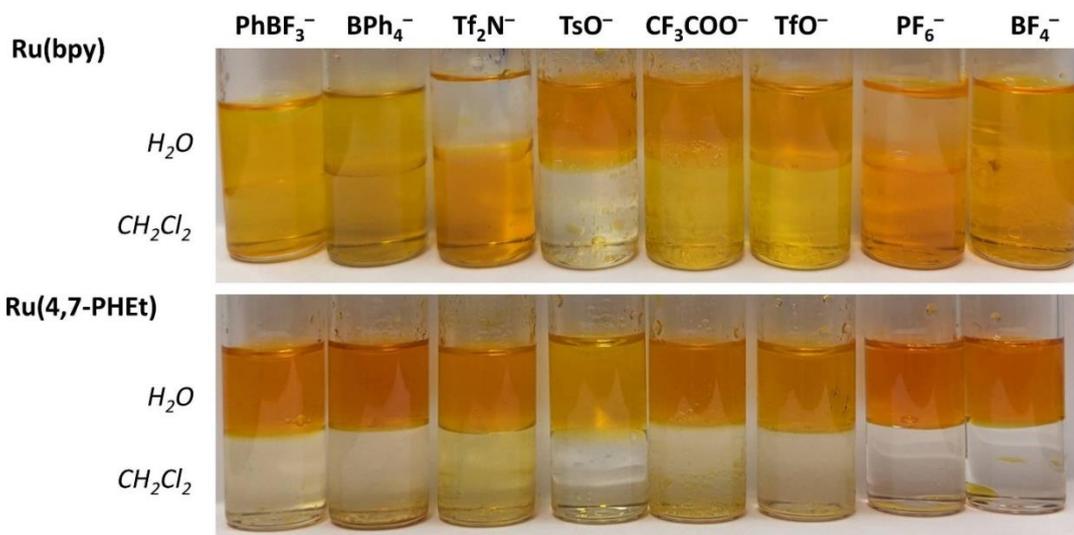
Полученные данные скорости окисления сульфидов показывают наибольшую перспективность катализаторов с заместителями в положениях 4 и 7. Катализаторы **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PPh)** находятся среди лучших фотокатализаторов аэробного окисления сульфидов в сульфоксиды не только в отношении скорости, но также селективности.

Прямое сравнение TON и TOF фотокатализаторов с литературными данными весьма затруднено, так как эти показатели зависят от экспериментальных условий, но самый активный в окислении арилметилсульфидов **Ru(4,7-P)** показал TON = 100 000 (на менее активном 4-хлортиоанизоле), в то время как в работе [131] лучший катализатор продемонстрировал TON = 1 000 (при окислении более активного тиоанизола). В окислении 4-метокситиоанизола катализатор **Ru(4,7-P)** показал TON = 1 000 000 и TOF = 16 000 ч<sup>-1</sup>, что приближается к параметрам энзиматического катализа. Наконец, исследуемые катализаторы являются перспективными как для EпT-, так и для окислительных фотокаталитических превращений. Сравнение активностей **Ru(4,7-P)**, **Ru(4,7-PPh)** и **Ru(phen)**, благодаря их высокой активности и

разной склонности к катализу EnT- и окислительных фотокаталитических превращений, может быть также полезно при механистических исследованиях окисления тех или иных сульфидов.

### 3.8. Рециклизация растворимых комплексов рутения<sup>7</sup>

Выше уже было отмечены особенности распределения комплексов Ru(II), содержащих P(O)(OH)(OEt) и P(O)(OH)<sub>2</sub> группы, между водной и органической фазой. Соединения **Ru(4,7-PHEt)**, **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(4,7-PH)** и **Ru(3,8-PH)** переходят в водную фазу даже в присутствии насыщенной соляной кислоты и концентрированных растворов хлорида натрия или гексафторфосфата аммония. Было решено исследовать и наглядно продемонстрировать распределение **Ru(bpy)** и **Ru(4,7-PHEt)** между водой и органической фазой (дихлорметана) в присутствии различных органических противоионов. Комплексы рутения обладают интенсивной окраской, что позволяет оценивать их распределение визуально. Результаты представлены на рисунке 44.



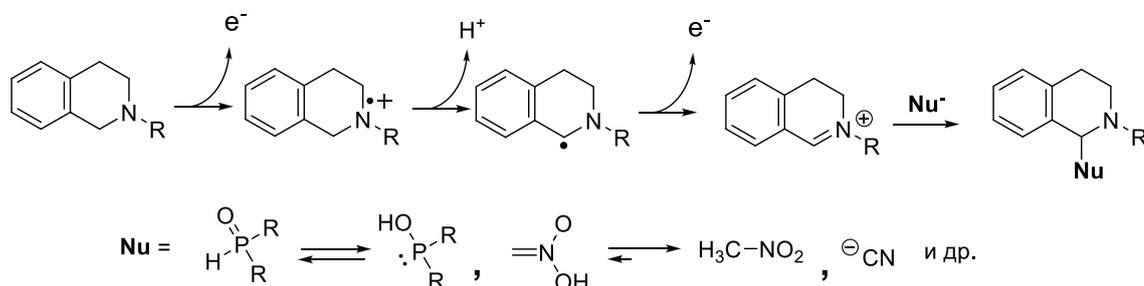
**Рисунок 44.** Распределение **Ru(bpy)** и **Ru(4,7-PHEt)** в присутствии различных органических противоионов. Концентрация комплекса в воде  $(0.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{M}$ , в водную фазу добавлено  $15 \pm 3$  экв. источника противоиона.

Из рассмотренных анионов только тозилат не вызывал изменения распределения **Ru(bpy)**. Во всех остальных случаях можно наблюдать более-менее равномерное распределение **Ru(bpy)** между водной и органической фазами (за исключением  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , вызывавших практически полное распределение комплекса в органическую фазу). **Ru(4,7-PHEt)**, напротив, оставался в водной фазе и лишь слегка окрашивал дихлорметан в присутствии фторированных органических анионов. На основании данных, изображенных на

<sup>7</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Lyssenko K. A., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts // *Dalton Transactions* – **2024**. – V. 53(2) – P. 535. I.F. = 3.5 (Web of Science). Объем 17/16 п.л. Личный вклад автора 55%.

рисунке 44, можно говорить о принципиальном увеличении коэффициента распределения **Ru(4,7-PHEt)** в воду, что однозначно свидетельствует о перспективности комплексов Ru(II) с фенантролин-фосфоновыми кислотами в качестве растворимых рециклизуемых катализаторов, нечувствительных к присутствию больших органических анионов.

Для оценки возможности рециклизации катализаторов мы исследовали реакции нуклеофильного замещения водорода в *N*-арилзамещенных тетрагидроизохинолинах. Данное семейство превращений позволяет при помощи довольно простой библиотеки реактивов проверить рециклизацию катализаторов в самых разных условиях. *N*-арилтетрагидроизохинолины легко могут быть окислены с образованием весьма устойчивого, но реакционноспособного иминиевого катиона, и именно этот факт считается движущей силой рассматриваемого класса превращений (рис. 45).



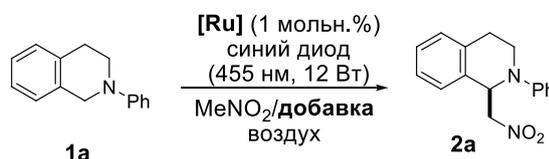
**Рисунок 45.** Предполагаемый механизм нуклеофильного замещения водорода в *N*-арил-тетрагидроизохинолинах.

В качестве окислителя может выступать фотокатализатор в возбужденном состоянии, который в свою очередь окисляется кислородом воздуха. Следует отметить, что в работе [43] нитрометилирование *N*-арил-ТГИХ было подробно исследовано с помощью спектроскопии ЯМР. В результате, в реакционной смеси было обнаружено множество побочных продуктов сложной структуры. Из-за этого нельзя утверждать наверняка, что все реакции нуклеофильного замещения водорода в *N*-арил-ТГИХ протекают строго по механизму, представленному на рисунке 45. Реальный механизм, скорее всего, сложнее и может варьироваться в зависимости от природы катализаторов и нуклеофилов.

В данной работе нами были выбраны 3 реакции *N*-арил-ТГИХ: нитрометилирование, фосфонилирование и цианирование. В первой реакции в качестве нуклеофила выступает нитрометан, он же используется в качестве растворителя. Фосфорсодержащие нуклеофилы обычно дороже нитрометана и в качестве растворителей не используются. Также они часто являются высококипящими, что затрудняет отделение избытка исходного соединения от реакционной смеси. Согласно литературным данным, в качестве растворителя для реакции фосфонилирования чаще всего выбирают метанол. Реакция цианирования исследована недостаточно, и протекает в смеси метанола и уксусной кислоты. Данная смесь растворителей

является относительно агрессивной по отношению к катализатору, что может ограничивать применение этой реакции.

Сначала мы оценили активность катализаторов, содержащих  $P(O)(OH)(OEt)$  и  $P(O)(OH)_2$  группы, в реакциях нитрометилирования ТГИХ (рис. 46). Проведено сравнение активности и селективности катализаторов (таблица 15). Катализаторы оказались малорастворимыми в нитрометане, что приводило к снижению скорости реакции по сравнению с **Ru(bpy)** (таблица 15, опыт 2) и потребовало оптимизации растворителя для повышения растворимости катализатора. Полное растворение могло быть достигнуто добавлением 3 об.% гексафторизопропанола или 40 об.% метанола (таблица 15, опыты 3, 4). Мы выбрали второй вариант в силу более высокого выхода продукта. Также отметим, что метанол легко удалить в вакууме роторного испарителя, в отличие от высококипящего гексафторизопропанола, что облегчает ЯМР-анализ реакционной смеси.



**Рисунок 46.** Нитрометилирование *N*-арил-ТГИХ.

**Таблица 15.** Оптимизация условий нитрометилирования *N*-арил-ТГИХ.

Опыт <sup>1</sup>	[Ru]	Добавка (об.%)	Время (ч)	Конверсия 1a, % <sup>2</sup>	Выход 2a, % <sup>2</sup>
1	<b>Ru(bpy)</b>	-	10	91	73
2 <sup>3</sup>	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	-	10	68	51
3	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH (3)	10	95	68
4	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	MeOH (40)	10	93	83
5	<b>Ru(3,8-PHEt)</b>	MeOH (40)	10	97	77
6	<b>Ru(4,7-PH)</b>	MeOH (40)	10	98	72
7	<b>Ru(3,8-PH)</b>	MeOH (40)	14	63	55

<sup>1</sup> Условия: **1a** (63 мг, 0.3 ммоль), [Ru] (0.003 ммоль, 1 мольн.%), MeNO<sub>2</sub> (1.2 мл), добавка, воздух, синий диод 450 нм (12 Вт), комн. темп.

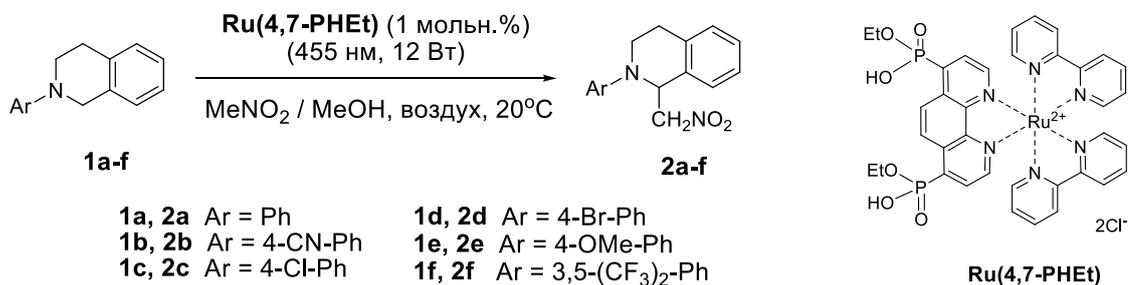
<sup>2</sup> Выход определен с помощью ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, 1,3-диметоксибензол был использован в качестве стандарта.

<sup>3</sup> Катализатор малорастворим в чистом нитрометане.

Полученные катализаторы и **Ru(bpy)** обеспечивают весьма близкие значения скорости реакции и выхода продукта, за исключением **Ru(3,8-PH)** (таблица 15, опыты 4-7), в присутствии которого реакция идет значительно медленнее остальных. Для дальнейших экспериментов был выбран **Ru(4,7-PHEt)**, как наиболее синтетически доступный. Далее мы ввели в реакцию разные замещенные *N*-арил-ТГИХ (рис. 47, таблица 16).

Полученные выходы (70-83%) незначительно уступают полученным ранее на иридиевых фотокатализаторах, [39] за исключением субстратов с сильными акцепторными группами: нитрометилирование *N*-(*para*-цианофенил)-ТГИХ **1b** прошло с выходом 40%, а *N*-(3,5-

(бис)трифторметил)-ТГИХ **1f** не дал идентифицируемых в ЯМР продуктов, несмотря на полную конверсию исходного амина. Скорее всего, это связано с побочной реакцией иминиевых интермедиатов с метанолом.



**Рисунок 47.** Нитрометилирование замещённых *N*-арил-ТГИХ.

**Таблица 16.** Нитрометилирование замещённых *N*-арил-ТГИХ.

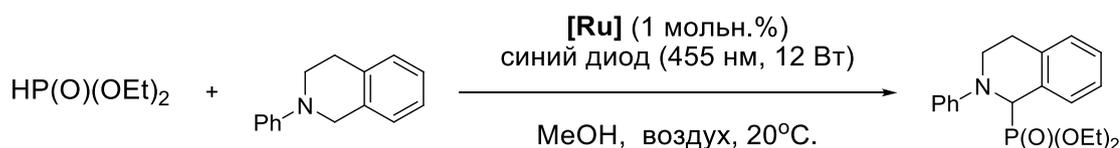
Опыт	Ar	Время (ч)	Конверсия (%) <sup>2</sup>	Продукт	Выход (%) <sup>2</sup>
1	Ph	10	93	<b>2a</b>	83
2	4-CN-Ph	18	98	<b>2b</b>	40
3	4-Cl-Ph	12	95	<b>2c</b>	73
4	4-Br-Ph	18	99	<b>2d</b>	75
5	4-MeO-Ph	18	98	<b>2e</b>	70
6	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph	24	98	<b>2f</b>	0

<sup>1</sup> Условия: *N*-арил-ТГИХ (0.3 ммоль), **Ru(4,7-PHEt)** (1 мольн.%), MeNO<sub>2</sub> (1.2 мл), MeOH (0.8 мл), воздух, синий диод (455 нм, 12 Вт), комн. темп.

<sup>2</sup> Выход определён по спектру ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, 1,3-диметоксибензол был использован в качестве стандарта.

Фотокатализаторы, содержащие группы P(O)(OH)<sub>2</sub> и P(O)(OH)(OEt), также могут катализировать образование связи C-P под действием видимого света (рис. 48, таблица 17). Реакции с фосфорными нуклеофилами обычно имеют меньшие выходы по сравнению с нитрометилированием. По-видимому, это связано с тем, что источник фосфора не является растворителем, из-за чего уменьшается скорость целевой реакции и увеличивается вероятность побочных процессов. Стоит отметить, что данная реакция мало изучена в присутствии как растворимых, так и гетерогенных катализаторов, и даже для катализаторов на основе [Ir(III)] количество описанных субстратов весьма ограничено.

В наших условиях мы смогли достичь полной конверсии на стандартном катализаторе за 6 часов. Комплексы с кислотными группами **Ru(3,8-PH)** и **Ru(4,7-PH)** продемонстрировали близкую скорость реакции при большем выходе целевого продукта, чем стандартный катализатор. Любопытно отметить, что структурно близкие моноэфирные комплексы приводили к завершению реакции ещё быстрее (за 4 часа), а лучшее сочетание скорости и селективности было получено на **Ru(4,7-PHEt)**, из-за чего его выбрали для исследования других субстратов.



**Рисунок 48.** Оптимизация катализатора в фотокаталитическом фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ.

**Таблица 17.** Сравнение активности катализаторов в фотокаталитическом фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ.

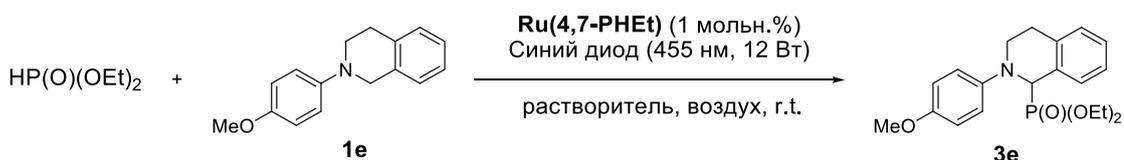
Опыт <sup>1</sup>	[Ru]	Время (ч)	Конверсия (%) <sup>2</sup>	Выход (%) <sup>2</sup>
1	<b>Ru(bpy)</b>	6	100	64
2	<b>Ru(3,8-PH)</b>	4	73 <sup>3</sup>	61 <sup>3</sup>
		6	99	84
3	<b>Ru(4,7-PH)</b>	4	85	82
4	<b>Ru(3,8-PHEt)</b>	4	100	75
5	<b>Ru(4,7-PHEt)</b>	4	98	86

<sup>1</sup> Условия: *N*-Ph-ТГИХ (78 мг, 0.375 ммоль), фотокатализатор (1 мольн.%), MeOH (1.5 мл); диэтилфосфит (62 мкл, 1.27 экв, 0.488 ммоль), воздух, синий диод (455 нм, 12 Вт), 20°C.

<sup>2</sup> Выходы и конверсии определены по спектру ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей (1,3-диметоксибензол использован в качестве внутреннего стандарта).

<sup>3</sup> Выход и конверсия оценены по спектру ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси без внутреннего стандарта.

Далее мы ввели в реакцию замещённые ТГИХ. Из-за низкой растворимости замещённых *N*-арилтетрагидроизохинолинов в метаноле нам пришлось подобрать подходящий растворитель (рис. 49, таблица 18).



**Рисунок 49.** Оптимизация растворителя для замещённых *N*-арил-ТГИХ

**Таблица 18.** Оптимизация растворителя для замещённых *N*-арил-ТГИХ.

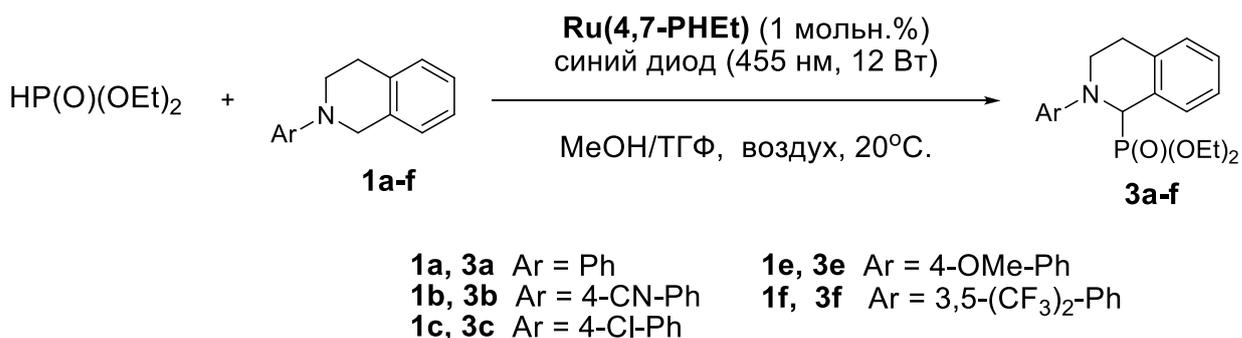
Опыт <sup>1</sup>	Растворитель	Время (ч)	Конверсия, % <sup>2</sup>	Выход 3e, % <sup>2</sup>
1	MeOH	12	<5	следы
2	PhMe-вода	8	<5	следы
3	MeCN-MeOH (1:1)	8	99	следы
4	MeOH-ДХМ (1:1)	11	100	31
5	MeOH-PhMe (1:1)	11	99	50
6	MeOH-ТГФ (1:1)	11	97	50

<sup>1</sup> Условия: *N*-Ph-ТГИХ (78 мг, 0.375 ммоль), **Ru(4,7-PHEt)** (1 мольн.%), растворитель (1.5 мл); диэтилфосфит (62 мкл, 1.27 экв, 0.488 ммоль), воздух, синий диод (455 нм, 12 Вт), 20°C.

<sup>2</sup> Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (1,3-диметоксибензол использован в качестве внутреннего стандарта).

Реакция не протекала в описанной в литературе системе толуол–вода [132] из-за распределения катализатора и реагентов между разными фазами, из-за чего они практически не вступали в контакт. Система ацетонитрил-вода также не дала удовлетворительных результатов. Были опробованы добавки дихлорметана, толуола и ТГФ к метанолу. Толуол и ТГФ показали одинаковые результаты, но ТГФ проще удалить из реакционной смеси при упаривании; поэтому дальнейшие опыты проводили в системе ТГФ-метанол 1:1.

В найденных условиях были проведены реакции с другими замещёнными изохинолинами (рис. 50, таблица 19). Замещённые тетрагидроизохинолины были получены с умеренными выходами, тем не менее, следует отметить, что на момент написания работы лучших условий с использованием гомогенных фотокатализаторов описано не было. Более высокие выходы описаны для гетерогенного фотокатализатора в работе [81] и, скорее всего, связаны с участием подложки в реакции. Негативное влияние замещения в исходном соединении на скорость реакции фосфонирования уже наблюдалось в других работах, и единого мнения о причинах этого влияния нет.



**Рисунок 50.** Фосфонирование замещённых *N*-арил-ТГИХ.

**Таблица 19.** Фосфонирование замещённых *N*-арил-ТГИХ.

Опыт	Ar	Время (ч)	Конверсия (%) <sup>2</sup>	Продукт	Выход (%) <sup>2</sup>
1	Ph	4	98	<b>3a</b>	86
2	4-CN-Ph	12	99	<b>3b</b>	34
3	4-Cl-Ph	11	95	<b>3c</b>	34
4	4-MeO-Ph	8	97	<b>3e</b>	50
5	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph	24	98	<b>3f</b>	35 <sup>3</sup>

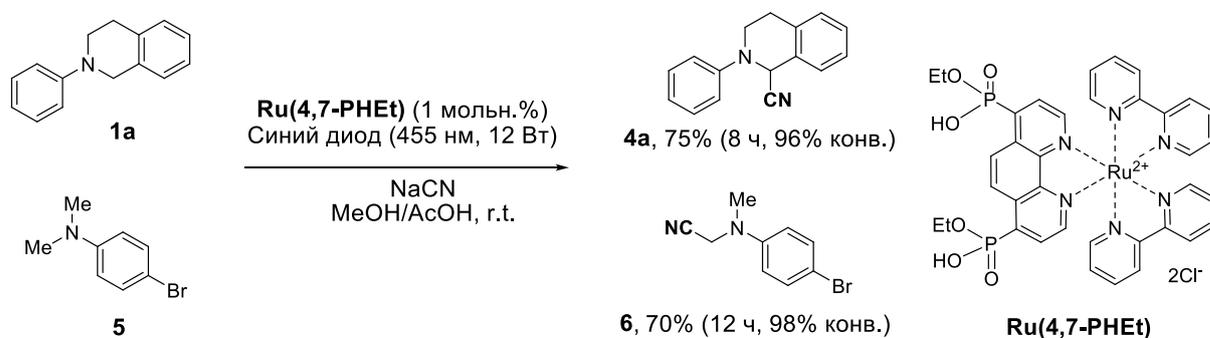
<sup>1</sup> Условия: *N*-арил-ТГИХ (0.375 ммоль), **Ru(4,7-PHEt)** (1 мольн.%), HP(O)(OEt)<sub>2</sub> (62 мкл, 0.488 ммоль, 1.3 экв.), THF/MeOH (1:1, 1.5 мл воздух, синий диод (455 нм, 12 Вт), 20°C.

<sup>2</sup> Выход определён с помощью ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, 1,3-диметоксибензол был использован в качестве стандарта.

<sup>3</sup> Изолированный выход после колоночной хроматографии. 2-(3',5'-бис(трифторметил)фенил-1-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-он (10%) выделен в качестве побочного продукта.

Также мы продемонстрировали возможность проведения реакции цианирования диалкилариламинов в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (рис. 51). Данная реакция особенно интересна для исследования как гомогенной, так и гетерогенной рециклизации. В случае растворимых

катализаторов неорганические компоненты должны постепенно накапливаться, так как они экстрагируются в воду совместно с фотокатализатором, что может оказать влияние на скорость или селективность реакции. В случае гетерогенных катализаторов, относительная агрессивность среды метанола и уксусной кислоты может сказаться на процессах вымывания катализатора и деградации подложки.



**Рисунок 51.** Фотокаталитическое цианирование диалкилариламинов.

В реакцию вводили ТГИХ **1a**, а также 4-бром-*N,N*-диметиламин **5**, в обоих случаях продукты цианирования образовывались с хорошими выходами, однако в случае продукта **6** потребовалось больше времени. Реакция протекает в присутствии **Ru(4,7-PHEt)**, но, в отличие от реакций нитрометилирования и фосфонилирования, автокаталитической реакции в отсутствие катализатора в данном случае не наблюдалось.

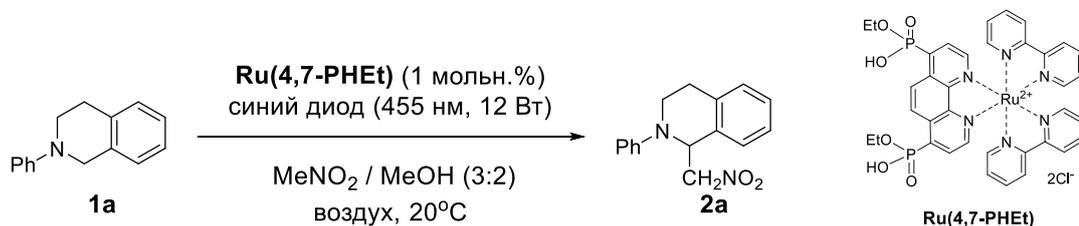
Таким образом, на примере трех реакций показано, что **Ru(4,7-PHEt)** катализатор является эффективным для образования связи углерод-углерод и углерод-фосфор при альфа-функционализации *N*-арил-ТГИХ, и не уступает **Ru(bpy)** в каталитической активности.

Следующим этапом работы стала оценка возможности рециклизации полученных в данной работе катализаторов в реакциях нуклеофильного замещения водорода в тетрагидроизохинолинах и гидроксिलировании борных кислот. Для исследований рециклизации был выбран катализатор **Ru(4,7-PHEt)**, содержащий два фосфонатных заместителя в положениях 4 и 7, так как он проявил наибольшую активность в реакциях разного типа.

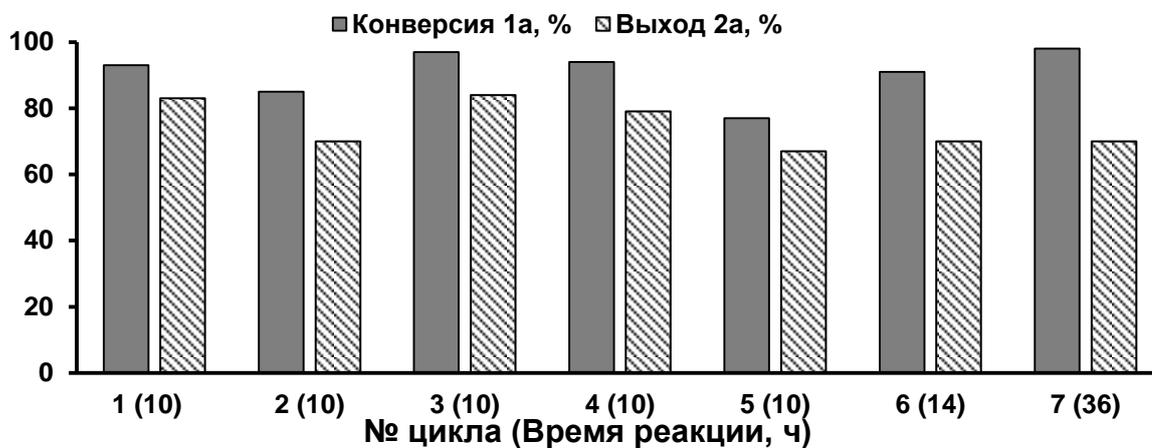
Реакцию нитрометилирования *N*-фенил-ТГИХ проводили в смеси нитрометана и метанола 3:2 v/v и на первых пяти циклах процесс останавливали после 10 часов облучения. Завершённость реакции контролировали при помощи спектроскопии ЯМР реакционной смеси, для чего из реакционной смеси отбирали примерно 2% от её изначального объёма (40 мкл), пробы в реакционную смесь не возвращали. Для отделения катализатора от органических компонентов по окончании реакции реакционную смесь разбавляли водой (5 мл), продукты реакции экстрагировали дихлорметаном (3 × 4 мл), к объединённым органическим вытяжкам добавляли внутренний стандарт и упаривали. Выход и конверсию для каждого цикла определяли по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  органических вытяжек относительно сигналов внутреннего

стандарта (1,3-диметоксибензол). Водную фазу, содержащую фотокатализатор, упаривали, а остаток вводили в следующий цикл.

В реакции нитрометилирования *N*-фенил-ТГИХ нам удалось провести 7 циклов с использованием одной порции катализатора (рис. 52 и 53).



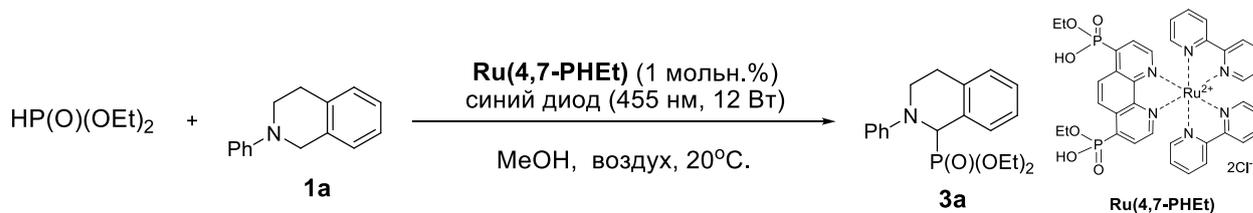
**Рисунок 52.** Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции нитрометилирования *N*-фенил-ТГИХ **1a**.



**Рисунок 53.** Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции нитрометилирования *N*-фенил-ТГИХ **1a**.

На пятом цикле эффективность катализатора снижается, поэтому для последних двух циклов время было увеличено до 14 и 36 часов соответственно для достижения хорошей конверсии. Селективность реакции оставалась практически неизменной на первых пяти циклах. Последние два цикла характеризуются значительным увеличением времени реакции, при этом видимых в спектре <sup>1</sup>H ЯМР побочных продуктов зафиксировано не было.

Реакцию фосфонилирования *N*-фенил-ТГИХ **1a** проводили в метаноле (рис. 54 и 55). Контроль реакции, отделение катализатора и определение выхода осуществляли так же, как при рециклизации в реакции нитрометилирования (см. выше).



**Рисунок 54.** Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в фосфонилировании ТГИХ **1a**.



**Рисунок 55.** Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции фосфонирования *N*-фенил-ТГИХ **1a**.

Реакцию фосфонирования останавливали после 4 часов на 1–5 циклах, а на 6 и 7 циклах нам также пришлось увеличивать время примерно в 1.5 и 3 раза, соответственно. Аналогично нитрометилированию, реакция фосфонирования не теряла селективность (рис. 55). Снижение скорости и увеличение необходимого времени реакции, скорее всего, связано со следующими факторами: накопление примесей в регенерируемом катализаторе, снижающие его активность в реакции (они могут играть роль радикальных ловушек), а также частичные механические потери катализатора при рециклизации и отборе проб. Разложение рутениевого комплекса с потерей лиганда маловероятно, так как продукты этого процесса ярко окрашены в другой цвет и, следовательно, заметно изменили бы цвет каталитической фазы. В нашем случае этого не наблюдалось. Накопление побочных продуктов в каталитической фазе было отмечено при попытке регистрации ПМР-спектра катализатора после рециклизации. Катализатор не удалось надёжно идентифицировать из-за уширения сигналов и наличия органических примесей. Повышенные механические потери связаны с мониторингом реакции: по прошествии положенного времени из реакционной смеси отбиралась аликвота (2-3% от объёма смеси) с целью подтверждения завершённости реакции. Так как катализатор из этой аликвоты не возвращали, это приводило к суммарной потере как минимум 20% изначальной загрузки катализатора к 5-му циклу. Это весьма значительное количество, и такая потеря могла сыграть свою роль в снижении активности на поздних циклах.

Также исследована рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции цианирования *N*-фенил-ТГИХ (рис. 56 и 57). Для этой реакции методика обработки реакционной смеси была немного модифицирована. В отличие от нитрометилирования и фосфонирования, время реакции было фиксировано и одинаково для всех катализаторов. Это устранило потребность в промежуточном отборе реакционной смеси и снизило механические потери, ускорило получение результатов и повысило их точность. Мощность облучения была увеличена для ускорения реакции, однако, во всех случаях реакция не протекала до конца. Тем не менее,

сравнение величин конверсии и выхода на разных циклах при фиксированном времени также позволяет судить об активности катализатора и селективности реакции.

Рециклизация катализатора в реакции цианирования показала необычные результаты. Выход продукта оставался стабильным на протяжении первых пяти циклов, но конверсия несколько повышалась от цикла к циклу, что свидетельствует о снижении селективности. В спектрах ПМР реакционных смесей, начиная с третьего цикла, был обнаружен неидентифицированный побочный продукт.

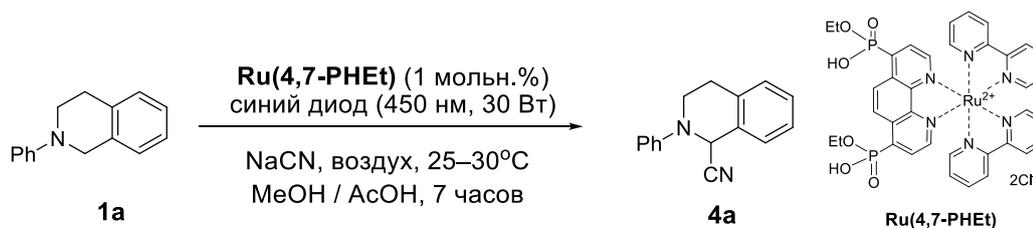


Рисунок 56. Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции цианирования *N*-фенил-ТГИХ.

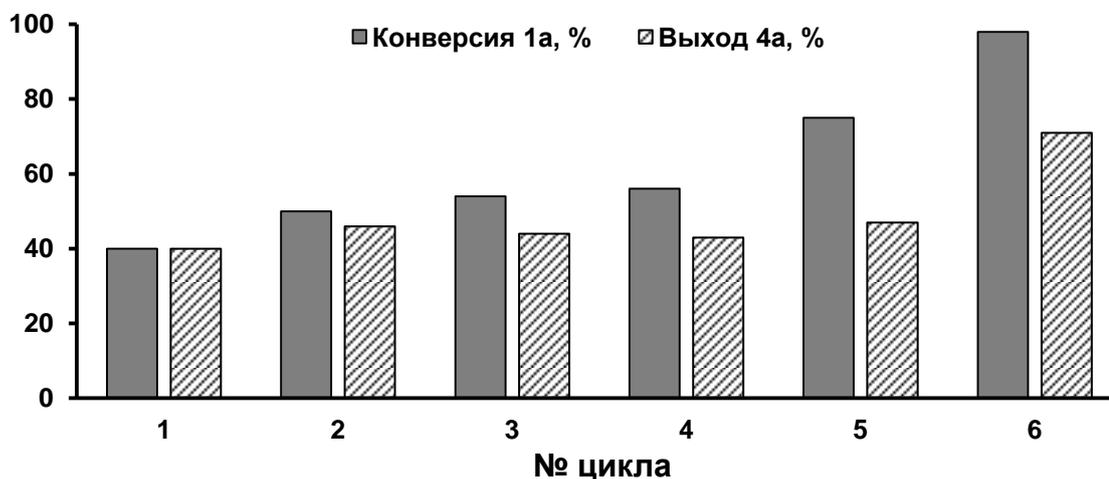
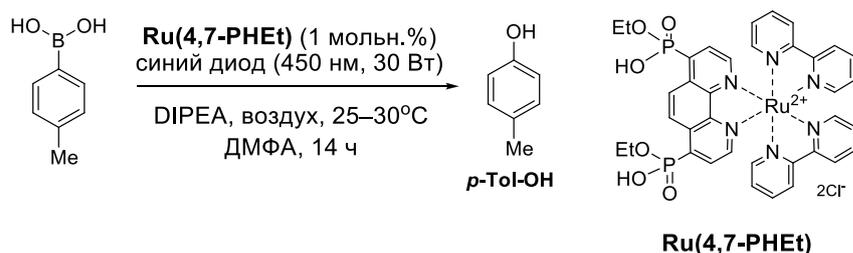


Рисунок 57. Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в реакции цианирования *N*-фенил-ТГИХ **1а**.

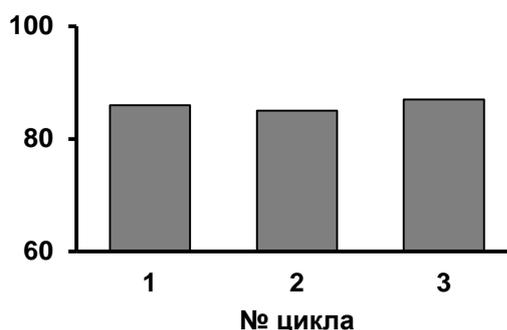
Значительный рост выхода целевого продукта на последнем цикле выглядит необычно и пока что трудно объяснить. Маловероятно, что он связан с частичным отмытием продукта в каталитическую фазу и последующим возвращением при экстракции на следующих циклах, так как в таком случае мы бы видели постепенный рост выхода в течение всей серии опытов. Падение селективности реакции может быть связано с накоплением неорганических компонентов, так как разрыв между выходом и конверсией неплохо коррелирует с накоплением неорганических компонентов, которые отделялись вместе с катализатором и вводились в следующий цикл.

Также мы пробовали рециклизовать **Ru(4,7-PHEt)** в реакции аэробного окисления арилборных кислот. В этом превращении было выполнено 3 цикла на одной порции катализатора (рис. 58 и 59). Отделение катализатора осложнялось тем, что органические компоненты растворялись в смеси ДМФА-вода (1:1) и не экстрагировались из неё в

органическую фазу, поэтому для выделения катализатора нам пришлось концентрировать реакционную смесь на роторном испарителе перед экстракцией, чтобы разделять продукты реакции и катализатор между водой и дихлорметаном. Поскольку продукт – *n*-крезол – летучее соединение, необходимость упаривания высококипящего ДМФА приводила к невозможности количественного определения выхода продукта. В отличие от *n*-крезола, исходная борная кислота – нелетучее соединение, которое также не экстрагируется в воду, что позволяет использовать конверсию для оценки качества рециклизации. Информация о селективности процесса при этом теряется, но ни переокисления (заметного даже при частичном упаривании фенола, на основе данных таблицы 14), ни иных побочных продуктов зафиксировано не было.



**Рисунок 58.** Рециклизация **Ru(4,7-PHEt)** в аэробном окислении *n*-толилборной кислоты.



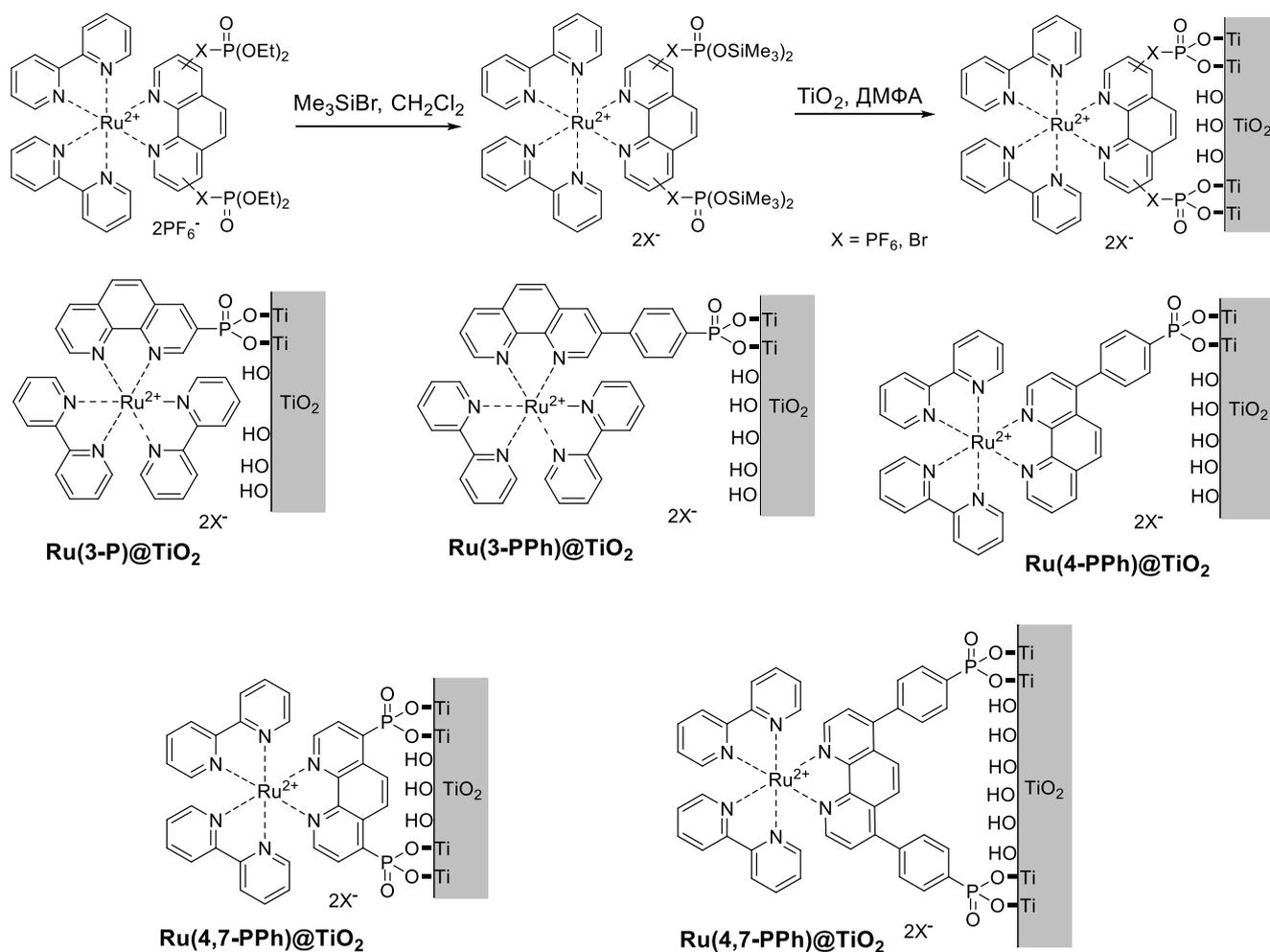
**Рисунок 59.** Конверсия *n*-толилборной кислоты на разных циклах при аэробном окислении в присутствии **Ru(4,7-PHEt)**.

Таким образом, мы продемонстрировали принципиальную возможность осуществления рециклизации растворимого фотокатализатора экстракцией в водную фазу. Наличие фосфонатных групп в лигандах Ru(II)-комплекса позволяет рециклизовать комплекс экстракцией в водную фазу, даже в присутствии различных органических анионов, вызывающих перераспределение стандартного **Ru(bpy)**. Ограничением данного подхода к рециклизации является растворимость исходных соединений или продуктов реакции в водной фазе. Так на примере цианирования *N*-фенил-ТГИХ было продемонстрировано, что при наличии в реакции неорганических компонентов накопление этих компонентов в каталитической фазе растворимого катализатора может приводить к снижению селективности реакции и появлению побочных продуктов. При этом в той же реакции цианирования неорганические компоненты не накапливались в каталитической фазе в заметных количествах.

В случае аэробного окисления арилборных кислот продукт реакции оставался в водной фазе, для его отделения от катализатора требовались дополнительные действия.

### 3.9. Синтез и свойства гибридных материалов

Далее нами были получены гетерогенные фотокатализаторы на основе фосфонатзамещенных комплексов Ru(II). Для этого нами осуществлен синтез гибридных материалов путём иммобилизации полученных фосфонатзамещенных комплексов рутения на мезопористый диоксид титана. Иммобилизация проведена по разработанной в Университете Бургундии совместно с лабораторией ЭОС методике. Схема процесса и условное изображение полученных материалов представлены на рисунке 60.



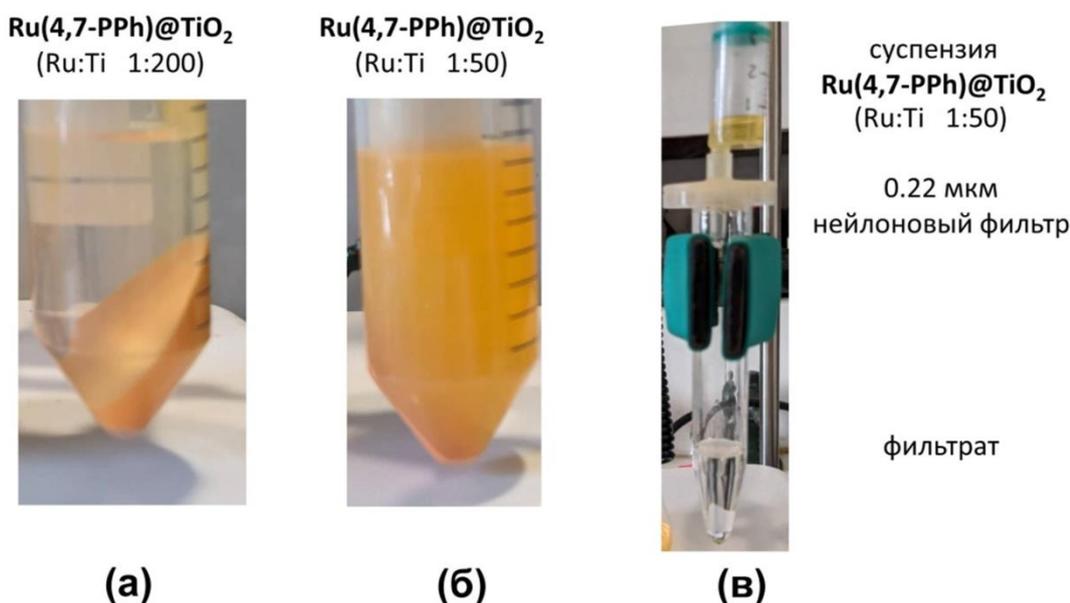
**Рисунок 60.** Способ получения и структуры гибридных материалов

Высушенные в вакууме комплексы превращали в соответствующие силиловые эфиры при взаимодействии с триметилсилилбромидом в сухом дихлорметане. Летучие продукты реакции и растворитель упаривали по прошествии одних суток. Далее полученные силиловые эфиры растворяли в сухом ДМФА и добавляли мезопористый диоксид титана (TiO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O, мез-TiO<sub>2</sub>) и перемешивали образующую суспензию без доступа света в атмосфере аргона в

течение 48-72 часов. При этом бóльшая часть комплекса прививается на поверхность диоксида титана. Пришивка, скорее всего, имеет ковалентный характер и осуществляется посредством связи P–O–Ti. Далее полученный материал отделяли центрифугированием и многократно промывали сначала органическими растворителями, водой, спиртом и эфиром, чтобы удалить растворимый комплекс и иные растворимые примеси, после чего материал высушивали в вакууме при температуре 80°C.

Обнаружено, что материалы с высоким содержанием рутения (Ti:Ru 50:1) образуют устойчивые коллоидные системы, из-за чего их количественное отделение от раствора при отсутствии высокоскоростной центрифуги проблематично (рис. 61(б)). Это, по-видимому, обусловлено электростатическим отталкиванием положительно заряженных комплексов на поверхности материала.

Суспензии в EtOH после центрифугирования (5500 об./мин, 20 мин)



**Рисунок 61.** Фотографии суспензий в этаноле полученных материалов **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** после центрифугирования. Соотношение Ru : Ti (а) 1:200 и (б) 1:50. (в) Фильтрация суспензии **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** в этаноле через микрофильтр.

Отметим, что при пропускании полученной суспензии в этаноле через фильтр образовывался бесцветный фильтрат. Это указывает на то, что окраска обусловлена именно коллоидами материала, а не комплексом в растворе (рис. 61(в)). Так как возможность простого отделения материала является важной характеристикой для рециклизации потенциального фотокатализатора, для других комплексов синтезировали материалы с меньшим мольным соотношением Ti/Ru при загрузке 200:1 и 500:1, для них проблемы с отделением материала не наблюдалось (рис. 61(а)). Были получены материалы с комплексами **Ru(4,7-P)**, **Ru(4-PPh)**, **Ru(3-PPh)** и **Ru(4,7-PPh)**.

Состав полученных материалов определяли с использованием ICP MS (для Ru, P, Ti) и элементного анализа (для H, C, N). Состав материалов подбирали при помощи МНК, исходя из использованных загрузок рутения и титана, а также предполагаемых остатков высококипящих растворителей (вода, ДМФА) и изопропанола (который является компонентом исходного соединения для подложки – тетраизопророксида титана). Брутто-формулы материалов и массовые доли элементов приведены в Экспериментальной части, в таблице 20 приведены ключевые мольные соотношения элементов в материале.

**Таблица 20.** Соотношение элементов в полученных материалах.

Опыт	Качественный состав	Ru:Ti (мет. <sup>1</sup> )	Мольные соотношения элементов					
			N/P (теор. <sup>2</sup> )	Ti/P (теор. <sup>2</sup> )	Ti/N (теор. <sup>2</sup> )	Ti/Ru (теор. <sup>2</sup> )	N/Ru (теор. <sup>2</sup> )	P/Ru (теор. <sup>2</sup> )
1	<b>Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub></b>	1:289 (1:200)	8.7 (8.8)	69.1 (65.5)	8.0 (7.5)	289.0 (262.0)	36.3 (35.0)	4.2 (4.0)
2	<b>Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub></b>	1:505 (1:500)	19.3 (16.8)	146.3 (127.5)	7.6 (7.6)	505.4 (510.1)	66.7 (67.3)	3.5 (4.0)
3	<b>Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:235 (1:200)	28.3 (23.5)	140.4 (111.0)	5.0 (4.7)	234.9 (222.0)	47.4 (47.0)	1.7 (2.0)
4	<b>Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:655 (1:500)	24.2 (26.1)	200.6 (216.4)	8.3 (8.3)	654.6 (649.3)	78.9 (78.2)	3.3 (3.0)
5	<b>Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:250 (1:200)	16.3 (16.5)	118.1 (113.4)	7.2 (6.9)	249.9 (227)	34.5 (33.0)	2.1 (2.0)
6	<b>Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:644 (1: 500)	29.9 (32.3)	197.4 (213.0)	6.6 (6.6)	644.2 (639.0)	97.7 (96.9)	3.3 (3.0)
7	<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:60.7 (1:50)	3.2 (3.4)	23.9 (22.5)	7.0 (7.0)	60.7 (59.7)	31.0 (29.8)	2.5 (2.7)
8	<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:217 (1:200)	10.9 (10.6)	75.3 (73.5)	6.92 (6.92)	217 (220)	31.4 (31.9)	2.9 (3.0)
9	<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:508 (1:500)	6.6 (7.2)	184.9 (189.3)	27.9 (26.2)	508 (473)	18.2 (18.1)	2.75 (2.5)

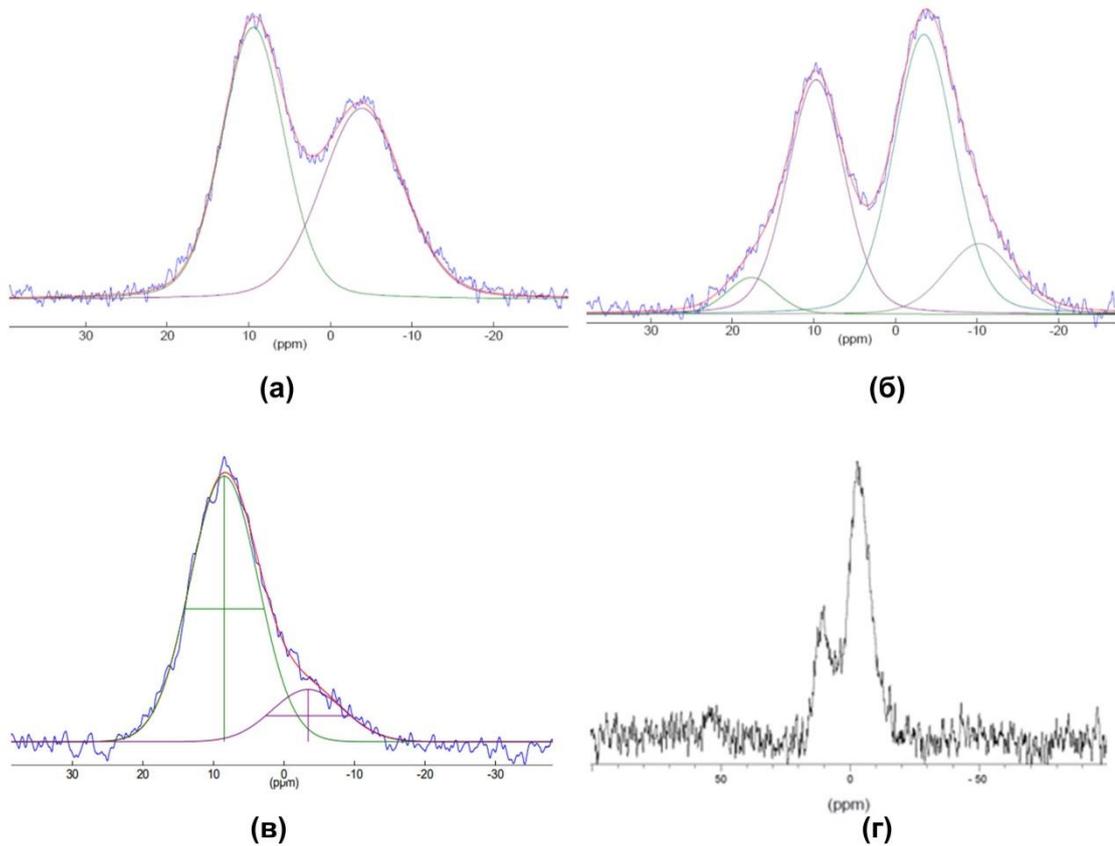
<sup>1</sup> Соотношение при загрузке реагентов. <sup>2</sup> Рассчитанное соотношение в соответствии с брутто-формулой с наименьшим отклонением от результатов элементного анализа.

Данные элементного анализа показывают, что во всех синтезированных материалах произошла частичная замена противоиона комплекса рутения с гексафторфосфата на бромид, так как соотношение фосфор-рутений отличается от первоначального (3:1 или 4:1). На это может быть несколько причин. Во-первых, удаление растворителя из силилового эфира происходит при комнатной температуре и пониженном давлении, что может приводить к частичному гидролизу избытков TMS-Br и создавать в реакционной смеси избыток бромид-аниона, способного замещать гексафторфосфат при промывании материала после синтеза. Во-

вторых, это может быть связано с тем, что кремний, как и фосфор, обладает высоким сродством к фтору. Поскольку TMSBr всегда берётся в значительном избытке (4-6 экв. на одну фосфонатную группу), возможно частичное разложение гексафторфосфат-аниона. Данный процесс был косвенно обнаружен при гидролизе **Ru(4,7-PPh)** с использованием TMSBr (противоанион – гексафторфосфатом), так как в составе получаемого вещества, согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , гексафторфосфат не наблюдался, однако наблюдался сигнал фосфат-аниона. Возможно, что методика выделения гетеролигандных комплексов для иммобилизационных целей может быть в дальнейшем улучшена при использовании других противоанионов.

Из соотношения титан-рутений видно, что в подавляющем большинстве случаев иммобилизация прошла не полностью и часть комплекса была удалена в процессе промывки. Эффективнее всего иммобилизуется комплекс **Ru(4,7-PPh)**, содержащий 2 фосфонатных якорных группы с большей устойчивостью к гидролизу. **Ru(4,7-P)** при соотношении Ru:Ti **1:500** иммобилизуется количественно (полученное соотношение Ru:Ti = 1:510), но при повышении концентрации до 1:200 эта тенденция не сохраняется (получаемое Ru:Ti = 1:262). Монофениленфосфонатзамещённые комплексы иммобилизуются не полностью, даже несмотря на их более высокую устойчивость к гидролизу (которая, как ожидается, должна давать менее лабильную связь P–O–Ti). Поскольку комплексы **Ru(4,7-PPh)** и **Ru(4,7-P)** показали лучшие результаты в катализе, а также лучшую склонность к иммобилизации, дальнейшие эксперименты по рециклизации в органических реакциях проводили с участием этих материалов.

Для материалов **Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**, **Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**, **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** были зарегистрированы твердофазные спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  (рис. 62). В спектрах наблюдается два сигнала различной интенсивности, причем соотношение зависит от состава материала и комплекса. Нашим первоначальным предположением является наличие на поверхности диоксида титана нескольких разных типов атома фосфора, связанных с подложкой как ковалентно, так и за счет водородных связей.

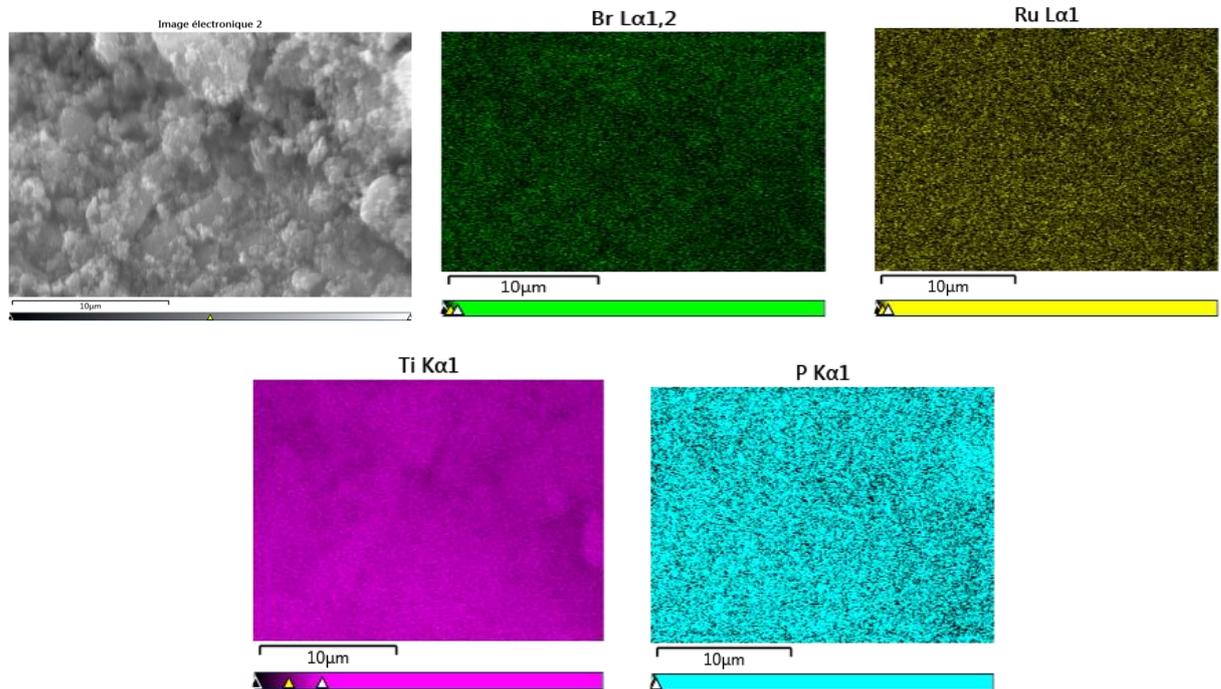


**Рисунок 62.** Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ , полученные для материалов (а)  $\text{Ru(4-PPh)@TiO}_2$  1:200, (б)  $\text{Ru(3-PPh)@TiO}_2$  1:200, (в)  $\text{Ru(4,7-PPh)@TiO}_2$  1:200, (г)  $\text{Ru(3-PPh)@TiO}_2$  1:500.

Площади поверхности хорошо высушенных как исходной подложки, так и полученных материалов находятся в пределах  $450\text{-}600\text{ м}^2/\text{г}$ . Имобилизация не оказывает заметного влияния на этот параметр, как и следовало ожидать для мезопористой подложки. Однако, этот параметр также оказался зависимым от степени высушивания и составлял порядка  $300\text{ м}^2/\text{г}$  при высушивании в течение 6 часов вместо 24. Из этого следует, что вода и органические растворители весьма прочно сорбированы на поверхность, и доступная для жидкофазной реакции площади поверхности должна быть значительно меньше  $600\text{ м}^2/\text{г}$ .

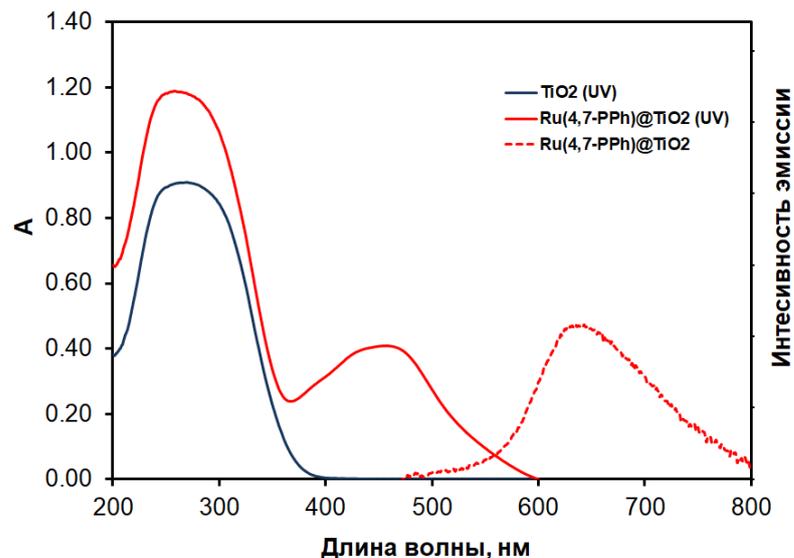
Согласно данным электронной микроскопии, подложка имеет вид агрегатов наночастиц, иммобилизация катализатора на поверхность не изменяет морфологию (рис. 63). Непроводящая природа подложки не позволила получить снимки хорошего разрешения. Поскольку в случае исследуемого материала поверхность является заряженной (из-за присутствия катализатора), частицы материала осциллируют в электронном луче, что дополнительно ухудшает разрешение. На рисунке 63 также показаны распределения титана, рутения, брома и фосфора по поверхности, полученные посредством сканирования поверхности с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Данные спектров EDX показывают равномерность распределения атомов рутения, брома и фосфора по поверхности материала, что свидетельствует о достаточной однородности как поверхности подложки, так и иммобилизации

комплекса на ней. Это должно приводить к хорошей воспроизводимости каталитической активности как в массе одного образца, так и между образцами из разных синтезов.



**Рисунок 63.** Изображения поверхности **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** полученные с помощью электронной микроскопии, а также распределение Br, Ru, Ti, P по поверхности.

Для представительной серии материалов были получены спектры твердофазной люминесценции и измерены квантовые выходы твердофазной фотолюминесценции (таблица 21). Для подложки и материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** зарегистрированы также спектры диффузионного отражения в УФ-видимой области, которые были пересчитаны в спектры поглощения. Спектры поглощения и эмиссии материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** (Ru:Ti 1:200) приведены на рисунке 64.



**Рисунок 64.** УФ-спектры мезопористого диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) и **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** (1:200) и спектр эмиссии материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** ( $\lambda_{ex} = 450$  нм).

Все полученные материалы поглощают свет в области 350-500 нм. По сравнению со спектрами растворимых комплексов, спектры эмиссии и поглощения материалов имеют бóльшую ширину. Из полученных данных можно заключить, что взаимодействие с подложкой мало влияет на оптические характеристики рутениевых комплексов. Аналогично растворимым люминесцентным соединениям, значение квантового выхода эмиссии материалов уменьшается при повышении концентрации комплекса на поверхности и, по-видимому, обусловлено автогашением (материалы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500**). Из-за автогашения концентрированный материал **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** почти не проявляет эмиссионных свойств. Влияние подложки на положение максимума эмиссии не является значимым, по крайней мере для материала **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500**, поскольку у **Ru(4,7-PH)** положение максимума эмиссии практически идентичное.

**Таблица 21.** Фотолюминесцентные характеристики материалов.

Состав материала	Ru:TiO <sub>2</sub>	$\lambda_{em}$ мат., нм	$\Phi_{em}$ <sup>1</sup>
<b>Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub></b>	1:505	636	0.100 <sup>5</sup>
<b>Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:655	623	0.115
<b>Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:644	623	0.190
<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:508	634	0.112
<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:217	634	0.055
<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b>	1:61	634	- <sup>4</sup>
<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b> <sup>2</sup>	1:217	634	- <sup>4</sup>
<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub></b> <sup>3</sup>	1:217	634	- <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Квантовый выход эмиссии определяли с помощью интегрирующей сферы;

<sup>2</sup> Материал после рециклизации в реакции нитрометилирования.

<sup>3</sup> Материал после рециклизации в реакции фосфонилирования.

<sup>4</sup> Эмиссия слишком мала для измерения квантового выхода.

<sup>5</sup> Для **Ru(4,7-PH)** в воде  $\Phi_{em} = 0.101$ ,  $\lambda_{em} = 629$ .

Полученные материалы, как и исходные Ru(II)-комплексы поглощают видимый свет. Кроме того, они сохраняют фотоэмиссию, что указывает на образование относительно долгоживущего возбужденного состояния. Таким образом, полученные материалы потенциально могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

### 3.10. Каталитическая активность гибридных материалов

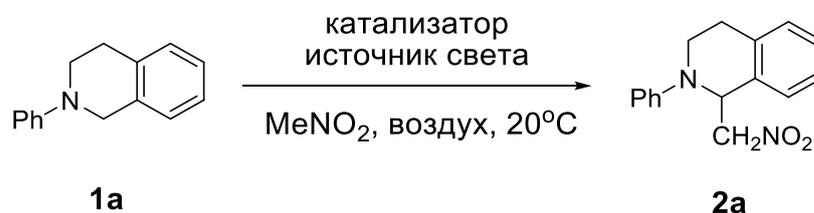
Мы попытались оценить реакционную способность нескольких полученных материалов (**Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** (1:200) и (1:500), а также **Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub>** (500:1)) в реакции гидроксирования борных кислот. К сожалению, было обнаружено, что данная реакция не подходит для исследования данных гетерогенных фотокатализаторов: нам не удалось количественно отделить гетерогенный катализатор от исходной арилборной кислоты и продуктов ее окисления. Согласно литературным данным, арилборные кислоты являются неплохими лигандами для циркония в составе МОКП [83]. В случае материала на основе химически близкого диоксида титана мы, скорее всего, имеем дело с аналогичным явлением хемосорбции борной кислоты на поверхность материала. Из-за этого оценивать конверсию и выход продукта, и судить о каталитических способностях материалов в этой реакции нельзя. При промывке материала нам удалось зафиксировать наличие основного продукта окисления (*n*-крезол), а также побочный продукт, что говорит о принципиальной возможности протекания реакции. Однако проблемы с отделением не позволяют сделать количественную оценку.

В качестве модельной реакции для изучения каталитической активности полученных материалов и возможности рециклизации катализатора исследовали нуклеофильное замещение в тетрагидроизохинолинах. Для исследования были выбраны материалы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** 1:500 и 1:200 с различным содержанием рутения. Реакции проводили как в собранном нами фотореакторе (455 нм, 12 Вт, комн. температура), так и в PhotoRedOx Box (мощность до 30 Вт, температура 25–30°C), который позволяет исследовать различные источники облучения. Схемы реакторов приведены в экспериментальной части. Следует отметить, что реакции аэробного окисления с использованием гетерогенного катализатора протекают с участием трёх фаз (воздух, жидкость и катализатор), поэтому эффективность перемешивания, способ подачи воздуха и конструкция реактора имеют значительное влияние на протекание реакции.

Предварительно была исследована возможность участия подложки (мезопористый диоксид титана, мез-TiO<sub>2</sub>) в каталитическом процессе. Следует отметить, что реакции нуклеофильного замещения в ТГИХ могут идти на свету без катализатора, по-видимому, в результате автокаталитических процессов. Причем протекание таких процессов сильно зависит не только от природы, но и от мощности и длины волны облучения.

Так, реакция нитрометилирования тетрагидрохинолина **1a** (рис. 65, таблица 22) протекала селективно при облучении на длине волны 425 нм (18 Вт), через 6 часов конверсия составила 47%, побочных реакций не наблюдалось. При использовании длины волны 450 нм с повышенной мощностью (30 Вт), реакция также шла, но для достижения конверсии только 30% потребовалось 30 часов. Продемонстрировано, что в присутствии мезопористого диоксида

титана реакция заметно ускоряется вне зависимости от источника облучения (таблица 22), что свидетельствует в пользу активности подложки в этой реакции. Механизм действия диоксида титана в этой реакции не совсем понятен. Фоторедокс-процесс маловероятен, так как спектры поглощения диоксида титана и излучения синих (450 нм) или фиолетовых (425 нм) светодиодов почти не пересекаются.



**Рисунок 65.** Оценка влияния подложки в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ при разных источниках света.

**Таблица 22.** Оценка влияния подложки в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ при разных источниках света.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор	Облучение λ, нм (мощн., Вт)	Время, ч	Конв. % <sup>2</sup>	Выход <sup>2</sup>
1	мез-TiO <sub>2</sub> (60 мг)	425 (18)	6	100	78
2	Без кат.	425 (18)	6	47	47
3	мез-TiO <sub>2</sub> (60 мг)	450 (30)	30	96	80
4	Без кат.	450 (30)	30	30	30
5	мез-TiO <sub>2</sub> (60 мг)	450 (30*) <sup>3</sup>	3	92	68
6	Без кат.	450 (30*) <sup>3</sup>	3	50	30
7	мез-TiO <sub>2</sub> (60 мг)	Без света	20	<5	<5

<sup>1</sup> **Условия:** **1a** (0.25 ммоль), катализатор, нитрометан (1 мл).

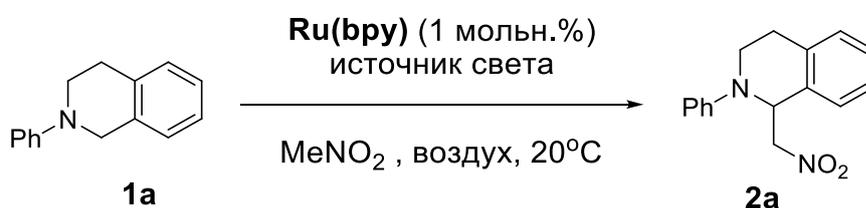
<sup>2</sup> Определено по спектрам ПМР реакционных смесей. Бифенил использован в качестве внутреннего стандарта.

<sup>3</sup> Фирменный 30-Вт источник света от HeratoChem.

Дополнительно, в ходе данных экспериментов было обнаружено, что скорость и селективность процесса, не связанного с добавленным катализатором, сильно зависит от мощности и длины волны облучения (рис. 66, таблица 23). Данный процесс усложняет сравнение катализаторов, поэтому следующей задачей стал подбор источника излучения с целью обеспечения минимального вклада некаталитического процесса. Выбор источников света проводили, сравнивая скорость и селективность реакции в присутствии **Ru(bpy)** и без катализатора под действием разных источников света.

Коммерческий 30 Вт излучатель (таблица 23, опыты 1-2) позволил очень быстро провести реакцию, но обеспечивал значительный вклад некаталитического процесса в общую скорость реакции. Снижение мощности облучения до 3 Вт (таблица 23, опыты 3-4) замедлило реакцию почти на порядок, но не привело к аналогичному улучшению соотношения скоростей каталитического и некаталитического нитрометилирования. Использование более

коротковолнового излучателя (таблица 23, опыты 5-6) также не помогло улучшить ситуацию. Применение бытового 30 Вт излучателя (таблица 23, опыты 7-8) обеспечило наилучшее соотношение скоростей каталитического и некаталитического процессов, поэтому дальнейшие эксперименты по нитрометилированию в PhotoRedOx Box проводили именно с ним. Также мы провели нитрометилирование с данным источником облучения в присутствии материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**, и скорость реакции в его присутствии практически сравнялась со скоростью работы растворимого катализатора **Ru(bpy)**. Имобилизация фотокатализатора на твёрдом носителе всегда создаёт диффузионные ограничения, что может привести к снижению каталитической активности. По-видимому, наличие вклада подложки в каталитическую активность системы позволило частично скомпенсировать этот эффект.



**Рисунок 66.** Оптимизация источника света в нитрометилировании при проведении реакции в PhotoRedOx Box.

**Таблица 23.** Оптимизация источника света в нитрометилировании при проведении реакции в PhotoRedOx Box.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор	Диод $\lambda$ , нм, (мощн., Вт)	Время (ч)	Конверсия <b>1a</b> , % <sup>2</sup>	Выход <b>2a</b> , % <sup>2</sup>
1	<b>Ru(bpy)</b>	450 (30*) <sup>3</sup>	3	97	70
2	Без кат.	450 (30*) <sup>3</sup>	3	50	30
3	<b>Ru(bpy)</b>	450 (3)	21	100	70
4	Без кат.	450 (3)	21	30	15
5	<b>Ru(bpy)</b>	425 (18)	4	97	80
6	Без кат.	425 (18)	4	47	47
7	<b>Ru(bpy)</b>	450 (30)	9	96	83
8	Без кат.	450 (30)	9	20	11
9 <sup>4</sup>	мез-TiO <sub>2</sub> (60 мг)	450 (30)	9	40	40
10	<b>Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200</b>	450 (30)	11	99	77

<sup>1</sup> Условие: **1a** (0.25 ммоль), катализатор (1 мольн.% Ru), MeNO<sub>2</sub> (1.0 мл), воздух, источник света, 20°C.

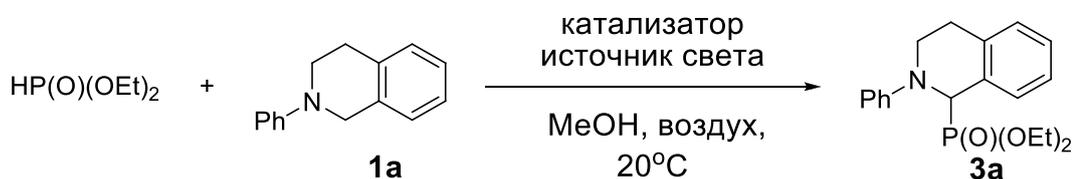
<sup>2</sup> Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

<sup>3</sup> Фирменный 30-Вт источник света от HeratoChem.

<sup>4</sup> Оценено исходя из таблицы 22, оп. 3 и известных данных [43] о кинетике реакции.

Далее аналогичное исследование было проведено для реакции фосфонирования ТГИХ. При использовании более коротковолнового облучения без катализатора полная конверсия **1a** достигается уже за 6 часов, выход составляет 80% (таблица 24, опыт 1,2). В

присутствии диоксида титана, в аналогичных условиях селективность реакции снижается при полной конверсии. При облучении синим светом с использованием бытового излучателя (450 нм, 30 Вт) фосфонирование ТГИХ (рис. 67, табл. 24) практически не протекает, конверсия составила 10% (табл. 24, оп. 4). Добавление диоксида титана в аналогичных условиях привело к увеличению конверсии до 20%, однако выход **3a** не изменился (табл. 24, оп. 5). Таким образом, диоксид титана может в данных условиях катализировать побочные реакции, но не влияет на протекание основной. Это может быть связано с образованием пероксидных интермедиатов, способных также сорбироваться на подложку. Согласно литературным данным, формирующиеся из кислорода (или добавляемый извне) пероксиды снижают выход продукта, а вывод пероксида из реакционной среды улучшает выход [132]. Без облучения реакция не протекает.



**Рисунок 67.** Оценка влияния подложки в фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ при использовании разных источников света.

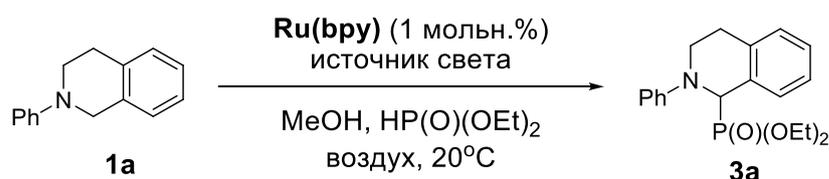
**Таблица 24.** Оценка влияния подложки в фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ при использовании разных источников света.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор	Облучение $\lambda$ , нм (мощн., Вт)	Время, ч	Конверсия <b>1a</b> , % <sup>2</sup>	Выход <b>3a</b> , % <sup>2</sup>
1	мез- $\text{TiO}_2$ (60 мг)	425 (18)	6	100	60
2	Без кат.			100	80
3	мез- $\text{TiO}_2$ (60 мг)	450 (30)	9	23	11
4	Без кат.			10	10
5	мез- $\text{TiO}_2$ (60 мг)	Без света	20	<5	<5

<sup>1</sup> Условия: **1a** (0.25 ммоль), катализатор, метанол (1 мл), диэтилфосфит (1.3 экв.).

<sup>2</sup> Определено по спектру ПМР реакционной смеси. Бифенил использован в качестве внутреннего стандарта.

Для реакции фосфонирования была проведена аналогичная оптимизация источника света с целью минимизации некаталитического процесса. В результате выбор был снова сделан в пользу бытового 30 Вт излучателя (рис. 68, таблица 25, опыты 5-6), как и в случае реакции нитрометилирования, некаталитическая реакция здесь практически не наблюдалась.



**Рисунок 68.** Оптимизация источника света в фосфонилировании при проведении реакции в PhotoRedOx Box.

**Таблица 25.** Оптимизация источника света в фосфонилировании нитрометиловании при проведении реакции в PhotoRedOx Box.

Опыт <sup>1</sup>	Катализатор	$\lambda$ нм, (мощн., Вт)	Время, ч	Конверсия 1а, % <sup>2</sup>	Выход 3а, % <sup>2</sup>
1	Ru(bpy)	450 (3)	21	100	68
2	-		21	75	44
3	Ru(bpy)	425 (18)	4.5	100	80
4	-		4.5	100	60
5	Ru(bpy)	450 (30)	9	95	81
6	-		9	10	10

<sup>1</sup> **Условия:** 1а (0.25 ммоль), катализатор (1 мольн.% Ru), MeOH (1.0 мл), диэтилфосфит (1.3 экв.), воздух, источник света, 20°C.

<sup>2</sup> Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

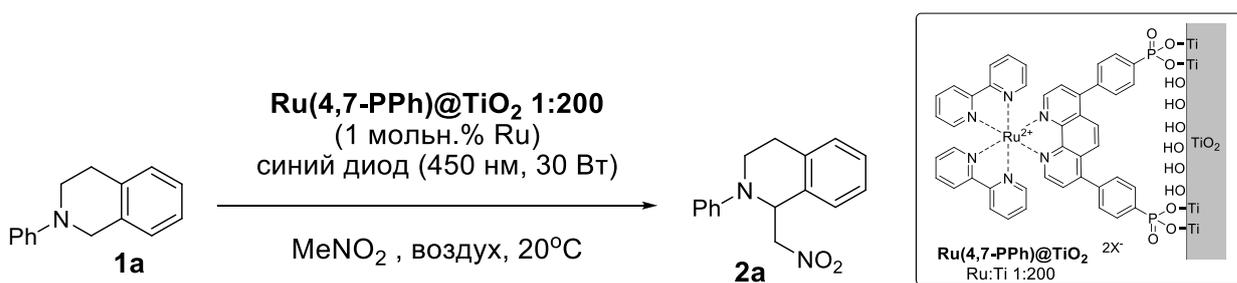
Реакция цианирования, в отличие от фосфонилирования и нитрометилования, согласно контрольному эксперименту, не идёт при облучении без катализатора.

Таким образом, в случае некоторых источников света вклад некаталитической реакции может составлять до половины скорости всего процесса. Также было исследована активность подложки в катализе реакции нитрометилования и фосфонилирования *N*-арил-ТГИХ. Показано, что мезопористый диоксид титана сам по себе не активен в реакции фосфонилирования. В реакции нитрометилования данная подложка ускоряет реакцию, и, следовательно, может вносить вклад в общую активность гибридного материала. Для реакций нитрометилования и фосфонилирования *N*-арил-ТГИХ нами использовался источник света, который позволил минимизировать вклад некаталитического процесса и оценить активность непосредственно изучаемого катализатора.

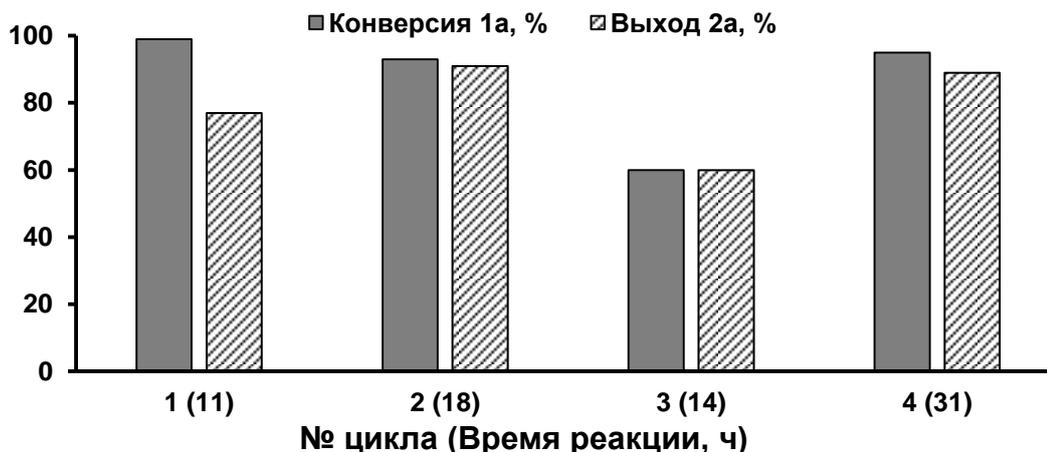
### Нитрометилование *N*-арил-терагидроизохинолинов

Далее нами были изучены влияние заместителей в ТГИХ на протекание реакции в присутствии гетерогенных фотокатализаторов, а также возможность их рециклизации. Реакцию проводили в ранее найденных условиях. После реакции катализатор отделяли центрифугированием и промывали метанолом, дихлорметаном и их смесью, высушивали на воздухе и вводили в следующий цикл. В нашем случае мы не наблюдали удержания исходных соединений, продуктов и интермедиатов реакции на гетерогенном катализаторе, что, согласно литературным данным, может быть проблемой для гетерогенных катализаторов [79].

Эксперименты по рециклизации  $\text{Ru}(4,7\text{-PPh})@\text{TiO}_2$  1:200 в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ **1a** (рис. 69 и 70) показали, что активность катализатора значительно падает уже на 2-м цикле, и для достижения требуемой конверсии время облучения было увеличено с 11 до 18 часов. Селективность реакции при этом сохраняется. На четвертом цикле для достижения хорошей конверсии время облучения пришлось увеличить до 31 часа. Материал после рециклизации практически полностью теряет люминесценцию, но при этом сохраняет соотношение рутений-титан (что было установлено методом ICP MS) и удельную площадь поверхности. Это свидетельствует о стабильности подложки и способа иммобилизации в выбранных условиях реакции.

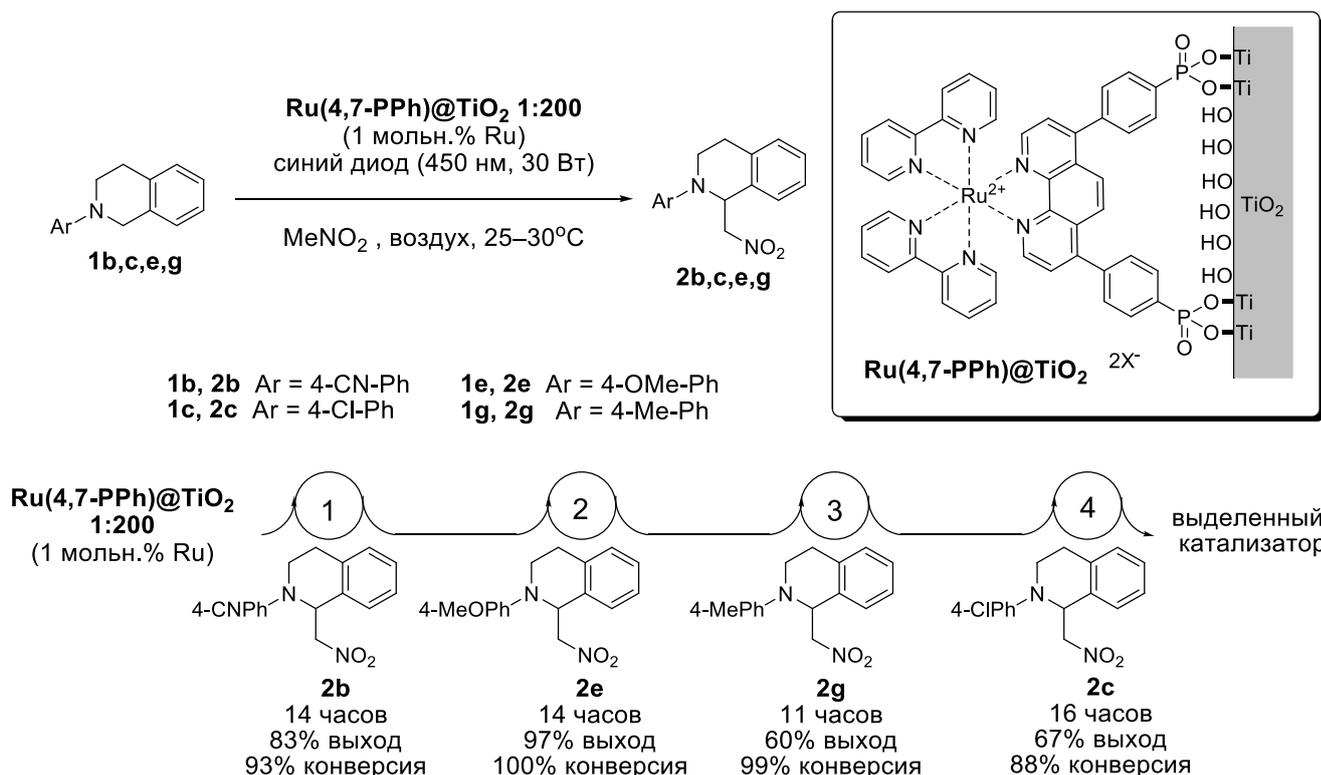


**Рисунок 69.** Рециклизация  $\text{Ru}(4,7\text{-PPh})@\text{TiO}_2$  1:200 в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ.



**Рисунок 70.** Рециклизация  $\text{Ru}(4,7\text{-PPh})@\text{TiO}_2$  1:200 в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ. Условия: **1a** (0.25 ммоль),  $\text{Ru}(4,7\text{-PPh})@\text{TiO}_2$  1:200 (Ru:Ti 1:200, 1 мольн.% Ru, 63 мг),  $\text{MeNO}_2$  (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 30 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены с помощью ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

Влияние природы заместителей на ход реакции (рис. 71) изучали параллельно с осуществлением рециклизации на другой порции материала. Материал отделяли центрифугированием и промывали метанолом, дихлорметаном и их смесью. После проведения реакции нитрометилирования ТГИХ **1b** выделенный фотокатализатор последовательно вводили в реакцию с другими субстратами (**1e**, **1g** и **1c**). В спектрах ПМР реакционных смесей сигналов, относящихся к продуктам и исходным соединениям из предыдущих циклов, обнаружено не было.

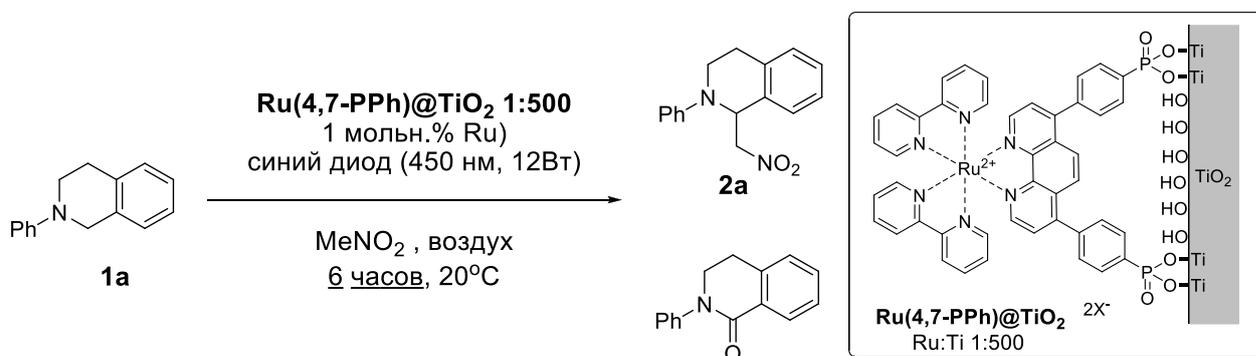


**Рисунок 71.** Разнообразие субстратов в реакции нитрометилирования для материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**. Условия: *N*-арил-ТГИХ (0.25 ммоль), **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** (Ru:Ti 1:200, 1 мольн.% Ru, 63 мг), MeNO<sub>2</sub> (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 30 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

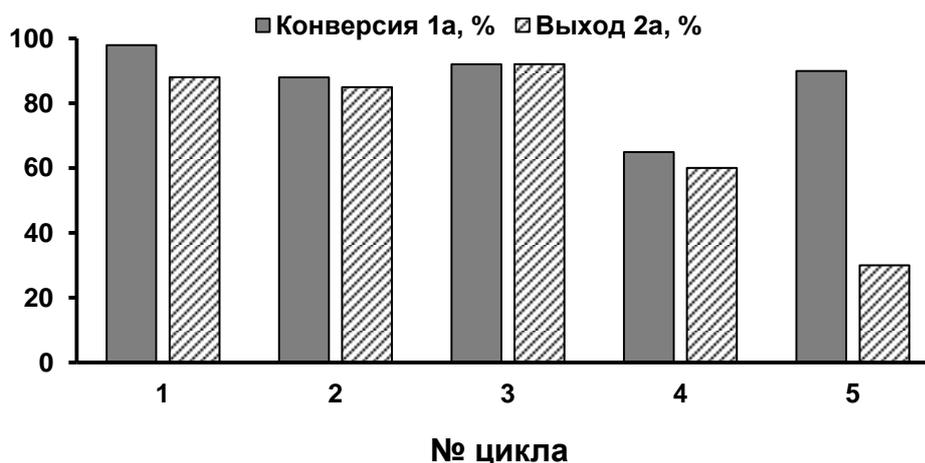
Соединения, содержащие мезомерные доноры или акцепторы, получены с хорошими выходами для обоих материалов, которые были не ниже, чем для незамещённого изохинолина. В случае субстрата **1g** реакция оказалась значительно менее селективной, выход продукта составил 60% при полной конверсии. Так как в случае гетерогенных фотокатализаторов добавление метанола для растворения фотокатализатора не было необходимым, лучшие выходы по сравнению с использованием растворимого **Ru(4,7-PHEt)** могут также быть связаны с отсутствием побочных реакций с участием метанола. Для ТГИХ **1g** и **1c** полученные выходы оказались ниже ожидаемых. Причины этого не совсем ясны, так как других продуктов в ПМР реакционных смесей не было обнаружено.

Далее, в реакции нитрометилирования был исследован материал **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** с меньшей концентрацией комплексов рутения на поверхности материала. Так как загрузка катализатора рассчитывается на комплекс рутения, использование более разбавленного материала приводит к наличию в реакционной смеси большего количества диоксида титана. Реакцию проводили при менее интенсивном облучении (12 Вт), конверсию и выход продукта сравнивали через 6 часов после облучения на каждом цикле. Одна порция материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** была изучена в части рециклизации в нитрометилировании *N*-Ph-ТГИХ **1a** (рис. 72 и 73). В течение первых трёх циклов активность материала оставалась

стабильной, но на четвёртом цикле можно наблюдать заметное падение скорости реакции. На пятом цикле в ПМР реакционной смеси наблюдались продукты многочисленных побочных процессов, некоторые из которых удалось идентифицировать. Одним из таких процессов являлось окисление *N*-бензильного положения до соответствующего лактама (выход 15%), чего не наблюдалось на предыдущих циклах. В литературе известны примеры окисления *N*-арил-ТГИХ в лактамы кислородом в присутствии золота или при генерации супероксида [133, 134]. В реакционной смеси, помимо лактама, продукта и исходного соединения, наблюдались другие сигналы, которые не удалось идентифицировать и отнести. Можно говорить о химической деградации поверхности материала, у которой может быть множество причин. Одной из причин может являться накопление пероксидов на поверхности титана, и разрушение пероксидов под действием облучения и/или фотокатализатора при облучении должно создавать активные формы кислорода, что, согласно литературным данным, может приводить к образованию лактама.



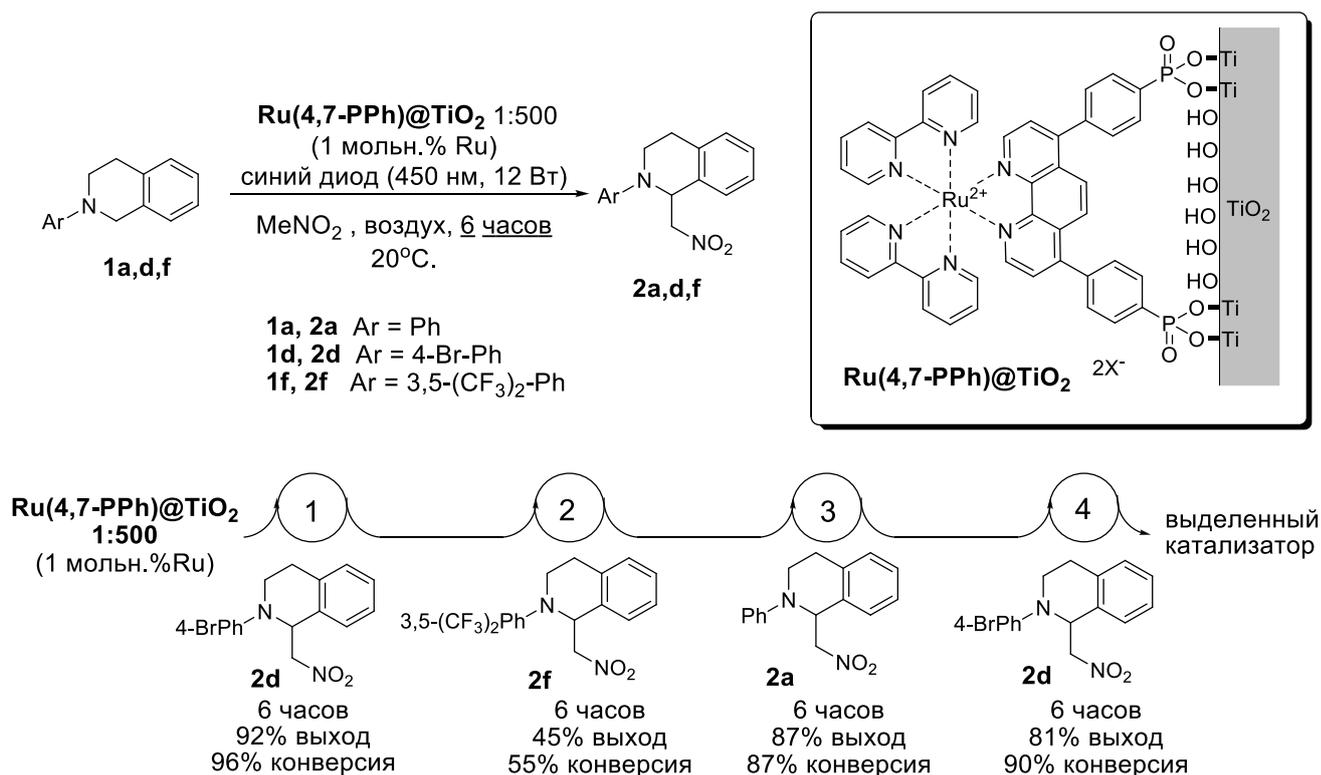
**Рисунок 72.** Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ.



**Рисунок 73.** Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** в нитрометилировании *N*-фенил-ТГИХ **1a**. Условия: **1a** (0.25 ммоль), **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** (Ru:Ti 1:500, 1 мольн.% Ru, 150 мг), MeNO<sub>2</sub> (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 12 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам <sup>1</sup>H ЯМР реакционных смесей.

Также стоит отметить, что различия между конверсией и выходом в реакциях *N*-арил-ТГИХ могут быть обусловлены раскрытием изохинолинового цикла [43]. Продукты этого процесса способны претерпевать осмоление, что сильно затрудняет их идентификацию с помощью ЯМР. Такие продукты могут накапливаться на поверхности гетерогенного катализатора, снижая доступность каталитических центров на последующих циклах, но даже с применением элементного анализа отличить продукты осмоления от замены растворителей в сольватной шубе (в результате продолжительного выдерживания в органических растворителях в ходе реакций) крайне затруднительно.

Другую порцию фотокатализатора **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** регенерировали и последовательно использовали для нитрометилирования ТГИХ с различными заместителями (рис. 74). Нами было показано, что как неиспользованный, так и регенерированный **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** успешно катализирует нитрометилирование бромзамещенного ТГИХ **1d**. Наличие акцепторных заместителей (продукт **2f**), как и ожидалось, приводит к значительному снижению скорости реакции, однако селективность остается хорошей.



**Рисунок 74.** Нитрометилирование ТГИХ в присутствии материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500**. Условия: *N*-арил-ТГИХ (0.25 ммоль), **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** (Ru:Ti 1:500, 1 мольн.% Ru, 150 мг), MeNO<sub>2</sub> (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 12 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (1,3-диметоксибензол использован в качестве внутреннего стандарта).

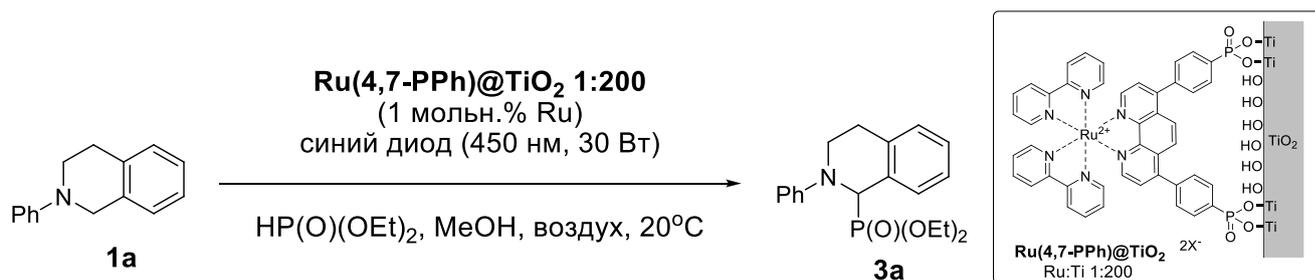
Таким образом, катализаторы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** катализируют реакцию нитрометилирования ТГИХ, причем сохраняют активность, как минимум, в 4-х циклах. Сам материал остается стабильным в ходе реакции, однако побочные процессы, по-видимому,

приводят к пассивации каталитических центров, что приводит к снижению активности и селективности катализатора. В результате по эффективности рециклизации гетерогенные фотокатализаторы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** уступают гомогенному **Ru(4,7-PHEt)**, который был рециклизован 7 раз без существенной потери селективности реакции.

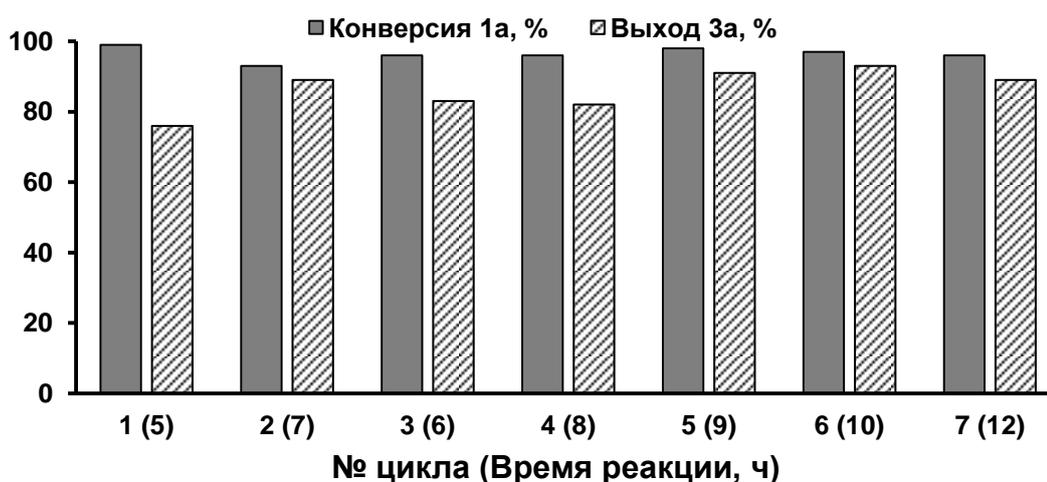
### Фосфонирование *N*-арил-терагидроизохинолинов

Следующим объектом исследования была реакция фосфонирования ТГИХ (схема 49). Реакцию также проводили в описанных выше условиях. Материал (аналогично предыдущим случаям) после реакции отделяли от реакционной смеси центрифугированием и последовательно промывали метанолом, дихлорметаном и их смесью, после чего высушивали и вводили в следующий цикл.

В реакции фосфонирования *N*-фенил-ТГИХ **1a**, на одной порции материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** было выполнено 7 успешных циклов (рис. 75 и 76). Данный результат аналогичен полученному для гомогенного катализатора **Ru(4,7-PHEt)** (рис. 55). Отметим, что активность материала на первом цикле практически двукратно превосходит активность гомогенного **Ru(bpy)** в тех же условиях.



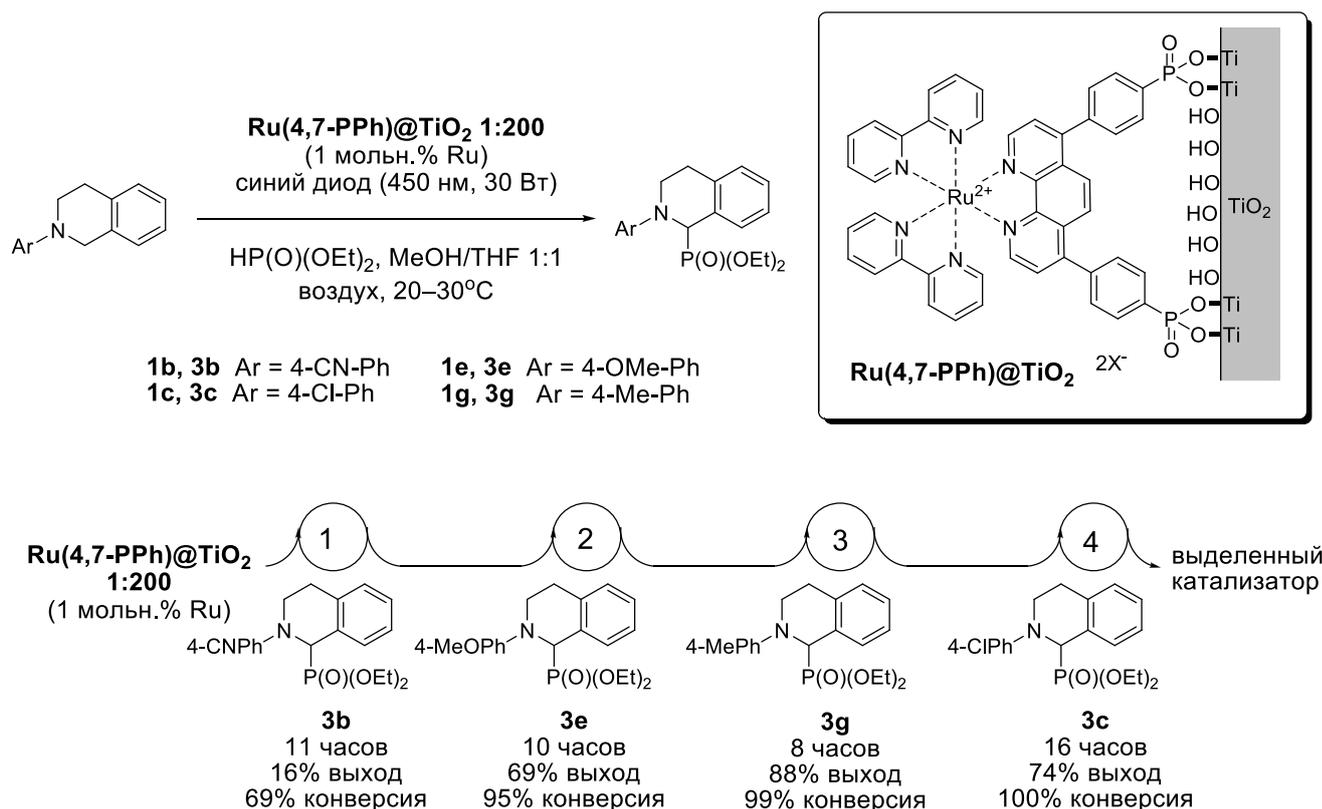
**Рисунок 75.** Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** в фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ



**Рисунок 76.** Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** в фосфонировании *N*-фенил-ТГИХ. Условия: **1a** (0.25 ммоль), **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** (Ru:Ti 1:200, 1 мольн.% Ru, 63 мг),  $\text{HP(O)(OEt)}_2$  (42 мкл, 0.325 ммоль, 1.3 экв.), MeOH (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 30 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

В ходе рециклизации селективность реакции сохраняется, наблюдается лишь небольшое, очень плавное падение активности. Аналогично нитрометилированию на том же материале, в данном случае мы также наблюдали практически полную потерю люминесценции после рециклизации. Однако, измеренные после рециклизации соотношение рутений-титан (ICP MS) и удельная площадь поверхности сохранялись, т.е. в метаноле в условиях реакции материал стабилен. Таким образом материал с практически отсутствующей люминесценцией осуществляет катализ со скоростью и эффективностью, значительно превосходящими не только некаталитический процесс, но и растворимый катализатор (таблица 21, оп. 7-8), остаётся не ясным, и требует дополнительных исследований.

Исследование материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** в фосфонилировании других субстратов проводили на одной порции материала, которую после реакции выделяли и вводили в реакцию со следующим субстратом (рис. 77). Показано, что в смеси метанол-ТГФ в условиях реакции материал также стабилен, а целевые продукты и исходные соединения полностью удаляются при промывке.



**Рисунок 77.** Фосфонилирование ТГИХ в присутствии материала **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**. Условия: ТГИХ (0.25 ммоль), **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** (Ru:Ti 1:200, 1 мольн.% Ru, 150 мг), HP(O)(OEt)<sub>2</sub> (42 мкл, 0.325 ммоль, 1.3 экв.), MeOH (1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 30 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бифенил использован в качестве внутреннего стандарта).

Фосфонилирование субстратов **1e**, **1g** и **1c**, содержащих электронодонорные и умеренно электроноакцепторные заместители, протекает с хорошими выходами. Снижение выхода и

замедление реакции при наличии акцепторного заместителя (субстрат **1b**) согласуется с результатами гомогенного катализа и литературными данными.

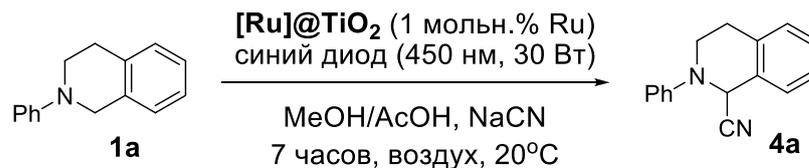
Таким образом, гетерогенный рециклизуемый фотокатализатор **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** в реакции фосфонирования ТГИХ многократно превосходит по активности стандартный фотокатализатор **Ru(bpy)** и не уступает по своей активности, селективности и эффективности рециклизации гомогенному катализатору **Ru(4,7-PHEt)**. Кроме того, гетерогенный фотокатализатор обеспечивает значительно более высокие выходы продуктов при наличии дополнительных заместителей в субстрате, чем гомогенный катализатор.

### Цианирование *N*-арилтерагидроизохинолинов

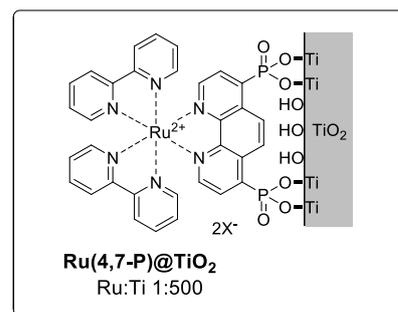
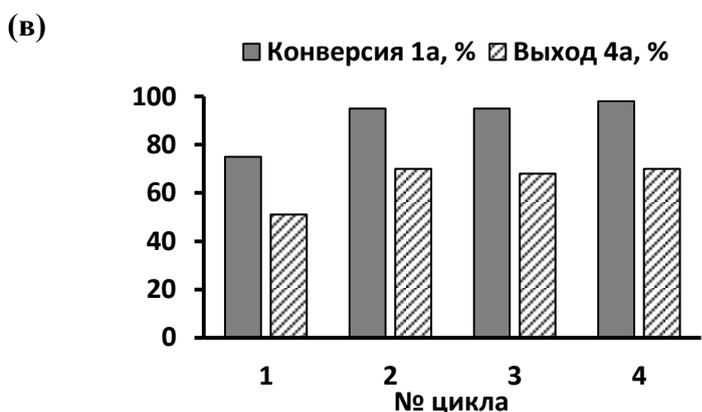
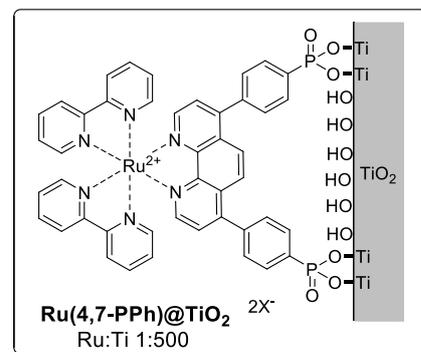
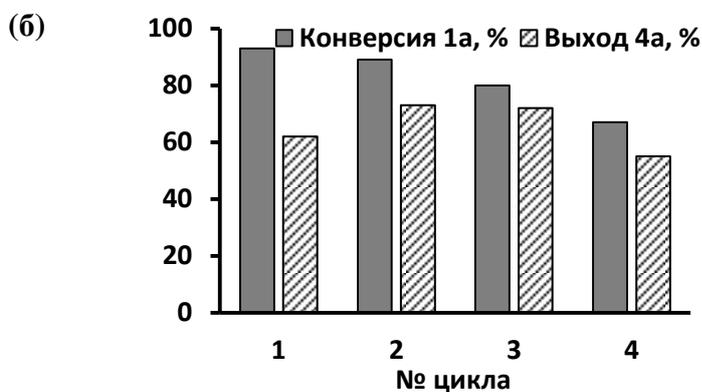
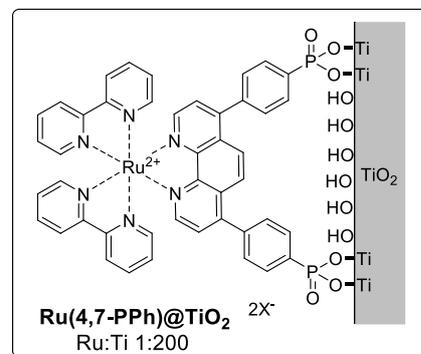
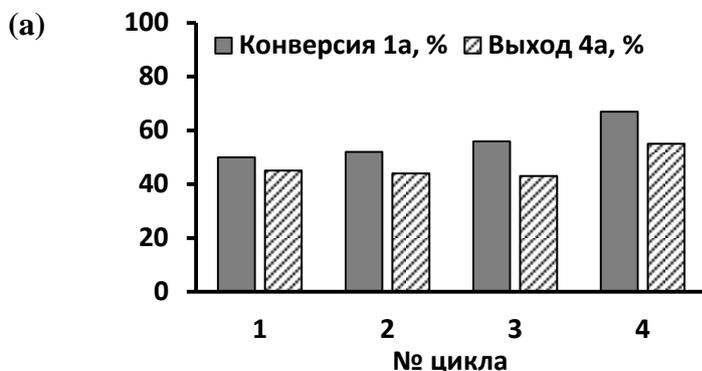
Реакция цианирования протекает в смеси уксусной кислоты и метанола, а также содержит неорганические компоненты (цианид, ацетат) (рис. 78). Такая среда является относительно агрессивной, что может привести к вымыванию катализатора и разрушению подложки.

В данной реакции рециклизация была проведена на трёх материалах: **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500** (рис. 79(a) и (б) соответственно), а также **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500** (рис. 79(в)). Выбор катализаторов обусловлен составляющими их комплексами Ru(II), которые наилучшим образом зарекомендовали себя в иммобилизации, а также продемонстрировали наивысший каталитический потенциал. Материалы отделяли центрифугированием и промывали метанолом. При попытке промывки дихлорметаном было обнаружено формирование значительных количеств устойчивых коллоидов, что свидетельствует о модификации поверхности в условиях реакции. Образующаяся суспензия может быть осаждена при значительном разбавлении метанолом (3-4 об. экв.), что позволило отделять материалы и вводить в дальнейшие реакции. Неорганические компоненты реакционных смесей эффективно удалялись с материалов при промывке, поэтому объединённые вытяжки концентрировали, разбавляли дихлорметаном и отмывали водой от неорганических продуктов реакции.

Представленные материалы имели различную каталитическую активность в одинаковых условиях. Материал **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** (рис. 79(a)) в реакции цианирования показал наименьшую активность и наибольшую селективность. По-видимому, это связано с участием подложки в побочных реакциях (в случае данного катализатора содержание диоксида титана в реакционной смеси было наименьшим). Также в данном случае в большей степени должно проявляться автогашение фотокатализатора из-за повышения концентрации хромофора на материале (что снижает время жизни возбуждённого состояния и, следовательно, эффективность катализатора).



**Рисунок 78.** Рециклизация гибридных материалов в цианировании *N*-фенил-ТГИХ.



**Рисунок 79.** Рециклизация  $Ru(4,7-PPh)@TiO_2$  1:200 (а) и 1:500 (б), а также  $Ru(4,7-P)@TiO_2$  1:500 (в) в цианировании *N*-Ph-ТГИХ. Условия: **1a** (0.25 ммоль),  $[Ru]@TiO_2$  (1 мольн.% Ru), NaCN (18 мг, 0.375 ммоль, 1.5 экв.), MeOH/AcOH (3:1, 1.0 мл), воздух, синий диод (450 нм, 30 Вт), 20°C. Выходы и конверсии определены по спектрам ПМР реакционных смесей (бипиридин использован в качестве внутреннего стандарта).

В случае материала  $Ru(4,7-PPh)@TiO_2$  1:500 (рис. 79(б)) в процессе рециклизации наблюдалось падение скорости реакции, селективность несколько улучшалась. Это

дополнительно указывает на некие продолжающиеся изменения поверхности материала в условиях реакции. Для материала **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500** (Рисунок 79(в)) в первом цикле было визуально обнаружено заметное вымывание катализатора – водная фаза после промывания даже после фильтрования имела окраску и люминесценцию, характерную для комплекса **Ru(4,7-PH)**. Следует также отметить, что это наблюдалось только после первого цикла, но не в последующих. По-видимому, вымыванию подвергся комплекс, который был иммобилизован на материале в результате нековалентных взаимодействий. Несмотря на это, материал **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500** оказался заметно активнее не только других исследованных в этой реакции материалов, но и своего прямого растворимого аналога **Ru(4,7-PHEt)**. В данном случае реакция протекала более селективно: в спектрах ПМР реакционных смесей не было обнаружено побочных продуктов, которые наблюдались при рециклизации растворимого **Ru(4,7-PHEt)**. После 4-х каталитических циклов, материалы сохраняют визуально наблюдающуюся люминесценцию.

Таким образом, материалы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500** могут быть успешно рециклизованы в реакциях нитрометилирования и фосфонилирования *N*-арил-ТГИХ. Подложка проявляет устойчивость в данных превращениях и не удерживает компоненты реакции в детектируемых количествах, а иммобилизованный на её поверхности комплекс не переходит в раствор, согласно данным ICP MS. В нитрометилировании подложка вносит вклад в общую активность гибридного материала, что приводит к снижению селективности. При этом активность гетерогенных катализаторов оказалась на уровне растворимого **Ru(4,7-PHEt)**. В реакции фосфонилирования подложка сама по себе не проявляет активности, но активность гетерогенного катализатора оказалась выше активности растворимого. В ходе рециклизации катализаторов **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500**, а также **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500** в цианировании *N*-арил-ТГИХ было обнаружено, что неорганические компоненты эффективно смываются с поверхности материалов и, в отличие от рециклизации растворимого катализатора, не накапливаются в каталитической фазе. В реакции цианирования ТГИХ гетерогенные катализаторы также оказались активнее растворимых.

### 3.11. Сравнение гомогенных и гетерогенных фотокатализаторов

Введение групп P(O)(OH)<sub>2</sub> или P(O)(OH)(OEt) в структуру Ru(II)-комплекса позволяет осуществлять его экстракцию в водную фазу даже в присутствии широкого спектра анионов, что делает возможным эффективное отделение и повторное использование такого катализатора широком спектре фотокаталитических превращений.

Реакция окислительного нитрометилирования *N*-арил-ТГИХ протекает при облучении в нитрометане, и может быть ускорена как растворимыми, так и гетерогенизованными

катализаторами. В этом превращении не было обнаружено существенной сорбции субстратов и продуктов на поверхности гетерогенного катализатора. Подложка (мезопористый диоксид титана) оказалась активной в данном превращении, так как катализировала реакцию нитрометилирования. Гетерогенизованные катализаторы **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500** могли быть рециклизованы. Более «разбавленный» материал **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:500** показал лучшую активность (на уровне растворимого **Ru(bpy)**). Также данный катализатор продемонстрировал лучшую способность к рециклизации (4 цикла без падения активности и селективности), нежели более «концентрированный» **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** (тоже 4 цикла, но с заметным падением активности уже на втором, активность ниже **Ru(bpy)**). Показано, что фотокатализатор после реакции теряет люминесценцию, однако соотношение Ru:Ti и морфология материала сохраняются. В этой реакции растворимый **Ru(4,7-PHEt)** позволил совершить 7 циклов на одной порции катализатора, что превосходит результат, полученный для гетерогенного фотокатализатора. Можно заключить, что в реакции нитрометилирования влияние иммобилизации комплекса Ru(II) имеет отрицательный характер, что, по-видимому, обусловлено участием подложки в катализе побочных реакций.

В протекающей в метаноле при облучении реакции фосфонилирования *N*-арил-ТГИХ мезопористый диоксид титана не оказывает заметного влияния на ход реакции. Гетерогенизованный **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200**, а также растворимый **Ru(4,7-PHEt)** показывают близкую активность, селективность и рециклизуемость на примере модельного субстрата (7 циклов). Подложка сама по себе не способна катализировать данное превращение. **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** после рециклизации фосфонилирования сохраняет соотношение Ru:Ti и площадь поверхности, а также теряет люминесценцию (аналогично нитрометилированию). Растворимый **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** позволяет получать более высокие выходы при фосфонилировании замещенных *N*-арил-ТГИХ, чем гомогенный фотокатализатор.

Реакция цианирования *N*-арил-ТГИХ протекает при облучении в смеси метанола и уксусной кислоты (3:1 v/v). В реакционной смеси присутствуют неорганические компоненты, которые экстрагируются в воду вместе с гомогенным фотокатализатором, но могут быть легко отделены при промывке в случае гетерогенных фотокатализаторов. Напрямую связать накопление таких примесей в случае **Ru(4,7-PHEt)** со скоростью и селективностью реакции при использовании гомогенного фотокатализатора не удалось, но только в процессе рециклизации этого катализатора было обнаружено формирование побочных продуктов, не замеченных при рециклизации гетерогенизованных катализаторов. В случае гетерогенных фотокатализаторов прямое участие подложки в данном превращении не обнаружено. Сравнение активности **Ru(4,7-PHEt)** и **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500**, а также **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** и **1:500** прямо

свидетельствует в пользу позитивного влияния иммобилизации катализатора на его активность в данной реакции. Характерной особенностью диэтилфосфонатов в гетероциклических положениях фенантролинового лиганда является значительное облегчение гидролиза после комплексообразования, что должно также порождать более лабильную связь P–O–Ti. Вымывание катализатора из материала **Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> 1:500** в условиях реакции цианирования, визуально заметное на первом цикле, обусловлено повышенной лабильностью связи P–O–Ti, что согласуется со склонностью комплекса **Ru(4,7-P)** к гидролизу. В случае **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub>** визуально заметного вымывания катализатора не наблюдалось. Более «концентрированный» катализатор **Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> 1:200** оказался наименее активным (и наиболее селективным среди всех рассмотренных), что, по-видимому, обусловлено автогашением и меньшей загрузкой неорганической подложки.

## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Материалы и оборудование

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали на приборе «Bruker Avance-400» (рабочая частота 400, 100.6 и 162.5 МГц, соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал хлороформа,  $\text{DMCO-}d_5$ ,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OD}$ , или  $\text{HDO}$  соответственно. 2D ЯМР эксперименты проводили на приборе «Agilent 400-MR».

Масс-спектры MALDI-TOF положительных ионов регистрировали на приборе «Bruker Daltonics Autoflex II» с использованием 1,8,9-тригидроксиантрацена в качестве матрицы и полиэтиленгликолей ПЭГ-200, 300, 400, 600, 1000, 1500 в качестве внутренних стандартов. ИК-спектры регистрировали на приборе Thermo Nicolet S5 с приставкой iD3. Масс-спектры высокого разрешения (ИЭР) регистрировали на приборе THERMO LTQ Orbitrap XL. Элементный анализ проводили с использованием прибора Thermo Electron Flash EA1112 CHNS analyzer.

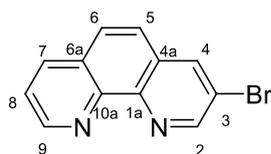
Реакции под действием микроволнового облучения проводили в реакторе Monowave 300 (Anton Paar) в виалах G10 и G30. Для проведения синтезов в закрытом сосуде (автоклаве) использовали стеклянные автоклавы с завинчивающейся тefлоновой крышкой марки Synthware. Реакции при облучении видимым светом проводили в фотореакторе, сконструированном в лаборатории ЭОС (схема приведена в соответствующем разделе), а также коммерческом фотореакторе Photoredox Box (Hepatochem).

Препаративную колоночную хроматографию выполняли с использованием силикагеля марки Merck (40/60), в отдельных случаях использовались силикагели другой марки (указаны в методике отдельно). Коммерчески доступные 3,8-дибром-1,10-фенантролин, *o*-фенилендиамин, фосфиновые лиганды, диизопропилэтиламин (DIPEA), 4-бромйодобензол, 1,4-дибромбензол, диэтилхлорфосфат, магний,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pd}(\text{DPPF})\text{Cl}_2$ , 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, гидрохлорид 1,10-фенантролина, триэтилфосфит, триэтиламин, триметилбромсилан, *n*-толилборная кислота, дизамещенные сульфиды и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин использовались без дополнительной очистки. Мезопористый диоксид титана предоставлен лабораторией LAMREM Института Молекулярной химии университета Бургундии. 1,4-диоксан и ТГФ перегоняли над щёлочью и абсолютировали перегонкой над натрием в атмосфере аргона. Тoluол абсолютировали перегонкой над натрием в атмосфере аргона. Дихлорметан кипятили над гидридом кальция в течение 8 часов и перегоняли. Ацетонитрил перегоняли над гидридом кальция. Метанол перегоняли. Диметилформамид перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

и хранили под аргоном над ситами 3Å. Диэтилфосфит перегоняли в вакууме и хранили над ситами 3Å. Тетраakis (трифенилфосфин)палладия(0) [135], *цис*-бис(2,2'-бипиридин)дихлоррутений [136] и дихлортетраakis(диметилсульфоксид)рутения(II) [137] синтезировали по описанным методикам и использовали без дополнительной очистки. 1,10-Фенантролин-4-он был получен в две стадии из 8-аминохинолина по известной методике [138]. 6-Бром-2-хлор-1,10-фенантролин, 6-бром-2-метокси-1,10-фенантролин, 6-бром-4-хлор-1,10-фенантролин и 6-бром-4-метокси-1,10-фенантролин были синтезированы Митрофановым А.Ю. и Троицким А.А. (Химический факультет МГУ) по разработанным ими методикам [139] и предоставлены ими для данной работы. Ацетат калия переплавляли и хранили в эксикаторе с оксидом фосфора(V).

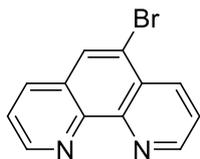
В данной главе принята новая нумерация рисунков.

## 4.2. Синтез галогензамещенных 1,10-фенантролинов



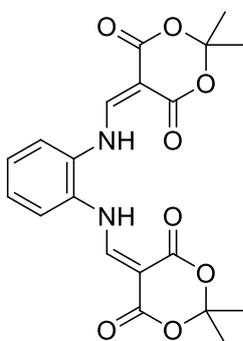
**3-Бром-1,10-фенантролин (3-Br).** [110] В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой поместили 4.9 г моногидрата гидрохлорида 1,10-фенантролина (21 ммоль) и 10 мл нитробензола. Раствор нагрели при перемешивании до 130°C и в течение одного часа к раствору медленно прикапывали раствор 1.5 мл брома в 4.5 мл нитробензола. Смесь перемешивали еще 3 часа при той же температуре. Дали смеси остыть до комнатной температуры, прилили 50 мл конц. водного аммиака, перемешивали 15 минут. Продукты реакции и нитробензол экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл), органические вытяжки объединили, сушили над сульфатом натрия и упарили в вакууме. Полученную смесь продуктов и нитробензола нанесли на силикагель и промыли сначала дихлорметаном (отделили нитробензол) и смесью CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH (10:1 v/v) для отделения фенантролин-содержащих продуктов. Смесь продуктов реакции разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, используя последовательность элюентов CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH 200:1 выделено 5 г смеси 3-бром-1,10-фенантролина и 3,8-дибром-1,10-фенантролина. Целевой продукт выделен из данной смеси путем двукратной перекристаллизации из ацетонитрила. Выход 1.72 г (32% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д. (*J*<sub>HH</sub>, Гц): 7.68 д.д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 4.3, 1H, 8-H(Phen)), 7.73 д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8, 1H, 6-H(Phen)), 7.83 д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.8, 1H, 5-H(Phen)), 8.28 д.д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.5, 1H, 7-H(Phen)), 8.41 д. (<sup>4</sup>*J* = 2.3, 1H, 4-H(Phen)), 9.19–9.22 м. (2H, 2-H(Phen), 9-H(Phen)).



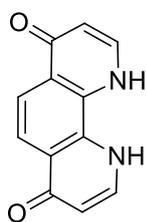
**5-Бром-1,10-фенантролин (5-Br).** [111] В стеклянный автоклав с завинчивающейся тефлоновой крышкой, снабженный магнитной мешалкой, поместили 4.95 г (25 ммоль) моногидрата 1,10-фенантролина. Смесь охладил в ледяной бане и добавили к ней 25 мл 15%-го олеума и 0.7 мл брома. Смесь перемешивали в закрытом сосуде при температуре 130 °С (масляная баня) в течение 5 часов, дали остыть и медленно вылили в смесь 200 мл конц. водного аммиака со льдом. Выпавший осадок отделили на стеклянном фильтре и перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 3.08 г (48% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J_{\text{HH}}$ , Гц): 7.70 д.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ ,  $^3J = 4.5$ , 1H, 8-H(Phen)), 7.77 д.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ,  $^3J = 4.3$ , 1H, 3-H(Phen)), 8.15 с. (1H, 6-H(Phen)), 8.23 д. ( $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , 1H, 7-H(Phen)), 8.67 д. ( $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ , 1H, 4-H(Phen)), 9.22-9.30 м. (2H, 2-H(Phen), 9-H(Phen)).



**5,5'-[1,2-Фениленбис(иминометилиден)]бис(2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион).** [112] В трехгорлую колбу 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили кислоту Мельдрума (24.24 г, 2.33 экв., 168 ммоль) и триметилортоформиат (250 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником 2 часа. Смеси дали остыть до 70°С и добавили *o*-фенилендиамин (7.78 г, 72 ммоль), после чего смесь кипятили дополнительно 1 час. Смеси дали остыть, выделившийся обильный белый осадок отделили на стеклянном фильтре, промыли метанолом и высушили на фильтре. Выход 20 г (67% от теоретического), белый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 11.34 д. ( $^3J=13.4$ , 2H, NH), 8.52 д. ( $^3J=13.4$ , 2H, Ar-NH-CH), 7.42 с. (4H, Ar), 1.74 с. (12H,  $\text{CH}_3$ ).

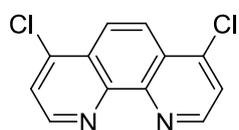


**1,10-Фенантролин-4,7-дион.** [112] В трехгорлую колбу 500 мл, снабженную термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 270 мл дифенилового эфира и нагрели до кипения. В кипящий дифениловый эфир при перемешивании в течение 5 минут небольшими порциями добавили 20 г (48 ммоль) 5,5'-[1,2-фениленбис(иминометилиден)]бис(2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион)-а. Полученную смесь кипятили 30 минут, дали остыть до 60°С и добавили 250 мл петролейного эфира. Выпавший коричневый осадок отделили на стеклянном фильтре, промыли эфиром (3×30 мл), высушили на фильтре в токе воздуха, перенесли в колбу и высушили в вакууме. Выход 9.42 г (94% от теоретического), коричневый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.97 д. ( $^3J=5.6$ , 2H, 2-H 9-H), 7.57 с. (2H, 5-H 6-H), 6.25 д. ( $^3J=5.6$ , 2H, 3-H 8-H).

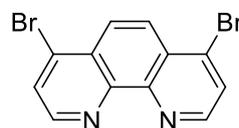
**Общая методика (А) синтеза 4- и 4,7-галогензамещённых 1,10-фенантролинов.**

В колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместили 1,10-фенантролин-4,7-дион или 1,10-фенантролин-4-он и соответствующий оксигалогенид фосфора:  $\text{POCl}_3$  (в случае получения хлорпроизводных) или смесь  $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$  и  $\text{PBr}_3$  (в случае получения бромпроизводных). Смесь кипятили в течение 30 минут (в случае синтеза хлорпроизводных) или 2 часа (в случае синтеза бром-производных). Реакционной смеси давали остыть и вылили её в ледяную баню, после чего доводили до pH 7 насыщенным водным раствором аммиака, контролируя, чтобы температура не превышала  $30^\circ\text{C}$ . Из полученной смеси продукт экстрагировали дихлорметаном, органические вытяжки объединяли и сушили сульфатом натрия в течение часа, после чего осушитель отделяли и упаривали фильтрат, получая чистый продукт.



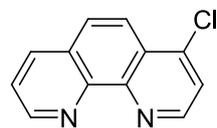
**4,7-Дихлор-1,10-фенантролин (4,7-Cl)** [112] синтезировали по методике А из 3 г (14.1 ммоль) 1,10-фенантролин-4,7-диона и  $\text{POCl}_3$  (64 мл). Выход 3.38 г (96% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.11  $\delta$ . (2H,  $^3J=4.8$ , 2-H(Phen), 9-H(Phen)), 8.34  $\delta$ . (2H, 5-H(Phen), 6-H(Phen)), 7.78  $\delta$ . ( $^3J=4.8$ , 2H, 3-H(Phen) 8-H(Phen)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 150.2 (2C), 146.8 (2C), 142.8 (2C), 126.7 (2C), 123.8 (2C), 123.1 (2C).



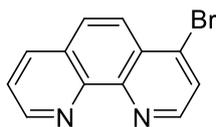
**4,7-Дибром-1,10-фенантролин (4,7-Br)** [112] синтезировали по методике А из 2 г 1,10-фенантролин-4,7-диона (9.4 ммоль),  $\text{POBr}_3$  (15.3 г) и  $\text{PBr}_3$  (6 мл). Выход 1.48 г (46% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.97  $\delta$ . ( $^3J=4.8$ , 2H, 2-H(Phen), 9-H(Phen)), 8.29  $\delta$ . (2H, 5-H(Phen), 6-H(Phen)), 7.95  $\delta$ . ( $^3J=4.8$ , 2H, 3-H(Phen), 8-H(Phen)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 150.2 (2C), 146.7 (2C), 134.4 (2C), 128.4 (2C), 127.7 (2C), 126.2 (2C).



**4-Хлор-1,10-фенантролин (4-Cl)** [140] синтезировали по методу А из 1,10-фенантролин-4-она (1 г) и  $\text{POCl}_3$  (21 мл). Выход 1.07 г (97% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.19  $\delta$ . (1H,  $^3J=4.3$ , 9-H(Phen)), 9.03  $\delta$ . (1H,  $^3J=4.7$ , 2-H/Phen), 8.24  $\delta$ . (1H,  $^3J=7.6$ , 7-H(Phen)), 8.19  $\delta$ . (1H,  $^3J=9.0$ , 5-H(Phen)), 7.84  $\delta$ . (1H,  $^3J=9.0$ , 6-H(Phen)), 7.69  $\delta$ . (1H,  $^3J=4.7$ , 3-H(Phen)), 7.65  $\delta$ . $\delta$ . (2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ,  $^3J = 4.3$ , 8-H(Phen)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 150.6 (1C), 149.7 (1C), 147.0 (1C), 145.5 (1C), 142.6 (1C), 136.2 (1C), 128.6 (1C), 127.5 (1C), 126.7 (1C), 123.5 (1C), 123.3 (1C), 122.1 (1C).



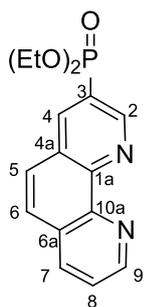
**4-Бром-1,10-фенантролин (4-Br)** [140] синтезировали по методу А из 1,10-фенантролин-4-она (1.58 г),  $\text{POBr}_3$  (7 г) и  $\text{PBr}_3$  (4 мл). Выход 1.74 г (82% от теоретического), бежевый порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.17  $\delta\delta$ . ( $^3J=4.8$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 9-H(Phen)), 8.90  $\delta$ . ( $^3J=4.8$ , 1H, 2-H(Phen)), 8.22  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 7-H(Phen)), 8.14  $\delta$ . ( $^3J=9.1$ , 1H, 6-H), 7.87  $\delta$ . ( $^3J=4.8$ , 1H, 3-H), 7.82  $\delta$ . ( $^3J=9.1$ , 1H, 5-H(Phen)), 7.62  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^3J=4.3$ , 1H, 8-H(Phen)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 150.5 (1C), 149.6 (1C), 146.8 (1C), 145.3 (1C), 136.1 (1C), 133.9 (1C), 128.4 (1C), 128.0 (1C), 127.6 (1C), 127.0 (1C), 124.7 (1C), 123.5 (1C).

### 4.3. Синтез фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов

#### Общая методика Pd-катализируемого фосфонирования галоген-фенантролинов (Б).

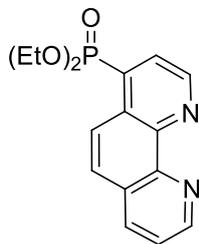
[113] В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, вносили галогензамещенный 1,10-фенантролин,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5–10 мольн.%), DPPF (10–20 мольн.%), далее колбу заполняли аргоном. В токе аргона добавляли растворитель ( $\text{C}_{\text{Phen}} = 0.25 \text{ M}$ ), диэтилфосфит (1.2 экв на C-Hal), триэтиламин (1.2 экв на 1 C-Hal). Смесь кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона указанное время. После окончания реакции реакцию смесь охлаждали, разбавляли дихлорметаном, отделяли нерастворимый осадок на бумажном фильтре. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле MACHERY-NAGEL Silica 60, используя последовательность элюентов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  100:1 –33:1.



**Диэтил (1,10-фенантролин-3-ил)фосфонат (3-P)** [113] получали по методике Б из соединения **3-Br** (181 мг, 0.7 ммоль) и диэтилфосфита (108 мкл, 0.84 ммоль) в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5 мольн.%, 8 мг, 0.035 ммоль), DPPF (10 мольн.%, 39 мг, 0.07 ммоль) и триэтиламина (116 мкл, 0.84 ммоль) в толуоле (2.8 мл). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:1 (v/v). Выход 179 мг (81% от теоретического), желтое маслообразное вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.37  $\delta\delta$ . ( $^3J_{\text{HP}}=4.8$ ,  $^4J=2.0$ , 1H, 2-H), 9.16  $\delta\delta$ . ( $^3J=4.3$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 9-H), 8.71  $\delta\delta$ . ( $^3J_{\text{HP}}=14.6$ ,  $^4J=2.0$ , 1H, 4-H), 8.26  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.0$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 7-H), 7.83  $\delta$ . ( $^3J=8.9$ , 1H, 5-H), 7.81  $\delta$ . ( $^3J=8.9$ , 1H, 6-H), 7.66  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^3J=4.3$ , 1H, 8-H), 4.23-4.06  $m$ . (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28  $m$ . ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.):  $\delta = 16.6 \delta$ . ( $J_{\text{CP}} = 6.1$ , 2 C,  $\text{CH}_3$ ), 63.9  $\delta$ . ( $J_{\text{CP}} = 5.5$ , 2 C,  $\text{CH}_2$ ), 124.1 (C-8), 124.2  $\delta$ . ( $J_{\text{CP}} = 188.2$ , C-3), 126.6 (C-5), 127.6  $\delta$ . ( $J_{\text{CP}} = 13.0$ , C-4a), 127.9 (C-6), 129.9 (C-6a), 136.3 (C-7), 141.4  $\delta$ . ( $J_{\text{CP}} = 8.9$ , 1C, C-4), 145.94 (C-

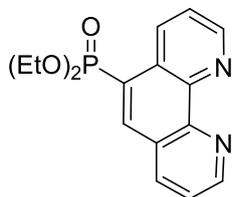
10a), 148.1 (C-1a), 150.98 (C-9), 151.21  $\delta$ . ( $^2J_{CP} = 12.1$ , C-2). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 15.5 (1P).



Диэтил (1,10-фенантролин-4-ил)фосфонат (4-P) [113] получали по методике Б из соединения 4-Cl (161 мг, 0.75 ммоль) и диэтилфосфита (117 мкл, 0.9 ммоль) в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (10 мольн.%, 17 мг, 0.075 ммоль), DPPF (83 мг, 20 мольн.%, 0.15 ммоль) и триэтиламина (125 мкл, 0.9 ммоль) в диоксане (3 мл), темно-красное маслообразное вещество. Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:1 (v/v).

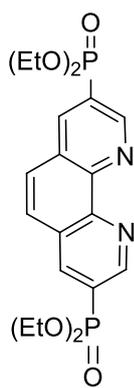
Выход 116 мг (49% от теоретического), темно-красное маслообразное вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.24  $\delta\delta$ . ( $^4J_{\text{HP}}=4.6$ ,  $^3J=4.6$ , 1H, 2-H), 9.21  $\delta$ . ( $^3J=4.3$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 9-H), 8.47  $\delta$ . ( $^3J=9.1$ , 1H, 5-H), 8.36  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 7-H), 8.15  $\delta\delta$ . ( $^3J_{\text{HP}}=15.4$ ,  $^3J=4.6$ , 1H, 3-H), 7.92  $\delta$ . ( $^3J=9.2$ , 1H, 6-H), 7.74  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^3J=4.5$ , 1H, 8-H), 4.26-4.08 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 м. ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 16.5  $\delta$ . ( $J_{CP} = 6.1$ , 2 C,  $\text{CH}_3$ ), 63.1  $\delta$ . ( $J_{CP} = 5.5$ , 2 C,  $\text{CH}_2$ ), 123.7 (C-8), 124.9  $\delta$ . ( $J_{CP} = 4.5$ , C-5), 127.8  $\delta$ . ( $J_{CP} = 7.1$ , C-3), 127.9  $\delta$ . ( $J_{CP} = 9.1$ , C-4a), 128.0 (C-6), 128.5 (C-6a), 134.72  $\delta$ . ( $J_{CP} = 180.4$ , C-4), 136.07 (C-7), 146.24 (C-10a), 146.82  $\delta$ . ( $J_{CP} = 11.0$ , C-1a), 149.57  $\delta$ . ( $J_{CP} = 13.3$ , C-2), 150.82 (C-9). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 14.5 (1P).



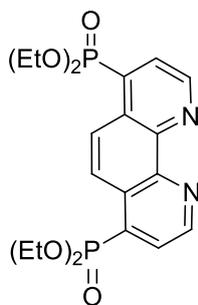
Диэтил (1,10-фенантролин-5-ил)фосфонат (5-P) [113] получали по методике Б из соединения 5-Br (181 мг, 0.7 ммоль) и диэтилфосфита (108 мкл, 0.84 ммоль) в присутствии триэтиламина (116 мкл, 0.84 ммоль),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5 мольн.%, 8 мг, 0.035 ммоль), DPPF (10 мольн.%, 39 мг, 0.07 ммоль) в толуоле (2.8 мл). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:1 (v/v). Выход 180 мг (81% от теоретического), желтое маслообразное вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.27  $\delta\delta$ . ( $^3J_{\text{HP}}=4.4$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 2-H), 9.21  $\delta\delta$ . ( $^3J=4.4$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 9-H), 8.88  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.4$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 4-H), 8.76  $\delta$ . ( $^3J_{\text{HP}}=17.5$ , 1H, 6-H), 8.33  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^4J=1.7$ , 1H, 7-H) 7.69  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.1$ ,  $^3J=1.7$ , 1H, 3-H), 7.68  $\delta\delta$ . ( $^3J=8.4$ ,  $^3J=1.7$ , 1H, 8-H), 4.29-4.06 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 м. ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 16.5  $\delta$ . ( $J_{CP} = 6.3$ , 2C,  $\text{CH}_3$ ), 62.8  $\delta$ . ( $J_{CP} = 5.3$ , 2C,  $\text{CH}_2$ ), 123.5 (C-8), 123.83 (C-3), 126.7  $\delta$ . ( $J_{CP} = 122.6$ , C-5), 126.9  $\delta$ . ( $J_{CP} = 18.4$ , C-4a), 127.4 (C-6a), 135.4  $\delta$ . ( $J_{CP} = 3.3$ , C-4), 136.9  $\delta$ . ( $J_{CP} = 8.8$ , C-6), 137.3 (C-7), 146.4  $\delta$ . ( $J_{CP} = 12.0$ , C-1a), 148.0  $\delta$ . ( $J_{CP} = 2.7$ , C-10a), 150.7 (C-9), 152.7 (C-2). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 16.6 (1P).



**Тетраэтил 1,10-фенантролин-3,8-диилбис(фосфонат) (3,8-Р)** [113] получали по методике **Б** из соединения **3,8-Вг** (338 мг, 1 ммоль) и диэтилфосфита (309 мкл, 2.4 ммоль) в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (10 мольн.%, 22 мг, 0.1 ммоль), DPPF (111 мг, 20 мольн.%, 0.2 ммоль) и триэтиламина (334 мкл, 2.4 ммоль) в толуоле (4 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1 (v/v). Выход 316 мг (70% от теоретического), темно-красное маслообразное вещество.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 9.50 *dd*. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=5.0, <sup>4</sup>J=1.7, 2H, 2-H 9-H), 8.36 *dd*. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=14.5, <sup>3</sup>J=1.7, 2H, 4-H 7-H), 7.74 *c*. (2H, 5-H 6-H), 4.31-4.14 *m*. (8H, CH<sub>2</sub>), 1.36 *m*. (<sup>3</sup>J=7.0, 12H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д.): 16.5 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 6.3, 4 C, CH<sub>3</sub>), 62.9 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 5.5, 4 C, CH<sub>2</sub>), 125.1 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 188.3, 2C, C- 3,8), 127.6 (2C, C-5,6), 128.4 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 13.0, 2C, C-4a,6a), 141.3 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 8.9, 2C, C-4,7), 147.4 (2C, C-1a,10a), 151.4 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 12.1, 2C, C-2,9). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.): 14.5 (2P).

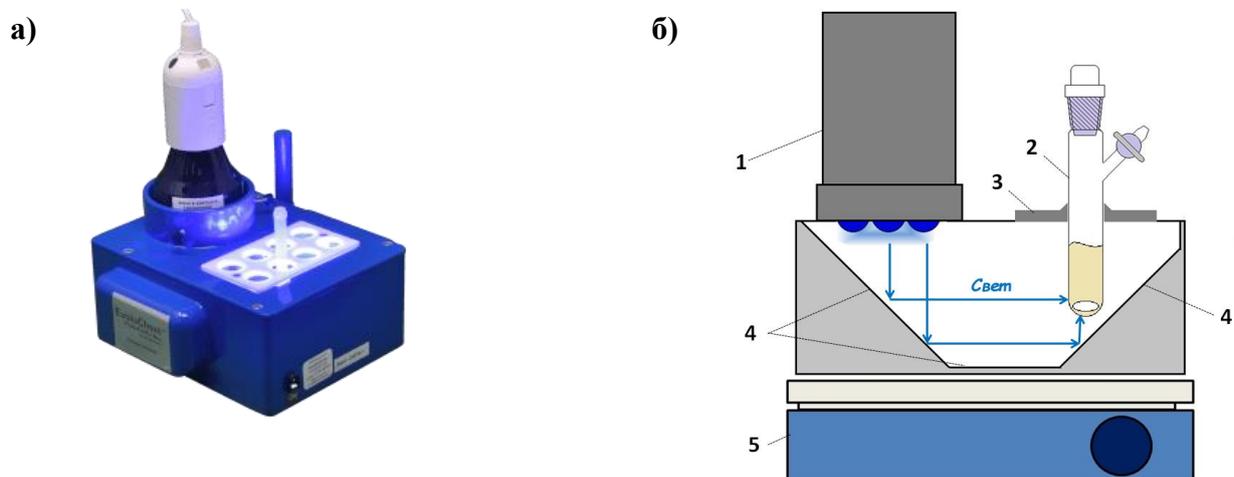


**Тетраэтил 1,10-фенантролин-4,7-диилбис(фосфонат) (4,7-Р)** [113] получали по методике **Б** из соединения **4,7-СI** (500 мг, 2 ммоль) и диэтилфосфита (234 мкл, 1.8 ммоль) в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (10 мольн.%, 17 мг, 0.075 ммоль), DPPF (83 мг, 20 мольн.%, 0.15 ммоль), и триэтиламина (250 мкл, 1.8 ммоль) в диоксане (3 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:1 (v/v). Выход 215 мг (44% от теоретического), темно-красное, маслообразное, медленно кристаллизующееся вещество.

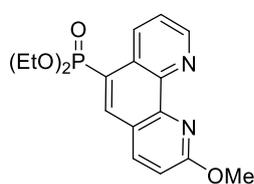
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 9.42 *dd*. (<sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=4.6, <sup>3</sup>J=4.5, 2H, 2-H 9-H), 8.69 *c*. (2H, 5-H 6-H), 8.29 *dd*. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=15.2, <sup>3</sup>J=4.5, 2H, 4-H 7-H), 4.35-4.17 *m*. (8H, CH<sub>2</sub>), 1.35 *m*. (<sup>3</sup>J=7.0, 12H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д.): 16.56 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 6.3, 4 C, CH<sub>3</sub>), 63.3 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 5.8, 4 C, OCH<sub>2</sub>), 126.5 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 4.4, 2 C, C-5,6), 127.9 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 9.1, 2 C, C-4a,6a), 128.4 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 7.3, 2 C, C-3,8), 135.4 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 181.0, 2 C, C-4,7), 146.1 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 10.4, 2C, C-1a,10a), 149.9 *δ*. (J<sub>CP</sub> = 13.5, 2 C, C-2,9). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.): 14.2 (2P)

**Общая методика фоторедокс-катализируемого фосфонирования бромзамещенных 1,10-фенантролинов (В).** В сосуд Шлёнка объемом 10 мл, снабженный магнитной мешалкой, вносили бромзамещенный 1,10-фенантролин (0.375 ммоль) и фотокатализатор (15 мольн. %). Сосуд заполняли аргоном (откачка/заполнение аргоном, 3 цикла). Далее в токе аргона вносили ДМСО (2 мл), после чего раствор дегазировали (откачка/заполнение аргоном, 3 цикла). Затем в токе аргона добавляли триэтилфосфит (195 мкл, 1.125 ммоль, 3 экв) и DIPEA (147 мкл, 0.825 ммоль, 2.2 экв.), после добавления каждого реагента систему дегазировали (откачка/заполнение аргоном, 1 цикл). При необходимости в

сосуд дополнительно в токе аргона вносили 3 мл дегазированного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь облучали в фотореакторе А (рис. 1, 450 нм, 30 Вт) в течение указанного времени. Полноту реакции контролировали путем отбора малых аликвот реакционной смеси (30 мкл) и анализа их методом ЯМР  $^1\text{H}$ . Выход определяли с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  с использованием внутреннего стандарта. Для выделения чистого продукта реакционную смесь разбавляли водой (20 мл), продукты экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 10 мл). Объединенные органические вытяжки промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (10 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле, используя последовательность элюентов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  100:1 – 100:3 (v/v). В ходе хроматографической очистки наблюдался частичный гидролиз продуктов, что приводило к снижению препаративного выхода.



**Рисунок 1. Фотореактор А. EvoluChem PhotoRedOx Box.** а) фотореактор в сборе (без магнитной мешалки); б) схематическое представление фотореактора: **1** – источник облучения (возможны источники различной мощности); **2** – реакционный сосуд; **3** – пластиковый держатель; **4** – зеркальные отражатели; **5** – магнитная мешалка (ИКА® С-Mag HS 7).

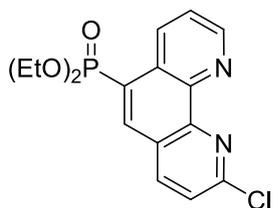


**Диэтил (2-метокси-1,10-фенантролин-6-ил)фосфонат (2-ОМе-6-Р) [113]**

получен по методике **В** из соединения **2-ОМе-6-Br** (130 мг, 0.375 ммоль), триэтилфосфита (195 мкл, 1.125 ммоль, 3 экв) и DIPEA (147 мкл, 0.825 ммоль, 2.2 экв) в присутствии эозина **Ж** (15 мольн. %, 40 мг) в  $\text{DMF} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:3 v/v, 5 мл). Выход в реакционной смеси 34%. Препаративный выход 19 мг (15% от теоретического), желтое маслообразное вещество.

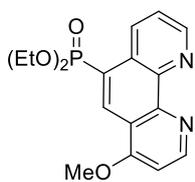
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.26 *dd*. ( $^3J = 4.3$ ,  $^4J = 1.6$ , 1H, 9-H), 8.94 *dd*. ( $^3J = 8.5$ ,  $^4J = 1.6$ , 1H, 7-H), 8.60 *d*. ( $^3J_{\text{H,P}} = 17.0$ , 1H, 5-H), 8.20 *d*. ( $^3J = 8.7$ , 1H, 4-H), 7.71 *dd*. ( $^3J = 8.5$ ,  $^3J = 4.2$ , 1H, 8-H), 7.19 *d*. ( $^3J = 8.7$ , 1H, 3-H), 4.36 *s*. (3H, OMe), 4.30–4.07 *m*. (4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.31 *m*. ( $^3J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д. ( $J_{\text{CP}}$ , Гц)): 165.0 (1C), 149.7 (1C), 146.2 (1C), 139.8 (1C), 136.7 *d*. (1C,  $J_{\text{C,P}} = 9.2$ ), 136.1 (1C), 123.1 (1C), 122.9 (1C), 122.9 (1C), 120.6 *d*. ( $^1J_{\text{CP}} =$

186.1), 115.0 (1C), 62.5 (2C,  $^3J_{CP} = 5.2$ , OCH<sub>2</sub>), 55.5 (1C, OMe), 16.4 (2C,  $^3J_{CP} = 6.5$ , CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_P$ , м.д.): 17.5 с. (1P). ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 607, 627, 662, 669, 754, 805, 825, 980 (P-O), 1018(P-O-C), 1048 (C-O-C), 1087 (C-O-C), 1145 (C-O-C), 1163, 1200, 1235, 1249 (P-O-C), 1274 (P=O), 1357 (C-N), 1393, 1425, 1469, 1488, 1504, 1560 (C=N), 1592 (C=N), 1610 (C=N), 2930, 2980. ESI-TOF:  $m/z$  найдено: 347.1159. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sup>+</sup> (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 347.1155.



**Диэтил (2-хлор-1,10-фенантролин-6-ил)фосфонат (2-Cl-6-P)** получен по методике **В** из соединения **2-Cl-6-Br** (131 мг, 0.375 ммоль), триэтилфосфита (195 мкл, 1.125 ммоль, 3 экв.) и DIPEA (147 мкл, 0.825 ммоль, 2.2 экв) в присутствии эозина Ж (15 мольн. %, 40 мг) в ДМСО-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3 v/v, 5 мл). Выход в реакционной смеси 41%. Препаративный выход 26 мг (20% от теоретического), желтое маслообразное вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.25  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 4.3$ ,  $^4J = 1.6$ , 7-H), 8.88  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 1.6$ , 9-H), 8.62  $\delta$ . (1H,  $^3J_{HP} = 17.3$ , 5-H), 8.28  $\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ , 4-H), 7.69  $\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ , 3-H), 7.71  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ ,  $^3J = 4.3$ , 8-H), 4.31–4.10 м. (4H, OCH<sub>2</sub>), 1.33 м. (6H,  $^3J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_C$ , м.д. ( $J_{CP}$ , Гц)): 153.9 (1C), 151.0 (1C), 145.0  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 11.6$ ), 139.7 (1C), 135.7  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 9.2$ ), 135.3  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 2.4$ ), 127.8  $\delta$ . (1C), 125.3  $\delta$ . (1C,  $^3J_{CP} = 18.8$ ), 125.2  $\delta$ . (1C,  $^1J_{CP} = 183.9$ ), 125.1 (1C), 123.7 (1C), 62.7 (2C,  $^3J_{CP} = 5.0$ , OCH<sub>2</sub>), 16.3 (2C,  $^3J_{CP} = 5.0$ , CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_P$ , м.д.): 16.3 с. (1P). ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>): 621, 635, 666, 699, 732, 743, 886, 965, 1014, 1042, 1092, 1137, 1162, 1197, 1231, 1245 (P=O), 1296, 1375, 1389, 1436, 1475, 1497, 1557, 1581, 1603, 1662, 1717, 2867, 2908, 2930, 3044. MALDI-TOF:  $m/z$  найдено: 351.0638. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sup>+</sup> (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 351.0660.



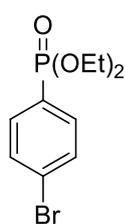
**Диэтил (4-метокси-1,10-фенантролин-6-ил)фосфонат (4-OMe-6-P)** [113] получен по методике **В** из соединения **4-OMe-6-Br** (130 мг, 0.375 ммоль), триэтилфосфита (195 мкл, 1.125 ммоль, 3 экв.) и DIPEA (147 мкл, 0.825 ммоль, 2.2 экв) в присутствии эозина Ж (15 мольн. %, 40 мг) в ДМСО-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3 v/v, 5 мл). Выход в реакционной смеси 40%. Препаративный выход 28 мг (21% от теоретического), желтое маслообразное вещество.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.22  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 4.2$ ,  $^4J = 1.5$ , 7-H), 9.12  $\delta$ . ( $^3J = 5.3$ , 1H, 2-H), 9.06  $\delta$ . (1H,  $^3J_{HP} = 17.5$ , 5-H), 8.91  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 1.5$ , 9-H), 7.70  $\delta\delta$ . (1H,  $^3J = 8.4$ ,  $^3J = 4.2$ , 8-H), 7.08  $\delta$ . (1H,  $^3J = 5.3$ , 3-H), 4.31–4.08 м. (4H, OCH<sub>2</sub>), 4.13 с. (3H, OMe), 1.33 м. (6H,  $^3J = 7.0$ , OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_P$ , м.д.): 163.1 (1C), 153.7 (1C), 150.5 (1C), 145.9  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 12.0$ ), 135.2  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 2.8$ ), 130.7  $\delta$ . (1C,  $J_{CP} = 10.4$ ), 127.5 (1C,  $J_{CP} = 10.7$ ), 123.6 (1C), 123.3 (1C), 120.9  $\delta$ . ( $^1J_{CP} = 168.1$ ), 119.0  $\delta$ . ( $J_{CP} = 19.4$ ), 103.7 (1C), 62.6 (2C,  $^3J_{CP} = 4.8$ ,

$\text{OCH}_2$ ), 56.1 (1C, OMe), 16.3 (2C,  $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ ,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.):  $\delta$  17.5 с. (1P). ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 621, 632, 698, 733, 754, 773, 803, 834, 854, 892, 962, 1012, 1044, 1086, 1108, 1157, 1198, 1213, 1248 (P=O), 1270, 1286, 1303, 1348, 1370, 1399, 1413, 1437, 1455, 1487, 1509, 1564, 1586, 1727, 2588, 2927, 2979. MALDI-TOF:  $m/z$  найдено: 347.1192.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}^+$  (M+H) $^+$ . Вычислено, 347.1155.

#### 4.4. Синтез фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов

##### Диэтил (4-бромфенил)фосфонат (Br-PhP).

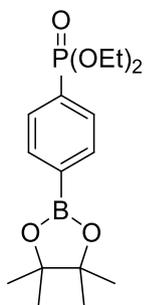


**Метод I.** [141] В сухую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, внесли магниевую стружку (4 г, 172 ммоль), колбу заполнили аргоном и добавили свежеперегранный абсолютный ТГФ (30 мл). При нагревании и интенсивном перемешивании добавили несколько капель бромэтана. При помутнении смеси в течение полутора часов добавляли раствор 1,4-дибромбензола (35.38 г, 150 ммоль) в ТГФ (85 мл). Раствор оставили перемешиваться на ночь в атмосфере аргона. На следующий день к раствору добавили свежеперегранный абсолютный ТГФ (195 мл), охладили до  $0^\circ\text{C}$  в ледяной бане. При помощи канулы раствор реактива Гриньяра медленно добавили в колбу с раствором диэтилхлорфосфата (34 мл, 234 ммоль) в абсолютном ТГФ (36 мл). Добавление осуществляли при перемешивании магнитной мешалкой, скорость добавления выдерживали, чтобы температура смеси оставалась в пределах  $0-5^\circ\text{C}$  (ледяная баня). Полученную смесь оставили перемешиваться на ночь. На следующий день раствор нейтрализовали 1 М HCl (75 мл) и разбавили диэтиловым эфиром (480 мл). Органический слой отделили, водный слой 4 раза экстрагировали эфиром. Органические вытяжки объединили, высушили над сульфатом натрия и упарили в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле, используя последовательность элюентов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  100:1 – 5:1 (v/v). Элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5:1. Выход 7.62 г (17% от теории), бесцветная вязкая жидкость.

**Метод II.** [121] В сухую колбу на 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой и термометром, внесли *пара*-бромйодбензол (6.8 г, 24.2 ммоль), тетраakis (трифенилфосфин)палладий(0) (980 мг, 0.97 ммоль, 3.5 мольн.%), колбу снабдили обратным холодильником и заполнили аргоном. Далее внесли смесь триэтилфосфита (4.2 мл, 25.4 ммоль, 1.05 экв.) и триэтиламина (3.4 мл, 25.4 ммоль, 1.05 экв.) в сухом толуоле (80 мл) (через смесь предварительно барботировали аргон в течение 10 минут). Реакционную смесь нагрели до  $70^\circ\text{C}$  и перемешивали при этой температуре в атмосфере аргона в течение 48 часов. Затем реакционную смесь остудили, пропустили через бумажный фильтр и сконцентрировали в вакууме. Остаток подвергли колоночной флеш-хроматографии на силикагеле Millipore Silica

gel 60 в системе петролейный эфир-EtOAc, целевой продукт выделен в системе петролейный эфир-EtOAc (65:35 v/v). Выход 5.3 г (76% от теории, 87% от методики).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.70-7.59 м. (4H, Ar), 4.19-4.02 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 т. ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 17.8 (1P).

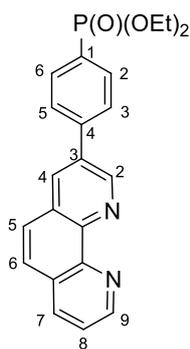


**Диэтил [4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил] фосфонат (B-PhP).** [118] В стеклянный автоклав, снабженный магнитной мешалкой и

завинчивающейся тefлоновой крышкой, поместили пинаколдиборан (2.37 г, 9.34 ммоль, 1.05 экв.) и комплекс  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{DPPF}$  (325 мг, 0.44 ммоль, 5 мольн.%), продули автоклав аргоном. В токе аргона внесли в сосуд 45 мл диоксана и диэтил(4-бромфенил)фосфонат (**Br-PhP**, 2.61 г, 8.89 ммоль), смесь перемешивали в течение 5 минут. В токе аргона внесли безводный ацетат калия (2.61 г, 26.7 ммоль, 3 экв.). Смесь перемешивали в закрытом сосуде при  $105^\circ\text{C}$  (масляная баня) в течение 24 часов, затем дали остыть и вылили реакционную смесь в 70 мл воды. Продукт экстрагировали дихлорметаном ( $3 \times 100$  мл), органические вытяжки объединили, высушили над сульфатом натрия и упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле MACHERY-NAGEL Silica 60, используя последовательность элюентов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  100:1 – 50:1 (v/v); продукт выделен с элюентом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  200:3 (v/v). Выход 2.48 г (70% от теоретического), желтое вязкое масло.

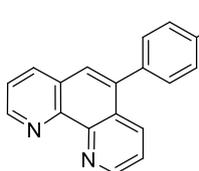
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.88 *dd*. ( $^3J=8.0$ ,  $^4J_{\text{HP}}=4.8$ , 2H, 3-H 5-H), 7.79 *d*. ( $^3J_{\text{HP}}=13.1$ ,  $^3J=8.0$ , 2H, 2-H 6-H), 4.16–3.99 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 *s*. (12H, пин.- $\text{CH}_3$ ), 1.28 т. ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 134.5 *d*. ( $^2J_{\text{CP}} = 14.6$ , 2C), 130.9 *d*. ( $^1J_{\text{CP}} = 184.4$ , 1C), 130.8 *d*. ( $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ , 2C), 84.2 (1C), 62.0 *d*. ( $^2J_{\text{CP}} = 5.3$ , 2C), 24.8, 16.2 *d*. ( $^3J_{\text{CP}} = 6$ , 2C). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 18.8 (1P).

**Общая методика синтеза (4-(диэтилфосфонат)фенил)-замещенных 1,10-фенантролинов (Г).** В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, вносили бромзамещенный фенантролин,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5 мольн.%) и соединение **B-PhP** (1.2 экв.), сосуд заполняли аргоном. В токе аргона добавили диоксан ( $\text{C}(\text{ArBr}) = 0.04\text{M}$ ). Смесь перемешивали в течение 2 минут при комнатной температуре, после чего в токе аргона вносили карбонат цезия (2.5 экв.). Смесь кипятили 24 часа в атмосфере аргона. Реакционной смеси давали остыть, разбавляли дихлорметаном и пропускали через бумажный фильтр, чтобы отделить неорганические соединения. Фильтрат упаривали в вакууме и хроматографировали на силикагеле MACHERY-NAGEL Silica 60, используя последовательность элюентов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  100:1 – 5:1 (v/v).



**Диэтил (4-(1,10-фенантролин-3-ил) фенил)фосфонат (3-PPh)** получали по методике Г из соединения **3-Br** (124 мг, 0.48 ммоль) и соединения **В-PhP** (204 мг, 1.25 экв, 0.6 ммоль) в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 мольн.%, 27 мг, 0.024 ммоль) и карбоната цезия (391 мг, 2.5 экв, 1.2 ммоль) в 1,4-диоксане (12 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 200:3. Выход 158 мг (84% от теоретического), желтое масло.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 9.41 *д.* (<sup>4</sup>*J*=2.2, 1H, 2-H(Phen)), 9.20 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=4.4, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 9-H(Phen)), 8.41 *д.* (<sup>4</sup>*J*=2.2, 1H, 4-H), 8.25 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.0, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 7-H(Phen)), 7.98 *дд.* (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=12.9, <sup>3</sup>*J*=8.4, 2H, 2,6-H(Ph)), 7.86 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.4, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub>=3.8, 2H, 3,5-H(Ph)), 7.85 *д.* (<sup>3</sup>*J*=8.4, 1H, 5-H(Phen)), 7.82 *д.* (<sup>3</sup>*J*=8.4, 1H, 6-H(Phen)), 7.64 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.0, <sup>3</sup>*J*=4.4, 1H, 8-H(Phen)), 4.23-4.08 *м.* (4H, CH<sub>2</sub>O), 1.35 *т.* (<sup>3</sup>*J*=7.0, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д. (*J*<sub>CP</sub>, Гц)): 150.5 (1C), 149.0 (1C, 9-C), 146.0 (1C), 145.7 (1C), 141.5 *д.* (<sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub>=2.8, 1C, 4-C/Ph), 136.0 (1C), 134.6 (1C), 133.8 (1C), 132.2 *д.* (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=10.0, 2C, 2,6-C/Ph), 128.8 (1C), 128.4 (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=189.6, 1C, 1-C/Ph), 128.3 (1C), 127.6 *д.* (<sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=14.4, 2C, 3,5-C/Ph), 127.3 (1C), 126.5 (1C), 123.2 (1C), 61.9 *д.* (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=5.4, 2C, CH<sub>2</sub>O), 16.3 *д.* (<sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=6.3, 2C, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.) 17.3 (1P). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3423 (H<sub>2</sub>O), 3044, 2981 (CH), 2930, 2916, 2868, 1616, 1601, 1555, 1509, 1496, 1476, 1424, 1391, 1367, 1292, 1236 (P=O), 1162, 1132, 1098, 1046, 1015 (POC), 958, 873, 837, 780, 763, 732, 667, 658, 645, 627.

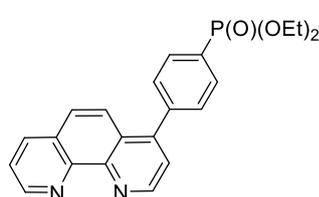


**Диэтил (4-(1,10-фенантролин-5-ил)фенил)фосфонат (5-PPh)** получали по методике Г из соединения **5-Br** (124 мг, 0.48 ммоль) и соединения **В-PhP** (204 мг, 1.25 экв, 0.6 ммоль) в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 мольн.%, 27 мг, 0.024 ммоль) и карбоната цезия (391 мг, 2.5 экв, 1.2 ммоль) в 1,4-диоксане (12 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1. Выход 125 мг (66% от теоретического), желтое масло.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 9.18 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=4.4, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 2-H(Phen)), 9.17 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=4.4, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 9-H(Phen)), 8.25 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.1, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 4-H(Phen)), 8.18 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.4, <sup>4</sup>*J*=1.7, 1H, 7-H(Phen)), 7.94 *дд.* (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=13.4, <sup>3</sup>*J*=8.2, 2H, 2,6-H(Ph)), 7.71 *с.* (1H, 6-H(Phen)), 7.65 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.1, <sup>3</sup>*J*=4.4, 1H, 3-H(Phen)), 7.58 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.3, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub>=3.9, 2H, 3,5-H(Ph)), 7.57 *дд.* (<sup>3</sup>*J*=8.4, <sup>3</sup>*J*=4.4, 1H, 8-H(Phen)), 4.23-4.07 *м.* (4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 *т.* (<sup>3</sup>*J*=7.1, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 150.1 (1C, 2-C(Phen)), 149.4 (1C, 9-C(Phen)), 145.3 (1C), 144.7 (1C), 142.5 *ум. с.* (1C, C-4(Ph)), 137.7 (1C), 136.6 (1C, 4-C(Phen)), 134.5 (1C, 7-C(Phen)), 131.9 *д.* (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=10.5, 2C, 2,6-C(Ph)), 129.8 *д.* (<sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=15.5, 2C, 3,5-C(Ph)), 128.2 *д.* (<sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub>=189.6, 1C, 1-C(Ph)), 127.8 (1C), 127.3 (1C), 126.7 (1C, 6-C), 123.6 (1C, 3-C(Phen)), 123.1 (1C, 8-C(Phen)), 62.3 *д.* (<sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=5.5, 2C, CH<sub>2</sub>), 16.3 *д.* (<sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=6.5, 2C, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.) 18.3 (1P). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>,

см<sup>-1</sup>): 3461 (H<sub>2</sub>O), 3029 (CH), 2980 (CH), 2929, 2903, 2867, 1596, 1580, 1549 1509, 1478, 1442, 1420, 1394, 1367, 1242 (P=O), 1164, 1139, 1124, 1097, 1048, 1015 (POC), 959, 934, 893, 875, 839, 792, 759, 743, 706, 611, 602 MALDI-TOF *m/z* найдено: 393.1378. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 393.1363.

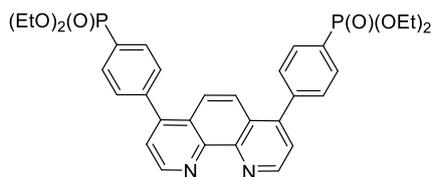
**Общая методика синтеза (4-(диэтилфосфонат)фенил)-замещенных 1,10-фенантролинов (Д).** В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали хлорзамещённый фенантролин, Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 мольн.% на галоген), трициклогексилфосфин (15 мольн.% на галоген), карбонат цезия (2.5 экв. на галоген) и соединение **V-PhP** (1.2 экв. на галоген), сосуд заполняли аргоном. В токе аргона вносили смесь диоксана и дистиллированной воды 6:1 (v/v) (C (ArBr) = 0.1 М). Смесь перемешивали в течение 2 минут при комнатной температуре, после чего смесь кипятили 24 часа в атмосфере аргона. Реакционной смеси давали остыть, разбавляли дихлорметаном и отмывали водой 3 раза, чтобы отделить неорганические соединения, водную фазу экстрагировали дихлорметаном 3 раза. Объединённые органические фракции сушили над сульфатом натрия, упаривали в вакууме и хроматографировали на силикагеле, используя последовательность элюентов CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH 100:1 – 5:1 (v/v).



**Диэтил (4-(1,10-фенантролин-4-ил)фенил)фосфонат (4-PPh)**

получали по методике Д из соединения **V-PhP** (69 мг, 0.32 ммоль) и соединения **4-Cl** (1.25 экв, 136 мг, 0.4 ммоль), в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (7 мг, 10 мольн.%, 0.032 ммоль), трициклогексилфосфина (27 мг, 30 мольн.%, 0.096 ммоль) и карбоната цезия (260 мг, 2.5 экв, 0.8 ммоль) в 1,4-диоксане (8 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1, силикагель MACHERY-NAGEL Silica 60. Выход 65 мг (51% от теоретического), красное масло.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц): 9.05–8.90 м. (2H, 2,9-H(Phen)), 7.98 δδ. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=13.1, <sup>3</sup>J=8.3, 2H, 2,6-H/Ph), 7.81 δ. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 5-H(Phen)), 7.83 δ. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 6-H(Phen)), 7.67 δδ. (<sup>3</sup>J=8.1, <sup>3</sup>J=4.5, 1H, 8-H(Phen)), 7.48–7.42 м. (3H, 3,5-H(Ph), 3-H(Phen)), 4.26-4.10 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.37 м. (<sup>3</sup>J=7.0, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.) 18.0 (1P). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д. (J<sub>CP</sub>, Гц): 150.0 (1C, 2-C), 149.2 (1C, 9-C), 146.8 (1C), 146.1 (1C), 145.7 (1C), 141.5 (1C), 141.5 *уш. с.* (1C, 4-C(Ph)), 135.5 (1C), 131.6 δ. (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=10.0, 2C, 2,6-C(Ph)), 129.4 δ. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=15.5, 2C, 3,5-C(Ph)), 128.4 δ. (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=189.6, 1C, 1-C(Ph)), 127.8 (1C), 126.3 (1C), 126.3 (1C), 123.2 (1C), 122.9 (1C), 122.8 (1C), 62.3 δ. (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=5.5, 2C, CH<sub>2</sub>), 16.3 δ. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=6.5, 2C, CH<sub>3</sub>). MALDI-TOF *m/z* найдено: 393.1362. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 393.1363.



**Тетраэтил (1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(4,1-фенилен)бис(фосфоната) (4,7-PPh)** получали по методике Д из соединения **4,7-Cl** (2.5 г, 10 ммоль) и соединения **B-PhP** (18.5 г, 25 ммоль, 2.5 экв) в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (10

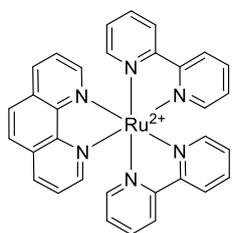
мольн.%, 224 мг, 1 ммоль), трициклогексилфосфина (30 мольн.%, 843 мг, 3 ммоль) и карбоната цезия (5 экв, 16.3 г, 50 ммоль) в смеси 1,4-диоксан-вода 6:1 (90:15 мл). Элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 50:1 (v/v), силикагель MACHERY-NAGEL Silica 60. После хроматографии продукт был дополнительно очищен от примесей трициклогексилфосфиноксида и боролана путем перекристаллизации (добавлением ~7 об. экв. к насыщенному раствору вещества в хлороформе). Выход составил 3.41 г (55%), бесцветные или слабо фиолетовые липкие кристаллы.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 9.33 д. (<sup>3</sup>J=4.6, 2H, 2,9-H(Phen)), 7.99 дд. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=13.1, <sup>3</sup>J=8.3, 4H, 2,6-H(Ph)), 7.82 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 7.65 д. (<sup>3</sup>J=4.6, 2H, 3,8-H(Phen)), 7.66 дд. (<sup>3</sup>J=8.3, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=3.8, 4H, 3,5-H(Ph)), 4.27-4.11 м. (8H, CH<sub>2</sub>), 1.37 т. (<sup>3</sup>J=7.0, 12H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub>, м.д. (J, Гц)): 149.9 (2C), 147.2(2C), 146.7(2C), 141.8 д. (<sup>4</sup>J<sub>CP</sub>=3.6, 2C, 1-C(Ph)), 132.0 д. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=10.0, 4C, 2,6-C(Ph)), 129.7 д. (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=15.4, 4C, 3,5-C(Ph)), 128.9 (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=189.9, 2C, 4-C(Ph)), 126.0 (2C), 123.9(2C), 123.4(2C), 62.3 д. (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=6.4, 4C, CH<sub>2</sub>), 16.3 д. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=7.3, 4C, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>P</sub>, м.д.) 17.9 (2P). MALDI-TOF m/z найдено: 605.1996. C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (M+H)<sup>+</sup>. Вычислено, 605.1965.

#### 4.5. Синтез комплексов Ru(II)

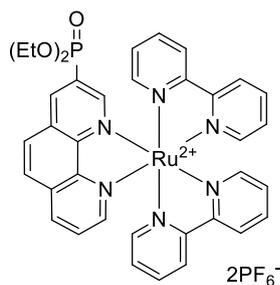
**Общая методика синтеза рутениевых комплексов (E).** В сосуд для микроволнового реактора G10, снабженный магнитной мешалкой, помещали *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, затем добавляли раствор фосфонатсодержащего лиганда (1.1 экв.) в абсолютном этаноле (C<sub>Ru</sub> = 0.05 M). Закрытый сосуд помещали в реактор и перемешивали 1 час при температуре 100°C под действием микроволнового облучения. После завершения реакции реакцию смесь переносили в грушевидную колбу и упаривали. Остаток растворяли в 1 об. экв. деионизованой воде и экстрагировали равными порциями дихлорметана до прекращения фиолетового окрашивания органического слоя. После этого в водную фазу добавляли 2/3 об. экв. метанола и насыщенный водный раствор гексафторфосфата аммония (0.2–0.5 мл), перемешивали и экстрагировали тремя равными порциями дихлорметана. Органические фракции объединили, сушили над ситами 3Å, растворитель упаривали, получая чистый продукт.

**Общая методика синтеза рутениевых комплексов (Ж).** В сосуд для микроволнового реактора G10, снабженный магнитной мешалкой, помещали *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, затем добавляли раствор фосфонатсодержащего лиганда (1.1 экв.) абсолютном этаноле (C<sub>Ru</sub> = 0.05 М). Закрытый сосуд помещали в реактор и перемешивали 1 час при температуре 100°C под действием микроволнового облучения. После завершения реакции реакцию смесь разбавляли метанолом (1:1 v/v), пропускали через шприц-фильтр (220 нм), разбавляли водой и добавляли насыщенный раствор гексафторфосфата аммония (17:100 v/v). Продукт отделяли в виде красного осадка на стекляном фильтре, промывали водой, сушили на фильтре сначала в токе воздуха, потом в вакууме при 80°C.



**Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин)рутения(II) гексафторфосфат (Ru(Phen))** получен по методике Ж из 1,10-фенантролин моногидрата (35 мг, 0.11 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (48.4 мг, 0.1 ммоль). Выход 70 мг (86% от теоретического), оранжевый порошок.

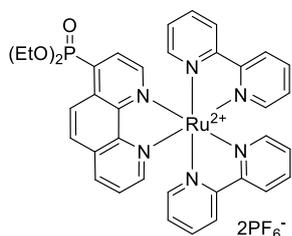
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 8.62 д.д. (<sup>3</sup>J=8.2, <sup>4</sup>J=1.3, 2H, 2-H(Phen) 9-H(Phen)), 8.53 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.2, 2H, bpy), 8.49 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.2, 2H, bpy), 8.25 *с.* (2H, 5-H(Phen) 6-H(Phen)), 8.11 д.д. (<sup>3</sup>J=5.2, <sup>4</sup>J=1.3, 2H, 4-H(Phen) 7-H(Phen)), 8.10-8.08 *м.* (2H, bpy), 8.01-7.97 *м.* (2H, bpy), 7.86 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=5.2, 2H, bpy), 7.74 д.д. (<sup>3</sup>J=8.2, <sup>3</sup>J=5.2, 2H, 3-H(Phen) 8-H(Phen)), 7.54 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=5.6, 2H, bpy), 7.47-7.43 *м.* (2H, bpy), 7.23-7.20 *м.* (2H, bpy). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): -143.9 *м.* (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub>).



**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(1,10-фенантролин-3-ил)фосфонат] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(3-P))** получен по методике Ж из соединения 3-P (70 мг, 0.22 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (97 мг, 0.2 ммоль). Выход 102 мг (50% от теоретического). Выход при синтезе по методике Е составил 171 мг (84% от теоретического).

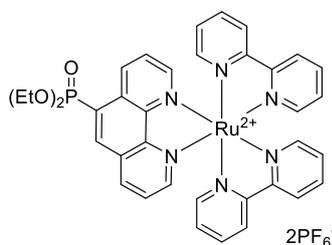
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 8.77 д. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 5-H(Phen)), 8.66 д.д. (<sup>3</sup>J=8.3, <sup>4</sup>J=1.1, 1H, 9-H(Phen)), 8.54 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.1, 2H, bpy), 8.50 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.1, 2H, bpy), 8.36 д. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 6-H(Phen)), 8.23 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=3.4, 1H, 2-H(Phen)), 8.14 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J=1.1, 1H, 7-H(Phen)), 8.13-8.09 *м.* (2H, bpy), 8.03 д.д. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=14.7, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 3-H(Phen)), 8.03-7.98 *м.* (2H, bpy), 7.84-7.81 *м.* (2H, bpy), 7.79 д.д. (<sup>3</sup>J=8.3, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 8-H(Phen)), 7.58-7.56 *м.* (1H, bpy), 7.48-7.45 *м.* (3H, bpy), 7.24-7.21 *м.* (2H, bpy), 4.32-4.15 *м.* (4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 *т.д.* (<sup>3</sup>J=7.0, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=1.9, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 11.7 (1P), -144.5 *м.* (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3089 (CH), 2989 (CH), 1629, 1605, 1467, 1447, 1419, 1395,

1370, 1344, 1315, 1246 (P=O), 1161, 1136, 1098, 1047, 1017 (POC), 969 (POC), 878, 826, 761, 741, 721, 688. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 875.1061.  $C_{36}H_{33}F_6N_6O_3P_2Ru$  (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 875.1032.



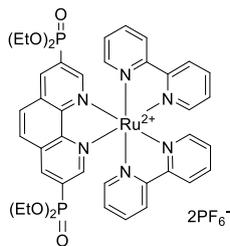
**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(1,10-фенантролин-4-ил)фосфонат] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(4-P))** получен по методике Ж из соединения **4-P** (70 мг, 0.22 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (97 мг, 0.2 ммоль). Выход 102 мг (50% от теоретического)

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 8.77 д. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 5-H(Phen)), 8.66 д.д. (<sup>3</sup>J=8.3, <sup>4</sup>J=1.1, 1H, 9-H(Phen)), 8.54 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.1, 2H, bpy), 8.50 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.1, 2H, bpy), 8.36 д. (<sup>3</sup>J=9.2, 1H, 6-H(Phen)), 8.23 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=3.4, 1H, 2-H(Phen)), 8.14 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J=1.1, 1H, 7-H(Phen)), 8.13-8.09 м. (2H, bpy), 8.03 д.д. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=14.7, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 3-H(Phen)), 8.03-7.98 м. (2H, bpy), 7.84-7.81 м. (2H, bpy), 7.79 д.д. (<sup>3</sup>J=8.3, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 8-H(Phen)), 7.58-7.56 м. (1H, bpy), 7.48-7.45 м. (3H, bpy), 7.24-7.21 м. (2H, bpy), 4.32-4.15 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.32 *т.д.* (<sup>3</sup>J=7.0, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=1.9, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 11.7 (1P), -144.5 м. (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3081 (CH), 2986 (CH), 1604, 1493, 1486, 1446, 1423, 1411, 1389, 1314, 1255, 1242 (P=O), 1227, 1200, 1161, 1035, 1014 (POC), 971, 829, 760, 728, 700, 670, 660, 648, 625. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 875.0978.  $C_{36}H_{33}F_6N_6O_3P_2Ru$  (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 875.1026.



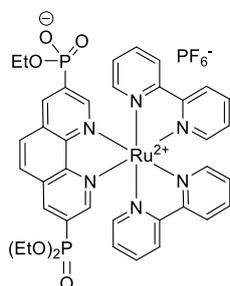
**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(1,10-фенантролин-5-ил)фосфонат] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(5-P))** получен по методике Ж из соединения **5-P** (35 мг, 0.11 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (48.4 мг, 0.1 ммоль). Выход 72 мг (88% от теоретического).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 9.09 д.д. (<sup>3</sup>J=8.6, <sup>4</sup>J=1.2, 1H, 2-H(Phen)), 8.85 д. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=16.8, 1H, 6-H(Phen)), 8.73 д.д. (<sup>3</sup>J=8.2, <sup>4</sup>J=1.2, 1H, 9-H(Phen)), 8.53 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.2, 2H, bpy), 8.49 *уш.д.* (<sup>3</sup>J=8.2, 2H, bpy), 8.19 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J=1.2, 1H, 4-H(Phen)), 8.14 д.д. (<sup>3</sup>J=5.3, <sup>4</sup>J=1.2, 1H, 7-H(Phen)), 8.12-8.08 м. (2H, bpy), 8.03-7.98 м. (2H, bpy), 7.84-7.82 м. (2H, bpy), 7.80 д.д. (<sup>3</sup>J=8.6, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 3-H(Phen)), 7.79 д.д. (<sup>3</sup>J=8.2, <sup>3</sup>J=5.3, 1H, 8-H(Phen)), 7.57 д.д.д. (<sup>3</sup>J=5.7, <sup>4</sup>J=1.4, J=0.4, 1H, bpy), 7.52 д.д.д. (<sup>3</sup>J=5.7, <sup>4</sup>J=1.4, J=0.4, 1H, bpy), 7.47-7.43 м. (2H, bpy), 7.26-7.21 м. (2H, bpy), 4.33-4.15 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 *т.д.* (<sup>3</sup>J=7.0, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>=5.5, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 14.0 (1P), -143.9 м. (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3077 (CH), 2987 (CH), 2359 (CO<sub>2</sub>), 2342 (CO<sub>2</sub>), 1973, 1734, 1700, 1684, 1652, 1635, 1616, 1601, 1576, 1558, 1427, 1413, 1263, 1245 (P=O), 1224, 1153, 1096, 1043, 1015 (POC), 976, 876, 833, 720, 699, 688, 635. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 875.1049.  $C_{36}H_{33}F_6N_6O_3P_2Ru$  (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 875.1026.



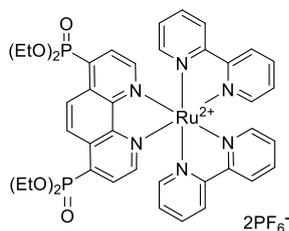
**Бис(2,2'-бипиридин)[тетраэтил(1,10-фенантролин-3,8-диил)бис(фосфонат)] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(3,8-P))** получен по методике **Ж** из соединения **3,8-P** (100 мг, 0.22 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 мг, 0.2 ммоль). Выход 188 мг (80%), темно-красный порошок, но содержащий примеси. Дополнительная очистка позволила получить чистый продукт с выходом 31 мг (13%). Выход при синтезе по методике **Е** составил 127 мг (54% от теоретического).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 8.99 д. (*J*<sub>HP</sub>=13.9, 2H, 2-H(Phen) 9-H(Phen)), 8.58 д. (*J*=8.1, 2H, bpy), 8.51 д. (<sup>3</sup>*J*=8.1, 2H, bpy), 8.41 с. (2H, 5-H(Phen) 6-H(Phen)), 8.17-8.13 м. (2H, bpy), 8.08 д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=7.1, 2H, 4-H(Phen) 7-H(Phen)), 8.04-8.00 м. (2H, bpy), 7.89 д. (*J*=5.4, 2H, bpy), 7.57 д. (*J*=5.4, 2H, bpy), 7.52-7.49 м. (2H, bpy), 7.26-7.23 м. (2H, bpy), 4.12-3.97 м. (8H, CH<sub>2</sub>), 1.32 м. (<sup>3</sup>*J*=7.0, 12H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 10.6 (2P), -144.5 м. (<sup>1</sup>*J*<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2986 (CH), 2358 (CO<sub>2</sub>), 2340 (CO<sub>2</sub>), 1603, 1467, 1446, 1423, 1393, 1372, 1312, 1251 (P=O), 1161, 1144, 1097, 1047, 1016 (POC), 967, 876, 835, 766, 731, 722, 700, 688. MALDI-TOF *m/z* найдено: 866.1658. C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru (M-2PF<sub>6</sub>)<sup>2+</sup>. Вычислено, 866.1674.



**Бис(2,2'-бипиридин)[этил-8-(диэтоксифосфорил)-1,10-фенантролин-3-илфосфонат]рутения(II) гексафторфосфат (Ru(3,8-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>))** был выделен в качестве побочного продукта при упаривании водной фазы при синтезе комплекса **Ru(3,8-P)** по методике **Е**. Выход 46 мг (20%), темно-красный порошок.

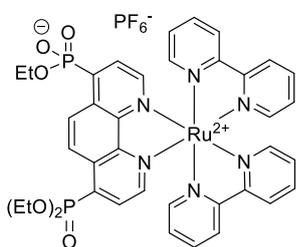
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 8.94 д.д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=13.9, <sup>3</sup>*J*=1.1, 1H, 8-H(Phen)), 8.94 *уш.д.* (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=10.9, 1H, 3-H(Phen)), 8.64-8.61 м. (4H), 8.37 д. (<sup>3</sup>*J*=8.9, 1H, 5-H(Phen) или 6-H(Phen)), 8.30-8.28 м. (2H), 8.16-8.12 м. (2H), 8.94 д.д. (*J*=7.0, *J*=1.1, 1H), 8.01-7.96 м. (2H), 7.92 д.д. (*J*=14.5, *J*=5.3, 2H), 7.62 *уш.д.* (<sup>3</sup>*J*=5.3, 2H, bpy), 7.59 *уш.д.* (<sup>3</sup>*J*=5.7, 2H, bpy), 7.51-7.48 м. (2H), 7.26-7.21 м. (2H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 11.0 (1P), 1.4 *уш.* (1P), -144.50 м. (<sup>1</sup>*J*<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). MALDI-TOF *m/z* найдено: 837.8794. C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru<sup>+</sup> (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 837.1288.



**Бис(2,2'-бипиридин)[тетраэтил(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(фосфонат)] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(4,7-P))** получен по методике **Е** из соединения **4,7-P** (61 мг, 0.135 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 мг, 0.12 ммоль). Выход 72 мг (53% от теоретического), темно-красный порошок. Выход при синтезе по методике **Ж** составил 14 мг

(10% от теоретического).

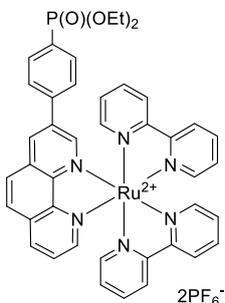
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.89 с. (2H, 5-H(Phen) 6-H(Phen)), 8.57 *уш.д.* ( $^3J=8.0$ , 2H, *бпу*), 8.52 *уш.д.* ( $^3J=8.0$ , 2H, *бпу*), 8.29 *д.д.* ( $^3J=5.3$ ,  $^4J_{\text{HP}}=3.4$ , 2H, 2-H(Phen), 9-H(phen)), 8.16-8.12 м. (2H, *бпу*), 8.08 *д.д.* ( $^3J_{\text{HP}}=14.7$ ,  $^3J=5.3$ , 2H, 3-H(Phen) 8-H(Phen)), 8.03-8.01 м. (2H, *бпу*), 7.82-7.80 м. (2H, *бпу*), 7.54-7.52 м. (2H, *бпу*), 7.51-7.47 м. (2H, *бпу*), 7.27-7.24 м. (2H, *бпу*), 4.32-4.15 м. (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 *т.д.* ( $^3J=7.0$ ,  $^4J_{\text{HP}}=1.9$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 11.7 (2P), -144.5 м. ( $^1J_{\text{PF}}=706.5$ , 2P,  $\text{PF}_6^-$ ). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966 (CH), 2359 ( $\text{CO}_2$ ), 2340 ( $\text{CO}_2$ ), 1604, 1495, 1466, 1446, 1424, 1394, 1253 (P=O), 1234, 1197, 1162, 1129, 1096, 1038, 1011, 976, 827. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 866.1647.  $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}-2\text{PF}_6$ ) $^{2+}$ . Вычислено, 866.1674.



**Бис(2,2'-бипиридин)[этил-7-(диэтоксифосфорил)-1,10-фенантролин-3-илфосфонат]рутения(II) гексафторфосфат**

**(Ru(4,7-PH<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>))** был выделен в качестве побочного продукта при упаривании водной фазы при синтезе комплекса **Ru(4,7-P)** по методике **Ж**. Выход 21 мг (16%), темно-красный порошок.

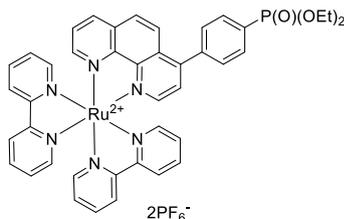
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 9.38 *д.* ( $^3J=9.5$ , 1H 5-H(Phen) или 6-H(Phen)), 8.70 *д.* ( $^3J=9.5$ , 1H 5-H(Phen) или 6-H(Phen)), 8.59-8.55 м. (*бпу*), 8.54-8.50 м. (2H, *бпу*), 8.19 *д.д.* ( $^3J=5.3$ ,  $^4J_{\text{HP}}=3.4$ , 1H, 2-H(Phen) или 9-H(phen)), 8.12-8.08 м. (4H), 8.03-7.97 м. (3H), 8.03-8.01 м. (2H, *бпу*), 7.83-7.80 м. (2H, *бпу*), 7.54-7.52 м. (2H, *бпу*), 7.47-7.43 м. (2H, *бпу*), 7.275-7.20 м. (2H, *бпу*), 4.29-4.14 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79-3.70 м. (2H,  $\text{CH}_2^-$ ), 1.31 *т.д.* ( $^3J=7.0$ ,  $^4J_{\text{HP}}=3.7$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 *уш.т.* ( $^3J=6.9$ , 3H,  $\text{CH}_3^-$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 12.1 (1P), 1.5 *уш.* (1P), -144.50 м. ( $^1J_{\text{PF}}=706.5$ , 2P,  $\text{PF}_6^-$ ). MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 837.9222.  $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}-\text{PF}_6$ ) $^+$ . Вычислено, 837.1288.



**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(3-(1,10-фенантролин-3-ил)фенил)фосфонат]рутения(II) гексафторфосфат (Ru(3-PPh))**: получен по методике **Е** из соединения **3-PPh** (140 мг, 0.35 ммоль) и *цис*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (154 мг, 0.32 ммоль). Выход 295 мг (87% от теоретического), красный стеклообразный порошок.

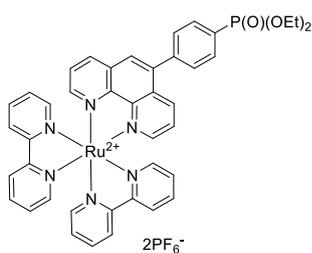
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.88 *д.* ( $^4J=1.8$ , 1H, 2-H(Phen)), 8.64 *д.д.* ( $^3J=8.3$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 9-H(Phen)), 8.55-8.52 м. (2H, *бпу*), 8.51-8.47 м. (2H, *бпу*), 8.30 с. (1H, 5-H(Phen)), 8.29 с. (1H, 6-H(Phen)), 8.18 *д.* ( $^4J=1.8$ , 1H, 4-H(Phen)), 8.13-8.08 м. (2H, *бпу*), 8.11 *д.д.* ( $^3J=8.3$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 7-H(Phen)), 7.91 *уш.д.* ( $J=5.2$ , 1H, *бпу*), 7.86 *д.д.* ( $^3J_{\text{HP}}=12.9$ ,  $^3J=8.3$ , 2H, 2-H/Ph 6-H(Ph)), 7.84 *уш.д.* ( $J=6.3$ , 1H, *бпу*), 7.76 *д.д.* ( $^3J=8.3$ ,  $^3J=5.3$ , 1H, 8-H(Phen)),

7.69 д.д. ( $^3J=8.3$ ,  $^4J_{\text{HP}}=3.7$ , 2H, 3-H/Ph 5-H/Ph), 7.69 уш.д. ( $J=5.8$ , 1H, bpy), 7.57 уш.д. ( $J=5.4$ , 1H, bpy), 7.48-7.44 м. (2H, bpy), 7.26-7.22 м. (2H, bpy), 4.15-4.01 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.29 т. ( $^3J=7.0$ , 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 16.8 (1P), -144.5 м. ( $^1J_{\text{PF}}=706.7$ , 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>): 2924 (CH), 2953, 1603, 1466, 1446, 1431, 1422, 1393, 1369, 1269, 1242 (P=O), 1162, 1132, 1098, 1048, 1018, 968, 876, 835, 761, 731, 722, 700, 674, 660, 648. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 951.1349. C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 951.1345.



**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(4-(1,10-фенантролин-4-ил)фенил)фосфонат] рутения(II) гексафторфосфат (Ru(4-PPh))** получен по методике Ж из соединения 4-PPh (35 мг, 0.09 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 мг, 0.08 ммоль). Выход 81 мг (84% от теоретического), темно-красный стеклообразный порошок.

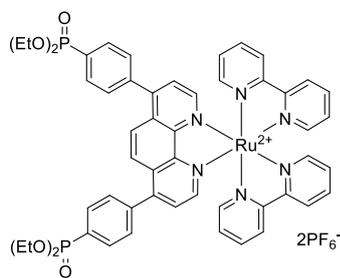
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.62 д.д. ( $^3J=8.3$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 4-H(Phen)), 8.55 уш.д. ( $^3J=8.1$ , 2H, bpy), 8.51 уш.д. ( $^3J=8.3$ , 2H, bpy), 8.44 д.д. ( $^3J=8.5$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 7-H(Phen)), 8.23 с. (1H, 6-H(Phen)), 8.13-8.03-7.98 м. (4H, bpy + Ph), 7.86 д. ( $J=5.6$ , 2H, bpy), 7.77-7.74 м. (2H, bpy), 7.77 д.д. ( $^3J=8.1$ ,  $^4J=5.4$ , 1H, 3-H(Phen)), 7.68 д.д. ( $^3J=8.5$ ,  $^4J=5.3$ , 1H, 8-H(Phen)), 7.61-7.57 м. (2H, bpy), 7.48-7.44 м. (2H, bpy), 7.28-7.23 м. (2H, bpy), 4.20-4.10 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 т. ( $^3J=7.0$ , 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 17.1 (1P), -144.5 м. ( $^1J_{\text{PF}}=706.5$ , 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>): 2928 (CH), 1604, 1446, 1426, 1312, 1241 (P=O), 1161, 1132, 1097, 1047, 1017 (POC), 969, 836. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 951.1399. C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 951.1345.



**Бис(2,2'-бипиридин)[диэтил(4-(1,10-фенантролин-5-ил)фенил)фосфонат] рутения(II) гексафторфосфат (2ба)** получен по методике Е из соединения 5-PPh (125 мг, 0.32 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (140.4 мг, 0.29 ммоль). Выход 286 мг (90% от теоретического), темно-красный порошок.

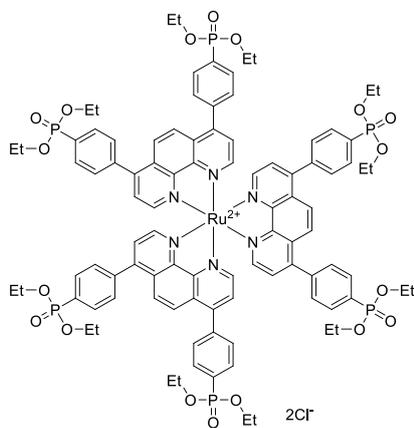
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.62 д.д. ( $^3J=8.3$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 4-H(Phen)), 8.55 уш.д. ( $^3J=8.1$ , 2H, bpy), 8.51 уш.д. ( $^3J=8.3$ , 2H, bpy), 8.44 д.д. ( $^3J=8.5$ ,  $^4J=1.0$ , 1H, 7-H(Phen)), 8.23 с. (1H, 6-H(Phen)), 8.13-8.03-7.98 м. (4H, bpy + Ph), 7.86 д. ( $J=5.6$ , 2H, bpy), 7.77-7.74 м. (2H, bpy), 7.77 д.д. ( $^3J=8.1$ ,  $^3J=5.4$ , 1H, 3-H(Phen)), 7.68 д.д. ( $^3J=8.5$ ,  $^3J=5.3$ , 1H, 8-H(Phen)), 7.61-7.57 м. (2H, bpy), 7.48-7.44 м. (2H, bpy), 7.28-7.23 м. (2H, bpy), 4.20-4.10 м. (4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 т. ( $^3J=7.0$ , 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 17.1 (1P), -144.5 м. ( $^1J_{\text{PF}}=706.5$ , 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>): 3082 (CH), 2989 (CH), 2359 (CO<sub>2</sub>), 2341(CO<sub>2</sub>), 1624, 1603, 1465,

1446, 1422, 1394, 1369, 1313, 1269, 1237 (P=O), 1161, 1127, 1096, 1047, 1018 (POC), 969, 831. MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 951.1350.  $C_{42}H_{37}F_6N_6O_3P_2Ru$  (M-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>. Вычислено, 951.1345.



**Бис(2,2'-бипиридин)[тетраэтил(1,10-фенантролин-4,7-диил) бис(4,1-фенилен) бис(фосфонат)]рутения(II) гекса-фторфосфат (Ru(4,7-PPh))** получен по методике **Е** из соединения **4,7-PPh** (139 мг, 0.32 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (141 мг, 0.29 ммоль). Выход 250 мг (83% от теоретического), красный порошок стеклообразный порошок.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 8.57 д. (<sup>3</sup>*J*=8.2, 2H, 2,9-H(Phen)), 8.54 д. (<sup>3</sup>*J*=8.2, 2H, 3,8-H(Phen)), 8.19 д. (*J*=5.5, 2H, bpy), 8.12 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 8.14-8.10 м. (2H, bpy), 8.06-8.02 м. (2H, bpy), 8.99 д.д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=13.0, <sup>3</sup>*J*=8.4, 4H, 2,6-H(Ph)), 7.88 д.д. (*J*=5.63, *J*=0.7, 2H, bpy), 7.72 д.д. (<sup>3</sup>*J*=8.4, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub>=3.7, 4H, 3,5-H(Ph)), 7.71 д. (*J*=5.5, 2H, bpy), 7.71-7.68 м. (2H, bpy), 7.49-7.46 м. (2H, bpy), 7.32-7.28 м. (2H, bpy), 4.20-4.07 м. (8H, CH<sub>2</sub>), 1.32 т. (<sup>3</sup>*J*=7.0, 12H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>CN, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 16.8 (1P), -144.5 м. (<sup>1</sup>*J*<sub>PF</sub>=706.5, 2P, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2983 (CH), 1700, 1695, 1684, 1652, 1603, 1595, 1569, 1559, 1465, 1446, 1419, 1391, 1269, 1240 (P=O), 1162, 1132, 1047, 1015 (POC), 963, 875, 827, 760, 728, 669, 604. MALDI-TOF MALDI-TOF  $m/z$  найдено: 1018.2284.  $C_{52}H_{50}N_6O_3P_2Ru$  (M-2PF<sub>6</sub>)<sup>2+</sup>. Вычислено, 1018.2300.



**Трис [тетраэтил(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(4,1-фенилен) бис(фосфонат)]рутения(II) дихлорид (Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>**. Ru(ДМСО)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (121 мг, 0.25 ммоль) и соединение **4,7-PPh** (458 мг, 0.7575 ммоль, 3.03 экв.) поместили в сосуд G10, добавили 5 мл сухого этанола, снабженный магнтной мешалкой. Смесь перемешивали при 110°C в течение 60 минут в микроволновом реакторе. Затем реакцию смесь упарили и хроматографировали на силикагеле Millipore Silica gel 60.

Целевой продукт выделен с элюентом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH 10:1 (v/v). Выход 372 мг (75%), темно-красное стеклообразное твёрдое вещество. Целевой продукт частично гидролизуется при хроматографической очистке, смесь продуктов гидролиза можно выделить с помощью элюента HCl (1M) – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH – 150:50:1 (v/v/v), нерастворимое ярко-красное стеклообразное вещество.

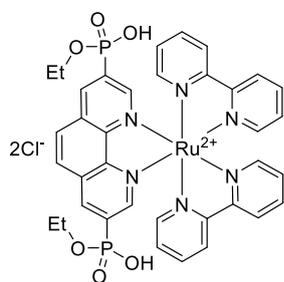
Также продукт был получен по аналогичной методике из RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (38% Ru, 54 мг, 0.203 ммоль) и соединения **4,7-PPh** (334 мг, 0.62 ммоль, 3.03 экв.) в 4 мл абсолютного этанола в

результате перемешивания в течение 40 минут при температуре 130°C в микроволновом реакторе. Выход 226 мг (56%).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.42 д. ( $^3J=5.5$ , 6H, 2,9-H(Phen)), 8.17 с. (6H, 5,6-H(Phen)), 7.99 д.д. ( $^3J_{\text{HP}}=13.0$ ,  $^3J=8.0$ , 12H, 3,5-H(Ph)), 7.76 д.д. ( $^3J=8.0$ ,  $^4J_{\text{HP}}=3.8$ , 12H, 2,6-H(Ph)), 7.73 д. ( $^3J=5.5$ , 6H, 3,8-H(Phen)), 4.18-4.09 м. (24H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.31 т. ( $^3J=7.0$ , 36H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 16.9 (6P). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 153.9 (6C, 5,6-C(Phen)), 149.4 (6C, 1',10'-C(Phen)), 148.9 (6C, 4,7-C(Phen)), 140.6 д. ( $^4J_{\text{CP}}=3.0$ , 6C, 4-C(Ph)), 133.0 д. ( $^3J_{\text{CP}}=10.0$ , 12C, 2,6-C(Ph)), 131.2 д. ( $^2J_{\text{CP}}=14.7$ , 6C, 3,5-C(Ph)) 131.1 д. ( $^3J_{\text{CP}}=187.8$ , 12C, 1-C(Ph)), 129.8 (6C), 127.2 (6C), 127.0 (6C, 3,8-C), 63.3 д. ( $^2J_{\text{CP}}=5.4$ , 12C,  $\text{OCH}_2$ ), 16.7 д. ( $^3J_{\text{CP}}=6.3$ , 12C,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 2981, 2931, 2904, 1622, 1603, 1594, 1565, 1547, 1497, 1477, 1442, 1414, 1389, 1468, 1236 (P=O), 1162, 1132, 1096, 1083, 1046, 1012, 956, 853, 793, 760, 728, 716, 698, 673, 605. HRMS ESI-TOF  $m/z$  найдено: 957.2371.  $\text{C}_{96}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Ru}$  ( $\text{M}-2\text{Cl}$ ) $^{2+}$ . Вычислено, 957.2355.

#### 4.6. Гидролиз диэтилфосфонатных групп в рутениевых комплексах

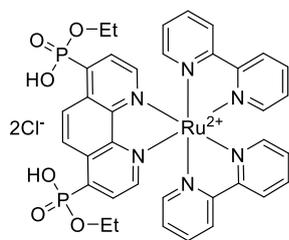
**Общая методика синтеза моноэтилфосфонатов  $\text{Ru}(3,8\text{-PHEt})$  и  $\text{Ru}(4,7\text{-PHEt})$  (3).** Фосфонатзамещенный лиганд (**3,8-P** или **4,7-P**, 1.05 экв) и *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (1 экв.) помещали в стеклянный сосуд G10 для микроволнового реактора, добавляли этанол ( $C_{\text{Ru}} \sim 0.05\text{M}$ ) и перемешивали в микроволновом реакторе при 100°C в течение 1 часа. После охлаждения смеси её упаривали, растворяли в воде (5–10 мл) и промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 10 мл) до обесцвечивания органической фазы. Водную фазу переносили в стеклянный автоклав (Synthware), снабженный завинчивающейся тефлоновой крышкой и магнитной мешалкой. Смесь перемешивали при 130°C (масляная баня) в течение 4.5 часов. Полученный раствор после охлаждения пропускали через шприц-фильтр (220 нм), фильтрат упаривали, остаток сушили в вакууме при 80°C.



**[Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин-3,8-диил)бис(моноэтил фосфонат)]рутения(II) дихлорид тетрагидрат ( $\text{Ru}(3,8\text{-PHEt})$ ):** получен из соединения **3,8-P** (100 мг, 0.221 ммоль) и *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (100 мг, 0.207 ммоль) по методике 3. Выход 184 мг (92%), темно-красный порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.89 д. ( $^3J_{\text{HP}}=12.8$ , 2H, 4,7-H(Phen)), 8.48-8.46 м. (2H, 3-H(bpy)), 8.43-8.40 м. (2H, 3'-H(bpy)), 8.18 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 8.12 д. ( $^3J_{\text{HP}}=6.5$ , 2H, 2,9-H(Phen)), 7.99-7.95 м. (2H, 4-H(bpy)), 7.87-7.83 м. (4H, 4',6-H(bpy)), 7.51-7.50 м. (2H, 6'-H(bpy)), 7.33-7.30 м. (2H, 5-H(bpy)), 7.07-7.05 м. (2H, 5'-H(bpy)), 3.60-3.48 м. (4H,  $\text{OCH}_2$ ), 0.81 т. ( $^3J=7.0$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.0 (2P). Спектр ИК

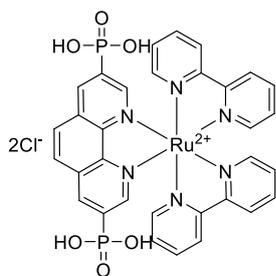
(плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3342 (m, OH), 3264, 3104, 3072, 2973, 2932, 2897, 2819, 1646, 1601, 1464, 1443, 1420, 1387, 1366, 1341, 1312, 1219 (P=O), 1137, 1099, 1069, 1031, 939, 801, 764, 730, 724, 707. Элементный анализ: рассчитан для  $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{10.5}\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ): C, 44.9; H, 4.51; N, 8.74; найдено: C, 44.93; H, 3.79; N, 8.63. HRMS ESI-TOF  $m/z$  найдено: 809.0985.  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}$ )<sup>+</sup>. Вычислено, 809.0975.



**[Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(моноэтил фосфонат)]рутения(II) дихлорид моногидрат (Ru(4,7-PHEt))**: получен из соединения **4,7-P** (100 мг, 0.221 ммоль) и *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 мг, 0.207 ммоль) по методике **3**. Выход 183 мг (99%), темно-красный порошок.

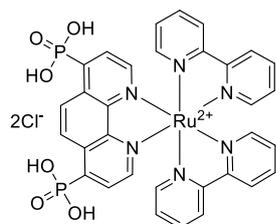
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.73 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 8.46-8.44 м. (2H, 3-H(bpy)), 8.42-8.40 м. (2H, 3'-H(bpy)), 8.12 д.д. (<sup>3</sup> $J$ =5.3, <sup>4</sup> $J_{\text{HP}}$ =2.8, 2H, 2,9-H(Phen)), 8.00-7.96 м. (2H, 4-H(bpy)), 7.86 д.д. (<sup>3</sup> $J_{\text{HP}}$ =13.4, <sup>3</sup> $J$ =5.3, 2H, 3,8-H(Phen)), 7.88-7.84 м. (2H, 4'-H(bpy)), 7.80-7.79 м. (2H, 6-H(bpy)), 7.43-7.42 м. (2H, 6'-H(bpy)), 7.32-7.29 м. (2H, 5-H(bpy)), 7.09-7.06 м. (2H, 5'-H(bpy)), 3.84-3.77 м. (4H, OCH<sub>2</sub>), 1.04 м. (<sup>3</sup> $J$ =7.0, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (D<sub>2</sub>O,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.7 (2P). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3377 (OH), 3106, 3070, 2977, 2930, 2902, 1646, 1602, 1464, 1444, 1419, 1312 1269, 1228 (P=O), 1159, 1096, 1068, 1036, 948, 850, 805, 768, 730, 682, 668, 611. Элементный анализ рассчитан для  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ): C, 48.12; H, 4.04; N, 9.35; 898.00. Найдено: C, 47.68; H, 3.80; N, 9.38. HRMS ESI-TOF  $m/z$  найдено: 809.0985.  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}$ )<sup>+</sup>. Вычислено, 809.0975.

**Общая методика синтеза фосфоновых кислот Ru(3,8-PH) и Ru(4,7-PH) (II).** Фосфонатзамещенный лиганд (**3,8-P** или **4,7-P**, 1.05 экв) и *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 экв.) помещали в стеклянный сосуд G10 для микроволнового реактора, добавляли этанол ( $C_{\text{Ru}} \sim 0.05 \text{ M}$ ) и перемешивали в микроволновом реакторе при 100°C в течение 1 часа. После охлаждения смесь упаривали, растворяли в воде (5–10 мл) и промывали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 мл) до обесцвечивания органической фазы. Водную фазу перенесли в стеклянный автоклав (Synthware), снабженный завинчивающейся тефлоновой крышкой и магнитной мешалкой. Смесь перемешивали при 150°C (масляная баня) в течение 48 часов. Полученный раствор после охлаждения пропускали через шприц-фильтр (220 нм), фильтрат упаривали, остаток сушили в вакууме при 80°C.



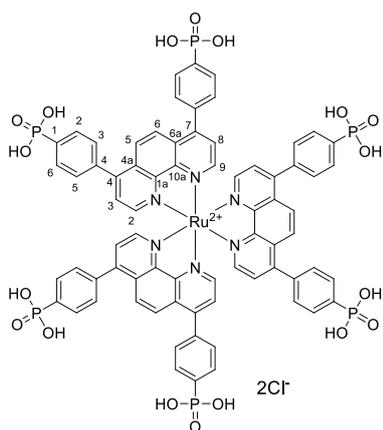
**[Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин-3,8-диил)бис(фосфонат)] рутения(II) дихлорид дигидрат (Ru(3,8-PH)):** получен из соединения **3,8-P** (100 мг, 0.221 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 мг, 0.207 ммоль) по методике **И**. Выход 155 мг (87%), темно-красный порошок.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 8.68 д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=13.0, 2H, 4,7-H(Phen)), 8.42-8.40 м. (2H, 3-H(bpy)), 8.37-8.35 м. (2H, 3'-H(bpy)), 8.20 д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=6.5, 2H, 2,9-H(Phen)), 8.13 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 7.94-7.90 м. (2H, 4-H(bpy)), 7.83-7.79 м. (4H, 4',6-H(bpy)), 7.47-7.46 м. (2H, 6'-H(bpy)), 7.28-7.25 м. (2H, 5-H(bpy)), 7.04-7.01 м. (2H, 5'-H(bpy)). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 6.2 (2P). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3354 (OH), 3107, 3071, 2974, 2922, 2824, 1844, 1635, 1602, 1464, 1444, 1422, 1369, 1311, 1213 (P=O), 1140, 1068, 1022, 963, 912, 765, 723, 709. Элементный анализ рассчитан для C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Ru (M•2H<sub>2</sub>O): C, 44.66; H, 3.51; N, 9.77; 916.06; найдено: C, 44.99; H, 3.25; N, 9.35. HRMS ESI-TOF *m/z* найдено: 775.0171. C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru (M-2HCl+Na)<sup>+</sup>. Вычислено, 775.0168.



**[Бис(2,2'-бипиридин)(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(фосфонат)] рутения(II) дихлорид дигидрат (Ru(4,7-PH)):** получен из соединения **4,7-P** (100 мг, 0.221 ммоль) и *цис*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 мг, 0.207 ммоль) по методике **М**. Выход 164 мг (94%), темно-красный порошок.

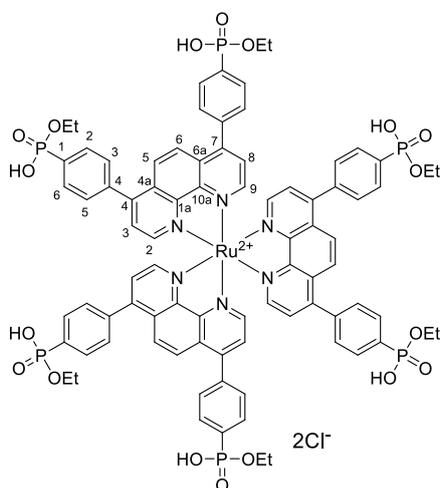
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 8.73 с. (2H, 5,6-H(Phen)), 8.46-8.44 м. (2H, 3-H(bpy)), 8.42-8.40 м. (2H, 3'-H(bpy)), 8.12 д.д. (<sup>3</sup>*J*=5.3, <sup>4</sup>*J*<sub>HP</sub>=2.8, 2H, 2,9-H(Phen)), 8.00-7.96 м. (2H, 4-H(bpy)), 7.86 д.д. (<sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>=13.4, <sup>3</sup>*J*=5.3, 2H, 3,8-H(Phen)), 7.88-7.84 м. (2H, 4'-H(bpy)), 7.80-7.79 м. (2H, 6-H(bpy)), 7.43-7.42 м. (2H, 6'-H(bpy)), 7.32-7.29 м. (2H, 5-H(bpy)), 7.09-7.06 м. (2H, 5'-H(bpy)), 3.84-3.77 м. (4H, OCH<sub>2</sub>), 1.04 т. (<sup>3</sup>*J*=7.0, 6H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 7.7 (2P). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3377 (OH), 3106, 3070, 2977, 2930, 2902, 1646, 1602, 1464, 1444, 1419, 1312 1269, 1228 (P=O), 1159, 1096, 1068, 1036, 948, 850, 805, 768, 730, 682, 668, 611. Элементный анализ рассчитан для C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>C<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Ru (M•2H<sub>2</sub>O): C, 44.66; H, 3.51; N, 9.77. Найдено: C, 44.84; H, 3.11; N, 9.31. HRMS ESI-TOF *m/z* найдено: 753.0357. C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru (M-2Cl-H)<sup>+</sup>. Вычислено, 753.0349.



**Трис[(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(4,1-фенилен) бис(фосфоная кислота)]рутения(II) дихлорид (Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>).**

Комплекс **Ru(4,7-PPh)<sub>3</sub>** (50 мг, 0.025 ммоль) поместили в сосуд Шлэнка, снабженный магнитной мешалкой, закрыли новой септой и сушили в вакууме мембранного насоса при 100°C в течение 6 часов. Горячий сосуд заполнили аргоном, остудили под давлением аргона и через септу добавили сухой дегазированный CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 мл) и триметилсилилбромид (100 мкл, 0.75 ммоль, 30 экв.). Все сочленения дополнительно герметизировали парафильмом, смесь оставили перемешиваться на ночь (12-16 часов) при комнатной температуре без доступа света. К прозрачному раствору полученного силилового эфира через септу добавили 2 мл метанола и перемешивали ещё 40 минут. Затем полученную смесь упаривали и сушили в вакууме при 60°C. Продукт прекристаллизовывали путем растворения в воде при добавлении 30%-го раствора NaOH и последующего осаждения при добавлении HCl (1 M). Выпавший осадок отделяли, промывали HCl (1 M) (3 × 3 мл) и сушили в вакууме при 60°C. Для регистрации спектров ЯМР вещество растворяли в D<sub>2</sub>O/NaOD<sub>нас</sub>.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 8.31-8.29 м. (12H, 2,9,5,6-H(Phen)), 7.99 д.д. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=10.9, <sup>3</sup>J=8.1, 12H, 2,6-H(Ph)), 7.68-7.72 м. (18H, 3,8-H(Phen) и 3,5-H(Ph)). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 10.7 (6P). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O, δ<sub>H</sub>, м.д. (J, Гц)): 151.2 (6C, 5,6-C(Phen)), 148.4 (6C, 1a,10a-C(Phen)), 148.2 (6C, 4,7-C(Phen)), 141.4 д. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=165.9, 12C, 1-C(Ph)), 140.6 уш.с. (6C, 4-C(Ph)), 130.2 д. (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=8.5, 12C, 3,5-C(Ph)), 128.8 д. (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=12.5, 6C, 2,6-C(Ph)), 128.5 (6C, 4a,6a-C(Phen)), 125.7 (6C, 2,9-C(Phen)), 125.3 (6C, 3,8-C). Спектр ИК (плёнка, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3300 (OH), 1625, 1615, 1565, 1546, 1475, 1446, 1414, 1404, 1380, 1313, 1227 (P=O), 1192, 1192, 1129, 1113, 1054, 962, 935, 823, 719, 699, 673. HRMS ESI-TOF m/z найдено: 393.0141. C<sub>72</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>P<sub>6</sub>Ru (M-2Cl-6H)<sup>4-</sup>. Вычислено, 393.0129.



**Трис ([[(1,10-фенантролин-4,7-диил)бис(4,1-фенилен) бис(моноэтил фосфонат)]рутения(II) дихлорид (Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub>).**

Комплекс **Ru(4,7-PHEtPh)<sub>3</sub>** (525 мг, 0.264 ммоль) поместили в стеклянный автоклав (Synthware), снабженный магнитной мешалкой и завинчивающейся тefлоновой крышкой и добавили смесь этанола и 25% водного раствора аммиака (1:1 v/v, 5 мл). Полученную смесь перемешивали при 130°C (масляная баня) в течение 18 часов. Затем полученную смесь пропустили через шприцевой фильтр (220 нм), фильтрат

подкислили HCl (1 M) до выпадения осадка, выпавший осадок центрифугировали и промывали HCl (1 M) 3 раза, остаток высушили в вакууме при 60°C. Выход 500 мг (количественный), темно-красный порошок.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 8.40 д. ( $^3J=5.4$ , 6H, 2,9-H(Phen)), 8.34 с. (6H, 5,6-H(Phen)), 8.01 д.д. ( $^3J_{\text{HP}}=11.5$ ,  $^3J=7.9$ , 12H, 2,6-H(Ph)), 7.80 д. ( $^3J=5.4$ , 6H, 3,8-H(Phen)), 7.71 д.д. ( $^3J=8.0$ ,  $^4J_{\text{HP}}=2.6$ , 12H, 3,5-H(Ph)), 3.89-3.82 м. (12H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.31 м. ( $^3J=7.0$ , 18H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 10.5 (6P). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 153.9 (6C, 5,6-C), 149.4 (6C, 1',10'-C), 148.9 (6C, 4,7-C), 138.9 д. ( $^3J_{\text{CP}}=175.5$ , 12C, 4-C(Ph)), 138.5 уш.с. (6C, 1-C(Ph)), 133.2 д. ( $^3J_{\text{CP}}=8.7$ , 12C, 3,5-C(Ph)), 130.5 д. ( $^2J_{\text{CP}}=14.0$ , 6C, 2,6-C(Ph)), 130.4 (6C, 5',6'-C), 127.2 (6C, 2,9-C), 127.0 (6C, 3,8-C), 61.4 д. ( $^2J_{\text{CP}}=4.8$ , 6C,  $\text{OCH}_2$ ), 17.0 д. ( $^3J_{\text{CP}}=7.2$ , 12C,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3330 (OH), 1575, 1449, 1414, 1388, 1325, 1188, 1227 (P=O), 1188, 1135, 1099, 1083, 1059, 1039, 1015, 942, 835, 762, 716, 673, 604. HRMS ESI-TOF  $m/z$  найдено: 942.1137.  $\text{C}_{84}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Na}_3\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Ru}^{2+}$  (M-H+3Na) $^{2+}$ . Вычислено, 942.0911.

#### 4.7. Синтез гибридных материалов

**Общая методика получения гибридных материалов (К).** [108] В высушенный при 80°C сосуд Шлёнка, снабженный магнитной мешалкой, помещали фосфонатзамещённый комплекс Ru(II), сосуд закрыли резиновой септой и заполняли аргоном. Через септу добавляли сухой свежеперегнанный дихлорметан ( $C_{\text{Ru}} = 0.01$  M) и триметилсилилбромид (6 экв. на одну P(O)(OEt) $_2$ -группу). Все сочленения и септу дополнительно герметизировали парафильмом. Смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре в атмосфере аргона без доступа света. Далее реакционную смесь полностью упаривали в реакционном сосуде в вакууме масляного насоса (0.5 мм Hg), через септу добавили сухой ДМФА ( $C_{\text{Ru}} = 0.01$  M). Далее полученный раствор через канулу переносили в заполненный аргоном и снабженный магнитной мешалкой сухой сосуд Шлёнка, в который предварительно вносили нужное количество мезопористого  $\text{TiO}_2$ . Все сочленения и септу дополнительно герметизировали парафильмом, полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона без доступа света в течение 48 часов. Полученный материал отделяли центрифугированием и последовательно промывали ДМФА (2×15 мл), водой (2×15 мл), этанолом (2×15 мл) и диэтиловым эфиром (2×15 мл). При промывании материал отделяли центрифугированием. Полученный материал сушили в вакууме масляного насоса при 80°C не менее 24 часов.

**Гибридный материал Ru(4,7-P)@TiO $_2$  (1:200)** был получен по методике К из комплекса Ru(4,7-P) (20 мг, 0.017 ммоль), TiO $_2$ ·nH $_2$ O (200 экв., 3.4 ммоль, 360 мг [Mг = 106]) и

триметилбромсилана (12 экв., 0.204 ммоль, 31 мг, 27 мкл). Получено 335 мг продукта. Элементный анализ (% (% расч)): С 8.96 (9.07), Н 2.00 (2.82), N 1.61 (1.71), Ti 43.89 (41.08), P 0.41 (0.43), Ru 0.32 (0.35). Рассчитанная брутто-формула  $\text{Ru}(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4)(\text{PF}_6)_2(\text{TiO}_2)_{262}(\text{H}_2\text{O})_{143}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{37}$ .

**Гибридный материал Ru(4,7-P)@TiO<sub>2</sub> (1:500)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4,7-P)** (18 мг, 0.0156 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (500 экв., 7.8 ммоль, 827 мг [Mг = 106]) и триметилбромсилана (12 экв., 0.187 ммоль, 28 мг, 25 мкл). Получено 758 мг продукта. Элементный анализ (% (% теор)): С 7.22 (7.96), Н 2.37 (2.61), N 1.57 (1.73), Ti 40.77 (44.96), P 0.18 (0.23), Ru 0.17 (0.19). Рассчитанная брутто-формула  $\text{Ru}(\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2)(\text{PF}_6)_2(\text{TiO}_2)_{510}(\text{H}_2\text{O})_{290}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{48}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{61}$ .

**Гибридный материал Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:200)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4-PPh)** (17 мг, 0.015 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (200 экв., 3 ммоль, 318 мг [Mг = 106]) и триметилбромсилана (6 экв., 0.09 ммоль, 28 мг, 24 мкл). Получено 268 мг продукта. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (δ<sub>н</sub>, м.д.(% инт. инт.)): 9.5 (52.4), -3.4 (47.8). Элементный анализ (% (% расч)): С 8.90 (8.84), Н 1.85 (2.34), N 2.56 (2.62), Ti 43.81 (43.48), P 0.2 (0.23), Ru 0.39 (0.38). Рассчитанная брутто-формула  $\text{Ru}(\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_3\text{P})\text{PF}_6\text{Br}(\text{TiO}_2)_{222}(\text{H}_2\text{O})_{128}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_7(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{41}$ .

**Гибридный материал Ru(4-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:500)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4-PPh)** (9 мг, 0.0082 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (500 экв., 4.1 ммоль, 435 мг [Mг = 106]) и триметилбромсилана (6 экв., 0.276 ммоль, 42 мг, 37 мкл). Получено 390 мг продукта. Элементный анализ (% (% расч)): С 5.56 (5.51), Н 2.12 (3.29), N 1.42 (1.44), Ti 40.38 (40.57), P 0.13 (0.13), Ru 0.13 (0.14). Рассчитанная брутто-формула  $\text{Ru}(\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_3\text{P})(\text{PF}_6)_2(\text{TiO}_2)_{545}(\text{H}_2\text{O})_{543}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{19}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{60}$ .

**Гибридный материал Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:200)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(3-PPh)** (30 мг, 0.0274 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (200 экв., 5.48 ммоль, 581 мг [Mг = 106]) и триметилбромсилана (6 экв., 0.164 ммоль, 25 мг, 22 мкл). Получено 544 мг продукта. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (δ<sub>н</sub>, м.д.(% инт. инт.)): 17.7 (4.9), 9.7 (36.4), -3.5 (45.7), -10.3 (13.0). Элементный анализ (% (% расч)): С 9.48 (9.46), Н 2.11 (2.66), N 1.77 (1.87), Ti 43.88 (43.98), P 0.24 (0.25), Ru 0.37 (0.41). Рассчитанная брутто-формула  $\text{Ru}(\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_3\text{P})\text{PF}_6\text{Br}(\text{TiO}_2)_{227}(\text{H}_2\text{O})_{119}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{25}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{27}$ .

**Гибридный материал Ru(3-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:500)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(3-PPh)** (30 мг, 0.0274 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (500 экв., 13.7 ммоль, 1452 мг [M<sub>r</sub> = 106]) и триметилбромсилана (6 экв., 0.164 ммоль, 25 мг, 22 мкл). Получено 1378 мг продукта. Элементный анализ (% (% расч.)): С 6.84 (6.01), Н 2.33 (2.19), N 1.76 (1.73), Ti 39.74 (49.37), P 0.13 (0.15), Ru 0.13 (0.16). Рассчитанная брутто-формула Ru(C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>639</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>184</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>91</sub>.

**Гибридный материал Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:50)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4,7-PPh)** (53 мг, 0.04 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (55 экв., 2.24 ммоль, 237 мг [M<sub>r</sub> = 106]) и триметилбромсилана (12 экв., 0.48 ммоль, 74 мг, 64 мкл). Получено 200 мг материала. Элементный анализ (% (% расч.)): С 9.52 (9.51), Н 2.14 (2.30), N 1.66 (1.69), Ti 39.95 (40.69), P 1.10 (1.15), Ru 1.39 (1.44). Рассчитанная брутто-формула Ru(C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>Br<sub>1.5</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>60</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>49</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub>.

**Гибридный материал Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:200)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4,7-PPh)** (63 мг, 0.048 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (203 экв., 9.78 ммоль, 1037 мг [M<sub>r</sub> = 106]) и триметилбромсилана (12 экв., 0.577 ммоль, 88 мг, 76 мкл). Получено 980 мг материала. Элементный анализ (% (% расч.)): С 6.5 (6.5), Н 2.22 (2.33), N 1.87 (1.89), Ti 44.21 (44.70), P 0.38 (0.39), Ru 0.43 (0.43). Рассчитанная брутто-формула Ru(C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)Br(TiO<sub>2</sub>)<sub>221</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>159</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>26</sub>.

**Гибридный материал Ru(4,7-PPh)@TiO<sub>2</sub> (1:500)** был получен по методике **К** из комплекса **Ru(4,7-PPh)** (90 мг, 0.069 ммоль), TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (500 экв., 34.4 ммоль, 3.65 г [M<sub>r</sub> = 106]) и триметилбромсилана (12 экв., 0.826 ммоль, 130 мг, 111 мкл). Получено 3.15 г материала. Элементный анализ (% (% расч.)): С 7.37 (7.35), Н 1.87 (1.91), N 0.48 (0.55), Ti 45.71 (49.51), P 0.16 (0.17), Ru 0.19 (0.22). Рассчитанная брутто-формула Ru(C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>Br<sub>1.5</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>473</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>109</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)<sub>67</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>12</sub>.

#### 4.8. Изучение спектральных свойств

Для измерения коэффициентов поглощения и квантовых люминесценции готовили стандартные растворы комплексов. Спектры регистрировали в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Перед измерением интенсивности люминесценции через раствор в кювете барботировали аргон для удаления кислорода воздуха. Спектры поглощения регистрировали на приборе Hitachi UV-2900 (источники излучения –

лампа накаливания и дейтериевая лампа). Спектры флуоресценции регистрировали на приборе Horiba Jobin Yvon Fluoromax-2 (источник возбуждения – ксеноновая лампа), измерения проводили при длине волны возбуждающего излучения 450 нм и ширине оптической щели 3 нм. Площадь пика в спектре флуоресценции рассчитывали путём интегрирования методом трапеций при помощи программы DataMax. Квантовый выход измеряли по методике [71] с использованием  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  ( $\Phi = 0.094(4)$ ) в качестве стандарта. Для расчета использовали формулу

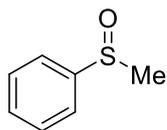
$$\Phi_x = \Phi_{st} \times \left( \frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{st}} \right) \times \left( \frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \right),$$

где  $\Phi_x$  и  $\Phi_{st}$  – квантовый выход люминесценции образца и стандарта, соответственно;  $\eta_x$  и  $\eta_{st}$  – соответствующие коэффициенты преломления растворителей;  $\text{Grad}_x$  и  $\text{Grad}_{st}$  – тангенсы угла зависимости интегральной интенсивности эмиссии раствора от оптической плотности раствора при длине волны возбуждения (450 нм). Для построения зависимости для каждого образца ( $A = 0.01\text{--}0.1$ ) использовали минимум 5 точек. Растворы комплексов дегазировали барботированием аргона непосредственно перед регистрацией спектра флуоресценции.

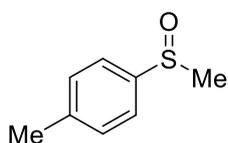
Регистрацию спектров люминесценции материалов и измерение квантовых выходов осуществляли при помощи прибора Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 (источник возбуждения – ксеноновая лампа) с использованием интегрирующей сферы РТИ K-sphere-petite. Полученные данные приведены в таблице 21.

#### 4.9. Изучение каталитических свойств комплексов Ru(II)

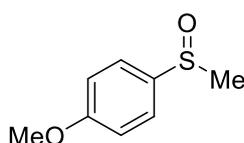
**Общая методика фотокаталитического аэробного окисления сульфидов в сульфоксиды.** В стеклянную виалу, снабженную магнитной мешалкой, вносили органический сульфид (1 ммоль), комплекс рутения (0.05 мольн.% для арилалкил сульфидов, 0.005 мольн.% для диалкилсульфидов), затем в раствор добавляли смесь ацетонитрил-вода (10:1 v/v) для достижения общего объема смеси 2 мл. Катализаторы вносились в виде растворов, предварительно приготовленных в мерных колбах в смеси ацетонитрил-вода (10:1 v/v). Реакционную смесь облучали при перемешивании в фотореакторе А (450 нм, 30 Вт, рис. 1), через смесь в ходе реакции барботировался слабый ток кислорода. Реакционную смесь разбавляли водой (7 мл), продукты реакции экстрагировали дихлорметаном (3 × 5 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над сульфатом натрия и упаривали при комнатной температуре при пониженном давлении. Выход продуктов определяли с использованием толуола в качестве внутреннего стандарта по спектру  $^1\text{H}$  ЯМР. Полученные спектры целевых продуктов соответствуют приведенным в литературе.



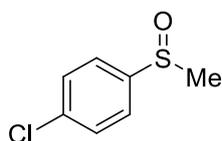
**Метилфенилсульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.70 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.50–7.59 м. (3H, Ph), 7.64–7.71 м. (2H, Ph).



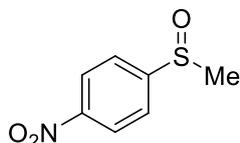
**Метил(4-метилфенил)сульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.38 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 с. (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.26–7.33 м. (2H, Ph), 7.50–7.58 м. (2H, Ph).



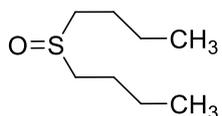
**(4-Метоксифенил)метилсульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.71 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.82 с. (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.04–7.09 м. (2H, Ph), 7.59–7.66 м. (2H, Ph).



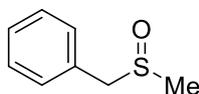
**(4-Хлорфенил)метилсульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.71 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.49–7.55 м. (2H, Ph), 7.57–7.63 м. (2H, Ph).



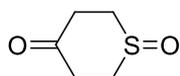
**Метил(4-нитрофенил)сульфоксид.** [143] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.81 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.82–7.90 м. (2H, Ph), 8.38–8.44 м. (2H, Ph).



**Дибутилсульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 0.96 т. ( $J = 7.3$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.61 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65–1.82 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60–2.78 м. (2H,  $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})$ ).



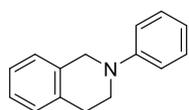
**Бензилметилсульфоксид.** [142] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.46 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.93 и 4.02 АВ-система ( $J = 14$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.29–7.41 м. (5H, Ph).



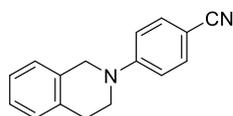
**Тиан-4-он S-оксид.** [144] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 2.43–2.57 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78–2.95 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.19–3.38 м. (4H,  $\text{CH}_2$ ).

**Общая методика синтеза исходных N-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов.** [145] В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником вносили ацетат палладия(II) (3 мольн.%), *rac*-BINAP (5 мольн.%) и *трет*-бутилат натрия (2 экв.), а также арилбромид (1 экв.). Прибор заполняли аргоном и в токе аргона вносили предварительно дегазированную смесь абсолютного толуола ( $C_{\text{Ar-Br}} = 0.6 \text{ M}$ ), 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина

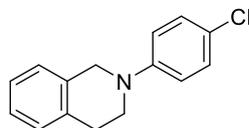
(ТГИХ, 2 экв.) и арилбромид (в случае жидкого соединения). Через полученную смесь дополнительно барботировали сухой аргон в течение 10 минут. Далее смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 3–4 часов. Затем остывшую смесь пропускали через бумажный фильтр, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле с использованием смесей петролейный эфир – EtOAc в качестве элюентов.



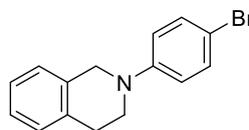
**2-Фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (1a)** [145] был получен из бромбензола (2.355 г, 1.575 мл, 15 ммоль) и ТГИХ (3.99 г, 30 ммоль). Выход: 2.910 г (93%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.32 д.д. ( $J=8.6$ ,  $J=7.3$ , 2H), 7.23–7.17 м. (4H), 7.03 д. ( $J=8.1$ , 2H), 6.87 т. ( $J=7.3$ , 2H), 4.45 с. (2H), 3.60 т. ( $J=5.9$ , 2H), 3.02 т. ( $J=5.9$ , 2H).



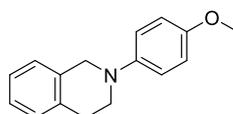
**2-(4-Цианофенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (1b)** [145] был получен из 4-бромбензонитрила (1.820 г, 10 ммоль) и ТГИХ (2.66 г, 20 ммоль). Выход: 1.661 г (71%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.52 д. ( $J=8.9$ , 2H), 7.26–7.18 м. (4H), 6.88 д. ( $J=8.9$ , 2H), 4.50 с. (2H), 3.63 т. ( $J=5.9$ , 2H), 3.00 т. ( $J=5.9$ , 2H).



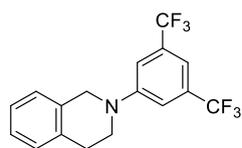
**2-(4-Хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (1c)** [145] был получен из 1-бром-4-хлорбензола (0.995 г, 5 ммоль) и ТГИХ (1.33 г, 10 ммоль). Выход: 0.585 г (47%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.25 д. ( $J=8.9$ , 2H), 7.24–7.17 м. (4H), 6.91 д. ( $J=8.9$ , 2H), 4.40 с. (2H), 3.55 т. ( $J=5.8$ , 2H), 3.00 т. ( $J=5.8$ , 2H).



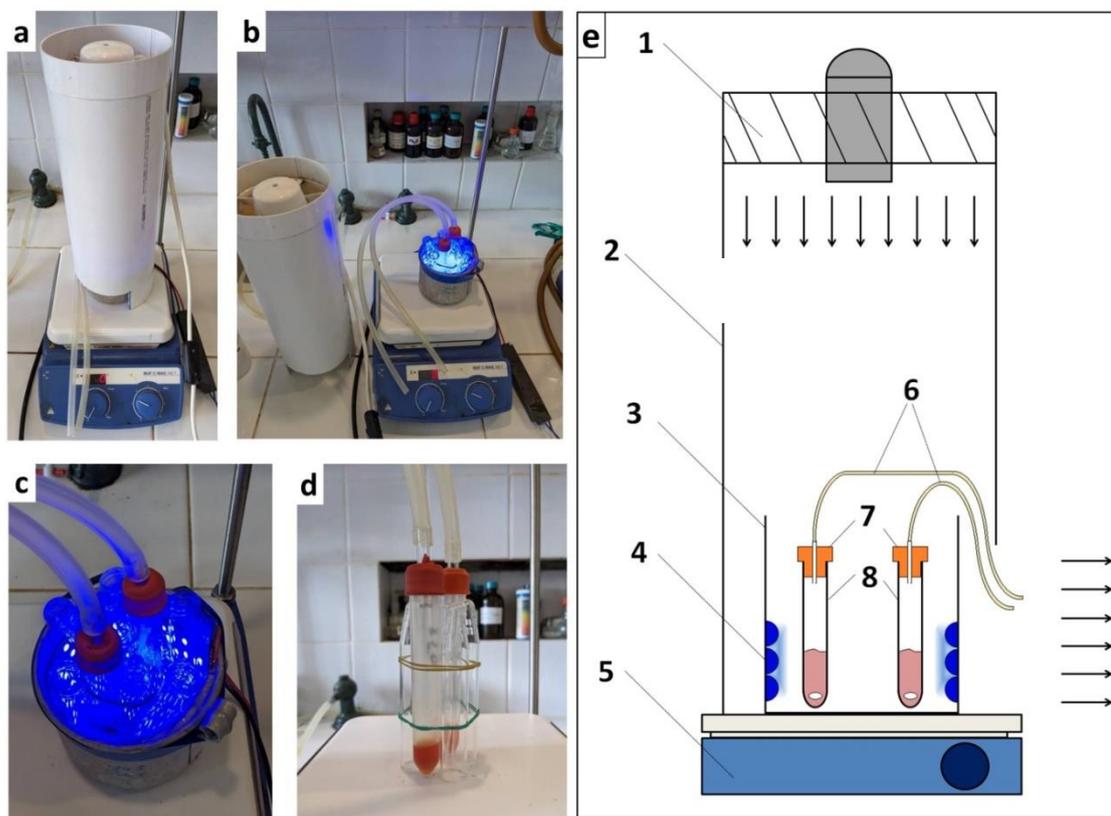
**2-(4-Бромфенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (1d)** [145] был получен из 1,4-дибромбензола (590 мг, 2.5 ммоль) и ТГИХ (333 мг, 0.25 мл). Выход: 0.365 г (50%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.37 д. ( $J=8.4$ , 2H), 7.22–7.18 м. (4H), 6.85 д. ( $J=8.4$ , 2H), 4.39 с. (2H), 3.54 т. ( $J=5.8$ , 2H), 2.99 т. ( $J=5.8$ , 2H).



**2-(4-Метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (1e)** [145] был получен из 4-броманизола (1.870 г, 1.25 мл, 10 ммоль) и ТГИХ (2.66 г, 20 ммоль). Выход: 0.887 г (37%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.20–7.14 м. (4H), 7.01 д. ( $J=9.1$ , 2H), 6.89 д. ( $J=9.1$ , 2H), 4.32 с. (2H), 3.79 с. (3H), 3.46 т. ( $J=5.9$ , 2H), 3.01 т. ( $J=5.9$ , 2H).



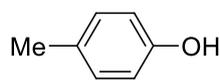
**2-(3,5-Бис(трифторметил)фенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохиолин (1f)** [146] был получен из 1-бром-3,5-бис(трифторметил)бензола (4.395 г, 2.586 мл, 15 ммоль) и ТГИХ (3.99 г, 30 ммоль). Выход 5.000 г (96%), белое твёрдое вещество. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.30–7.24 м. (4H, Ar и  $\text{Ar}_F$ ), 4.52 с. (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.87 м. ( $J=5.9$ , 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.07 м. ( $J=5.9$ , 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 150.0 (1C,  $\text{NC}(\text{Ar}_F)$ ), 134.3 (1C, C1 (Ph)), 132.8 (1C, C2 (Ph)), 132.0 кв. ( $J_{\text{CF}} = 32.1$ , 2C, C3 и C5 ( $\text{Ar}_F$ )), 127.9 (1C, C6 (Ph)), 126.5 (1C, C2 (Ph)), 126.1 (2C, C5 и C3 (Ph)), 124.1 кв. ( $J_{\text{CF}} = 272.8$ , 2C,  $\text{CF}_3$ ), 112.4 (2C, C2 и C6 ( $\text{Ar}_F$ ), 110.0 (1C, C4, ( $\text{Ar}_F$ ), 49.0 (1C,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 44.9 (1C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 28.6 (1C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ).



**Рисунок 2. Фотореактор Б.** Устройство фотореактора. **a** – фотореактор; **b**, **c** – реакционные сосуды закреплены между светодиодами; **d** – реакционные сосуды. **e** – схематическое представление. **1** – Вентилятор (16 Вт, 188 м<sup>3</sup>/ч); **2** – хлорвиниловая труба (d = 125 мм, h = 500 мм); **3** – алюминиевая чашка (d = 110 мм); **4** – светодиодная лента (LP SMD 5050, 300 ламп, IP65, 12 В, 12 Вт, синий (455 нм)); **5** – магнитная мешалка (IKA® C-Mag HS 7); **6** – силиконовый шланг для медленной подачи воздуха; **7** – резиновая септа со стеклянной трубкой; **8** – закреплённые полипропиленовые 15 мл пробирки для центрифугирования с магнитными мешалками.

**Общая методика гидроксирования *n*-толилборной кислоты.** В стеклянную хроматографическую вials (4 мл), снабжённую магнитной мешалкой, вносили *n*-толилборную

кислоту (34 мг, 0.25 ммоль), фотокатализатор (1 мольн. % Ru), ДМФА (2 мл) и DIPEA (89 мкл, 0.5 ммоль, 2 экв.). Вialsу закрывали септой с отводом (реактор Б, рис. 2) или крышкой с иглой (Реактор А, рис. 1) и облучали при перемешивании в течение заданного времени. Конверсию и выход определяли по спектру  $^1\text{H}$  ЯМР упаренной аликвоты реакционной смеси с внутрим стандартом, если не указано иное.

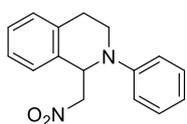


**4-Метилфенол.** [147] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 6.96  $\delta$ . ( $J=8.0$ , 2H, 3,5-H/Ph), 6.86  $\delta$ . ( $J=8.0$ , 2H, 2,6-H/Ph), 2.21 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ).

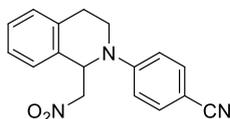
**Общая методика отделения твердофазных фотокатализаторов.** Реакционную смесь переносили в пластмассовую пробирку и отделяли материал центрифугированием (5 минут, 4500 об./мин), после чего последовательно промывали материал  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 мл), MeOH (5 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 мл), после каждой промывки отделяя центрифугированием. Затем материал сушили на воздухе и снова вводили в реакцию.

**Общая методика экстракционного отделения фотокатализаторов.** К реакционной смеси добавляли дихлорметан (10 мл). Катализатор экстрагировали водой (2 $\times$ 5 мл) до получения бесцветной водной фазы. Объединенные водные фазы (верхний слой) упаривали, а остаток снова вводили в реакцию (для количественного перенесения раствора в 1 мл метанола).

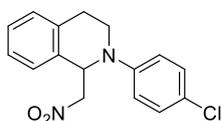
**Общая методика нитрометилирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов.** В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносили *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин **1** (0.375 ммоль), фотокатализатор (1 мольн. % Ru) и нитрометан (1.5 мл). При использовании катализаторов **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(4,7-PHEt)**, **Ru(3,8-PH)** и **Ru(4,7-PH)** в смесь дополнительно добавляли 1 мл метанола для улучшения растворимости катализатора. Сосуд помещали в фотореактор (А или Б) и облучали при перемешивании в течении заданного времени. Ход реакции контролировали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и прекращали реакцию при достижении 90% конверсии исходного ТГИХ. После прекращения реакции катализатор отделяли. Выход продукта определяли с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  с добавлением внутреннего стандарта (0.375 ммоль 1,3-диметоксибензола или бифенила). Полученные спектры целевых продуктов соответствуют приведенным в литературе. Выходы продуктов, полученные в различных условиях, приведены в соответствующих разделах Обсуждения результатов. Типичные спектры реакционных смесей приведены в приложении 4.



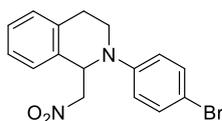
**1-(Нитрометил)-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (2a).** [145] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.39–7.12 м. (4H), 7.03 д. ( $J=7.7$ , 2H), 6.89 м. ( $J=7.3$ , 1H), 5.59 м. ( $J=7.3$ , 1H), 4.91–4.86 м. (1H), 4.61–4.56 м. (1H), 3.69–3.60 м. (2H), 3.18–3.06 м. (1H), 2.86–2.74 м. (1H).



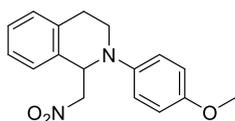
**1-(Нитрометил)-2-(4-цианофенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (2b).** [145] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.50 д. ( $J=9.0$ , 2H), 7.22–7.15 м. (4H), 6.96 д. ( $J=9.0$ , 2H), 5.52 м. ( $J=7.2$ , 1H), 4.86–4.81 м. (1H), 4.62–4.57 м. (1H), 3.86 м. ( $J=6.2$ , 2H), 3.13–3.05 м. (1H), 2.91–2.86 м. (1H).



**1-(нитрометил)-2-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (2c).** [148] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.27–7.21 м. (6H), 6.92 д. ( $J=9.1$ , 2H), 5.53–5.50 м. (1H), 4.87–4.82 м. (1H), 4.60–4.55 м. (1H), 3.66–3.59 м. (2H), 3.11–2.99 м. (1H), 2.81–2.75 м. (1H).



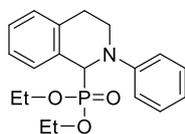
**1-(Нитрометил)-2-(4-бромфенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (2d).** [145] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.31 д. ( $J=9.1$ , 2H), 7.25–7.17 м. (4H), 6.82 д. ( $J=9.1$ , 2H), 5.46–5.44 м. (1H), 4.85–4.80 м. (1H), 4.58–4.53 м. (1H), 3.61–3.55 м. (2H), 3.07–2.97 м. (1H), 2.79–2.72 м. (1H).



**1-(Нитрометил)-2-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (2e)** [145]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.16–7.10 м. (4H), 6.87 д. ( $J=9.1$ , 2H), 6.76 д. ( $J=9.1$ , 2H), 5.36–5.33 м. (1H), м. (1H), 4.81–4.76 м. (1H), 4.57–4.52 м. (1H), 3.89 с. (3H), 3.55–3.50 2.99–2.91 м. (1H), 2.66–2.60 м. (1H).

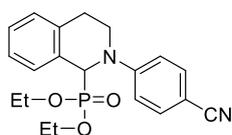
**Общая методика фосфонирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов.** В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносили *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин **1** (0.375 ммоль), фотокатализатор (1 мольн. % Ru), метанол (1.5 мл) и диэтилфосфит (0.4875 ммоль, 63 мкл, 1.3 экв.). В случае субстратов **1b–g** в качестве растворителя вносили 1 мл смеси ТГФ-метанол 1:1 (v/v) для обеспечения растворения. Сосуд помещали в фотореактор (А или Б) и облучали при перемешивании в течении заданного времени. Ход реакции контролировали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и прекращали реакцию при достижении 90% конверсии исходного ТГИХ. После прекращения реакции катализатор отделяли. Выход продукта определяли с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  с добавлением внутреннего

стандарта (0.375 ммоль 1,3-диметоксибензола или бифенила). Полученные спектры целевых продуктов соответствуют приведенным в литературе. Выходы продуктов, полученные в различных условиях, приведены в соответствующих разделах Обсуждения результатов. Типичные спектры реакционных смесей приведены в приложении 4.



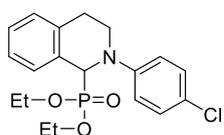
**Диэтил (2-фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)фосфонат (3a).** [149]

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.40 *уш.д.* ( $J_{\text{набл}}=6.4$ , 2H), 7.29–7.15 *м.* (5H), 7.03 *д.* ( $J=8.3$ , 2H), 6.81 *т.* ( $J=7.2$ , 1H), 5.22 *д.* ( $J_{\text{HP}}=20.0$ , 1H), 4.19–3.89 *м.* (5H), 3.67–3.61 *м.* (1H), 3.12–2.97 *м.* (2H), 1.26 *т.* ( $J=7.1$ , 3H), 1.16 *т.* ( $J=7.1$ , 3H).



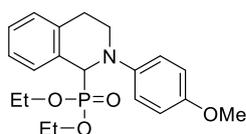
**Диэтил (2-(4-цианофенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)фосфонат (3b).** [149]

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.53–7.43 *м.* (2H), 7.34–7.27 *м.* (1H), 7.20 *д.д.* ( $J=9.0$ ,  $J=3.6$ , 3H), 6.93 *д.* ( $J=9.0$ , 2H), 5.19 *д.* ( $J_{\text{HP}}=17.0$ , 1H), 4.18–3.70 *м.* (5H), 3.64–3.46 *м.* (1H), 3.42–3.20 *м.* (1H), 2.98 *д.д.* ( $J=15.6$ ,  $J=9.0$ , 1H), 1.18 *т.* ( $J=7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 *т.* ( $J=7.0$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).



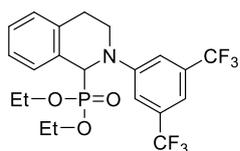
**Диэтил (2-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)фосфонат (3c).** [149]

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.36 *уш.д.* ( $J_{\text{набл}}=6.4$ , 2H), 7.24–7.12 *м.* (5H), 6.99 *д.* ( $J=9.0$ , 2H), 5.12 *д.* ( $J_{\text{HP}}=19.2$ , 1H), 4.13–3.85 *м.* (5H), 3.53–3.48 *м.* (1H), 3.12–2.94 *м.* (1H), 1.23 *т.* ( $J=7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 *т.* ( $J=7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ).



**Диэтил (2-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)фосфонат (3e).** [149].

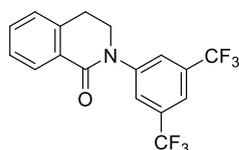
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.36 *м.* (1H), 7.24–7.12 *м.* (3H), 6.91 *д.* ( $J=9.0$ , 2H), (6.80 *д.* ( $J=9.0$ , 2H), 5.04 *д.* ( $J_{\text{HP}}=21.5$ , 1H), 4.11–3.91 (*м.*, 5H), 3.57–3.49 *м.* (1H), 2.98–2.93 *м.* (2H), 1.25 *т.* ( $J=7.0$ , 3H), 1.16 *т.* ( $J=7.0$ , 3H).



**Диэтил (2-(3,5-бис(трифторметил)фенил)-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолин-1-ил)фосфонат (3f).** Продукт был выделен и очищен с помощью колоночной хроматографии, элюент пентан – EtOAc, 10:1–1:1 (v/v). Выход 63 мг (35%),

желтое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.41–7.37 *м.* (3H, Ar-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>), 7.30–7.22 *м.* (4H, Ar-THIQ), 5.20 *д.* ( $J_{\text{HP}}=16.9$ , 1H, P-C-H), 4.16–3.81 *м.* (5H, OCH<sub>2</sub>, N-CHN'-CH<sub>2</sub>) 3.62–3.54 *м.* (1H, N-CHN'-CH<sub>2</sub>), 3.51–3.41 *м.* (1H, N-CH<sub>2</sub>-CHN'), 3.62–3.54 (*м.*, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.09–3.00 *м.* (1H, N-CH<sub>2</sub>-CHN'), 1.22 *т.* ( $J=7.1$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 *т.* ( $J=7.1$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

(CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 149.5 δ. (*J*<sub>CP</sub>=2.3, 1C, C1 (Ph-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 136.2 δ. (*J*<sub>CP</sub>=5.2, 1C, C4' (THIQ)), 132.2 кв. (*J*<sub>CF</sub>=32.6, 2C, CCF<sub>3</sub>), 130.0 (1C, C1' (THIQ)), 128.4 δ. (*J*<sub>CP</sub>=2.9, 1C, C6 (THIQ)), 128.3 δ. (*J*<sub>CP</sub>=5.2, 1C, C5 (THIQ)), 128.2 δ. (*J*<sub>CP</sub>=3.4, 1C, C8 (THIQ)), 123.7 2 кв. (*J*<sub>CF</sub>=272.8, 2C, CF<sub>3</sub>), 113.0 м. (2C, C2 и C6 (Ph-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 110.7–110.5 м. (1C, C4 (Ph-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 63.0 δ. (*J*<sub>CP</sub>=7.6, 1C, OCH<sub>2</sub>), 62.9 δ. (*J*<sub>CP</sub>=7.7, 1C, OCH'<sub>2</sub>), 58.6 δ. (*J*<sub>CP</sub>=160.1, 1C, P-C-H), 43.9 (1C, C3 (THIQ)), 27.5 (1C, C4 (THIQ)), 16.2 δ. (*J*<sub>CP</sub>=4.0, 1C, CH<sub>3</sub>), 16.1 δ. (*J*<sub>CP</sub>=4.1, 1C, CH'<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 63.0 (6F, CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 21.34 (1P, P(O)(OEt)<sub>2</sub>). IR (плёнка): 1616, 1477, 1396, 1349, 1274 (P=O), 1247, 1171, 1126, 1047, 1022, 967, 846, 783, 723, 698, 682. HRMS ESI-TOF *m/z* найдено: 504.1129. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>NNaO<sub>3</sub>P (M+Na)<sup>+</sup>. Вычислено, 504.1134.

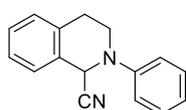


**2-(3,5-Бис(трифторметил)фенил)-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-он** был

выделен при синтезе как побочный продукт при синтезе **3f**. Выход: 14 мг (10%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 7.41–7.37 м. (3H), 8.18 δ.

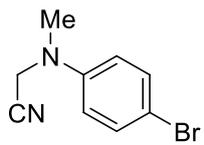
(*J*=7.7, 1H) 7.93 с. (2H), 7.77 с. (1H), 7.57–7.54 м. (1H), 7.46–7.41 м. (1H), 7.31 δ. (*J*=7.4, 1H), 4.10 м (*J*=6.4, 2H), 3.23 м (*J*=6.4, 2H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 164.3 (1C, C=O), 144.3, 138.2 (1C), 132.8 (1C), 131.9 кв. (*J*<sub>CF</sub>=33.7, 2C, CCF<sub>3</sub>), , 130.0 (1C), 127.5 (1C), 127.2 (1C), 125.0 уш. м. (1C), 123.1 кв. (*J*<sub>CF</sub>=272.8, 2C, CF<sub>3</sub>), 119.5–119.3 м. (1C), 49.0 (1C), 28.4 (1C).

**Общая методика цианирования третичных ариламинов.** В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносили третичный ариламин (0.25 ммоль), цианид натрия (0.375 ммоль, 40 мг, 1.5 экв.) и фотокатализатор (1 мольн. % Ru) и 2 мл смеси метанол-уксусная кислота (3:1 v/v). Сосуд помещали в фотореактор (А или Б) и облучали при перемешивании в течении заданного времени. Ход реакции контролировали с помощью ЯМР <sup>1</sup>H. После прекращения реакции катализатор отделяли. Выход продукта определяли с помощью ЯМР <sup>1</sup>H с добавлением внутреннего стандарта (0.375 ммоль 1,3-диметоксибензола или бифенила). При рециклизации твердофазных фотокатализаторов отделенный материал промывали метанолом (3 × 3 мл). При рециклизации растворимых фотокатализаторов реакцию смесь разбавляли водой (2 мл), продукты реакции экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 2 мл). Полученные спектры целевых продуктов соответствуют приведенным в литературе. Выходы продуктов, полученные в различных условиях, приведены в соответствующих разделах Обсуждения результатов.



**2-Фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбонитрил (4a).** [150] Спектр

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>H</sub>, м.д. (*J*, Гц)): 7.19 м. (6H), 7.08 м. (2H), 7.01 м. (1H), 5.50 с. (1H), 3.77 м. (1H), 3.48 м. (1H), 3.15, м. (1H), 2.96 м. (1H).



**2-((4-Бромфенил)(метил)амино)ацетонитрил (6).** [94] Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д. ( $J$ , Гц)): 7.40  $\delta$ . ( $J=9.1$ , 2H, Ph), 6.74  $\delta$ . ( $J=9.1$ , 2H, Ph), 4.16  $\delta$ . (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.00  $\delta$ . (3H,  $\text{CH}_3$ ).

## 5. Заключение

По итогам работы можно охарактеризовать ее основные результаты. Собран и проанализирован представительный литературный материал, описывающий свойства современных фотокатализаторов, фотокаталитическую активность полипиридиновых комплексов рутения и подходы к созданию рециклизуемых катализаторов на их основе. Исследования, проведенные в данной работе, демонстрируют, как из одного семейства соединений можно получить растворимые и гетерогенизованные рециклизуемые фотокатализаторы. Синтезирована серия как известных, так и неописанных ранее фосфонатзамещенных лигандов на основе 1,10-фенантролина. На их основе получена представительная библиотека новых комплексов Ru(II), содержащих диэтилфосфонатные группы в разных положениях фенантролинового лиганда, соединенных с лигандом напрямую или через фениленовый линкер. Подробно исследованы физикохимические и фотокаталитические свойства полученных комплексов, а также их строение.

Обнаружено значительное ускорение гидролиза диэтилфосфонатных групп в комплексах **Ru(4,7-P)** и **Ru(3,8-P)** по сравнению со свободными лигандами. Это свойство позволило разработать безреагентные методики полного и частичного гидролиза диэтилфосфонатных групп и получить водорастворимые комплексы **Ru(4,7-PH)**, **Ru(4,7-PHEt)**, **Ru(3,8-PH)** и **Ru(3,8-PHEt)** с высокими выходами.

Были подробно изучены спектральные и фотокаталитические характеристики данных комплексов. Продемонстрирована каталитическая активность данных комплексов в реакциях окислительного нитрометилирования и фосфонилирования тетрагидроизохинолинов, а также принципиальная возможность рециклизации растворимого катализатора **Ru(4,7-PHEt)** экстракцией в воду даже в присутствии липофильных анионов. Ряд диэтилфосфонатсодержащих комплексов рутения был иммобилизован на поверхность мезопористого диоксида титана, что позволило получить серию гетерогенных рециклизуемых фотокатализаторов. Эффективность иммобилизации различных соединений напрямую связана со структурой комплекса. Изучение физических свойств материалов показало стабильность подложки и выбранного способа иммобилизации в значимом спектре условий реакций. Эксперименты по рециклизации показали, что гетерогенизация фотокатализатора путем иммобилизации на мезопористый диоксид титана может иметь как позитивное, так и негативное влияние на рециклизацию и активность гетерогенного фотокатализатора.

Ниже приведены основные выводы по итогам работы.

1) Показана возможность фотокаталитического получения диэтилфосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов под действием видимого света. Хотя данный метод уступает по

эффективности классическому Pd-катализируемому фосфонилированию, но, в отличие от классической реакции Хирао, он не требует присутствия переходных металлов, а также не ограничен хелатирующей способностью субстрата, что делает его исключительно эффективным для модификации 1,10-фенантролинов с электронодонорными заместителями.

2) Синтезирован ряд как известных, так и ранее не описанных лигандов на основе 1,10-фенантролина, содержащих фосфонатные группы в различных положениях, связанные с гетероциклом как напрямую, так и через фениленовый линкер. Из данных лигандов получена и охарактеризована серия соответствующих комплексов Ru(II), строение которых подробно изучено методами ЯМР и РСА.

3) Диэтилфосфонатные группы в положениях 3,8 и 4,7 фенантролинового лиганда в соответствующих комплексах рутения(II) обладают повышенной склонностью к гидролизу. Это может быть использовано для селективного гидролиза Ru-комплексов диэтилфосфоновых эфиров до соответствующих комплексов моноэтилфосфоновых эфиров или фосфоновых кислот без использования дополнительных реагентов. Полученные продукты гидролиза могут быть экстрагированы в водную фазу в присутствии широкого спектра противоионов, что может быть применено для их регенерации в качестве фотокатализаторов.

4) Подробно изучены физико-химические свойства полученных комплексов Ru(II), показано значительное влияние числа фосфонатных групп и их положения в фенантролиновом ядре на люминесцентные и фотокаталитические свойства комплекса. Фосфонатзамещенные комплексы эффективно поглощают синий свет (400–500 нм) и образуют относительно устойчивое возбужденное состояние при облучении. Электрохимические свойства комплексов указывают на возрастание их окислительной способности в основном и возбужденном состоянии по сравнению с незамещенным комплексом. На примере реакции окисления сульфидов в сульфоксиды показано, что наиболее активными являются фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) с 1,10-фенантролином с двумя фосфонатными или фениленфосфонатными заместителями в положениях 4 и 7 фенантролинового лиганда.

5) На примере комплекса **Ru(4,7-PHEt)** в реакциях нитрометилирования и фосфонилирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов продемонстрирована принципиальная возможность многократной рециклизации фотокатализатора путем экстракции в воду (до 7-ми циклов). Продемонстрирована каталитическая активность данного комплекса в альфа-цианировании диалкилариламинов.

6) Получена серия гибридных материалов состава **[Ru]@TiO<sub>2</sub>** путем иммобилизации синтезированных Ru(II)-комплексов на мезопористый диоксид титана с использованием фосфонатных якорных групп. Состав и строение полученных гибридных материалов подтвержден комплексом физико-химических методов. Показана возможность рециклизации

данных твердофазных фотокатализаторов в реакциях нитрометилирования, фосфонилирования и цианирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов. Активность гетерогенизованных катализаторов сильно меняется в разных реакциях в зависимости от природы реакции, условий облучения и соотношения Ru:Ti, однако, не уступает, а в отдельных случаях и превосходит активность гомогенных фотокатализаторов.

## 6. Список сокращений

<i>rac</i> -BINAP	рацемический 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
4CzIPN	тетра(карбазоил)изофталонитрил
4-debpy	4,4'-диэтинил-2,2'-бипиридин
5dcbp	2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновая кислота
Ac	ацетил
Alk	алкил
Ar	арил
bpy	2,2'-бипиридин
bpy-Si	2,2'-бипиридин, модифицированный силанольными группами
bpz	2,2'-бипиразин
BTB	1,3,5-(4-карбоксифенилен)-бензол
Bu	<i>n</i> -бутил
COP	ковалентный органический полимер
COSY	correlation spectroscopy, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий протоны, разделённые не более чем одной связью
Cy	циклогексил
dF(CF <sub>3</sub> )ppy	3,5-дифтор-2-(4-(трифторметил)фенил)пиридин
DIPEA	диизопропилэтиламин, основание Хьюнига
DN	нонадекан
DPPF	дифенилфосфиноферроцен
DSPEC	dye-sensitized photo-electric cell, фотоэлектрохимическая ячейка, сенсбилизированная красителем
DSSC	dye-sensitized solar cell, фотовольтаическая ячейка, сенсбилизированная красителем
dtbbpy	4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин
$E_{00}$	разница энергий нулевых колебательных уровней основного и возбуждённого состояний
EDX	energy-dispersive X-ray, метод характеристики элементного состава поверхности материалов по неупругому рассеянию рентгеновских лучей
EnT	energy transfer – передача энергии от возбужденного фотокатализатора реагентам
Et	этил
$\Phi_{\Delta}$	квантовый выход генерации синглетного кислорода
$\Phi_{эм}$	квантовый выход эмиссии
hdppy	2-фенилпиридин, замещённый линейным C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>

HMBCAD	heteronuclear multiple bond correlation, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий взаимодействия ядер разных элементов на дистанции более одной связи
HOF	hydrogen-bonded organic framework, органический каркас, образованный за счет водородных связей
HSQCAD	heteronuclear single quanta correlation, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий взаимодействия непосредственно связанных ядер разных элементов
<i>i</i> -Pr	изопропил
ISP-MS	масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы
MALDI-TOF	метод масс-спектропии, матрично-активированная лазерная десорбция с времяпролётным детектором
Me	метил
MeCN	ацетонитрил
MOF (МОКП)	металл-органический координационный полимер
MSN	мезопористые наночастицы силикагеля
NBS	N-бромсукцинимид
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy, метод одномерного ЯМР, чувствительный к физическому расстоянию между взаимодействующими ядрами
npg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	нанопористый графитоподобный нитрид углерода
ПАМАМ	полиамидаминный дендример
Ph	фенил
phen	1.10-фенантролин
PIB	полиизобутилен
pin	2,3-диметилбутан-2,3-диол
ppy	2-фенилпиридин
PSYCHE	Pure Shift Yielded by Chirp Excitation, метод одномерной ЯМР спектроскопии, позволяющий получать спектр избранных ядер с подавлением спин-спиновых взаимодействий
p-Tol	4-метилфенил
RedOx	окислительно-восстановительный
rGO	восстановленный оксид графена
Rh. 6G	родамин 6G
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy, аналог NOESY во вращающейся система координат
TEMPO	2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксид
TMS	триметилсилил

TOCSY	total correlation spectroscopy, метод двумерной ЯМР спектроскопии, показывающий цепочки протонов, не разделённых четвертичными атомами углерода
TRP	5,10,15,20-тетрафенилпорфирин
БЭТ	метод определения удельной площади поверхности по изотерме сорбции газа
ВОГ	восстановленный оксид графена
ДБУ	1,8-диазабицикло-[5.4.0]ундец-7-ен
ДМАА	диметилацетамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформаид
ДХМ	дихлорметан
ИЖ	ионная жидкость
ИК	спектроскопия поглощения инфракрасного излучения
КОП	ковалентный органический полимер
мез-TiO <sub>2</sub>	мезопористый диоксид титана
МОКП	металл-органический координационный полимер
мольн. %	количество мольных процентов
ПМР	спектроскопия протонного магнитного резонанса
РСА	рентгено-структурный анализ
ТГИХ	1,2,3,4-тетрагидроизохинолин
ТГФ	тетрагидрофуран
УФ	1) спектроскопия поглощения ультрафиолетового-видимого излучения; 2) ультрафиолетовое облучение
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота или её соли
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса

## 7. Список литературы

1. Shang T.-Y., Lu L.-H., Cao Z., Liu Y., He W.-M., Yu B. Recent advances of 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) in photocatalytic transformations. // *Chemical Communications*. – **2019**. – V. 55, №38. – P. 5408-5419.
2. Bortolato T., Cuadros S., Simionato G., Dell'Amico L. The advent and development of organophotoredox catalysis. // *Chemical Communications*. – **2022**. – V. 58, №9. – P. 1263-1283.
3. Bryden M.A., Zysman-Colman E. Organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) compounds used in photocatalysis. // *Chemical Society Reviews*. – **2021**. – V. 50, №13. – P. 7587-7680.
4. Meng Q.-Y., Schirmer T.E., Berger A.L., Donabauer K., König B. Photocarboxylation of Benzylic C–H Bonds. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2019**. – V. 141, №29. – P. 11393-11397.
5. Shaikh R.S., Düsel S.J.S., König B. Visible-Light Photo-Arbusov Reaction of Aryl Bromides and Trialkyl Phosphites Yielding Aryl Phosphonates. // *ACS Catalysis*. – **2016**. – V. 6, №12. – P. 8410-8414.
6. Nguyen T.M., Nicewicz D.A. Anti-Markovnikov Hydroamination of Alkenes Catalyzed by an Organic Photoredox System. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2013**. – V. 135, №26. – P. 9588-9591.
7. MacKenzie I.A., Wang L., Onuska N.P.R., Williams O.F., Begam K., Moran A.M., Dunietz B.D., Nicewicz D.A. Discovery and characterization of an acridine radical photoreductant. // *Nature*. – **2020**. – V. 580, №7801. – P. 76-80.
8. Hedstrand D.M., Kruizinga W.H., Kellogg R.M. Light induced and dye accelerated reductions of phenacyl onium salts by 1,4-dihydropyridines. // *Tetrahedron Letters*. – **1978**. – V. 19, №14. – P. 1255-1258.
10. Armaroli N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? // *Chem. Soc. Rev.* – **2001**. – V. 30, №2. – P. 113-124.
11. Barigelletti F., De Cola L., Balzani V., Belser P., Von Zelewsky A., Voegtle F., Ebmeyer F., Grammenudi S. Caged and uncaged ruthenium(II)-polypyridine complexes. Comparative study of the photochemical, photophysical, and electrochemical properties. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1989**. – V. 111, №13. – P. 4662-4668.
13. Kober E.M., Meyer T.J. Concerning the absorption spectra of the ions  $M(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine). // *Inorganic Chemistry*. – **1982**. – V. 21, №11. – P. 3967-3977.

14. Mandal K., Pearson T.D.L., Krug W.P., Demas J.N. Singlet energy transfer from the charge-transfer excited state of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) to laser dyes. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1983**. – V. 105, №4. – P. 701-707.
16. Lytle F.E., Hercules D.M. Luminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1969**. – V. 91, №2. – P. 253-257.
17. Teplý F. Photoredox catalysis by [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> to trigger transformations of organic molecules. Organic synthesis using visible-light photocatalysis and its 20th century roots. // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – **2011**. – V. 76, – P.
18. Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. // *Chemical Reviews*. – **2013**. – V. 113, №7. – P. 5322-5363.
19. Pac C., Ihama M., Yasuda M., Miyauchi Y., Sakurai H. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+)-mediated photoreduction of olefins with 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide: a mechanistic probe for electron-transfer reactions of NAD(P)H-model compounds. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1981**. – V. 103, №21. – P. 6495-6497.
20. Su Y., Zhang L., Jiao N. Utilization of Natural Sunlight and Air in the Aerobic Oxidation of Benzyl Halides. // *Organic Letters*. – **2011**. – V. 13, №9. – P. 2168-2171.
21. Zou Y.-Q., Chen J.-R., Liu X.-P., Lu L.-Q., Davis R.L., Jørgensen K.A., Xiao W.-J. Highly Efficient Aerobic Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids: Photoredox Catalysis Using Visible Light. // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2012**. – V. 51, №3. – P. 784-788.
22. Baciocchi E., Crescenzi C., Lanzalunga O. Photoinduced electron transfer reactions of benzyl phenyl sulfides promoted by 9,10-dicyanoanthracene. // *Tetrahedron*. – **1997**. – V. 53, №12. – P. 4469-4478.
23. Bonesi S.M., Mella M., d'Alessandro N., Aloisi G.G., Vanossi M., Albini A. Photosensitized Oxygenation of Benzyl Ethyl Sulfide. // *The Journal of Organic Chemistry*. – **1998**. – V. 63, №26. – P. 9946-9955.
24. Clennan E.L., Zhou W., Chan J. Mechanistic Organic Chemistry in a Microreactor. Zeolite-Controlled Photooxidations of Organic Sulfides. // *The Journal of Organic Chemistry*. – **2002**. – V. 67, №26. – P. 9368-9378.
25. Laudadio G., Straathof N.J.W., Lanting M.D., Knoops B., Hessel V., Noël T. An environmentally benign and selective electrochemical oxidation of sulfides and thiols in a continuous-flow microreactor. // *Green Chemistry*. – **2017**. – V. 19, №17. – P. 4061-4066.
26. Legros J., Dehli J.R., Bolm C. Applications of Catalytic Asymmetric Sulfide Oxidations to the Syntheses of Biologically Active Sulfoxides. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – **2005**. – V. 347, №1. – P. 19-31.

27. Caron S., Dugger R.W., Ruggeri S.G., Ragan J.A., Ripin D.H.B. Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry. // *Chemical Reviews*. – **2006**. – V. 106, №7. – P. 2943-2989.
28. Bonesi S.M., Manet I., Freccero M., Fagnoni M., Albin A. Photosensitized Oxidation of Sulfides: Discriminating between the Singlet-Oxygen Mechanism and Electron Transfer Involving Superoxide Anion or Molecular Oxygen. // *Chemistry – A European Journal*. – **2006**. – V. 12, №18. – P. 4844-4857.
29. Baciocchi E., Giacco T.D., Elisei F., Gerini M.F., Guerra M., Lapi A., Liberali P. Electron Transfer and Singlet Oxygen Mechanisms in the Photooxygenation of Dibutyl Sulfide and Thioanisole in MeCN Sensitized by N-Methylquinolinium Tetrafluoroborate and 9,10-Dicyanoanthracene. The Probable Involvement of a Thiadioxirane Intermediate in Electron Transfer Photooxygenations. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125, №52. – P. 16444-16454.
30. Clennan E.L. Persulfoxide: Key Intermediate in Reactions of Singlet Oxygen with Sulfides. // *Acc. Chem. Res.* – **2001**. – V. 34, №11. – P. 875-884.
31. Bonesi S.M., Fagnoni M., Monti S., Albin A. Reaction of singlet oxygen with some benzylic sulfides. // *Tetrahedron*. – **2006**. – V. 62, №46. – P. 10716-10723.
32. Cheng Y., Yang J., Qu Y., Li P. Aerobic Visible-Light Photoredox Radical C–H Functionalization: Catalytic Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles. // *Organic Letters*. – **2012**. – V. 14, №1. – P. 98-101.
33. Lu Z., Shen M., Yoon T.P. [3+2] Cycloadditions of Aryl Cyclopropyl Ketones by Visible Light Photocatalysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2011**. – V. 133, №5. – P. 1162-1164.
34. Hurtley A.E., Cismesia M.A., Ischay M.A., Yoon T.P. Visible light photocatalysis of radical anion hetero-Diels–Alder cycloadditions. // *Tetrahedron*. – **2011**. – V. 67, №24. – P. 4442-4448.
35. Ischay M.A., Anzovino M.E., Du J., Yoon T.P. Efficient Visible Light Photocatalysis of [2+2] Enone Cycloadditions. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2008**. – V. 130, №39. – P. 12886-12887.
36. Du J., Espelt L.R., Guzei I.A., Yoon T.P. Photocatalytic reductive cyclizations of enones: Divergent reactivity of photogenerated radical and radical anion intermediates. // *Chemical Science*. – **2011**. – V. 2, №11. – P. 2115-2119.
37. Du J., Yoon T.P. Crossed Intermolecular [2+2] Cycloadditions of Acyclic Enones via Visible Light Photocatalysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2009**. – V. 131, №41. – P. 14604-14605.
38. Parrish J.D., Ischay M.A., Lu Z., Guo S., Peters N.R., Yoon T.P. Endoperoxide Synthesis by Photocatalytic Aerobic [2 + 2 + 2] Cycloadditions. // *Organic Letters*. – **2012**. – V. 14, №6. – P. 1640-1643.

39. Condie A.G., González-Gómez J.C., Stephenson C.R.J. Visible-Light Photoredox Catalysis: Aza-Henry Reactions via C–H Functionalization. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2010**. – V. 132, №5. – P. 1464-1465.
40. Cai B.-G., Xuan J., Xiao W.-J. Visible light-mediated CP bond formation reactions. // *Science Bulletin*. – **2019**. – V. 64, №5. – P. 337-350.
41. Rueping M., Zhu S., Koenigs R.M. Visible-light photoredox catalyzed oxidative Strecker reaction. // *Chemical Communications*. – **2011**. – V. 47, №47. – P. 12709-12711.
42. Zou Y.-Q., Lu L.-Q., Fu L., Chang N.-J., Rong J., Chen J.-R., Xiao W.-J. Visible-Light-Induced Oxidation/[3+2] Cycloaddition/Oxidative Aromatization Sequence: A Photocatalytic Strategy To Construct Pyrrolo[2,1-a]isoquinolines. // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2011**. – V. 50, №31. – P. 7171-7175.
43. Bartling H., Eisenhofer A., König B., Gschwind R.M. The Photocatalyzed Aza-Henry Reaction of N-Aryltetrahydroisoquinolines: Comprehensive Mechanism, H<sup>•</sup> versus H<sup>+</sup>-Abstraction, and Background Reactions. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2016**. – V. 138, №36. – P. 11860-11871.
44. Tobisu M., Furukawa T., Chatani N. Visible Light-mediated Direct Arylation of Arenes and Heteroarenes Using Diaryliodonium Salts in the Presence and Absence of a Photocatalyst. // *Chemistry Letters*. – **2013**. – V. 42, №10. – P. 1203-1205.
45. Cano-Yelo H., Deronzier A. Photocatalysis of the Pschorr reaction by tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in the phenanthrene series. // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – **1984**. – V. №6. – P. 1093-1098.
46. Wang C.-S., Dixneuf P.H., Soulé J.-F. Photoredox Catalysis for Building C–C Bonds from C(sp<sup>2</sup>)–H Bonds. // *Chemical Reviews*. – **2018**. – V. 118, №16. – P. 7532-7585.
47. Ghosh I., Shaikh R.S., König B. Sensitization-Initiated Electron Transfer for Photoredox Catalysis. // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2017**. – V. 56, №29. – P. 8544-8549.
48. Kalyani D., McMurtrey K.B., Neufeldt S.R., Sanford M.S. Room-Temperature C–H Arylation: Merger of Pd-Catalyzed C–H Functionalization and Visible-Light Photocatalysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2011**. – V. 133, №46. – P. 18566-18569.
49. Liang L., Xie M.-S., Wang H.-X., Niu H.-Y., Qu G.-R., Guo H.-M. Visible-Light-Mediated Monoselective Ortho C–H Arylation of 6-Arylpurine Nucleosides with Diazonium Salts. // *The Journal of Organic Chemistry*. – **2017**. – V. 82, №11. – P. 5966-5973.
50. Xia Z., Khaled O., Mouriès-Mansuy V., Ollivier C., Fensterbank L. Dual Photoredox/Gold Catalysis Arylative Cyclization of o-Alkynylphenols with Aryldiazonium Salts: A Flexible Synthesis of Benzofurans. // *The Journal of Organic Chemistry*. – **2016**. – V. 81, №16. – P. 7182-7190.

51. Ozawa H., Haga M.-a., Sakai K. A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2006**. – V. 128, №15. – P. 4926-4927.
52. Chan A.Y., Perry I.B., Bissonnette N.B., Buksh B.F., Edwards G.A., Frye L.I., Garry O.L., Lavagnino M.N., Li B.X., Liang Y., Mao E., Millet A., Oakley J.V., Reed N.L., Sakai H.A., Seath C.P., MacMillan D.W.C. Metallaphotoredox: The Merger of Photoredox and Transition Metal Catalysis. // *Chemical Reviews*. – **2022**. – V. 122, №2. – P. 1485-1542.
53. Morozkov G.V., Abel A.S., Filatov M.A., Nefedov S.E., Roznyatovsky V.A., Cheprakov A.V., Mitrofanov A.Y., Ziankou I.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis. // *Dalton Transactions*. – **2022**. – V. 51, №36. – P. 13612-13630.
54. Mori K., Kawashima M., Che M., Yamashita H. Enhancement of the Photoinduced Oxidation Activity of a Ruthenium(II) Complex Anchored on Silica-Coated Silver Nanoparticles by Localized Surface Plasmon Resonance. // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2010**. – V. 49, №46. – P. 8598-8601.
55. Mori K., Tatsumi D., Iwamoto T., Masui Y., Onaka M., Yamashita H. Ruthenium(II)-Bipyridine/NanoC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hybrids: Tunable Photochemical Properties by Using Exchangeable Alkali Metal Cations. // *Chemistry – An Asian Journal*. – **2018**. – V. 13, №10. – P. 1348-1356.
56. Mori K., Kagohara K., Yamashita H. Synthesis of Tris(2,2'-bipyridine)iron(II) Complexes in Zeolite Y Cages: Influence of Exchanged Alkali Metal Cations on Physicochemical Properties and Catalytic Activity. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – **2008**. – V. 112, №7. – P. 2593-2600.
57. Zhang X., Li Y., Hao X., Jin K., Zhang R., Duan C. Recyclable alkylated Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> complex as a visible-light photoredox catalyst for perfluoroalkylation. // *Tetrahedron*. – **2018**. – V. 74, №15. – P. 1742-1748.
58. Morozkov G.V., Abel A.S., Lyssenko K.A., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts. // *Dalton Trans.* – **2024**. – V. 53, №2. – P. 535-551.
59. Wang C.-A., Han Y.-F., Nie K., Li Y.-W. Porous organic frameworks with mesopores and [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ligand built-in as a highly efficient visible-light heterogeneous photocatalyst. // *Materials Chemistry Frontiers*. – **2019**. – V. 3, №9. – P. 1909-1917.

60. Kumar A., Kumar P., Paul S., Jain S.L. Visible light assisted reduction of nitrobenzenes using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{rGO}$  nanocomposite as photocatalyst. // *Applied Surface Science*. – **2016**. – V. 386, – P. 103-114.
61. Zhang H., Huang X. Ligand-Free Heck Reactions of Aryl Iodides: Significant Acceleration of the Rate through Visible Light Irradiation at Ambient Temperature. // *Adv. Synth. Catal.* – **2016**. – V. 358, №23. – P. 3736-3742.
62. Kumar A., Kumar P., Pathak A.K., Chokkapu A.N., Jain S.L. Carbon Nitride Grafted Cobalt Complex ( $\text{Co}@npg\text{-C}_3\text{N}_4$ ) for Visible Light-Assisted Esterification of Aldehydes. // *ChemistrySelect*. – **2017**. – V. 2, №12. – P. 3437-3443.
63. Kumar A., Kumar P., Joshi C., Ponnada S., Pathak A.K., Ali A., Sreedhar B., Jain S.L. A  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  grafted graphitic carbon nitride hybrid for visible light assisted oxidative coupling of benzylamines under mild reaction conditions. // *Green Chemistry*. – **2016**. – V. 18, №8. – P. 2514-2521.
64. Tung C.-H., Guan J.-Q. Remarkable Product Selectivity in Photosensitized Oxidation of Alkenes within Nafion Membranes. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1998**. – V. 120, №46. – P. 11874-11879.
65. Zhang G., Song I.Y., Park T., Choi W. Recyclable and stable ruthenium catalyst for free radical polymerization at ambient temperature initiated by visible light photocatalysis. // *Green Chemistry*. – **2012**. – V. 14, №3. – P. 618-621.
66. Yoo W.-J., Kobayashi S. Efficient visible light-mediated cross-dehydrogenative coupling reactions of tertiary amines catalyzed by a polymer-immobilized iridium-based photocatalyst. // *Green Chemistry*. – **2014**. – V. 16, №5. – P. 2438-2442.
67. Ma J., Strieth-Kalthoff F., Dalton T., Freitag M., Schwarz J.L., Bergander K., Daniliuc C., Glorius F. Direct Dearomatization of Pyridines via an Energy-Transfer-Catalyzed Intramolecular [4+2] Cycloaddition. // *Chem*. – **2019**. – V. 5, №11. – P. 2854-2864.
68. Peng F., Zhi P., Ji H., Zhao H., Kong F.-Y., Liang X.-Z., Shen Y.-M. Visible light mediated cyclization of tertiary anilines with maleimides using a supported iridium complex catalyst. // *RSC Advances*. – **2017**. – V. 7, №32. – P. 19948-19953.
69. Zhi P., Xi Z.-W., Wang D.-Y., Wang W., Liang X.-Z., Tao F.-F., Shen R.-P., Shen Y.-M. Vilsmeier-Haack reagent mediated synthetic transformations with an immobilized iridium complex photoredox catalyst. // *New Journal of Chemistry*. – **2019**. – V. 43, №2. – P. 709-717.
70. Wang J.-L., Wang C., deKrafft K.E., Lin W. Cross-linked Polymers with Exceptionally High  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  Loadings for Efficient Heterogeneous Photocatalysis. // *ACS Catalysis*. – **2012**. – V. 2, №3. – P. 417-424.

71. Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W. Light-Harvesting Cross-Linked Polymers for Efficient Heterogeneous Photocatalysis. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2012**. – V. 4, №4. – P. 2288-2294.
72. Xie Z., Wang C., deKrafft K.E., Lin W. Highly Stable and Porous Cross-Linked Polymers for Efficient Photocatalysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2011**. – V. 133, №7. – P. 2056-2059.
73. Liang H.-P., Chen Q., Han B.-H. Cationic Polycarbazole Networks as Visible-Light Heterogeneous Photocatalysts for Oxidative Organic Transformations. // *ACS Catalysis*. – **2018**. – V. 8, №6. – P. 5313-5322.
74. Pan L., Xu M.-Y., Feng L.-J., Chen Q., He Y.-J., Han B.-H. Conjugated microporous polycarbazole containing tris(2-phenylpyridine)iridium(III) complexes: phosphorescence, porosity, and heterogeneous organic photocatalysis. // *Polymer Chemistry*. – **2016**. – V. 7, №12. – P. 2299-2307.
75. Liras M., Iglesias M., Sánchez F. Conjugated Microporous Polymers Incorporating BODIPY Moieties as Light-Emitting Materials and Recyclable Visible-Light Photocatalysts. // *Macromolecules*. – **2016**. – V. 49, №5. – P. 1666-1673.
76. Monterde C., Navarro R., Iglesias M., Sánchez F. Fluorine-Phenanthroimidazole Porous Organic Polymer: Efficient Microwave Synthesis and Photocatalytic Activity. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2019**. – V. 11, №3. – P. 3459-3465.
77. Liras M., Pintado-Sierra M., Iglesias M., Sánchez F. A deprotection strategy of a BODIPY conjugated porous polymer to obtain a heterogeneous (dipyrrin)(bipyridine)ruthenium(II) visible light photocatalyst. // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2016**. – V. 4, №44. – P. 17274-17278.
78. Choi I.-H., Yoon S., Huh S., Kim S.-J., Kim Y. Photophysical Properties and Heterogeneous Photoredox Catalytic Activities of Ru(bpy)<sub>3</sub>@InBTB Metal–Organic Framework (MOF). // *Chemistry – A European Journal*. – **2020**. – V. 26, №64. – P. 14580-14584.
79. Zhang X., Zhang X., Johnson J.A., Chen Y.-S., Zhang J. Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks with β-UH<sub>3</sub>-like Topology Based on Elongated Tetrahedral Linkers. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2016**. – V. 138, №27. – P. 8380-8383.
80. Yang X., Liang T., Sun J., Zaworotko M.J., Chen Y., Cheng P., Zhang Z. Template-Directed Synthesis of Photocatalyst-Encapsulating Metal–Organic Frameworks with Boosted Photocatalytic Activity. // *ACS Catalysis*. – **2019**. – V. 9, №8. – P. 7486-7493.
81. Tan Y.-X., Lin S.-X., Liu C., Huang Y., Zhou M., Kang Q., Yuan D., Hong M. Boosting photocatalytic cross-dehydrogenative coupling reaction by incorporating [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>] into a radical metal-organic framework. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – **2018**. – V. 227, – P. 425-432.

82. Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W. Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2011**. – V. 133, №34. – P. 13445-13454.
83. Yu X., Cohen S.M. Photocatalytic metal–organic frameworks for the aerobic oxidation of arylboronic acids. // *Chemical Communications*. – **2015**. – V. 51, №48. – P. 9880-9883.
84. Tambosco B., Segura K., Seyrig C., Cabrera D., Port M., Ferroud C., Amara Z. Outer-Sphere Effects in Visible-Light Photochemical Oxidations with Immobilized and Recyclable Ruthenium Bipyridyl Salts. // *ACS Catalysis*. – **2018**. – V. 8, №5. – P. 4383-4389.
85. He H., Li W., Xie Z., Jing X., Huang Y. Ruthenium complex immobilized on mesoporous silica as recyclable heterogeneous catalyst for visible light photocatalysis. // *Chemical Research in Chinese Universities*. – **2014**. – V. 30, №2. – P. 310-314.
86. Jana A., Mondal J., Borah P., Mondal S., Bhaumik A., Zhao Y. Ruthenium bipyridyl tethered porous organosilica: a versatile, durable and reusable heterogeneous photocatalyst. // *Chemical Communications*. – **2015**. – V. 51, №53. – P. 10746-10749.
87. Pashaei B., Shahroosvand H., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells. // *Chemical Reviews*. – **2016**. – V. 116, №16. – P. 9485-9564.
88. Collomb M.-N., Morales D.V., Astudillo C.N., Dautreppe B., Fortage J. Hybrid photoanodes for water oxidation combining a molecular photosensitizer with a metal oxide oxygen-evolving catalyst. // *Sustainable Energy & Fuels*. – **2020**. – V. 4, №1. – P. 31-49.
89. Niu F., Wang D., Li F., Liu Y., Shen S., Meyer T.J. Hybrid Photoelectrochemical Water Splitting Systems: From Interface Design to System Assembly. // *Advanced Energy Materials*. – **2020**. – V. 10, №11. – P. 1900399.
90. Földner S., Mild R., Siegmund H.I., Schroeder J.A., Gruber M., König B. Green-light photocatalytic reduction using dye-sensitized TiO<sub>2</sub> and transition metal nanoparticles. // *Green Chemistry*. – **2010**. – V. 12, №3. – P. 400-406.
91. Farràs P., Di Giovanni C., Clifford J.N., Palomares E., Llobet A. H<sub>2</sub> generation and sulfide to sulfoxide oxidation with H<sub>2</sub>O and sunlight with a model photoelectrosynthesis cell. // *Coordination Chemistry Reviews*. – **2015**. – V. 304-305 – P. 202-208.
92. Farràs P., Di Giovanni C., Clifford J.N., Garrido-Barros P., Palomares E., Llobet A. Light driven styrene epoxidation and hydrogen generation using H<sub>2</sub>O as an oxygen source in a photoelectrosynthesis cell. // *Green Chemistry*. – **2016**. – V. 18, №1. – P. 255-260.
93. Song W., Vannucci A.K., Farnum B.H., Lapidés A.M., Brennaman M.K., Kalanyan B., Alibabaei L., Concepcion J.J., Losego M.D., Parsons G.N., Meyer T.J. Visible Light Driven Benzyl Alcohol Dehydrogenation in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2014**. – V. 136, №27. – P. 9773-9779.

94. Kumar P., Varma S., Jain S.L. A TiO<sub>2</sub> immobilized Ru(II) polyazine complex: a visible-light active photoredox catalyst for oxidative cyanation of tertiary amines. // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2014**. – V. 2, №13. – P. 4514-4519.
95. Li S., Li Z.-J., Yu H., Sytu M.R., Wang Y., Beerli D., Zheng W., Sherman B.D., Yoo C.G., Leem G. Solar-Driven Lignin Oxidation via Hydrogen Atom Transfer with a Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photoanode. // *ACS Energy Letters*. – **2020**. – V. 5, №3. – P. 777-784.
96. Zhi Y., Ma S., Xia H., Zhang Y., Shi Z., Mu Y., Liu X. Construction of donor-acceptor type conjugated microporous polymers: A fascinating strategy for the development of efficient heterogeneous photocatalysts in organic synthesis. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – **2019**. – V. 244 – P. 36-44.
97. Wang C.-A., Li Y.-W., Cheng X.-L., Zhang J.-P., Han Y.-F. Eosin Y dye-based porous organic polymers for highly efficient heterogeneous photocatalytic dehydrogenative coupling reaction. // *RSC Advances*. – **2017**. – V. 7, №1. – P. 408-414.
98. Yan X., Liu H., Li Y., Chen W., Zhang T., Zhao Z., Xing G., Chen L. Ultrastable Covalent Organic Frameworks via Self-Polycondensation of an A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> Monomer for Heterogeneous Photocatalysis. // *Macromolecules*. – **2019**. – V. 52, №21. – P. 7977-7983.
99. Toyao T., Ueno N., Miyahara K., Matsui Y., Kim T.-H., Horiuchi Y., Ikeda H., Matsuoka M. Visible-light, photoredox catalyzed, oxidative hydroxylation of arylboronic acids using a metal-organic framework containing tetrakis(carboxyphenyl)porphyrin groups. // *Chemical Communications*. – **2015**. – V. 51, №89. – P. 16103-16106.
100. Priyadarshani N., Liang Y., Suriboot J., Bazzi H.S., Bergbreiter D.E. Recoverable Reusable Polyisobutylene (PIB)-Bound Ruthenium Bipyridine (Ru(PIB-bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) Photoredox Polymerization Catalysts. // *ACS Macro Letters*. – **2013**. – V. 2, №7. – P. 571-574.
101. Liang Y., Bergbreiter D.E. Visible light mediated photoredox reactions catalyzed by recyclable PIB-bound ruthenium photoredox catalysts. // *Catalysis Science & Technology*. – **2016**. – V. 6, №1. – P. 215-221.
102. Rackl D., Kreitmeier P., Reiser O. Synthesis of a polyisobutylene-tagged fac-Ir(ppy)<sub>3</sub> complex and its application as recyclable visible-light photocatalyst in a continuous flow process. // *Green Chemistry*. – **2016**. – V. 18, №1. – P. 214-219.
103. Zhang X., Li Y., Hao X., Jin K., Zhang R., Duan C. Recyclable alkylated fac-Ir(ppy)<sub>3</sub> complex as a visible-light photoredox catalyst for the synthesis of 3-trifluoromethylated and 3-difluoroacetylated coumarins. // *Tetrahedron*. – **2018**. – V. 74, №51. – P. 7358-7363.
104. Fabry D.C., Ronge M.A., Rueping M. Immobilization and Continuous Recycling of Photoredox Catalysts in Ionic Liquids for Applications in Batch Reactions and Flow Systems: Catalytic

- Alkene Isomerization by Using Visible Light. // *Chemistry – A European Journal*. – **2015**. – V. 21, №14. – P. 5350-5354.
105. Bu M.-j., Cai C., Gallou F., Lipshutz B.H. PQS-enabled visible-light iridium photoredox catalysis in water at room temperature. // *Green Chemistry*. – **2018**. – V. 20, №6. – P. 1233-1237.
106. Guerra J., Cantillo D., Kappe C.O. Visible-light photoredox catalysis using a macromolecular ruthenium complex: reactivity and recovery by size-exclusion nanofiltration in continuous flow. // *Catalysis Science & Technology*. – **2016**. – V. 6, №13. – P. 4695-4699.
107. Hanson K., Brennaman M.K., Luo H., Glasson C.R.K., Concepcion J.J., Song W., Meyer T.J. Photostability of Phosphonate-Derivatized, Ru<sup>II</sup> Polypyridyl Complexes on Metal Oxide Surfaces. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2012**. – V. 4, №3. – P. 1462-1469.
108. Mitrofanov A., Brandes S., Herbst F., Rigolet S., Bessmertnykh-Lemeune A., Beletskaya I. Immobilization of copper complexes with (1,10-phenanthroline)phosphonates on titania supports for sustainable catalysis. // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2017**. – V. 5, №24. – P. 12216-12235.
109. Abel A.S., Cheprakov A.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Meyer M., Brandès S., Laly M., Bessmertnykh-Lemeune A., Rigolet S. Molecular engineering of ruthenium(II) complexes with (3-polyamino)phenanthroline ligands for developing reusable optical sensors for Cu(II) ions. // *Journal of Materials Chemistry C*. – **2022**. – V. 10, №45. – P. 17266-17280.
110. Tzalis D., Tor Y., Salvatorre F., Jay Siegel S. Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline: Fundamental building blocks in the design of metal chelates. // *Tetrahedron Letters*. – **1995**. – V. 36, №20. – P. 3489-3490.
111. Mlochowski J. Reactivity of phenanthrolines. III. Bromination of phenanthrolines. // *Roczniki Chemii*. – **1974**. – V. 48, №12. – P. 2145-2155.
112. Graf G.I., Hastreiter D., da Silva L.E., Rebelo R.A., Montalban A.G., McKillop A. The synthesis of aromatic diazatriacycles from phenylenediamine-bis(methylene Meldrum's acid) derivatives. // *Tetrahedron*. – **2002**. – V. 58, №44. – P. 9095-9100.
113. Mitrofanov A., Bessmertnykh Lemeune A., Stern C., Guillard R., Gulyukina N., Beletskaya I. Palladium-Catalyzed Synthesis of Mono- and Diphosphorylated 1,10-Phenanthrolines. // *Synthesis*. – **2012**. – V. 44, №24. – P. 3805-3810.
114. Valencia D.P., de Souza A.P.R., Gonçales V.R., Antonio J.L.S., Cordoba de Torresi S.I., Bertotti M. From a planar electrode to a random assembly of microelectrodes: A new approach based on the electrochemical reduction of 5-bromo-1,10-phenanthroline at gold electrodes. // *Electrochemistry Communications*. – **2014**. – V. 38, – P. 32-35.

115. Herrera-Luna J.C., Díaz D.D., Jiménez M.C., Pérez-Ruiz R. Highly Efficient Production of Heteroarene Phosphonates by Dichromatic Photoredox Catalysis. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2021**. – V. 13, №41. – P. 48784-48794.
116. Ji C., Peters D.G., Davidson E.R. Electrochemical reduction of halogenated pyrimidines at mercury cathodes in acetonitrile. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – **2001**. – V. 500, №1. – P. 3-11.
117. Ghosh I., König B. Chromoselective Photocatalysis: Controlled Bond Activation through Light-Color Regulation of Redox Potentials. // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2016**. – V. 55, №27. – P. 7676-7679.
118. Hoque M.E., Bisht R., Haldar C., Chattopadhyay B. Noncovalent Interactions in Ir-Catalyzed C–H Activation: L-Shaped Ligand for Para-Selective Borylation of Aromatic Esters. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2017**. – V. 139, №23. – P. 7745-7748.
119. Brunner F.M., Neville M.L., Kubiak C.P. Investigation of Immobilization Effects on Ni(P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Electrocatalysts. // *Inorganic Chemistry*. – **2020**. – V. 59, №23. – P. 16872-16881.
120. Van Overtveldt M., Heugebaert T.S.A., Verstraeten I., Geelen D., Stevens C.V. Phosphoramidate pyrabactin analogues as abscisic acid agonists. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – **2015**. – V. 13, №18. – P. 5260-5264.
121. Brunet E., Alhendawi H.M.H., Cerro C., de la Mata M.J., Juanes O., Rodríguez-Ubis J.C. Creating libraries of porous materials derived from  $\gamma$ -zirconium phosphate: Pillaring with polyphenylethynyl diphosphonates. // *Microporous Mesoporous Mater.* – **2011**. – V. 138, №1. – P. 75-85.
122. Mori K., Kawashima M., Kagohara K., Yamashita H. Influence of Exchanged Alkali Metal Cations within Zeolite Y Cages on Spectroscopic and Photooxidation Properties of the Incorporated Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – **2008**. – V. 112, №49. – P. 19449-19455.
123. Norris M.R., Concepcion J.J., Glasson C.R.K., Fang Z., Lapidés A.M., Ashford D.L., Templeton J.L., Meyer T.J. Synthesis of Phosphonic Acid Derivatized Bipyridine Ligands and Their Ruthenium Complexes. // *Inorganic Chemistry*. – **2013**. – V. 52, №21. – P. 12492-12501.
124. Neuthe K., Bittner F., Stiemke F., Ziem B., Du J., Zellner M., Wark M., Schubert T., Haag R. Phosphonic acid anchored ruthenium complexes for ZnO-based dye-sensitized solar cells. // *Dyes and Pigments*. – **2014**. – V. 104, – P. 24-33.
125. Zenkov I.S., Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Beletskaya I.P. Photocatalytic Activity of Ruthenium(II) Complex with 1,10-Phenanthroline-3,8-dicarboxylic Acid in Aerobic Oxidation Reactions. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – **2021**. – V. 57, №9. – P. 1398-1404.

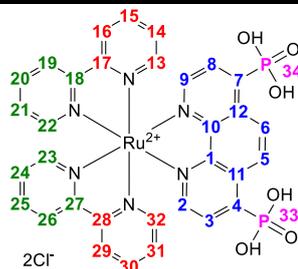
126. Abel A.S., Zenkov I.S., Averin A.D., Cheprakov A.V., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Orlinson B.S., Beletskaya I.P. Tuning the Luminescent Properties of Ruthenium(II) Amino-1,10-Phenanthroline Complexes by Varying the Position of the Amino Group on the Heterocycle. // *ChemPlusChem*. – **2019**. – V. 84, №5. – P. 498-503.
127. Ye B.-H., Chen X.-M., Zeng T.-X., Ji L.-N. Syntheses, spectra and crystal structures of ruthenium(II) complexes with polypyridyl: [Ru(bipy)<sub>2</sub>(phen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O and [Ru(bipy)<sub>2</sub>(Me-phen)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. // *Inorganica Chimica Acta*. – **1995**. – V. 240, №1. – P. 5-11.
128. Abdel-Shafi A.A., Beer P.D., Mortimer R.J., Wilkinson F. Photosensitized Generation of Singlet Oxygen from Vinyl Linked Benzo-Crown-Ether-Bipyridyl Ruthenium(II) Complexes. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – **2000**. – V. 104, №2. – P. 192-202.
129. Yoshikawa N., Yamabe S., Sakaki S., Kanehisa N., Inoue T., Takashima H. Transition states of the 3MLCT to 3MC conversion in Ru(bpy)<sub>2</sub>(phen derivative)<sup>2+</sup> complexes. // *Journal of Molecular Structure*. – **2015**. – V. 1094, – P. 98-108.
130. Braterman P.S., Song J.-I., Peacock R.D. Spectroelectrochemistry and localization of added electrons in ruthenium (II) mixed-ligand complexes. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – **1992**. – V. 48, №6. – P. 899-903.
131. Dad'ová J., Svobodová E., Sikorski M., König B., Cibulka R. Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by Tetra-O-Acetylriboflavin and Visible Light. // *ChemCatChem*. – **2012**. – V. 4, №5. – P. 620-623.
132. Rueping M., Zhu S., Koenigs R.M. Photoredox catalyzed C–P bond forming reactions—visible light mediated oxidative phosphorylations of amines. // *Chemical Communications*. – **2011**. – V. 47, №30. – P. 8679-8681.
133. Thatikonda T., Deepake S.K., Das U.  $\alpha$ -Angelica Lactone in a New Role: Facile Access to N-Aryl Tetrahydroisoquinolinones and Isoindolinones via Organocatalytic  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Oxygenation. // *Organic Letters*. – **2019**. – V. 21, №8. – P. 2532-2535.
134. Liu Y., Wang C., Xue D., Xiao M., Liu J., Li C., Xiao J. Reactions Catalysed by a Binuclear Copper Complex: Relay Aerobic Oxidation of N-Aryl Tetrahydroisoquinolines to Dihydroisoquinolones with a Vitamin B1 Analogue. // *Chemistry – A European Journal*. – **2017**. – V. 23, №13. – P. 3062-3066.
136. Lay P.A., Sargeson A.M., Taube H., Chou M.H., Creutz C. Cis-Bis(2,2'-Bipyridine-N,N') Complexes of Ruthenium(III)/(II) and Osmium(III)/(II). // *Inorganic Syntheses*. – **1986**. – V. – P. 291-299.
137. Evans I.P., Spencer A., Wilkinson G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – **1973**. – V. №2. – P. 204-209.

138. Ferretti F., Ragaini F., Lariccia R., Gallo E., Cenini S. New Nonsymmetric Phenanthrolines as Very Effective Ligands in the Palladium-Catalyzed Carbonylation of Nitrobenzene. // *Organometallics*. – **2010**. – V. 29, №6. – P. 1465-1471.
140. Klosterman J.K., Linden A., Siegel J.S. Synthesis of aryl-substituted 2-pyridyl-1,10-phenanthrolines; a series of oriented terpyridine analogues. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – **2008**. – V. 6, №15. – P. 2755-2764.
141. Edder C., Fréchet J.M.J. Synthesis of Bridged Oligothiophenes: Toward a New Class of Thiophene-Based Electroactive Surfactants. // *Organic Letters*. – **2003**. – V. 5, №11. – P. 1879-1882.
142. Neveselý T., Svobodová E., Chudoba J., Sikorski M., Cibulka R. Efficient Metal-Free Aerobic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by a Vitamin B2 Derivative and Visible Light. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – **2016**. – V. 358, №10. – P. 1654-1663.
143. Kamata K., Hirano T., Mizuno N. Highly efficient oxidation of sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by  $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ . // *Chemical Communications*. – **2009**. – V. №26. – P. 3958-3960.
144. Johnson J.A., Zhang X., Reeson T.C., Chen Y.-S., Zhang J. Facile Control of the Charge Density and Photocatalytic Activity of an Anionic Indium Porphyrin Framework via in Situ Metalation. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2014**. – V. 136, №45. – P. 15881-15884.
145. Jiang J.-X., Li Y., Wu X., Xiao J., Adams D.J., Cooper A.I. Conjugated Microporous Polymers with Rose Bengal Dye for Highly Efficient Heterogeneous Organo-Photocatalysis. // *Macromolecules*. – **2013**. – V. 46, №22. – P. 8779-8783.
146. Martín-García I., Alonso F. Synthesis of Dihydroindoloisoquinolines through Copper-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling of Tetrahydroisoquinolines and Nitroalkanes. // *Chemistry – A European Journal*. – **2018**. – V. 24, №71. – P. 18857-18862.
148. Liu Q., Li Y.-N., Zhang H.-H., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z. Reactivity and Mechanistic Insight into Visible-Light-Induced Aerobic Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction by Organophotocatalysts. // *Chemistry – A European Journal*. – **2012**. – V. 18, №2. – P. 620-627.
149. Xie W., Liu N., Gong B., Ning S., Che X., Cui L., Xiang J. Electrochemical Cross-Dehydrogenative Coupling of N-Aryl-tetrahydroisoquinolines with Phosphites and Indole. // *European Journal of Organic Chemistry*. – **2019**. – V. 2019, №14. – P. 2498-2501.
150. Murahashi S.-I., Komiya N., Terai H., Nakae T. Aerobic Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amines with Sodium Cyanide. // *Journal of the American Chemical Society*. – **2003**. – V. 125, №50. – P. 15312-15313.

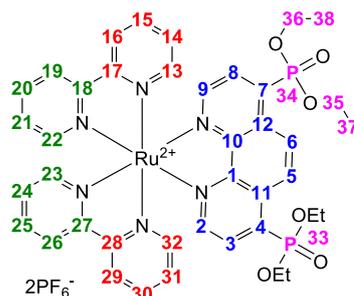
## Приложения

**Приложение 1.** Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  Ru-комплексов.

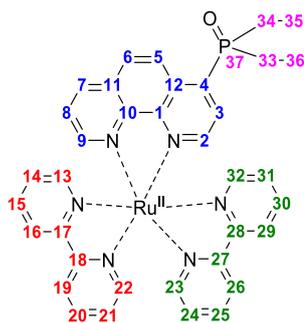
**Таблица III.** Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(4,7-PH)** ( $\text{D}_2\text{O}$ ).



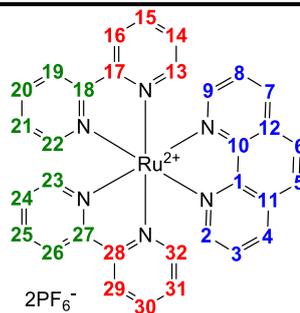
Отнесение	Химический сдвиг (м.д.)			<i>J</i> (Гц)			
	$^{31}\text{P}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	H-H		H-P	C-P
<b>1</b>			148.0				10.5 (33) 2.3 (34)
<b>2</b>		8.24	152.0	5.3		2.8	12.8
<b>3</b>		7.96	127.8	5.3		13.5	7.9
<b>4</b>			142.3				168.8
<b>5</b>		8.84	127.6				4.5
<b>6</b>		8.84	127.6				4.5
<b>7</b>			142.3				168.8
<b>8</b>		7.96	127.8	5.3		13.5	7.9
<b>9</b>		8.24	152.0	5.3		2.8	12.8
<b>10</b>			148.0				10.5 (34) 2.3 (33)
<b>11</b>			130.1				9.4
<b>12</b>			130.1				9.4
<b>13</b>		7.86	151.5	5.7 (14)	1.5 (15)		
<b>14</b>		7.38	127.2	7.2	5.7 (13)	1.2	
<b>15</b>		8.04	137.8	7.9	7.9	1.5 (13)	
<b>16</b>		8.52	124.0	8.2			
<b>17</b>			157.0				
<b>18</b>			156.9				
<b>19</b>		8.47	124.0	8.2			
<b>20</b>		7.92	137.7	7.9	7.9	1.4 (22)	
<b>21</b>		7.13	127.0	7.3	5.7 (21)	1.2	
<b>22</b>		7.51	151.3	5.7 (21)	1.4 (20)		
<b>23</b>		7.51	151.3	5.7 (24)	1.4 (25)		
<b>24</b>		7.13	127.0	7.3	5.7 (23)	1.2	
<b>25</b>		7.92	137.7	7.9	7.9	1.4 (25)	
<b>26</b>		8.47	124.0	8.2			
<b>27</b>			156.9				
<b>28</b>			157.0				
<b>29</b>		8.52	124.0	8.2			
<b>30</b>		8.04	137.8	7.9	7.9	1.5 (32)	
<b>31</b>		7.38	127.2	7.2	5.7 (32)	1.2	
<b>32</b>		7.86	151.5	5.7 (31)	1.5 (32)		
<b>33</b>	5.4						
<b>34</b>	5.4						

Таблица П2. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(4,7-P)** (CD<sub>3</sub>CN)..

Отнесение	Химический сдвиг (м.д.)			J (Гц)				
	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	H-H (атом)			H-P	C-P
1			149.1					11.8 (33) 2.6 (34)
2		8.29	153.8	5.3 (3)			2.8	13.8
3		8.07	131.0	5.3 (2)			14.7	7.9
4			136.2					183.2
5		8.88	128.6					4.0 (33) 1.0 (34)
6		8.88	128.6					4.0 (34) 1.0 (33)
7			136.2					183.2
8		8.07	131.0	5.3 (9)			14.7	7.9
9		8.29	153.8	5.3 (8)			2.8	13.8
10			149.1					11.8 (34) 2.6 (33)
11			131.1					10.2
12			131.1					10.2
13		7.52	152.6	5.6 (14)	1.5 (15)	0.7 (16)		
14		7.24	128.5	7.7 (15)	5.6 (13)	1.3 (16)		
15		8.02	139.1	8.3 (16)	7.7 (14)	1.5 (13)		
16		8.51	125.3	8.3 (15)	1.3 (14)	0.7 (13)		
17			157.6					
18			157.8					
19		8.56	125.3	8.3 (20)	1.3 (21)	0.7 (22)		
20		8.13	139.2	8.3 (19)	7.7 (21)	1.5 (22)		
21		7.48	128.6	7.7 (20)	5.6 (22)	1.3 (29)		
22		7.80	153.1	5.6 (21)	1.5 (20)	0.7 (19)		
23		7.80	153.1	5.6 (24)	1.5 (25)	0.7 (26)		
24		7.48	128.6	7.7 (25)	5.6 (23)	1.3 (26)		
25		8.13	139.2	8.3 (26)	7.7 (24)	1.5 (23)		
26		8.56	125.3	8.3 (25)	1.3 (24)	0.7 (23)		
27			157.8					
28			157.6					
29		8.51	125.3	8.3 (30)	1.3 (31)	0.7 (32)		
30		8.02	139.1	8.3 (29)	7.7 (31)	1.5 (32)		
31		7.24	128.5	7.7 (30)	5.6 (32)	1.3 (29)		
32		7.52	152.6	5.6 (31)	1.5 (30)	0.7 (29)		
33	11.4							
34	11.4							
35		1.331	16.5	7.1 (37)			8.7	6.2
36		1.326	16.5	7.1 (38)			8.7	6.2
37		4.23(2)	64.6	7.1 (35)			0.6	5.9
38		4.23(2)	64.5	7.1 (36)			0.6	5.9

Таблица ПЗ. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(4-P)** (CD<sub>3</sub>CN).

Отнесение	Химический сдвиг (м.д.)			J (Гц)			
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>31</sup> P	H-H (атом)		H-P	C-P
1		149.1					11.8
2	8.24	153.3		5.3 (3)		3.3	13.7
3	8.03	130.6		5.3 (2)		14.7	7.9
4		136.1					183
5	8.76	127.6		9.21 (6)			3.9
6	8.36	130.2		9.21 (5)			1.1
7	8.66	137.8		8.3 (8)	1.2 (9)		
8	7.79	127.4		8.3 (7)	5.3 (9)		
9	8.14	153.9		5.3 (8)	1.2 (7)		
10		148.4					2.7
11		131.9					
12		131.1					10.2
13	7.82	152.7		5.6 (14)	0.8 (16)		
14	7.47	128.5		5.6 (13)	7.7 (15)		
15	8.12	139		8.2 (16)	7.7 (14)		
16	8.55	125.2		8.2 (15)	0.8 (13)		
17		157.9					
18		157.7					
19	8.50	125.1		8.2 (30)	0.8 (32)		
20	8.01	138.8		8.2 (29)	7.7 (31)		
21	7.23	128.4		5.6 (32)	7.7 (30)		
22	7.57	153.0		5.6 (31)	0.8 (29)		
23	7.48	152.9		5.6 (24)	0.8 (26)		
24	7.23	128.4		5.6 (23)	7.7 (25)		
25	8.00	138.9		8.2 (26)	7.7 (24)		
26	8.50	125.1		8.2 (25)	0.8 (23)		
27		157.8					
28		158.1					
29	8.54	125.2		8.2 (20)	0.8 (22)		
30	8.12	139		8.2 (19)	7.7 (21)		
31	7.46	128.5		5.6 (22)	7.7 (20)		
32	7.84	152.8		5.6 (21)	0.8 (20)		
33	4.23(2)	64.4			7.1 (36)	8.6	5.8
34	4.25(2)	64.5			7.1 (35)	8.6	5.8
35	1.323	16.57			7.1 (34)	0.6	6.2
36	1.318	16.51			7.1 (33)	0.6	6.2
37			11.6				

Таблица П4. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплекса **Ru(phen)** (CD<sub>3</sub>CN).

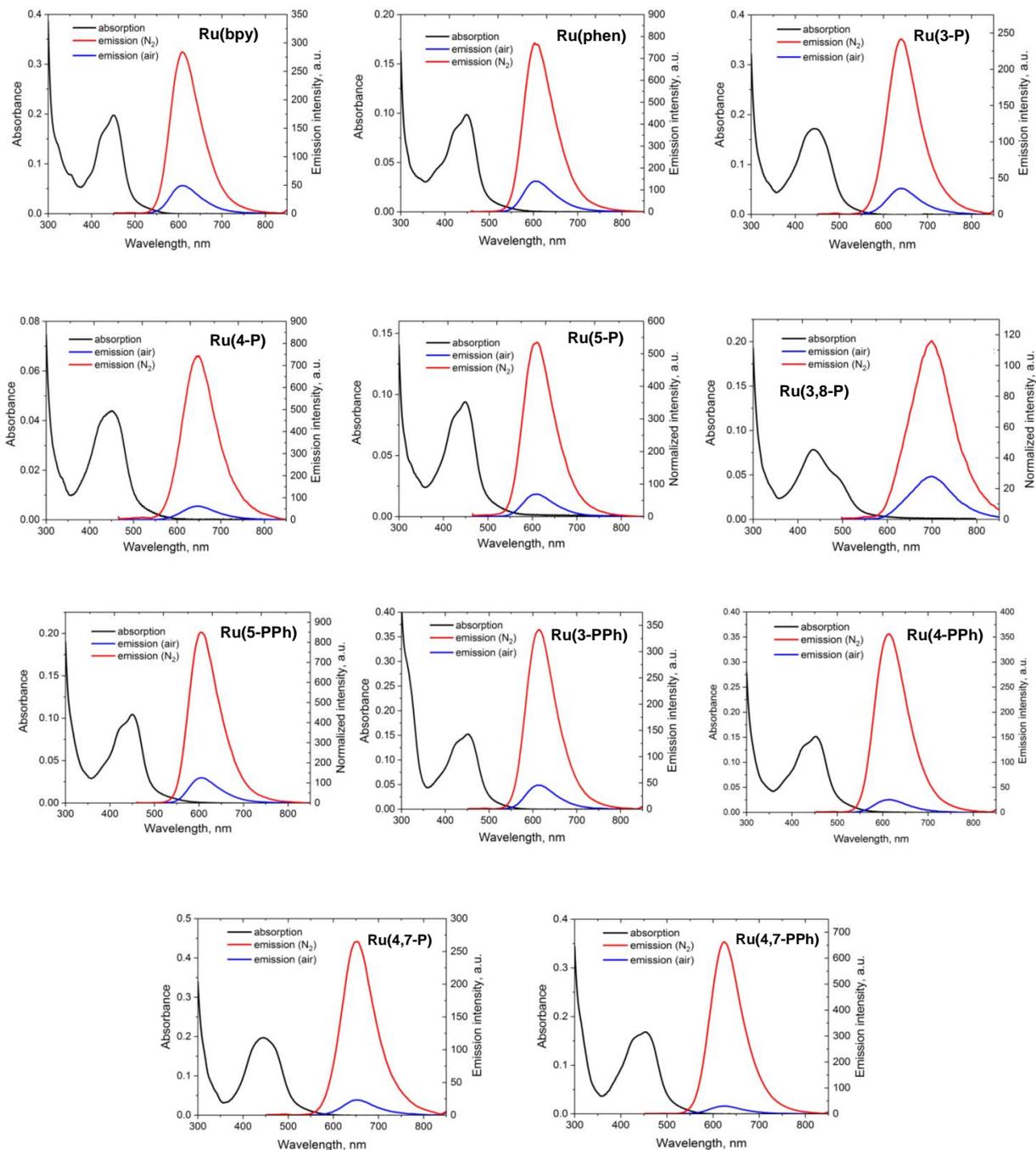
Отнесение	Химический сдвиг (м.д.)		J (Гц)		
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	H-H (атом)		
<b>1</b>		148.4			
<b>2</b>	8.09	153.4	5.3 (3)		1.3 (4)
<b>3</b>	7.74	132.0	8.3 (4)		5.3 (2)
<b>4</b>	8.62	137.7	8.3 (3)		1.3 (2)
<b>5</b>	8.24	128.9			
<b>6</b>	8.24	128.9			
<b>7</b>	8.62	137.7	8.3 (8)		1.3 (9)
<b>8</b>	7.74	132.0	8.3 (7)		5.3 (9)
<b>9</b>	8.09	153.4	5.3 (8)		1.3 (7)
<b>10</b>		148.4			
<b>11</b>		131.1			
<b>12</b>		131.1			
<b>13</b>	7.54	152.7	5.6 (14)	1.5 (15)	0.8 (16)
<b>14</b>	7.22	128.2	7.7 (15)	5.6 (13)	1.3 (16)
<b>15</b>	7.99	138.5	8.2 (16)	7.7 (14)	1.5 (13)
<b>16</b>	8.49	125.0	8.2 (15)	1.3 (14)	0.8 (13)
<b>17</b>		157.9			
<b>18</b>		158.2			
<b>19</b>	8.53	125.1	8.3 (20)	1.3 (21)	0.8 (22)
<b>20</b>	8.10	138.7	8.3 (19)	7.7 (21)	1.5 (22)
<b>21</b>	7.45	128.4	7.7 (20)	5.6 (22)	1.3 (19)
<b>22</b>	7.85	152.9	5.6 (21)	1.5 (20)	0.8 (19)
<b>23</b>	7.85	152.9	5.6 (24)	1.5 (25)	0.8 (26)
<b>24</b>	7.45	128.4	7.7 (25)	5.6 (23)	1.3 (26)
<b>25</b>	8.10	138.7	8.3 (26)	7.7 (24)	1.5 (23)
<b>26</b>	8.53	125.1	8.3 (25)	1.3 (24)	0.8 (23)
<b>27</b>		158.2			
<b>28</b>		157.9			
<b>29</b>	8.49	125.0	8.2 (30)	1.3 (31)	0.8 (32)
<b>30</b>	7.99	138.5	8.2 (29)	7.7 (31)	1.5 (32)
<b>31</b>	7.22	128.2	7.7 (30)	5.6 (32)	1.3 (29)
<b>32</b>	7.54	152.7	5.6 (31)	1.5 (30)	0.8 (29)

**Приложение 2.** Параметры исследованных в работе кристаллических структур.

Параметр	Комплекс		
	Ru(5-P)	Ru(4,7-P)	Ru(4,7-PH)
эмпирическая формула	C <sub>36</sub> H <sub>33</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ru	C <sub>40</sub> H <sub>43</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Ru	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>11.5</sub> P <sub>2</sub> Ru
fw	1019.66	1164.75	887.13
цвет	темно-оранжевый	темно-оранжевый	темно-оранжевый
температура (К)	150	150	150
кристаллическая система	триклинная	триклинная	моноклинная
пространственная группа	P-1	P-1	P 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> , Å	12.6664(6)	11.7648(4)	14.6262(19)
<i>b</i> , Å	13.0845(6)	12.884(4)	14.7930(18)
<i>c</i> , Å	13.0859(6)	12.2028(6)	17.000(2)
<i>α</i> , deg	108.787(2)	84.758(1)	90
<i>β</i> , deg	97.776(2)	74.787(1)	104.493(4)
<i>γ</i> , deg	92.434(2)	84.262(1)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2025.77(16)	2353.89(14)	3561.16
<i>Z</i>	2	2	4
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>a</sup>	0.0817	0.0795	0.06

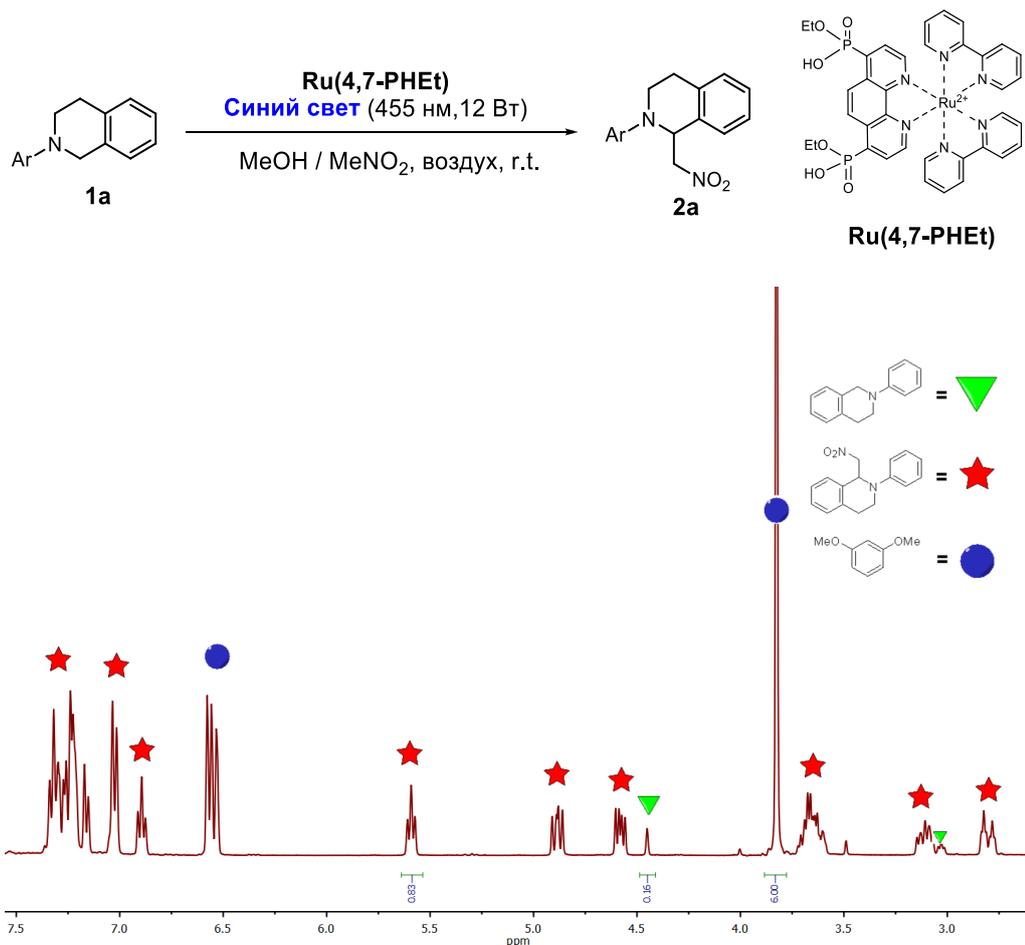
$$^a R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o; ^b wR2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^{1/2}$$

### Приложение 3. Нормированные спектры поглощения и люминесценции Ru-комплексов.

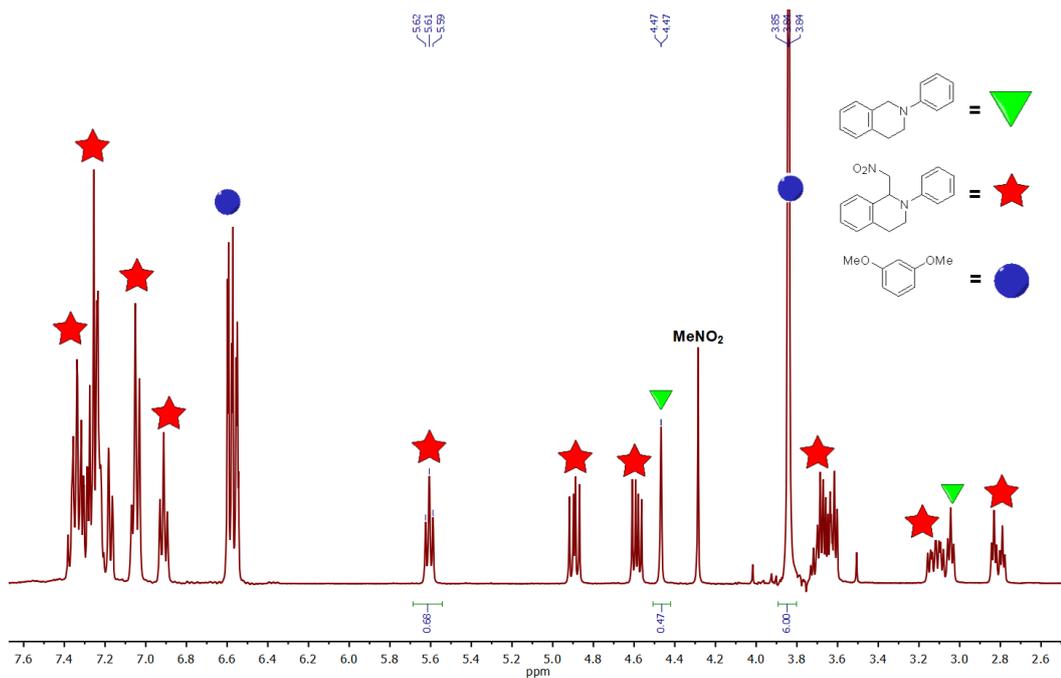


Спектры поглощения и люминесценции зарегистрированы в ацетонитриле, длина волны возбуждения 450 нм.

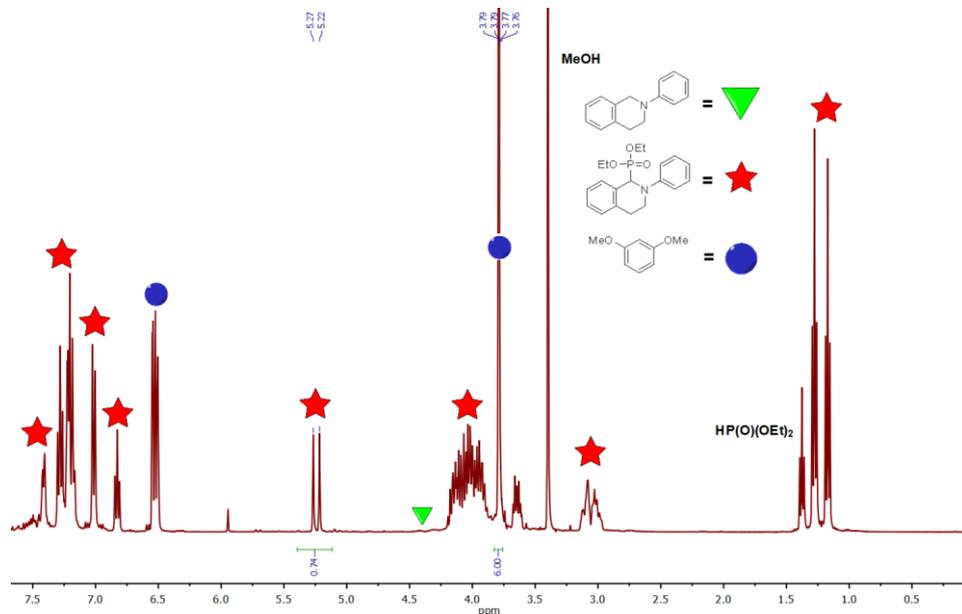
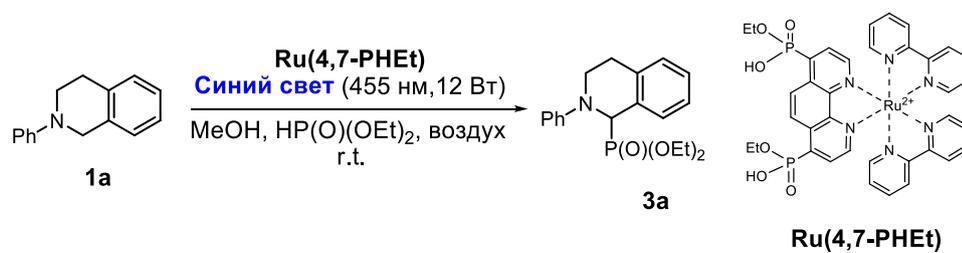
Приложение 4. Представительные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей.



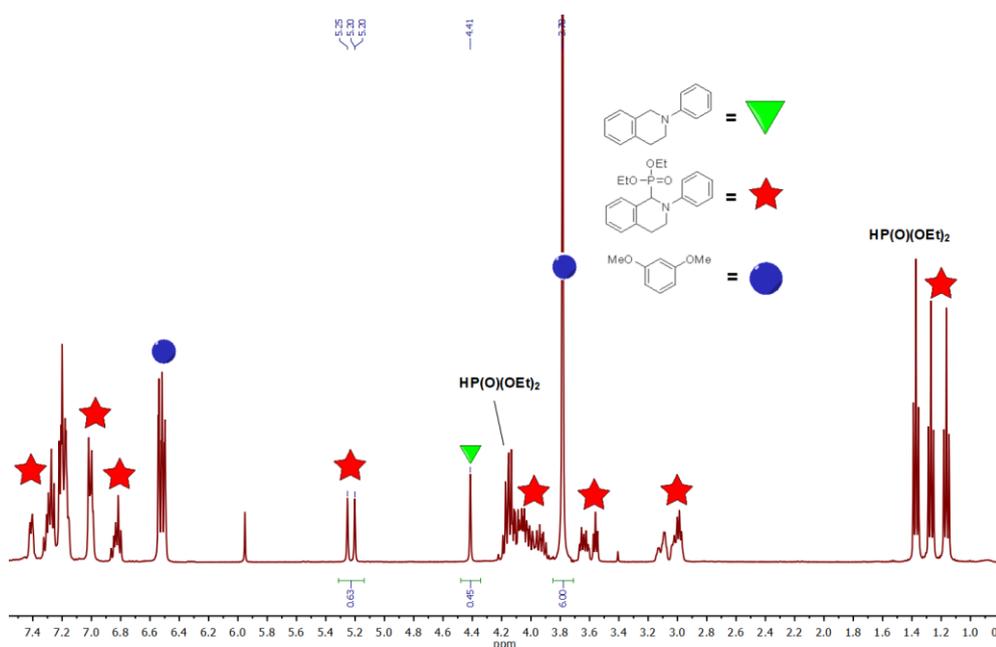
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси, полученный после первого цикла нитрометилирования ТГИХ **1a** в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 298 К).



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси, полученный после пятого цикла нитрометилирования ТГИХ **1a** в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 298 К).



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, полученный после первого цикла фосфонирования ТГИХ **1a** в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 298 К).



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, полученный после пятого цикла фосфонирования ТГИХ **1a** в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 298 К).