



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113498** (13) **C2**
(51) МПК
B01J 31/24 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

- (21) Номер заявки: **а 2013 01880**
- (22) Дата подання заявки: **15.07.2011**
- (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.02.2017**
- (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **61/365,293**
- (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **16.07.2010**
- (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **US**
- (41) Публікація відомостей про заявку: **27.05.2013, Бюл.№ 10**
- (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.02.2017, Бюл.№ 3**
- (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/US2011/044282, 15.07.2011**
- (72) Винахідник(и):
**Шекхар Шашанк (US),
Франчік Таддеуш С. (US),
Барнс Девід М. (US),
Данн Тревіс Б. (US),
Хейт Ентоні Р. (US),
Чан Вінсент С. (US)**
- (73) Власник(и):
**ЕББВІ БАХАМАЗ ЛТД.,
Sasoon House, Shirley Street & Victoria
Avenue, New Providence, Nassau, Bahamas
(BS)**
- (74) Представник:
**Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр.
№115**

- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
TSCHAN ET AL: "Efficient bulky phosphines for the selective telomeriation of 1,3-butadiene with methanol", J. AM. CHEM. SOC., vol. 132, 20 April 2010 (2010-04-20), pages 6463-6473
RAJANBABU ET AL: "Synthesis and application of 2-phosphino-2'-alkoxy, 1,1'-binaphthyl ligands. Development of a working model for asymmetric induction in hydrovinylation reactions", J. ORG. CHEM., vol. 72, 3 March 2007 (2007-03-03), pages 2357-2363
EP 0 647 648 A1, 12.04.1995
SASAKI S ET AL: "Synthesis, structure, and redox properties of crowded triarylphosphines carrying 2,6-diarylphenyl substituents", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 45, no. 50, 6 December 2004 (2004-12-06), pages 9193-9196
HELLWINKEL: "Bis(2,2'-biphenylene)phosphorane and the bis(2,2'-biphenylene)phosphoranyl radical", ANGEW. CHEM. INTERNAT. EDIT, vol. 5, no. 11, 1 January 1966 (1966-01-01), pages 968-968
BELLER ET AL: "Novel rhodium catalyst for asymmetric hydroformylation of styrene: Study of electronic and steric effects of phosphorus seven-membered ring ligands", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 280, 26 October 2007 (2007-10-26), pages 148-155
WO 03/074169 A2, 12.09.2003
KDYROV ET ALL: "Efficient enantioselective synthesis of optically active diols by asymmetric hydrogation with modular chiral metal catalysts", ANGEW. CHEM. INT. ED, vol. 48, 31 December 2009 (2009-12-31), pages 7556-7559
MARINETTI ET AL: "Stereospecific Synthesis, Structural Characterization and Resolution of 2-Phospha[3]ferrocenophane derivatives - a new chiral scaffold", EUR. J. INORG. CHEM., 1 January 2007 (2007-01-01), pages 3853-3862

UA 113498 C2

- (56) MARINETTI ET AL: "2-Phospha[3]ferrocenophanes with planar chirality: Synthesis and use in enantioselective organocatalytic [3+2] cyclizations", J. AM. CHEM. SOC., vol. 130, 10 April 2008 (2008-04-10), pages 14030-14031
- HOCHER T ET AL: "Novel [3]ferrocenophanes: Syntheses, redox properties and molecular structures of $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2\text{PR}]$ (R=Ph, Cy)", POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 24, no. 11, 4 August 2005 (2005-08-04), pages 1340-1346
- WIDHALM M ET AL: "Rigid P-chiral mono and diphosphines. Configurative stability and P-inversion barrier", TETRAHEDRON ASYMMETRY, PERGAMON PRESS LTD, OXFORD, GB, vol. 17, no. 9, 15 May 2006 (2006-05-15), pages 1355-1369
- WEHMSCHULTE ET AL: "FACILE SYNTHESIS OF UNSYMMETRICAL 9-PHOSPHA-AND 9-ARSAFLUORENES", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 14, 15 November 2005 (2005-11-15), pages 5568-5575
- SIMPSONS ET AL: "Three different fates for phosphinidenes generated by photocleavage of phosphawittig reagents $\text{ArP}=\text{PMe}_3$ ", J. AM. CHEM. SOC., vol. 123, 20 June 2001 (2001-06-20), pages 6925-6926
- MORGANS ET AL: "Stereospecific functionalization of (R)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol triflate", TETRAHEDRON LETT, vol. 31, no. 44, 31 January 1990 (1990-01-31), pages 6321-6324
- DE 199 20 847 A1, 09.11.2000

(54) ФОСФІНОВІ ЛІГАНДИ ДЛЯ КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

(57) Реферат:

Винахід стосується (а) фосфациклічних лігандів, (b) способів застосування таких фосфациклічних лігандів в реакціях утворення зв'язку, і (c) способів одержання фосфациклічних лігандів.

Перехресне посилання на споріднені заявки

По даній заявці вимагається пріоритет згідно з попередньою заявкою на патент США № 61/365293, поданою 16 липня 2010 року, зміст якої включений в даний опис за допомогою посилання.

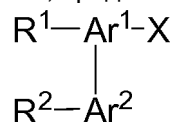
5 Рівень техніки

Каталітичні комплекси на основі перехідних металів грають важливу роль в органічному синтезі. Ці комплекси містять центральний перехідний метал, такий як паладій, а також ліганди, які асоціюються з металом. Каталізатори застосовують в різних реакціях утворення зв'язку вуглець-вуглець і вуглець-гетероатом.

10 Відомо, що на властивості каталізаторів впливає природа центрального металу, а також структура лігандів. Передбачається, що структура лігандів впливає, наприклад, на константи швидкості і регіоселективність реакцій. Відоме використання фосфінових лігандів, які включають тривалентний фосфор, з перехідними металами, такими як паладій. Однак застосовувані на даний час ліганди вимагають завантаження значної кількості каталізатора і не є оптимальними, ні з точки зору міри перетворення, ні з точки зору швидкості реакції. Тому, існує необхідність в нових і більш ефективних фосфінових лігандах.

Суть винаходу

Фосфацикли, придатні для використання як ліганди для каталітичних систем на основі перехідних металів, включають фосфацикли, представлені загальною формулою I:



(I) ,

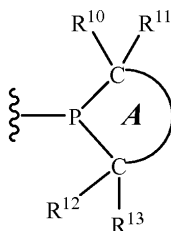
20

або їх сіль, де

Ar^1 і Ar^2 являють собою, кожний незалежно, арил або гетероарил, і де Ar^1 і Ar^2 , кожний незалежно, необов'язково заміщені одним або більше R^1 і R^2 , відповідно;

25 R^1 і R^2 , в кожному випадку, незалежно вибирають з групи, що складається з водню; аміно; гідроксилу; ціано; галогену; алкілу; алкенілу; алкінілу; галогеналкілу; галогеналкокси; оксоалкілу; алкокси; арилокси; гетероарилокси; ариламино; гетероариламино; алкіламино; діалкіламино; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; циклоалкілокси, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; 5- або 6-членного гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гідроксіалкілу; гідроксіалкокси; алкоксіалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; $L^1-C(O)-OR^1$, $L^1-P(O)-(OR^1)_2$ або $L-S(O)_2-OR^1$, де L^1 являє собою зв'язок або алкілен, і R^1 вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^2-O-C(O)-R^2$, де L^2 являє собою зв'язок або алкілен, і R^2 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^3-C(O)-NR^3R^4$, де L^3 являє собою зв'язок або алкілен, і R^3 і R^4 , кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^4-NR^5-C(O)-R^6$, де L^4 являє собою зв'язок або алкілен, R^5 являє собою водень або алкіл, і R^6 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; сульфамойлу; N-(алкіл)сульфамойлу; N, N-(діалкіл)сульфамойлу; сульфонамід; сульфату; алкілтію; тіоалкілу і кільця, що містить алкілен або $-O-(CH_2)_m-O-$, утвореного шляхом об'єднання разом будь-яких двох R^1 або будь-яких двох R^2 , або R^1 і R^2 , де m дорівнює 1, 2, 3 або 4;

X являє собою фосфін формули (Ia):

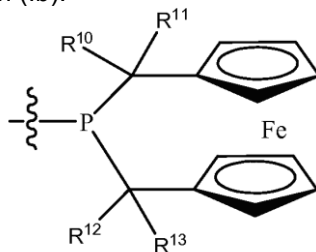


(Ia) ,

45

де кільце А являє собою моноциклічне гетероциклічне кільце, біциклічне гетероциклічне кільце або трициклічне гетероциклічне кільце, і де кільце А включає 0-9 атомів в кільці, крім атома фосфору і 2 атомів вуглецю в кільці формули (Ia), де вказані атоми в кільці, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з вуглецю, кисню, азоту, фосфору і сірки; або

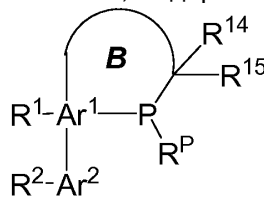
5 Х являє собою фосфін формули (Ib):



(Ib)

; або

Х являє собою фосфін, конденсований з Ar, з одержанням сполуки формули (Ic):



(Ic)

де кільце В являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце з 0-5 атомами в кільці, крім атомів фосфору і вуглецю в кільці формули (Ic), де вказані атоми в кільці, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з вуглецю, кисню, азоту, фосфору і сірки, і

де атоми кільця А і кільця В, кожний незалежно, необов'язково заміщені одним або більше замісниками, вибраними з групи, що складається з алкенілу; алкокси; алкоксіалкілу; алкілу; алкіламіно; алкілтіо; алкінілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; арилалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; діалкіламіно; галогену; галогеналкілу; фторалкілу; C₅₋₆гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гетероциклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гідрокси; гідроксіалкілу; оксо; екзоциклічного подвійного зв'язку, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероарилом; 3-7-членного спірокільця, що містить нуль, один або два гетероатоми; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; L¹-C(O)-OR¹, L¹-P(O)-(OR¹)₂ або L¹-S(O)₂-OR¹, де L¹ являє собою зв'язок або алкілен, і R¹ вибирають з групи, що складається з водню, алкілу або гідроксіалкілу; L²-O-C(O)-R², де L² являє собою зв'язок або алкілен, і R² являє собою алкіл або гідроксіалкіл; L³-C(O)-NR³R⁴, де L³ являє собою зв'язок або алкілен, і R³ і R⁴, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; L⁴-NR⁵-C(O)-R⁶, де L⁴ являє собою зв'язок або алкілен, R⁵ являє собою водень або алкіл, і R⁶ являє собою алкіл або гідроксіалкіл; і L⁷-NR⁸-S(O)₂-R⁹, де L⁷ являє собою зв'язок або алкілен, R⁸ являє собою водень або алкіл, і R⁹ являє собою алкіл або гідроксіалкіл;

R^P вибирають з групи, що складається з алкілу, алкенілу, алкінілу, циклоалкілу, арилу і гетероарилу, де R^P необов'язково заміщений алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі, або R^P являє собою місточкову групу між атомом фосфору і іншим атомом кільця В, де R^P вибирають з групи, що складається з алкілену, алкенілену, алкінілену і -(CR⁴¹R⁴²-O)_q, де R⁴¹ і R⁴² являють собою, кожний незалежно, водень або алкіл, і де q дорівнює 1 або 2, і де R^P необов'язково заміщений алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі;

що стосується R¹⁰, R¹¹, R¹² і R¹³ в формулах (Ia) і (Ib), то R¹⁰ або R¹¹ разом з R¹² або R¹³ утворюють кільце; або

R^{10} і R^{11} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють спіроциклічне кільце, і/або R^{12} і R^{13} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють спіроциклічне кільце; або

5 один або більше з R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} утворюють кільце разом із замісником кільця А; де, якщо будь-який із замісників R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} не утворює кільце, вказані замісники, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню; алкілу; алкенілу; галогеналкілу; алкінілу; оксоалкілу; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гетероциклілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; C_{5-6} гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; фенолу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гідроксіалкілу; алкоксіалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламоніалкілу, тіоалкілу; $L^{13}-C(O)-OR^{14}$, $L^{13}-P(O)-(OR^{14})_2$ або $L^{13}-S(O)_2-OR^{14}$, де L^{13} являє собою зв'язок або алкілен, і R^{14} вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^{15}-O-C(O)-R^{16}$, де L^{15} являє собою алкілен, і R^{16} являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^{17}-C(O)-NR^{18}R^{19}$, де L^{17} являє собою зв'язок або алкілен, і R^{18} і R^{19} , кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; і $L^{20}-NR^{21}-C(O)-R^{22}$, де L^{20} являє собою алкілен, R^{21} являє собою водень або алкіл, і R^{22} являє собою алкіл або гідроксіалкіл; і

10 що стосується R^{14} і R^{15} , то R^{14} і R^{15} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють спіроциклічне кільце; або

25 один або більше з R^{14} і R^{15} утворюють кільце разом з атомом або замісником кільця В, де якщо будь-який із замісників R^{14} і R^{15} не утворює кільце, вказані замісники, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню; алкілу; алкенілу; галогеналкілу; алкінілу; оксоалкілу; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гетероциклілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; C_{5-6} гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; фенолу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; алкоксіалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламоніалкілу, тіоалкілу; $L^{13}-C(O)-OR^{14}$, $L^{13}-P(O)-(OR^{14})_2$ або $L^{13}-S(O)_2-OR^{14}$, де L^{13} являє собою зв'язок або алкілен, і R^{14} вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^{15}-O-C(O)-R^{16}$, де L^{15} являє собою алкілен, і R^{16} являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^{17}-C(O)-NR^{18}R^{19}$, де L^{17} являє собою зв'язок або алкілен, і R^{18} і R^{19} , кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; і $L^{20}-NR^{21}-C(O)-R^{22}$, де L^{20} являє собою алкілен, R^{21} являє собою водень або алкіл, і R^{22} являє собою алкіл або гідроксіалкіл.

Винахід стосується композицій каталізатора, які містять ліганд формули (I) і одну або більше сполук перехідних металів.

Винахід стосується композицій каталізатора, які містять ліганд формули (I), ковалентно зв'язаний з твердим носієм каталізатора.

45 Винахід стосується способів проведення реакції утворення зв'язку, які включають каталізування вказаної реакції за допомогою ліганду формули (I), де реакцію утворення зв'язку вибирають з групи, що складається з реакції утворення зв'язку вуглець-азот, вуглець-кисень, вуглець-вуглець, вуглець-сірка, вуглець-фосфор, вуглець-бор, вуглець-фтор і вуглець-водень.

Винахід стосується способів утворення зв'язку в хімічній реакції, які включають каталізування вказаної реакції за допомогою ліганду формули (I), де зв'язок вибирають з групи, що складається із зв'язку вуглець-азот, зв'язку вуглець-кисень, зв'язку вуглець-вуглець, зв'язку вуглець-сірка, зв'язку вуглець-фосфор, зв'язку вуглець-бор, зв'язку вуглець-фтор і зв'язку вуглець-водень.

Винахід також стосується способів синтезу фосфациклів, таких як спосіб, який включає металування біарилгалогеніду з утворенням сполук біариллітію; взаємодію хлорфосфату з вказаними сполуками біариллітію з утворенням біарилфосфонату; відновлення другого продукту з утворенням первинного фосфіну; і взаємодію первинного фосфіну з дивінілкетонем.

Для фахівця в даній галузі також очевидні додаткові переваги даного винаходу.

Докладний опис винаходу

Докладний опис призначений тільки для ознайомлення фахівців в даній галузі з даним винаходом, його принципами і його практичним застосуванням, для того, щоб інші фахівці змогли адаптувати і застосувати винахід в його численних формах так, щоб вони найкращим чином задовольняли вимоги конкретного застосування. Даний опис і його конкретні приклади

5 призначені тільки для ілюстрації. Тому даний винахід не обмежується варіантами здійснення, описаними в цьому описі, і він може бути різним чином модифікований.

Визначення

"Алкіл" стосується групи лінійного або розгалуженого вуглеводневого ланцюга формули -
 (C_nH_{2n+1}). У варіанті здійснення n дорівнює 1-12, так що алкіл має від 1 до 12 атомів вуглецю і
 10 його називають C₁-C₁₂алкілом. Аналогічно, в деяких варіантах здійснення алкіл являє собою C₁-
 C₁₀алкільну групу, C₁-C₆алкільну групу або C₁-C₄алкільну групу. Приклади алкільних груп
 включають метил, етил, пропіл, ізопропіл, бутіл, ізобутіл, трет-бутіл, пентил, гексил, гептил,
 октил, ноніл, децил і інші подібні алкіли.

"Алкілен" являє собою вуглеводневу групу, що містить дві точки приєднання на різних
 15 атомах вуглецю. Прикладом є етилен, представлений як -(CH₂CH₂)-. "Алкіліден" являє собою
 вуглеводневу групу, що містить дві точки приєднання на одному і тому ж вуглеці. Прикладом є
 етиліден, представлений як -CH(CH₃)-.

"Алкеніл" стосується лінійної або розгалуженої вуглеводневої групи щонайменше з одним
 сайтом ненасиченості, тобто з sp² подвійним зв'язком вуглець-вуглець. Загальна формула
 20 являє собою -(C_nH_{2n-1}). У варіанті здійснення алкеніл має від 2 до 12 атомів вуглецю і
 представлений як C₂-C₁₂алкеніл. У деяких варіантах здійснення алкеніл являє собою C₂-
 C₁₀алкенільну групу або C₂-C₆алкенільну групу. Приклади алкенільної групи включають етилен
 або вініл (-CH=CH₂), аліл (-CH₂CH=CH₂) і 5-гексеніл (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂).

"Алкенілен" означає двовалентну групу, одержану з лінійного або розгалуженого
 25 вуглеводневого ланцюга, і містить щонайменше один подвійний зв'язок вуглець-вуглець. "C₂-
 C₆алкенілен" означає алкеніленову групу, що містить 2-6 атомів вуглецю. Ілюстративні приклади
 алкенілену включають, але не обмежуючись ними, -CH=CH- і -CH₂CH=CH-.

"Оксоалкіл" являє собою заміщену алкільну групу, в якій щонайменше один з атомів вуглецю
 алкільної групи заміщений оксогрупою, у випадку присутності подвійного зв'язку з киснем він
 30 також відомий як карбоніл. Таким чином, оксоалкільна група має кетонну або альдегідну
 функціональність. Якщо оксозаміщення відбувається на першому атомі, зв'язаному з
 відповідним кільцем, то група може бути названа "алканойлом" або "ацилом", тобто групою
 RC(O)-, де R являє собою алкільну групу, як визначено в даному описі. У різних варіантах
 здійснення "оксоалкіл" являє собою C₁-C₁₀оксоалкільну групу, C₁-C₆оксоалкільну групу або C₁-
 35 C₃оксоалкільну групу.

"Алкокси" являє собою RO-, де R являє собою алкіл. Необмежувальні приклади алкоксигруп
 включають C₁-C₁₀алкоксигрупу, C₁-C₆алкоксигрупу або C₁-C₃алкоксигрупу, метокси, етокси і
 пропокси.

"Алкокіалкіл" стосується алкільного фрагмента, заміщеного алкоксигрупою. Варіанти
 40 здійснення можуть бути названі шляхом об'єднання позначень для алкокси і алкілу. Так,
 наприклад, можна назвати (C₁-C₆)алкокси-(C₁-C₁₀)алкіл і інші подібні сполуки. Приклади
 алкокіалкільних груп включають метоксиметил, метоксіетил, метоксипропіл, етоксіетил і інші
 групи.

"Алкоксикарбоніл" являє собою ROC(O)-, де R є алкільною групою, як визначено в даному
 45 описі. У різних варіантах здійснення R являє собою C₁-C₁₀алкільну групу або C₁-C₆алкільну
 групу.

"Алкіламіно" являє собою RNH-, і "діалкіламіно" являє собою R²N-, де R-групи є алкілами, як
 визначено в даному описі, і вони можуть бути однаковими або різними. У різних варіантах
 здійснення R являє собою C₁-C₁₀алкільну групу або C₁-C₆алкільну групу. Приклади
 50 алкіламіногруп включають метиламіно, етиламіно, пропіламіно і бутиламіно. Приклади
 діалкіламіногруп включають диметиламіно, діетиламіно, метилетиламіно і метилпропіламіно.

"Алкініл" стосується групи лінійного або розгалуженого вуглецевого ланцюга щонайменше з
 одним sp потрійним зв'язком вуглець-вуглець. У варіанті здійснення алкініл має від 2 до 12
 атомів вуглецю. У деяких варіантах здійснення алкініл являє собою C₂-C₁₀алкінільну групу або
 55 C₂-C₆алкінільну групу. Приклади алкінільних груп включають ацетилен (-C≡CH) і пропаргіл (-
 CH₂C≡CH).

"Алкінілен" стосується лінійного або розгалуженого вуглеводневого ланцюга з 2-10 атомами
 вуглецю, що містить щонайменше один потрійний зв'язок. Ілюстративні приклади алкінілену
 включають, але не обмежуючись ними, -C≡C-, -CH₂C≡C-, -CH(CH₃)CH₂C≡C-, -C≡CCH₂- і -
 60 C≡CCH(CH₃)CH₂-.

"Алкілтіо" являє собою -SR, і "алкілселено" являє собою -SeR, де R є алкілом, як визначено в даному описі.

"Алкілсульфат" і "арилсульфат" являють собою -O-S(O₂)-OR, де R являє собою алкіл або арил, відповідно.

5 "Алкілсульфонат" і "арилсульфонат" являють собою -S(O₂)-OR, де R являє собою алкіл або арил, відповідно.

"Алкілсульфоніл" і "арилсульфоніл" являють собою -S(O₂)-R, де R являє собою алкіл або арил, відповідно.

10 "Алкілсульфонамідо" являє собою -N(R')-S(O)₂-R, де R являє собою алкіл, і де R' являє собою H або алкіл. "Арилсульфонамідо" являє собою -N(R')-S(O)₂-R, де R являє собою арил, і де R' являє собою H або алкіл.

"Аміно" (окремо або в комбінації з іншим терміном (термінами)) означає -NH₂.

15 "Аміноалкіл" являє собою алкільну групу, заміщену аміногрупою -NH₂. "N-алкіламіноалкіл" означає аміноалкіл, в якому присутня алкільна група, що замінила один з воднів аміногрупи. "Діалкіламіноалкіл" або "N, N-діалкіламіноалкіл" означає аміноалкіл, в якому присутня алкільна група, що замінила обидва водні аміногрупи. Дві заміняючі алкільні групи можуть бути однаковими або різними. "Триалкіламонійалкіл" або "N, N,N-триалкіламонійалкіл" означає аміноалкіл, в якому присутні три алкільних групи, які є замісниками на азоті аміногрупи, що приводить до наявності позитивного заряду. Три заміняючих алкільних групи можуть бути однаковими або різними. Приклади алкіламіноалкільних груп включають метиламінометил і етиламінометил. Приклади N, N-діалкіламіноалкільних груп включають диметиламінометил і діетиламінометил. Приклади N, N,N-триалкіламонійалкілу включають триметиламонійметил і діетилметиламонійметил.

20 "Арил" стосується моноциклічного або біциклічного вуглецевого кільця, що має до 7 атомів в кожному кільці, де щонайменше одне кільце є ароматичним. Арил охоплює кільцеву систему, що має до 14 атомів вуглецю, яка включає карбоциклічну ароматичну групу, сконденсовану з 5- або 6-членною циклоалкільною групою. Приклади арильних груп включають, але не обмежуючись ними, феніл, нафтил, тетрагідронафтил і інданіл.

25 "Арилалкіл" стосується арильної групи, як визначено в даному описі, приєднаної до основного молекулярного фрагмента через алкільну групу, як визначено в даному описі. Наприклад, "арил-С₁-С₆алкіл" або "арил-С₁-С₈алкіл" містить арильний фрагмент, приєднаний до алкільного ланцюга з одного-шести або з одного-восьми атомів вуглецю, відповідно. Ілюстративні приклади арилалкілу включають, але не обмежуючись ними, бензил, 2-фенілетил, 3-фенілпропіл і 2-нафт-2-илетил.

30 "Ариламіно" являє собою RNH-, де R є арилом.

"Арилокси" являє собою RO-, де R є арилом.

"Арилтіо" являє собою RS-, де R є арилом.

35 "Карбамоіл" являє собою NH₂-C(O)-; азот може бути заміщений алкільними групами. N-(алкіл)карбамоіл являє собою RNH-C(O)-, і N, N-(алкіл)₂карбамоіл являє собою R²N-C(O)-, де R-групи є алкілами, як визначено в даному описі, і які можуть бути однаковими або різними. У різних варіантах здійснення R являє собою C₁-C₁₀алкільну групу або C₁-С₆алкільну групу.

40 Термін "ціано", використовуваний в даному описі, означає -CN-групу.

45 "Циклоалкіл" являє собою вуглеводневу групу, що містить щонайменше одну насичену або ненасичену кільцеву структуру, яка не є ароматичним кільцем і приєднана через атом вуглецю кільця. У різних варіантах здійснення вона стосується насиченого або ненасиченого, але неароматичного C₃-C₁₂циклічного фрагмента, приклади якого включають циклопропіл, циклобутил, циклопентил, циклопентеніл, циклогексил, циклогексеніл, циклогептил і циклооктил.

"Циклоалкілокси" являє собою RO-, де R є циклоалкілом.

50 "Циклоалкілалкіл" стосується алкільного фрагмента, заміщеного циклоалкільною групою, де циклоалкіл є таким, як визначено в даному описі. Приклади циклоалкілалкільних груп включають, але не обмежуючись ними, циклопропілметил, циклобутилметил, циклопентилетил і циклогексилметил.

"Фторалкіл" стосується алкільного фрагмента, заміщеного одним або більше атомами фтору. Приклади фторалкільних груп включають -CF₃ і -CHF₂.

55 "Галоген" стосується хлору (-Cl), бромів (-Br), фтору (-F) або йоду (-I).

"Галогеналкокси" стосується алкоксигрупи, заміщеної однією або більше галогеновими групами. Приклади галогеналкоксигруп включають, але не обмежуючись ними, -OCF₃, -OCHF₂ і -OCH₂F.

"Галогеналкоксіалкіл" стосується алкільного фрагмента, заміщеного галогеналкоксигрупою, де галогеналкокси є таким, як визначено в даному описі. Приклади галогеналкоксіалкільних груп включають трифторметоксиметил, трифторетоксиметил і трифторметоксіетил.

"Галогеналкіл" стосується алкільного фрагмента, заміщеного однією або більше галогеновими групами. Приклади галогеналкільних груп включають $-\text{CCl}_3$ і $-\text{CHBr}_2$.

"Гетероцикліл" включає гетероарили, визначені нижче, і стосується групи ненасиченого, насиченого або частково ненасиченого одиничного кільця, двох конденсованих кілець або трьох конденсованих кілець з 2-14 атомами вуглецю в кільці. Крім атомів вуглецю в кільці, щонайменше одне кільце має один або більше гетероатомів, вибраних з P, N, O і S. В різних варіантах здійснення гетероциклічна група приєднана до іншого фрагмента через вуглець або через гетероатом і необов'язково заміщена на вуглеці або гетероатомі. Приклади гетероциклілу включають азетидиніл, бензоімідазоліл, бензофураніл, бензофуразаніл, бензопіразоліл, бензотриазоліл, бензотіофеніл, бензоксазоліл, карбазоліл, карболініл, цинолініл, фураніл, імідазоліл, індолініл, індоліл, індолазиніл, індазоліл, ізобензофураніл, ізоіндоліл, ізохіноліл, ізотіазоліл, ізоксазоліл, нафтіпіридиніл, оксадіазоліл, оксазоліл, ізоксазолін, оксетаніл, піраніл, піразиніл, піразоліл, піридазиніл, піридопіридиніл, піридазиніл, піридил, піримідил, піроліл, хіназолініл, хіноліл, хіноксалініл, тетрагідропіраніл, тетрагідротіопіраніл, тетрагідроізохінолініл, тетразоліл, тетразолопіридил, тіадіазоліл, тіазоліл, тієніл, триазоліл, азетидиніл, 1,4-діоксаніл, гексагідрозепініл, піперазиніл, піперидиніл, піридин-2-оніл, піролідиніл, морфолініл, тіоморфолініл, дигідробензоімідазоліл, дигідробензофураніл, дигідробензотіофеніл, дигідробензоксазоліл, дигідрофураніл, дигідроімідазоліл, дигідроіндоліл, дигідроізоксазоліл, дигідроізотіазоліл, дигідрооксадіазоліл, дигідрооксазоліл, дигідропіразиніл, дигідропіразоліл, дигідропіридиніл, дигідропіримідиніл, дигідропіроліл, дигідрохінолініл, дигідротетразоліл, дигідротіадіазоліл, дигідротіазоліл, дигідротієніл, дигідротриазоліл, дигідрозепініл, метилендіоксисбензоіл, тетрагідрофураніл і тетрагідротієніл і їх N-оксиди.

"Гетероцикліалкіл" являє собою алкільну групу, заміщену гетероциклілом.

"Гетероциклілокси" являє собою $\text{RO}-$, де R є гетероциклілом. "Гетероциклілітій" являє собою $\text{RS}-$, де R є гетероциклілом.

"Гетероарил" являє собою гетероцикліл, в якому щонайменше одне кільце є ароматичним. У різних варіантах здійснення він стосується системи з одинарним кільцем, з двома конденсованими кільцями або з трьома конденсованими кільцями, що мають до 7 атомів в кожному кільці, де щонайменше одне кільце є ароматичним і містить від 1 до 4 гетероатомів в кільці, вибраних з групи, що складається з N, O і S. 5-Членний гетероарил являє собою гетероарильне кільце з 5 атомами в кільці. 6-Членний гетероарил являє собою гетероарильне кільце з 6 атомами в кільці. Необмежувальні приклади гетероарилу включають піридил, тієніл, фураніл, піримідил, імідазоліл, піраніл, піразоліл, тіазоліл, тіадіазоліл, ізотіазоліл, оксазоліл, ізоксазоліл, піроліл, піридазиніл, піразиніл, хінолініл, ізохінолініл, бензофураніл, дибензофураніл, дибензотіофеніл, бензотієніл, індоліл, бензотіазоліл, бензоксазоліл, бензімідазоліл, ізоіндоліл, бензотриазоліл, пуриніл, тіанафтеніл і піразиніл. Приєднання гетероарилу може бути здійснене через ароматичне кільце або, якщо гетероарил є біциклічним або трициклічним або одне з кілець не є ароматичним або не містить гетероатомів, то через неароматичне кільце або кільце, що не містить гетероатомів. Передбачається, що "гетероарил" також включає N-оксидне похідне будь-якого азотовмісного гетероарилу.

"Гетероариламіно" являє собою $\text{RNH}-$, де R є гетероарилом.

"Гетероарилокси" являє собою $\text{RO}-$, де R є гетероарилом.

"Гетероциклоалкіл" являє собою гетероцикліл, в якому відсутні ароматичні кільця.

Термін "гідроксил" або "гідрокси", використовуваний в даному описі, означає $-\text{OH}$ -групу.

"Гідроксіалкіл" являє собою алкільну групу, як визначено в даному описі, заміщену щонайменше однією гідроксигрупою. Приклади гідроксіалкільних груп включають, але не обмежуючись ними, гідроксиметил, гідроксіетил, гідроксипропіл і гідроксибутил.

"Гідроксіалкокси" стосується алкоксигрупи, заміщеної гідроксигрупою ($-\text{OH}$), де алкокси є таким, як визначено в даному описі. Прикладом гідроксіалкокси є гідроксіетокси.

Термін "оксо", використовуваний в даному описі, означає $=\text{O}$ або карбонільну групу.

"Селеноалкіл" являє собою алкільну групу, як визначено в даному описі, заміщену селеногрупою $-\text{SeH}$. "Тіоалкіл" являє собою алкільну групу, як визначено в даному описі, заміщену тіогрупою $-\text{SH}$.

"Силіл" являє собою $-\text{SiR}^3$, де кожний R являє собою алкіл, і три R-групи є однаковими або різними. "Силілокси" являє собою $-\text{OSiR}^3$, де кожний R являє собою алкіл, і три R-групи є однаковими або різними.

"Сульфат" являє собою $-\text{O-S(O)}_2-\text{OH}$ або його сольову форму.

"Сульфамойл" являє собою $-S(O)_2-NH_2$. "N-(алкіл)сульфамойл" являє собою $RNH-S(O)_2-$; і "N, N-(алкіл)₂сульфамойл" або "N, N-(діалкіл)сульфамойл" являє собою $R^2N-S(O)_2-$, де R-групи є алкілами, як визначено в даному описі, і є однаковими або різними. У різних варіантах здійснення R являє собою C₁-C₁₀алкілну групу або C₁-C₆алкілну групу.

5 Термін "сульфонамід", використовуваний в даному описі, означає $Z^1S(O)_2NZ^2$ -групу, як визначено в даному описі, де Z^1 являє собою необов'язково заміщений алкіл, арил, галогеналкіл або гетероарил, як визначено в даному описі, і Z^2 являє собою водень або алкіл. Ілюстративні приклади сульфонамиду включають, але не обмежуючись ними, метансульфонамід, трифторметансульфонамід і бензолсульфонамід.

10 "Сульфонова кислота являє собою $-S(O)_2-OH$. "Сульфонат" є її сольовою формою.

Коли циклоалкіл, гетероцикліл, гетероарил, феніл і інші подібні радикали є "заміщеними", це означає, що присутній один або більше замісників крім водню на відповідному кільці. Замісники вибирають із таких замісників, які визначені в даному описі для груп R^1 , R^2 , R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} . "Незаміщені" кільця не мають інших замісників крім водню.

15 У деяких випадках, число атомів вуглецю у вуглеводневому заміснику (наприклад, алкілі, алкенілі, алкінілі або циклоалкілі) вказане за допомогою префікса "C_x-C_y- ", де x представляє мінімальне і у представляє максимальне число атомів вуглецю в заміснику. Так, наприклад, "C₁-C₆алкіл" стосується алкільного замісника, що містить від 1 до 6 атомів вуглецю. Як додаткова ілюстрація, C₃-C₆циклоалкіл означає насичене вуглеводнєве кільце, що містить від 3 до 6 атомів вуглецю в кільці.

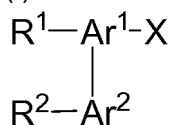
20 Коли ліганди, що розкриваються у винаході, мають хіральні центри, винахід включає рацемічну суміш, а також індивідуальні оптичні ізомери, включаючи енантіомери і діастереомери.

Позначення груп R є рівнозначним як з використанням підрядкових або надрядковий 25 індексів, так і без них. Тому, R1 є тим же самим, що і R₁ і R¹, позначення R10 рівнозначне позначенням R₁₀ і R¹⁰, Q1 є тим же самим, що і Q₁ і Q¹, і так далі. Позначення "R" використовують в різних місцях по-різному. Якщо в тексті не вказане інше, то передбачається, що всі групи R не є однаковими.

Ліганди

30 Формула (I) - Біарилфосфацикли

У одному варіанті здійснення ліганди для каталітичних систем на основі перехідних металів вибирають з лігандів загальної формули (I):



(I)

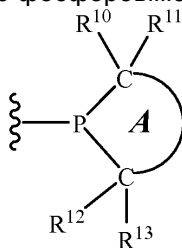
де X являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце.

35 Ar¹ і Ar² являють собою, кожний незалежно, арил або гетероарил, і Ar¹ і Ar², кожний незалежно, необов'язково заміщені одним або більше R¹ і R², відповідно. Ar¹ і Ar² незалежно заміщені R¹ і R², відповідно, будь-яке число разів, залежно, наприклад, від стабільності і дозволеної валентності.

40 R¹ і R², в кожному випадку, незалежно вибирають з групи, що складається з водню; аміно; гідроксилу; ціано; галогену; алкілу; алкенілу; алкінілу; галогеналкілу; галогеналкокси; оксоалкілу; алкокси; арилокси; гетероарилокси; ариламіно; гетероариламіно; алкіламіно; діалкіламіно; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; циклоалкілокси, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; 5- або 6-членного гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, 45 ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гідроксіалкілу; гідроксіалкокси; алкоксиалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; L¹-C(O)-OR¹, L¹-P(O)-(OR¹)₂ або L¹-S(O)₂-OR¹, де L¹ являє собою зв'язок або алкілен, і R¹ вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; L²-O-C(O)-R², де L² являє собою зв'язок або алкілен, і R² являє собою алкіл або гідроксіалкіл; L³-C(O)-NR³R⁴, де L³ являє собою зв'язок або алкілен, і R³ і R⁴, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; L⁴-NR⁵-C(O)-R⁶, де L⁴ являє собою зв'язок або алкілен, R⁵ являє собою водень або алкіл, і R⁶ являє собою алкіл 50 або гідроксіалкіл; сульфамойлу; N-(алкіл)сульфамойлу; N, N-(діалкіл)сульфамойлу;

сульфонамід; сульфату; алкілтію і тіоалкілу; або R^1 і R^2 об'єднані разом з утворенням алкілену або $-O-(CH_2)_m-O-$, де m дорівнює 1, 2, 3 або 4. R^1 і R^2 можуть бути необов'язковими замісниками, які не перешкоджають каталітичній дії лігандів, коли їх використовують в композиції каталізатора в комбінації із сполуками перехідних металів.

5 У варіантах здійснення X являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце формули (Ia):



(Ia)

У лігандах, де X являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце формули (Ia), фосфоровмісний гетероцикл, що позначається вище як кільце А ("фосфацикл"), сполучений через атом фосфору із заміщеним ароматичним кільцем, яке, в свою чергу, заміщене іншим ароматичним кільцем на атомі вуглецю, що розташований поруч або знаходиться в орто-положенні відносно фосфациклу. Фосфацикл містить три або більше атомів в кільці, включаючи атом фосфору і два атоми вуглецю в кільці, зв'язаних безпосередньо з атомом фосфору. Кільце А являє собою фосфоровмісне моноциклічне гетероциклічне кільце, біциклічне гетероциклічне кільце або трициклічне гетероциклічне кільце, і де кільце А включає 0-9 атомів в кільці, 10
15
20
25
30
35
40
45
50
вибраних з групи, що складається з вуглецю, кисню, азоту, фосфору і сірки, крім фосфору і 2 атомів вуглецю в кільці формули (Ia). Два атоми вуглецю в кільці, зв'язані з атомом фосфору, в свою чергу, сполучені із замісниками R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} через атом вуглецю. Іншими словами, замісники R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} зв'язані з фосфациклом через атом вуглецю відповідних замісників. Фосфацикл також необов'язково містить один або більше замісників в кільці, вибраних з групи, що складається з алкенілу; алкокси; алкоксіалкілу; алкілу; алкіламіно; алкілтію; алкінілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; арилалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; діалкіламіно; галогену; галогеналкілу; фторалкілу; C_{5-6} гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гетероциклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гідрокси; гідроксіалкілу; оксо; екзоциклічного подвійного зв'язку, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероариліом; 3-7-членного спірокілля, що містить нуль, один або два гетероатоми; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; $L^1-C(O)-OR^1$, $L^1-P(O)-(OR^1)_2$ або $L^1-S(O)_2-OR^1$, де L^1 являє собою зв'язок або алкілен, і R^1 вибирають з групи, що складається з водню, алкілу або гідроксіалкілу; $L^2-O-C(O)-R^2$, де L^2 являє собою зв'язок або алкілен, і R^2 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^3-C(O)-NR^3R^4$, де L^3 являє собою зв'язок або алкілен, і R^3 і R^4 , кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^4-NR^5-C(O)-R^6$, де L^4 являє собою зв'язок або алкілен, R^5 являє собою водень або алкіл, і R^6 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; і $L^7-NR^8-S(O)_2-R^9$, де L^7 являє собою зв'язок або алкілен, R^8 являє собою водень або алкіл, і R^9 являє собою алкіл або гідроксіалкіл.

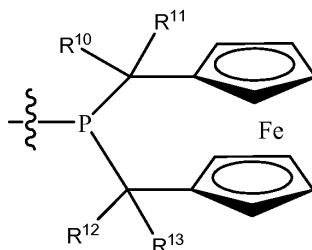
У різних варіантах здійснення кільце А ("фосфацикл") являє собою 4-, 5-, 6-, 7- або 8-членне кільце, що не містить гетероатомів в кільці, за винятком Р-атома, показаного в формулі (Ia). Фосфацикл може являти собою одинарне кільце, що не містить містчкових атомів, або він може являти собою поліциклічне кільце, таке як біциклічне або трициклічне кільце, що містить містчкові атоми.

Що стосується R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} в формулах (Ia) і (Ib), то R^{10} або R^{11} разом з R^{12} або R^{13} утворюють кільце; або R^{10} і R^{11} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють спіроциклічне кільце, і/або R^{12} і R^{13} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють спіроциклічне кільце; або один або більше з R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} утворюють кільце разом із замісником кільця А.

Якщо будь-який із замісників R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} не утворює кільце, вказані замісники, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню; алкілу; алкенілу; галогеналкілу;

алкінілу; оксоалкілу; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гетероциклілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; C₅₋₆гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гідроксіалкілу; алкоксіалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; тіоалкілу; L¹³-C(O)-OR¹⁴, L¹³-P(O)-(OR¹⁴)₂ або L¹³-S(O)₂-OR¹⁴, де L¹³ являє собою зв'язок або алкілен, і R¹⁴ вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; L¹⁵-O-C(O)-R¹⁶, де L¹⁵ являє собою алкілен, і R¹⁶ являє собою алкіл або гідроксіалкіл; L¹⁷-C(O)-NR¹⁸R¹⁹, де L¹⁷ являє собою зв'язок або алкілен, і R¹⁸ і R¹⁹, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; і L²⁰-NR²¹-C(O)-R²², де L²⁰ являє собою алкілен, R²¹ являє собою водень або алкіл, і R²² являє собою алкіл або гідроксіалкіл.

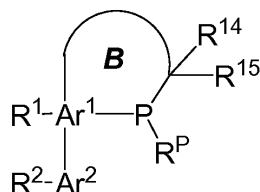
У іншому варіанті здійснення X являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце формули (Ib):



(Ib)

У цих лігандах, фосфацикл сполучений через атом фосфору із заміщеним ароматичним кільцем, яке, в свою чергу, заміщене іншим ароматичним кільцем на атомі вуглецю, що розташований поруч або знаходиться в орто-положенні відносно фосфациклу. Фосфацикл містить фероценільний фрагмент крім атома фосфору і двох атомів вуглецю в кільці, зв'язаних безпосередньо з атомом фосфору. Два атоми вуглецю в кільці, зв'язані з атомом фосфору, в свою чергу, сполучені із замісниками R¹⁰, R¹¹, R¹² і R¹³ через атом вуглецю. Іншими словами, замісники R¹⁰, R¹¹, R¹² і R¹³ зв'язані з фосфациклом через атом вуглецю відповідних замісників. R¹⁰, R¹¹, R¹² і R¹³ є такими, як описано вище.

У додатковому варіанті здійснення X сконденсований з Ar¹, з одержанням сполуки формули (Ic):



(Ic)

де кільце B являє собою фосфоровмісне гетероциклічне кільце (фосфацикл) з 0-5 атомами в кільці, вибраними з групи, що складається з вуглецю, кисню, азоту, фосфору і сірки, крім атома фосфору і вуглецю в кільці формули (Ic). Фосфацикл також необов'язково містить один або більше замісників в кільці, вибраних з групи, що складається з алкенілу; алкокси; алкоксіалкілу; алкілу; алкіламіно; алкілтію; алкінілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; арилалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; діалкіламіно; галогену; галогеналкілу; фторалкілу; C₅₋₆гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гетероциклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гідрокси; гідроксіалкілу; оксо; екзоциклічного подвійного зв'язку, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероарилом; 3-7-членного спірокільця, що містить нуль, один або два гетероатоми; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном,

галогеналкілом або галогеналкоксі; $L^1-C(O)-OR^{1'}$, $L^1-P(O)-(OR^{1'})_2$ або $L^1-S(O)_2-OR^{1'}$, де L^1 являє собою зв'язок або алкілен, і $R^{1'}$ вибирають з групи, що складається з водню, алкілу або гідроксіалкілу; $L^2-O-C(O)-R^{2'}$, де L^2 являє собою зв'язок або алкілен, і $R^{2'}$ являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^3-C(O)-NR^{3'}R^{4'}$, де L^3 являє собою зв'язок або алкілен, і $R^{3'}$ і $R^{4'}$, кожний

незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^4-NR^{5'}-C(O)-R^{6'}$, де L^4 являє собою зв'язок або алкілен, $R^{5'}$ являє собою водень або алкіл, і $R^{6'}$ являє собою алкіл або гідроксіалкіл; і $L^7-NR^{8'}-S(O)_2-R^{9'}$, де L^7 являє собою зв'язок або алкілен, $R^{8'}$ являє собою водень або алкіл, і $R^{9'}$ являє собою алкіл або гідроксіалкіл.

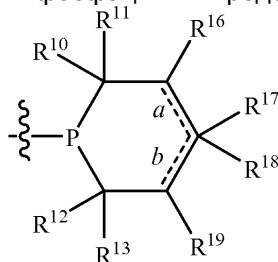
І, що стосується R^{14} і R^{15} , то R^{14} і R^{15} разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані,

утворюють спіроциклічне кільце; або один або більше з R^{14} і R^{15} утворюють кільце разом із замісником кільця В.

Якщо будь-який із замісників R^{14} і R^{15} не утворює кільце, то вказані замісники, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню; алкілу; алкенілу; галогеналкілу; алкінілу; оксоалкілу; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероариллом; гетероциклілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; C_{5-6} гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксі; гідроксіалкілу; алкоксіалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; тіоалкілу; $L^{13}-C(O)-OR^{14'}$, $L^{13}-P(O)-(OR^{14'})_2$ або $L^{13}-S(O)_2-OR^{14'}$, де L^{13} являє собою зв'язок або алкілен, і $R^{14'}$ вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^{15}-O-C(O)-R^{16'}$, де L^{15} являє собою алкілен, і $R^{16'}$ являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^{17}-C(O)-NR^{18'}R^{19'}$, де L^{17} являє собою зв'язок або алкілен, і $R^{18'}$ і $R^{19'}$, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; і $L^{20}-NR^{21'}-C(O)-R^{22'}$, де L^{20} являє собою алкілен, $R^{21'}$ являє собою водень або алкіл, і $R^{22'}$ являє собою алкіл або гідроксіалкіл.

R^P являє собою необов'язково заміщений алкіл, алкеніл, алкініл, циклоалкіл, арил, гетероцикліл або гетероарил; або R^P вибирають з групи, що складається з алкілену, алкенілену, алкінілену або $-(CR^{41}R^{42}-O)_q-$, де один кінець приєднаний до атома фосфору фосфациклу, і інший кінець приєднаний до атома кільця В, де R^{41} і R^{42} являють собою, кожний незалежно, водень або алкіл, і де q дорівнює 1 або 2. Іншими словами, коли R^P являє собою алкілен, алкенілен, алкінілен або $-(CR^{41}R^{42}-O)_q-$, R^P є містчковою групою між атомом фосфору фосфациклу і іншим атомом кільця В.

У додаткових варіантах здійснення фосфацикл Х представлений формулою (Id):



(Id)

де групи R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} є такими, як визначено вище для формули (Ia). У цьому випадку, фосфацикл являє собою шестичленне кільце, в якому зв'язки а і b є одинарними зв'язками або подвійними зв'язками, за умови, що а і b не є одночасно подвійними зв'язками. Символ \equiv означає зв'язок, який є або одинарним зв'язком, або подвійним зв'язком.

У фосфациклах формули (Id) один або більше замісників R^{16} , R^{17} , R^{18} і R^{19} можуть необов'язково утворювати кільце із замісниками R^{10} , R^{11} , R^{12} або R^{13} . Якщо відповідний замісник не утворює таке кільце, то даний випадок наводиться далі в ілюстративних варіантах здійснення: R^{16} і R^{19} незалежно вибирають з H, галогену, алкілу, галогеналкілу, фторалкілу, алкенілу і алкокси; і R^{17} і R^{18} разом утворюють карбоніл; екзоциклічний подвійний зв'язок, необов'язково заміщений алкілом, алкенілом, алкінілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероариллом; або 3-7-членне спірокільце, що містить нуль, один або два гетероатоми.

Крім того, алкіл, алкеніл, алкініл, арил, циклоалкіл, гетероцикліл або гетероарил, якими заміщений екзоциклічний подвійний зв'язок, а також екзоциклічне спірокільце, необов'язково утворене разом з R^{17} і R^{18} , можуть бути, в свою чергу, необов'язково заміщені замісниками, які не перешкоджають в неприйнятній мірі каталітичній дії відповідного ліганду, коли його

використовують в комбінації із сполуками перехідних металів. У різних варіантах здійснення ці необов'язкові замісники вибирають із замісників, використовуваних для груп R^1 і R^2 в необмежувальних варіантах здійснення.

Коли R^{17} і R^{18} не є карбонілом або екзоциклічним подвійним зв'язком, або спірокільцем, як описано вище, в додаткових необмежувальних варіантах здійснення їх незалежно вибирають з фрагментів, які не перешкоджають в неприйнятній мірі каталітичній дії відповідного ліганду, коли його використовують в комбінації із сполуками перехідних металів. У конкретних варіантах здійснення R^{17} і R^{18} незалежно вибирають з:

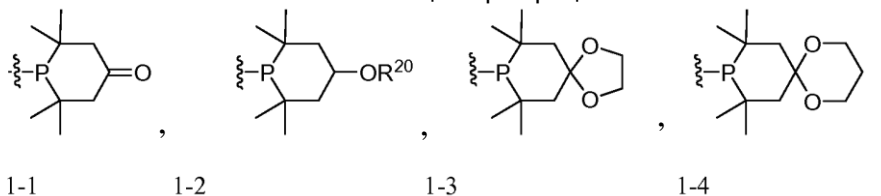
водню; галогену; фтору; алкілу; алкенілу; алкінілу; галогеналкілу; фторалкілу; алкілокси; N-алкіламіно; N, N-діалкіламіно; циклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; гетероциклоалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; C_{5-6} гетероарилу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; фенілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; арилалкілу, необов'язково заміщеного алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкоксиалкілом; алкенілу; алкінілу; арилу; циклоалкілу; гетероциклілу або гетероарилу; гідроксіалкілу; алкоксиалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; $L^1-C(O)-OR^1$, $L^1-P(O)-(OR^1)_2$ або $L^1-S(O)_2-OR^1$, де L^1 являє собою зв'язок або алкілен, і R^1 вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^2-O-C(O)-R^2$, де L^2 являє собою зв'язок або алкілен, і R^2 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; $L^3-C(O)-NR^3R^4$, де L^3 являє собою зв'язок або алкілен, R^3 і R^4 , кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з водню, алкілу і гідроксіалкілу; $L^4-NR^5-C(O)-R^6$, де L^4 являє собою зв'язок або алкілен, і R^5 являє собою водень або алкіл, R^6 являє собою алкіл або гідроксіалкіл; і алкілтію.

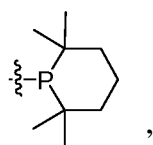
У різних варіантах здійснення, включаючи описані вище, R^{16} і R^{19} являють собою водень.

Ілюстративні фосфацикли формули (Id) наведені в таблиці 1. Деякі з них мають заміщені або незаміщені екзоциклічні подвійні зв'язки, деякі мають спірокільця і деякі є ілюстраціями інших замісників для R^{17} і R^{18} . Також наводяться поліциклічні кільця з місточковими атомами. Фосфациклічні замісники в таблиці 1 ґрунтуються на 6-членних кільцевих фосфациклах. Деякі з них мають хіральні центри; вони включають, наприклад, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-42, 1-43 і 1-44.

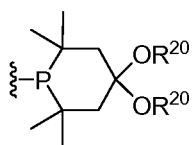
Таблиця 1

6-членні кільцеві фосфацикли

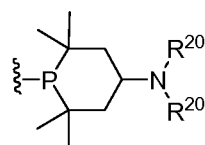




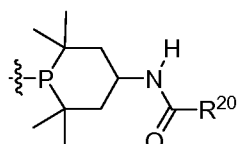
1-5



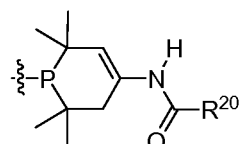
1-6



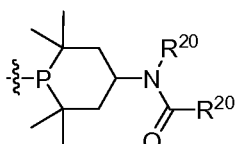
1-7



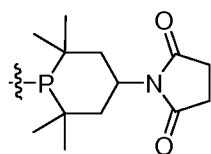
1-8



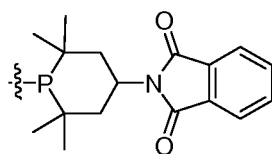
1-9



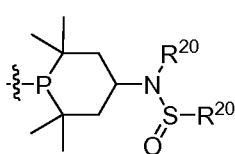
1-10



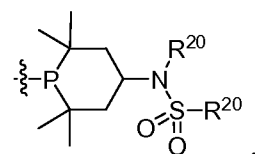
1-11



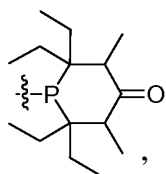
1-12



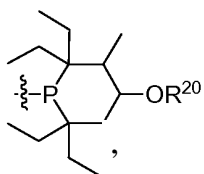
1-13



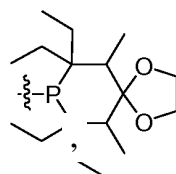
1-14



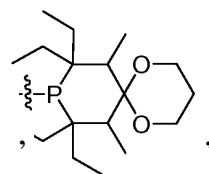
1-15



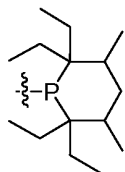
1-16



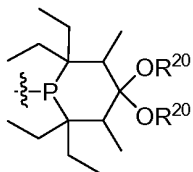
1-17



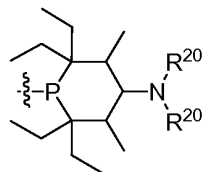
1-18



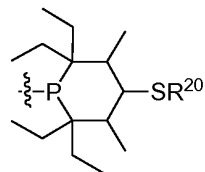
1-19



1-20



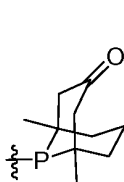
1-21



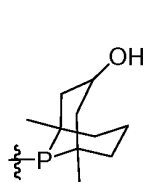
1-22



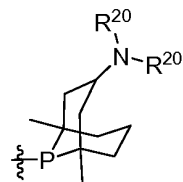
1-23



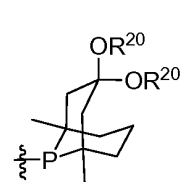
1-24



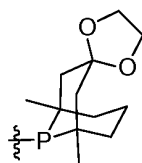
1-25



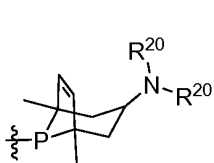
1-26



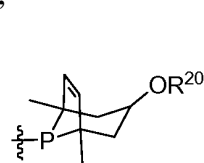
1-27



1-28



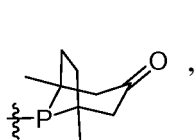
1-29



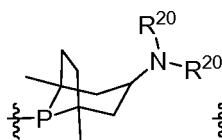
1-30



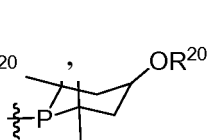
1-31



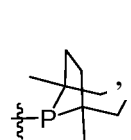
1-32



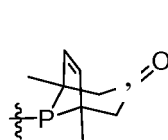
1-33



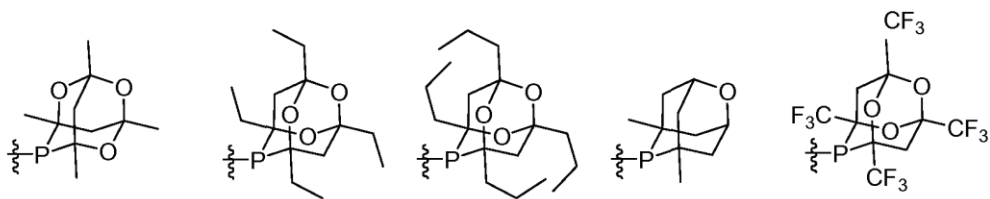
1-34



1-35



1-36



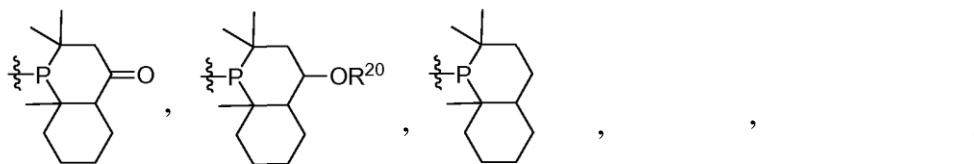
1-37

1-38

1-39

1-40

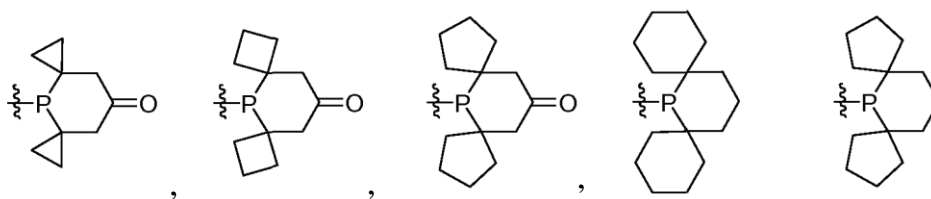
1-41



1-42

1-43

1-44



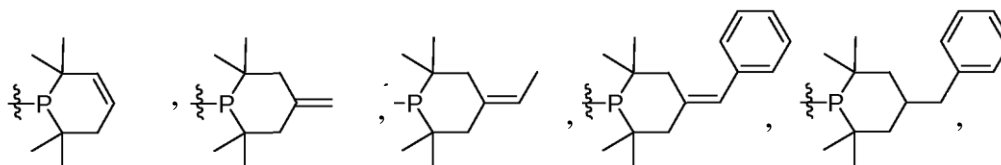
1-45

1-46

1-47

1-48

1-49



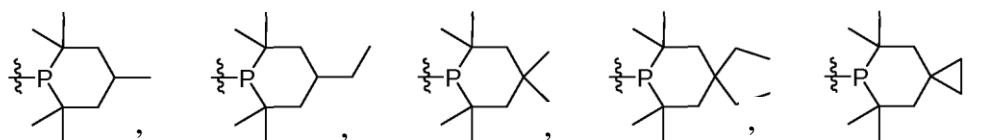
1-50

1-51

1-52

1-53

1-54



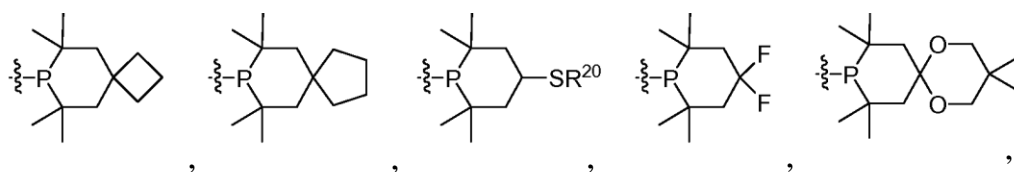
1-55

1-56

1-57

1-58

1-59



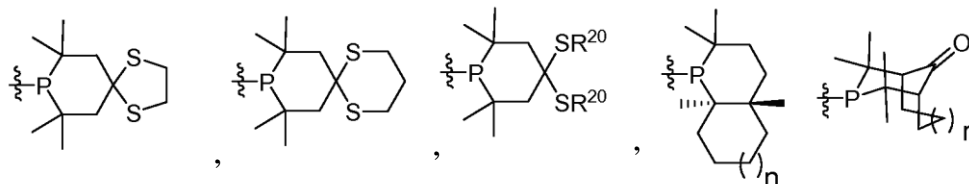
1-60

1-61

1-62

1-63

1-64



1-65

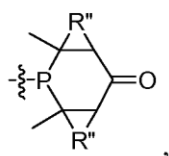
1-66

1-67

1-68

1-69

i



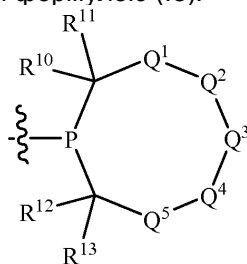
1-70

або їх сіль, де R'' вибирають з групи, що складається з кисню, NR^{20} і $C(R^{20})_2$;

R^{20} являє собою водень, алкіл, арил, гетероарил, арилалкіл або гетероарилалкіл, де арил, гетероарил, арил арилалкілу і гетероарил гетероарилалкілу необов'язково заміщені алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; і

n дорівнює 0, 1 або 2.

Інші фосфацикли X основані на кільцях, відмінних від 6-членного кільця. Такі фосфацикли включені в фосфацикли, представлені формулою (Ie):



(Ie)

У формулі (Ie) щонайменше один з Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 і Q^5 не є зв'язком, так що фосфацикл має щонайменше чотири члени. Крім того,

Q^1 являє собою зв'язок, -O-, -S-, -N(R^{21})-, =C(R^{22})- або -C(R^{23})(R^{24})-;

Q^2 являє собою зв'язок, -O-, -S-, -N(R^{25})-, =C(R^{26})- або -C(R^{27})(R^{28})-;

Q^3 являє собою зв'язок, -O-, -S-, -N(R^{29})-, =C(R^{30})- або -C(R^{32})(R^{30})-;

Q^4 являє собою зв'язок, -O-, -S-, -N(R^{33})-, =C(R^{34})- або -C(R^{35})(R^{36})-; і

Q^5 являє собою зв'язок, -O-, -S-, -N(R^{37})-, =C(R^{38})- або -C(R^{39})(R^{40})-;

де R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} і R^{21} - R^{40} є замісниками в кільці.

У різних варіантах здійснення один або більше замісників R^{21} - R^{40} в кільці утворюють кільце з іншим замісником в кільці. Якщо вони не утворюють кільце, в конкретних варіантах здійснення замісники R^{21} - R^{40} в кільці незалежно вибирають з H, галогену, фтору, алкілу, галогеналкілу, фторалкілу, алкенілу, алкінілу, алкілокси, N-алкіламіно, N, N-діалкіламіно, N, N,N-триалкіламонійалкілу; заміщеного або незаміщеного циклоалкілу, заміщеного або незаміщеного гетероциклоалкілу, заміщеного або незаміщеного C_{5-6} гетероарилу, заміщеного або незаміщеного фенілу; гідроксіалкілу; алкоксиалкілу; аміноалкілу; N-алкіламіноалкілу; N, N-

діалкіламіноалкілу; N, N,N-триалкіламонійалкілу; $L^1-C(O)-OR^1$, $L^1-P(O)-(OR^1)_2$ або $L^1-S(O)_2-OR^1$, де R^1 являє собою водень, алкіл або гідроксіалкіл, і L^1 являє собою зв'язок або алкілен; $L^2-O-C(O)-R^2$, де R^2 являє собою алкіл або гідроксіалкіл, і L^2 являє собою зв'язок або алкілен; $L^3-C(O)-NR^3R^4$, де R^3 і R^4 незалежно вибирають з H, алкілу і гідроксіалкілу, і де L^3 являє собою зв'язок або алкілен; $L^4-NR^5-C(O)-R^6$, де R^5 вибирають з H і алкілу, R^6 вибирають з алкілу і гідроксіалкілу, і L^4 являє собою зв'язок або алкілен; і алкілтію.

Альтернативно, два замісники на одному і тому ж атомі в кільці Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 або Q^5 разом утворюють карбоніл; екзоциклічний подвійний зв'язок, необов'язково заміщений алкілом, алкенілом, арилом, циклоалкілом, гетероциклілом або гетероарилом; або 3-7-членне спірокільце, що містить нуль, один або два гетероатоми в кільці. Необов'язкові замісники на екзоциклічному подвійному зв'язку або спірокільці вибирають із замісників, використовуваних для груп R^1 і R^2 , в необмежувальних варіантах здійснення.

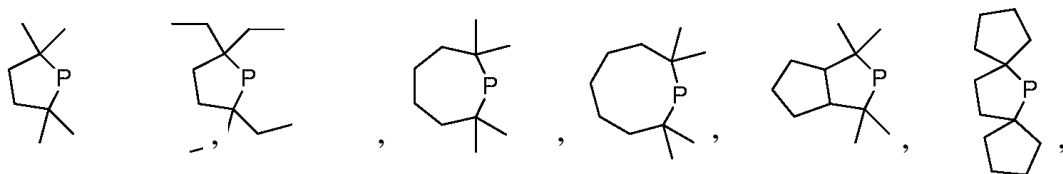
У різних варіантах здійснення формули (I) фосфацикл X формули (Ie) являє собою 4-членне, 5-членне, 7-членне або 8-членне кільце, що необов'язково містить місточковий зв'язок для утворення поліциклічного кільця.

У конкретних варіантах здійснення лігандів, що вводять групу X формули (Ie) в заміщену біарильну структуру формули (I), групи R^1 і R^2 вибирають з H, алкілу і алкокси, і R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} вибирають з алкілу, арилу і гетероарилу, або де R^{10} або R^{11} разом з R^{12} або R^{13} утворюють кільце.

Необмежувальні приклади фосфациклів формули (Ie) наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

4-, 5-, 7- і 8-членні фосфацикли



2-1

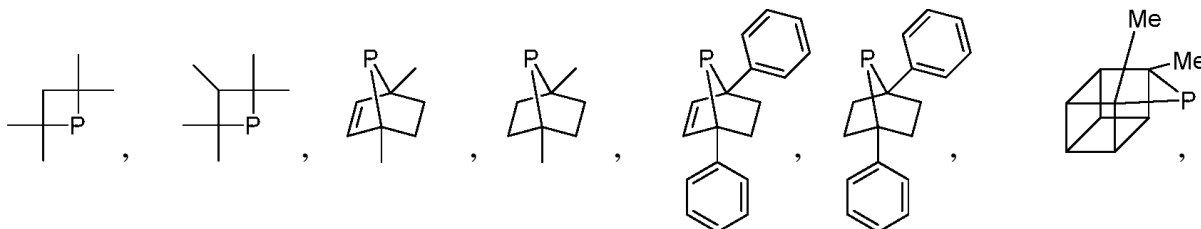
2-2

2-3

2-4

2-5

2-6



2-7

2-8

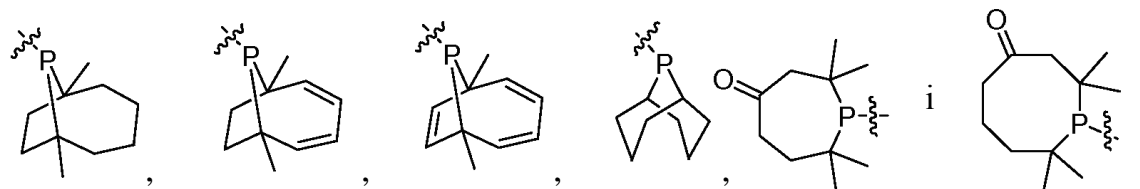
2-9

2-10

2-11

2-12

2-13



2-14

2-15

2-16

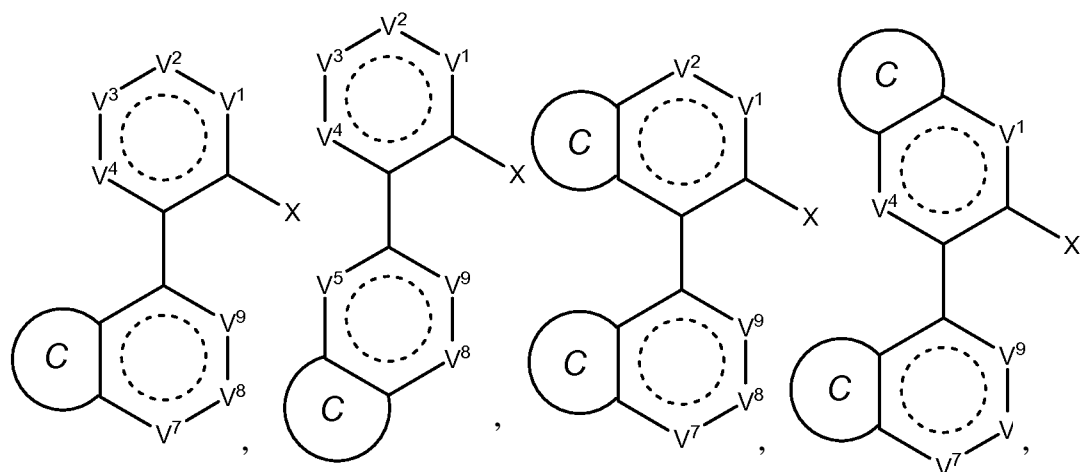
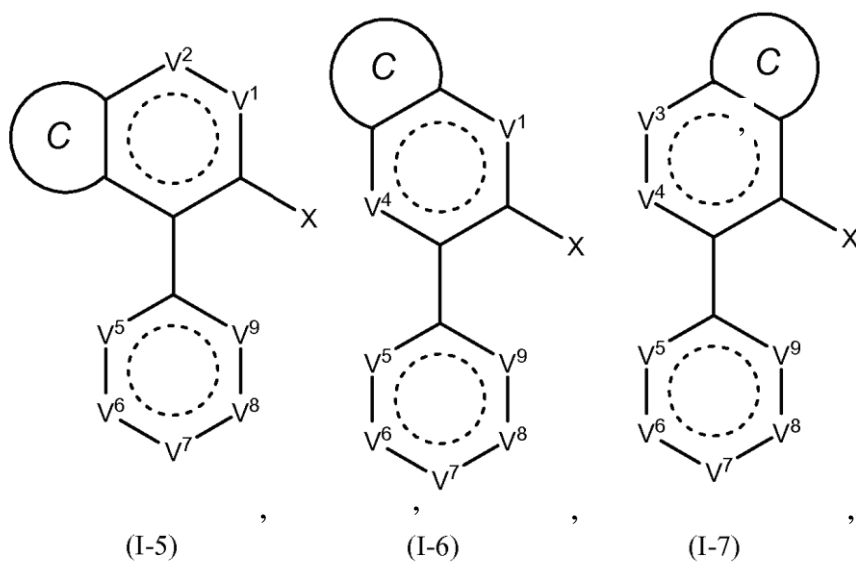
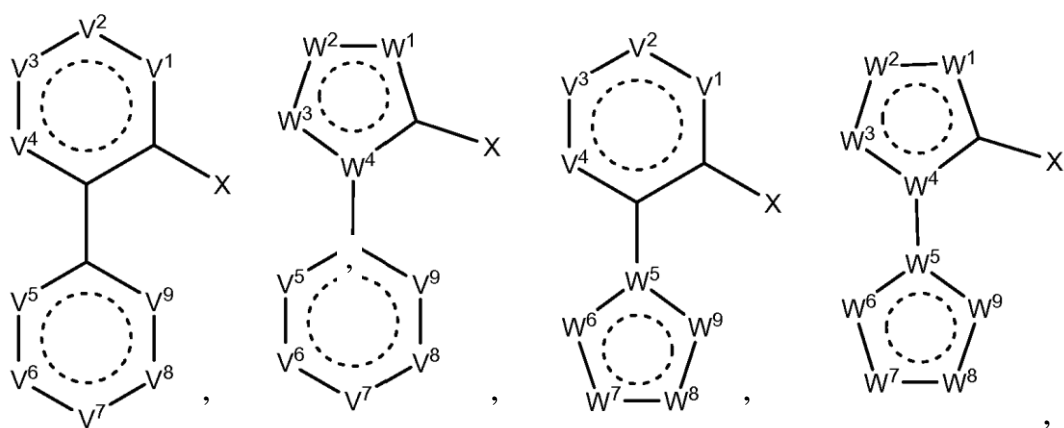
2-17

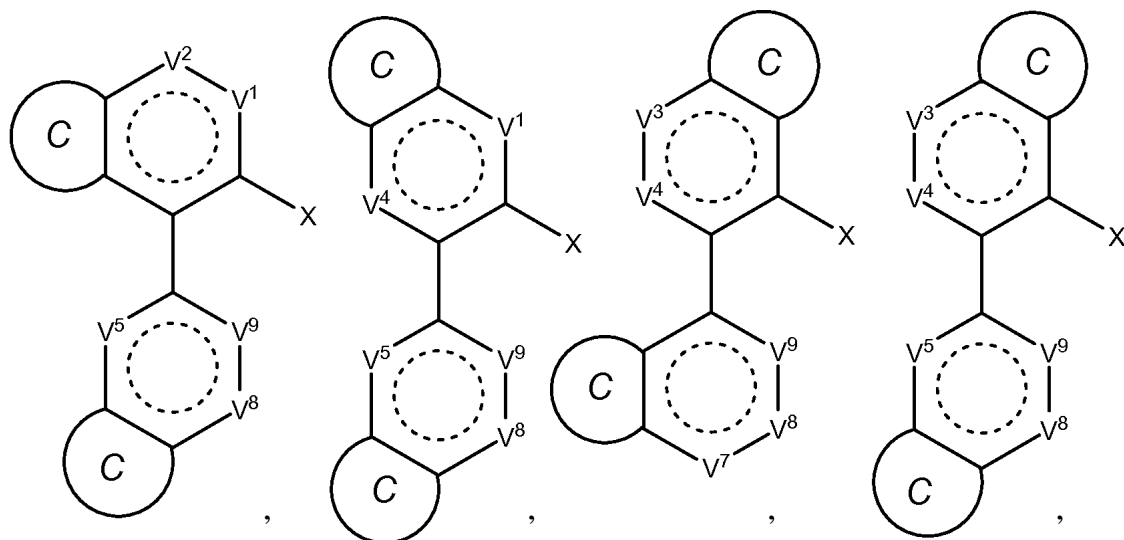
2-18

2-19

У різних варіантах здійснення фосфацикли формули (Ia), (Id) і (Ie), що включають індивідуальні сполуки, наведені в таблицях 1 і 2, заміщені у вигляді групи X на групі Ar^1-Ar^2 формули (I), де групи R^1 і R^2 являють собою водень або неводневий замісник. Ілюстративні варіанти заміщення на групі Ar^1-Ar^2 показані в формулах (I-1)-(I-42) в таблиці 3, де R^1 і R^2 є такими, як визначено в даному описі.

Таблица 3



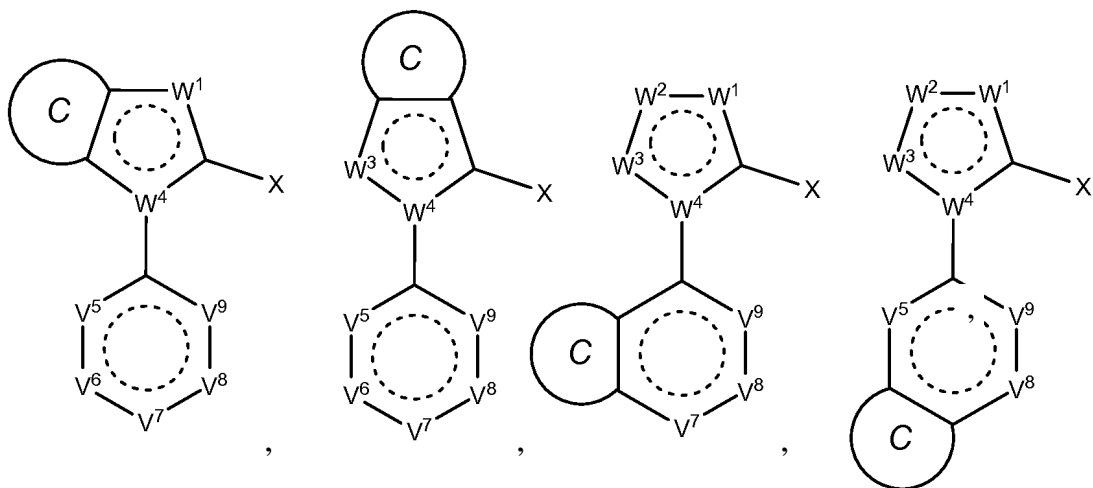


(I-12)

(I-13)

(I-14)

(I-15)

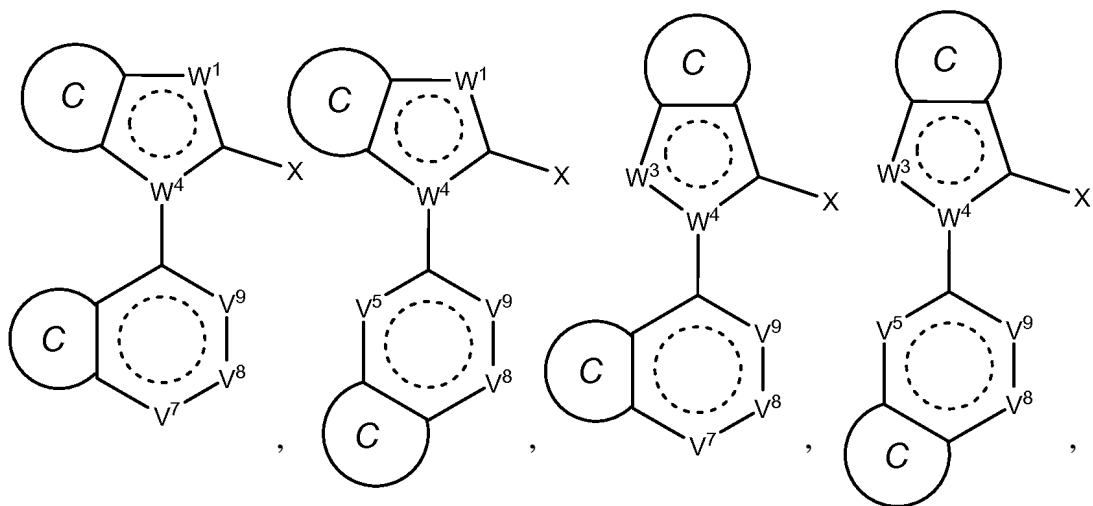


(I-16)

(I-17)

(I-18)

(I-19)

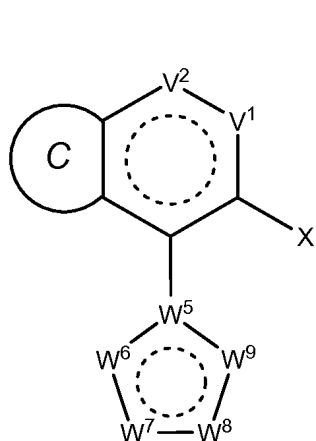


(I-20)

(I-21)

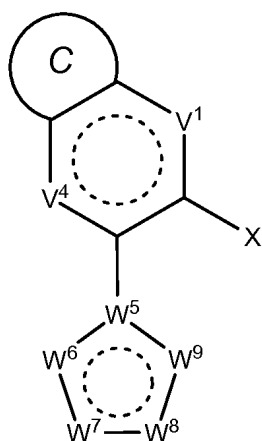
(I-22)

(I-23)



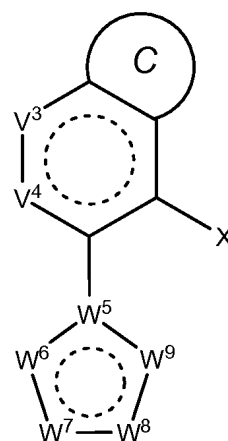
(I-24)

,



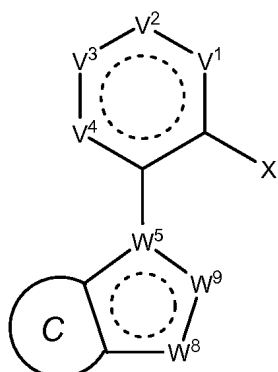
(I-25)

,



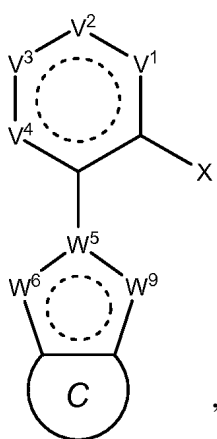
(I-26)

,



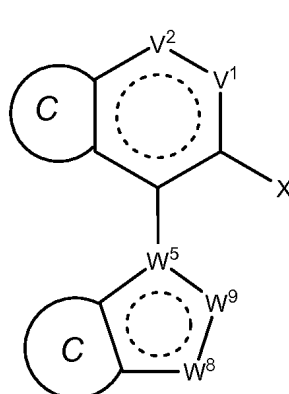
(I-27)

,



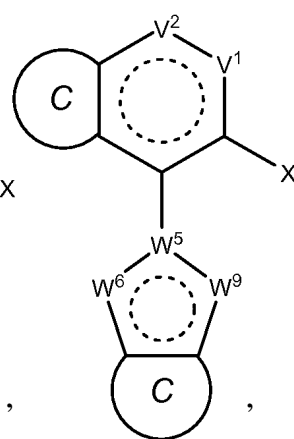
(I-28)

,



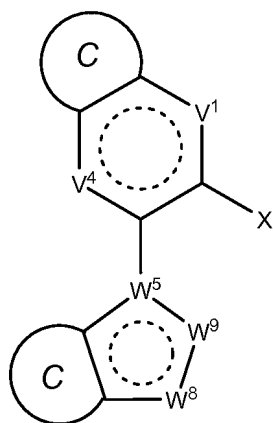
(I-29)

,



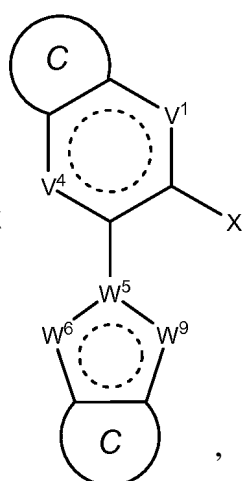
(I-30)

,



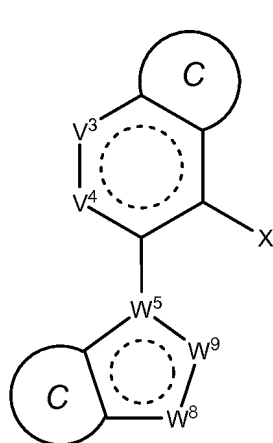
(I-31)

,



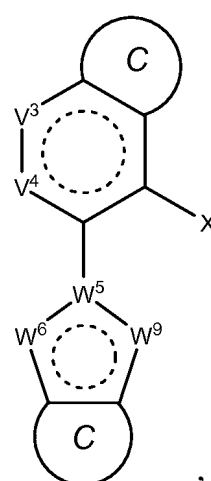
(I-32)

,



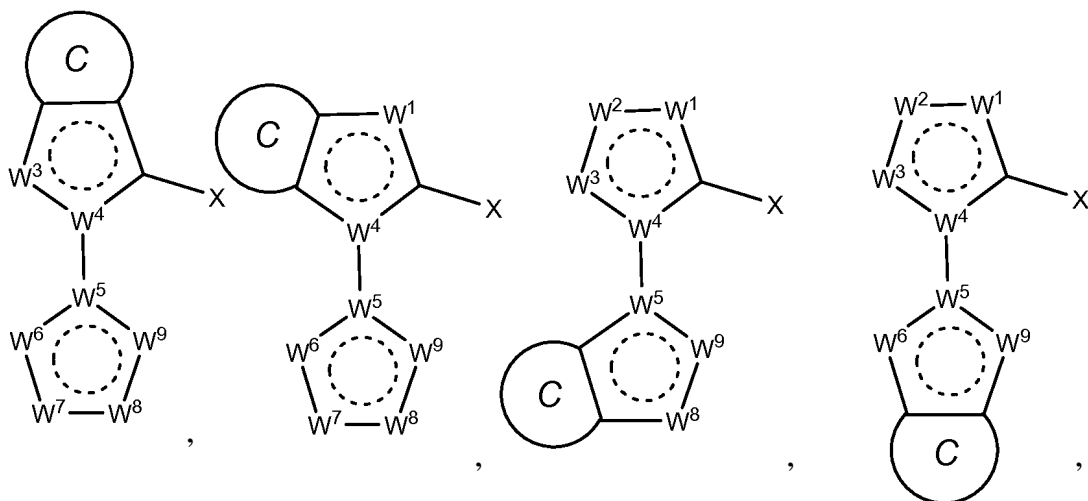
(I-33)

,



(I-34)

,

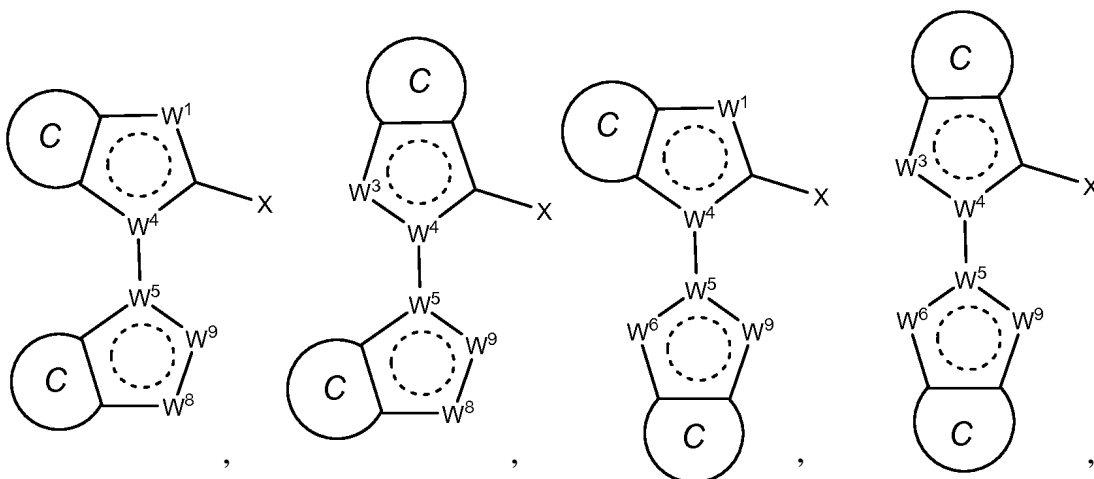


(I-35)

(I-36)

(I-37)

(I-38)



(I-39)

(I-40)

(I-41)

(I-42)

де X являє собою фосфін формули (Ia) або (Ib);
 V^1 , V^2 , V^3 і V^4 незалежно вибирають з CR^1 або N;
 V^5 , V^6 , V^7 , V^8 і V^9 незалежно вибирають з CR^2 або N;
 W^1 , W^2 і W^3 незалежно вибирають з CR^1 , NR^1 , N або O;
 W^4 являє собою C або N;
 W^5 являє собою C або N;
 W^6 , W^7 , W^8 і W^9 незалежно вибирають з CR^2 , NR^2 , N або O;



вказує, що 5- або 6-членне кільце, яке знаходиться всередині, є ароматичним; і кільце C, в кожному випадку, являє собою незалежно конденсований арил або конденсований гетероарил, незаміщений або заміщений R^1 і R^2 , відповідно, будь-яке число разів залежно, наприклад, від стабільності і дозволеної валентності.

У конкретних варіантах здійснення групи R^1 і R^2 , заміщені, як показано в кожній з формул (I-1)-(I-42), вибирають з алкілу, алкокси, діалкіламіно, галогеналкілу, фторалкілу і фенілу. У різних варіантах здійснення алкільні групи є C_1 - C_3 алкілами, алкокси є C_1 - C_3 алкокси, і галогеналкіл і фторалкіл також оснований на C_1 - C_3 алкільних групах. Приклади алкілу включають метил, етил і ізопропіл. Приклади алкокси включають метокси і ізопропокси. Приклади галогеналкілу включають трифторметил. Приклади діалкіламіно включають диметиламіно.

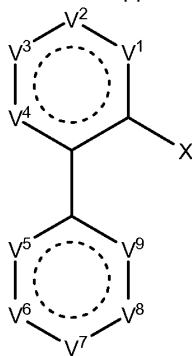
Підклас, описаний шляхом об'єднання формул заміщення Ar^1 - Ar^2 (I-1)-(I-42) і формул фосфациклу Ia, Id і Ie, позначені для зручності шляхом указання на обидві формули в імені

підкласу. Так, наприклад, крім формул класу ліганду, розкритого вище, формула підкласу (I-2)-(1-5) буде вказувати, що приклад діарильного заміщення описаний формулою (I-2), і фосфацикл стосується класу, описаного формулою (1-5). Для додаткової ілюстрації, підклас, позначений як (I-4)-(1-3), буде 5
 5 ґрунтуватися на прикладі заміщення формули (I-4) і фосфациклі формули (1-3), і так далі, відповідно до описаного прикладу. Таким шляхом описано 3649 структур підкласу шляхом об'єднання кожної з формул (I-1)-(I-42) з кожною з формул Ia, Id і Ie.

Структури підкласу для конкретних фосфациклічних лігандів зручно позначати шляхом 10
 10 вказання спочатку біарильної частини ліганду, зображеної в таблиці 3, (I-1), і потім позначення фосфациклу в таблиці 1 або таблиці 2. Так, наприклад, сполука або підклас, що включає біарил формули (I-3), додатково заміщений фосфациклом (2-3) з таблиці 2, буде мати позначення (I-3)-(2-3).

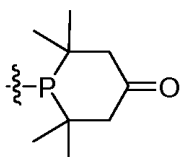
Таким чином, в різних варіантах здійснення придатні ліганди вибирають з лігандів будь-якої з формул (I-1)-(I-42), де X вибирають з будь-якого класу фосфоциклу формули Ia, Id або Ie, або вибирають з будь-якого з конкретних фосфациклів, наведених в таблиці 1 або таблиці 2. В цих 15
 15 варіантах здійснення групи R^1 і R^2 вибирають з груп, описаних вище для формули (I). У різних варіантах здійснення ліганди цього параграфу додатково визначаються у вигляді груп R^1 і R^2 , які вибирають з алкілу, алкокси, галогеналкілу (включаючи фторалкіл, такий як трифторметил) і діалкіламіно. У різних варіантах здійснення алкільними групами є C_1 - C_3 алкіл, алкокси є C_1 - C_3 алкокси, і галогеналкіл і фторалкіл також ґрунтуються на C_1 - C_3 алкільних групах. Приклади алкілу включають метил, етил і ізопропіл. Приклади алкокси включають метокси і ізопропокси. 20
 20 Приклади галогеналкілу включають трифторметилметил. Приклади діалкіламіногрупи включають диметиламіно.

У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-1)

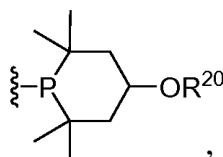


(I-1)

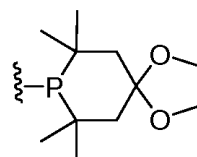
25 або його сіль, де
 V^1 і V^4 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень або алкокси;
 V^2 і V^3 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень або алкокси;
 30 V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень, алкокси, алкіл або діалкіламіно;
 V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень або алкокси;
 V^7 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або алкіл; і
 35 X вибирають з групи, що складається з 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 і 1-64:



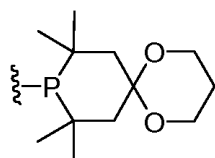
1-1



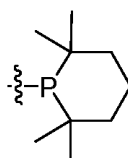
1-2



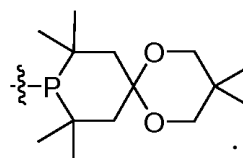
1-3



1-4



1-5

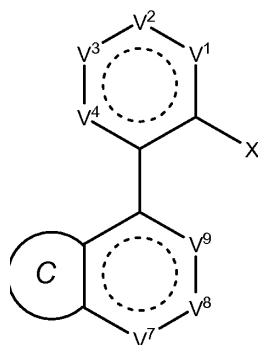


1-64

Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

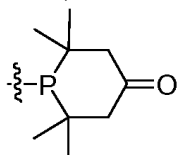
- 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан;
- 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он;
- 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ол;
- 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8,8,10,10-тетраметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекан;
- 3,3,8,8,10,10-гексаметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекан;
- 1-(2'-(диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(2',6'-біс(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(2'-(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он;
- 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он;
- 1-(3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 1-(4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
- 6-метокси-N, N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-амін;
- N²,N²,N⁶,N⁶-тетраметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2,6-діамін;
- 8-(2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8-(2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- N, N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-амін;
- 8-(біфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8-(3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8-(3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8-(3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан;
- 8-(4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан і 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан.

У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-8)

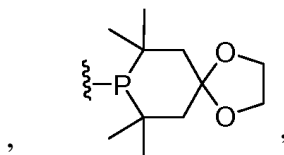


(I-8)

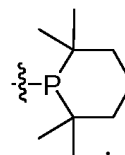
- або його сіль, де
 V^1 і V^2 кожний являє собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^3 і V^4 незалежно вибирають з CR^1 або N;
 V^7 і V^8 кожний являє собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^9 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень;
 кільце C, в кожному випадку, являє собою незаміщений конденсований феніл; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1



1-3



1-5

10

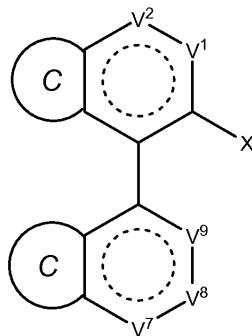
Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-1-іл)феніл)фосфінан-4-он і

7,7,9,9-тетраметил-8-(4-метил-2-(нафталін-1-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан.

15

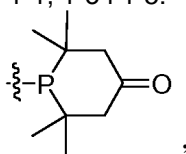
У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-10)



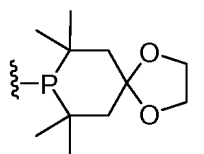
(I-10)

- або його сіль, де
 V^1 і V^2 кожний являє собою CR^1 , де R^1 є, в кожному випадку, воднем;
 V^7 і V^8 кожний являє собою CR^2 , де R^2 є, в кожному випадку, воднем;
 V^9 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або алкокси;
 кільце C, в кожному випадку, являє собою незаміщений конденсований феніл; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:

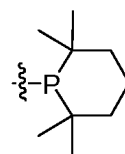
20



1-1



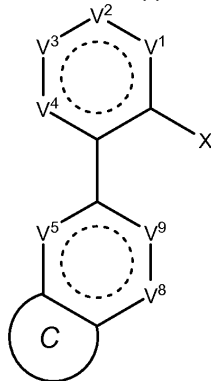
1-3



1-5

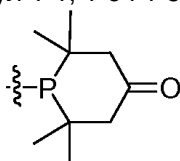
Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

- 1-(1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
 1-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он;
 5 8-(1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан і
 8-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан.
 У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-9)

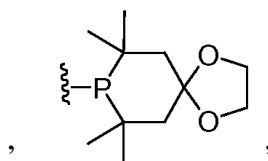


(I-9)

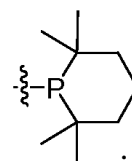
- або його сіль, де
 10 V^1, V^2, V^3 і V^4 кожний являє собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^5, V^6 і V^7 кожний являє собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 кільце C являє собою незаміщений конденсований феніл; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що
 складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1

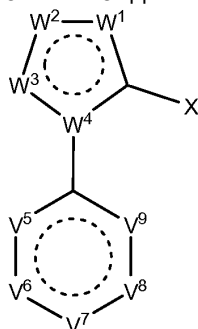


1-3



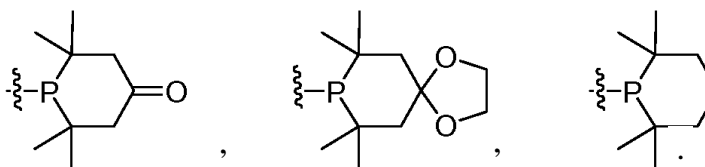
1-5

- Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:
 2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-2-іл)феніл)фосфінан-4-он і
 7,7,9,9-тетраметил-8-(2-(нафталін-2-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан.
 20 У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-2)



(I-2)

- або його сіль, де
 W^1 і W^2 кожний являє собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 W^3 і W^4 кожний являє собою N;
 25 V^5, V^6, V^7, V^8 і V^9 кожний являє собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що
 складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



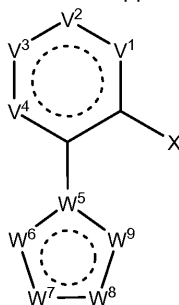
1-1

1-3

1-5

Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

- 5 2,2,6,6-тетраметил-1-(1-феніл-1Н-піразол-5-іл)фосфінан-4-он і
1-феніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)-1Н-піразол.
У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-3)

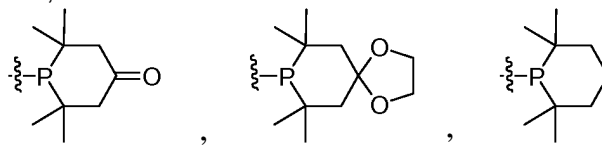


(I-3)

або його сіль, де

- 10 V^1, V^2, V^3 і V^4 кожний являє собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 W^6, W^7, W^8 і W^9 кожний являє собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 W^5 являє собою N; і

X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:

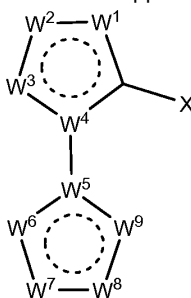


1-1

1-3

1-5

- 15 Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:
1-(2-(1Н-пірол-1-іл)феніл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он і
1-(2-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)феніл)-1Н-пірол.
У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-4)



(I-4)

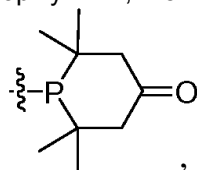
або його сіль, де

- 20 W^1 і W^2 кожний являє собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 W^3 і W^4 кожний являє собою N;
 W^5 являє собою C;
25 W^6 і W^9 кожний являє собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою заміщений або незаміщений феніл;

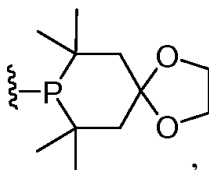
W^7 являє собою N;

W^8 являє собою NR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою феніл, необов'язково заміщений алкілом, алкенілом, алкінілом, алкокси, ціано, галогеном, галогеналкілом або галогеналкокси; і

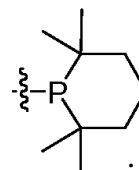
- 5 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1



1-3



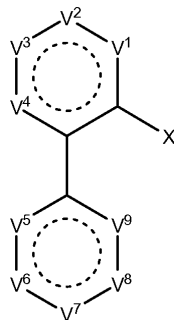
1-5

Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

- 10 2,2,6,6-тетраметил-1-(1',3',5'-трифеніл-1Н'-1,4'-біпіразол-5-іл)фосфінан-4-он;
1',3',5'-трифеніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)-1'Н-1,4'-біпіразол і

1',3',5'-трифеніл-5-(2,2,6,6-тетраметилфосфінан-1-іл)-1'Н-1,4'-біпіразол.

У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-1)



(I-1)

15

або його сіль, де

V^1 , V^2 , V^3 і V^4 кожний являє собою CR^1 , де R^1 являє собою, в кожному випадку, водень;

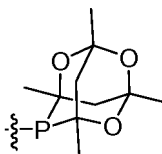
V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 являє собою незалежно, в кожному випадку, водень або алкіл;

20

V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 являє собою, в кожному випадку, водень;

V^7 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або алкіл; і

X являє собою фосфін формули 1-37:



1-37

Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

25

1,3,5,7-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан і

8-(біфеніл-2-іл)-1,3,5,7-тетраметил-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан.

30

У одному варіанті здійснення фосфіновий ліганд являє собою (I-1) або його сіль, де

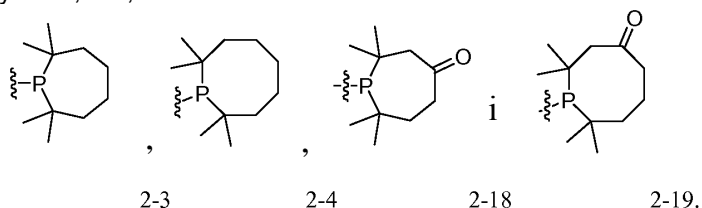
V^2 , V^3 і V^4 кожний являє собою CR^1 , де R^1 являє собою, в кожному випадку, водень;

V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 являє собою незалежно, в кожному випадку, водень або алкіл;

V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 являє собою, в кожному випадку, водень;

V^7 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або алкіл; і

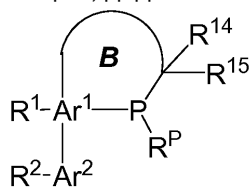
Х являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраний з групи, що складається з формул 2-3, 2-4, 2-18 і 2-19:



Конкретні варіанти здійснення, що розглядаються як частина винаходу, також включають, але не обмежуючись ними, сполуки формули (I), визначені, наприклад, як:

- 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан-4-он;
- 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан;
- 2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан-4-он;
- 2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан;
- 2,2,8,8-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан-4-он і
- 2,2,8,8-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан.

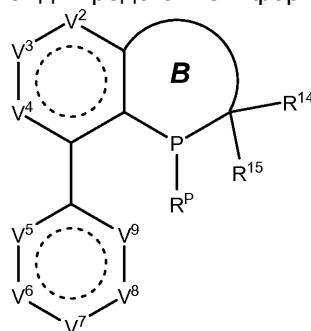
У іншому варіанті здійснення ліганди вибирають з лігандів формули (Ic), де фосфациклічне кільце сконденсоване з (верхнім) Ar¹-кільцем, додатково заміщеним R¹:



(Ic)

де Ar¹, Ar², R², R¹⁴, R¹⁵ і R^P є такими, як визначено вище. Кільце В містить 0, 1, 2 або 3 гетероатоми крім фосфору, зв'язаного з верхнім Ar¹-кільцем.

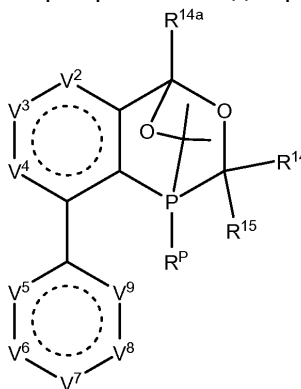
У одному варіанті здійснення ліганди представлені формулою (Ic-1):



(Ic-1)

де V¹-V⁹ є такими, як визначено вище.

У додатковому варіанті здійснення фосфінові ліганди представлені формулою (Ic-1a):



(Ic-1a)

де R^{14a} являє собою алкеніл; алкокси; алкоксіалкіл; алкіл; N-алкіламіно; алкілтіо; алкініл; аміноалкіл; N-алкіламіноалкіл; N, N-діалкіламіноалкіл; N, N,N-триалкіламонійалкіл; заміщений або незаміщений арилалкіл; заміщений або незаміщений циклоалкіл; діалкіламіно; галоген; галогеналкіл; фторалкіл; заміщений або незаміщений C_{5-6} гетероарил; заміщений або
 5 незаміщений гетероциклоалкіл; гідрокси; гідроксіалкіл; заміщений або незаміщений феніл; L^1 - $C(O)-OR^1$, $L^1-P(O)-(OR^1)_2$ або $L^1-S(O)_2-OR^1$, де R^1 являє собою водень, алкіл або гідроксіалкіл, і L^1 являє собою зв'язок або алкілен; $L^2-O-C(O)-R^2$, де R^2 являє собою алкіл або гідроксіалкіл, і L^2 являє собою зв'язок або алкілен; $L^3-C(O)-NR^3R^4$, де R^3 і R^4 незалежно вибирають з H, алкілу і гідроксіалкілу, і де L^3 являє собою зв'язок або алкілен; $L^4-NR^5-C(O)-R^6$, де R^5 вибирають з H і алкілу, R^6 вибирають з алкілу і гідроксіалкілу, і L^4 являє собою зв'язок або алкілен; і $L^7-NR^8-S(O)_2-R^9$, де R^8 являє собою H або алкіл, R^9 являє собою алкіл і гідроксіалкіл, і L^7 являє собою зв'язок або алкілен, і де V^1-V^9 є такими, як визначено вище.

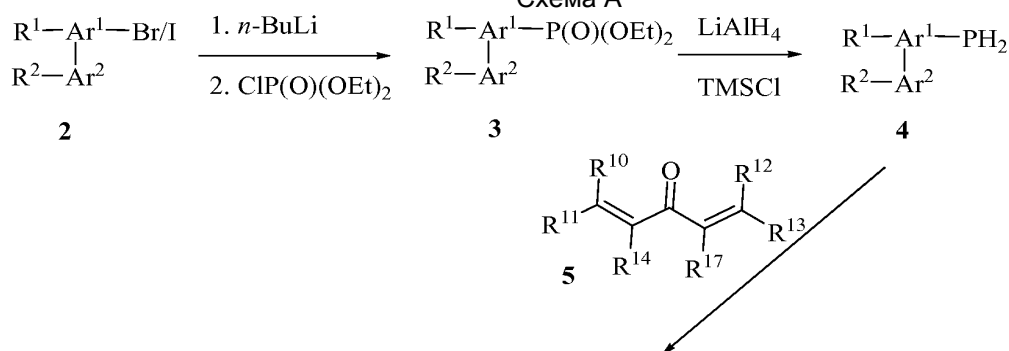
Тверді носії - гетерогенні каталізатори

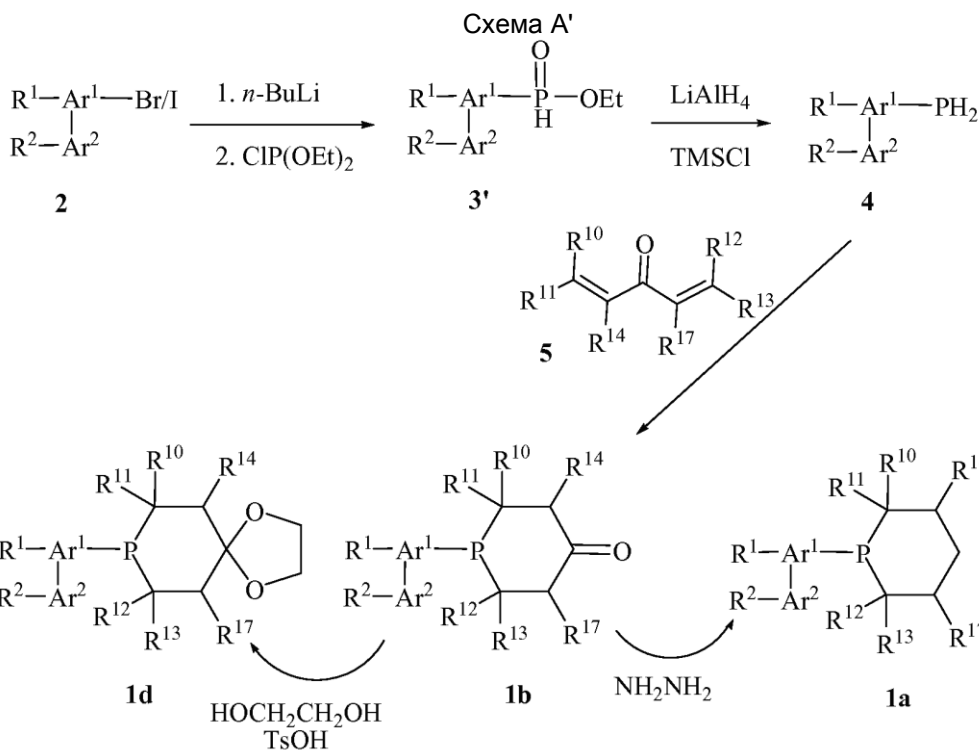
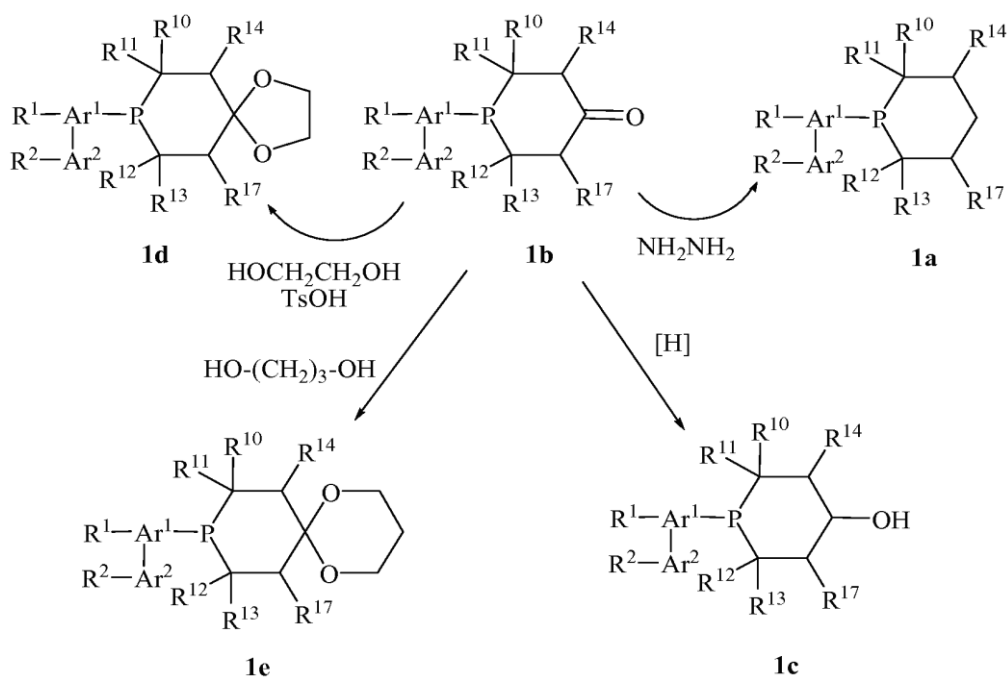
Необов'язково, але в будь-якому з розкритих в даному описі варіантів здійснення ліганду, може бути присутній замісник, який дозволяє ковалентно або іншим чином зв'язувати ліганд з
 15 твердим носієм для створення композиції гетерогенного каталізатора. Це забезпечує зручний спосіб проведення різних каталітичних реакцій шляхом пропускання вихідних матеріалів і необов'язкових сполук перехідних металів через колонку з метою здійснення контакту з каталітичним лігандом. Тому в різних варіантах здійснення, коли описані замісники містять
 20 придатні функціональні групи, ліганди можуть бути ковалентно зв'язані з твердим носієм. Функціональні групи включають гідроксильну, карбоксильну, галогенову, епоксидну, ізоціанатну, сульфгідрильну, вінільну, аміно, іміно і інші подібні групи.

Методи синтезу

У різних варіантах здійснення представлені в даному описі ліганди можуть бути синтезовані
 25 з відомих вихідних реагентів шляхом використання відомих в даній галузі органічних перетворень. У одному варіанті здійснення фосфоровмісний фрагмент вводять як замісник в біарильну систему і перетворюють в фосфациклічне кільце на подальших стадіях синтезу. У прикладі способу синтезу на схемі А, біарилйодид або біарилбромід 2 перетворюють шляхом обміну метал-галоген в його літйорганічне похідне, яке зв'язують з хлорфосфатом, з
 30 одержанням біарилфосфонату 3, який, в свою чергу, відновлюють до первинного фосфіну 4, наприклад, як показано, за допомогою алюмогідриду літію. Первинний фосфін 4 потім піддають спряженому приєднанню по подвійному зв'язку до дивінілкетону 5, з одержанням фосфоринанону 1b. Фосфоринанон 1b потім перетворюють в кеталь етиленгліколю 1d або фосфін 1a у відомих умовах. Також одержують кеталь пропандіолу 1c взаємодією 1,3-пропандіолу з фосфоринаноном 1b в наведених кислотних умовах. Спирт, такий як 1c, можна одержати шляхом звичайного відновлення карбонільної групи сполуки 1b. Додаткові фосфациклічні ліганди можуть бути синтезовані з проміжних сполук схеми А, зокрема з кетону 1b або спирту 1c, за допомогою відомих реакцій органічних перетворень. Таким чином, на схемі
 40 А наводиться загальний спосіб одержання фосфациклічних лігандів, що містять 6-членне фосфациклічне кільце формули 1b.

Схема А





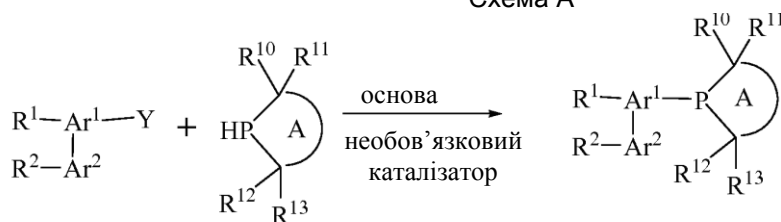
5 Схема А' є варіантом схеми А, в якій використовують інший фосфорилюючий реагент, який дозволяє одержувати спочатку іншу проміжну сполуку 3', що виділяється. Отже, схема А і схема А' представляють загальні способи одержання фосфациклічних лігандів, що містять 6-членне фосфациклічне кільце формули Ib.

10 Кетон 1b може бути підданий ряду реакцій скорочення циклу або розширення циклу, з одержанням лігандів, які містять фосфацикли, що мають число атомів в кільці, відмінне від 6. Такі реакції можуть забезпечувати введення гетероатомів не тільки в фосфациклічне кільце лігандів. За допомогою аналогічних реакцій можна вводити гетероатоми також і в 6-членне фосфациклічне кільце.

15 У іншому напрямі синтезу, спочатку може бути утворений фосфацикл, а потім проведена реакція сполучення фосфациклу з біарильною кільцевою системою. Реакція сполучення може бути каталізована одним або більше з описаних лігандів. На схемі А" наведена загальна реакція між біарильною системою, показаною зліва, і попередньо одержаним фосфациклом, таким як

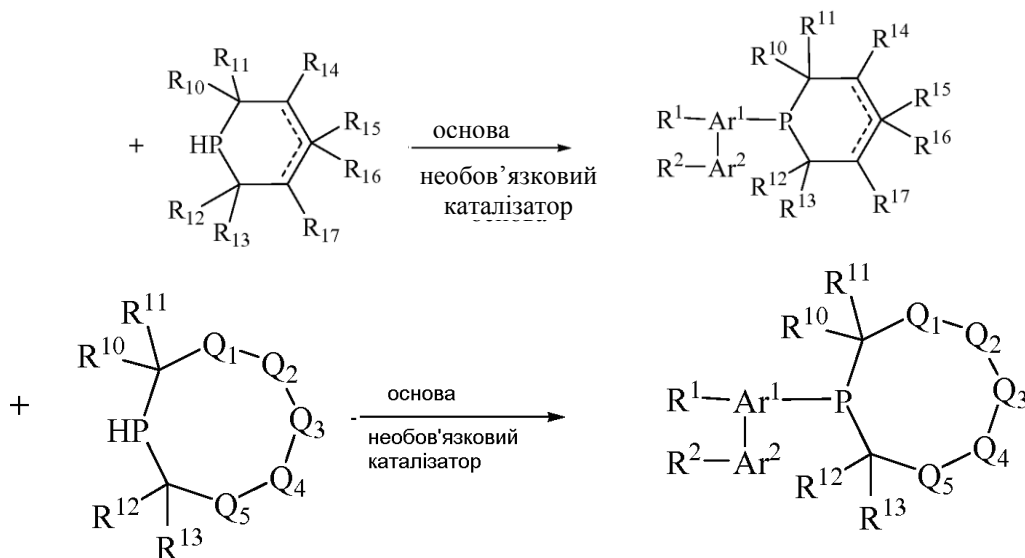
фосфацикл формули (Ia). Інші приклади наведені на схемі B' і в прикладі 2. Такий підхід може бути також застосований при одержанні конденсованих фосфациклів формули (Ic-1) або (Ic-1a).

Схема A"



і т. д.

Y = I, Br, Cl, OTf, OMs, OTs и т.д.



5

У різних варіантах здійснення способи синтезу лігандів включають взаємодію біарильної системи, показаної на схемі A'', з вторинними фосфінами, показаними в загальній формі на схемі A'', в лужних умовах, необов'язково в присутності каталізатора, що містить описані в даному документі ліганди, де групи R¹-R¹³ і Q¹-Q⁵ є такими, як описано вище.

10

Містки між атомами або замісниками в кільці можуть бути синтезовані шляхом проведення ряду подальших реакцій анелування, або вони можуть бути утворені в процесі утворення фосфациклічного кільця. Для ілюстрації, триоксафосфатрициклодеканове кільце може бути утворене в результаті взаємодії первинного фосфіну 4 в кислотних умовах з пентандіоном 6, з одержанням триоксафосфатрициклодеканового ліганду 7 згідно зі схемою B, де R' і R'' можуть бути будь-якою групою, яка не перешкоджає протіканню реакції, і де, з метою спрощення зображення структури, R представляє біарильний радикал сполуки 4, до якого приєднаний атом P. Необмежувальні приклади R' і R'' включають алкіл, галогеналкіл, перфторалкіл, метил, етил, пропіл і ізопропіл. У конкретних варіантах здійснення R' і R'' є однаковими. Реакція згідно зі схемою B описана, наприклад, в патенті США № 3026327, зміст якого включений в даний опис за допомогою посилання і є корисним як інформація, що характеризує відомий рівень техніки.

15

20

Схема B

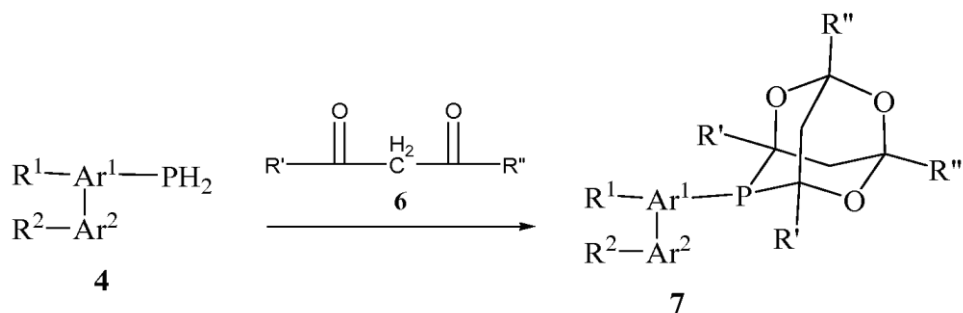
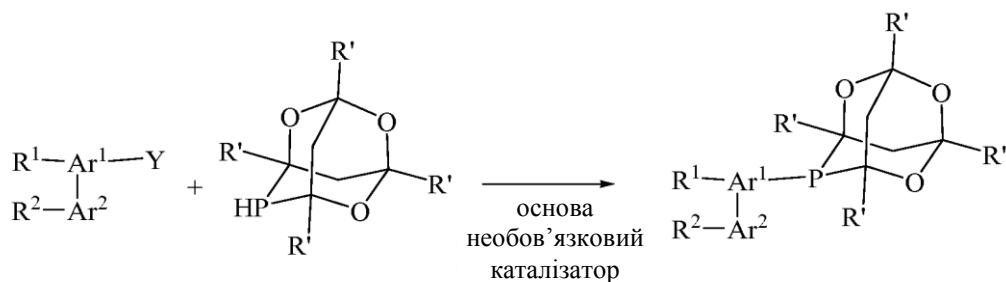


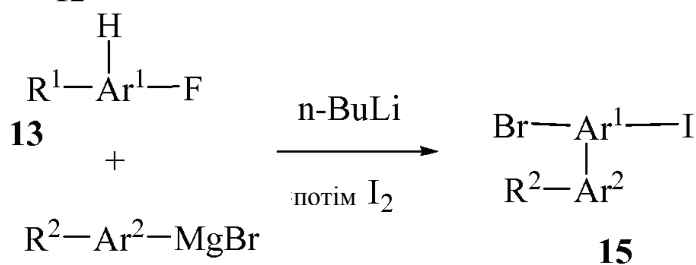
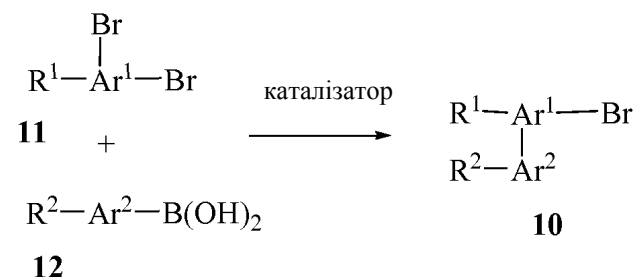
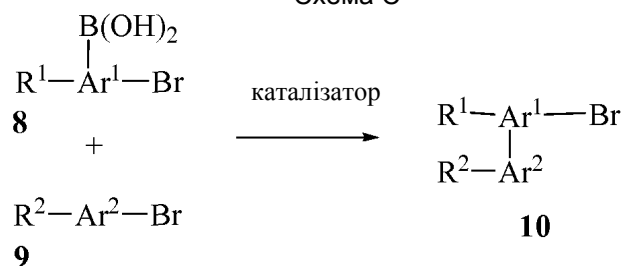
Схема В'



$Y = I, Br, Cl, OTf, OMs, OTs$ і т. д.

На схемі В' показаний спосіб одержання ліганду 7 шляхом реакції сполучення фосфіну і вихідного біарилу, такого як біарил, показаний на схемі А".

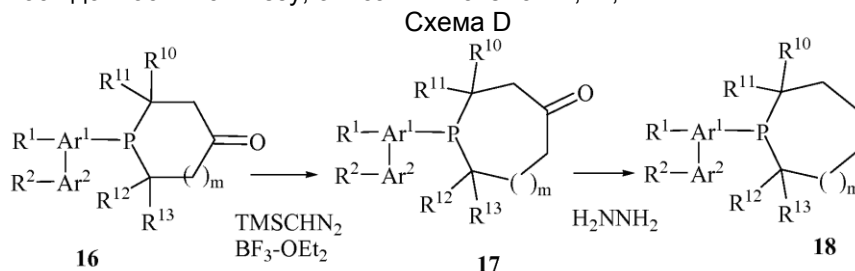
Схема С



14

На схемі С показано декілька реакційних послідовностей, які можуть бути використані для синтезу біарилгалогенідів, використовуваних при одержанні лігандів. Бромборонова кислота 8 може бути піддана реакції сполучення з арилбромідом 9, з одержанням біарилброміду 10. Аналогічно, бісбромарил 11 може бути підданий реакції сполучення з бороновою кислотою 12, з одержанням біарилброміду 10. У іншій реакційній послідовності, арилфторид 13 може бути

спочатку підданий взаємодії з алкіллітієм, потім оброблений реактивом Грін'єра 14, і, нарешті, підданий взаємодії з йодом, з одержанням біарилйодиду 15. Біарилгалогеніди можуть бути використані в послідовностях синтезу, описаних в схемах А, А', А'' і В'.



$m = 1$ або 2

На схемі D показано, як можуть бути розширені цикли в каталізаторах, що містять фосфінан-4-он або фосфепан-4-он 16, шляхом обробки триметилсилілдіазометаном, з одержанням сполук 17. Сполуки 17 можуть бути відновлені, як описано вище, з одержанням сполук 18.

Композиції каталізаторів

Описані в даному документі ліганди знаходять застосування в композиціях каталізаторів в комбінації із сполуками перехідних металів. У різних варіантах здійснення композиції каталізаторів містять описаний в даному документі ліганд і сполуку перехідного металу. Приклади сполук перехідних металів включають сполуки паладію, родію, рутенію, платини, золота, кобальту, іридію, міді і нікелю, а також їх комбінації. У різних варіантах здійснення сполука перехідного металу і ліганд присутні в композиції каталізатора в стехіометричних кількостях одне відносно одного. Наприклад, композиції каталізаторів містять один моль ліганду на один моль сполуки перехідного металу або вони можуть містити два моля ліганду на один моль сполуки перехідного металу. У різних варіантах здійснення оптимальне відношення ліганду до металу залежить від використовуваного джерела металу, а також від особливостей проведення передбачуваних перетворень. Стехіометричне співвідношення між перехідним металом і лігандом є свідченням того, що каталіз, щонайменше для частини реакції, відбувається в результаті взаємодії вихідних органічних матеріалів з каталізатором на основі перехідного металу, що має фосфациклічний ліганд, зв'язаний з центральним перехідним металом. З цієї причини, сполуки на основі фосфіну формули I і інші подібні сполуки розглядаються як ліганди.

У різних варіантах здійснення сполука перехідного металу присутня в композиції каталізатора у вигляді солі центрального атома. Необмежувальним прикладом такої солі є ацетатна сіль. Коли центральним атомом є паладій, в переважному варіанті здійснення переважною сполукою перехідного металу є ацетат паладію або $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. У цьому випадку, композицію каталізатора формують з суміші ацетату паладію і описаної в даному документі сполуки ліганду. Інші варіанти здійснення джерел паладію в формальній мірі окислення 2+ включають, але не обмежуючись ними, PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $[\text{PdCl}(\text{аліл})]_2$, $[\text{PdCl}(2\text{-метилаліл})]_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, $\text{Pd}(\text{ацетилацетонат})_2$, $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OTf})_2$, PdBBr_2 , $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{циклооктадієн})$ і $\text{PdCl}_2(\text{норборнадієн})$.

У різних варіантах здійснення сполука перехідного металу являє собою сполуку металу з нульовою валентністю. Прикладом є трис(дибензиліденацетон)дипаладій(0), що звичайно позначається скорочено як $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Можуть також застосовуватися інші джерела паладію з формально нульовою валентністю або іншими валентностями. Приклади включають, але не обмежуючись ними, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ і $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Каталітичні реакції

Розкриті у винаході ліганди можуть застосовуватися в реакціях, каталізованих перехідними металами. У варіантах здійснення ліганди, що розкриваються, можуть бути об'єднані з рядом сполук перехідних металів для каталізування ряду хімічних перетворень. У варіантах здійснення композиції, що містять сполуку перехідного металу і ліганд, що розкривається, можуть застосовуватися для каталізування ряду органічних реакцій. Необмежувальний приклад реакції, каталізованої лігандом, що розкривається, наводиться на схемі Е, на якій проілюстрований каталіз реакції сульфонамідування. Як показано на схемі, арилнонафлат 8 піддають взаємодії з сульфонамідом 9 в присутності паладієвого каталізатора і описаного в даному документі ліганду, з одержанням сульфонаміду 10 з високим виходом. Інші, реакції, що представляють інтерес, включають реакції утворення зв'язку вуглець-азот, вуглець-кисень, вуглець-вуглець, вуглець-сірка, вуглець-фосфор, вуглець-бор, вуглець-фтор і вуглець-водень. У необмежувальних прикладах каталізатори можуть застосовуватися для каталізування реакцій

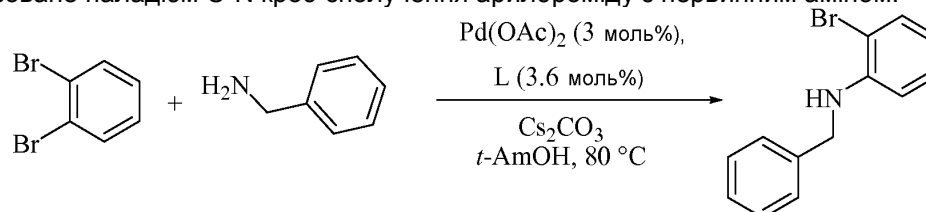
утворення зв'язку C-N-типу Бухвальда-Хартвіга і реакцій утворення зв'язку C-O, що включають, серед інших, макроциклізацію з утворенням ефіру (див. схему Е, де L означає ліганд) і інші подібні реакції. Більш конкретно, комбінація ліганду із сполукою перехідного металу каталізує наступні реакції:

- 5 i) реакції утворення зв'язку вуглець-вуглець, такі як реакції сполучення Сузукі, Стілле, Хека, Негіші, Кумада, Хаяші;
- ii) реакції утворення зв'язку вуглець-азот, в яких арилгалогеніди, псевдогалогеніди, нітрили, карбоксилати, ефіри і інші сполуки використовують як електрофіли, і аміни, аміак, замінники аміаку, аміди, карбамати, сульфонаміди і інші азотовмісні молекули використовують як нуклеофіли;
- 10 iii) реакції утворення зв'язку вуглець-кисень, в яких арилгалогеніди, псевдогалогеніди, нітрили, карбоксилати, ефіри і інші сполуки використовують як електрофіли, і спирти, гідроксиди металів і воду використовують як нуклеофіли;
- iv) реакції утворення зв'язку вуглець-сірка, в яких арилгалогеніди, псевдогалогеніди, нітрили, карбоксилати, ефіри і інші сполуки використовують як електрофіли, і тіоли і сульфідні металів використовують як нуклеофіли;
- 15 v) реакції утворення зв'язку вуглець-фосфор, в яких арилгалогеніди, псевдогалогеніди, нітрили, карбоксилати, ефіри і інші сполуки використовують як електрофіли, і фосфіни, фосфіди металів і фосфіти використовують як нуклеофіли;
- 20 vi) реакції утворення зв'язку вуглець-вуглець через функціоналізацію C-H;
- vii) реакції утворення зв'язку X (X=N, O, S, P) через функціоналізацію C-H;
- viii) каталізовані металом реакції приєднання до алкенів, алкінів, аленів, кетенів і інших подібних сполук, такі як гідроамінування, гідроалкоксилування, гідроамідування і інші подібні реакції;
- 25 ix) каталізовані металом реакції карбонілювання;
- x) каталізовані металом реакції гідрування;
- xi) альфа-арилування кетонів, альдегідів, нітрilів, амідів і інших сполук;
- xii) каталізовані металом реакції циклоізомеризації;
- xiii) каталізоване металом фторування арилсульфонатів;
- 30 xiv) каталізоване металом борування арилгалогенідів.

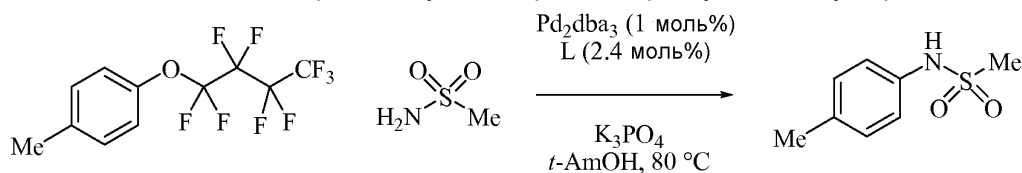
Схема Е

C-N крос-сполучення

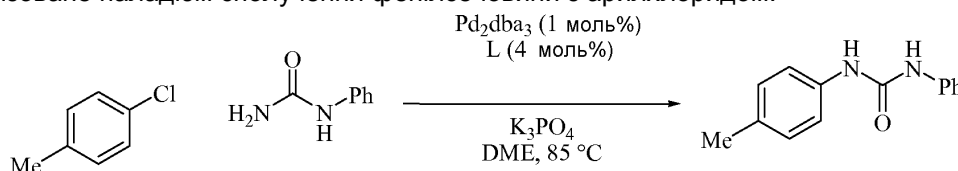
Каталізоване паладієм C-N крос-сполучення арилброміду з первинним аміном.



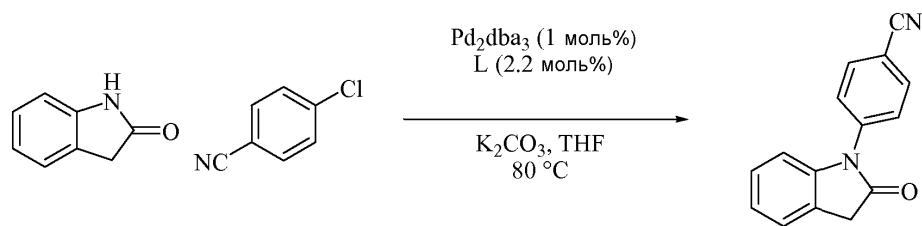
- 35 Каталізоване паладієм C-N крос-сполучення арилнафлату з метилсульфонамідом.



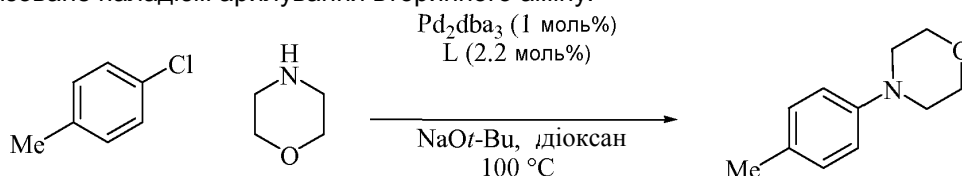
Каталізоване паладієм сполучення фенілсечовини з арилхлоридом.



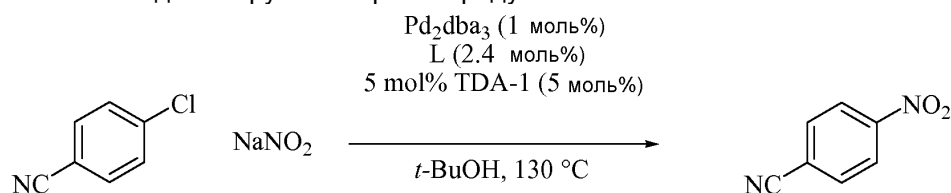
Каталізоване паладієм селективне N-арилування оксіндолу.



Каталізоване паладієм арилування вторинного аміну.

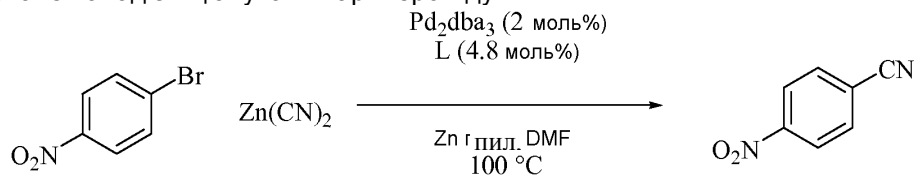


Каталізоване паладієм нітрування арилхлориду.

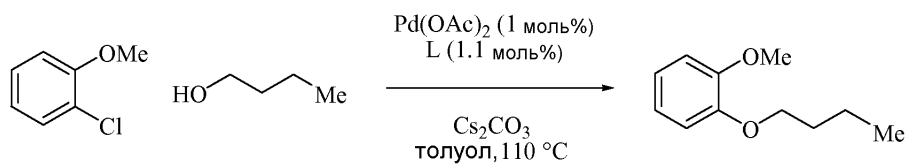
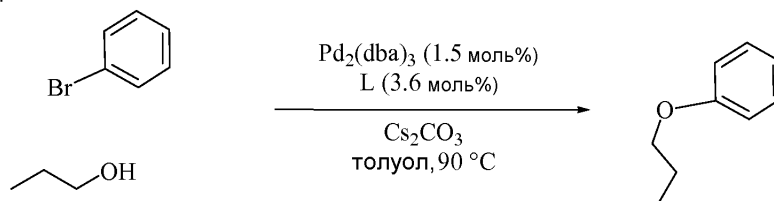


5

Каталізоване паладієм ціанування арилброміду.

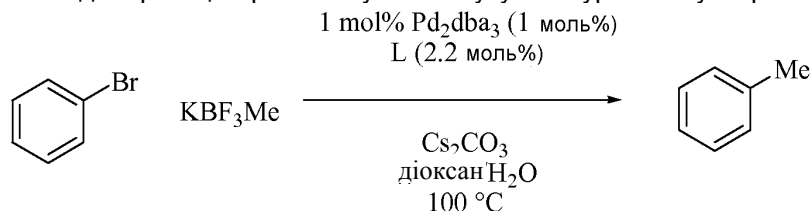


Каталізоване паладієм С-О крос-сполучення первинного спирту з арилхлоридом або арилбромідом.

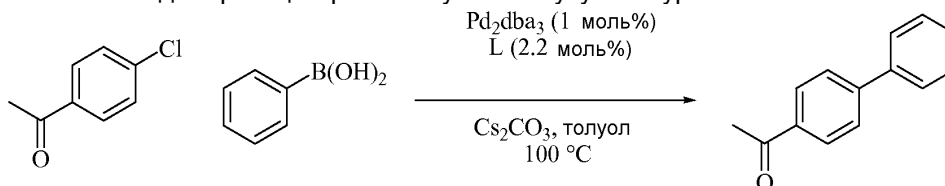


10

Каталізована паладієм реакція крос-сполучення Сузукі-Міяура алкілу з арилбромідом.

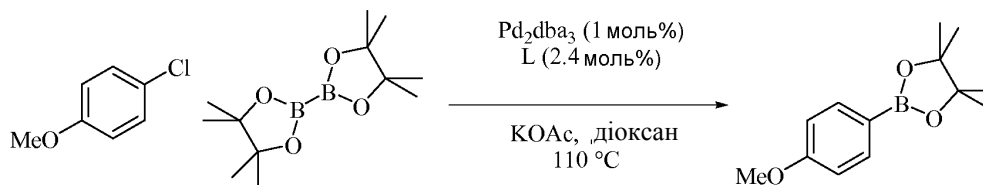


Каталізована паладієм реакція крос-сполучення Сузукі-Міяура.

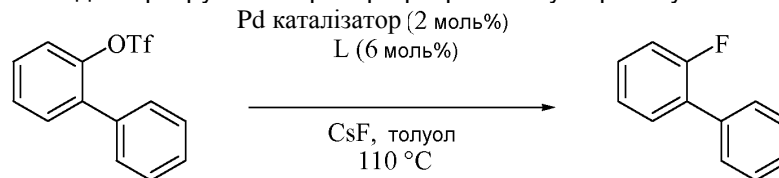


15

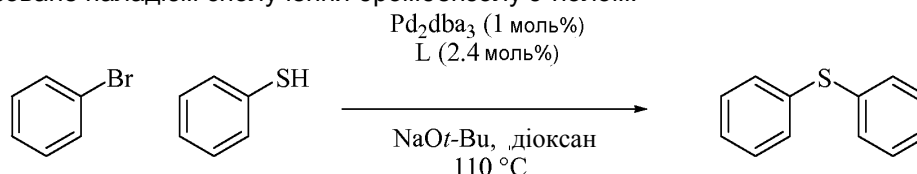
Каталізоване паладієм борування арилхлориду.



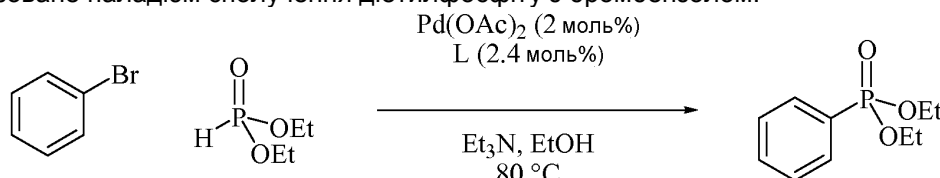
Каталізоване паладієм фторування арилтрифторметансульфонату.



Каталізоване паладієм сполучення бромбензолу з тіолом.



Каталізоване паладієм сполучення діетилфосфіту з бромбензолом.



Ліганди, композиції каталізатора і каталізовані реакції описані різними переважними варіантами здійснення. У представленому нижче розділі наведений необмежувальний опис за допомогою робочих прикладів.

Приклади

Скорочення: Ac для ацетилу; t-AmOH для третинного амілового спирту; BF₃·Et₂O для діетиленфурату трифториду бору; t-BuOH для третинного бутилового спирту; CYTOP 292® для 1,3,5,7-тетраметил-8-феніл-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декану; DME для 1,2-диметоксietану; DMF (ДМФА) для диметилформаміду; Et для етилу; EtOH для етанолу; Et₃N для триетиламіну; ВЕРХ для високоефективної рідинної хроматографії; HRMS для мас-спектрометрії високого розрізнення; KOAc для ацетату калію; Me для метилу; ЯМР для ядерного магнітного резонансу; OAc для ацетату; Ot-Bu для трет-бутоксиду; Pd₂dba₃ для трис(добензиліденацетон)дипаладію(0); Pd(OAc)₂ для ацетату паладію(II); PPh₃ для трифенілфосфіну; Tf для трифторметансульфонату; THF (ТГФ) для тетрагідрофурани; ТШХ для тонкошарової хроматографії; TMEDA для N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну; TMSCl для хлортриметилсилану; TOF-ESI⁺ для часопрольотної мас-спектроскопії з іонізацією електророзпиленням.

Загальна інформація. Якщо не вказане інше, то реакції проводили в інертній атмосфері з використанням стандартного обладнання Шленка. Лабораторний скляний посуд перед використанням сушили в сушильній шафі щонайменше протягом 8 годин при 100 °C. ЯМР-спектри знімали на спектрометрах з частотою 400, 500 або 600 МГц, хімічні зсуви ¹H і ¹³C реєстрували в мільйонних частках (м.ч.) відносно тетраметилсилану з урахуванням сигналів залишкового протона (¹H) або дейтерованого розчинника (¹³C). Хімічні зсуви ³¹P-ЯМР наводяться в м.ч. відносно 85 % водного розчину фосфорної кислоти. Аналіз реакційної суміші за допомогою тонкошарової хроматографії (ТШХ) проводили на пластинах для тонкошарової хроматографії з нанесеним силікагелем марки EMD silica gel 60 F₂₅₄. Колонкову хроматографію на силікагелі проводили на хроматографічній системі Isco CombiFlash Companion® з нормальними фазами на попередньо завантажених силікагелем колонках Teledyne Isco RediSepRf з використанням за умовчанням витрат (40 г: 40 мл/хв.; 80 г: 60 мл/хв.; 120 г: 85 мл/хв.). Чистоту продуктів визначали за даними ВЕРХ на хроматографі Hewlett Packard Series 1100 і реєстрували у вигляді частки в процентах площі піка необхідної сполуки (а%) від площі піка при 254 нм. Для прикладів 1-16 використовували наступний метод ВЕРХ:

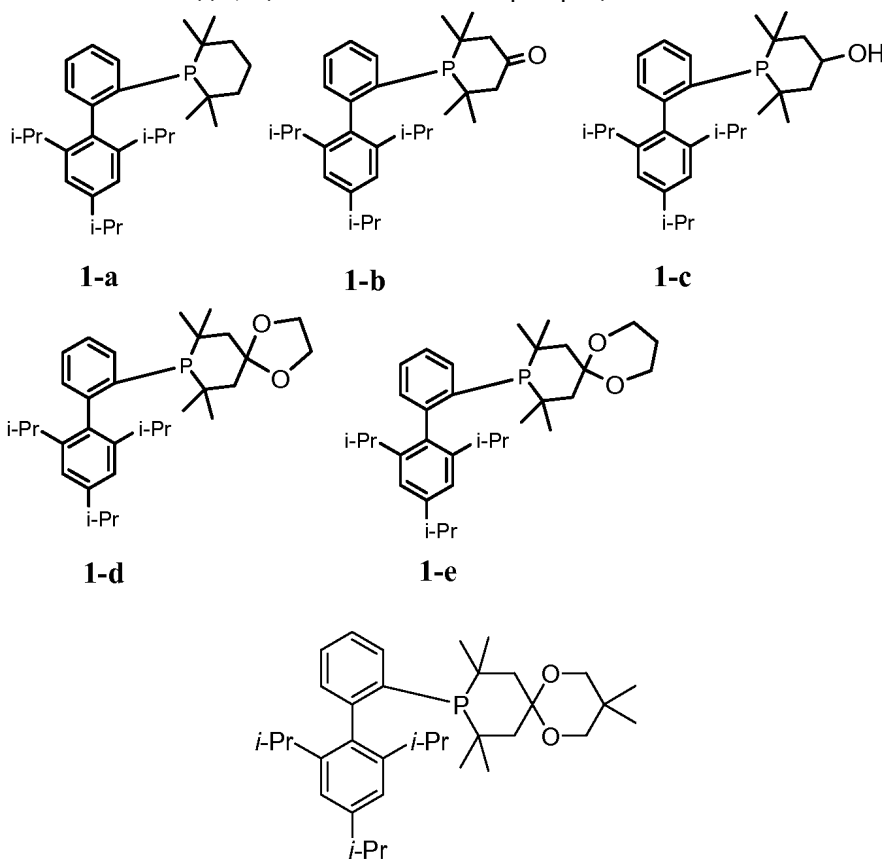
рухома фаза А: 0,1 % хлорної кислоти у воді;

рухома фаза В: ацетонітрил;

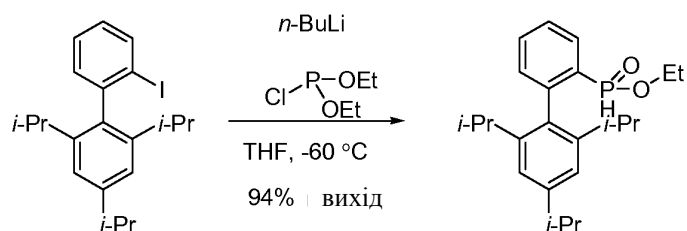
колонка: Ascentis® Express C8 2,7 мкм, 4,6×150 мм;
 витрата: 1,5 мл/хв.;
 температура колонки: 40 °С;
 детектували при 254 нм.

Час (хвилини)	% A	% B
0	6 0 %	40 %
8	5 %	95 %
16	5 %	95 %
17	6 0 %	40 %

5 Приклад 1 - Синтез лігандів, що містять 6-членні фосфацикли



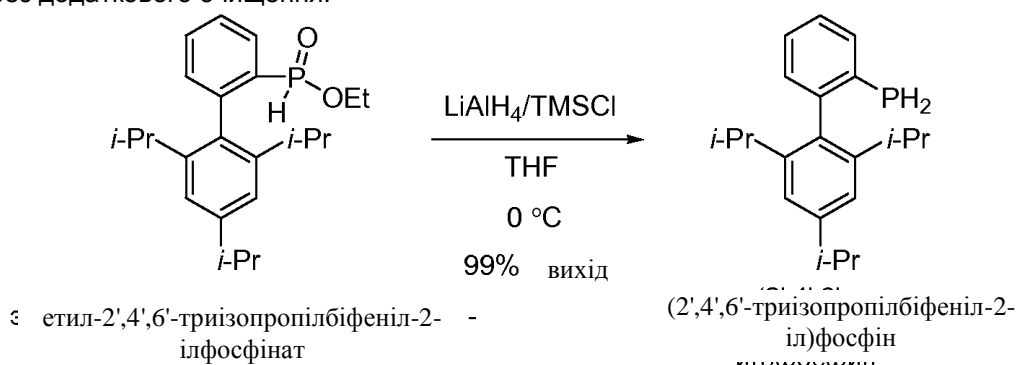
Приклади сполук 1-a, 1-b, 1-c, 1-d і 1-e синтезували загальним способом, описаним на схемі А'.



етил-2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-ілфосфінат

10 Етил-2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-ілфосфінат. 3-Горлу круглодонну колбу місткістю 1 л забезпечували краплинною лійкою і продували азотом. У колбу місткістю 1 л додавали безводний дегазований ТГФ (170 мл) і охолоджували до -60 °С (внутрішня температура). В

краплинну лійку завантажували гексилітій (2,38М в гексанах, 57 мл, 135 ммоль, 2,0 екв.). Додавали гексилітій в холодний ТГФ протягом 20 хвилин, підтримуючи температуру нижче -40 °С. Розчин повторно охолоджували до -60 °С (внутрішня температура). Додавали по краплях за допомогою канюлі розчин 2'-йод-2,4,6-триізопропілбіфенілу (27,5 г, 67,7 ммоль, 1,0 екв.) в 170 мл безводного дегазованого ТГФ до розчину н-гексилітію. Додавання проводили протягом 25 хвилин при підтриманні температури нижче -40 °С. Після додавання, реакційну суміш перемішували при -60 °С протягом 30 хвилин. Додавали в реакційну суміш діетилхлорфосфіт (19,62 мл, 135 ммоль, 2,0 екв.) протягом 10 хвилин, підтримуючи температуру нижче -40 °С. Після додавання діетилхлорфосфіту, взаємодію проводили при -60 °С протягом ще 30 хвилин. Додавали водний розчин хлористоводневої кислоти (1М, 338 мл, 338 ммоль) при -60 °С. Колбу видаляли з холодної бані, і реакційну суміш нагрівали до 22 °С. Одержаний розчин розбавляли гептаном (340 мл) і переносили в ділільну лійку. Шари розділяли, і проводили аналіз органічного шару на вміст продукту за допомогою кількісної ВЕРХ (94 % вихід). Органічний шар концентрували при зниженому тиску, з одержанням масла, яке використовували в наступній реакції без додаткового очищення.

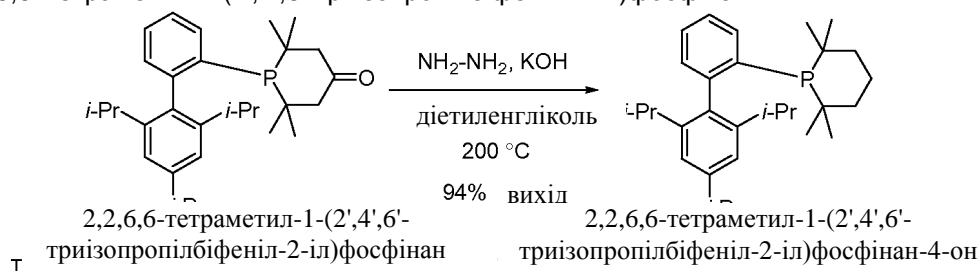


(2',4',6'-Триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфін. 3-Горлу круглодонну колбу місткістю 1 л продували азотом. Додавали в колбу безводний дегазований ТГФ (100 мл) і охолоджували до 0 °С (внутрішня температура). Додавали до охолодженого ТГФ алюмогідрид літію (2,0М в ТГФ, 70 мл, 140 ммоль, 3,0 екв.). Додавали до розчину ЛАН через краплинну лійку протягом 10 хвилин хлортриметилсилан (18 мл, 140 ммоль, 3,0 екв.) при підтриманні внутрішньої температури нижче +10 °С. Одержаний розчин перемішували при 0 °С протягом 20 хвилин.

Розчин етил-2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-ілфосфіату (17,5 г, 47,0 ммоль, 1,0 екв.) в 100 мл безводного дегазованого ТГФ охолоджували до 0 °С в атмосфері азоту. Розчин алюмогідриду літію/хлортриметилсилану додавали за допомогою канюлі в розчин фосфіату протягом 20 хвилин. Взаємодію проводили протягом ночі при повільному нагріванні до 22 °С. Перед перериванням реакції суміш охолоджували на льодяній бані. Реакцію гасили повільним додаванням EtOAc (23 мл, 235 ммоль, 5 екв.), потім водного розчину хлористоводневої кислоти (2М, 250 мл, 500 ммоль, 10,6 екв.). Одержану суміш перемішували протягом 1 години в атмосфері N₂. Одержану суміш розбавляли EtOAc (250 мл), шари розділяли, і органічний шар промивали один раз насиченим розчином NaCl (100 мл). Органічний розчин концентрували у вакуумі, з одержанням білої твердої речовини (23,0 г), яка мала чистоту 66 % (по масі, за даними ВЕРХ) при виході 99 %. Одержану речовину використовували без додаткового очищення.

Приклад 1-а

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан



У колбу завантажували 1,05 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (2,33 ммоль, 1,0 екв.), заповнювали колбу аргонем і додавали 12 мл діетиленгліколю, через який попередньо пропускали аргон. Колбу забезпечували пасткою Діна-

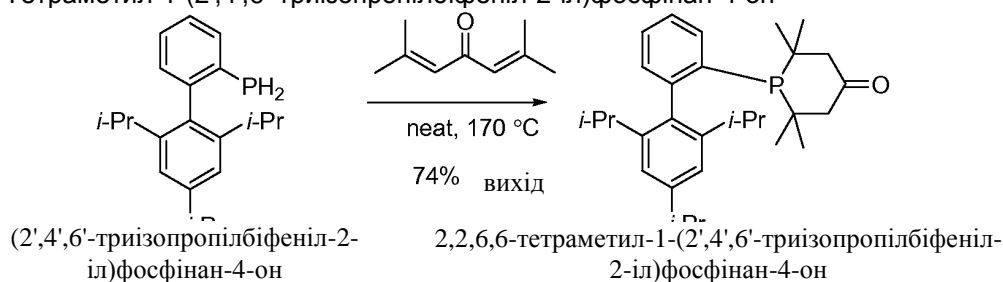
Старка і холодильником для збирання дистилату. У суміш додавали 1,05 мл гідрату гідазину (55 % мас. гідазину, 11,7 ммоль, 5 екв.) і 0,77 г гідроксиду калію (88 % мас., 12,1 ммоль, 5 екв.), і суміш поміщали на масляну баню при 115 °С в атмосфері аргону. Температуру бані поступово підвищували до 200 °С протягом двох годин і підтримували цю температуру протягом 5 годин.

5 Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури в атмосфері аргону. Реакційну суміш розподіляли між гептаном і водою. Органічний розчин промивали один раз 0,1М водним розчином хлористоводневої кислоти, один раз 10 % мас. водним розчином карбонату натрію і один раз водою. Органічний розчин концентрували у вакуумі при помірному нагріванні, і залишок сушили у вакуумі, з одержанням 0,99 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-

10 триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінану (97 % площі за даними ВЕРХ, 94 % вихід) у вигляді білої твердої речовини.
¹H-ЯМР (C₆D₆, 500 МГц) δ м.ч. 0,93 (д, 6H, J=10 Гц), 1,11 (д, 6H, J=7 Гц), 1,13 (д, 6H, J=19 Гц), 1,23 (д, 6H, J=7 Гц), 1,31-1,26 (м, 2H), 1,42 (д, 6H, J=1 Гц), 1,57-1,50 (м, 1H), 1,65-1,57 (м, 1H), 1,88-1,83 (м, 2H), 2,79 (септ, 2H, J=1 Гц), 2,84 (септ, 1H, J=1 Гц), 7,12-7,11 (м, 2H), 7,22 (с, 2H), 7,27-7,24 (м, 1H), 7,98-7,93 (м, 1H); ³¹P-ЯМР (C₆D₆, 202 МГц) δ м.ч. -0,4 (ушир. синглет).

Приклад 1-б

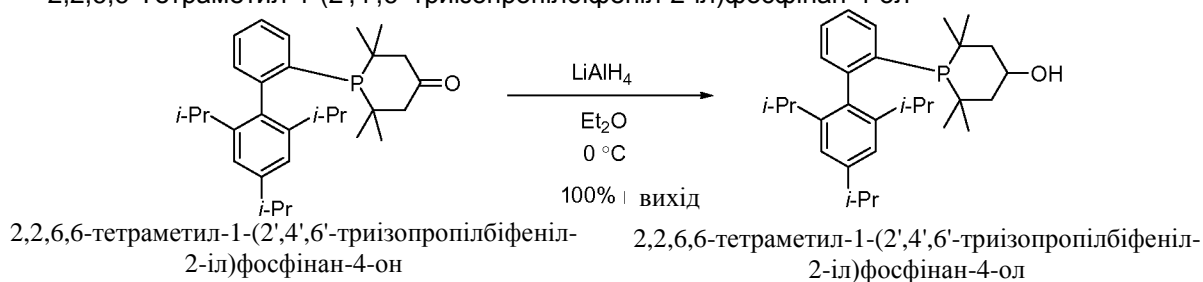
2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он



У колбу завантажували 10,8 г (2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфіну (66 % чистота, 7,13 г, 22,8 ммоль, 1,0 екв.) і 6,6 г 2,6-диметил-2,5-гептадієн-4-ону (47,7 ммоль, 2,1 екв.). Колбу продували аргонem і поміщали на масляну баню при 170 °С з магнітним перемішуванням. Колбу закривали за допомогою тefлонового запірного крана, і реакцію проводили в статичній атмосфері аргону. Колбу видаляли з масляної бані через 14 годин, і вміст охолоджували до кімнатної температури в атмосфері аргону. До неочищених твердих речовин додавали безводний етанол (70 мл), і тверді речовини вручну подрібнювали. Суспензію нагрівали до 80 °С, витримували протягом однієї години і охолоджували до кімнатної температури. Продукт відділяли фільтруванням, промивали етанолом і сушили у вакуумі, з одержанням 7,82 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (98 % площі за даними ВЕРХ, 74 % вихід).

30 Приклад 1-с

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ол



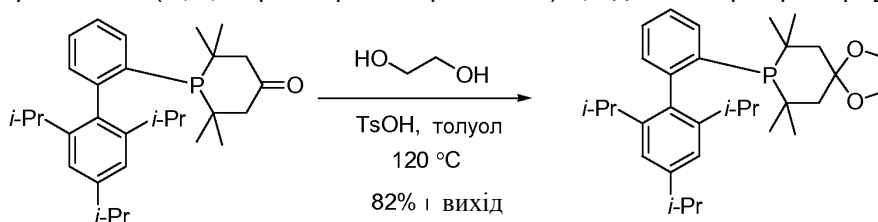
У колбу завантажували 1,5 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (3,33 ммоль, 1,0 екв.). Кетон розчиняли в 16 мл тетрагідрофурану, через який попередньо барботували азот, і охолоджували на бані з льодяною водою. До розчину додавали по краплях розчин алюмогідриду літію (3,33 мл, 6,66 ммоль, 2 екв., 2М в ТГФ) протягом 3 хвилин. Розчин нагрівали до кімнатної температури і перемішували протягом 7 годин. Реакцію гасили повільним додаванням водного розчину хлористоводневої кислоти (50 мл, 1М). Розчин енергійно перемішували до гомогенного стану. Фази розподіляли, і збирали водний шар. Водний шар промивали етилацетатом (4×20 мл), потім об'єднані органічні шари промивали насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію і концентрували. Одержану білу тверду речовину очищали колонковою хроматографією, використовуючи хроматографічну систему Isco CombiFlash Companion® з колонкою Teledyne Isco RediSepRf (40 г силікагелю,

витрата: 40 мл/хв., градієнт: 1 колонковий об'єм гептану, із збільшенням до 60:40 гептан:етилацетат на 7 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 60:40 на 2 колонкових об'ємах). Вказану в заголовку сполуку виділяли у вигляді білої твердої речовини (1,32 г, 95 % площі за даними ВЕРХ при 254 нм, 88 % вихід).

- 5 ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,88-7,81 (м, 1H), 7,40-7,28 (м, 2H), 7,23-7,17 (м, 1H), 7,00 (с, 2H), 4,04 (тт, $J=10,2, 3,5$ Гц, 1H), 2,94 (гепт, $J=6,9$ Гц, 1H), 2,50 (гепт, $J=6,7$ Гц, 2H), 1,92-1,74 (м, 2H), 1,71-1,57 (м, 2H), 1,38 (д, $J=3,8$ Гц, 6H), 1,32 (д, $J=6,9$ Гц, 6H), 1,20 (д, $J=6,8$ Гц, 6H), 1,04 (с, 3H), 0,99 (с, 3H), 0,95 (д, $J=6,7$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 149,4 (д, $J=36$ Гц), 147,1, 145,5, 136,8 (д, $J=6$ Гц), 135,7 (д, $J=3$ Гц), 133,5 (д, $J=32$ Гц), 132,7 (д, $J=7$ Гц), 127,8, 125,0, 120,0, 51,1 (д, $J=12$ Гц), 34,2, 33,7, 33,4 (д, $J=4$ Гц), 33,2, 30,8, 27,8 (д, $J=4$ Гц), 24,3, 23,1. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 0,0.

Приклад 1-d

7,7,9,9-Тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан



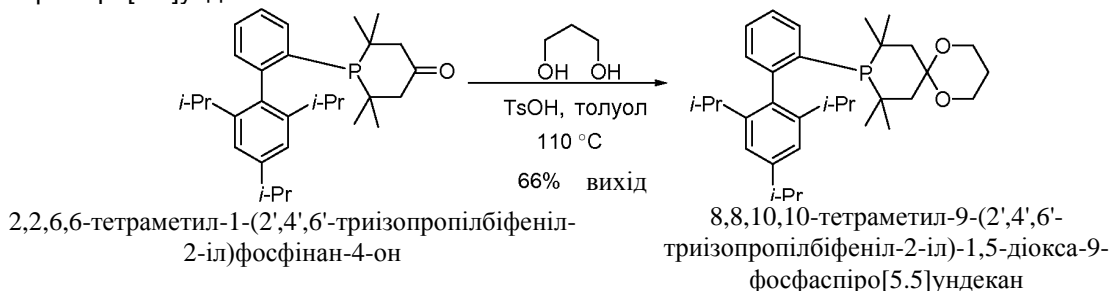
2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он

7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

- 15 У колбу завантажували 3,75 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (8,32 ммоль, 1,0 екв.) і 0,16 г моногідрату п-толуолсульфонової кислоти (0,84 ммоль, 0,1 екв.). Колбу продували азотом, і в неї завантажували 80 мл толуолу, через який попередньо барботували азот. До одержаного розчину додавали 4,6 мл етиленгліколю (83 ммоль, 10 екв.). Реакційну колбу забезпечували пасткою Діна-Старка, і нагрівали її до внутрішньої температури 110 °C протягом 2 годин в атмосфері азоту. Толуол, що відганяється, збирали в пастці Діна-Старка. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури в атмосфері азоту. Реакцію гасили 1,6 мл 10 % мас. водного розчину карбонату натрію, і реакційну суміш розподіляли між 65 мл гептану і 35 мл води. Органічний розчин промивали два рази водою порціями по 20 мл, концентрували у вакуумі при помірному нагріванні, і залишок промивали один раз гептаном. Концентрат розчиняли в 35 г метанолу. Для ініціювання кристалізації додавали затравочні кристали, розчинник видаляли у вакуумі, і до кристалічної твердої речовини додавали 16 мл метанолу. Суміш перемішували протягом ночі при кімнатній температурі, і кристалічний продукт відділяли фільтруванням, промивали метанолом і сушили у вакуумі при 50 °C, з одержанням 3,5 г 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану (96 % площі за даними ВЕРХ, 82 % вихід).

Приклад 1-e

8,8,10,10-Тетраметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекан



2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он

8,8,10,10-тетраметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекан

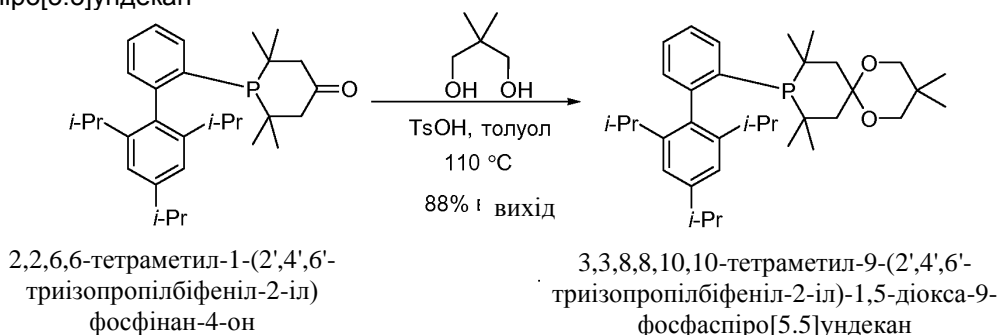
- 35 У колбу завантажували 0,40 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (0,89 ммоль, 1,0 екв.), 10 мл толуолу, через який попередньо барботували аргон, 0,65 мл 1,3-пропандіолу (8,9 ммоль, 10 екв.) і 0,015 г моногідрату п-толуолсульфонової кислоти (0,09 ммоль, 0,1 екв.). Реакційну колбу продували аргонном, забезпечували її пасткою Діна-Старка і нагрівали на масляній бані при 125 °C протягом 20 годин в атмосфері аргону. Толуол, що відганяється, збирали в пастці Діна-Старка. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, реакцію гасили додаванням насиченого водного розчину бікарбонату

натрію, і суміш розподіляли між толуолом і водою. Водний розчин ще раз екстрагували толуолом, об'єднаний органічний розчин промивали один раз водою, сушили над карбонатом калію і концентрували у вакуумі. Неочищену речовину очищали флеш-хроматографією на силікагелі з градієнтним елюванням, використовуючи суміш ацетон/гептан. Після концентрування, виділяли 0,3 г (66 % вихід) 8,8,10,10-тетраметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекану у вигляді твердої речовини.

^1H -ЯМР (C_6D_6 , 500 МГц) δ м.ч. 1,02 (д, 6H, J=10 Гц), 1,12 (д, 6H, J=7 Гц), 1,24 (д, 6H, J=7 Гц), 1,31-1,28 (пент, 2H, J=5,5 Гц), 1,42 (д, 6H, J=20 Гц), 1,45 (д, 6H, J=7 Гц), 2,13 (д, 2H, J=14,5 Гц), 2,25 (дд, 2H, J=14,5, 6 Гц), 2,80 (септ, 2H, J=7 Гц), 2,86 (септ, 1H, J=7 Гц), 3,48 (т, 2H, J=5,5 Гц), 3,72 (т, 2H, J=5,5 Гц), 7,01 (тд, 1H, J=7,5, 1,5 Гц), 7,08 (ушир.т, 1H, J=7,5 Гц), 7,24 (с, 2H), 7,26-7,24 (м, 1H), 7,89 (ушир.д, 1H, J=8 Гц). ^{31}P -ЯМР (C_6D_6 , 200 МГц) δ м.ч. -2,7 (ушир. синглет).

Приклад 1-ф

3,3,8,8,10,10-Гексаметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекан

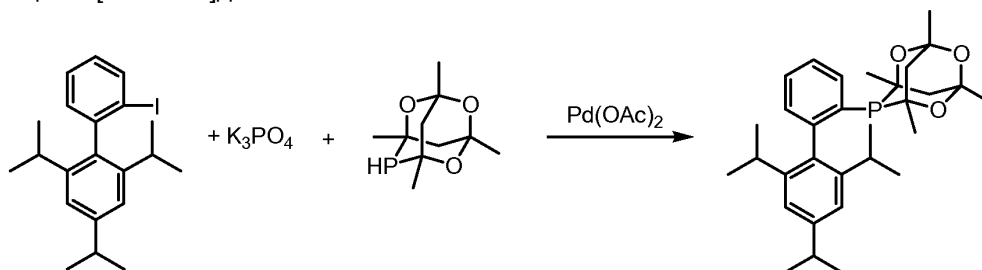


У колбу завантажували 4,0 г 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (8,88 ммоль, 1,0 екв.), 4,6 г неопентилгліколю (44 ммоль, 5 екв.) і 0,15 г моногідрату п-толуолсульфонової кислоти (0,89 ммоль, 0,1 екв.). Колбу продували аргоном і завантажували в неї 80 мл толуолу, через який попередньо барботували аргон. Реакційну колбу забезпечували пасткою Діна-Старка і нагрівали до внутрішньої температури 110 °C протягом 2 годин в атмосфері аргону. Толуол, що відганяється, збирали в пастці Діна-Старка. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури в атмосфері аргону. Реакцію гасили додаванням 1,7 мл 10 % мас. водного розчину карбонату натрію, і реакційну суміш розподіляли між 65 мл гептану і 35 мл води. Органічний розчин промивали три рази водою порціями по 20 мл і концентрували у вакуумі при помірному нагріванні. До кристалічного залишку додавали безводний етанол (78 г) і видаляли його у вакуумі при помірному нагріванні. Безводний етанол (24 мл) додавали до неочищених твердих речовин, і суспензію твердих речовин нагрівали до 80 °C, витримували протягом години і охолоджували до кімнатної температури. Продукт відділяли фільтруванням, промивали етанолом і сушили у вакуумі при 50 °C, з одержанням 4,3 г 3,3,8,8,10,10-гексаметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекану (98 % площі за даними ВЕРХ, 88 % вихід).

Приклад 2 - Синтез ліганду, що містить трициклічне фосфациклічне кільце

Приклад 2а

1,3,5,7-Тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан

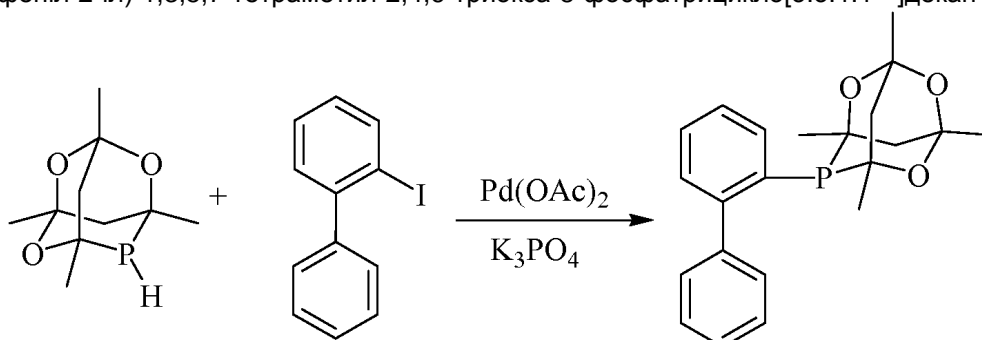


У 3-горлу круглодонну колбу об'ємом 100 мл, забезпечену магнітною мішалкою і зворотним холодильником, завантажували триосновний фосфат калію (1,23 г, 5,78 ммоль), адамантилфосфін (1,00 г, 4,63 ммоль), 2'-йод-2,4,6-триізопропілбіфеніл (1,92 г, 1,02 ммоль) і ацетат паладію (10,4 мг, 0,046 ммоль). Тверді речовини продували аргоном протягом приблизно 30 хвилин. У окрему круглодонну колбу об'ємом 25 мл завантажували диглім (10 мл) і дегазували аргоном протягом 30 хвилин. Дегазований розчин дигліму переносили в 3-горлу

колбу об'ємом 100 мл за допомогою шприца. Вміст 3-горлої колби нагрівали до 155 °С і перемішували протягом 18 годин при надмірному тиску аргону. Реакційну суміш охолоджували до 80 °С, додавали воду (15 мл), і суміш охолоджували до кімнатної температури. Після фільтрування і промивання водою (20 мл) одержували коричневу тверду речовину (2,55 г).
 5 Одержану тверду речовину переносили в круглодонну колбу об'ємом 100 мл, додавали метанол (10 мл) і перемішували в атмосфері азоту протягом 30 хвилин. Після фільтрування виділяли жовтувато-білу тверду речовину і промивали її метанолом (10 мл). Жовтувато-білу тверду речовину знов переносили в окрему круглодонну колбу об'ємом 100 мл, додавали метанол (15 мл) і перемішували в атмосфері азоту протягом 20 хвилин. Виділену після фільтрування білу
 10 тверду речовину промивали метанолом (15 мл) і сушили у вакуумі, з одержанням 1,55 г неочищеного продукту. Частину (0,5 г) твердої речовини додатково очищали флеш-хроматографією, використовуючи 0-2 % ацетону в гептані як елюенту, з одержанням 0,35 г необхідного продукту. ^{31}P -ЯМР (202 МГц, C_6D_6) δ м.ч. -38,8.

Приклад 2b

8-(Біфеніл-2-іл)-1,3,5,7-тетраметил-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан

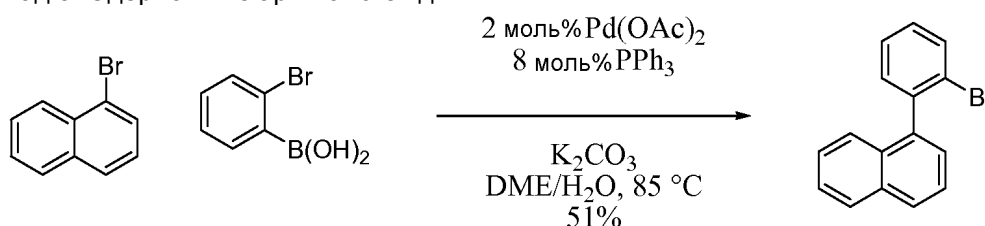


У суху круглодонну колбу об'ємом 100 мл, забезпечену зворотним холодильником і магнітною мішалкою, поміщали 1,3,5,7-тетраметил-2,4,8-триокса-6-фосфаадамантан (4,32 г, 19,98 ммоль), подрібнений K_3PO_4 (5,25 г, 24,73 ммоль) і ацетат паладію (22 мг, 0,098 ммоль).
 20 Систему ретельно продували аргон, і за допомогою шприца додавали 2-йодбіфеніл (6,16 г, 21,99 ммоль), і за допомогою канюлі додавали дегазований диглім (40 мл). Суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом приблизно 1 години, і потім нагрівали на масляній бані при 145 °С (температура бані) протягом приблизно 8 годин в атмосфері аргону.

Після охолодження до температури навколишнього середовища, до суміші додавали воду (90 мл) протягом приблизно 3 хвилин. Одержану тверду речовину відфільтровували, промивали водою (2×20 мл) і сушили у вакуумі при температурі навколишнього середовища, з одержанням 7,16 г зеленувато-жовтого порошку. Тверду речовину перекристалізовували з приблизно 50 мл суміші 1:1 гептан/етилацетат. Витягнуту ясно-зелену тверду речовину розчиняли в толуолі (приблизно 200 мл) і етилацетаті (75 мл), обробляли спочатку активованим вугіллям (Darco S-51, 3,0 г) і потім фільтрували через шар силікагелю. Після промивання твердих речовин етилацетатом, об'єднані фільтрати упарювали. Залишок перекристалізовували з трет-бутилметилового ефіру (приблизно 60 мл), з одержанням після сушіння у вакуумі при 50-60 °С протягом ночі 3,72 г (50,6 %) блідо-жовтувато-оранжевих кристалів, температура плавлення (на
 35 приладі Mettler FP-62, 0,4 °С/хв.) 168-169 °С.

^1H -ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,34 (дт, $J=7,8$, 1,8 Гц, 1H), 7,25-7,43 (м, 8H), 2,02 (дд, $J=13,3$, 7,3 Гц, 1H), 1,89 (д, $J=13,2$ Гц, 1H), 1,88 (дд, $J=25,8$, 13,2 Гц, 1H), 1,52 (д, $J=12,4$ Гц, 3H), 1,43 (с, 3H), 1,41 (дд, $J=13,3$, 3,9 Гц, 1H), 1,32 (с, 3H), 0,90 (д, $J=11,9$ Гц, 3H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР (243 МГц, CDCl_3) δ м.ч. -39,1. Елементний аналіз. Обчислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$: C, 71,72; H, 6,84. Знайдено: C, 71,63; H, 6,97.

Приклад 3. Одержання біарилгалогенідів

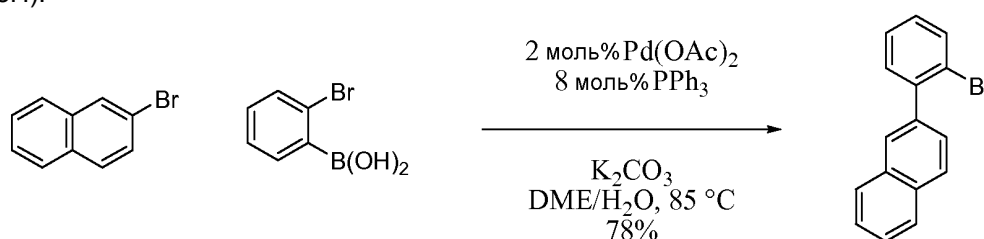


Приклад 3-а

1-(2-Бромфеніл)нафталін

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали воду (25 мл) і 1,2-диметоксietан (25 мл). Через розчин барботували азот протягом 20 хвилин, потім додавали карбонат калію (6,67 г, 48,3 ммоль, 3 екв.), 2-бромфенілборонову кислоту (3,80 г, 18,9 ммоль, 0,98 екв.) і 1-бромнафталін (2,70 мл, 19,3 ммоль, 1 екв.). Потім колбу продували N₂ протягом 10 хвилин і додавали ацетат паладію(II) (87 мг, 0,39 ммоль, 0,02 екв.) і трифенілфосфін (405 мг, 1,55 ммоль, 0,08 екв.). Реакційну суміш нагрівали до 85 °С при надмірному тиску азоту протягом 16 годин. Після охолодження до кімнатної температури, фази розподіляли, збирали органічний шар і водний шар промивали етилацетатом (3×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищену речовину очищали колонковою хроматографією на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: збільшуючи від гептану до 99:1 гептан:етилацетат на 1,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 99:1 на 1,5 колонкових об'ємах, збільшуючи до 92:8 гептан:етилацетат на 6 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 6 колонкових об'ємах) і потім перекристалізовували з суміші 99:1 гептан:етанол, з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді білої твердої речовини (2,81 г, 93 % площі за даними ВЕРХ, 51 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,91 (дд, J=8,3, 0,8 Гц, 2H), 7,74 (дд, J=8,0, 1,2 Гц, 1H), 7,57-7,29 (м, 8H).

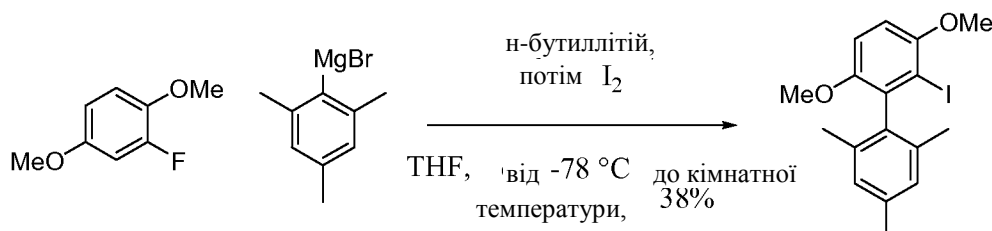


Приклад 3-б

2-(2-Бромфеніл)нафталін

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали воду (25 мл) і 1,2-диметоксietан (25 мл). Через розчин барботували азот протягом 20 хвилин, і потім додавали карбонат калію (6,67 г, 48,3 ммоль, 3 екв.), 2-бромфенілборонову кислоту (3,80 г, 18,9 ммоль, 0,98 екв.) і 2-бромнафталін (4,00 г, 19,3 ммоль, 1 екв.). Колбу продували N₂ протягом 10 хвилин, потім додавали ацетат паладію(II) (87 мг, 0,39 ммоль, 0,02 екв.) і трифенілфосфін (405 мг, 1,55 ммоль, 0,08 екв.). Реакційну суміш нагрівали до 85 °С при надмірному тиску азоту протягом 7 годин. Після охолодження до кімнатної температури, фази розподіляли, і збирали органічний шар. Водний шар промивали етилацетатом (3×30 мл), і об'єднані органічні фракції промивали насиченим розчином солі (60 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищене оранжеве масло очищали колонковою хроматографією на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 0,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 99:1 гептан:дихлорметан на 0,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 99:1 на 1 колонковому об'ємі, збільшуючи до 92:8 гептан:дихлорметан на 7 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 6 колонкових об'ємах), з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді безбарвного масла (4,26 г, 97 % площі за даними ВЕРХ, 78 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,93-7,85 (м, 4H), 7,72 (дд, J=8,0, 1,0 Гц, 1H), 7,57 (дд, J=8,5, 1,7 Гц, 1H), 7,55-7,49 (м, 2H), 7,46-7,38 (м, 2H), 7,28-7,21 (м, 1H).



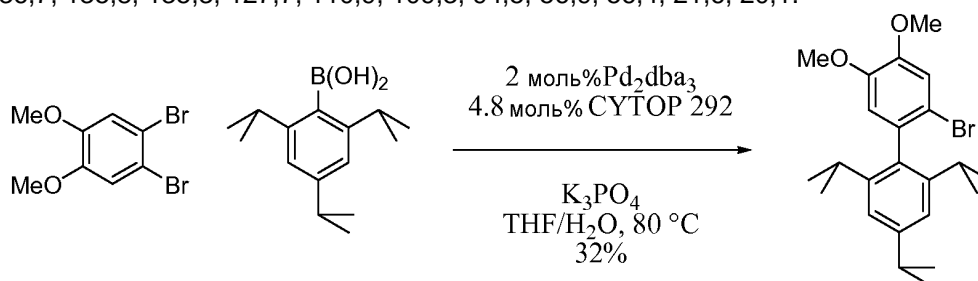
Приклад 3-с

2-Йод-3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл

У висушену в сушильній шафі круглодонну колбу об'ємом 500 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали 2-фтор-1,4-диметоксибензол (6 г, 38,4 ммоль, 1 екв.). Колбу продували N₂, і додавали безводний дегазований тетрагідрофуран (250 мл). Розчин охолоджували до -78 °С, і додавали по краплях н-бутиллітій (15,4 мл, 38,4 ммоль, 1 екв., 2,5М в гексанах) протягом 12 хвилин. Суміш перемішували протягом ще 30 хвилин, і повільно додавали бромистий

мезитилмагній (38,4 мл, 38,4 ммоль, 1 екв., 1М в тетрагідрофурані) протягом 16 хвилин. Реакційну суміш перемішували при -78°C протягом ще однієї години, потім видаляли з охолоджувальної бані і нагрівали до кімнатної температури. Після витримання протягом 2 годин при кімнатній температурі, реакційну суміш охолоджували на льодяній бані до 0°C і додавали по краплях свіжоприготовлений розчин йоду (46,1 мл, 46,1 ммоль, 1,2 екв., 1М в тетрагідрофурані) протягом 10 хвилин. Колбу видаляли з льодяної бані і здійснювали перемішування протягом ще однієї години. Потім реакційну суміш концентрували, з одержанням червоного масла. Масло розчиняли в дихлорметані (100 мл), промивали водним насиченим розчином тіосульфату натрію (2×50 мл) і насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували, з одержанням коричнево-жовтуватого масла. Очищення неочищеного продукту колонковою хроматографією (колонка з 330 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 89:11 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 89:11 на 2 колонкових об'ємах, потім кристалізація з гептану (20 мл) і мінімальної кількості метил-трет-бутилового ефіру, фільтрування, промивання холодним гептаном і сушіння у вакуумі давали вказану в заголовку сполуку (6,64 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 45 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 6,99-6,96 (м, 2H), 6,94 (д, $J=8,9$ Гц, 1H), 6,82 (д, $J=8,9$ Гц, 1H), 3,90 (с, 3H), 3,69 (с, 3H), 2,37 (с, 3H), 1,93 (с, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 152,4, 150,9, 137,6, 136,7, 135,8, 135,3, 127,7, 110,9, 109,3, 94,5, 56,9, 56,4, 21,6, 20,1.

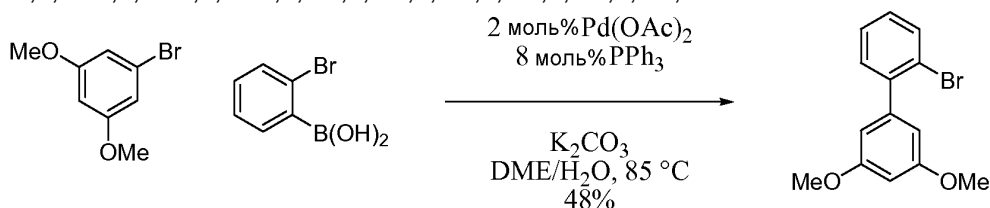


Приклад 3-d

2-Бром-2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл

У круглодонну колбу об'ємом 100 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (198 мг, 0,216 ммоль, 0,02 екв.), 1,3,5,7-тетраметил-8-феніл-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан (152 мг, 0,519 ммоль, 0,048 екв., CYTOP® 292), 2,4,6-триізопропілфенілборонову кислоту (4,02 г, 16,2 ммоль, 1,5 екв.) і фосфат калію (6,89 г, 32,4 ммоль, 3 екв.). Колбу продували азотом протягом 30 хвилин, потім додавали безводний дегазований тетрагідрофуран (20 мл). Червонувату суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 30 хвилин, і потім додавали дегазовану воду (2 мл) і 1,2-дибром-4,5-диметоксибензол (3,20 г, 10,8 ммоль, 1 екв.). Реакційну суміш перемішували при кип'ятінні із зворотним холодильником протягом 21 години. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і потім розбавляли водою (30 мл). Фази розділяли, і водний шар промивали етилацетатом (3×20 мл). Об'єднані органічні розчини промивали насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Дибромарен, що не прореагував, видаляли перекристалізацією з гарячого метанолу. Продукт додатково очищали колонковою хроматографією на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1 колонковий об'єм гептану, збільшуючи до 98:2 гептан:етилацетат на 0,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 98:2 на 2 колонкових об'ємах, збільшуючи до 90:10 гептан:етилацетат на 7 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 90:10 на 1 колонковому об'ємі), з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді білої твердої речовини (1,47 г, 99 % площі за даними ВЕРХ, 32 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,13 (с, 1H), 7,05 (с, 2H), 6,69 (с, 1H), 3,94 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 2,96 (гепт, $J=7,0$ Гц, 1H), 2,52 (гепт, $J=6,9$ Гц, 2H), 1,32 (д, $J=6,9$ Гц, 6H), 1,20 (д, $J=6,9$ Гц, 6H), 1,07 (д, $J=6,8$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 148,0, 147,9, 147,6, 146,0, 135,3, 133,2, 120,5, 114,8, 114,8, 113,9, 56,2, 34,4, 30,9, 25,1, 24,3, 23,9.

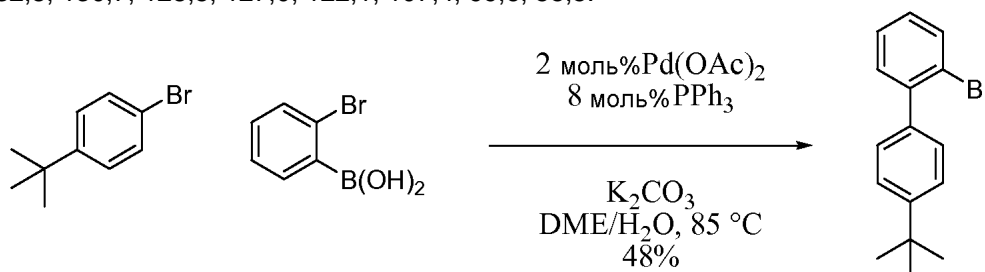


Приклад 3-е

2-Бром-3',5'-диметоксибіфеніл

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали воду (41 мл) і 1,2-диметоксietан (41 мл). Через розчин барботували азот протягом 20 хвилин, і потім додавали карбонат калію (11,1 г, 81,0 ммоль, 3 екв.), 2-бромфенілборонову кислоту (6,35 г, 31,6 ммоль, 0,98 екв.) і 1-бром-3,5-диметоксибензол (7,00 г, 32,2 ммоль, 1 екв.). Колбу продували N₂ протягом 10 хвилин, потім додавали ацетат паладію(II) (145 мг, 0,645 ммоль, 0,02 екв.) і трифенілфосфін (677 мг, 2,58 ммоль, 0,08 екв.). Реакційну суміш нагрівали до 85 °С при надмірному тиску азоту протягом 16 годин. Після охолодження до кімнатної температури, фази розподіляли. Органічну фазу збирали, і водну фазу промивали етилацетатом (3×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищене жовте масло очищали колонковою хроматографією на колонці Isco (колонка 120 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 94:6 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 94:6 на 6 колонкових об'ємах), з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді безбарвного масла (4,51 г, 94 % площі за даними ВЕРХ, 48 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,68-7,62 (м, 1H), 7,40-7,31 (м, 2H), 7,24-7,15 (м, 1H), 6,55 (д, J=2,3 Гц, 2H), 6,50 (т, J=2,3 Гц, 1H), 3,83 (с, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 159,8, 142,6, 142,1, 132,8, 130,7, 128,5, 127,0, 122,1, 107,4, 99,6, 55,5.



Приклад 3-ф

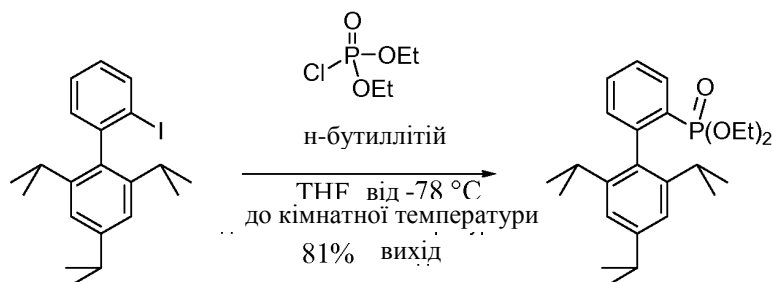
2-Бром-4'-трет-бутилбіфеніл

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали воду (41 мл) і 1,2-диметоксietан (41 мл). Через розчин барботували азот протягом 20 хвилин, потім додавали карбонат калію (6,49 г, 46,9 ммоль, 3 екв.), 2-бромфенілборонову кислоту (3,69 г, 18,4 ммоль, 0,98 екв.) і 1-бром-4-трет-бутилбензол (4,00 г, 18,8 ммоль, 1 екв.). Потім колбу продували N₂ протягом 10 хвилин, потім додавали ацетат паладію(II) (84 мг, 0,375 ммоль, 0,02 екв.) і трифенілфосфін (394 мг, 1,50 ммоль, 0,08 екв.). Реакційну суміш нагрівали до 85 °С при надмірному тиску азоту протягом 18 годин. Після охолодження до кімнатної температури, фази розподіляли, і збирали органічний шар. Водний шар промивали етилацетатом (3×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали насиченим розчином солі (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищене жовте масло очищали колонковою хроматографією на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; елюювали 14 колонковими об'ємами гептану), з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді безбарвного масла (2,93 г, 67 % площі за даними ВЕРХ, 54 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,68-7,64 (м, 1H), 7,48-7,42 (м, 2H), 7,39-7,31 (м, 4H), 7,21-7,15 (м, 1H), 1,39 (с, 9H).

Приклад 4 - Загальна методика синтезу діетилфосфонатів

У круглодонну колбу, забезпечену магнітною мішалкою, додавали арен (1 екв.). Після продування колби азотом протягом 10 хвилин, додавали дегазований безводний тетрагідрофуран (0,3М відносно арену). Одержаний розчин охолоджували до -78 °С, і потім додавали по краплях н-бутиллітії (1,2 екв., 2,5М в гексанах). Реакційну суміш перемішували звичайним чином протягом 1 години при -78 °С, і потім проміжну сполуку ариллітію обробляли діетилхлорфосфатом (1,2 екв.) для запобігання його подальшому перетворенню. Реакційну суміш повільно нагрівали до кімнатної температури протягом ночі, і потім розбавляли насиченим водним розчином бікарбонату натрію. Реакційну суміш розділяли на фази, і водний шар промивали етилацетатом (3×). Об'єднані органічні фракції потім промивали один раз насиченим розчином солі, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищений діетилфосфонат очищали колонковою хроматографією на силікагелі на описаній вище системі Isco CombiFlash.

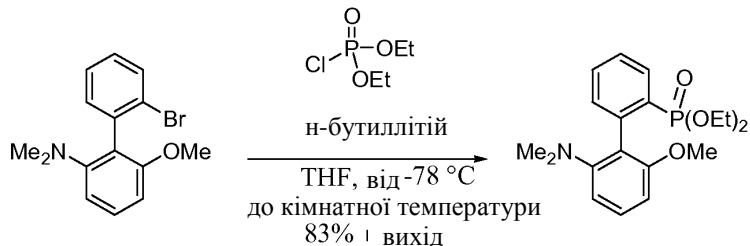


Приклад 4-а

Діетил-2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2'-йод-2,4,6-триізопропілбіфеніл (10,0 г, 24,6 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми дихлорметану, збільшуючи до 92:8 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 4 колонкових об'ємах) (8,31 г, 97 % площі за даними ВЕРХ, 81 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,02 (ддд, $J=14,3, 7,7, 1,3$ Гц, 1H), 7,51 (тт, $J=7,5, 1,5$ Гц, 1H), 7,43 (тдд, $J=7,5, 3,6, 1,3$ Гц, 1H), 7,24-7,15 (м, 1H), 7,02 (с, 2H), 3,86 (ддкв, $J=10,2, 8,7, 7,1$ Гц, 2H), 3,64 (ддкв, $J=10,2, 8,9, 7,1$ Гц, 2H), 2,93 (гепт, $J=6,9$ Гц, 1H), 2,42 (гепт, $J=6,8$ Гц, 2H), 1,28 (д, $J=6,9$ Гц, 6H), 1,21 (д, $J=6,8$ Гц, 6H), 1,09 (т, $J=7,1$ Гц, 6H), 0,97 (д, $J=6,8$ Гц, 6H).

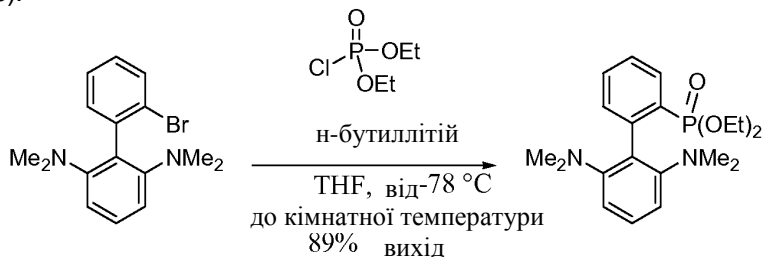


Приклад 4-б

Діетил-2'-(диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2'-бром-6-метокси-N,N-диметилбіфеніл-2-амін (див. Buchwald S.L. et al. JACS 2009; 131:7532-7533) (3,00 г, 9,80 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 90:10 дихлорметан:ацетон на 9,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 90:10 на 6 колонкових об'ємах) (2,97 г, 95 % площі за даними ВЕРХ, 83 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,98 (ддд, $J=14,1, 7,7, 1,3$ Гц, 1H), 7,54 (тт, $J=7,6, 1,5$ Гц, 1H), 7,39 (тдд, $J=7,6, 3,5, 1,3$ Гц, 1H), 7,32-7,20 (м, 2H), 6,72 (дд, $J=8,2, 0,7$ Гц, 1H), 6,60 (д, $J=8,2$ Гц, 1H), 4,02-3,74 (м, 4H), 3,67 (с, 3H), 2,49 (с, 6H), 1,16 (тд, $J=7,1, 4,7$ Гц, 6H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 15,0 (с).



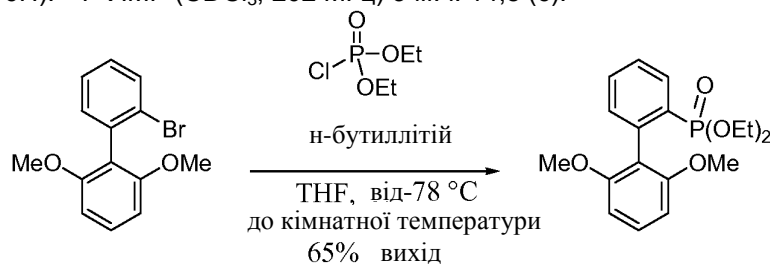
Приклад 4-с

Діетил-2',6'-біс(диметиламіно)біфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2'-бром-N²,N²,N⁶,N⁶-тетраметилбіфеніл-2,6-діамін (див. Buchwald S.L. JACS 2009; 131:7532-7533) (5,00 г, 15,7 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану,

збільшуючи до 84:16 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 84:16 на 6 колонкових об'ємах) (5,25 г, >94 % площі за даними ВЕРХ, 89 % вихід).

¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,83 (дд, J=14,0, 7,7 Гц, 1H), 7,43 (т, J=7,5 Гц, 1H), 7,30-7,24 (м, 2H), 7,19-7,12 (м, 1H), 6,76 (д, J=8,0 Гц, 2H), 3,94-3,81 (м, 2H), 3,81-3,63 (м, 2H), 2,31 (с, 12H), 1,05 (т, J=7,0 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 14,8 (с).

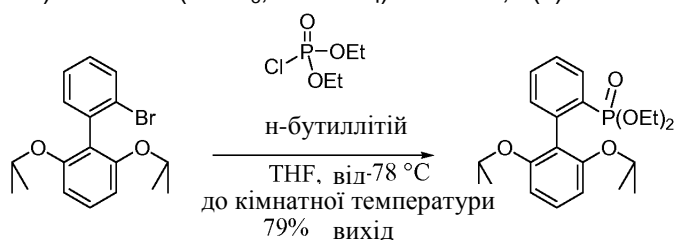


Приклад 4-d

Діетил-2',6'-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали 2'-бром-2,6-диметоксибіфеніл (див. Buchwald S.L. Journal of the American Chemical Society 2005; 127:4685-4696) (7,02 г, 24,0 ммоль, 1 екв.). Додавали дегазований безводний тетрагідрофуран (80 мл), потім N, N,N',N'-тетраметилетен-1,2-діамін (4,31 мл, 28,7 ммоль, 1,2 екв.). Одержаний розчин охолоджували до -78 °C, і потім додавали по краплях н-бутиллітій (11,5 мл, 28,7 ммоль, 1,2 екв., 2,5М в гексанах). Після додавання 5 мл н-бутиллітію, реакційну суспензію більше не перемішували. Реакційну колбу нагрівали до 0 °C, при цій температурі суспензія ставала легкотекучою. Додавали частину н-бутиллітію, що залишилася (~6,5 мл), протягом 10 хвилин. Реакційну суміш перемішували протягом 90 хвилин при 0 °C, і потім проміжну сполуку ариллітію обробляли діетилхлорфосфатом (4,15 мл, 28,7 ммоль, 1,2 екв.) для запобігання подальшому перетворенню. Реакційну суміш повторно охолоджували до -78 °C і перемішували протягом 1 години, потім охолоджувальну баню видаляли, і колбу нагрівали до кімнатної температури. Потім реакційний розчин розбавляли фосфатним буфером з pH 7 (100 мл). Реакційну суміш фракції потім промивали один раз насиченим розчином солі (150 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищений продукт очищали колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 88:12 дихлорметан:ацетон на 10,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 88:12 на 6 колонкових об'ємах), продукт виділяли у вигляді білої твердої речовини (5,49 г, 78 % площі за даними ВЕРХ, 65 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,07 (дд, J=14,1, 7,7 Гц, 1H), 7,57 (т, J=7,5 Гц, 1H), 7,46-7,37 (м, 1H), 7,30 (т, J=8,3 Гц, 1H), 7,24-7,18 (м, 1H), 6,60 (д, J=8,4 Гц, 2H), 3,98-3,77 (м, 4H), 3,70 (с, 6H), 1,17 (т, J=7,1 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 15,2 (с).

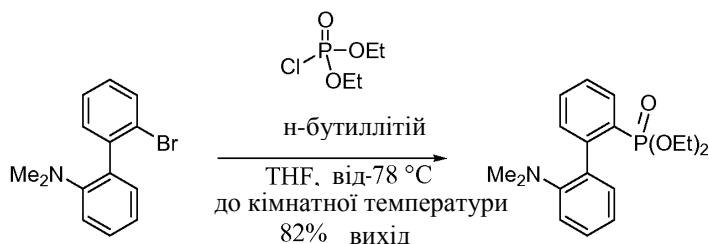


Приклад 4-е

Діетил-2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2'-бром-2,6-діізопропоксибіфеніл (12,0 г, 34,4 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою флеш-хроматографією (300 мл гелю SiO₂; градієнт: від 85:15 до 75:25 дихлорметан:ацетон) (11,0 г, 79 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, C₆D₆) δ м.ч. 8,31 (дд, J=14,0, 7,7 Гц, 1H), 7,28-7,22 (м, 2H), 7,19 (т, J=3,3 Гц, 1H), 7,15-7,07 (м, 1H), 6,51 (д, J=8,3 Гц, 2H), 4,26 (гепт, J=6,1 Гц, 2H), 4,13-3,97 (м, 2H), 3,96-3,83 (м, 2H), 1,12-1,06 (м, 12H), 1,02 (д, J=6,0 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (C₆D₆, 202 МГц) δ м.ч. 18,2 (с).

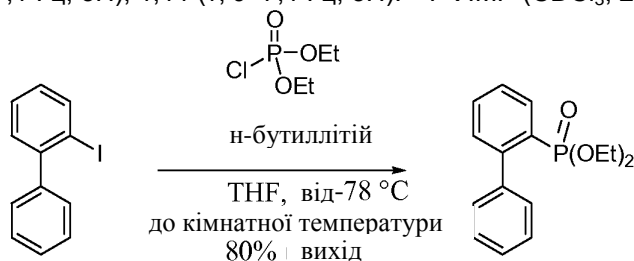


Приклад 4-f

Діетил-2'-(диметиламіно)біфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2'-бром-N, N-диметилбіфеніл-2-амін (1,99 г, 7,21 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 90:10 дихлорметан:ацетон на 9,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 90:10 на 6 колонкових об'ємах) (1,96 г, 96 % площі за даними ВЕРХ, 82 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,00 (ддд, $J=14,3, 7,7, 1,1$ Гц, 1H), 7,50 (ттд, $J=5,1, 3,3, 1,7$ Гц, 1H), 7,47-7,34 (м, 2H), 7,32-7,22 (м, 2H), 7,04-6,92 (м, 2H), 4,05-3,87 (м, 3H), 3,80-3,62 (м, 1H), 2,52 (с, 6H), 1,18 (т, $J=7,1$ Гц, 3H), 1,11 (т, $J=7,1$ Гц, 3H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 24,8 (с).

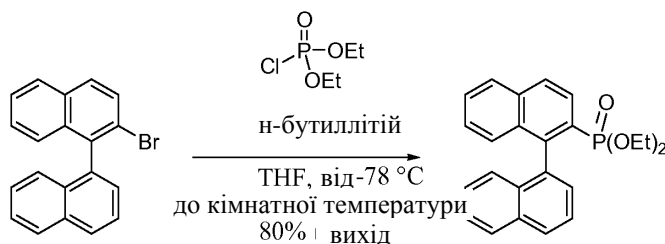


Приклад 4-g

Діетилбіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-йодбіфеніл (4 мл, 22,7 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1 колонковий об'єм дихлорметану, збільшуючи до 91:9 дихлорметан:ацетон на 9 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 91:9 на 6 колонкових об'ємах) (5,27 г, 94 % площі за даними ВЕРХ, 80 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,04 (ддд, $J=14,3, 7,7, 1,3$ Гц, 1H), 7,56 (тт, $J=7,6, 1,5$ Гц, 1H), 7,50-7,29 (м, 7H), 4,01-3,76 (м, 4H), 1,13 (т, $J=7,1$ Гц, 6H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 25,0 (с).



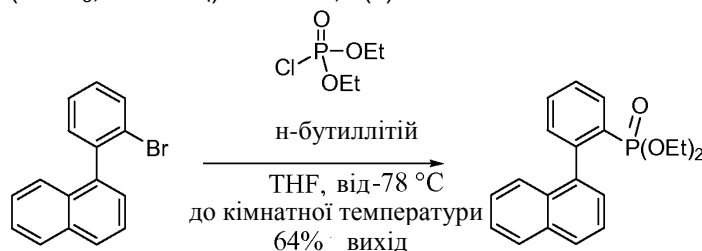
Приклад 4-h

Діетил-1,1'-бінафтил-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-бром-1,1'-бінафтил (4,15 г, 12,5 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 91:9 дихлорметан:ацетон на 9,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 91:9 на 7 колонкових об'ємах) (3,91 г, 95 % площі за даними ВЕРХ, 80 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,26-8,16 (м, 1H), 8,02 (дд, $J=8,4, 3,7$ Гц, 1H), 7,99-7,89 (м, 3H), 7,60 (дд, $J=8,2, 7,0$ Гц, 1H), 7,57-7,47 (м, 2H), 7,43 (ддд, $J=8,1, 6,8, 1,2$ Гц, 1H), 7,29-7,15 (м, 3H), 7,08 (д, $J=8,4$ Гц, 1H), 3,85-3,51 (м, 4H), 0,98 (т, $J=7,1$ Гц, 3H), 0,75-0,70 (м, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 143,1 (д, $J=10$ Гц), 135,5 (д, $J=6$ Гц), 134,6 (д, $J=2$ Гц), 133,0, 132,8, 132,8,

128,4 (д, J=3 Гц), 128,3 (д, J=6 Гц), 127,9, 127,7, 127,6, 127,5, 127,3 (д, J=15 Гц), 126,8, 126,4, 126,4 (д, J=1 Гц), 125,6, 125,3, 125,0, 124,6, 61,8 (д, J=6 Гц), 61,6 (д, J=6 Гц), 16,3 (д, J=7 Гц), 15,8 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 17,5 (с).

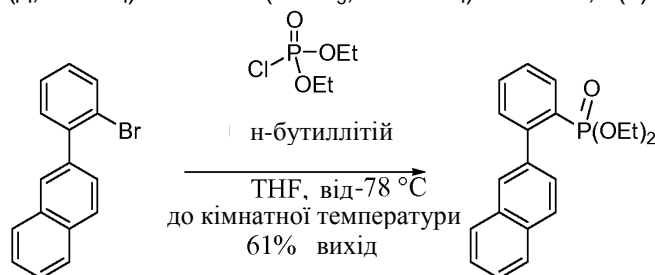


5 Приклад 4-і

Діетил-2-(нафталін-1-іл)фенілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 1-(2-бромфеніл)нафталін (2,78 г, 9,82 ммоль, 1 екв.) замість арени, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 89:11 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 89:11 на 3,5 колонкових об'ємах) (2,14 г, 97 % площі за даними ВЕРХ, 64 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,17 (ддд, J=14,2, 7,7, 1,4 Гц, 1H), 7,89-7,84 (м, 2H), 7,61 (тт, J=7,5, 1,5 Гц, 1H), 7,57-7,48 (м, 2H), 7,48-7,40 (м, 2H), 7,40-7,30 (м, 3H), 3,85-3,48 (м, 4H), 0,95 (т, J=7,1 Гц, 3H), 0,71 (тд, J=7,0, 0,5 Гц, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 143,4 (д, J=9 Гц), 138,0 (д, J=4 Гц), 133,6 (д, J=10 Гц), 132,9, 132,2, 131,6 (д, J=14 Гц), 131,2 (д, J=3 Гц), 129,2, 127,6 (д, J=6 Гц), 127,3, 127,2, 126,8 (д, J=15 Гц), 126,1, 125,4, 125,2, 124,3, 61,7 (дд, J=13, 6 Гц), 16,2 (д, J=7 Гц), 15,76 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 14,3 (с).

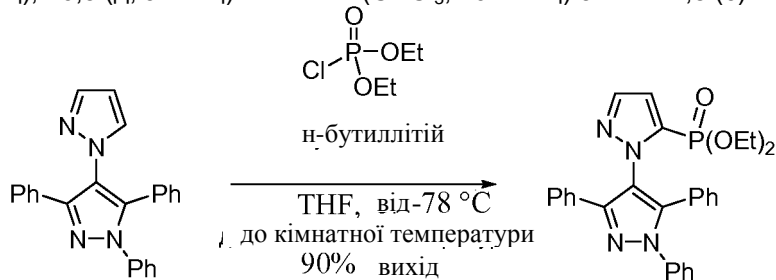


20 Приклад 4-j

Діетил-2-(нафталін-2-іл)фенілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-(2-бромфеніл)нафталін (4,25 г, 15,0 ммоль, 1 екв.) замість арени, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 90:10 дихлорметан:ацетон на 7,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 90:10 на 4 колонкових об'ємах) (3,10 г, 96 % площі за даними ВЕРХ, 61 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,09 (ддд, J=14,3, 7,7, 1,2 Гц, 1H), 7,96-7,78 (м, 4H), 7,65-7,55 (м, 2H), 7,55-7,45 (м, 3H), 7,45-7,36 (м, 1H), 3,98-3,75 (м, 4H), 1,06 (т, J=7,1 Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 145,5 (д, J=10 Гц), 138,5 (д, J=4 Гц), 133,6 (д, J=10 Гц), 132,4, 132,2, 131,6 (д, J=3 Гц), 131,2 (д, J=14 Гц), 127,9, 127,8, 127,4, 127,3, 126,7, 126,6, 126,0, 125,8 (д, J=17 Гц), 61,8 (д, J=6 Гц), 16,3 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 14,8 (с).

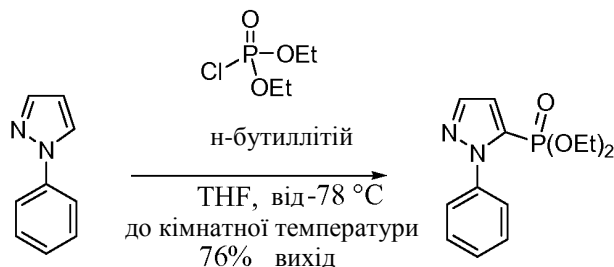


35 Приклад 4-k

Діетил-1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол-5-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол (див. Sieser J.E. et al., Org. Proc. Res. & Devel. 2008; 12:480-489) (2,00 г, 5,52 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 95:5 дихлорметан:ацетон на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 95:5 на 6 колонкових об'ємах) (2,47 г, 99 % площі за даними ВЕРХ, 90 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,76 (дд, J=1,6, 1,6 Гц, 1H), 7,36-7,22 (м, 7H), 7,22-7,05 (м, 8H), 6,85 (дд, J=2,4, 1,6 Гц, 1H), 3,75-3,49 (м, 2H), 3,34-3,16 (м, 2H), 0,85 (дт, J=8,4, 6,8 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 148,0, 141,2, 139,9 (д, J=17 Гц), 139,4, 135,7, 133,5, 131,0, 129,0, 128,7, 128,5, 128,1, 128,0, 127,5, 126,3, 125,0, 119,7, 116,7 (д, J=20 Гц), 62,5 (д, J=5 Гц), 62,3 (д, J=6 Гц), 16,3 (д, J=6 Гц), 16,2 (д, J=6 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 11,0 (с).

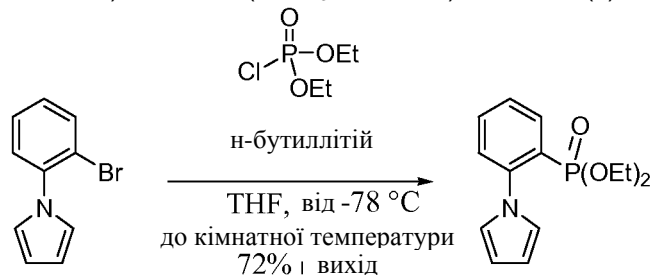


Приклад 4-l

Діетил-1-феніл-1H-піразол-5-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 1-феніл-1H-піразол (5,00 мл, 37,8 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 92:8 дихлорметан:ацетон на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 8 колонкових об'ємах) (8,34 г, 98 % площі за даними ВЕРХ, 79 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,71 (т, J=1,7 Гц, 1H), 7,66-7,60 (м, 2H), 7,49-7,36 (м, 3H), 6,96 (дд, J=2,5, 1,9 Гц, 1H), 4,11-3,92 (м, 4H), 1,17 (тд, J=7,0, 0,5 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 140,1, 139,3 (д, J=17 Гц), 131,6 (д, J=216 Гц), 128,4, 128,3, 125,1, 117,0 (д, J=19 Гц), 62,9 (д, J=6 Гц), 16,3 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 5,0 (с).

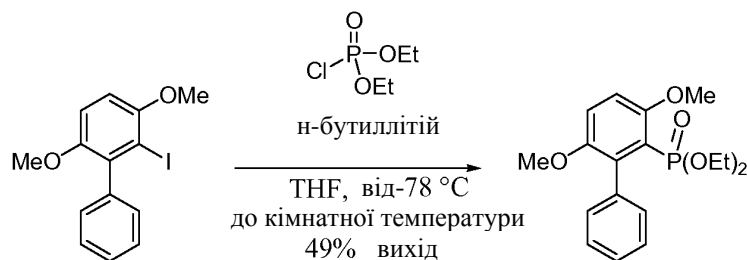


Приклад 4-m

Діетил-2-(1H-пірол-1-іл)фенілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 1-(2-бромфеніл)-1H-пірол (див. Lautens M. et al., Organic Letters 2007; 9:1761-1764) (5,29 г, 23,8 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 92:8 дихлорметан:ацетон на 9,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 5 колонкових об'ємах) (4,81 г, 97 % площі за даними ВЕРХ, 72 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,04 (ддд, J=14,6, 7,7, 1,6 Гц, 1H), 7,59 (тт, J=7,7, 1,4 Гц, 1H), 7,45 (тдд, J=7,6, 3,1, 1,2 Гц, 1H), 7,39-7,29 (м, 1H), 6,97 (т, J=2,2 Гц, 2H), 6,29 (т, J=2,2 Гц, 2H), 4,09-3,89 (м, 4H), 1,23 (т, J=7,1 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 15,1 (с).

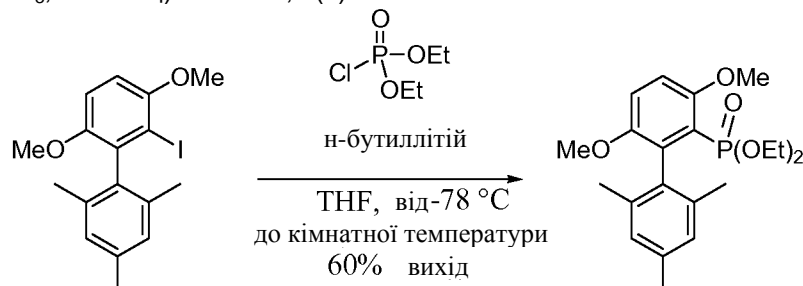


Приклад 4-п

Діетил-3,6-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-йод-3,6-диметоксибіфеніл (5,00 г, 14,7 ммоль, 1 екв.) (див. Buchwald S.L. et al., US Patent № 7858784, December 28, 2010) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка на 120 г силікагелю; градієнт: 1 колонковий об'єм дихлорметану, збільшуючи до 82:18 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 82:18 на 6 колонкових об'ємах) (2,54 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 49 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,44-7,26 (м, 5H), 7,09 (д, J=9,0 Гц, 1H), 6,98 (дд, J=9,0, 7,2 Гц, 1H), 4,02-3,91 (м, 5H), 3,75-3,66 (м, 2H), 3,64 (д, J=2,5 Гц, 3H), 1,09 (т, J=7,0 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 155,7, 151,0 (д, J=19 Гц), 137,4 (д, J=5 Гц), 136,2 (д, J=8 Гц), 129,6, 126,9, 126,5, 118,2 (д, J=188 Гц), 116,1 (д, J=3 Гц), 111,6 (д, J=11 Гц), 61,5 (д, J=6 Гц), 56,9, 16,4 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 12,4 (с).

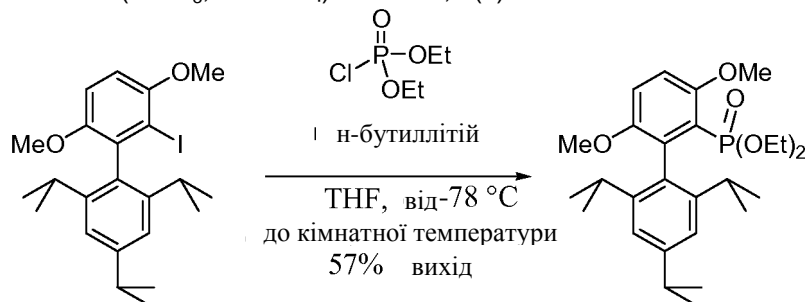


Приклад 4-о

Діетил-3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-йод-3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл (5,01 г, 13,1 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 85:15 дихлорметан:ацетон на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 85:15 на 6 колонкових об'ємах) (3,09 г, 88 % площі за даними ВЕРХ, 60 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,07 (д, J=9,0 Гц, 1H), 6,94 (дд, J=9,0, 7,2 Гц, 1H), 6,85 (с, 2H), 4,01-3,87 (м, 5H), 3,70-3,55 (м, 5H), 2,30 (с, 3H), 1,95 (с, 6H), 1,09 (т, J=7,1 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 155,7, 150,5 (д, J=20 Гц), 135,6, 135,6, 134,6 (д, J=9 Гц), 134,0 (д, J=4 Гц), 127,1, 119,5, 115,5 (д, J=3 Гц), 111,1 (д, J=11 Гц), 61,4 (д, J=1 Гц), 56,7 (д, J=12 Гц), 21,4, 20,6, 16,5 (д, J=6 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 12,6 (с).



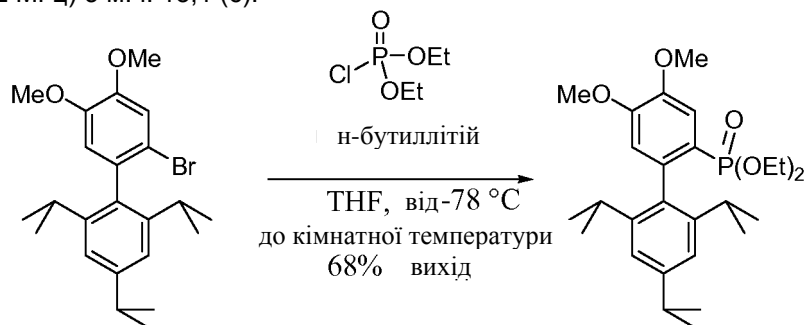
Приклад 4-р

Діетил-2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-йод-2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл (див.

Buchwald S.L. et al., JACS 2008; 130:13552-13554) (6,00 г, 12,9 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 88:12 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 88:12 на 7,5 колонкових об'ємах) (3,51 г, 93 % площі за даними ВЕРХ, 57 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,04-6,89 (м, 4H), 3,99-3,84 (м, 5H), 3,60 (с, 3H), 3,57-3,44 (м, 2H), 2,93 (гепт, J=6,9 Гц, 1H), 2,49 (гепт, J=6,8 Гц, 2H), 1,28 (д, J=6,9 Гц, 1H), 1,17 (д, J=6,8 Гц, 6H), 1,01 (дд, J=9,3, 4,9 Гц, 6H), 0,97 (д, J=6,8 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 155,4, 151,3 (д, J=20 Гц), 146,6, 145,7, 133,7 (д, J=8 Гц), 131,9, 119,8, 119,5 (д, J=190 Гц), 113,7 (д, J=3 Гц), 110,5 (д, J=11 Гц), 61,1 (д, J=7 Гц), 56,5, 55,5, 34,4 31,0, 24,7, 24,3, 23,7, 16,6 (д, J=6 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 13,1 (с).

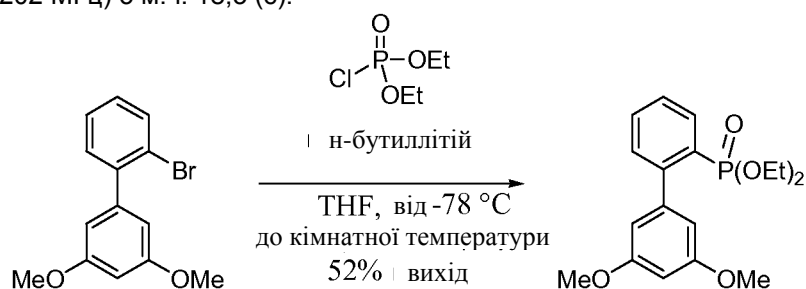


Приклад 4-г

Діетил-2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-бром-2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл (1,47 г, 3,51 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми дихлорметану, збільшуючи до 92:8 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 8 колонкових об'ємах) (1,13 г, 99 % площі за даними ВЕРХ, 68 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,49 (дд, J=14,9, 3,9 Гц, 1H), 7,01 (с, 2H), 6,67 (д, J=5,5 Гц, 1H), 3,98 (с, 3H), 3,91-3,78 (м, 5H), 3,66 (ддкв, J=10,2, 8,7, 7,1 Гц, 2H), 2,92 (гепт, J=7,0 Гц, 1H), 2,50 (гепт, J=6,8 Гц, 2H), 1,28 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,21 (д, J=6,8 Гц, 6H), 1,07 (т, J=7,1 Гц, 6H), 1,00 (д, J=6,8 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 150,4 (д, J=4 Гц), 147,7, 146,8 (д, J=19 Гц), 146,3, 137,3 (д, J=10 Гц), 135,5 (д, J=3 Гц), 120,0, 119,5 (д, J=197 Гц), 116,5, 115,0 (д, J=13 Гц), 114,6 (д, J=19 Гц), 61,6 (д, J=6 Гц), 56,1 (д, J=5 Гц), 34,6, 30,9, 26,1, 24,4, 22,9, 16,5 (д, J=6 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 18,3 (с).



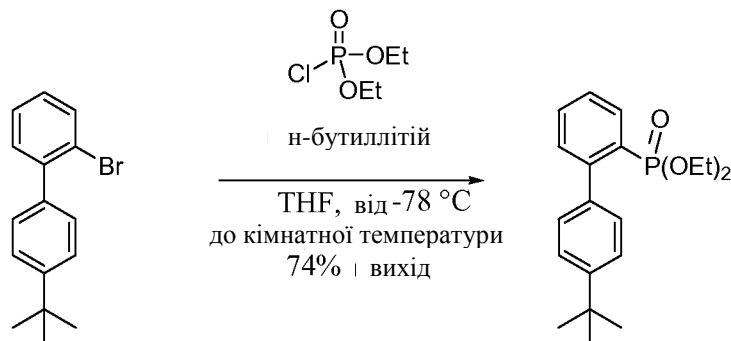
Приклад 4-г

Діетил-3',5'-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-бром-3',5'-диметоксибіфеніл (4,50 г, 15,4 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму дихлорметану, збільшуючи до 88:12 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 88:12 на 4 колонкових об'ємах) (2,81 г, 98 % площі за даними ВЕРХ, 52 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,02 (ддд, J=14,3, 7,7, 1,4 Гц, 1H), 7,54 (тт, J=7,5, 1,5 Гц, 1H), 7,46-7,38 (м, 1H), 7,38-7,32 (м, 1H), 6,63 (д, J=2,3 Гц, 2H), 6,48 (т, J=2,3 Гц, 1H), 4,03-3,84 (м, 4H), 3,82 (с, 7H), 1,17 (т, J=7,1 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 159,5, 145,4 (д, J=10 Гц),

142,9 (д, J=4 Гц), 133,5 (д, J=10 Гц), 131,6 (д, J=3 Гц), 130,7 (д, J=14 Гц), 126,7 (д, J=14 Гц), 126,6 (д, J=186 Гц), 107,5, 99,7, 61,9 (д, J=6 Гц), 55,5, 16,4 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 17,7 (с).



5 Приклад 4-s

Діетил-4'-трет-бутилбіфеніл-2-ілфосфонат

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці синтезу діетилфосфонатів, використовуючи 2-бром-4'-трет-бутилбіфеніл (2,86 г, 9,89 ммоль, 1 екв.) замість арену, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, з подальшим очищенням колонковою хроматографією (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми дихлорметану, збільшуючи до 92:8 дихлорметан:ацетон на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 6 колонкових об'ємах) (2,53 г, 96 % площі за даними ВЕРХ, 74 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,02 (ддд, J=14,3, 7,7, 1,4 Гц, 1H), 7,54 (тт, J=7,6, 1,5 Гц, 1H), 7,45-7,30 (м, 6H), 3,98-3,74 (м, 4H), 1,36 (с, 9H), 1,10 (т, J=7,0 Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 149,9, 145,6 (д, J=10 Гц), 138,2 (д, J=4 Гц), 133,4 (д, J=10 Гц), 131,5 (д, J=3 Гц), 131,1 (д, J=14 Гц), 128,7, 127,7, 126,3 (д, J=15 Гц), 124,1, 61,8 (д, J=6 Гц), 34,8, 31,6, 16,3 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 17,8 (с).

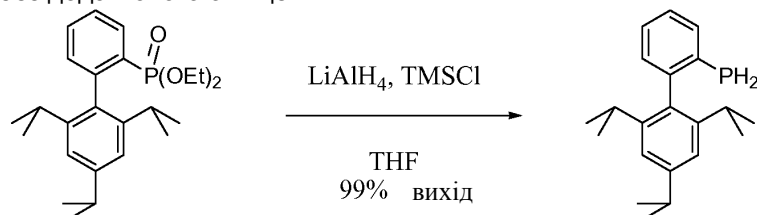
Приклад 5 - Загальна методика відновлення фосфонату

У круглодонну колбу, забезпечену магнітною мішалкою, і при надмірному тиску азоту додавали безводний дегазований тетрагідрофуран (~1,6М відносно LiAlH_4) і алюмогідрид літію (3 екв.) у вигляді розчину в тетрагідрофурани. Після охолодження суміші до 0 °C на льодяній бані, додавали по краплях хлортриметилсилан (3 екв.). Одержаний розчин перемішували при 0 °C. Приготовляли в окремій круглодонній колбі тетрагідрофураний розчин (~0,7М відносно фосфонату) діетилфосфонату (1 екв.), потім охолоджували до 0 °C на льодяній бані при надмірному тиску N_2 . Через 30 хвилин, до розчину діетилфосфонату додавали по краплях розчин алюмогідриду літію/хлортриметилсилану за допомогою канюлі при надмірному тиску азоту. Спостерігали швидке виділення газу. Реакційну суміш енергійно перемішували при 0 °C і повільно нагрівали до кімнатної температури протягом ночі. Через ~16 годин, реакційний розчин охолоджували на льодяній бані до 0 °C, і реакцію гасили, використовуючи або обробку кислотою (спосіб А), або метод Фізера (спосіб В).

Обробку способом А використовували для стабільних на повітрі фосфінів, що не містять основних функціональних груп. Реакцію повільно гасили додаванням етилацетату (7,7 екв.), потім 1М водного розчину хлористоводневої кислоти (15 екв.). Двофазну суміш потім енергійно перемішували при кімнатній температурі доти, поки фази не ставали прозорими (~1 годину), після чого фази розподіляли. Органічний шар збирали, і водний шар промивали етилацетатом (3×). Об'єднані органічні фракції потім промивали один раз насиченим розчином солі, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Виділені первинні фосфіни використовували без додаткового очищення.

Обробку способом В застосовували для чутливих до впливу повітря фосфінів і для стабільних на повітрі фосфінів, що містять основні замісники. Для чутливих до впливу повітря субстратів, використовуваних в методі Фізера воду і 15 % водний розчин гідроксиду натрію (n мл води, n мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 3n мл води, де n = грам використовуваного LiAlH_4) дегазували перед використанням шляхом барботування азоту протягом 30 хвилин. Одержану суспензію енергійно перемішували протягом 15 хвилин. Потім, використовуючи стандартний лабораторний посуд Шленка, суспензію чутливого до впливу повітря фосфіну переносили за допомогою канюлі в атмосфері азоту у фритований фільтр Шленка. Відфільтрований розчин збирали в 3-горлу круглодонну колбу. Реакційну колбу промивали дихлорметаном (2×), через який попередньо барботували азот, і кожного разу промивання пропускали через фільтр Шленка. Осад на фільтрі також промивали дихлорметаном (2×).

Об'єднані органічні фракції концентрували у вакуумі до об'єму ~10 мл, потім розчин переносили за допомогою канюлі в дегазований сцинтиляційний флакон об'ємом 40 мл з кришкою у вигляді самоущільнюваної мембрани. Розчин концентрували у флаконі, з одержанням фосфіну, який використовували без додаткового очищення.



5

Приклад 5-а

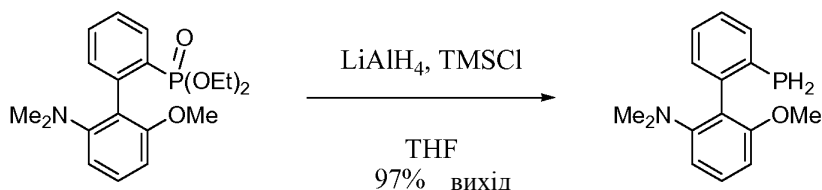
Альтернативне одержання (2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфіну

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-ілфосфонат (8,31 г, 20,0 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки А (15 мл етилацетату, 250 мл 1М водного розчину хлористоводневої кислоти) (6,20 г, 95 % площі за даними ВЕРХ, 99 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,65-7,55 (м, 1H), 7,36-7,29 (м, 1H), 7,29-7,22 (м, 1H), 7,16-7,10 (м, 1H), 7,06 (с, 2H), 3,57 (д, J=203,7 Гц, 2H), 2,95 (гепт, J=6,9 Гц, 1H), 2,42 (гепт, J=6,8 Гц, 2H), 1,32 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,20 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,02 (д, J=6,8 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -130,5 (с).

10

15



Приклад 5-б

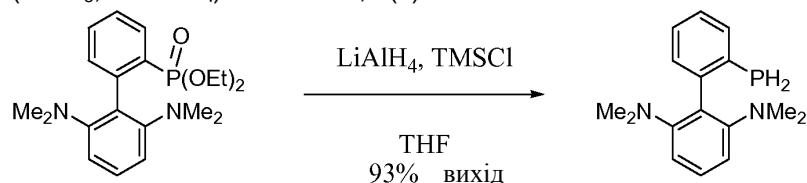
6-Метокси-N, N-диметил-2'-фосфінобіфеніл-2-амін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2'-(диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-ілфосфонат (3,15 г, 8,67 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В (1 мл води, 1 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 3 мл води) (2,17 г, 96 % площі за даними ВЕРХ, 97 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,61 (дд, J=10,6, 3,8 Гц, 1H), 7,37-7,26 (м, 3H), 7,24-7,18 (м, 1H), 6,72 (т, J=8,0 Гц, 1H), 6,65 (д, J=8,2 Гц, 1H), 3,72 (с, 3H), 3,65 (дкв, J=202,4, 12,1 Гц, 2H), 2,48 (с, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -131,9 (с).

20

25



Приклад 5-с

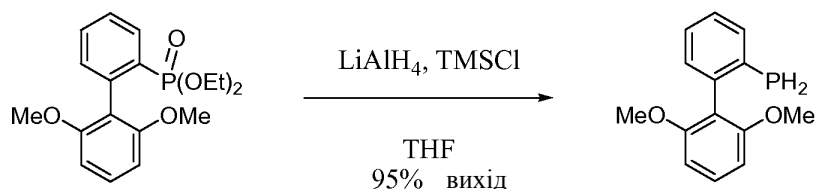
N²,N²,N⁶,N⁶-тетраметил-2'-фосфінобіфеніл-2,6-діамін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',6'-біс(диметиламіно)біфеніл-2-ілфосфонат (5,14 г, 13,7 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В (1,55 мл води, 1,55 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 4,7 мл води) (3,45 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 93 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,58 (дд, J=10,7, 4,2 Гц, 1H), 7,34 (ддд, J=12,3, 7,1, 5,1 Гц, 1H), 7,31-7,26 (м, 1H), 7,26-7,22 (м, 1H), 7,19-7,12 (м, 1H), 6,81 (д, J=8,0 Гц, 2H), 3,60 (д, J=202,4 Гц, 2H), 2,39 (с, 12H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -133,7 (с).

30

35

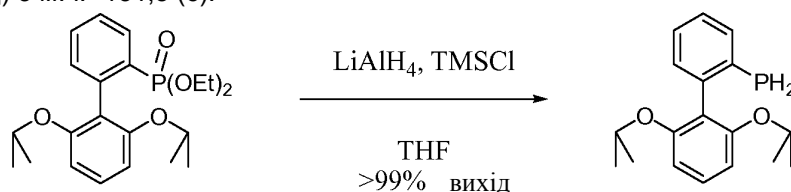


Приклад 5-d

(2',6'-Диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',6'-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат (5,40 г, 15,4 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки А (10 мл етилацетату, 100 мл 1М водного розчину хлористоводневої кислоти), з одержанням продукту у вигляді білої твердої речовини (3,80 г, 86 % площі за даними ВЕРХ, >99 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,68-7,59 (м, 1H), 7,41-7,29 (м, 2H), 7,29-7,22 (м, 1H), 7,22-7,17 (м, 1H), 6,65 (дд, J=9,9, 4,7 Гц, 2H), 3,73 (д, J=4,7 Гц, 6H), 3,65 (д, J=203,0 Гц, 2H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -131,5 (с).

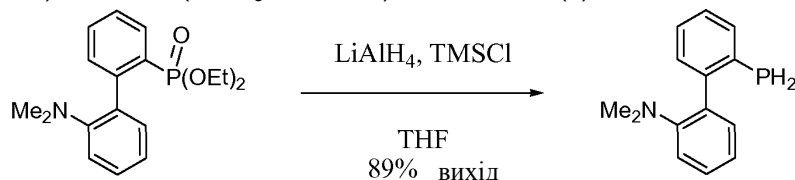


Приклад 5-е

(2',6'-Діізопропоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-ілфосфонат (3,16 г, 15,4 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки А (6 мл етилацетату, 75 мл 1М водного розчину хлористоводневої кислоти) (2,30 г, 94 % площі за даними ВЕРХ, 98 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,63-7,53 (м, 1H), 7,34-7,27 (м, 1H), 7,25-7,13 (м, 3H), 6,63 (дд, J=6,8, 4,0 Гц, 2H), 4,33 (гепт, J=6,1 Гц, 2H), 3,68 (д, J=202,7 Гц, 2H), 1,16 (д, J=6,1 Гц, 6H), 1,13 (д, J=6,0 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -132,2 (с).

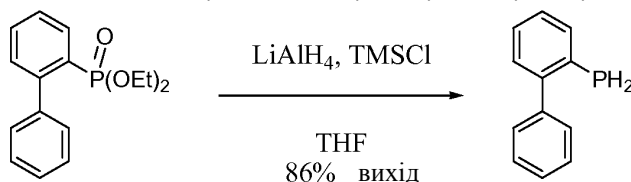


Приклад 5-f

N, N-диметил-2'-фосфінобіфеніл-2-амін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2'-(диметиламіно)біфеніл-2-ілфосфонат (1,96 г, 5,88 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,7 мл води, 0,7 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,0 мл води) (1,20 г, 89 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,73-7,49 (м, 1H), 7,37-7,29 (м, 3H), 7,25-7,19 (м, 1H), 7,19-7,14 (м, 1H), 7,03 (дд, J=10,6, 4,4 Гц, 2H), 4,15-3,22 (м, 2H), 2,52 (с, 6H).



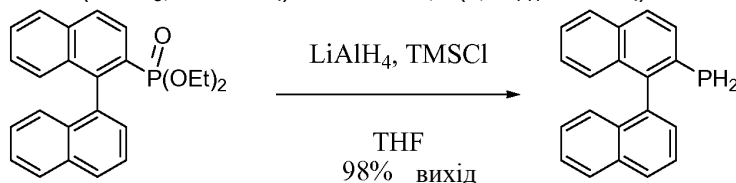
Приклад 5-g

Біфеніл-2-ілфосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетилбіфеніл-2-ілфосфонат (9,00 г, 31,0 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і

використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (3,5 мл води, 3,5 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 11,5 мл води) (4,96 г, 86 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,56-7,39 (м, 1H), 7,38-7,19 (м, 6H), 7,19-7,09 (м, 2H), 3,72 (д, $J=204,4$ Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -123,6 (т, $J_{\text{PH}}=202$ Гц).



5

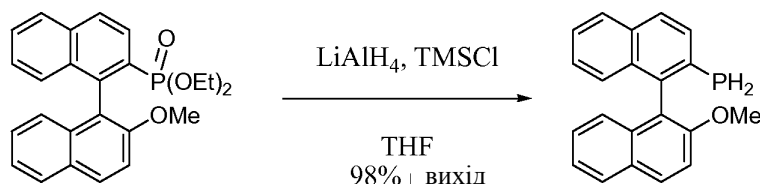
Приклад 5-h

1,1'-Бінафтил-2-ілфосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-1,1'-бінафтил-2-ілфосфонат (3,90 г, 9,99 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (1,1 мл води, 1,1 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 3,4 мл води) (2,80 г, 98 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,93-7,84 (м, 2H), 7,78 (дд, $J=12,0$, 8,3 Гц, 2H), 7,67-7,57 (м, 1H), 7,53 (дт, $J=10,7$, 5,3 Гц, 1H), 7,44-7,28 (м, 3H), 7,23-7,13 (м, 2H), 7,08 (дд, $J=16,5$, 8,5 Гц, 2H), 3,57 (ддд, $J=205,2$, 66,6, 12,0 Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -126,1 (с).

15



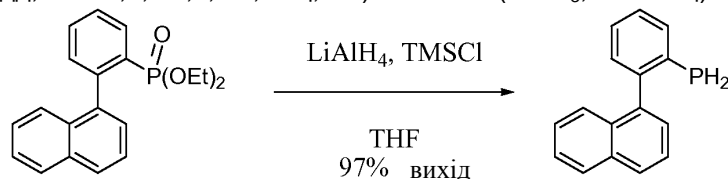
Приклад 5-i

(2'-Метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-ілфосфонат (див. Powell D.R. et al. Journal of Organic Chemistry 1998; 63:2338-2341) (1,23 г, 2,92 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,3 мл води, 0,3 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 1,0 мл води) (908 мг, 98 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,07-7,96 (м, 1H), 7,93-7,80 (м, 3H), 7,80-7,67 (м, 1H), 7,52-7,37 (м, 2H), 7,37-7,26 (м, 1H), 7,26-7,17 (м, 2H), 7,13 (дт, $J=6,9$, 1,9 Гц, 1H), 6,99-6,88 (м, 1H), 3,79 (с, 3H), 3,62 (ддд, $J=204,0$, 46,0, 12,1 Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -129,2 (с).

25



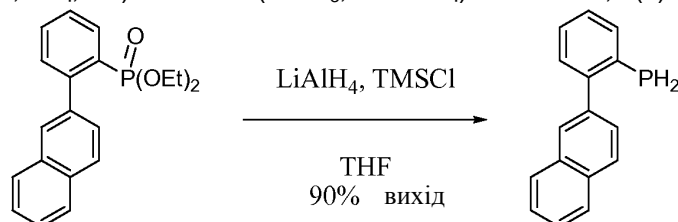
Приклад 5-j

(2-(Нафталін-1-іл)феніл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2-(нафталін-1-іл)фенілфосфонат (2,12 г, 6,23 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,7 мл води, 0,7 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,1 мл води) (1,43 г, 97 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,98-7,85 (м, 2H), 7,72-7,62 (м, 1H), 7,57-7,29 (м, 8H), 3,59 (ддд, $J=102,0$, 34,9, 12,2 Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -130,1 (с).

35

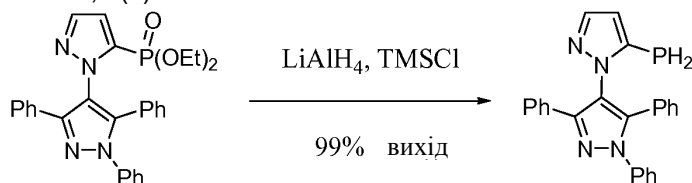


Приклад 5-к

(2-(Нафталін-2-іл)феніл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2-(нафталін-2-іл)фенілфосфонат (3,06 г, 8,99 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (1,0 мл води, 1,0 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 3,1 мл води) (1,92 г, 90 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,93-7,82 (м, 3H), 7,82-7,76 (м, 1H), 7,63 (ддд, $J=13,6, 4,6, 4,0$ Гц, 1H), 7,54-7,45 (м, 3H), 7,40-7,31 (м, 2H), 7,31-7,22 (м, 1H), 3,85 (д, $J=204,6$ Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -126,0 (с).

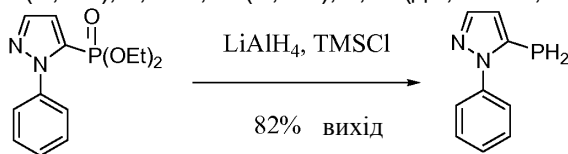


Приклад 5-l

1',3',5'-Трифеніл-5-фосфіно-1'H-1,4'-біпіразол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол-5-ілфосфонат (2,42 г, 4,85 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,6 мл води, 0,6 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 1,6 мл води) (1,81 г, 86 % площі за даними ВЕРХ, 95 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,76 (т, $J=1,6$ Гц, 1H), 7,46-7,32 (м, 6H), 7,32-7,27 (м, 4H), 7,25-7,18 (м, 3H), 7,15-7,09 (м, 2H), 6,60-6,50 (м, 1H), 3,32 (дм, $J=208,4$ Гц, 2H).

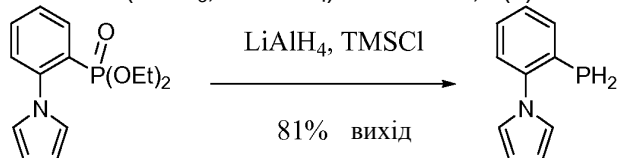


Приклад 5-m

1-Феніл-5-фосфіно-1H-піразол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-1-феніл-1H-піразол-5-ілфосфонат (3,77 г, 13,5 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (1,6 мл води, 1,6 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 4,6 мл води) (1,95 г, 82 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,75-7,65 (м, 1H), 7,52-7,37 (м, 5H), 6,60 (д, $J=1,2$ Гц, 1H), 3,92 (д, $J=207,8$ Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -161,3 (с).

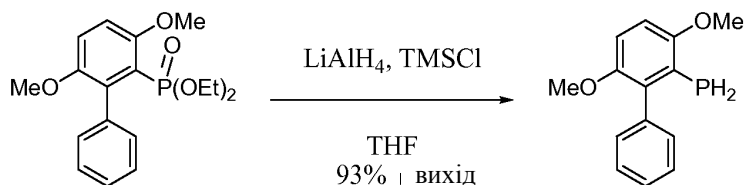


Приклад 5-n

1-(2-Фосфінофеніл)-1H-пірол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2-(1H-пірол-1-іл)фенілфосфонат (4,00 г, 14,3 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (1,6 мл води, 1,6 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 4,9 мл води) (2,03 г, 81 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,63-7,52 (м, 1H), 7,43-7,31 (м, 1H), 7,31-7,21 (м, 2H), 6,84-6,74 (м, 2H), 6,37-6,29 (м, 2H), 3,74 (д, $J=205,6$ Гц, 2H). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -132,3 (с).

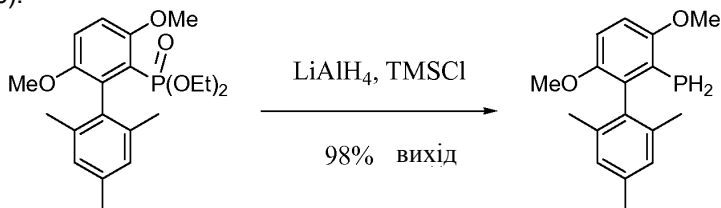


Приклад 5-о

(3,6-Диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-3,6-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат (2,50 г, 7,14 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,8 мл води, 0,8 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,4 мл води) (1,64 г, 93 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,49-7,40 (м, 2Н), 7,40-7,33 (м, 1Н), 7,26-7,20 (м, 1Н), 6,84 (дт, $J=8,9, 5,9$ Гц, 2Н), 3,88 (с, 3Н), 3,67 (с, 3Н), 3,46 (д, $J=215,1$ Гц, 2Н). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -154,6 (с).

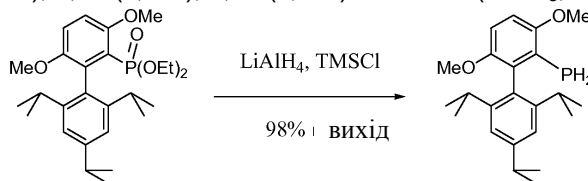


Приклад 5-р

(3,6-Диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-ілфосфонат (3,05 г, 7,77 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,9 мл води, 0,9 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,7 мл води) (2,19 г, 98 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 6,95 (с, 2Н), 6,83 (дт, $J=8,9, 6,0$ Гц, 2Н), 3,87 (с, 3Н), 3,67 (с, 3Н), 3,34 (д, $J=214,2$ Гц, 2Н), 2,34 (с, 3Н), 1,94 (с, 6Н). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -160,4 (с).

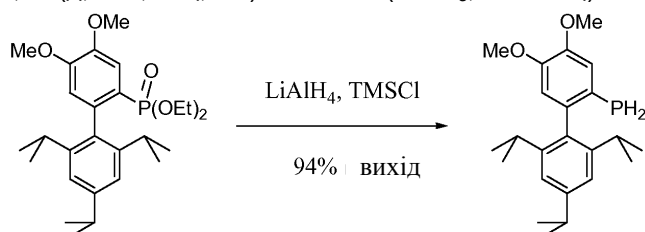


Приклад 5-р

(2',4',6'-Триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат (3,47 г, 7,28 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки А (6 мл етилацетату, 100 мл 1М водного розчину хлористоводневої кислоти) (2,67 г, 98 % вихід).

^1H -ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.ч. 7,05 (д, $J=3,2$ Гц, 2Н), 6,86-6,78 (м, 2Н), 3,88 (с, 3Н), 3,65 (с, 3Н), 3,31 (д, $J=215,0$ Гц, 2Н), 3,01-2,88 (м, 1Н), 2,44 (гепт, $J=6,8$ Гц, 2Н), 1,31 (д, $J=6,9$ Гц, 6Н), 1,15 (д, $J=6,9$ Гц, 6Н), 1,02 (д, $J=6,8$ Гц, 6Н). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -156,3 (с).



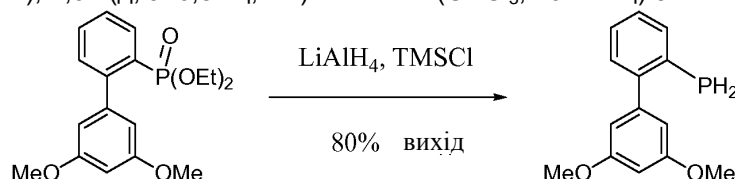
Приклад 5-г

(2',4',6'-Триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат

(1,10 г, 2,31 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки А (1,7 мл етилацетату, 32 мл 1М водного розчину хлористоводневої кислоти) (798 мг, 93 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,11-7,03 (м, 3H), 6,69-6,65 (м, 1H), 3,96 (д, J=57,3 Гц, 1H), 3,94 (с, 3H), 3,81 (с, 3H), 3,31 (с, 1H), 3,02-2,89 (м, 1H), 2,56-2,39 (м, 3H), 1,32 (д, J=6,9 Гц, 2H), 1,19 (д, J=6,9 Гц, 2H), 1,04 (д, J=6,8 Гц, 2H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -128,9 (с).

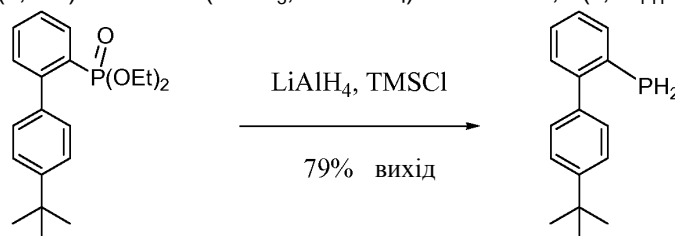


Приклад 5-s

(3',5'-Диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-3',5'-диметоксибіфеніл-2-ілфосфонат (2,75 г, 7,85 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,9 мл води, 0,9 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,7 мл води) (1,54 г, 80 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,55-7,45 (м, 1H), 7,31-7,11 (м, 3H), 6,45-6,38 (м, 3H), 3,79 (д, J=204,4 Гц, 2H), 3,74 (с, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -123,5 (т, ¹J_{PH}=200 МГц).



Приклад 5-t

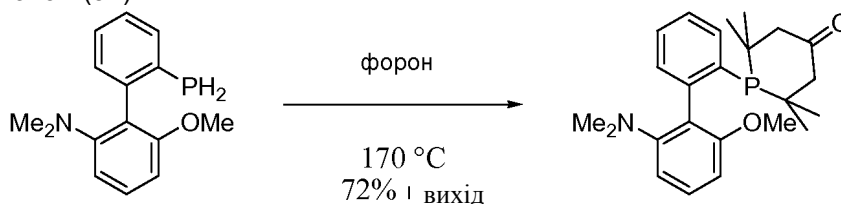
(4'-Трет-бутилбіфеніл-2-іл)фосфін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці відновлення фосфонату, використовуючи діетил-4'-трет-бутилбіфеніл-2-ілфосфонат (2,52 г, 7,27 ммоль, 1 екв.) замість діетилфосфонату, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, і використовуючи спосіб обробки В за відсутності доступу повітря (0,8 мл води, 0,8 мл 15 % водного розчину гідроксиду натрію, 2,5 мл води) (1,40 г, 79 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,56-7,46 (м, 1H), 7,41-7,33 (м, 2H), 7,30-7,09 (м, 5H), 3,78 (д, J=204,7 Гц, 2H), 1,30 (с, 9H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -121,1 (т, ¹J_{PH}=204 МГц).

Приклад 6 - Загальна методика спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону

У вкладиш у вигляді стакану об'ємом 20 мл, забезпеченого магнітною мішалкою, завантажували біарилфосфін (1 екв.) і форон (2,1 екв.). Потім вкладиш у вигляді стакану поміщали всередину реактора фірми Parr об'ємом 30 мл зі сплаву Hastelloy C, який продували азотом і герметизували при надмірному тиску N₂ 30 фунтів на квадратний дюйм. Для фосфінів, чутливих до впливу повітря, реакцію здійснювали в рукавичному боксі, заповненому азотом, і проводили герметизацію в атмосфері N₂. Реакційну суміш перемішували протягом ночі на масляній бані при 170 °С. Після охолодження до кімнатної температури, реактор фірми Parr обережно піддавали вентиляції і потім розгерметизовували. Вкладиш у вигляді стакану виймали з корпусу реактора, і він звичайно містив жовту тверду речовину. До неочищеного матеріалу додавали етанол, і вручну за допомогою шпателя готували суспензію. У випадку необхідності, для полегшення подрібнення твердої речовини використовували помірне нагрівання (50 °С). Продукт відділяли фільтруванням, і вкладиш у вигляді стакану і осад на фільтрі промивали холодним етанолом (3×).

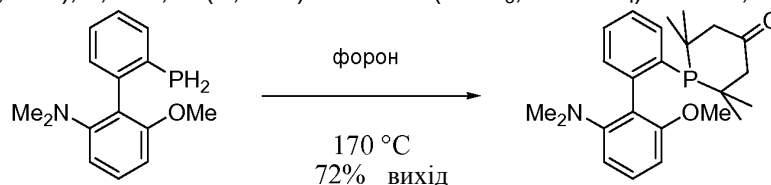


Приклад 6-a

Альтернативне одержання 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону (приклад 1-b)

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфін (4,0 г, 12,8 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 20 годин (4,49 г, 92 % площі за даними ВЕРХ, 78 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,91-7,79 (м, 1H), 7,43-7,33 (м, 2H), 7,29-7,21 (м, 1H), 7,02 (с, 2H), 3,04-2,89 (м, 3H), 2,49 (гепт, J=6,6 Гц, 2H), 2,29 (дд, J=13,6, 4,9 Гц, 2H), 1,32 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,25-1,15 (м, 12H), 1,02-0,95 (м, 12H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 6,1 (с).

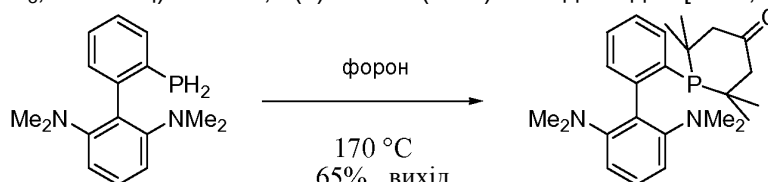


Приклад 6-b

1-(2'-(Диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи 6-метокси-N, N-диметил-2'-фосфінобіфеніл-2-амін (1,82 г, 7,02 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 20 годин (2,01 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 72 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,82 (дд, J=5,3, 3,9 Гц, 1H), 7,47-7,40 (м, 1H), 7,36-7,27 (м, 3H), 6,69 (дд, J=8,2, 0,9 Гц, 1H), 6,63 (дд, J=8,3, 0,8 Гц, 1H), 3,63 (с, 3H), 3,03 (д, J=13,8 Гц, 1H), 2,90-2,78 (м, 1H), 2,46 (с, 6H), 2,42-2,33 (м, 1H), 2,18-2,02 (м, 1H), 1,23 (д, J=19,6 Гц, 3H), 1,15 (д, J=9,2 Гц, 3H), 1,00 (д, J=17,8 Гц, 3H), 0,62 (д, J=10,0 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 212,1, 157,1, 152,3 (д, J=3 Гц), 145,6 (д, J=36 Гц), 135,8 (д, J=28 Гц), 133,3 (д, J=7 Гц), 133,1 (д, J=4 Гц), 128,3, 128,2, 125,8, 124,1 (д, J=7 Гц), 110,5, 104,1, 55,2, 54,7 (д, J=3 Гц), 52,3, 43,6, 35,8 (д, J=21 Гц), 34,9 (д, J=24 Гц), 33,8 (д, J=39 Гц), 31,2 (д, J=34 Гц), 29,6 (д, J=9 Гц), 29,0 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 0,0 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₄H₃₃O₂P]⁺ 398,2.

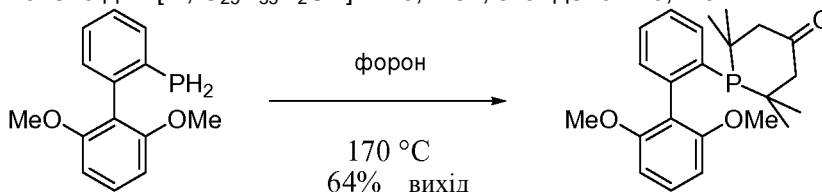


Приклад 6-с

1-(2',6'-Біс(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи N²,N²,N⁶,N⁶-тетраметил-2'-фосфінобіфеніл-2,6-діамін (2,89 г, 10,6 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 20 годин (2,81 г, 87 % площі за даними ВЕРХ, 65 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,79 (д, J=7,7 Гц, 1H), 7,50-7,35 (м, 2H), 7,35-7,26 (м, 2H), 6,93-6,82 (м, 2H), 2,91 (дд, J=13,9, 2,9 Гц, 2H), 2,46 (с, 12H), 2,30 (ддд, J=14,0, 10,2, 4,1 Гц, 2H), 1,15 (с, 3H), 1,10 (с, 3H), 0,95 (с, 3H), 0,93 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 212,0, 153,1, 147,6, 135,5 (д, J=29 Гц), 133,9 (д, J=4 Гц), 133,5 (д, J=7 Гц), 132,7-131,8 (м), 128,3, 127,6, 125,5, 114,4, 53,7, 45,5, 35,1, 34,9, 33,4, 33,0, 29,6, 29,5. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 0,0 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₅H₃₅N₂OP]⁺ 410,2487, знайдено 410,2491.

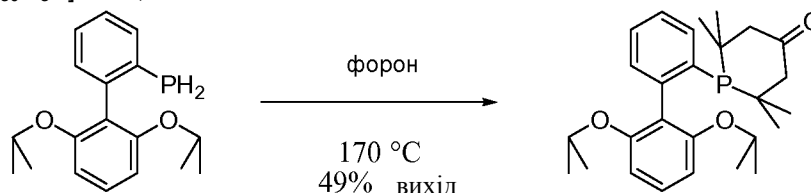


Приклад 6-d

1-(2',6'-Диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін (3,80 г, 15,4 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 19 годин (2,81 г, 84 % площі за даними ВЕРХ, 65 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,83 (д, J=1,1 Гц, 1H), 7,50-7,41 (м, 1H), 7,41-7,29 (м, 2H), 7,22 (ддд, J=7,5, 3,8, 1,3 Гц, 1H), 6,60 (т, J=9,3 Гц, 2H), 3,69 (с, 6H), 2,91 (дд, J=13,1, 3,9 Гц, 2H), 2,29 (дт, J=21,8, 10,9 Гц, 2H), 1,16 (с, 3H), 1,12 (с, 3H), 0,98 (с, 3H), 0,96 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,7, 156,8 (д, J=2 Гц), 144,0 (д, J=38 Гц), 135,8 (д, J=26 Гц), 132,7 (д, J=4 Гц), 131,6 (д, J=7 Гц), 128,8, 128,5, 126,3, 119,8 (д, J=9 Гц), 103,0, 55,3, 53,7, 35,6, 35,6, 35,4, 35,4, 32,6, 32,2, 29,5 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -0,5 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₃H₃₀O₃P]⁺ 385,1.

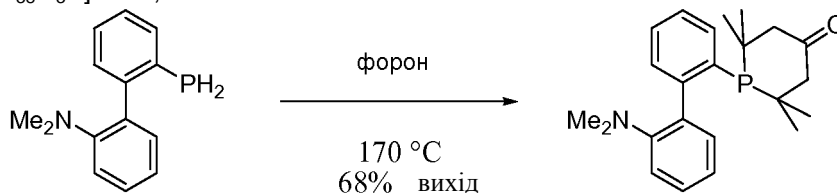


Приклад 6-е

1-(2',6'-Діізопропоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)фосфін (3,93 г, 13,0 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 15 годин (2,81 г, 83 % площі за даними ВЕРХ, 49 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,77 (дд, J=5,4, 3,7 Гц, 1H), 7,38-7,27 (м, 2H), 7,22 (дд, J=13, 4,0 Гц, 1H), 7,10 (ддд, J=1A, 3,8, 1,7 Гц, 1H), 6,56 (д, J=8,3 Гц, 2H), 4,42 (гепт, J=6,1 Гц, 2H), 2,95 (дд, J=13,3, 2,2 Гц, 2H), 2,27 (дд, J=13,3, 4,8 Гц, 2H), 1,18 (дд, J=12,3, 8,6 Гц, 12H), 1,04 (д, J=6,0 Гц, 6H), 0,99 (д, J=9,9 Гц, 6H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -1,3(с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₇H₃₈O₃P]⁺ 441,2.

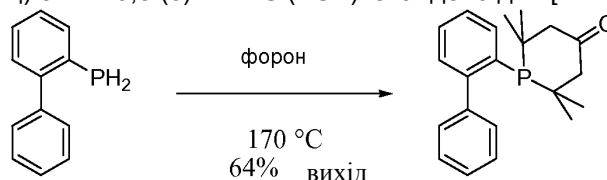


Приклад 6-f

1-(2'-(Диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи N, N-диметил-2'-фосфінобіфеніл-2-амін (1,05 г, 4,58 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18,5 годин (1,15 г, 68 % площі за даними ВЕРХ, 68 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,81 (д, J=7,7 Гц, 1H), 7,46 (т, J=7,4 Гц, 1H), 7,39-7,28 (м, 3H), 7,05-6,96 (м, 3H), 3,06 (д, J=13,7 Гц, 1H), 2,83 (д, J=12,6 Гц, 1H), 2,48 (с, 6H), 2,44-2,32 (м, 1H), 2,05 (ддд, J=12,6, 4,6, 1,4 Гц, 1H), 1,33-1,15 (м, 6H), 1,00 (д, J=17,8 Гц, 3H), 0,56 (д, J=9,9 Гц, 3H). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 9,5 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₃H₃₁NOP]⁺ 368,1.



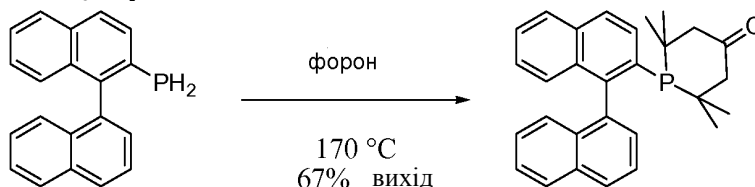
Приклад 6-g

1-(Біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи біфеніл-2-ілфосфін (2,73 г, 14,7 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі

інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 21 години (3,05 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 64 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,96-7,86 (м, 1H), 7,52-7,33 (м, 6H), 7,33-7,24 (м, 2H), 3,07-2,86 (м, 2H), 2,32 (дд, J=13,0, 4,9 Гц, 2H), 1,23 (с, 3H), 1,19 (с, 3H), 1,01 (с, 3H), 0,99 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,0, 151,7 (д, J=35 Гц), 142,8 (д, J=8 Гц), 134,0 (д, J=30 Гц), 133,0 (д, J=4 Гц), 130,9 (д, J=6 Гц), 130,3 (д, J=5 Гц), 128,7, 127,1, 126,5, 126,4, 53,4 (д, J=1 Гц), 36,0 (д, J=21 Гц), 32,2, 31,9, 30,1 (д, J=8 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -3,9 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₁H₂₅OP]⁺ 324,1643, знайдено 324,1638.

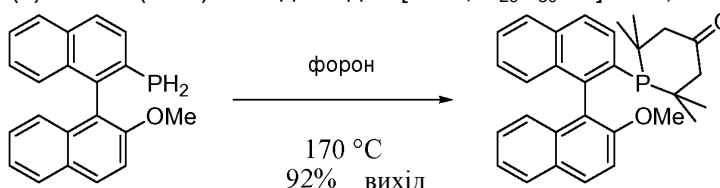


Приклад 6-h

1-(1,1'-Бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи 1,1'-бінафтил-2-ілфосфін (1,73 г, 6,04 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 20 годин (1,71 г, 91 % площі за даними ВЕРХ, 67 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,10-7,86 (м, 5H), 7,66-7,55 (м, 1H), 7,48 (дддд, J=16,4, 8,1, 6,8, 1,2 Гц, 2H), 7,40-7,31 (м, 1H), 7,30-7,20 (м, 2H), 7,14 (т, J=9,3 Гц, 2H), 3,19-2,90 (м, 2H), 2,31 (дддд, J=22,0, 13,0, 4,9, 1,1 Гц, 2H), 1,18-1,08 (м, 3H), 1,07-0,89 (м, 9H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,1, 148,3 (д, J=37 Гц), 138,1 (д, J=10 Гц), 133,6 (д, J=16 Гц), 133,4 (д, J=5 Гц), 133,1, 133,0 (д, J=2 Гц), 133,0, 129,0 (д, J=4 Гц), 128,8 (д, J=3 Гц), 128,0, 127,6-127,4 (м), 127,3 (д, J=11 Гц), 126,7 (д, J=6 Гц), 126,2, 125,4 (д, J=6 Гц), 124,5, 54,1, 53,4, 36,3 (д, J=22 Гц), 35,5 (д, J=22 Гц), 32,7 (д, J=36 Гц), 31,9 (д, J=34 Гц), 30,7 (д, J=7 Гц), 30,0 (д, J=8 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -1,1 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₉H₃₀OP]⁺ 425,2.

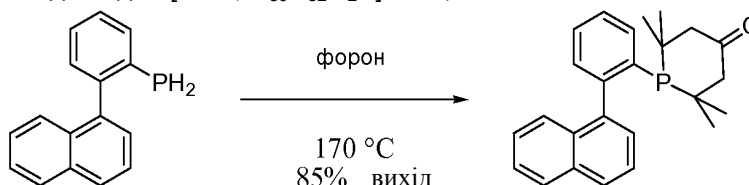


Приклад 6-i

1-(2'-Метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)фосфін (808 мг, 2,55 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 19,5 годин (1,07 г, 92 % площі за даними ВЕРХ, 92 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,11-7,81 (м, 5H), 7,55-7,46 (м, 1H), 7,46-7,38 (м, 1H), 7,35-7,20 (м, 2H), 7,20-7,09 (м, 2H), 6,94-6,84 (м, 1H), 3,76 (д, J=3,7 Гц, 3H), 3,09-2,94 (м, 2H), 2,44-2,23 (м, 2H), 1,19-1,09 (м, 3H), 1,06 (т, J=8,5 Гц, 3H), 0,94-0,85 (м, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,5, 153,6, 145,1 (д, J=38 Гц), 134,1 (д, J=28 Гц), 133,9 (д, J=2 Гц), 133,3, 133,2 (д, J=8 Гц), 129,4, 129,3 (д, J=3 Гц), 128,3, 127,6, 127,4, 127,0 (д, J=3 Гц), 126,9, 126,6, 126,1, 125,9, 125,6, 122,9, 122,3 (д, J=10 Гц), 112,2, 55,6, 54,0, 53,7, 35,7 (д, J=23 Гц), 35,4 (д, J=22 Гц), 32,9 (д, J=37 Гц), 32,5 (д, J=36 Гц), 30,4 (д, J=7 Гц), 29,8 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -1,3 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₃₀H₃₂O₂P]⁺ 455,2.

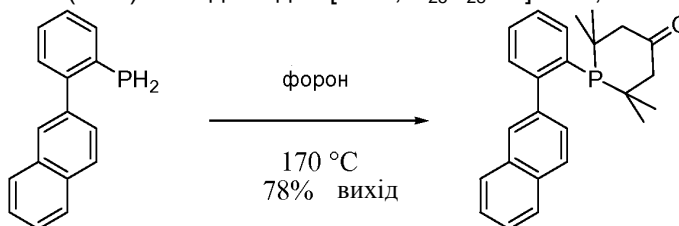


Приклад 6-j

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2-(нафталін-1-іл)феніл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (2-(нафталін-1-іл)феніл)фосфін (1,07 г, 4,52 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18 годин (1,44 г, 87 % площі за даними ВЕРХ, 85 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,04-7,96 (м, 1H), 7,96-7,87 (м, 2H), 7,61-7,47 (м, 4H), 7,44-7,36 (м, 3H), 7,35-7,27 (м, 1H), 2,99 (ддд, J=13,0, 11,3,3,1 Гц, 2H), 2,43-2,20 (м, 2H), 1,18-0,96 (м, 12H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,0, 149,5 (д, J=37 Гц), 140,5 (д, J=9 Гц), 135,9 (д, J=29 Гц), 133,3-132,8 (м), 132,4 (д, J=2 Гц), 131,5 (д, J=6 Гц), 128,8, 127,9, 127,8 (д, J=3 Гц), 127,2, 127,0, 126,6, 125,3, 125,2, 124,4, 54,0 (д, J=1 Гц), 52,9 (д, J=1 Гц), 36,2 (д, J=22 Гц), 35,4 (д, J=22 Гц), 32,5 (д, J=35 Гц), 31,5 (д, J=33 Гц), 30,4 (д, J=7 Гц), 30,0 (д, J=8 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -4,9 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₅H₂₈OP]⁺ 375,2.

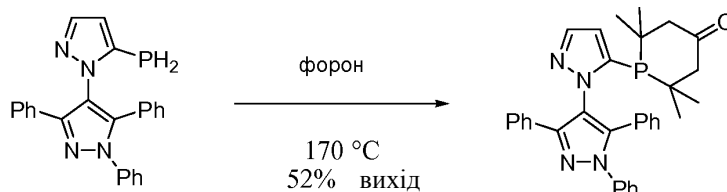


Приклад 6-k

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2-(нафталін-2-іл)феніл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (2-(нафталін-2-іл)феніл)фосфін (1,41 г, 5,98 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18 годин (1,74 г, 99 % площі за даними ВЕРХ, 78 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,99-7,80 (м, 4H), 7,68 (с, 1H), 7,58-7,37 (м, 6H), 3,07-2,84 (м, 2H), 2,39-2,22 (м, 2H), 1,18 (с, 3H), 1,14 (с, 3H), 1,02 (с, 3H), 0,99 (д, J=9,0 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 210,9, 151,6 (д, J=34 Гц), 140,6 (д, J=8 Гц), 134,2 (д, J=30 Гц), 133,0 (д, J=4 Гц), 132,7, 131,9, 131,2 (д, J=6 Гц), 129,3 (д, J=6 Гц), 128,8, 128,6 (д, J=3 Гц), 127,7, 127,5, 126,7, 126,2, 125,8, 125,5, 53,5, 36,2, 36,0, 32,1, 31,8, 30,2, 30,1. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -6,8 (с).

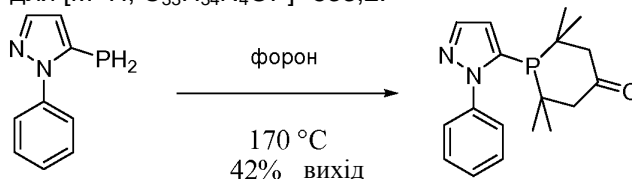


Приклад 6-l

2,2,6,6-Тетраметил-1-(1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол-5-іл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи 1',3',5'-трифеніл-5-фосфіно-1'H-1,4'-біпіразол (2,36 г, 5,98 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 21,5 годин (1,64 г, 80 % площі за даними ВЕРХ, 52 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,20 (д, J=2,0 Гц, 1H), 7,76-7,61 (м, 4H), 7,61-7,28 (м, 13H), 6,80 (т, J=3,3 Гц, 1H), 2,93-2,75 (м, 2H), 2,27-2,12 (м, 2H), 1,12 (дд, J=18,5 Гц, 6H), 0,30 (д, J=12,1 Гц, 3H), 0,01 (д, J=12,0 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 210,3, 149,2, 141,9, 141,7, 141,0 (д, J=2 Гц), 140,3 (д, J=2 Гц), 139,6, 131,3, 129,4, 128,6, 128,5, 128,1, 128,1, 128,1, 128,0, 127,3, 127,2, 125,1, 120,4, 111,9 (д, J=5 Гц), 52,7-52,4 (м), 35,5 (д, J=3 Гц), 35,3 (д, J=4 Гц), 30,0 (д, J=7 Гц), 29,6 (д, J=7 Гц), 29,4 (д, J=9 Гц), 28,3 (д, J=9 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -21,6 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₃₃H₃₄N₄OP]⁺ 533,2.

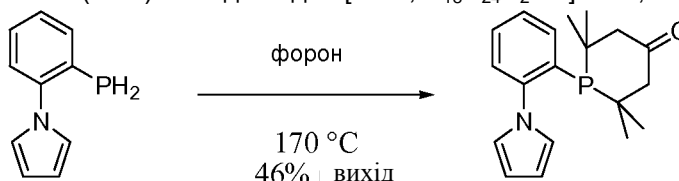


Приклад 6-m

2,2,6,6-Тетраметил-1-(1-феніл-1Н-піразол-5-іл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи 1-феніл-5-фосфіно-1Н-піразол (1,45 г, 8,23 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18 годин (1,08 г, 67 % площі за даними ВЕРХ, 42 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,81 (т, $J=3,3$ Гц, 1Н), 7,49-7,38 (м, 5Н), 6,87-6,71 (м, 1Н), 3,02-2,87 (м, 2Н), 2,25 (дд, $J=12,7, 5,6$ Гц, 2Н), 1,24 (с, 3Н), 1,20 (с, 3Н), 0,96 (с, 3Н), 0,93 (с, 3Н). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 210,0, 139,7 (д, $J=2$ Гц), 138,5 (д, $J=28$ Гц), 128,3, 128,2, 127,7 (д, $J=5$ Гц), 112,0 (д, $J=5$ Гц), 52,7, 52,6, 36,1, 35,9, 30,3, 30,2, 30,2, 29,9. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -22,0 (с). LRMS (ESI^+): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OP}]^+$ 315,1.

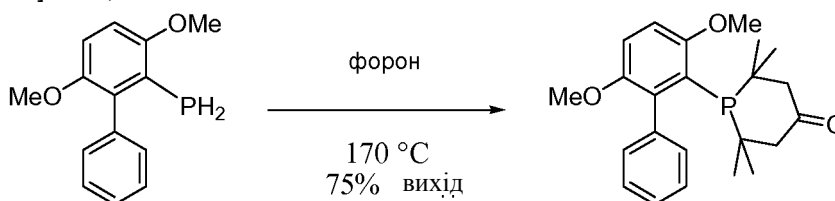


Приклад 6-п

1-(2-(1Н-пірол-1-іл)феніл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи 1-(2-фосфінофеніл)-1Н-пірол (2,00 г, 11,4 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 19 годин (1,65 г, 85 % площі за даними ВЕРХ, 46 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,96-7,83 (м, 1Н), 7,54-7,41 (м, 2Н), 7,41-7,33 (м, 1Н), 6,86-6,73 (м, 2Н), 6,37-6,23 (м, 2Н), 2,91 (дд, $J=13,0, 3,3$ Гц, 2Н), 2,41-2,26 (м, 2Н), 1,25 (с, 3Н), 1,20 (с, 3Н), 0,98 (с, 3Н), 0,96 (с, 3Н). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 210,5, 148,4 (д, $J=28$ Гц), 134,2 (д, $J=34$ Гц), 133,4 (д, $J=4$ Гц), 129,9, 128,4 (д, $J=3$ Гц), 127,4, 123,3 (д, $J=3$ Гц), 108,4, 53,2, 35,7, 35,5, 32,2, 31,8, 30,0, 29,9. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -5,4 (с). LRMS (ESI^+): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NOP}]^+$ 314,1.

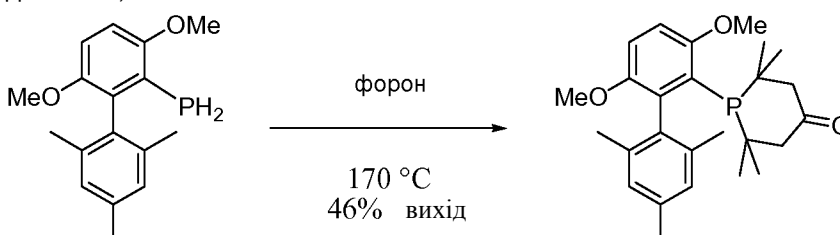


Приклад 6-о

1-(3,6-Диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін (1,58 г, 6,42 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18 годин (1,84 г, 87 % площі за даними ВЕРХ, 75 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,44-7,27 (м, 3Н), 7,11-7,03 (м, 2Н), 7,00 (д, $J=8,9$ Гц, 1Н), 6,87 (дд, $J=10,2, 6,9$ Гц, 1Н), 3,82 (с, 3Н), 3,65 (с, 3Н), 3,13 (д, $J=12,4$ Гц, 2Н), 2,15 (дд, $J=12,6, 5,3$ Гц, 2Н), 1,12 (с, 3Н), 1,07 (с, 3Н), 0,95 (с, 3Н), 0,93 (с, 3Н). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 214,0, 154,2 (д, $J=3$ Гц), 151,4 (д, $J=11$ Гц), 142,9 (д, $J=42$ Гц), 139,2 (д, $J=12$ Гц), 130,5 (д, $J=5$ Гц), 126,9, 126,0, 124,6 (д, $J=44$ Гц), 113,3, 108,5, 56,5, 54,6, 54,6, 54,4, 35,8, 35,5, 34,1, 33,6, 30,4, 30,3. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 0,1 (с). HRMS (TOF- ESI^+): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}]^+$ 384,1854, знайдено 384,1860.

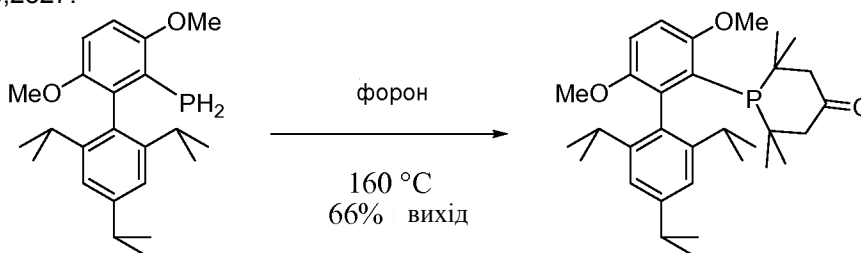


Приклад 6-р

1-(3,6-Диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)фосфін (2,08 г, 7,23 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 19 годин (1,65 г, 88 % площі за даними ВЕРХ, 46 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,03-6,95 (м, 1H), 6,85 (дд, J=12,9, 9,0 Гц, 3H), 3,79 (с, 3H), 3,64 (с, 3H), 2,98 (дд, J=14,3, 4,3 Гц, 2H), 2,33 (с, 3H), 2,31-2,21 (м, 2H), 1,95 (с, 6H), 1,17-1,11 (м, 3H), 1,08 (с, 3H), 0,99 (с, 3H), 0,97 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 213,4, 154,5, 151,4 (д, J=12 Гц), 140,7 (д, J=41 Гц), 135,7, 135,4 (д, J=3 Гц), 134,5 (д, J=10 Гц), 127,2, 124,2 (д, J=43 Гц), 113,1, 108,5, 56,3, 54,3, 54,3, 54,2, 35,0, 34,5, 34,5, 34,2, 29,0 (д, J=3 Гц), 21,6, 21,4, 21,3. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 6,8 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₁₆H₁₅O₃P]⁺ 426,2324, знайдено 426,2327.

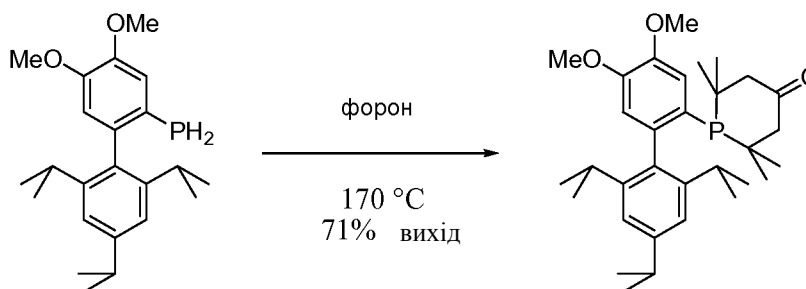


Приклад 6-г

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін (1,80 г, 4,83 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, нагрівали протягом 19 годин, з подальшим очищенням колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 80:20 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 80:20 на 4 колонкових об'ємах) (1,63 г, 93 % площі за даними ВЕРХ, 66 % вихід).

¹H-ЯМР (CDCl₃, 400 МГц) δ м.ч. 7,00 (с, 2H), 6,98-6,86 (м, 2H), 3,85 (с, 3H), 3,62 (с, 3H), 3,08 (дд, J=12,8, 1,7 Гц, 1H), 2,98 (гепт, J=6,7 Гц, 1H), 2,48 (гепт, J=6,7 Гц, 1H), 2,21 (дд, J=12,8, 5,0 Гц, 1H), 1,35 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,25 (д, J=6,8 Гц, 6H), 1,16 (д, J=22,8 Гц, 3H), 1,02-0,94 (м, 12H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 213,8, 154,1 (д, J=2 Гц), 152,2 (д, J=12 Гц), 146,9, 145,6 (д, J=2 Гц), 140,5 (д, J=42 Гц), 132,0 (д, J=10 Гц), 125,4 (д, J=44 Гц), 119,8, 111,4, 107,9, 55,3 (д, J=4 Гц), 54,6, 54,2, 36,4, 36,1, 34,9, 34,4, 34,1, 30,9, 29,4 (д, J=3 Гц), 25,5, 24,3, 23,9. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 6,2 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₂H₄₇O₃P]⁺ 510,3263, знайдено 510,3267.



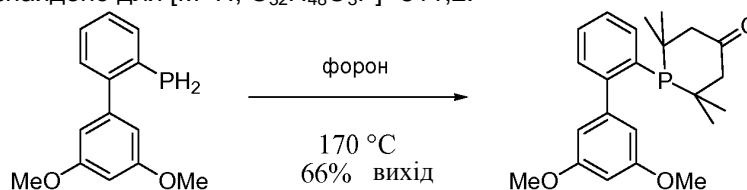
Приклад 6-г

2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до форону, використовуючи (2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін (600 мг, 1,61 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 16 годин. Продукт суспендували в суміші гептану і збирали фільтруванням (581 мг, 97 % чистота методом ¹H-ЯМР, 71 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,29 (д, J=1,0 Гц, 1H), 7,02 (с, 2H), 6,72 (д, J=3,6 Гц, 1H), 3,94 (д, J=5,2 Гц, 3H), 3,84 (д, J=8,4 Гц, 3H), 3,01-2,85 (м, 3H), 2,65-2,51 (м, 2H), 2,34 (дт, J=14,6, 5,2

Гц, 2H), 1,32 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,26-1,21 (м, 9H), 1,18 (с, 3H), 1,05-0,99 (м, 12H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 211,0, 148,6 (д, J=1 Гц), 147,4, 146,4, 145,8, 143,0 (д, J=39 Гц), 135,9 (д, J=6 Гц), 126,0 (д, J=29 Гц), 120,3, 115,9 (д, J=3 Гц), 115,3 (д, J=8 Гц), 56,1, 55,8, 53,9 (д, J=1 Гц), 36,3, 36,0, 34,2, 32,9, 32,5, 30,7, 30,2 (д, J=6 Гц), 26,7, 24,3, 23,3. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -0,9 (с). LRMS (ESI $^+$): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{P}]^+$ 511,2.

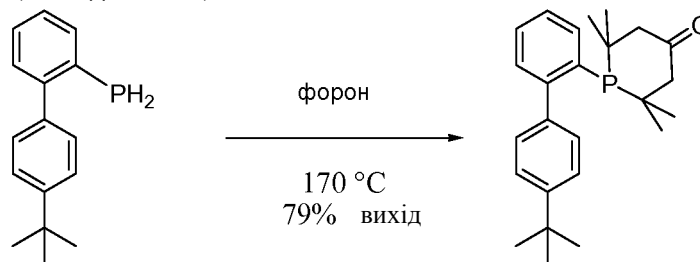


Приклад 6-s

1-(3',5'-Диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до фосфону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфін (1,30 г, 5,28 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і нагрівали протягом 18 годин (1,33 г, 94 % площі за даними ВЕРХ, 66 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,87 (дт, J=6,2, 1,8 Гц, 1H), 7,46-7,36 (м, 2H), 7,36-7,30 (м, 1H), 6,46 (т, J=2,3 Гц, 1H), 6,39 (д, J=2,3 Гц, 2H), 3,81 (с, 6H), 2,94 (дд, J=13,0, 3,3 Гц, 2H), 2,30 (дд, J=13,0, 4,9 Гц, 2H), 1,22 (с, 3H), 1,17 (с, 3H), 0,99 (с, 3H), 0,96 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 211,0, 159,3, 151,6 (д, J=36 Гц), 144,8 (д, J=8 Гц), 134,0 (д, J=30 Гц), 132,9 (д, J=4 Гц), 130,4 (д, J=6 Гц), 128,7, 126,6, 108,8 (д, J=4 Гц), 98,6, 55,4, 53,5, 36,1, 35,9, 32,3, 31,9, 30,2 (д, J=7 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -3,7 (с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}]^+$ 384,1854, знайдено 384,18604.



Приклад 6-t

1-(4'-Трет-бутилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он

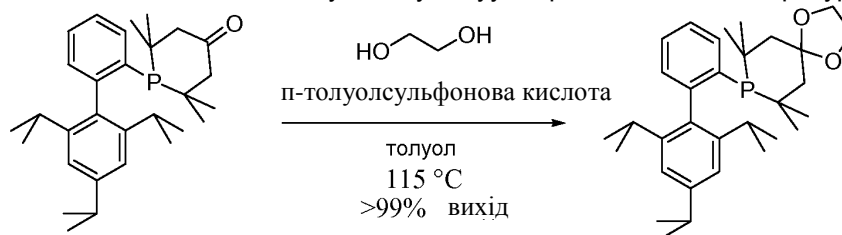
Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці спряженого приєднання по подвійному зв'язку до фосфону, в рукавичному боксі, заповненому азотом, використовуючи (4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)фосфін (1,24 г, 5,10 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфіну, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, нагрівали протягом 17 годин, з подальшим очищенням колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 85:15 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 85:15 на 2 колонкових об'ємах), з одержанням стабільного на повітрі продукту у вигляді білого порошку (1,53 г, 74 % площі за даними ВЕРХ, 79 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,87 (д, J=7,5 Гц, 1H), 7,46-7,36 (м, 4H), 7,36-7,30 (м, 1H), 7,19 (д, J=7,9 Гц, 2H), 2,95 (дд, J=12,9, 2,7 Гц, 2H), 2,28 (дд, J=13,0, 4,8 Гц, 2H), 1,39 (с, 8H), 1,22 (с, 3H), 1,17 (с, 3H), 0,96 (д, J=10,0 Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 211,3, 151,7 (д, J=34 Гц), 148,8, 139,6 (д, J=8 Гц), 134,1 (д, J=30 Гц), 132,9 (д, J=4 Гц), 131,2 (д, J=6 Гц), 130,1 (д, J=5 Гц), 128,7, 126,3, 124,0, 53,4, 36,2, 35,9, 34,7, 32,3, 31,9, 31,7, 30,2 (д, J=8 Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -4,3 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{OP}]^+$ 380,2269, знайдено 380,2282.

Приклад 7. Загальна методика кеталізації фосфоринону

У круглодонну колбу, забезпечену магнітною мішалкою, додавали біарилфосфоринон (1 екв.) і п-толуолсульфонову кислоту (0,1 екв.). Колбу продували азотом протягом 15 хвилин, і потім додавали безводний толуол (0,1М в фосфориноні), через який попередньо барботували азот, потім етиленгліколь (10 екв.). Реакційну колбу забезпечували пасткою Діна-Старка і кип'ятили із зворотним холодильником в атмосфері N_2 . Толуол, що відганяється, і воду збирали в пастці Діна-Старка. Протікання реакції контролювали за допомогою ВЕРХ з оберненою фазою. Після завершення реакції, розчин охолоджували до кімнатної температури, і реакцію

гасили додаванням водного насиченого розчину бікарбонату натрію. Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар потім промивали етилацетатом (3×), і об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим розчином солі, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Одержані неочищені речовини потім кристалізували з насиченого розчину в етанолі. Кристалічні речовини відділяли фільтруванням, промивали дуже холодним етанолом і сушили у вакуумі при кімнатній температурі.

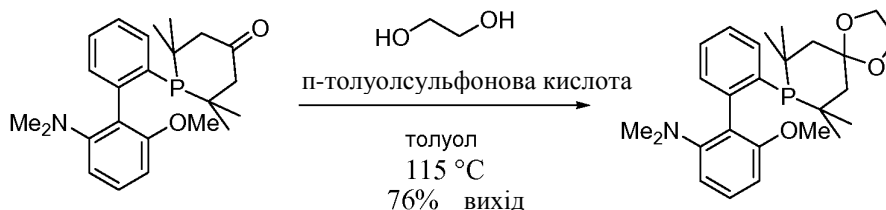


Приклад 7-а

Альтернативне одержання 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану (приклад 1-d)

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он (2,79 г, 6,19 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3 годин, з подальшим очищенням кристалізацією з насиченого розчину в етанолі (3,06 г, 95 % площі за даними ВЕРХ, >99 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,79-7,71 (м, 1H), 7,35-7,27 (м, 2H), 7,19-7,12 (м, 1H), 7,00 (с, 2H), 4,09-3,99 (м, 2H), 3,99-3,90 (м, 2H), 2,94 (гепт, $J=7,0$ Гц, 1H), 2,49 (гепт, $J=6,7$ Гц, 2H), 2,15 (д, $J=14,3$ Гц, 2H), 1,67 (дд, $J=14,3$, 5,7 Гц, 2H), 1,36-1,29 (м, 9H), 1,28-1,19 (м, 9H), 0,95 (д, $J=6,7$ Гц, 6H), 0,87 (д, $J=10,1$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 148,8 (д, $J=36$ Гц), 147,0, 145,5, 136,7 (д, $J=16$ Гц), 136,5 (д, $J=9$ Гц), 133,8 (д, $J=3$ Гц), 132,3 (д, $J=7$ Гц), 127,6, 125,8, 120,2, 110,6, 64,9, 63,1, 44,9 (д, $J=3$ Гц), 34,2, 32,6, 32,3 (д, $J=6$ Гц), 32,1, 31,3 (д, $J=7$ Гц), 30,6, 26,3, 24,3, 23,4. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -9,4 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}]^+$ 495,3.

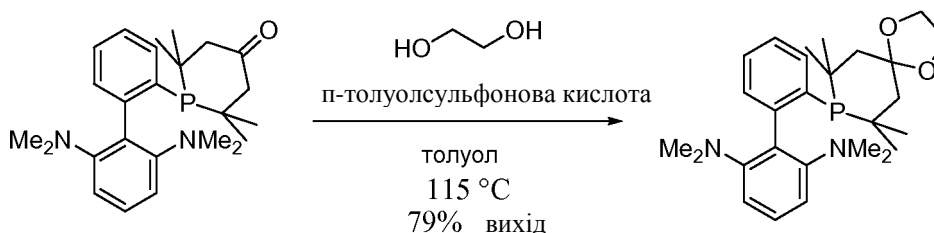


Приклад 7-б

6-Метоксi-N, N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-амін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2'-(диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,48 г, 3,72 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5,5 годин, з подальшим очищенням кристалізацією з насиченого розчину в етанолі (1,24 г, 97 % площі за даними ВЕРХ, 76 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,68-7,58 (м, 1H), 7,34-7,08 (м, 4H), 6,60 (дт, $J=5,4$, 2,2 Гц, 1H), 6,52 (дд, $J=8,3$, 0,8 Гц, 1H), 3,98-3,76 (м, 4H), 3,52 (с, 3H), 2,36 (с, 6H), 2,13 (д, $J=14,4$ Гц, 1H), 1,84 (дд, $J=14,2$, 1,1 Гц, 1H), 1,74-1,60 (м, 1H), 1,49-1,38 (м, 1H), 1,20 (т, $J=12,9$ Гц, 3H), 1,05 (т, $J=14,9$ Гц, 3H), 0,95 (д, $J=7$ Гц, 3H), 0,43 (д, $J=10,0$ Гц, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 157,0, 152,3 (д, $J=3,0$ Гц), 145,2 (д, $J=35,4$ Гц), 136,9 (д, $J=28,6$ Гц), 133,5 (д, $J=4,3$ Гц), 132,9 (д, $J=6,6$ Гц), 127,8 (д, $J=41,7$ Гц), 125,5, 124,6 (д, $J=7,4$ Гц), 111,2, 110,4, 104,0, 64,8, 63,0, 55,2, 45,8 (д, $J=2,8$ Гц), 43,6, 43,5 (д, $J=2,4$ Гц), 33,2 (д, $J=39,4$ Гц), 31,7 (д, $J=37,1$ Гц), 31,2 (д, $J=19,6$ Гц), 31,0 (д, $J=13,9$ Гц), 30,9, 29,8 (д, $J=12$ Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -5,6 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{P}]^+$ 442,2.

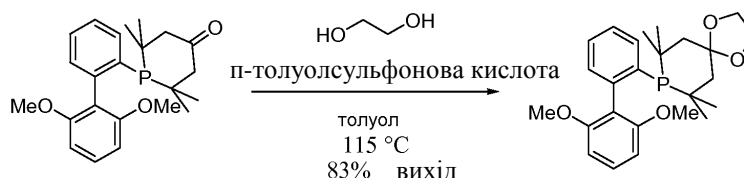


Приклад 7-с

$\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^6, \text{N}^6$ -тетраметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2,6-діамін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2',6'-біс(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (2,72 г, 6,63 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3 годин, з подальшим очищенням кристалізацією з насиченого розчину в етанолі (2,37 г, 89 % площі за даними ВЕРХ, 79 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,72 (д, $J=1,1$ Гц, 1H), 7,40-7,28 (м, 3H), 7,26-7,21 (м, 1H), 6,90 (д, $J=8,0$ Гц, 2H), 4,05-3,98 (м, 2H), 3,96-3,90 (м, 2H), 2,47 (с, 12H), 2,11 (д, $J=14,5$ Гц, 2H), 1,69 (дд, $J=14,2$, 5,6 Гц, 2H), 1,26 (с, 3H), 1,21 (с, 3H), 0,87 (с, 3H), 0,84 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 153,1, 147,1 (д, $J=36$ Гц), 136,7 (д, $J=29$ Гц), 134,0 (д, $J=4$ Гц), 133,3 (д, $J=1$ Гц), 128,1, 126,9, 125,3, 114,4, 110,9, 64,8, 63,0, 45,6, 45,3 (д, $J=3$ Гц), 33,2, 32,8, 31,5, 31,3, 30,6 (д, $J=1$ Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -6,0 (с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}]^+$ 454,2749, знайдено 454,2753.

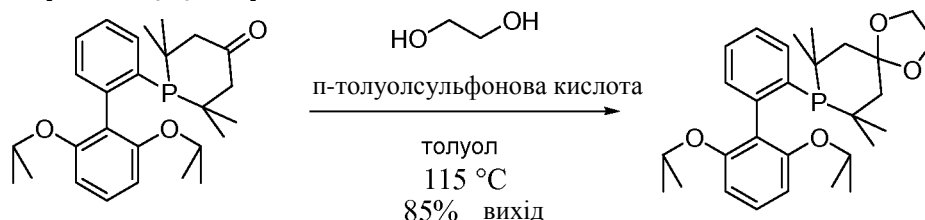


Приклад 7-d

8-(2',6'-Диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (4,22 г, 11,0 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 330 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 78:22 гептан:етилацетат на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 78:22 на 6 колонкових об'ємах) (3,92 г, 92 % площі за даними ВЕРХ, 83 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,88-7,66 (м, 1H), 7,50-7,25 (м, 3H), 7,24-7,12 (м, 1H), 6,61 (дд, $J=15,2$, 8,3 Гц, 2H), 4,07-4,00 (м, 2H), 3,96 (ддд, $J=13,1$, 8,7, 3,7 Гц, 2H), 3,72 (с, 6H), 2,11 (дд, $J=14,2$, 3,1 Гц, 2H), 1,71 (дд, $J=14,3$, 5,5 Гц, 2H), 1,28 (с, 3H), 1,22 (д, $J=10,8$ Гц, 3H), 0,91 (с, 3H), 0,89 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 156,8 (д, $J=1,8$ Гц), 143,6 (д, $J=37,3$ Гц), 137,0, 133,2 (д, $J=4,3$ Гц), 131,1 (д, $J=6,8$ Гц), 128,3, 128,2, 126,0, 120,3, 116,5 (м), 111,0, 102,9, 64,7, 63,2, 55,3, 44,9, 32,6, 32,2, 31,4, 31,2, 30,6, 30,6. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -5,6 (с). LRMS (ESI $^+$): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{P}]^+$ 429,2.



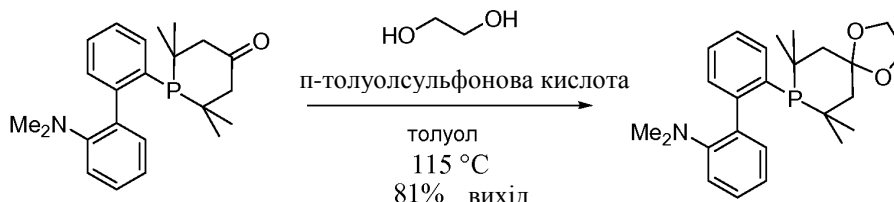
Приклад 7-е

8-(2',6'-Діізопропоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (2,77 г, 6,29 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти

використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3 годин (2,60 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 85 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,78-7,64 (м, 1H), 7,36-7,17 (м, 3H), 7,10-7,01 (м, 1H), 6,63-6,51 (м, 2H), 4,53-4,36 (м, 2H), 4,10-4,01 (м, 2H), 4,01-3,92 (м, 2H), 2,21-2,03 (м, 2H), 1,70 (дд, J=14,3, 5,6 Гц, 2H), 1,32 (с, 3H), 1,28 (д, J=7,8 Гц, 3H), 1,23 (с, 3H), 1,22 (с, 3H), 1,07 (д, J=3,4 Гц, 3H), 1,05 (с, 3H), 0,93 (с, 3H), 0,90 (д, J=5,3 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 155,7, 144,7 (д, J=37 Гц), 137,3 (д, J=26 Гц), 132,7 (д, J=4 Гц), 131,3 (д, J=7 Гц), 127,6 (д, J=24 Гц), 125,3, 123,8, 111,2, 105,8, 70,3, 64,8, 63,0, 44,7 (д, J=3 Гц), 32,6, 32,3, 31,4 (д, J=8 Гц), 31,2 (д, J=19 Гц), 22,5, 22,4. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -6,7 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₉H₄₂O₄P]⁺ 485,2.

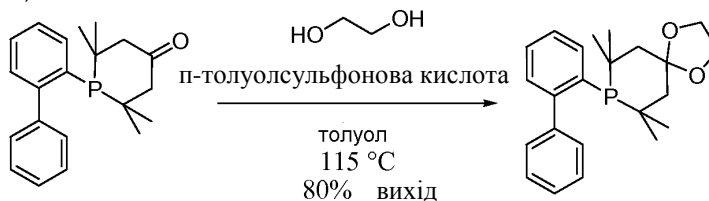


Приклад 7-f

N, N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-амін

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2'-(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,13 г, 3,07 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5 годин (1,02 г, 98 % площі за даними ВЕРХ, 81 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,73 (дд, J=6,8, 1,5 Гц, 1H), 7,41 (ддд, J=8,1, 2,1, 1,0 Гц, 1H), 7,38-7,23 (м, 3H), 7,01 (тд, J=8,2, 2,6 Гц, 3H), 4,14-3,88 (м, 4H), 2,51 (с, 6H), 2,27 (д, J=14,5 Гц, 1H), 1,92 (д, J=14,1 Гц, 1H), 1,81 (ддд, J=14,5, 5,3, 1,5 Гц, 1H), 1,52 (ддд, J=14,2, 5,3, 1,6 Гц, 1H), 1,36 (д, J=19,9 Гц, 3H), 1,17 (д, J=18,9 Гц, 3H), 1,11 (д, J=9,7 Гц, 3H), 0,51 (д, J=9,8 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 151,0 (д, J=3,0 Гц), 150,1 (д, J=36 Гц), 136,6 (д, J=23 Гц), 136,5, 133,3 (д, J=5 Гц), 131,9, 130,7 (д, J=7 Гц), 128,6, 127,6, 125,7, 120,7, 117,2, 111,0, 64,8, 63,0, 45,9 (д, J=3 Гц), 43,3, 43,2 (д, J=3 Гц), 33,3, 32,9, 31,9 (д, J=20 Гц), 31,7, 31,3 (д, J=3 Гц), 31,3, 30,9 (д, J=22 Гц), 30,0 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -3,8 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₅H₃₅O₂P]⁺ 412,2.

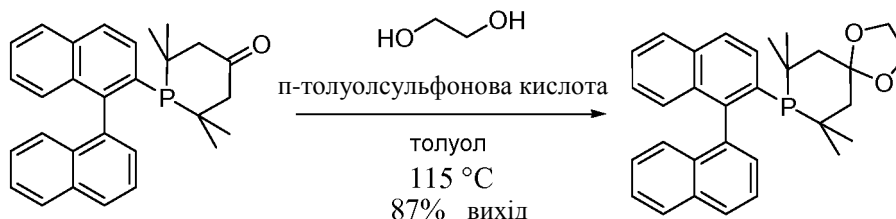


Приклад 7-g

8-(Біфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (2,00 г, 6,17 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 4 годин (1,81 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 80 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,80 (дд, J=5,3, 3,8 Гц, 1H), 7,51-7,21 (м, 8H), 4,14-4,01 (м, 2H), 4,01-3,87 (м, 2H), 2,13 (дт, J=14,2, 4,0 Гц, 2H), 1,70 (дд, J=14,3, 5,6 Гц, 2H), 1,33 (с, 3H), 1,28 (д, J=5,6 Гц, 3H), 0,91 (с, 3H), 0,88 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 151,3 (д, J=34 Гц), 143,2 (д, J=8 Гц), 135,3, 133,6 (д, J=4 Гц), 130,5 (д, J=6 Гц), 130,3 (д, J=4 Гц), 128,1, 127,0, 126,1, 110,9, 64,8, 63,2, 44,5 (д, J=2 Гц), 32,2, 31,9, 31,7, 31,5, 31,3, 31,2. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -8,8 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₃H₃₀O₂P]⁺ 369,1.

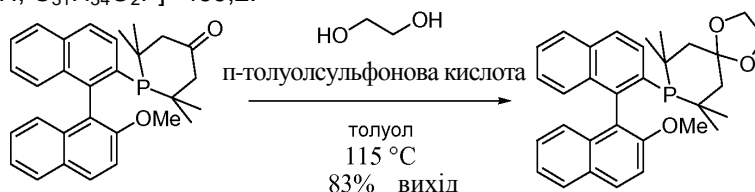


Приклад 7-г

8-(1,1'-Бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,66 г, 3,91 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5 годин (1,60 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 87 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,98-7,88 (м, 3H), 7,85 (дд, $J=8,3, 4,4$ Гц, 2H), 7,55 (дт, $J=11,0, 5,5$ Гц, 1H), 7,42 (дддд, $J=8,1, 6,9, 5,8, 1,2$ Гц, 2H), 7,30 (дд, $J=7,0, 1,1$ Гц, 1H), 7,18 (дддд, $J=22,1, 20,7, 10,3, 4,6$ Гц, 3H), 7,05 (д, $J=8,1$ Гц, 1H), 4,03-3,87 (м, 4H), 2,20 (ддд, $J=25,6, 14,2, 1,8$ Гц, 2H), 1,81-1,58 (м, 2H), 1,28-1,13 (м, 3H), 1,02 (д, $J=19,6$ Гц, 3H), 0,89 (дд, $J=19,9, 10,0$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 147,6 (д, $J=37$ Гц), 138,6 (д, $J=10$ Гц), 134,9 (д, $J=29$ Гц), 133,4 (д, $J=7$ Гц), 133,1 (д, $J=2$ Гц), 132,9, 129,6 (д, $J=4$ Гц), 129,0 (д, $J=4$ Гц), 127,9, 127,4 (д, $J=3$ Гц), 127,3, 127,2, 127,0, 126,6, 126,2, 125,8, 125,3, 125,2, 124,5, 110,9, 64,8, 63,2, 45,1, 44,5, 32,7, 32,3, 32,2, 32,0, 31,9, 31,8, 31,2, 31,1, 31,0. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -8,8 (с). LRMS (ESI^+): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}]^+$ 469,2.

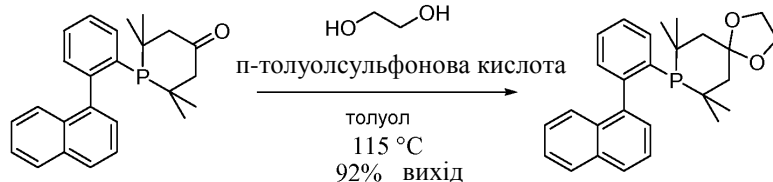


Приклад 7-і

8-(2'-Метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (955 мг, 2,19 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5 годин (910 мг, 95 % площі за даними ВЕРХ, 83 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 8,10-7,99 (м, 1H), 7,99-7,91 (м, 1H), 7,91-7,80 (м, 2H), 7,53-7,40 (м, 2H), 7,33-7,26 (м, 2H), 7,26-7,19 (м, 1H), 7,19-7,07 (м, 2H), 6,95-6,86 (м, 1H), 4,10-3,91 (м, 4H), 3,79 (с, 3H), 2,34-2,16 (м, 2H), 1,82-1,64 (м, 2H), 1,35-1,19 (м, 3H), 1,10-0,94 (м, 6H), 0,81 (дд, $J=12,4, 7,2$ Гц, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 153,6, 144,3 (д, $J=37$ Гц), 135,5 (д, $J=28$ Гц), 133,9, 133,2, 133,1, 130,0 (д, $J=3$ Гц), 129,1, 128,3, 127,4 (д, $J=12$ Гц), 126,9 (д, $J=2$ Гц), 126,4, 126,2, 126,1, 125,8, 125,3, 122,8, 122,7 (д, $J=10$ Гц), 112,2, 111,0, 64,8, 63,2, 55,6, 45,2, 44,9, 33,0, 32,6, 32,2, 31,7, 31,5 (дд, $J=7, 4$ Гц), 31,3, 30,8 (д, $J=7$ Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -6,5 (с). LRMS (ESI^+): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}]^+$ 499,2.

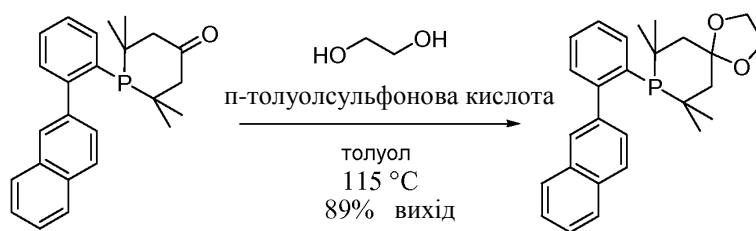


Приклад 7-ї

7,7,9,9-Тетраметил-8-(4-метил-2-(нафталін-1-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-1-іл)феніл)фосфінан-4-он (1,39 г, 3,71 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 4 годин (1,43 г, 88 % площі за даними ВЕРХ, 92 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,98-7,83 (м, 3H), 7,58-7,24 (м, 8H), 4,10-3,91 (м, 4H), 2,31-2,04 (м, 2H), 1,78-1,58 (м, 2H), 1,24 (д, $J=18,8$ Гц, 3H), 1,09 (д, $J=19,2$ Гц, 3H), 0,94 (дд, $J=11,2, 10,4$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 149,1 (д, $J=36$ Гц), 141,0 (д, $J=8$ Гц), 136,9 (д, $J=30$ Гц), 133,5 (д, $J=4$ Гц), 132,9, 132,4, 131,2 (д, $J=6$ Гц), 128,1, 127,8, 127,8, 127,0, 126,9, 126,6, 125,1 (д, $J=11$ Гц), 124,3, 110,8, 64,8, 63,1, 45,0 (д, $J=2$ Гц), 44,1 (д, $J=2$ Гц), 32,4, 32,0, 31,9, 31,8, 31,7, 31,6, 31,5, 31,5, 31,2, 31,1, 31,0. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -9,8 (с).

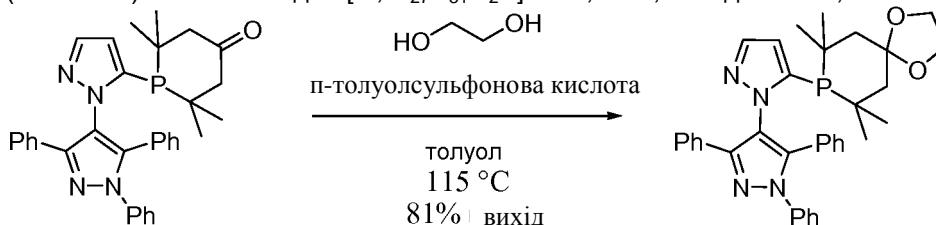


Приклад 7-k

7,7,9,9-Тетраметил-8-(2-(нафталін-2-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-2-іл)феніл)фосфінан-4-он (1,71 г, 4,56 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 15 годин (1,69 г, 99 % площі за даними ВЕРХ, 89 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,93-7,76 (м, 4H), 7,65 (с, 1H), 7,54-7,42 (м, 3H), 7,42-7,29 (м, 3H), 4,06-3,97 (м, 2H), 3,96-3,89 (м, 2H), 2,11 (дд, $J=14,3$, 2,2 Гц, 2H), 1,67 (дд, $J=14,3$, 5,6 Гц, 2H), 1,26 (д, $J=4,8$ Гц, 3H), 1,22 (с, 3H), 0,92 (с, 3H), 0,89 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 151,2 (д, $J=34$ Гц), 141,1 (д, $J=8$ Гц), 135,2 (д, $J=31$ Гц), 133,6 (д, $J=4$ Гц), 132,7, 131,8, 130,8 (д, $J=6$ Гц), 129,5 (д, $J=6$ Гц), 128,5 (д, $J=3$ Гц), 128,2, 127,6, 127,5, 126,3, 126,0, 125,6, 125,3, 110,8, 64,8, 63,2, 44,5 (д, $J=2$ Гц), 32,2, 31,8, 31,8, 31,6, 31,3, 31,3. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -11,6 (с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}]^+$ 418,2062, знайдено 418,2068.

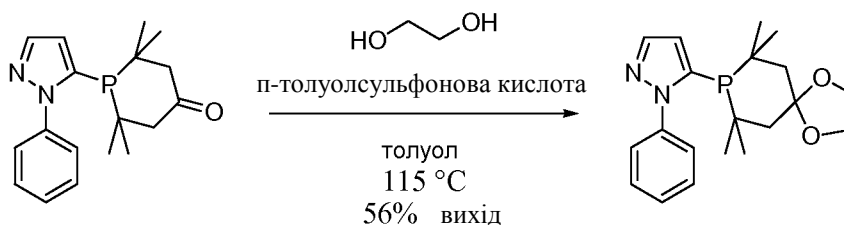


Приклад 7-l

1',3',5'-Трифеніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)-1'H-1,4'-біпіразол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол-5-іл)фосфінан-4-он (1,57 г, 2,95 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 4 годин (1,38 г, 95 % площі за даними ВЕРХ, 81 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,91 (д, $J=2,0$ Гц, 1H), 7,52-7,43 (м, 4H), 7,40-7,28 (м, 3H), 7,28-7,20 (м, 5H), 7,20-7,11 (м, 3H), 6,48 (д, $J=2,0$ Гц, 1H), 3,95-3,78 (м, 4H), 1,72 (т, $J=14,3$ Гц, 2H), 1,50-1,31 (м, 2H), 1,02 (дд, $J=21,1$, 19,0 Гц, 6H), -0,01 (д, $J=12,0$ Гц, 3H), -0,30 (д, $J=11,9$ Гц, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 149,9, 143,2 (д, $J=27$ Гц), 141,6, 140,5, 140,3, 131,9, 129,9, 129,0, 128,9, 128,7, 128,5, 128,4, 128,3, 127,7, 127,6, 125,5, 121,1, 112,6 (д, $J=5$ Гц), 110,5, 64,7, 62,9, 43,6 (д, $J=3,6$ Гц), 30,6, 30,5, 30,1, 30,0, 29,5 (д, $J=3$ Гц), 29,2 (д, $J=3$ Гц), 29,0, 28,9. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -16,0 (с). LRMS (ESI $^+$): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}]^+$ 577,2.

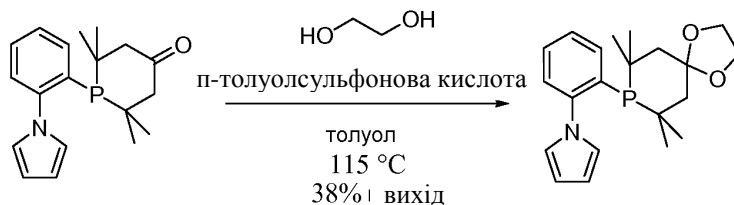


Приклад 7-m

1-Феніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)-1H-піразол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(1-феніл-1H-піразол-5-іл)фосфінан-4-он (1,04 г, 3,30 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 15 годин (659 мг, 94 % площі за даними ВЕРХ, 56 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,75 (т, J=3,2 Гц, 1H), 7,54-7,39 (м, 5H), 6,71 (дд, J=5,7, 1,1 Гц, 1H), 4,09-4,01 (м, 2H), 3,99-3,92 (м, 2H), 2,04 (дд, J=14,6, 5,1 Гц, 2H), 1,75-1,62 (м, 2H), 1,38 (с, 3H), 1,33 (с, 3H), 0,88 (с, 3H), 0,85 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 140,1 (д, J=126 Гц), 139,3 (д, J=2 Гц), 128,1, 127,9, 127,8, 127,7, 112,5 (д, J=5 Гц), 110,3, 64,9, 63,1, 43,7 (д, J=4 Гц), 31,6, 31,4, 31,3, 31,2, 30,1, 29,7. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -26,2 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₀H₂₇N₂O₂P]⁺ 358,1810, знайдено 358,1814.

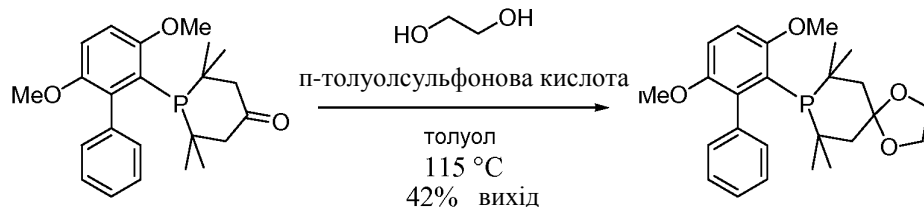


Приклад 7-п

1-(2-(7,7,9,9-Тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)феніл)-1H-пірол

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(2-(1H-пірол-1-іл)феніл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,32 г, 4,21 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 40 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 85:15 гептан:етилацетат на 7 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 85:15 на 3 колонкових об'ємах) (572 мг, 98 % площі за даними ВЕРХ, 38 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,67 (дд, J=5,2, 3,8 Гц, 1H), 7,40-7,25 (м, 2H), 7,21 (дддд, J=7,5, 5,7, 4,0, 2,0 Гц, 1H), 6,70 (дд, J=3,8, 2,0 Гц, 2H), 6,21 (т, J=2,1 Гц, 2H), 3,99-3,90 (м, 2H), 3,90-3,77 (м, 2H), 1,96 (дт, J=9,7, 4,9 Гц, 2H), 1,61 (дд, J=14,4, 5,7 Гц, 2H), 1,25 (с, 3H), 1,20 (с, 3H), 0,78 (с, 3H), 0,75 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 148,1 (д, J=28 Гц), 135,3 (д, J=35 Гц), 133,9 (д, J=4 Гц), 129,2, 128,0 (д, J=3 Гц), 127,0, 123,3 (д, J=3 Гц), 110,7, 108,1, 64,8, 63,2, 44,3 (д, J=2 Гц), 32,2, 31,8, 31,3, 31,1, 31,1, 31,0. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -13,3 (с). LRMS (ESI⁺): знайдено для [M+H, C₂₁H₂₉NO₂P]⁺ 358,1.

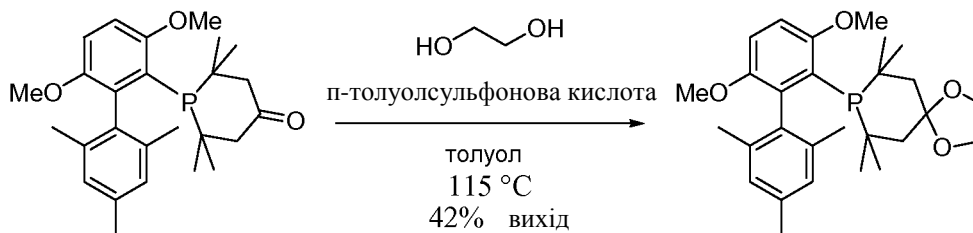


Приклад 7-о

8-(3,6-Диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,80 г, 4,67 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 80:20 гептан:етилацетат на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 80:20 на 6 колонкових об'ємах) (1,27 мг, 88 % площі за даними ВЕРХ, 63 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,37 (ддд, J=7,4, 4,4, 1,3 Гц, 2H), 7,33-7,27 (м, 1H), 7,08-7,02 (м, 2H), 6,97-6,90 (м, 1H), 6,79 (д, J=8,9 Гц, 1H), 3,98 (дд, J=9,8, 3,6 Гц, 2H), 3,88 (дд, J=9,6, 3,5 Гц, 1H), 3,80 (с, 3H), 3,63 (с, 3H), 2,21 (д, J=13,3 Гц, 2H), 1,55 (дд, J=13,3, 6,2 Гц, 1H), 1,22 (с, 3H), 1,16 (с, 3H), 0,82 (д, J=9,3 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 154,5 (д, J=3 Гц), 151,1 (д, J=11 Гц), 142,7 (д, J=41 Гц), 139,6 (д, J=12 Гц), 130,6 (д, J=5 Гц), 126,8, 126,2 (д, J=45 Гц), 125,8, 112,8, 112,1, 107,8, 64,7, 62,9, 56,5, 54,2, 45,6 (д, J=4 Гц), 33,9, 33,4, 31,7, 31,6 (д, J=1 Гц), 31,4. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -5,6 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₅H₃₃O₄P]⁺ 428,2117, знайдено 428,2122.

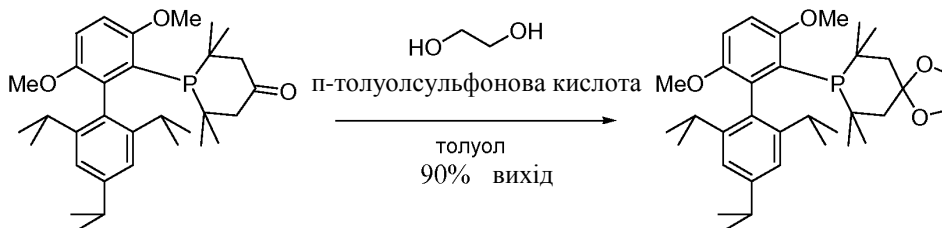


Приклад 7-р

8-(3,6-Диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,39 г, 3,25 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом ~14,5 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 80:20 гептан:етилацетат на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 80:20 на 4 колонкових об'ємах) (644 мг, >99 % площі за даними ВЕРХ, 42 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 6,93 (д, $J=8,9$ Гц, 1H), 6,85 (с, 2H), 6,79 (д, $J=8,9$ Гц, 1H), 4,01-3,95 (м, 2H), 3,93-3,86 (м, 2H), 3,79 (с, 3H), 3,62 (с, 3H), 2,33 (с, 3H), 2,21 (д, $J=13,5$ Гц, 2H), 1,95 (с, 6H), 1,57 (дд, $J=13,3$, 6,4 Гц, 2H), 1,24 (с, 3H), 1,18 (с, 3H), 0,86 (д, $J=8,8$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 154,7, 151,3 (д, $J=11$ Гц), 140,7 (д, $J=41$ Гц), 135,4, 135,4 (д, $J=1$ Гц), 134,8 (д, $J=10$ Гц), 127,1, 126,0 (д, $J=45$ Гц), 112,5, 111,8, 107,7, 77,3, 77,0, 76,7, 64,6, 62,9, 56,3, 54,1, 46,2 (д, $J=4$ Гц), 34,5, 34,1, 32,1, 31,9, 30,8 (д, $J=4$ Гц), 21,6, 21,4 (д, $J=3$ Гц). ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. 0,1 (с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}]^+$ 470,2586, знайдено 470,2590.

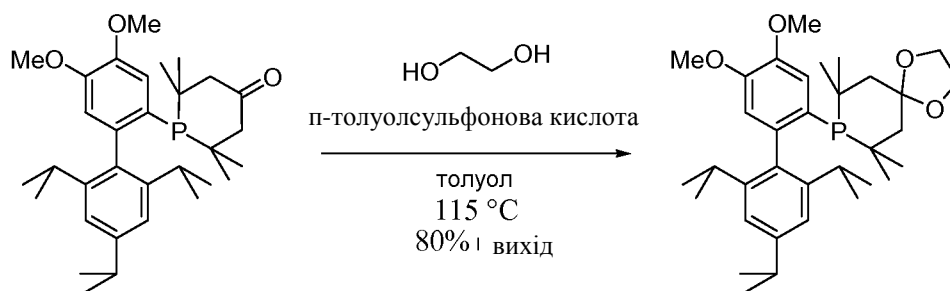


Приклад 7-р

7,7,9,9-Тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он (1,10 г, 2,15 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом ~15,6 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 80:20 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 80:20 на 6 колонкових об'ємах) (1,08 г, 94 % площі за даними ВЕРХ, 90 % вихід).

^1H -ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц), δ м.ч. 6,99 (с, 2H), 6,91-6,77 (м, 2H), 4,02 (дд, $J=9,6$, 3,4 Гц, 2H), 3,92 (дд, $J=9,6$, 3,5 Гц, 2H), 3,83 (с, 3H), 3,59 (с, 3H), 2,98 (гепт, $J=6,8$ Гц, 1H), 2,51 (гепт, $J=6,7$ Гц, 1H), 2,21 (д, $J=13,2$ Гц, 2H), 1,59 (дд, $J=13,2$, 6,4 Гц, 2H), 1,35 (д, $J=6,9$ Гц, 3H), 1,25 (дд, $J=15,1$, 8,3 Гц, 6H), 0,96 (д, $J=6,7$ Гц, 6H), 0,88 (д, $J=8,7$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 154,2, 152,0 (д, $J=12$ Гц), 146,4, 145,5 (д, $J=2$ Гц), 140,3 (д, $J=42$ Гц), 132,3 (д, $J=9$ Гц), 127,0 (д, $J=46$ Гц), 119,8, 111,8, 110,8, 107,2, 64,7, 62,9, 54,6, 54,0, 46,8 (д, $J=4$ Гц), 34,4, 34,0, 33,9, 32,8, 32,5, 30,7, 30,7, 30,7, 25,5, 24,3, 24,2. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -0,7 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}]^+$ 554,3525, знайдено 554,3528.

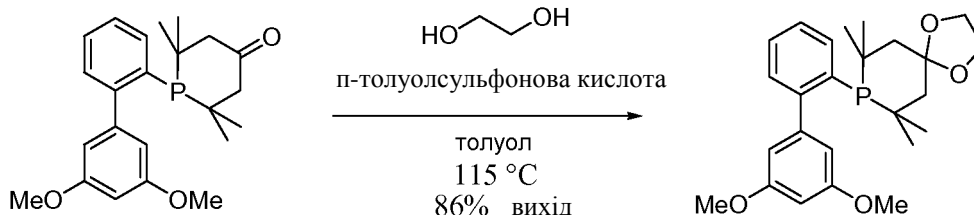


Приклад 7-г

7,7,9,9-Тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он (670 мг, 1,31 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях, кип'ятили із зворотним холодильником протягом ~15,5 годин і очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 78:22 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 78:22 на 2 колонкових об'ємах). Вказану в заголовку сполуку виділяли у вигляді білої твердої речовини (585 мг, 85 % площі за даними ВЕРХ, 80 % вихід).

^1H -ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.ч. 6,99 (с, 2H), 6,91-6,77 (м, 2H), 4,02 (дд, $J=9,6$, 3,4 Гц, 2H), 3,92 (дд, $J=9,6$, 3,5 Гц, 2H), 3,83 (с, 3H), 3,59 (с, 3H), 2,98 (гепт, $J=6,8$ Гц, 1H), 2,51 (гепт, $J=6,7$ Гц, 1H), 2,21 (д, $J=13,2$ Гц, 2H), 1,59 (дд, $J=13,2$, 6,4 Гц, 2H), 1,35 (д, $J=6,9$ Гц, 3H), 1,25 (дд, $J=15,1$, 8,3 Гц, 6H), 0,96 (д, $J=6,7$ Гц, 6H), 0,88 (д, $J=8,7$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 148,0, 147,0, 146,1, 145,8, 142,5 (д, $J=38$ Гц), 136,4 (д, $J=6$ Гц), 127,4 (д, $J=29$ Гц), 120,3, 116,0 (д, $J=3$ Гц), 115,1 (д, $J=8$ Гц), 110,5, 64,9, 63,2, 56,0, 55,7, 45,5 (д, $J=2$ Гц), 34,2, 32,6, 32,4, 32,3 (д, $J=4$ Гц), 32,1, 31,2 (д, $J=7$ Гц), 30,5, 29,3, 26,6, 24,3, 23,5, 23,0, 14,5. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -0,7 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}]^+$ 554,3525, знайдено 554,3533.

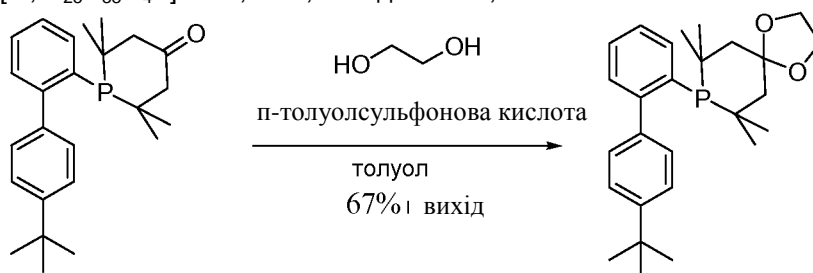


Приклад 7-s

8-(3',5'-Диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,28 г, 3,33 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом ~15,5 годин (1,23 г, >99 % площі за даними ВЕРХ, 86 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,82-7,74 (м, 1H), 7,42-7,23 (м, 3H), 6,47 (т, $J=2,3$ Гц, 1H), 6,41 (д, $J=2,3$ Гц, 2H), 4,08-4,01 (м, 2H), 4,00-3,94 (м, 2H), 3,84 (с, 6H), 2,12 (дд, $J=14,3$, 2,4 Гц, 2H), 1,71 (дд, $J=14,3$, 5,5 Гц, 2H), 1,34 (с, 3H), 1,29 (с, 3H), 0,91 (с, 3H), 0,89 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 159,2, 151,2 (д, $J=35$ Гц), 145,3 (д, $J=9$ Гц), 135,1 (д, $J=31$ Гц), 133,5 (д, $J=4$ Гц), 130,0 (д, $J=6$ Гц), 128,1, 126,2, 110,9, 108,7 (д, $J=4$ Гц), 98,6, 64,8, 63,2, 55,4, 44,5, 32,3, 31,9, 31,6, 31,4, 31,3. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -8,5 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}]^+$ 428,2117, знайдено 428,2121.

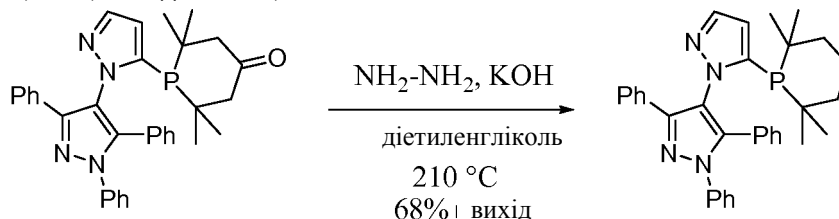


Приклад 7-t

8-(4'-Трет-бутилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан

Вказану в заголовку сполуку одержували, як описано в загальній методиці кеталізації фосфоринону, використовуючи 1-(4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (1,49 г, 3,92 ммоль, 1 екв.) замість біарилфосфоринону, де всі інші реагенти використовували у відповідних кількостях і кип'ятили із зворотним холодильником протягом ~15 годин (1,12 г, 93 % площі за даними ВЕРХ, 67 % вихід).

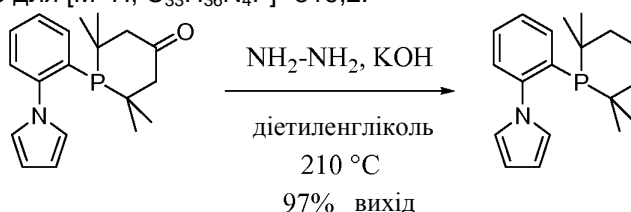
^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,82-7,75 (м, 1H), 7,42-7,33 (м, 3H), 7,33-7,24 (м, 2H), 7,24-7,17 (м, 2H), 4,12-4,01 (м, 2H), 4,01-3,88 (м, 2H), 2,13 (дд, $J=14,3$, 1,9 Гц, 2H), 1,69 (дд, $J=14,3$, 5,5 Гц, 2H), 1,42 (с, 9H), 1,34 (с, 3H), 1,29 (с, 3H), 0,88 (д, $J=10,0$ Гц, 6H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 151,3 (д, $J=34$ Гц), 148,4, 140,1 (д, $J=8$ Гц), 135,1 (д, $J=31$ Гц), 133,6 (д, $J=4$ Гц), 130,9 (д, $J=6$ Гц), 130,1 (д, $J=5$ Гц), 128,1, 125,9, 123,9, 110,9, 64,8, 63,1, 44,5, 34,7, 32,3, 31,9, 31,7, 31,7, 31,5, 31,3, 31,3. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -9,4 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI $^+$): обчислено для $[\text{M}, \text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{P}]^+$ 424,2531, знайдено 424,2539.



Приклад 8-1',3',5'-Трифеніл-5-(2,2,6,6-тетраметилфосфінан-1-іл)-1'-Н-1,4'-біпіразол

У круглодонну колбу завантажували 2,2,6,6-тетраметилфосфінан-1-(1',3',5'-трифеніл-1'-Н-1,4'-біпіразол-5-іл)фосфінан-4-он (1,25 г, 2,35 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин. Потім додавали діетиленгліколь (12,3 мл, 129 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. У суміш додавали гідрат гідрозину (1,07 мл, 11,7 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідрозину) і гідроксид калію (658 мг, 11,7 ммоль, 5 екв.). Суміш поміщали на масляну баню при 125 °C в атмосфері азоту. Температуру бані підвищували до 210 °C протягом 1 години і підтримували цю температуру протягом 7 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту і потім розбавляли гептаном (10 мл) і етилацетатом (10 мл). Фази розподіляли, і збирали водний шар. Водний шар потім промивали етилацетатом (2×20 мл), і об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим водним розчином хлориду натрію (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищений концентрат розчиняли в мінімальній кількості гарячого етанолу, і розчин охолоджували, що приводило до кристалізації продукту у вигляді білої твердої речовини (826 мг, 95 % площі за даними ВЕРХ, 68 % вихід).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 7,91 (д, $J=1,9$ Гц, 1H), 7,52-7,42 (м, 4H), 7,38-7,26 (м, 3H), 7,25-7,19 (м, 5H), 7,19-7,11 (м, 3H), 6,61 (д, $J=1,8$ Гц, 1H), 1,53 (дд, $J=14,1$, 12,0 Гц, 5H), 1,21 (ддд, $J=24,9$, 11,7, 5,7 Гц, 2H), 0,85 (дд, $J=24,4$, 18,8 Гц, 6H), 0,01 (д, $J=11,6$ Гц, 3H), -0,27 (д, $J=11,5$ Гц, 3H). ^{13}C -ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 149,3 (д, $J=2$ Гц), 145,0, 143,2 (д, $J=27$ Гц), 141,0 (д, $J=2$ Гц), 139,8, 139,6 (д, $J=2$ Гц), 131,5, 129,5, 128,5, 128,3, 128,0, 127,9, 127,8, 127,3, 127,2, 125,1, 120,9, 113,0 (д, $J=5$ Гц), 37,1 (дд, $J=8$, 2 Гц), 29,9, 29,8, 29,3 (д, $J=2$ Гц), 29,2 (д, $J=2$ Гц), 29,1 (д, $J=2$ Гц), 28,8 (д, $J=2$ Гц), 28,8 (д, $J=8$ Гц), 20,2. ^{31}P -ЯМР (CDCl_3 , 202 МГц) δ м.ч. -17,0 (с). LRMS (ESI $^+$): знайдено для $[\text{M}+\text{H}, \text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{P}]^+$ 519,2.



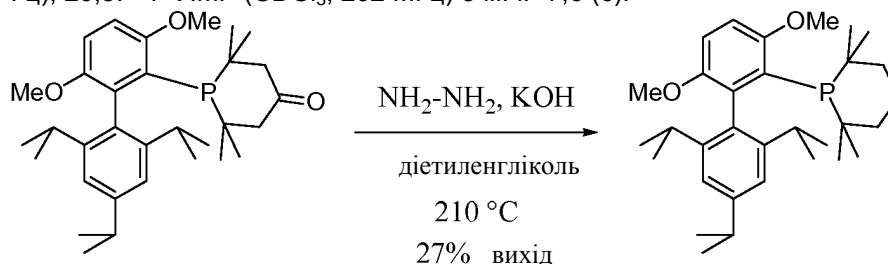
Приклад 9

1-(2-(2,2,6,6-Тетраметилфосфінан-1-іл)феніл)-1Н-пірол

У круглодонну колбу завантажували 1-(2-(1Н-пірол-1-іл)феніл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (878 мг, 2,80 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин. Потім додавали діетиленгліколь (14,7 мл, 154 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. Потім в колбу завантажували гідрат гідрозину (1,24 мл, 14,0 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідрозину) і гідроксид калію (786 мг, 14,0 ммоль, 5 екв.), і суміш поміщали на масляну баню при 60 °C. Температуру бані поступово підвищували до 210 °C протягом 1 години і підтримували цю температуру протягом 7 годин.

Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту і потім розбавляли водою (50 мл) і етилацетатом (20 мл). Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар промивали етилацетатом (4×20 мл), і об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим водним розчином хлориду натрію, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику, з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді блідо-жовтої твердої речовини (811 мг, 91 % площі за даними ВЕРХ, 97 % вихід).

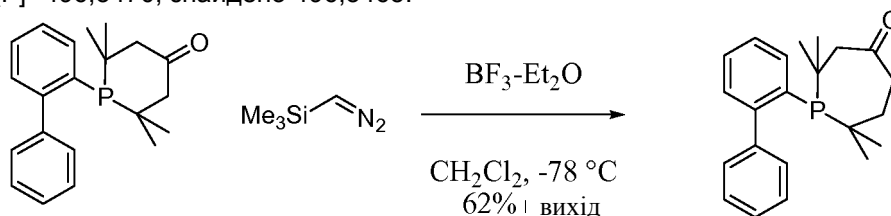
¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,96-7,83 (м, 1H), 7,35-7,22 (м, 2H), 7,22-7,17 (м, 1H), 6,72-6,66 (м, 2H), 6,20 (т, J=2,1 Гц, 2H), 1,87-1,71 (м, 2H), 1,71-1,56 (м, 2H), 1,50-1,33 (м, 2H), 1,11 (с, 3H), 1,06 (с, 3H), 0,76 (д, J=9,7 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 149,4-146,8 (м), 134,7 (д, J=4 Гц), 129,0, 127,8 (д, J=3 Гц), 126,5, 123,3 (д, J=3 Гц), 107,9, 37,6, 31,4, 31,1, 30,2 (д, J=7 Гц), 29,6 (д, J=18 Гц), 20,5. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -7,6 (с).



Приклад 10-2,2,6,6-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибifenіл-2-іл)фосфінан

У круглодонну колбу завантажували 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибifenіл-2-іл)фосфінан-4-он (1,03 г, 2,02 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин. Потім додавали діетиленгліколь (10,6 мл, 111 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. У колбу завантажували гідрат гідазину (0,892 мл, 10,1 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідазину) і гідроксид калію (918 мг, 10,1 ммоль, 5 екв.). Суміш поміщали на масляну баню при 170 °С. Температуру бані поступово підвищували до 210 °С протягом 1 години і підтримували цю температуру протягом 7 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту. Реакційну речовину, яка конденсувалася в перехіднику Кляйзена, змивали в реакційну колбу етилацетатом (5 мл). Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар промивали етилацетатом (2×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим водним розчином хлориду натрію, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Очищення неочищеної речовини колонковою хроматографією на силікагелі на системі Isco CombiFlash (колонка з 40 г силікагелю; градієнт: 2 колонкових об'єми гептану, збільшуючи до 85:15 гептан:етилацетат на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 85:15 на 4 колонкових об'ємах) давало вказану в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (266 мг, >99 % площі за даними ВЕРХ, 27 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 6,95 (с, 2H), 6,85 (д, J=8,8 Гц, 1H), 6,79 (д, J=8,8 Гц, 1H), 3,82 (с, 3H), 3,56 (с, 3H), 2,95 (гепт, J=6,9 Гц, 1H), 2,49 (гепт, J=6,7 Гц, 2H), 2,10-1,89 (м, 2H), 1,71-1,51 (м, 2H), 1,45-1,26 (м, 8H), 1,21 (д, J=6,8 Гц, 6H), 1,14 (с, 3H), 1,08 (с, 3H), 0,93 (д, J=6,7 Гц, 6H), 0,80 (д, J=8,6 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 154,3, 151,9 (д, J=11 Гц), 146,3, 145,5 (д, J=2 Гц), 140,1 (д, J=42 Гц), 132,5 (д, J=9 Гц), 127,7 (д, J=46 Гц), 119,7, 110,6, 107,1, 54,3 (д, J=62 Гц), 40,8 (д, J=4 Гц), 34,0 (д, J=5 Гц), 33,4, 30,7, 30,3 (д, J=24 Гц), 30,1 (д, J=3 Гц), 25,5, 24,2 (д, J=13 Гц), 20,8. ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. -6,0 (ушир.с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₂H₄₉O₂P]⁺ 496,3470, знайдено 496,3465.



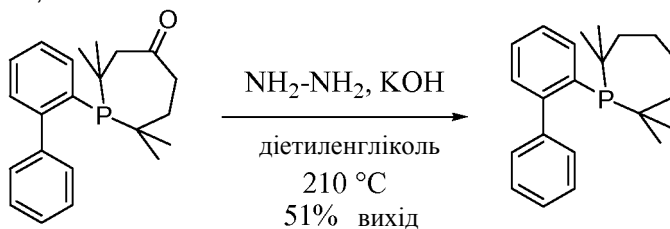
Приклад 11

1-(Бifenіл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан-4-он

У сцинтиляційний флакон об'ємом 40 мл, забезпечений магнітною мішалкою, додавали 1-(бifenіл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-он (900 мг, 2,77 ммоль, 1 екв.). Флакон закривали кришкою з мембраною, і потім продували азотом протягом 10 хвилин. Тверду речовину потім розчиняли в безводному дегазованому дихлорметані (9 мл). У окрему круглодонну колбу об'ємом 250 мл додавали безводний дегазований дихлорметан (31 мл), який охолоджували до -

78 °С. Потім в колбу додавали діетиленфосфат трифториду бору (527 мкл, 4,16 ммоль, 1,5 екв.). Розчин фосфіну переносили за допомогою канюлі в реакційну колбу протягом 3 хвилин при надмірному тиску азоту. Після перемішування розчину протягом 5 хвилин, повільно додавали протягом 3 хвилин (триметилсиліл)діазометан (2,1 мл, 4,16 ммоль, 1,5 екв., 2М в гексані).
 5 Яскраво-жовтий розчин перемішували при -78 °С протягом години, і потім розбавляли 1М водним розчином хлористоводневої кислоти (50 мл). Суспензію нагрівали до кімнатної температури протягом ночі. Розчин переносили в ділильну лійку, і фази розподіляли. Збирали дихлорметановий шар, і водний шар промивали дихлорметаном (3×20 мл). Об'єднані органічні шари потім промивали насиченим водним розчином бікарбонату натрію (50 мл), сушили над
 10 сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Очищення неочищеного продукту у вигляді масла колонковою хроматографією на силікагелі на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 98:2 гептан:метил-трет-бутиловий ефір на 0,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 98:2 на 2 колонкових об'ємах, збільшуючи до 75:25 гептан:метил-трет-бутиловий ефір на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 75:25 на 2 колонкових об'ємах)
 15 давало вказану в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (578 мг, 98 % площі за даними ВЕРХ, 62 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,88 (дт, J=7,8, 1,5 Гц, 1H), 7,47-7,32 (м, 5H), 7,32-7,27 (м, 1H), 7,26-7,20 (м, 2H), 2,91 (дд, J=12,2, 7,6 Гц, 1H), 2,67-2,46 (м, 3H), 2,17-2,04 (м, 1H), 1,91 (дддд, J=21,9, 15,4, 6,4, 4,7 Гц, 1H), 1,20 (д, J=5,0 Гц, 3H), 1,16 (д, J=5,5 Гц, 3H), 1,02 (д, J=13,6 Гц, 3H), 0,98 (д, J=13,6 Гц, 3H), ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,3, 151,5 (д, J=34 Гц), 143,2, 134,6 (д, J=3 Гц), 133,1 (д, J=29 Гц), 130,5 (д, J=6 Гц), 130,0 (д, J=4 Гц), 128,7, 126,9, 126,3, 125,7, 55,7 (д, J=17 Гц), 41,5, 37,0 (д, J=18 Гц), 35,2, 35,0, 33,2, 32,9, 32,6, 32,3, 31,9, 31,6, 27,3, 26,3.
³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 15,1 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₂H₂₇OP]⁺
 25 338,1800, знайдено 338,1805.

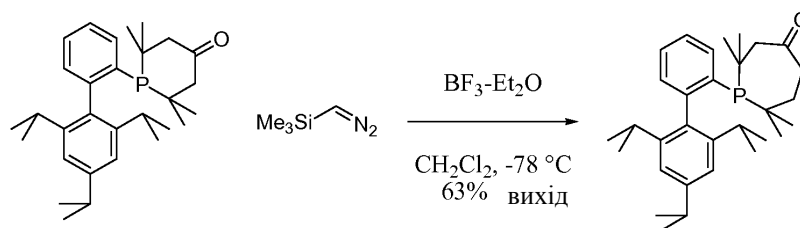


Приклад 12

1-(Біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан

У круглодонну колбу завантажували 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан-4-он (520
 30 мг, 1,54 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин. Потім додавали діетиленгліколь (8,0 мл, 85 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. У суміш додавали гідрат гідразину (0,680 мл, 7,68 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідразину) і гідроксид калію (431 мг, 7,68 ммоль, 5 екв.). Суміш поміщали на масляну баню при 175 °С. Температуру бані поступово
 35 підвищували до 210 °С протягом 30 хвилин, і цю температуру підтримували протягом 7 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту, і реакційну суміш розбавляли водою (10 мл) і гептаном (30 мл). Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар промивали гептаном (2×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим водним розчином хлориду натрію (20 мл), сушили над
 40 сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищений продукт кристалізували з насиченого розчину в етанолі і відділяли фільтруванням, з одержанням жовтуватого-білої твердої речовини (254 мг, 90 % площі за даними ВЕРХ, 51 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,03-7,95 (м, 1H), 7,47-7,27 (м, 8H), 1,88-1,54 (м, 8H), 1,26 (д, J=4,0 Гц, 6H), 0,96 (с, 3H), 0,92 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 150,8 (д, J=34 Гц), 143,5 (д, J=7 Гц), 136,3 (д, J=3 Гц), 134,8 (д, J=32 Гц), 130,3 (д, J=4 Гц), 130,2 (д, J=6 Гц), 127,9, 126,7, 125,9, 125,3, 45,1 (д, J=18 Гц), 35,2, 34,9, 32,3, 32,0, 28,1 (д, J=3 Гц), 25,6 (д, J=3 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 14,4 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₂₂H₂₉P]⁺ 324,2007, знайдено 324,2004.

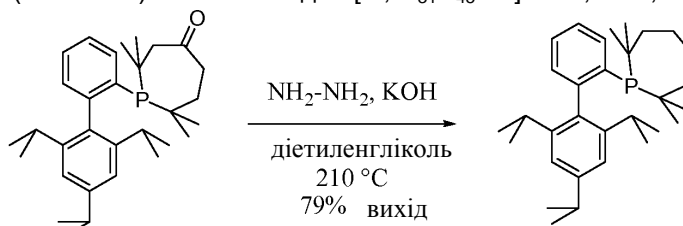


Приклад 13

2,2,7,7-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан-4-он

У сцинтиляційний флакон об'ємом 40 мл, забезпечений магнітною мішалкою, додавали 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-он (1,38 г, 3,06 ммоль, 1 екв.). Флакон закривали кришкою з мембраною, і потім продували азотом протягом 10 хвилин. Тверду речовину потім розчиняли в безводному дегазованому дихлорметані (10 мл). У окрему круглодонну колбу об'ємом 250 мл додавали безводний дегазований дихлорметан (36 мл), який охолоджували до -78 °С. Потім в колбу додавали діетиленфірат трифториду бору (582 мкл, 4,59 ммоль, 1,5 екв.). Розчин фосфіну переносили за допомогою канюлі в реакційну колбу протягом 3 хвилин при надмірному тиску азоту. Після перемішування розчину протягом 5 хвилин, повільно додавали протягом 3 хвилин (триметилсиліл)діазометан (2,3 мл, 4,59 ммоль, 1,5 екв., 2М в гексані). Яскраво-жовтий розчин перемішували при -78 °С протягом години, потім розбавляли 1М водним розчином хлористоводневої кислоти (50 мл). Суспензію нагрівали до кімнатної температури протягом ночі. Розчин поміщали в ділильну ліжку, і фази розподіляли. Органічний шар збирали і промивали насиченим водним розчином бікарбонату натрію (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Очищення неочищеного безбарвного масла колонковою хроматографією на силікагелі на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 98:2 гептан:метил-трет-бутиловий ефір на 0,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 98:2 на 2 колонкових об'ємах, збільшуючи до 80:20 гептан:метил-трет-бутиловий ефір на 8 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 80:20 на 2 колонкових об'ємах) давало вказану в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (900 мг, 90 % площі за даними ВЕРХ, 63 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,00-7,90 (м, 1H), 7,43-7,29 (м, 2H), 7,28-7,21 (м, 1H), 7,00 (с, 2H), 3,10-2,86 (м, 2H), 2,73-2,37 (м, 5H), 2,34-2,18 (м, 1H), 1,95-1,77 (м, 1H), 1,31 (д, J=6,9 Гц, 5H), 1,23 (д, J=6,8 Гц, 3H), 1,20 (д, J=6,8 Гц, 3H), 1,15 (д, J=6,6 Гц, 3H), 1,10 (д, J=6,4 Гц, 3H), 1,08-1,03 (м, 4H), 1,02-0,98 (м, 4H), 0,95 (д, J=6,7 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 211,3, 148,6 (д, J=35 Гц), 147,5, 145,8 (д, J=16 Гц), 136,1 (д, J=6 Гц), 135,5 (д, J=31 Гц), 134,3 (д, J=2 Гц), 132,6 (д, J=7 Гц), 127,8, 125,5, 120,1 (д, J=5 Гц), 56,5 (д, J=10 Гц), 41,5, 36,3 (д, J=10 Гц), 35,0 (д, J=24 Гц), 34,3, 33,3 (д, J=27 Гц), 32,2 (д, J=31 Гц), 31,9 (дд, J=6, 2 Гц), 30,7, 29,5 (д, J=5 Гц), 29,3 (д, J=3 Гц), 26,7 (д, J=33 Гц), 24,3 (д, J=8 Гц), 22,9 (д, J=9 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 18,3 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₁H₄₅OP]⁺ 464,3208, знайдено 464,3216.



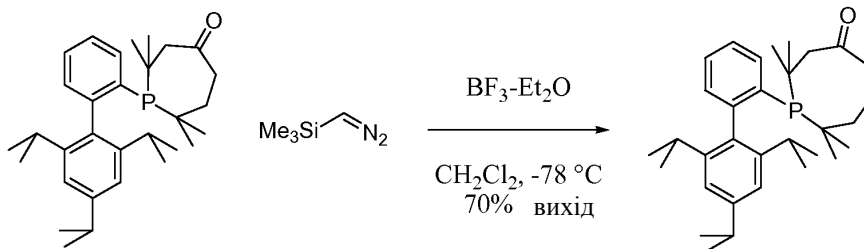
Приклад 14

2,2,7,7-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан

У круглодонну колбу завантажували 2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан-4-он (1,06 г, 2,29 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин. Додавали діетиленгліколь (12,0 мл, 126 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. У суміш додавали гідрат гідразину (1,01 мл, 11,4 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідразину) і гідроксид калію (641 мг, 11,4 ммоль, 5 екв.). Суміш поміщали на масляну баню при 175 °С в атмосфері азоту. Температуру бані поступово підвищували до 210 °С протягом 40 хвилин, і цю температуру підтримували протягом 7 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту, і потім реакційну суміш розбавляли гептаном (20 мл) і етилацетатом (20 мл). Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар промивали етилацетатом (3×20 мл). Об'єднані органічні фракції промивали один раз насиченим водним розчином хлориду натрію

(50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Неочищений продукт очищали колонковою хроматографією на силікагелі (колонка з 80 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 92:8 гептан:етилацетат на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 92:8 на 2 колонкових об'ємах), з одержанням

вказаної в заголовку сполуки у вигляді білої твердої речовини (810 мг, >99 % площі за даними ВЕРХ, 79 % вихід).
¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 8,00-7,83 (м, 1H), 7,33-7,26 (м, 2H), 7,22-7,13 (м, 1H), 6,97 (с, 2H), 2,91 (гепт, J=6,9 Гц, 1H), 2,48 (гепт, J=6,7 Гц, 2H), 1,77-1,60 (м, 6H), 1,60-1,47 (м, 2H), 1,29 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,21 (дд, J=8,2, 4,4 Гц, 12H), 0,96 (д, J=6,7 Гц, 6H), 0,82 (с, 3H), 0,78 (с, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 148,0, 147,7, 147,2, 145,8, 137,0 (д, J=34 Гц), 136,7, 136,2 (д, J=2 Гц), 131,7 (д, J=7 Гц), 126,9, 125,1, 119,9, 46,3 (д, J=17 Гц), 35,1, 34,8, 34,3, 32,1, 31,9, 31,1 (д, J=3 Гц), 28,8 (д, J=3 Гц), 26,7, 26,2 (д, J=3 Гц), 24,4, 22,9 (д, J=2 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 20,1 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₁H₄₇P]⁺ 450,3415, знайдено 450,3429.

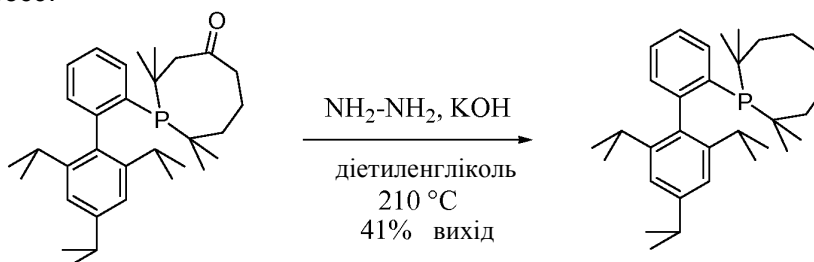


Приклад 15

2,2,8,8-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан-4-он

У круглодонну колбу об'ємом 250 мл, забезпечену магнітною мішалкою, додавали 2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан-4-он (1,24 г, 2,67 ммоль, 1 екв.). Колбу закривали за допомогою мембрани, і продували азотом протягом 10 хвилин. Тверду речовину розчиняли в безводному дегазованому дихлорметані (38 мл), і розчин охолоджували до -78 °С. В колбу додавали протягом 3 хвилин діетиленфосфат трифториду бору (507 мкл, 4,00 ммоль, 1,5 екв.). Після перемішування розчину протягом 5 хвилин, повільно додавали протягом 3 хвилин (триметилсиліл)діазометан (2,0 мл, 4,00 ммоль, 1,5 екв., 2М в гексані). Яскраво-жовтий розчин перемішували при -78 °С протягом години, потім розбавляли 1М водним розчином хлористоводневої кислоти (50 мл). Суспензію нагрівали до кімнатної температури протягом ночі. Розчин переносили в ділільну лійку, і фази розподіляли. Органічний шар збирали, і водний шар промивали дихлорметаном (2×20 мл). Об'єднані органічні фракції потім промивали насиченим водним розчином бікарбонату натрію (30 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Очищення колонковою хроматографією на силікагелі на системі Isco CombiFlash (колонка з 120 г силікагелю; градієнт: 1,5 колонкового об'єму гептану, збільшуючи до 90:10 гептан:етилацетат на 8,5 колонкових об'ємах, з підтриманням на рівні 90:10 на 4 колонкових об'ємах) давало вказану в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (905 мг, >99 % площі за даними ВЕРХ, 71 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,87-7,80 (м, 1H), 7,37-7,27 (м, 2H), 7,22 (ддд, J=4,2, 3,3, 1,9 Гц, 1H), 6,97 (дд, J=7,3, 1,8 Гц, 2H), 3,09-2,97 (м, 1H), 2,92 (дкв, J=13,7, 6,9 Гц, 1H), 2,75-2,54 (м, 2H), 2,46-2,30 (м, 2H), 2,24 (дкв, J=15,0, 5,7 Гц, 1H), 1,98-1,77 (м, 2H), 1,65 (тдд, J=13,5, 9,4, 3,9 Гц, 1H), 1,55-1,41 (м, 4H), 1,30 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,27 (т, J=4,5 Гц, 6H), 1,17 (д, J=6,8 Гц, 3H), 1,01 (д, J=6,6 Гц, 3H), 0,95 (д, J=6,7 Гц, 3H), 0,90 (д, J=12,2 Гц, 3H), 0,74 (д, J=16,4 Гц, 3H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 213,9, 148,5, 148,1, 147,4, 145,9, 145,6, 136,9 (д, J=2 Гц), 136,1 (д, J=5 Гц), 134,9, 134,6, 132,2 (д, J=7 Гц), 127,6, 124,9, 120,0 (д, J=14 Гц), 59,7 (д, J=27 Гц), 42,9 (д, J=12 Гц), 42,6, 36,9 (д, J=31 Гц), 36,0 (д, J=28 Гц), 34,3, 31,8 (д, J=14 Гц), 31,2 (д, J=4 Гц), 31,0, 30,3 (д, J=26 Гц), 29,0 (д, J=4 Гц), 27,1, 26,4-26,0 (м), 24,4 (д, J=7 Гц), 23,2-22,8 (м), 21,3 (д, J=7 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 10,5 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₂H₄₇OP]⁺ 478,3365, знайдено 478,3369.



Приклад 16

2,2,8,8-Тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан

У круглодонну колбу завантажували 2,2,8,8-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан-4-он (1,25 г, 2,61 ммоль, 1,0 екв.) і продували азотом протягом 15 хвилин.

5 Додавали діетиленгліколь (13,7 мл, 144 ммоль, 55 екв.), через який попередньо барботували азот, і колбу забезпечували перехідником Кляйзена і пасткою Діна-Старка. У суміш додавали гідрат гідразину (1,16 мл, 13,1 ммоль, 5 екв., 55 % мас. гідразину) і гідроксид калію (733 мг, 13,1 ммоль, 5 екв.). Суміш поміщали на масляну баню при 160 °С в атмосфері азоту. Температуру бані поступово підвищували до 210 °С протягом 30 хвилин, і цю температуру підтримували протягом 7 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури при надмірному тиску азоту протягом ночі. Перехідник Кляйзена промивали етилацетатом (30 мл). Фази розподіляли, і органічний шар збирали. Водний шар промивали етилацетатом (3×20 мл), і об'єднані органічні фракції промивали один раз водою (50 мл) і насиченим водним розчином хлориду натрію (50 мл), сушили над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували на роторному випарнику. Очищений продукт розтирали в гарячому метанолі і збирали фільтруванням, з одержанням вказаної в заголовку сполуки у вигляді білої твердої речовини (499 мг, 92 % площі за даними ВЕРХ, 41 % вихід).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,96-7,87 (м, 1H), 7,33-7,26 (м, 2H), 7,23-7,17 (м, 1H), 6,97 (с, 2H), 3,00-2,85 (м, 1H), 2,61-2,44 (м, 2H), 1,91-1,61 (м, 5H), 1,61-1,41 (м, 5H), 1,39 (д, J=2,5 Гц, 6H), 1,31 (д, J=6,9 Гц, 6H), 1,23 (д, J=6,8 Гц, 6H), 0,98 (д, J=6,7 Гц, 6H), 0,74 (д, J=15,0 Гц, 6H). ¹³C-ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 148,2 (д, J=35 Гц), 147,1, 145,8, 137,3, 136,8 (д, J=8 Гц), 136,6 (д, J=21 Гц), 132,0 (д, J=7 Гц), 126,9, 124,6, 119,8, 43,8 (д, J=18 Гц), 36,3 (д, J=30 Гц), 34,3, 31,1, 31,0 (д, J=18 Гц), 28,3 (д, J=4 Гц), 26,8 (д, J=11 Гц), 26,7, 24,4, 23,1 (д, J=2 Гц), 22,4 (д, J=6 Гц). ³¹P-ЯМР (CDCl₃, 202 МГц) δ м.ч. 10,5 (с). HRMS (TOF-ESI⁺): обчислено для [M, C₃₂H₄₉P]⁺ 464,3572, знайдено 464,3584.

Розрахунок виходу за результатами аналізу для прикладів 17-29

Проводили визначення еталонних зразків продуктів, використовуючи комерційно доступну або очищену речовину. Еталонний зразок відповідного продукту зважували в мірній колбі (Wt_{std}) і розчиняли у відповідному об'ємі ацетонітрилу (Vol_{std}). Пробу вводили в прилад для ВЕРХ, і реєстрували площу піка, відповідного продукту (A_{std}). Одержували масу неочищеного реакційного розчину після фільтрування і промивання (Wt_{pdt}). Відбирали з основного об'єму розчину пробу відомої маси (Wt_{sample}) і додавали її в мірну колбу, потім розбавляли ацетонітрилом (Vol_{soln}). Потім пробу вводили в прилад для ВЕРХ, реєструючи площу піка, відповідного продукту (A_{soln}). Потім розраховували вихід продукту за результатами аналізу за допомогою наступної формули.

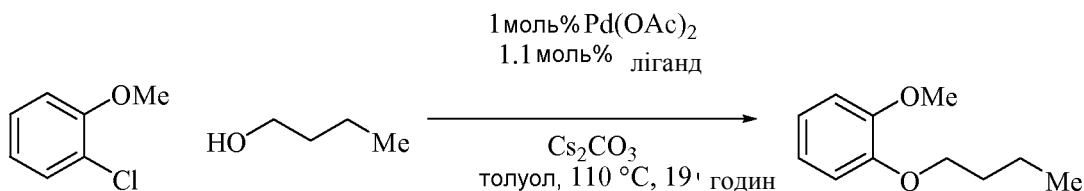
$$\text{Вихід за результатами аналізу (\%)} = \frac{A_{\text{soln}} \times \text{Vol}_{\text{soln}} \times Wt_{\text{std}} \times Wt_{\text{pdt}} \times 100}{A_{\text{std}} \times Wt_{\text{sample}} \times \text{Vol}_{\text{std}} \times 1} \quad \text{теоретичний вихід}$$

Якщо не вказане інше, то в прикладах 17-29 для аналізу протікання реакції використовували наступний метод ВЕРХ:

40 рухома фаза А: 0,1 % HClO₄ у воді (по об'єму);
рухома фаза В: ацетонітрил;
колонка: Ascentis® Express C8 2,7 мкм, 4,6×150 мм;
витрата: 1,25 мл/хв.;
температура колонки: 40 °С;
45 детектування при 210 нм.

Час (хвилини)	% А	% В
0	40 %	60 %
6	5 %	95 %
10	5 %	95 %
11	40 %	60 %

Приклад 17. Каталізоване паладієм С-О крос-сполучення первинного спирту з арилхлоридом



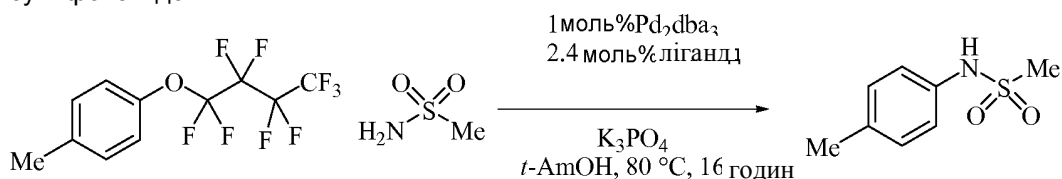
1-Бутокси-2-метоксibenзол. У заповненому азотом рукавичному боксі, в сцинтиляційний флакон об'ємом 40 мл, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували ацетат паладію(II) (3,2 мг, 0,014 ммоль, 0,01 еквівалента), 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан (8,6 мг, 0,015 ммоль, 0,011 еквівалента) і карбонат цезію (686 мг, 2,10 ммоль, 1,5 еквівалента). Тверді речовини потім суспендували в толуолі (2,8 мл) і н-бутанолі (385 мкл, 4,21 ммоль, 3 еквіваленти). За допомогою шприца додавали 2-хлоранізол (178 мкл, 1,40 ммоль, 1 еквівалент), потім флакон закривали загвинчуваною політетрафторетиленовою кришкою (PTFE) з мембраною і нагрівали до 110 °C протягом 19 годин. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури, флакон витягували з рукавичного боксу. Реакційну суміш розбавляли етилацетатом (2 мл) і фільтрували через шар діатомітової землі. Потім флакон промивали етилацетатом (2×2 мл) і проводили фільтрування, осад на фільтрі промивали етилацетатом (2 мл). Етилацетат ретельно видаляли на роторному випарнику. Потім проводили аналіз масового процентного вмісту (% мас.) в неочищеному концентраті з одержанням за результатами аналізу виходу 62 % (посилання на літературу: Wolter M. et al. Org. Lett. 2002; 4:973-976).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ м.ч. 6,96-6,84 (м, 4H), 4,03 (т, $J=6,8$ Гц, 2H), 3,87 (с, 3H), 1,91-1,78 (м, 2H), 1,57-1,44 (м, 2H), 0,99 (т, $J=7,4$ Гц, 3H).

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	62

^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно виділеного ідентифікованого продукту.

Приклад 18. Каталізоване паладієм C-N крос-сполучення арилнонафлату з метилсульфонамідом



N-п-толілметансульфонамід. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували фосфат калію (71,6 мг, 0,337 ммоль, 1,1 еквівалента), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd_2dba_3) (2,8 мг, 0,00307 ммоль, 0,01 еквівалента) і фосфіновий ліганд (0,00736 ммоль, 0,024 еквівалента). За допомогою шприца вводили у флакон трет-аміловий спирт (1,1 мл), і суміш перемішували протягом 30 хвилин при 80 °C. Після охолодження до кімнатної температури, до реакційного розчину додавали метансульфонамід (35,0 мг, 0,368 ммоль, 1,2 еквівалента) і п-метилбензолнонафлат (100 мг, 0,307 ммоль, 1 еквівалент). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 80 °C. Через 16 годин, реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли CH_2Cl_2 (2 мл) і фільтрували через шар діатомітової землі. Флакон промивали CH_2Cl_2 (2×2 мл), потім осад на фільтрі промивали CH_2Cl_2 (2×2 мл). Фільтрат переносили в таровану колбу і концентрували на роторному випарнику, з одержанням оранжевого масла. Відбирали пробу неочищеного концентрату для аналізу масового процентного вмісту. Очищену речовину можна виділити у вигляді жовтувато-білої твердої речовини колонковою флеш-

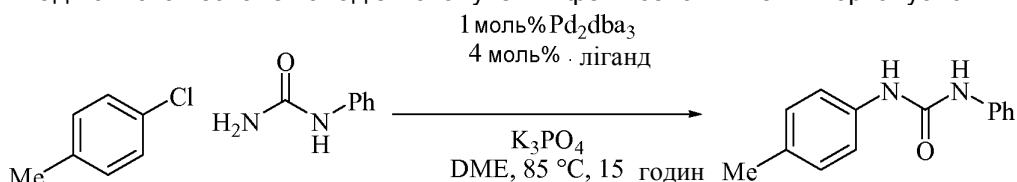
хроматографією на силікагелі (30 г силікагелю, градієнт від 85:15 до 70:30 гептан:етилацетат) (посилання на літературу: Shekhar S. et al. J. Org. Chem. 2011; 76:4552-4563).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,22-7,07 (м, 4H), 6,57 (ушир.с, 1H), 2,99 (с, 3H), 2,34 (с, 3H).

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a	Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	>99 (92)		87
	>99		79

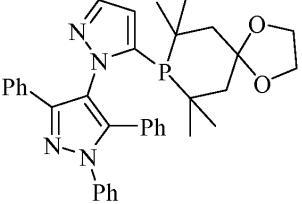
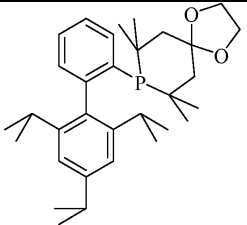
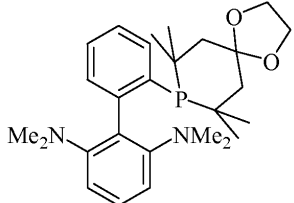
^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно виділеного ідентифікованого продукту.

5 Приклад 19. Каталізоване паладієм сполучення фенілсечовини з 4-хлортолуолом



1-Феніл-3-толілсечовина. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували фенілсечовину (100 мг, 0,734 ммоль, 1 еквівалент), фосфат калію (234 мг, 1,10 ммоль, 1,5 еквівалента), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (6,7 мг, 0,00734 ммоль, 0,01 еквіваленти) і фосфіновий ліганд (0,029 ммоль, 0,04 еквівалента). Потім за допомогою шприца вводили у флакон 1,2-диметоксіетан (1,34 мл). Після перемішування суміші протягом 1 години при кімнатній температурі, додавали 4-хлортолуол (96 мкл, 0,808 ммоль, 1,1 еквівалента). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 85 °С. Через 15 годин, реакційний флакон охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли диметилформамідом (0,6 мл) і перемішували протягом 15 хвилин. Суспензію потім фільтрували через шар діатомітової землі. Флакон промивали диметилформамідом (0,6 мл), потім здійснювали фільтрування. Об'єднаний фільтрат концентрували на роторному випарнику, з одержанням оранжевого масла. До неочищеного концентрату додавали по краплях суміш 1:1 метанол:вода (3,5 мл), що приводило до осадження продукту. Тверді речовини збирали фільтруванням і промивали сумішшю 1:1 метанол:вода (3 мл). Виділений продукт сечовини сушили у вакуумній сушильній шафі протягом 6 годин при 60 °С/150 мм рт.ст. (посилання на літературу: Kotecki B.J. et al. Org. Lett. 2009; 11:947-950).

¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-d₄) δ м.ч. 8,52 (т, J=22,7 Гц, 2H), 7,42 (дд, J=8,5, 1,0 Гц, 2H), 7,31 (т, J=5,4 Гц, 2H), 7,26 (дд, J=10,7, 5,2 Гц, 2H), 7,07 (д, J=8,2 Гц, 2H), 6,95 (дд, J=10,5, 4,2 Гц, 1H), 2,24 (с, 3H).

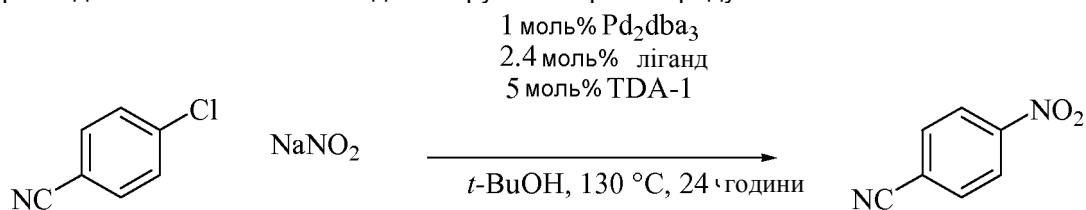
Ліганд	Конверсія (%) ^a	Вихід (%) ^b
	>99	96(>99)
	>99	98(>99)
	96 ^c	

^a Конверсію визначали за даними ВЕРХ з оберненою фазою відносно виділеного ідентифікованого продукту. Конверсія являє собою відношення ((необхідний продукт)/(вихідна речовина+необхідний продукт)).

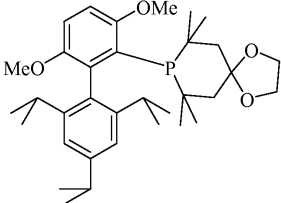
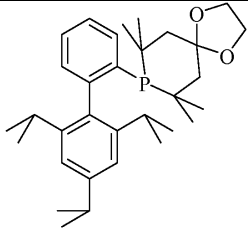
^b Виходи по виділеному продукту. Значення в дужках являють собою виходи за результатами аналізу неочищених реакційних сумішей, представлені у вигляді масового процентного вмісту.

^c Конверсія, виміряна через 22 години при 85 °С.

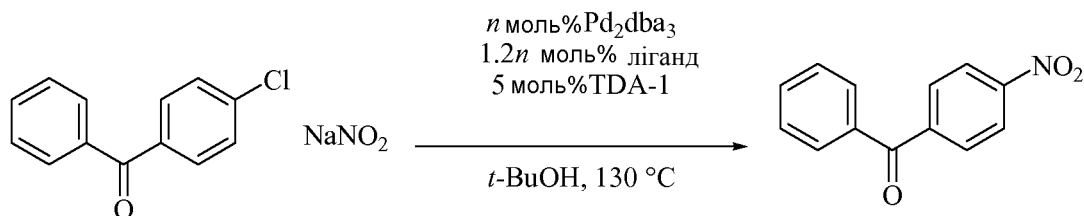
Приклад 20. Каталізоване паладієм нітрування арилхлориду



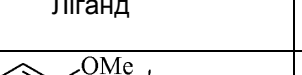
4-Нітробензонітрил. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували 4-хлорбензонітрил (100 мг, 0,727 ммоль, 1 еквівалент), нітрит натрію (100 мг, 1,45 ммоль, 2 еквіваленти), трис(добензиліденацетон)-дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (6,7 мг, 0,00727 ммоль, 0,01 еквівалента) і фосфіновий ліганд (0,017 ммоль, 0,024 еквівалента). Тверді речовини суспендували в трет-бутиловому спирті (1,3 мл), потім додавали трис[2-(2-метоксіетоксі)етил]амін (TDA-1) (12 мкл, 0,036 ммоль, 0,05 еквівалента). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 130 °С. Через 24 години, реакційний флакон охолоджували до кімнатної температури і витягували з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували через шар діатомітової землі в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (3×1 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (2 мл). Проводили аналіз фільтрату на масовий процентний вміст, і розраховували вихід за результатами аналізу (посилання на літературу: Fors B.P. et al. J. Am. Chem. Soc. 2009; 131:12898-12899).

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	92
	32

^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно вироблюваного промисловістю 4-нітробензонітрилу.

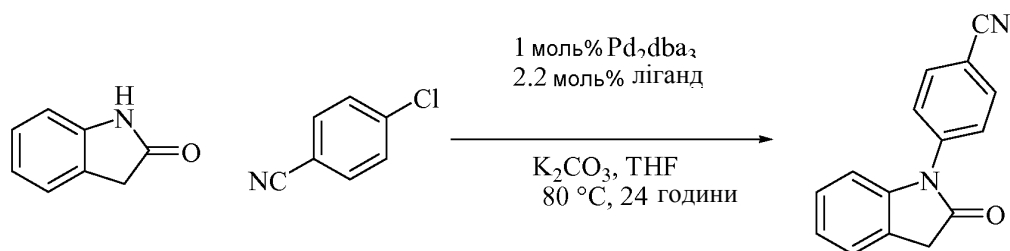


4-Нітробензофенон. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували 4-хлорбензофенон (100 мг, 0,462 ммоль, 1 еквівалент), нітрит натрію (63,7 мг, 0,923 ммоль, 2 еквіваленти), трис(добензиліденацетон)-дипаладій(0) (Pd_2dba_3) (0,005 або 0,0025 еквівалента) і 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]-декан (0,012 або 0,006 еквівалента, відповідно). Тверді речовини суспендували в трет-бутиловому спирті (0,84 мл), потім додавали трис[2-(2-метоксіетоксі)етил]амін (TDA-1) (7,4 л, 0,023 ммоль, 0,05 еквівалента). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 130 °С. Після вказаного часу проведення реакції, флакон охолоджували до кімнатної температури і витягували з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували через шар діатомітової землі в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (5×1 мл), потім промивали осад на фільтрі тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз фільтрату на масовий процентний вміст і розраховували вихід за результатами аналізу.

Ліганд	моль % Pd ₂ dba ₃	моль % ліганд	Час (год.)	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	0,5 %	1,2 %	22	93
	0,25 %	0,6 %	24	96

^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно вироблюваного промисловістю 4-нітробензофенону.

Приклад 21. Каталізоване паладієм селективне N-арилування оксіндолу



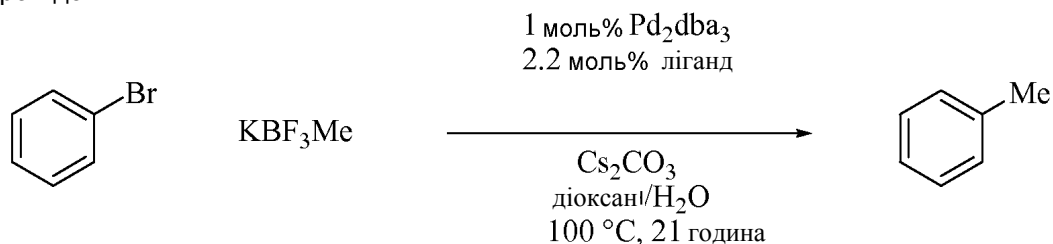
4-(2-Оксоіндолін-1-іл)бензонітрил. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували оксіндол (40 мг, 0,300 ммоль, 1 еквівалент), 4-хлорбензонітрил (50 мг, 0,361 ммоль, 1,2 еквівалента), карбонат калію (83 мг, 0,601 ммоль, 2 еквіваленти), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (2,8 мг, 0,0030 ммоль, 0,01 еквівалента) і 2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан (3,0 мг, 0,0066 ммоль, 0,022 еквівалента). Потім за допомогою шприца у флакон вводили тетрагідрофуран (0,3 мл). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 80 °С. Через 24 години, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (2×2,5 мл), потім промивали осад на фільтрі тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст і одержували за результатами аналізу вихід 71 % (посилання на літературу: Altman R.A. et al. J. Am. Chem. Soc. 2008; 130:9613-9620).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,90-7,82 (м, 2H), 7,68-7,60 (м, 2H), 7,41-7,34 (м, 1H), 7,32-7,25 (м, 1H), 7,21-7,13 (м, 1H), 6,93 (дд, J=9,8, 2,1 Гц, 1H), 3,79 (с, 2H).

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a

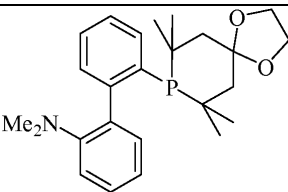
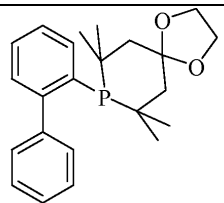
^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно виділеного ідентифікованого продукту.

Приклад 22. Каталізоване паладієм крос-сполучення по Сузукі-Міяура алкілу з арилбромідом



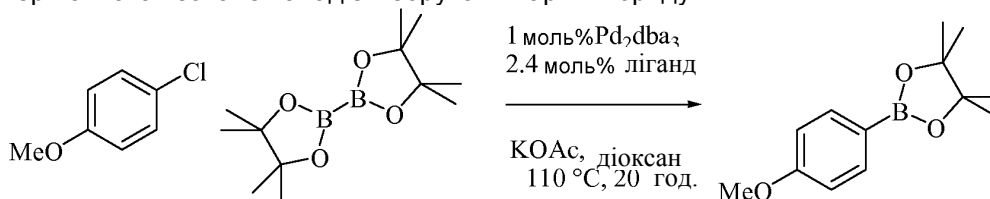
Толуол. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували трифторметилборат калію (140 мг, 1,15 ммоль, 1,2 еквівалента), карбонат цезію (934 мг, 2,87 ммоль, 3 еквіваленти), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (8,8 мг, 0,00955 ммоль, 0,01 еквівалента) і фосфіновий ліганд (0,021 ммоль, 0,022 еквівалента). У флакон додавали діоксан (1,7 мл), і одержану суспензію перемішували протягом 1 години, потім додавали воду (190 мкл) і бромбензол (101 мкл, 0,955 ммоль, 1 еквівалент). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 100 °С. Через 21 годину, реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і витягували з рукавичного боксу. Реакційний розчин фільтрували в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 125 мл. Флакон промивали діоксаном (5×1 мл), потім

осад на фільтрі промивали діоксаном (5 мл). Проводили аналіз фільтрату на масовий процентний вміст, з одержанням за результатами аналізу виходу толуолу.

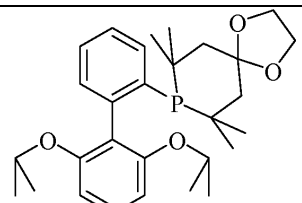
Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	68
	72

^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно еталонного зразка толуолу.

Пример 23. Каталізоване паладієм борування арилхлориду



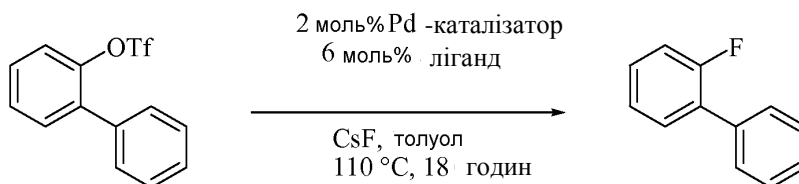
Пінаколовий ефір 4-метоксифенілборонової кислоти. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували біс(пінаколато)дибор (107 мг, 0,421 ммоль, 1,2 еквівалента), ацетат калію (68,8 мг, 0,701 ммоль, 2 еквіваленти), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd_2dba_3) (3,2 мг, 0,00351 ммоль, 0,01 еквівалента) і 8-(2',6'-діізопропоксифеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан (4,1 мг, 0,00842 ммоль, 0,024 еквівалента). Потім за допомогою шприца у флакон вводили діоксан (0,7 мл), потім 4-хлоранізол (43 мкл, 0,351 ммоль, 1 еквівалент). Флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 110 °С. Через 20 годин, реакційний флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин фільтрували в таровану колбу Ерленмейера об'ємом 125 мл. Флакон промивали діоксаном (5×1 мл), потім осад на фільтрі промивали діоксаном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст, з одержанням за результатами аналізу виходу 73 %.

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	73 (42) ^b

^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу.

^b Значення в дужках являє собою вихід за результатами аналізу реакції борування при використанні 0,25 % моль трис(добензиліденацетон)-дипаладію(0) (Pd_2dba_3) і 0,6 % моль ліганду в одних і тих же реакційних умовах.

Приклад 24. Каталізоване паладієм фторування арилтрифторметансульфонату

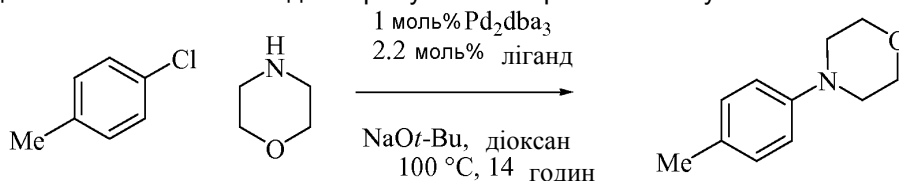


2-Фторбіфеніл. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували фторид цезію (101 мг, 0,662 ммоль, 2 еквіваленти), паладієвий каталізатор (0,00662 ммоль, 0,02 еквівалента), 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан (11,0 мг, 0,020 ммоль, 0,06 еквівалента) і біфеніл-2-ілтрифторметансульфонат (Wang J.-Q. et al. Tetrahedron 2002; 58:5927-5931) (100 мг, 0,331 ммоль, 1 еквівалент). Після додавання толуолу (1,65 мл), флакон закривали обтискною кришкою і поміщали в нагрівальний блок при 110 °С. Через 18 годин, реакційний флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (5×1 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст, і визначали за результатами аналізу вихід відносно вироблюваного промисловістю 2-фторбіфенілу (посилання на літературу: Watson D.A. et al. Science 2009; 325:1661-1664).

Ліганд	Pd-каталізатор	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	[(аліл)PdCl] ₂	78 (4)
	[(цинаміл)PdCl] ₂	73 (3)

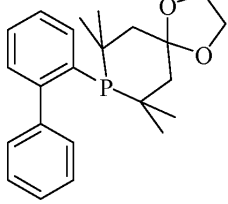
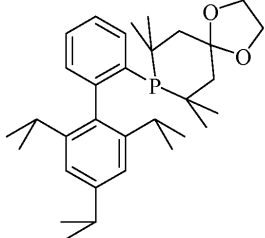
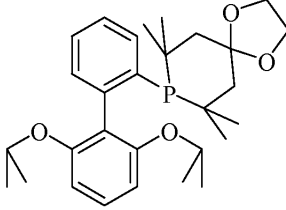
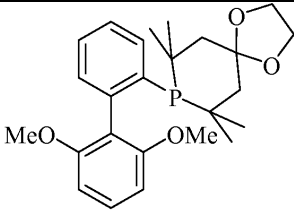
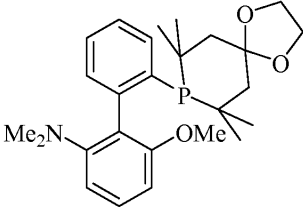
^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу. Значення в дужках являє собою одержані за результатами аналізу виходи біфенілу, утвореного відновленням вихідного трифлату.

Приклад 25. Каталізоване паладієм арилування вторинного аміну



4-Толілморфолін. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували трет-бутоксид натрію (56,9 мг, 0,592 ммоль, 1,5 еквівалента), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (3,62 мг, 0,00395 ммоль, 0,01 еквівалента), фосфіновий ліганд (0,00869 ммоль, 0,022 еквівалента) і діоксан (0,79 мл). До суспензії додавали 4-хлортолуол (47 мкл, 0,395 ммоль, 1 еквівалент) і морфолін (42 мкл, 0,474 ммоль, 1,2 еквівалента). Флакон закривали обтискною кришкою і перемішували при 100 °С. Через 14 годин, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Для аналізу неочищеної реакційної суміші, відбирали аліквоту (7 мкл) і розбавляли ацетонітрилом (1,5 мл), потім вводили в прилад для ВЕРХ. Для виділення продукту, реакційний розчин розбавляли CH₂Cl₂ (2 мл) і фільтрували в круглодонну колбу. Флакон промивали CH₂Cl₂ (5 мл), потім промивали CH₂Cl₂ (2 мл) осад на фільтрі. Легколеткі компоненти видаляли на роторному випарнику, і неочищений концентрат очищали колонковою хроматографією на силікагелі (25 г силікагелю, 85:15 гептан:етилацетат). Очищений продукт виділяли у вигляді бежевої твердої речовини.

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ м.ч. 7,10 (д, J=8,2 Гц, 1H), 6,88-6,81 (м, 2H), 3,87 (дд, J=5,7, 3,9 Гц, 4H), 3,15-3,09 (м, 4H), 2,29 (с, 3H).

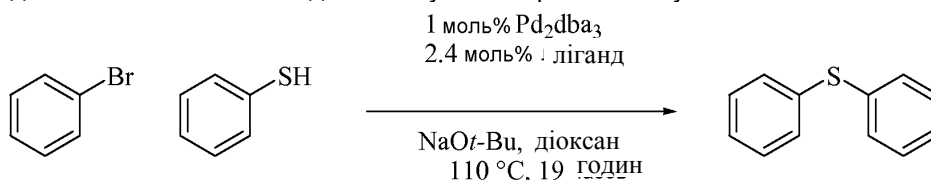
Ліганд	Конверсія (%) ^a	Частка площі (%) ^b
	>99	47,8 (93 %) ^c
	>99	74,3
	>99	75,1
	>99	81,9 (83 %) ^c
	>99	77,6

^a Конверсію визначали за даними ВЕРХ з оберненою фазою відносно виділеного ідентифікованого продукту. Конверсія являє собою відношення ((необхідний продукт)/(вихідна речовина+необхідний продукт)).

^b Частка площі для необхідного продукту від площі піка неочищеного реакційного розчину, зареєстрованого при 210 нм при ВЕРХ.

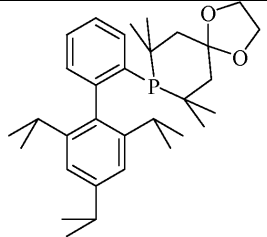
^c Вихід продукту, виділеного після колонкової хроматографії.

Приклад 26. Каталізоване паладієм сполучення бромбензолу з тіолом



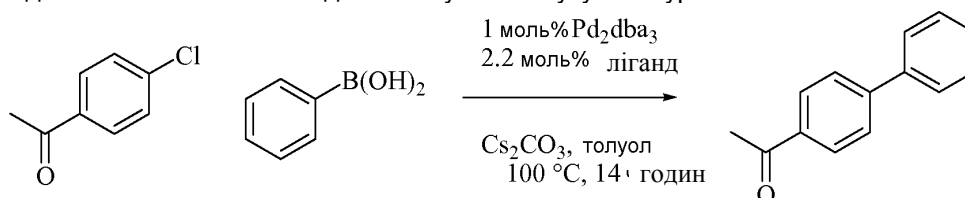
Дифенілсульфід. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували трет-бутоксид натрію (33,7 мг, 0,350 ммоль, 1,1 еквівалента), трис(дифенілфосфін)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (2,9 мг, 0,00318 ммоль, 0,01 еквівалента), 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан (3,8 мг, 0,00764 ммоль, 0,024 еквівалента) і діоксан (0,48 мл). Суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години, потім додавали бромбензол (34 мкл, 0,318 ммоль, 1 еквівалент) і бензолтіол (33 мкл, 0,318 ммоль, 1 еквівалент). Флакон закривали обтискнуою кришкою і перемішували при 110 °С. Через 19 годин, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з

рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейера об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (5×1 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст, і вихід за результатами аналізу становив 88 % відносно комерційно доступного дифенілсульфіду.

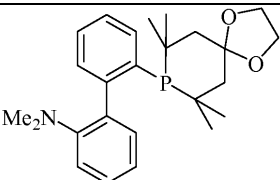
Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	88

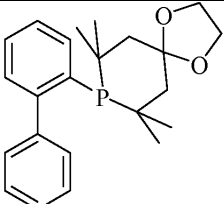
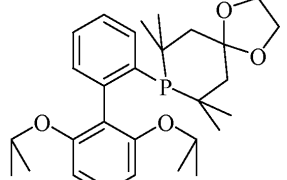
^a Вихід за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу.

Приклад 27. Каталізоване паладієм сполучення Сузукі-Міяура



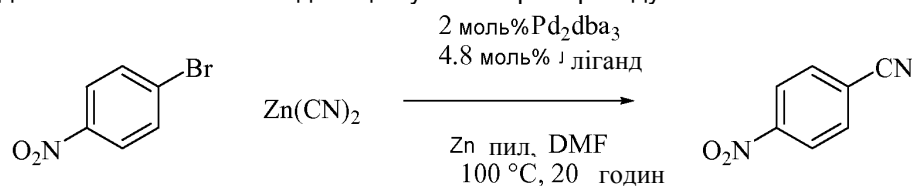
4-Ацетилбіфеніл. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували фенолборонову кислоту (59 мг, 0,485 ммоль, 1,5 еквівалента), карбонат цезію (316 мг, 0,970 ммоль, 3 еквіваленти), трис(дифенілденацетон)дипаладій(0) (Pd_2dba_3) (3,0 мг, 0,00323 ммоль, 0,01 еквівалента), фосфіновий ліганд (0,00712 ммоль, 0,022 еквівалента) і толуол (0,65 мл). Суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години, потім додавали 4'-хлорацетофенон (42 мкл, 0,323 ммоль, 1 еквівалент). Флакон закривали обтискною кришкою і перемішували при 100 °C. Через 14 годин, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейера об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (3×2 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст, і визначали за результатами аналізу вихід відносно вироблюваного промисловістю 4-ацетилбіфенілу. Застосовували модифікований градієнт розчинника при визначенні масового процентного вмісту методом ВЕРХ. На колонці Ascentis® Express C8 (2,7 мкм, 4,6×150 мм) при 40 °C при витраті 1,5 мл/хв. використовували наступний градієнт: починаючи при 60 % А (0,1 % HClO_4 у воді) і 40 % В (ацетонітрил), збільшуючи до 5 % А і 95 % В протягом 8 хвилин, потім підтримуючи це співвідношення протягом 2 хвилин, і збільшуючи до 60 % А і 40 % В протягом 1 хвилини.

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	80

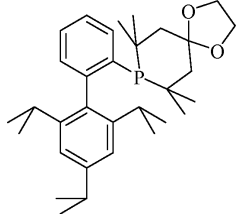
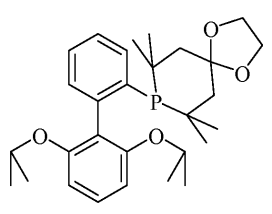
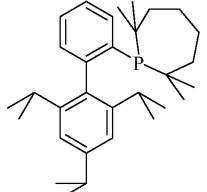
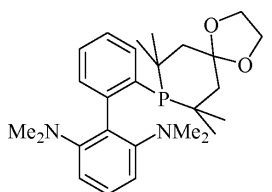
	85
	87

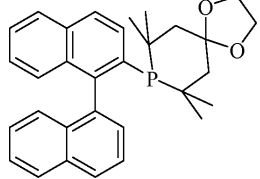
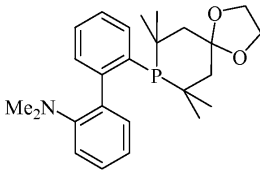
^a Виходи за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу.

Приклад 28. Каталізоване паладієм ціанування арилброміду



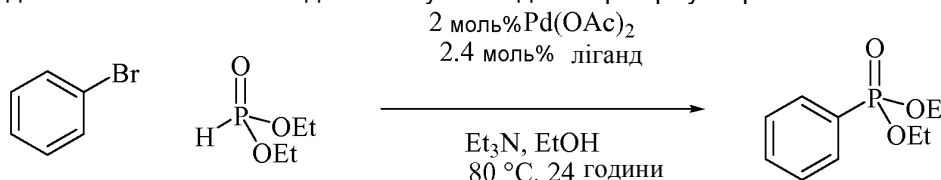
4-Нітробензонітрил. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували 1-бром-4-нітробензол (50 мг, 0,248 ммоль, 1 еквівалент), ціанід цинку (16,0 мг, 0,136 ммоль, 0,55 еквівалента), цинковий пил (1,6 мг, 0,025 ммоль, 0,1 еквівалента), трис(добензиліденацетон)дипаладій(0) (Pd₂dba₃) (4,5 мг, 0,00495 ммоль, 0,02 еквівалента), фосфіновий ліганд (0,012 ммоль, 0,048 еквівалента) і диметилформамід (0,55 мл). Флакон закривали обтискною кришкою і перемішували при 100 °С. Через 20 годин, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейєра об'ємом 50 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (5×1 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз відфільтрованого розчину на масовий процентний вміст, і визначали за результатами аналізу вихід відносно комерційно доступного 4-нітробензонітрилу.

Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a	Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	82		81
	81		77

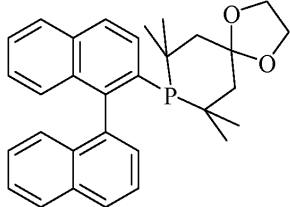
	78		74
---	----	--	----

^a Виходи за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу.

Приклад 29. Каталізоване паладієм сполучення діетилфосфіту з бромбензолом



Діетилфенілфосфонат. У заповненому азотом рукавичному боксі, у флакон для мікрохвильового випромінювача, забезпечений магнітною мішалкою, завантажували ацетат паладію(II) (1,4 мг, 0,00637 ммоль, 0,02 еквівалента), 8-(1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан (3,6 мг, 0,00764 ммоль, 0,024 еквівалента) і етанол (0,64 мл). До суспензії додавали триетиламін (67 мкл, 0,478 ммоль, 1,5 еквівалента), бромбензол (34 мкл, 0,318 ммоль, 1 еквівалент) і діетилфосфіт (49 мкл, 0,382 ммоль, 1,2 еквівалента). Флакон закривали обтискною кришкою і перемішували при 80 °С. Через 24 години, флакон видаляли з нагрівального блока, охолоджували до кімнатної температури і видаляли з рукавичного боксу. Реакційний розчин розбавляли тетрагідрофураном (2 мл) і фільтрували в таровану колбу Ерленмейера об'ємом 125 мл. Флакон промивали тетрагідрофураном (5×1 мл), потім осад на фільтрі промивали тетрагідрофураном (5 мл). Проводили аналіз фільтрату на масовий процентний вміст, і вихід за результатами аналізу становив 59 % відносно комерційно доступного діетилфенілфосфонату.

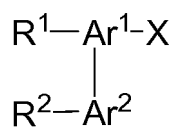
Ліганд	Вихід за результатами аналізу (%) ^a
	59

^a Виходи за результатами аналізу визначали шляхом аналізу масового процентного вмісту відносно комерційно доступного матеріалу.

Потрібно мати на увазі, що наведений вище докладний опис винаходу і супроводжуючі його приклади є тільки ілюстрацією винаходу, і їх не можна вважати такими, що обмежують обсяг винаходу, який визначається виключно прикладеними пунктами формули винаходу і їх еквівалентами. Для фахівців в даній галузі є очевидним, що варіанти здійснення, які розкриваються, можуть бути змінені і модифіковані. Такі зміни і модифікації, що включають без обмеження зміни і модифікації, які стосуються хімічних структур, замісників, похідних, проміжних сполук, синтезів, складів або способів, або будь-яка комбінація таких змін і модифікацій застосування винаходу, можуть бути здійснені без відхилення від суті і обсягу винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука, яка має структуру, відповідну формулі (I)



(I)

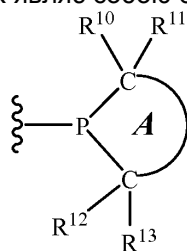
або її сіль,

де

Ar¹ і Ar² являють собою, кожний незалежно, C₆-C₁₄-арил або 5-14-членний гетероарил, і де Ar¹ і Ar², кожний незалежно, необов'язково заміщені одним або більше R¹ і R², відповідно;

R¹ і R², в кожному випадку, незалежно вибирають з групи, що складається з водню; аміно; C₁-C₁₀-алкілу; C₁-C₁₀-алкокси; C₁-C₁₀-алкіламіно, ді-C₁-C₁₀-алкіламіно і фенілу, необов'язково заміщеного C₁-C₁₀-алкілом, C₂-C₁₀-алкенілом, C₂-C₁₀-алкінілом, C₁-C₁₀-алкокси, ціано, галогеном, C₁-C₁₀-галогеналкілом або C₁-C₁₀-галогеналкокси;

X являє собою 6-членний циклічний фосфін формули (Ia):



(Ia)

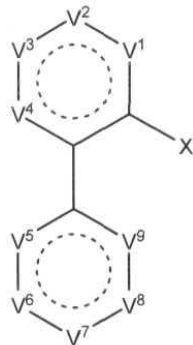
де кільце A включає три атоми в кільці, крім атома фосфору і 2 атомів вуглецю в кільці формули (Ia);

де атоми кільця A, кожний незалежно, необов'язково заміщені одним або більше замісниками, вибраними з групи, що складається з C₁-C₁₀-алкокси; C₁-C₁₀-алкілу; гідрокси; оксо; і 3-7-членного спірокільця, що містить нуль, один або два гетероатоми, необов'язково заміщеного C₁-C₁₀-алкілом;

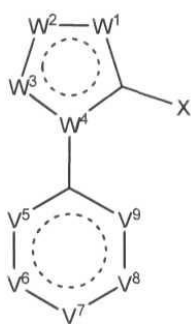
кожен з R¹⁰, R¹¹, R¹² і R¹³ незалежно являє собою C₁-C₁₀-алкіл;

і X приєднаний до атома Ar¹, що розміщений поряд з атомом, зв'язаним з Ar².

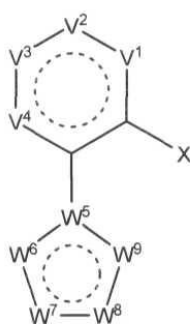
2. Сполука за п. 1, де вказана сполука має структуру формули, вибраної з групи, що складається з формул (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-8), (I-9) або (I-10), або її сіль:



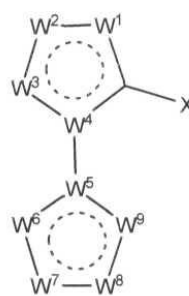
(I-1)



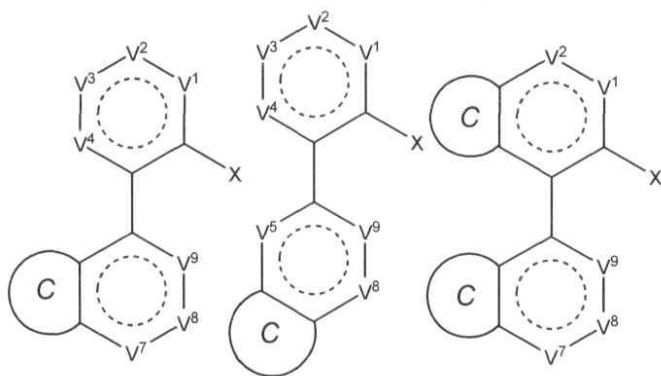
(I-2)



(I-3)



(I-4)



(I-8) , (I-9) , (I-10) ,

де

X являє собою 6-членний циклічний фосфін формули (Ia);

V¹, V², V³ і V⁴ являють собою, кожний незалежно, CR¹ або N;

5 V⁵, V⁶, V⁷, V⁸ і V⁹ являють собою, кожний незалежно, CR² або N;

W¹, W² і W³, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з CR¹, NR¹, N і O;

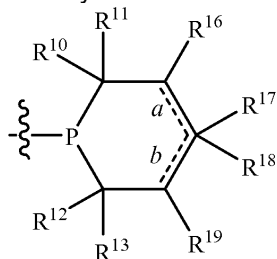
W⁴ являє собою C або N;

W⁵ являє собою C або N;

W⁶, W⁷, W⁸ і W⁹, кожний незалежно, вибирають з групи, що складається з CR², NR², N і O; і

10 кільце C, в кожному випадку, являє собою конденсований арил або конденсований гетероарил і необов'язково заміщене R¹ і R².

3. Сполука за п. 1 або п. 2, де X являє собою фосфін формули (Id), або її сіль:



(Id)

де

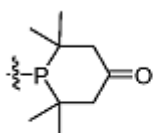
15 R¹⁷ разом з R¹⁸ необов'язково утворюють карбоніл або 3-7-членне спірокільце, що містить нуль, один або два гетероатоми, необов'язково заміщене C₁-C₁₀-алкілом; або R¹⁷ і R¹⁸, кожен незалежно, являє собою водень;

R¹⁶ і R¹⁹, кожний, являють собою водень; і

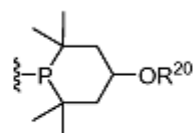
20 щонайменше один із зв'язків a і b в формулі (Id) являє собою одинарний зв'язок, і один із зв'язків a або b являє собою необов'язково подвійний зв'язок.

4. Сполука за п. 3, де R¹⁷ і R¹⁸ разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють 3-, 4-, 5-, 6- або 7-членне спіроциклічне кільце, що містить 0, 1 або 2 гетероатоми в кільці.

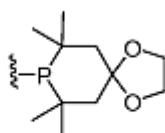
5. Сполука за п. 3, де X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з:



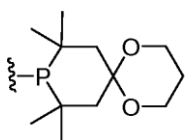
1-1



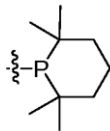
1-2



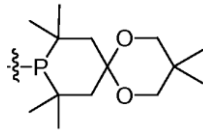
1-3



1-4



1-5



1-64

або її сіль, де R^{20} являє собою C_1 - C_{10} -алкіл.

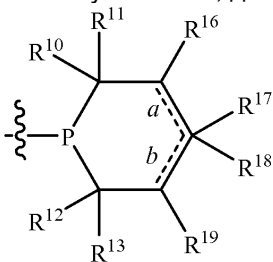
6. Сполука за п. 1, де Ar^1 і Ar^2 , кожний, являють собою C_6 - C_{14} -арил.

7. Сполука за п. 1, де Ar^1 заміщений двома R^1 і Ar^2 заміщений трьома R^2 .

5 8. Сполука за п. 1, де R^1 являє собою C_1 - C_{10} -алкокси і де R^2 являє собою C_1 - C_{10} -алкіл.

9. Сполука за п. 1, де R^2 являє собою ізопропіл.

10. Сполука за п. 1, де X являє собою фосфін формули (Id):



(Id)

де кожен із R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} являє собою C_1 - C_6 -алкіл;

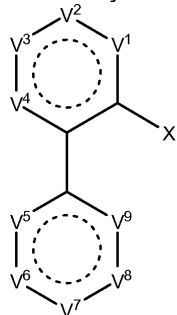
10 R^{17} і R^{18} , кожен незалежно, являють собою водень, або R^{17} разом з R^{18} необов'язково утворюють карбоніл або 3-7-члене спірокільце, яке містить нуль, один або два гетероатоми; і кожен із зв'язків a і b являє собою одинарний зв'язок.

11. Сполука за п. 10, де R^{17} разом з R^{18} утворюють 5-членне спірокільце, яке містить два гетероатоми.

15 12. Сполука за п. 11, де два гетероатоми являють собою атом кисню.

13. Сполука за п. 1, де кожний R^{10} , R^{11} , R^{12} і R^{13} являє собою метил.

14. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-1):



(I-1)

де

20 V^1 і V^4 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою C_1 - C_{10} -алкокси;

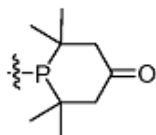
V^2 і V^3 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;

V^5 , V^7 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою C_1 - C_{10} -алкіл;

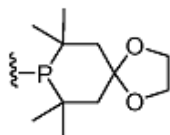
V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;

і

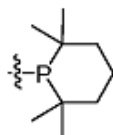
25 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, що вибрана із групи, яка складається із формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1

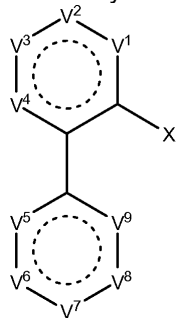


1-3



1-5

15. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-1):



(I-1)

або її сіль,

5 де

V^1 і V^4 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою незалежно водень або C_1 - C_{10} -алкокси;

V^2 і V^3 являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою незалежно водень або C_1 - C_{10} -алкокси;

10

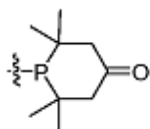
V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, незалежно вибирають з групи, що складається з водню, C_1 - C_{10} -алкокси, C_1 - C_{10} -алкілу і ді- C_1 - C_{10} -алкіламіно;

V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою незалежно водень або C_1 - C_{10} -алкокси;

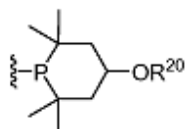
V^7 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкіл; і

15

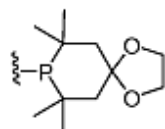
X вибирають з групи, що складається з фосфінів формул 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 і 1-64:



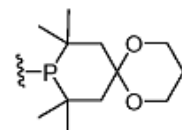
1-1



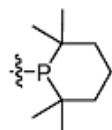
1-2



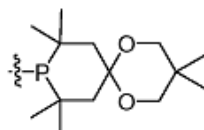
1-3



1-4



1-5



1-64

16. Сполука за п. 15, де сполуку вибирають з групи, що складається з:

2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінану;

20

2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону;

2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфінан-4-олу;

7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;

8,8,10,10-тетраметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-фосфаспіро[5.5]ундекану;

3,3,8,8,10,10-гексаметил-9-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-1,5-діокса-9-

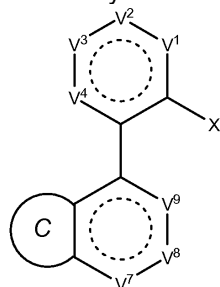
25

фосфаспіро[5.5]ундекану;

1-(2'-(диметиламіно)-6'-метоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;

1-(2',6'-біс(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;

- 1-(2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 1-(2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 1-(2'-(диметиламіно)біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 5 1-(3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 1-(3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону;
 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінан-4-ону;
 1-(3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 10 1-(4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;
 6-метокси-N,N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-аміну;
 N^2, N^2, N^6, N^6 -тетраметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2,6-діаміну;
 15 8-(2',6'-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 8-(2',6'-діізопропоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 N,N-диметил-2'-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)біфеніл-2-аміну;
 8-(біфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 8-(3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 20 8-(3,6-диметокси-2',4',6'-триметилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-4,5-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 25 8-(3',5'-диметоксибіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану;
 8-(4'-трет-бутилбіфеніл-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану і
 2,2,6,6-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)фосфінану.
 17. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-8):



30 (I-8),

або її сіль,

де

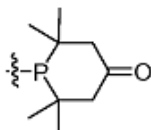
V^1 і V^2 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;

V^7 і V^8 , кожний, являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;

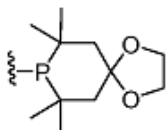
35 V^9 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень;

кільце C, в кожному випадку, являє собою незаміщений конденсований феніл; і

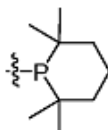
X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул I-1, I-3 і I-5:



I-1

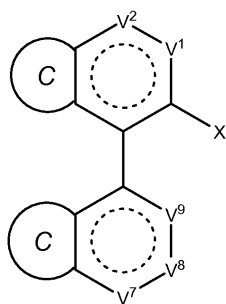


I-3



I-5

- 40 18. Сполука за п. 17, де вказану сполуку вибирають з групи, що складається з:
 2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-1-іл)феніл)фосфінан-4-ону і
 7,7,9,9-тетраметил-8-(4-метил-2-(нафталін-1-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану.
 19. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-10):

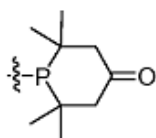


(I-10)

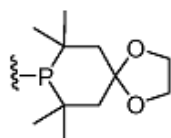
або її сіль,

де

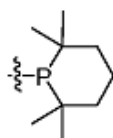
- 5 V^1 і V^2 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^7 і V^8 , кожний, являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^9 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкокси;
 кільце C, в кожному випадку, являє собою незаміщений конденсований феніл; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1



1-3



1-5

10

20. Сполука за п. 19, де вказану сполуку вибирають з групи, що складається з:

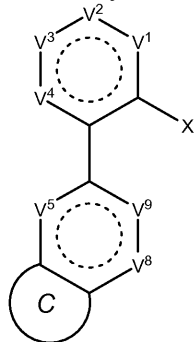
1-(1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;

1-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону;

8-(1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану і

- 15 8-(2'-метокси-1,1'-бінафтил-2-іл)-7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану.

21. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-9):

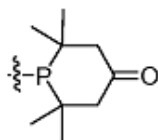


(I-9)

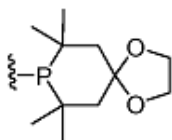
або її сіль,

де

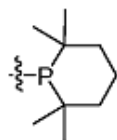
- 20 V^1 , V^2 , V^3 і V^4 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^5 , V^6 і V^7 , кожний, являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 кільце C являє собою незаміщений конденсований феніл; і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1



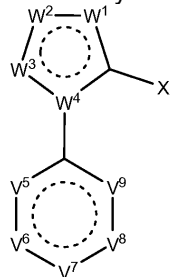
1-3



1-5

22. Сполука за п. 21, де вказану сполуку вибирають з групи, що складається з:
2,2,6,6-тетраметил-1-(2-(нафталін-2-іл)феніл)фосфінан-4-ону і
7,7,9,9-тетраметил-8-(2-(нафталін-2-іл)феніл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декану.

5 23. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-2):



(I-2)

або її сіль,

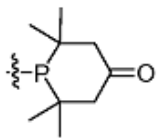
де

W^1 і W^2 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;

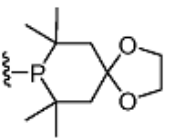
10 W^3 і W^4 , кожний, являють собою N;

V^5 , V^6 , V^7 , V^8 і V^9 , кожний, являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень; і

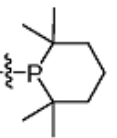
X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1



1-3



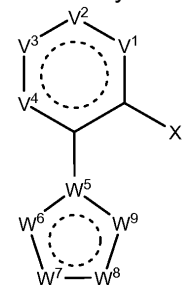
1-5

15 24. Сполука за п. 23, де вказану сполуку вибирають з групи, що складається з:

2,2,6,6-тетраметил-1-(1-феніл-1Н-піразол-5-іл)фосфінан-4-ону і

1-феніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)-1Н-піразолу.

25. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-3):



(I-3)

20 або її сіль,

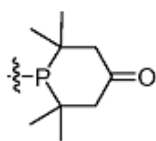
де

V^1 , V^2 , V^3 і V^4 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;

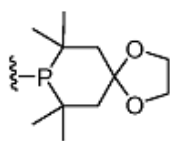
W^6 , W^7 , W^8 і W^9 , кожний, являють собою CR^2 , де R, в кожному випадку, являє собою водень;

W^5 являє собою N; і

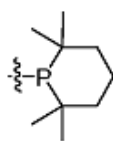
X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1

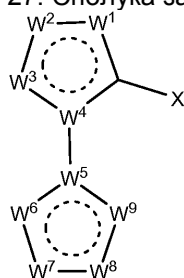


1-3



1-5

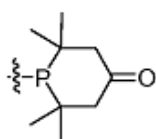
26. Сполука за п. 25, де вказаний ліганд вибирають з групи, що складається з:
 5 1-(2-(1H-пірол-1-іл)феніл)-2,2,6,6-тетраметилфосфінан-4-ону і
 1-(2-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-іл)феніл)-1H-піролу.
 27. Сполука за п. 2, де вказана сполука має структуру, відповідну формулі (I-4):



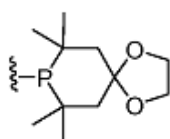
(I-4)

або її сіль,

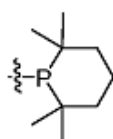
- 10 де
 W^1 і W^2 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 W^3 і W^4 , кожний, являють собою N;
 W^5 являє собою C;
 W^6 і W^9 , кожний, являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою феніл,
 15 необов'язково заміщений C_1 - C_{10} -алкілом, C_2 - C_{10} -алкенілом, C_2 - C_{10} -алкінілом, C_1 - C_{10} -алкокси,
 ціано, галогеном, C_1 - C_{10} -галогеналкілом або C_1 - C_{10} -галогеналкокси;
 W^7 являє собою N;
 W^8 являє собою NR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою феніл, необов'язково заміщений
 20 C_1 - C_{10} -алкілом, C_2 - C_{10} -алкенілом, C_2 - C_{10} -алкінілом, C_1 - C_{10} -алкокси, ціано, галогеном, C_1 - C_{10} -
 галогеналкілом або C_1 - C_{10} -галогеналкокси;
 і
 X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається
 з формул 1-1, 1-3 і 1-5:



1-1

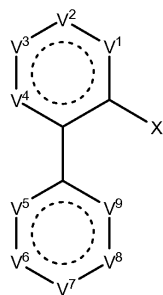


1-3



1-5

- 25 28. Сполука за п. 27, де вказану сполуку вибирають з групи, що складається з:
 2,2,6,6-тетраметил-1-(1',3',5'-трифеніл-1'H-1,4'-біпіразол-5-іл)фосфінан-4-ону;
 1',3',5'-трифеніл-5-(7,7,9,9-тетраметил-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан-8-
 іл)-1'H-1,4'-біпіразолу і
 1',3',5'-трифеніл-5-(2,2,6,6-тетраметилфосфінан-1-іл)-1'H-1,4'-біпіразолу.
 30 29. Сполука, яка має структуру, відповідну формулі (I-1):

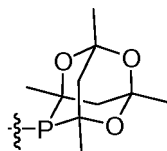


(I-1)

або її сіль,

де

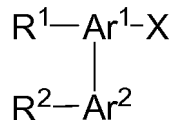
- 5 V^1, V^2, V^3 і V^4 , кожний, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкіл;
 V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
 V^7 являє собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкіл; і
 X являє собою фосфін формули 1-37:



- 10 1-37 .

30. Сполука за п. 29, де сполуку вибирають з групи, що складається з:
 1,3,5,7-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.^{3,7}]декану і
 8-(біфеніл-2-іл)-1,3,5,7-тетраметил-2,4,6-триокса-8-фосфатрицикло[3.3.1.^{3,7}] декану.

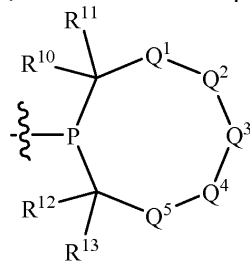
- 15 31. Сполука, яка має структуру, відповідну формулі (I):



(I)

де

- 20 Ar^1 і Ar^2 являють собою, кожен незалежно, C_6 - C_{14} -арил або 5-14-членний гетероарил, і де Ar^1 і Ar^2 , кожен незалежно, необов'язково заміщені одним або більше R^1 і R^2 , відповідно;
 R^1 і R^2 , в кожному випадку, незалежно вибирають з групи, яка складається з водню; аміно; C_1 - C_{10} -алкілу; C_1 - C_{10} -алкіламіно і ді- C_1 - C_{10} -алкіламіно;
 де X являє собою фосфін формули (Ie) або його сіль



(Ie)

де

- 25 Q^1 вибирають із групи, яка складається зі зв'язку і $-C(R^{23})(R^{24})-$;
 Q^2 вибирають із групи, яка складається зі зв'язку і $-C(R^{27})(R^{28})-$;
 Q^3 вибирають із групи, яка складається зі зв'язку і $-C(R^{32})(R^{30})-$;
 Q^4 вибирають із групи, яка складається зі зв'язку і $-C(R^{35})(R^{36})-$;

Q^5 вибирають із групи, яка складається зі зв'язку $-C(R^{39})(R^{40})-$; і щонайменше три із Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 і Q^5 не є зв'язком; або

два із Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 або Q^5 разом утворюють карбоніл;

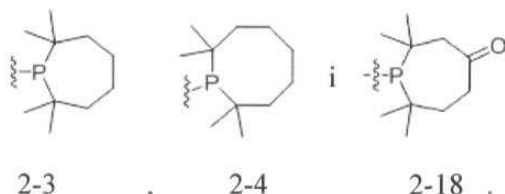
кожен з R^{10}, R^{11}, R^{12} і R^{13} незалежно являє собою C_1 - C_{10} -алкіл;

- 5 $R^{23}, R^{24}, R^{27}, R^{28}, R^{30}, R^{32}, R^{35}, R^{36}, R^{39}$ і R^{40} , кожен, являють собою водень, і X приєднаний до атома Ar^1 , розміщеного поряд з атомом, зв'язаним з Ar^2 .

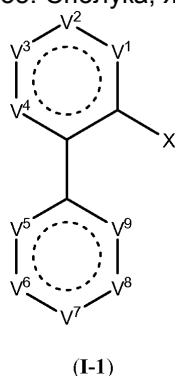
32. Сполука за п. 31, де X включає 7-членне кільце або 8-членне кільце.

33. Сполука за п. 31, де кожен R^{10}, R^{11}, R^{12} і R^{13} являє собою метил.

- 10 34. Сполука за п. 31, де X являє собою фосфін, який має структуру, відповідну формулі, що вибрана з групи, яка складається з:

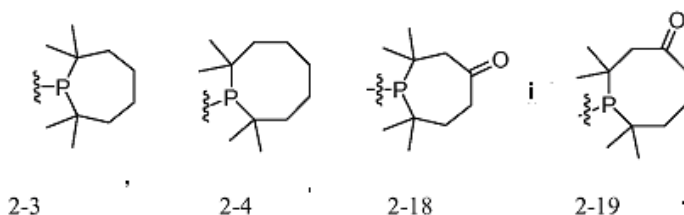


35. Сполука, яка має структуру, відповідну формулі (I-1):



або її сіль,

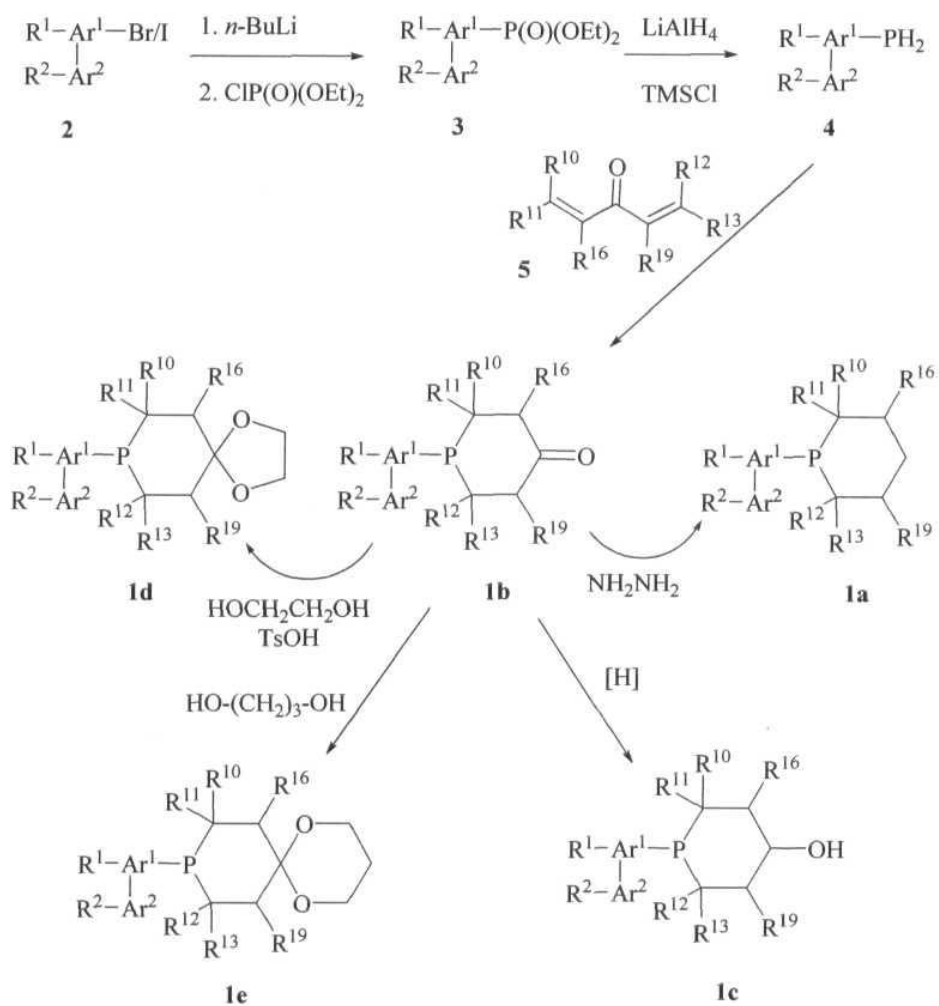
- 15 де V^1, V^2, V^3 і V^4 , кожен, являють собою CR^1 , де R^1 , в кожному випадку, являє собою водень; V^5 і V^9 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, незалежно являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкіл; V^6 і V^8 являють собою CR^2 , де R^2 , в кожному випадку, являє собою водень;
- 20 V^7 являють собою CR^2 , де R^2 являє собою водень або C_1 - C_{10} -алкіл; і X являє собою фосфін, що має структуру, відповідну формулі, вибраній з групи, що складається з формул 2-3, 2-4, 2-18 і 2-19:



36. Сполука за п. 35, де сполуку вибирають з групи, що складається з:

- 25 1-(біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепан-4-ону;
1-(біфеніл-2-іл)-2,2,7,7-тетраметилфосфепану;
2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепан-4-ону;
2,2,7,7-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфепану;
2,2,8,8-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокан-4-ону і
- 30 2,2,8,8-тетраметил-1-(2',4',6'-триізопропілбіфеніл-2-іл)фосфокану.
37. 7,7,9,9-Тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан.
38. Композиція каталізатора, яка містить попередник каталізатора на основі перехідного металу і сполуку за будь-яким з пп. 1-37.

39. Композиція каталізатора за п. 38, де попередник каталізатора на основі перехідного металу вибирають з групи, що складається з паладію, родію, рутенію, платини, золота, кобальту, іридію, міді і нікелю.
40. Композиція каталізатора за п. 39, де попередник каталізатора на основі перехідного металу містить паладій.
41. Композиція каталізатора, яка містить попередник паладієвого каталізатора і сполуку за п. 5.
42. Композиція каталізатора, яка містить попередник паладієвого каталізатора і 7,7,9,9-тетраметил-8-(2',4',6'-триізопропіл-3,6-диметоксибіфеніл-2-іл)-1,4-діокса-8-фосфаспіро[4.5]декан.
43. Композиція гетерогенного каталізатора, яка містить сполуку за будь-яким з пп. 1-37, ковалентно зв'язану з твердим носієм каталізатора.
44. Спосіб синтезу вторинного органічного сульфонаміду, який включає взаємодію арилнонафлату з первинним сульфонамідом в присутності попередника паладієвого каталізатора і щонайменше однієї сполуки, вибраної із сполуки за будь-яким з пп. 1-37.
45. Спосіб здійснення реакції утворення зв'язку, який включає каталізування вказаної реакції за допомогою сполуки за будь-яким з пп. 1-37, де реакцію утворення зв'язку вибирають з групи, що складається з реакції утворення зв'язку вуглець-азот, вуглець-кисень, вуглець-вуглець, вуглець-сірка, вуглець-фосфор, вуглець-бор, вуглець-фтор і вуглець-водень.
46. Спосіб утворення зв'язку в хімічній реакції, який включає каталізування вказаної реакції за допомогою сполуки за будь-яким з пп. 1-37, де зв'язок вибирають з групи, що складається із зв'язку вуглець-азот, зв'язку вуглець-кисень, зв'язку вуглець-вуглець, зв'язку вуглець-сірка, зв'язку вуглець-фосфор, зв'язку вуглець-бор, зв'язку вуглець-фтор і зв'язку вуглець-водень.
47. Спосіб одержання фосфациклів за будь-яким з пп. 1-37, який включає:
- перетворення біарилйодиду або біарилброміду 2 шляхом обміну метал-галогену в його літійорганічне похідне, яке зв'язують з хлорфосфатом, з одержанням біарилфосфонату 3;
 - відновлення біарилфосфонату 3 до первинного фосфіну 4;
 - взаємодія первинного фосфіну 4 з дивінілкетонем 5, з одержанням фосфоринанону 1b; і
 - необов'язково,
 - взаємодія фосфоринанону 1b з гідразином, з одержанням фосфіну 1a;
 - відновлення карбонільної групи фосфоринанону 1b з одержанням спирту 1c;
 - взаємодія фосфоринанону 1b з етиленгліколем, з одержанням кеталю етиленгліколю 1d; або
 - взаємодія фосфоринанону 1b з 1,3-пропандіолом, з одержанням кеталю пропандіолу 1e.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601