

**ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.Е. АРБУЗОВА
– ОБОСОБЛЕННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ
ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

на правах рукописи

Мусина Эльвира Ильгизовна

**МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНОМЕТИЛФОСФИНЫ: СИНТЕЗ,
ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: д.х.н., профессор Карасик А.А.

Казань – 2020

Оглавление

Список условных сокращений	5
Введение.....	6
Глава 1. Макроциклические фосфины, содержащие несколько эндоциклических донорных центров: методы синтеза и комплексообразующие свойства (литературный обзор)	15
1.1 Метод высокого разбавления (традиционный подход к синтезу фосфиновых макрогетероциклов)	16
1.2 Темплатный (матричный) синтез макроциклов. Комплексы фосфиновых макроциклов .	33
1.2.1 Комплексы переходных металлов с бис- и трис-фосфиновыми макроциклами	34
1.2.1.1. Темплатный синтез комплексов с бис- и трис-фосфиновыми макроциклами.....	34
1.2.1.2. Синтез металлокомплексов из бис- и трис-фосфиновых макроциклов.....	43
1.2.2 Комплексы переходных металлов с тетракис- и олигофосфиновыми макроциклами.	49
1.2.2.1. Темплатный синтез комплексов с тетракис- и олигофосфиновыми макроциклами	49
1.2.2.2. Синтез металлокомплексов на основе тетракис- и олигофосфиновых макроциклов	55
1.2.3 Комплексы гибридных P,E (E = O, N, S) - содержащих макроциклических соединений	59
1.2.3.1 Темплатный синтез комплексов гибридных P,E (E = O, N, S)-содержащих макроциклических соединений.....	59
1.2.3.2 Синтез металлокомплексов на основе гибридных P,E (E = O, N, S)-содержащих макроциклов.....	61
1.2.4 Комплексы переходных металлов с P-содержащими криптандами	75
1.3 Динамическая ковалентная химия фосфиновых макроциклов. Ковалентная самосборка.	80
Глава 2. Обсуждение результатов	91
2.1 Синтез новых P, N-содержащих циклофанов.....	96
2.1.1. Синтез 46-членных P, N-содержащих циклофанов	96
2.1.2. Синтез 28- и 36-членных циклофанов на основе пиридилсодержащих фосфинов	98
2.2. Синтез и структура 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных тетракисфосфиновых корандов.....	101
2.2.1 Синтез исходных 1,п-бис(арилфосфино)алканов и 1,п-бис((гидроксиметил)арилфосфино)алканов	102

2.2.2. Взаимодействие бис(гидроксиметил)органилфосфино)метана с первичными аминами: 1,3,5-азадифосфоринаны	105
2.2.3 Взаимодействие 1,2-бис(фенилфосфино)этана с формальдегидом и первичными аминами.....	107
2.2.3.1. Синтез 1,3,6-азадифосфациклогептанов	108
2.2.3.2. Синтез 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов.....	120
2.2.3.3. Синтез 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с хиральными экзоциклическими заместителями.....	129
2.2.4. Реакции 1,3-бис(фенилфосфино)пропана с формальдегидом и первичными аминами: 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканы	134
2.2.5 Реакции 1,n-бис(фенилфосфино)алканов (n = 4 - 6), с формальдегидом и первичными аминами: 18-[P ₄ N ₂]-аны, 20-[P ₄ N ₂]-аны, 22-[P ₄ N ₂]-аны.....	143
2.2.6. Особенности молекулярной структуры изомеров P ₄ N ₂ корандов разного размера.	149
2.2.7. Реакции 1,2-бис(фенилфосфино)этана с формальдегидом и диаминами, содержащими первичные аминогруппы: криптанды и бис-(1,3,6-азадифосфациклогептил)этаны	155
2.3. Динамическое поведение макроциклических аминометилфосфинов в растворах.	159
2.3.1. Превращения 1-аза-3,5-дифосфациклогексанов и 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов	160
2.3.2. Превращения 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с растворах	167
2.3.3. Превращения 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов в растворах.	180
2.3.4. Превращения 18-, 20- и 22-членных макроциклов в растворах	190
2.3.5 Предполагаемый механизм превращений	193
2.4. Реакции окисления и сульфирования циклических и макроциклических аминометилфосфинов	196
2.4.1. Реакции окисления 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов.....	197
2.4.2 Реакции сульфирования 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов.....	199
2.4.3 Реакции окисления 1,10-диаза-3,8,12,16-тетрафосфациклооктадеканов.....	203
2.5. Комплексы циклических и макроциклических аминометилфосфинов с переходными металлами.....	205
2.5.1. Комплексообразование макроциклических аминометилфосфинов с производными золота(I).....	207
2.5.2. Комплексообразование макроциклических аминометилфосфинов с производными меди (I)	215
2.5.3. Комплексообразование макроциклических аминометилфосфинов с производными никеля (II).....	230

2.5.4. Комплексообразование макроциклических аминотетрафосфинов с производными кобальта (II) и железа (II)	236
2.5.5. Комплексы 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с Ni(II) и Pt(II)	246
2.5.5.1. Взаимодействие 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с Pt(COD)Cl ₂	247
2.5.5.2. Получение комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов из 1,8-диаза-3,6,9,13-тетрафосфациклотетрадеканов	258
2.5.6 Комплексообразование структурно-жестких циклофанов с переходными металлами	265
2.5.6.1. Комплексообразование P,N-циклофанов с хлоридом золота (I)	266
2.5.6.2. Комплексообразование P,N-циклофанов с иодидом меди (I).....	270
2.5.6.3. Комплексообразование P,N-циклофанов с дихлоридами платины и палладия и карбонилами молибдена (0) и вольфрама (0)	275
Глава 3. Экспериментальная часть	283
Заключение	353
Выводы	355
Список использованной литературы	358

Список условных сокращений

ДКХ – динамическая ковалентная химия

ДС – динамическая система

ТГФ – тетрагидрофуран;

ДМФА – диметилформамид;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ДМЕ-диметоксиэтан

DPPE-1,2-дифенилфосфиноэтан

NBD – норборнадиен

АСАС – ацетилацетонат

ДВА – дибензилиденацетон

СОД -1,5-циклооктадиен

ТНТ-тетрагидротиофен

КСД – коэффициент самодиффузии

ДБУ – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен

o – орто;

m – мета;

n – пара;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ПМР – протонный магнитный резонанс

ИК - инфракрасный

м.д. – миллионные доли;

s – синглет

d – дублет

dd – дублет дублетов

m - мультиплет

sh - широкий

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия;

НЭП – неподеленная электронная пара;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ТМС – тетраметилсилан.

Введение

Актуальность работы. Химия макрогетероциклических соединений сформировалась в течение последних десятилетий на стыке координационной и органической химии после открытия Педерсеном уникальных свойств краун-эфиров. [1] Способность макрогетероциклических соединений селективно связывать, разделять и переносить катионы легла в основу их применения в качестве высокоселективных рецепторов, молекулярных контейнеров и реакторов, а также каталитических систем. [2-6] Другим ценным свойством макрогетероциклических соединений является их способность повышать растворимость неорганических солей в органических растворителях, и «освобождать» реакционноспособный анион, что позволило использовать их в органическом и неорганическом синтезе, биохимии и биофизике, медицине, химии полимеров и др. [2] Введение гетероатомов (кислород, азот, сера) в макроциклический скелет ограничивает конформационную свободу донорных центров и организует их для специфического связывания ионов металла. Селективность связывания макроциклами ионов различных металлов и органических ионов может регулироваться типом, числом и положением гетероатомов в кольце, размером цикла, а также наличием функциональных групп в кольце и на его периферии. Комплексные соединения макрогетероциклов с переходными металлами представляют особый интерес, учитывая их каталитические и биохимические свойства. С этой точки зрения особое внимание привлекают макроциклы, содержащие в основном скелете молекулы атомы трехвалентного фосфора. В отличие от наиболее распространенных макрогетероциклов с «жесткими» O- и N-донорными центрами, P-содержащие макроциклы способны связывать «мягкие» катионы, в частности ионы переходных металлов, поскольку атомы фосфора являются «мягкими» донорными центрами. [1-3] Такое связывание сопровождается дополнительными взаимодействиями металлических центров с различными фрагментами макроцикла. [7, 8] Более того, в катализируемых макроциклическими комплексами процессах также реализуется взаимодействие макроциклического остова с органическими субстратами, что благоприятствует их стереоселективности. [9]

В то же время, несмотря на высокий потенциал макроциклических полифосфинов, количество этих соединений и их применение в координационной и супрамолекулярной химии, а также в катализе достаточно ограничены, главным образом, из-за синтетической труднодоступности и способности образовывать смеси стереоизомеров, обусловленной высоким барьером инверсии атома фосфора. С этой точки зрения **актуальным** является поиск новых методов селективного синтеза полифосфорных макроциклов и их производных, изучение влияния внешних факторов на стабильность полученных соединений и их свойств как лигандов в координационной химии переходных металлов.

Достаточно легкий доступ к сложным полифункциональным макроциклическим соединениям обеспечивает использование принципов и подходов динамической ковалентной химии (ДКХ). [10]. Основным принципом ДКХ является обратимые разрыв и образование ковалентных связей, обеспечивающие способность к взаимопревращениям всех компонентов реакционной смеси, в результате чего равновесная система достигает термодинамического минимума, смещаясь к селективному образованию единственного соединения. Таким образом, ДКХ сочетает в себе возможности «коррекции ошибок», справедливой для супрамолекулярной химии, и прочность ковалентного связывания. В настоящее время уделяется значительное внимание развитию органической динамической ковалентной химии, обоснованию ее принципов, поиску реакций, удовлетворяющих требованиям ДКХ, способам управления динамической системой для получения целевых продуктов, поскольку именно она открывает возможности для конструирования структурно-сложных, в том числе макрогетероциклических молекул. В то же время, в химии фосфорорганических соединений, несмотря на многообразие и большое количество обратимых реакций, которые могут соответствовать требованиям ДКХ, соответствующие методы получения макроциклических соединений представлены единичными примерами. Один из основных подходов к синтезу макроциклических соединений в рамках органической динамической ковалентной химии основан на реакциях, сопровождающихся образованием С-N-связи, частным случаем которых является конденсация Манниха. Фосфорорганический вариант конденсации Манниха - аминотилирование первичных и вторичных фосфинов открывает путь к селективному синтезу ряда

циклических и ациклических соединений с фрагментом P-CH₂-N и может быть рассмотрен как метод получения макроциклических полифосфинов. Поиск условий, позволяющих создавать многокомпонентную динамическую систему (ДС) и управлять ею с целью селективного получения только одного продукта, является актуальной задачей. Кроме того, анализ динамического поведения макрогетероциклов определяет возможности дальнейшего применения макроциклических фосфорорганических динамических систем в целом, включая координационную химию переходных металлов.

Целью настоящего исследования является создание научных основ управления динамической системой, формируемой при взаимодействии P-N-фосфинов, формальдегида и N-N-аминов, для разработки методов селективного синтеза макроциклических полифосфинов и их металлокомплексов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

Изучить реакцию конденсации в системах «бис-фосфин с вторичными фосфиногруппами – формальдегид – первичный амин». Разработать метод селективного синтеза корандов разного размера на основе этой реакции.

Исследовать поведение макроциклических аминотилфосфиновых корандов и их производных в растворах и установить влияние структурных и физических факторов на их динамическое поведение

Разработать методы синтеза комплексов макроциклических аминотилфосфинов (корандов и циклофанов) с мягкими переходными металлами с определенными координационными числами и геометрией координационного полиэдра (Cu(I), Au(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II), W(0), Mo(0), Co(II), Fe(II) и выявить закономерности образования комплексов в зависимости от динамического поведения лиганда.

Научная новизна.

В результате проведенного систематического исследования впервые разработана общая методология селективного синтеза макроциклов различного строения (корандов и циклофанов), содержащих аминотилфосфиновые фрагменты, основанная на ковалентной самосборке в реакциях конденсации в системах P-N фосфин или бис-фосфин – формальдегид – N-N-амин или диамин. Вышеуказанные реакции относятся к

динамической ковалентной химии и в их результате формируются динамические системы взаимопревращающихся гетероциклических и макроциклических аминометилфосфинов, из которых стереоселективно с высокими выходами выделяется только один тип соединений.

Расширен ряд известных 28-, 36 и 38-членных циклофанов, содержащих диазидифосфациклооктановые фрагменты, за счет синтеза новых представителей 28- и 36-членных циклофанов с экзоциклическими пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора, а также осуществлен синтез представителей нового класса 46-членных P,N-содержащих циклофанов, содержащих большее количество фановых фрагментов. Выявлено ограничение, связанное со структурой исходного диамина, для процессов ковалентной самосборки макроциклов при конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин – формальдегид - диамин.

Впервые разработан метод селективного синтеза 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных P,N-содержащих корандов на основе взаимодействия в системе «бис(R)фосфино)алкан- - формальдегид – первичный амин» и обозначены условия образования и выделения макроциклов из динамической системы. Сформулированы эмпирические правила, позволяющие предсказывать селективное образование единственного стереоизомера в зависимости от четности / нечетности количества метиленовых фрагментов между атомами фосфора в исходном бис-фосфине.

Впервые показано, что в растворах циклические и макроциклические аминометилфосфины существуют в виде динамической системы взаимопревращающихся стереоизомеров и циклов меньшего размера. Скорость установления равновесия увеличивается в присутствии кислот и солей переходных металлов. Впервые показано, что процессы реорганизации макроциклических аминометилфосфинов (стереоизомеризация, обмен радикалами при атомах азота, обратимое превращение в средние циклы) связаны с лабильностью P-CH₂-N-фрагмента. Предложен механизм превращений, основанный на протон-индуцированном разрыве C-N-связи с образованием метиленфосфониевого катиона, и последующей внутри- или межмолекулярной нуклеофильной атакой аминогруппы на его атом углерода.

Разработаны методы синтеза комплексов переходных металлов на основе разных стереоизомеров 14-, 16-, 18- и 20-членных макроциклических фосфинов и продемонстрирована способность иона металла «выбирать» наиболее предпочтительный изомер лиганда из динамической системы, а также способность аминотилфосфиновых лигандов «подстраиваться» под геометрию, требуемую ионом металла, что позволяет отнести последние к категории «умных» лигандов, способных образовывать комплексы заданной структуры.

Разработаны методы синтеза координационных соединений с эндо- и экзоциклическим расположением ионов металла на основе 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов, содержащих циклические дифосфиновые диазидифосфациклооктановые фрагменты, и установлено, что на структуру образующегося комплекса влияет природа иона металла и количество и подвижность фановых фрагментов, которые определяют способность диазидифосфациклооктанов изменять конформацию в результате комплексообразования. В свою очередь, в результате комплексообразования циклофановый каркас способен изменять свою конформацию в зависимости от иона металла.

Теоретическая и практическая значимость.

В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, химическом поведении и комплексообразующих свойствах макроциклических полифосфиновых P,N-лигандов различного пространственного строения. Разработанные методы синтеза макроциклических корандов и циклофанов являются универсальными, что позволяет расширять и дополнять ряды макроциклических P,N-лигандов как за счет изменения размера цикла, так и за счет вариации заместителей при гетероатомах, тем самым придавая лигандам и их производным практически полезные свойства. Наличие дополнительных периферийных донорных и основных центров в 28- и 36-членных циклофанах расширяет их координационные возможности, и позволяет конструировать на их основе системы, обладающие практически полезными каталитическими и люминесцентными свойствами. Полученная информация о структуре, конфигурации атомов фосфора и конформации тетрафосфиновых лигандов является общей для любых алициклических полифосфиновых макроциклических лигандов и позволяет предсказывать структуру и свойства других еще не полученных полифосфиновых

лигандов. Данные о химических свойствах полученных макроциклических соединений могут быть применимы для модификации как самих лигандов, так и для целенаправленного синтеза новых металлокомплексов с другими ионами переходных металлов. Обнаруженная уникальная способность 14- и 16-членных макроциклических аминотетрафосфинов превращаться в циклы вдвое меньшего размера, является основой для синтеза комплексов каталитически активных металлов со среднециклическими дифосфиновыми лигандами, недоступными классическим способом.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

Положения, выносимые на защиту:

оригинальные данные по методам синтеза 28-, 36- и 46-членных P,N-содержащих макроциклов на основе реакции конденсации системах «первичный фосфин – формальдегид - диамин»;

оригинальные данные по методам синтеза 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных P,N-содержащих макроциклов на основе реакции конденсации в системе «бис-фосфин с вторичными фосфиногруппами – формальдегид - первичный амин» и их структурным особенностям;

данные о поведении в растворах циклических и макроциклических корандов, содержащих P-CH₂-N-фрагменты, включая кинетические исследования и предложенный механизм;

синтез и структура комплексов 28-, 36-, 38- и 46-членных P,N-содержащих макроциклов с металлами подгруппы меди (Cu, Au), и также подгрупп никеля (Pt, Pd) и хрома (Mo, W);

синтез и структура производных макроциклических диазатетрафосфациклоалканов, в том числе их комплексов с переходными металлами

Личный вклад автора

Основные результаты по теме диссертации получены лично автором в период с 2009 по 2019 гг. в ИОФХ им. А.Е. Арбузова, с 2017 года - обособленном структурном

подразделении ФИЦ КазНЦ РАН. Личный вклад автора состоит в определении основных направлений исследования, постановке задач, проведения анализа литературных данных по теме диссертации. Диссертантом лично выполнена основная часть экспериментальных исследований, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы. Часть работ выполнена под руководством автора в рамках дипломных работ студентов ФГБОУ ВО «КНИТУ» и КФУ, а также диссертационных работ аспиранта ИОФХ им. А.Е.Арбузова Шамсиевой А.В., а также при совместном руководстве консультанта и автора в выполнении диссертационных работ Стрельника И.Д., Виттманн (Фесенко) Т.И. и Николаевой (Железиной) Ю.А. Часть экспериментальной работы выполнена в Институте неорганической химии Университета Лейпцига в группе профессора Е. Хей-Хоккинс. Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН и Институте неорганической химии Университета Лейпцига, ЯМР исследования проводились в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, квантово-химические расчеты, масс-спектры и данные элементного анализа получены в лаборатории физико-химического анализа ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались российских на международных конференциях: International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds (Казань, 2011), 18th, 19th, 20th, 21st, 22st International Conference on Phosphorus Chemistry» (Вроцлав, 2010, Роттердам, 2012, Дублин, 2014, Казань, 2016, Будапешт 2018), 4th и 5th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Копенгаген, 2017, Москва 2019), XXIV, XXV, XXVI, XXVII Международной Чугаевской конференция по координационной химии. (Санкт-Петербург, 2009, Суздаль, 2011, Казань, 2014, Нижний Новгород, 2017), V и VI Razuvaev lectures (Нижний Новгород, 2010, 2015), XII European Congress on Catalysis (Казань, 2015), 42nd International Conference on Coordination Chemistry (Брест, Франция, 2016), кластер конференций «Оргхим-2016» (Репино, Санкт-Петербург, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 28th International Conference on Organometallic Chemistry (Флоренция, 2018).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 31 научной статье и главах в трех монографиях, опубликованных в профильных российских и международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и включенных в системы цитирования Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 395 страницах, включает в себя 145 схем, 92 рисунка и 20 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (335 источников).

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений, а затем в выделившейся из нее лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Работа выполнялась в рамках исследований Института по государственным бюджетным темам и при поддержке грантов РФФИ 15-13-30031, РФФИ № 10-03-00380, РФФИ 12-03-97083_р-поволжье_а, РФФИ 13-03-13563, РФФИ 15-43-02292_р-поволжье_а, 18-03-00833, гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ НШ-4428.2014.3, НШ-6667.2012.3, гранта DAAD, программой Erasmus+ Staff Mobility

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют пунктам 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», 3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций» 4 «Развитие теории химического строения элементоорганических соединений», 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство»» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту д.х.н. профессору Карасику А.А. за бесценный опыт, внимание и поддержку; особенную благодарность к.х.н. Балугеой А.С. и к.х.н. Наумову Р.Н. за помощь в выполнении и обсуждении основных работ. Автор признателен всему коллективу лаборатории фосфорорганических лигандов, особенно к.х.н. Игнатьеву С.Н., к.х.н. Стрельника И.Д., к.х.н. Виттманн Т.И., к.х.н. Николаеву Ю.А., к.х.н. Шамсиеву А.В., Спиридонову Ю.С., и сотрудников лаборатории металлоорганических и координационных соединений за всестороннюю помощь и поддержку в исследовании. Автор благодарит сотрудников лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. Арбузова (д.х.н. Литвинова И.А., к.х.н. Добрынина А.Б., к.х.н. Криволапова Д.Б.), лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. Арбузова (д.х.н. Латыпова Ш.К., Кондрашову С.В.), лаборатории физико-химических методов анализа ИОФХ им. Арбузова (д.х.н. Кацюбу С.А., к.ф.-м.н. Герасимову Т.П., к.х.н. Ризванова И.Х.) за обсуждение совместных результатов.

Глава 1. Макроциклические фосфины, содержащие несколько эндоциклических донорных центров: методы синтеза и комплексообразующие свойства (литературный обзор)

Макроциклические соединения фосфора, содержащие более одного донорного центра, относятся к подклассу элементоорганических соединений, и в более общем смысле их называют мультидентатными макроциклическими соединениями или макрогетероциклами. По своей топологии фосфорные макрогетероциклы подразделяются на краун-соединения, криптанды и циклофаны. Благодаря способности селективно связывать, разделять и переносить катионы, анионы, нейтральные молекулы, а также образовывать комплексы переходных металлов в разных степенях окисления, макрогетероциклические соединения применяются в качестве высокоселективных рецепторов, молекулярных контейнеров и реакторов, а также каталитических систем [3-6]. Макроциклический скелет, включающий гетероатомы (O, N, S, P), ограничивает их конформационную свободу, фиксируя их в положении, предорганизованном для селективного связывания определенных частиц. В частности, свойство краун-соединений, содержащих «жесткие» донорные центры (O, N), связывать катионы приводит к повышению растворимости неорганических солей в органических растворителях, и увеличению реакционной способности аниона, поскольку последний становится несольватированным («обнаженным»), и, соответственно более электронодонорным, тем самым повышается его нуклеофильность и основность (для NaI^- , OH^- , CN^- и т.д.). За счет меньшего размера по сравнению с сольватированным анионом он способен атаковать пространственно затрудненные реакционные центры [2]. Кроме того, усиливаются окислительные (MnO_4^-) или восстановительные свойства (BH_4^-) анионов. Эти свойства краун-соединений позволили использовать их в органическом и неорганическом синтезе, биохимии и биофизике, медицине, химии полимеров и др.

На селективность макроциклов по отношению к ионам различных металлов оказывают влияние различные факторы: размер цикла, тип, число, положение гетероатомов в кольце, наличие функциональных групп в молекуле. Так, наиболее распространенные макрогетероциклы с «жесткими» O- и N-донорными центрами как

правило связывают «жесткие» ионы металлов, тогда как сера- и фосфор-содержащие макроциклы способны связывать «мягкие» катионы, в частности ионы переходных металлов [7, 8]. Более того, в катализируемых макроциклическими комплексами процессах также возможно взаимодействие макроциклического остова с органическими субстратами, что может благоприятствовать их стереоселективности [8].

В основе синтеза макроциклических фосфинов практически всегда лежат реакции циклизации, как правило, реакции нуклеофильного замещения (циклоконденсации) или присоединения [11 - 14]. Однако методология синтеза значительно различается. К настоящему моменту известно три основных методологических синтетических подхода к получению фосфорсодержащих макроциклов, в которых атом трехвалентного фосфора непосредственно включен в макроциклический скелет: 1) метод высокого разбавления; 2) темплатный синтез и, 3) ковалентная самосборка. Каждый подход имеет свои преимущества и ограничения, подробное обсуждение которых будет представлено в настоящем обзоре. Кроме того, будут обсуждены основные комплексообразующие свойства макроциклических фосфорсодержащих соединений. Особый интерес представляют соединения, содержащие не менее двух донорных центров, обеспечивающих более сильное связывание металлического центра за счет хелатного и, в некоторых случаях, макроциклического эффекта. В настоящем обзоре будут представлены макроциклы, содержащие не менее двух донорных центров, где как минимум один из них является атомом фосфора.

1.1 Метод высокого разбавления (традиционный подход к синтезу фосфиновых макрогетероциклов)

Реакции циклизации, в которых принимают участие два бифункциональных агента, как правило, характеризуются низким выходом целевых макроциклов, обусловленным протеканием большого количества побочных реакций. Схематически образование побочных продуктов можно изобразить следующим образом (рисунок 1.1): в результате первоначального взаимодействия соединений А и В образуется молекула с двумя способными к взаимодействию функциональными группами. В случае обычных

концентраций реагентов взаимодействие с другой бифункциональной молекулой является наиболее вероятной, что приводит к полимеризации.

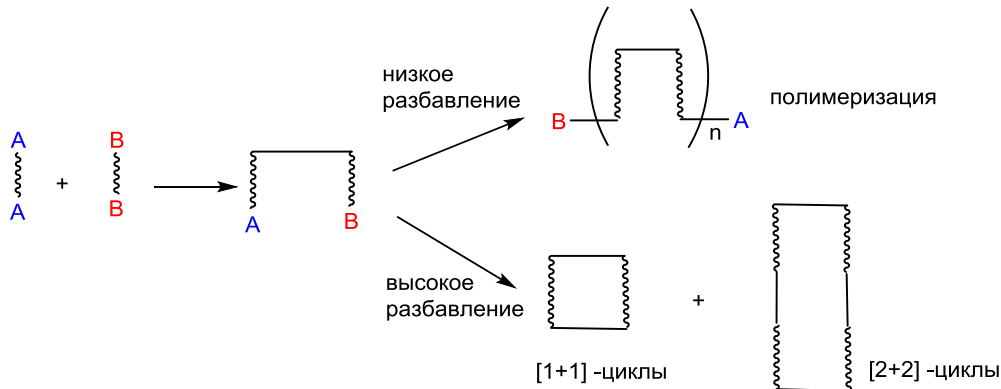


Рисунок 1.1. Схематичное представление реакций циклизации в условиях низкого и высокого разбавления.

В случае разбавления раствора до концентраций реагентов ниже $3 \cdot 10^{-5}$ М, при которой вероятность столкновения более чем двух молекул крайне мала, с большой долей вероятности стоит ожидать циклизации с образованием продуктов [1+1]-циклизации и [2+2]-циклизации. Во втором случае продукт [1+1]-циклизации представляет собой средний цикл, избежать образования которого можно лишь путем протекания последовательных реакций, в результате которых образуется соединение с функциональными группами, не способными к внутримолекулярному взаимодействию, а дальнейшая его функционализация формирует промежуточное соединение, вступающее во взаимодействие с другим бифункциональным реагентом (рисунок 1.2), т.е. образование макроцикла в данном случае тоже представляет собой циклизацию только двух молекул – [1+1].

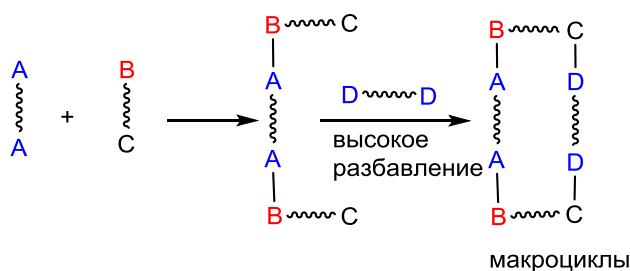
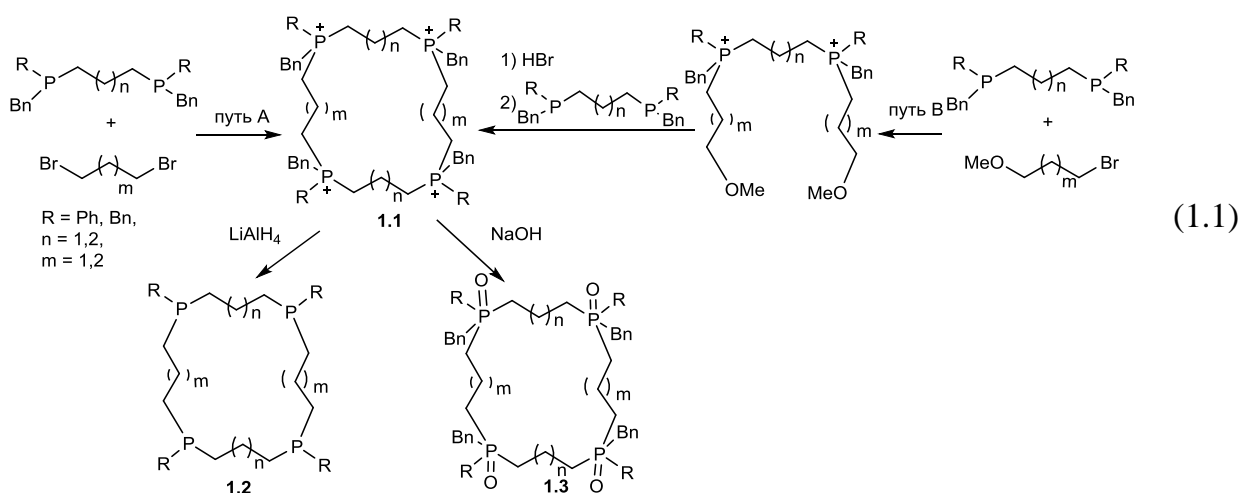


Рисунок 1.2. Схематичное представление реакций [2+2]-макроциклизации в условиях высокого разбавления.

Таким образом, получение макроциклических соединений методом высокого разбавления требует использования быстрых и необратимых реакций с участием только двух молекул, при этом оба реагирующих фрагмента должны быть предорганизованы для образования макроциклов.

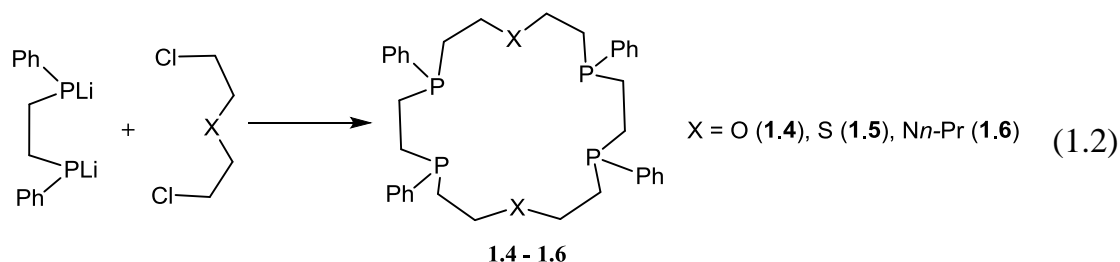
Первые представители макроциклических гомодентатных фосфорсодержащих краун-соединений были получены в 1975 году Хорнером реакцией циклоприсоединения дибромалканов к бис(бензил(R)фосфино)-пропану или -бутану в условиях обычного разбавления в виде тетрафосфониевых солей **1.1** (Схема 1) [15, 16]. Выходы макроциклов были достаточно низкие и составили всего 3 - 11%. Полученные тетрафосфониевые соли **1.1** были либо восстановлены в соответствующие третичные фосфины **1.2** взаимодействием с LiAlH_4 , либо переведены в фосфиноксиды **1.3** обработкой щелочью (Схема 1.1).



Последовательное алкилирование сначала одной молекулы бис-фосфина α,ω -бром(метокси)алканом, а затем, после конверсии метокси-групп до бромидных, другой молекулы бис-фосфина позволило увеличить выход макроциклов **1.1** до 20-50 % [15, 16].

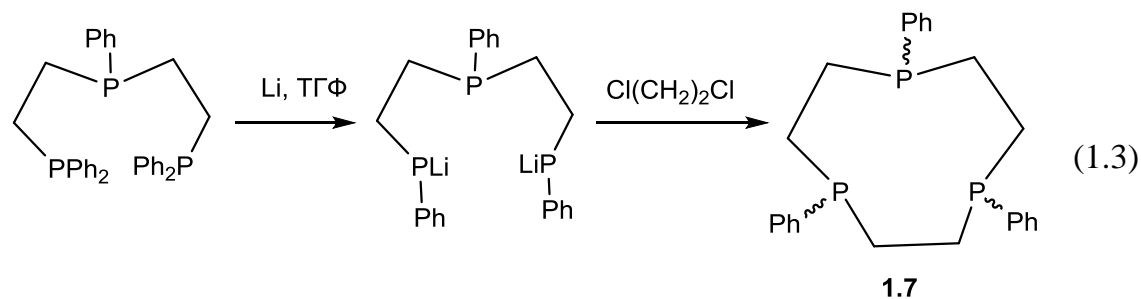
Другим примером получения макроциклов в условиях обычных концентраций стал синтез фосфорсодержащих аналогов краун-эфиров **1.4** – **1.6**, включающих в циклический остов наряду с атомами фосфора кислородные, серные или азотные донорные центры, путем реакции циклоконденсации дилитий-1,2-

бис(фенилфосфидо)этана с 2-хлорэтиловым эфиром [17, 18], бис(2-хлорэтил)сульфидом [19] или бис(2-хлорэтил)амином [20] в тетрагидрофуране (схема 1.2).



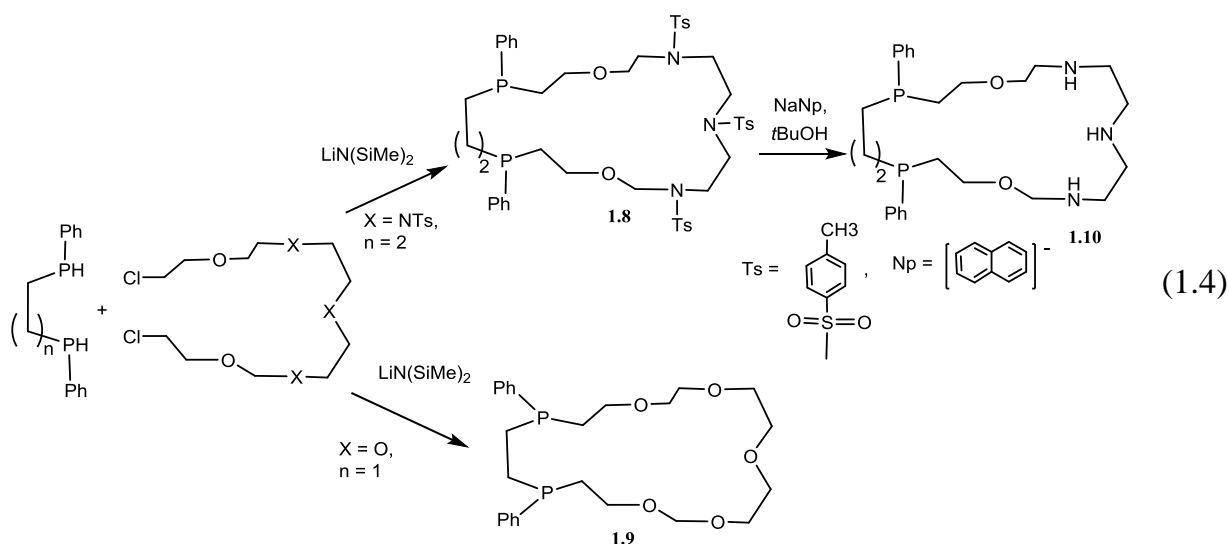
Благодаря наличию четырех атомов трехкоординированного фосфора, имеющих достаточно высокий барьер инверсии, макроциклы **1.4** – **1.6** могут существовать в виде диастереомеров, некоторые из которых были выделены в индивидуальном виде. Однако выходы целевых продуктов этих реакций составили всего 1 – 12 %.

Примером [1+1] макроциклизации является реакция дилитий-бис(2-дифенилфосфидоэтил)фенилфосфина, полученного из соответствующего трис-фосфина и лития в ТГФ [21], с 1,2-дихлорэтаном в условиях высокого разбавления, которая привела к образованию 9-членного макроцикла **1.7** с выходом 78 % (схема 1.3) [22]



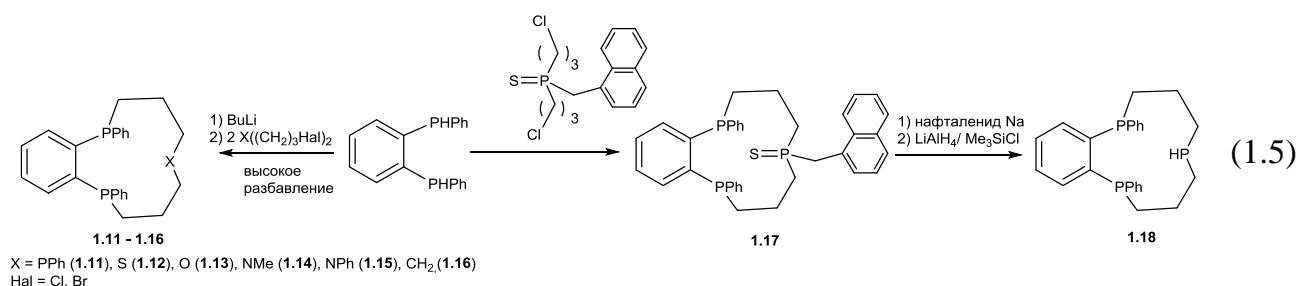
Согласно данным ЯМР ^{31}P спектроскопии, было получено два изомера с *син-син* и *син-анти* расположением заместителей при атомах фосфора в соотношении 3:7, которые авторам разделить не удалось.

В условиях высокого разбавления реакцией циклоконденсации 1,2-бис(фенилфосфино)этана или 1,3-бис(фенилфосфино)пропана с предварительно синтезированными сложными дигалогенпроизводными в присутствии бис(триметилсилил)амида лития были получены 22-членный азафосфакраун-эфир **1.8** и 21-членный фосфакраун-эфир **1.9** (схема 1.4). Выходы макроциклов при этом составили 65-68 %. [23].



Наличие двух асимметрических атомов фосфора в макроциклах **1.8** и **1.9** явилось причиной образования двух стереоизомеров, которые удалось разделить, используя методику, основанную на различной растворимости их комплексов никеля (II). Важно отметить, что при плавлении чистой *син*- или *анти*-формы **1.8** происходит изомеризация и образуется равновесная эквимольная смесь диастереомеров **1.8**. После нескольких циклов термической изомеризации и разделения диастереомеров исходная смесь может быть превращена преимущественно либо в *рац*-, либо в *мезо*-диастереомер. Добавление к *син*-**1.8** или *анти*-**1.9** 6 эквивалентов нафталенида натрия в 1,2-диметоксиэтаноле (DME) в присутствии 3 эквивалентов трет-бутанола при -45°C приводило к детоцилированию без изомеризации исходных соединений с образованием соответствующего N-H-производного **1.10** [23]

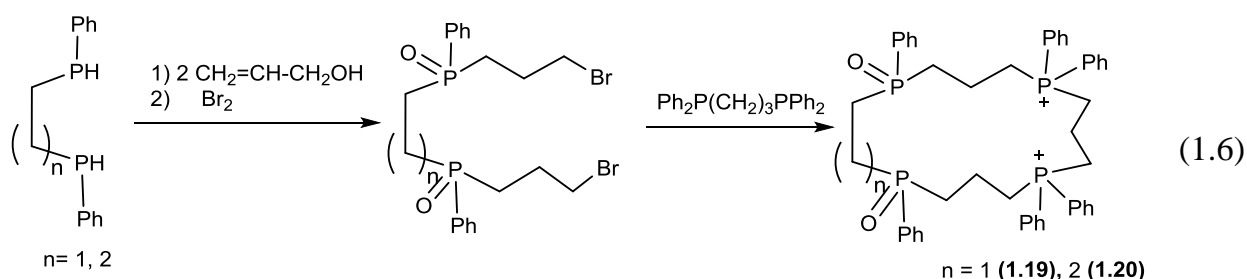
С использованием метода высокого разбавления был также синтезирован 11-членный трис-фосфин **1.11** в виде смеси изомеров с выходом 35 % (схема 1.5) [24].



Аналогичные реакции циклоконденсации использовались для получения макроциклов, содержащих наряду с атомом фосфора другие донорные центры (кислород, серу, азот и мышьяк) в различных комбинациях [25 - 28]. Так, при взаимодействии дилитий-1,2-(бис(дифенилфосфидо)бензола с бис(галогенпропил)-производными, включающими кислород, серу, метиленовую, метиламино-или фениламиногруппу, в условиях высокого разбавления в ТГФ, был получен ряд 11-членных макроциклов **1.12** - **1.16** с выходами 30 - 60% (схема 1.5). Во всех случаях были выделены изомеры, в которых фенильные заместители при атомах фосфора у бензофрагмента расположены исключительно в *цис*-положениях [27].

Большинство полученных таким способом 11-членных макроциклических лигандов содержит третичные фосфиногруппы, что ограничивает их последующую функционализацию. Восстановление фосфинсульфида **1.17**, полученного аналогично макроциклам **1.11** - **1.16** с выходом 36 %, нафталенидом натрия и литий алюмогидридом дало необычный макроцикл **1.18**, в котором одна из фосфиногрупп является вторичной (схема 1.5) [29].

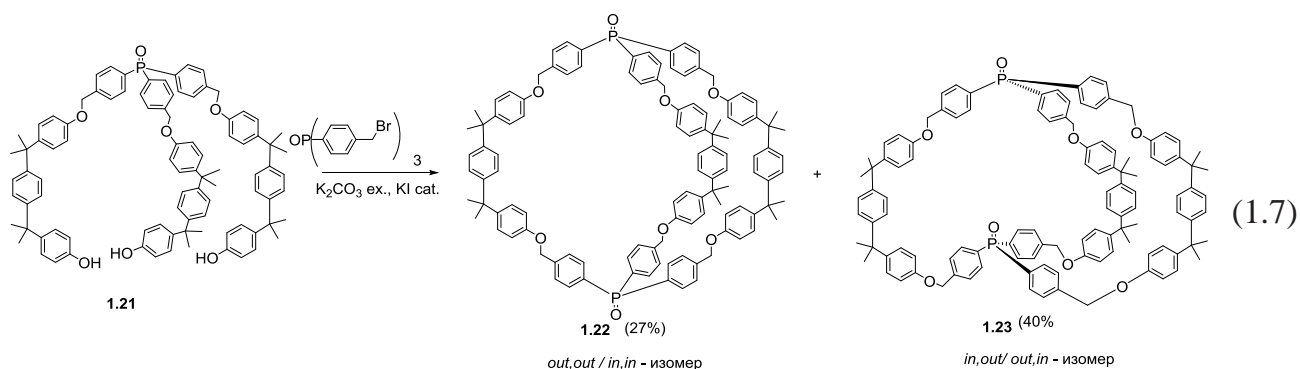
Метод высокого разбавления позволяет синтезировать макроциклы, содержащие не только различные гетероатомы, но и разные эндоциклические функциональные группы в одной молекуле. Так, 15- и 16-членные макроциклы **1.19** и **1.20** с двумя фосфониевыми и двумя фосфорильными группами были синтезированы по схеме 1.6 с выходами 50 и 57 % соответственно [30].



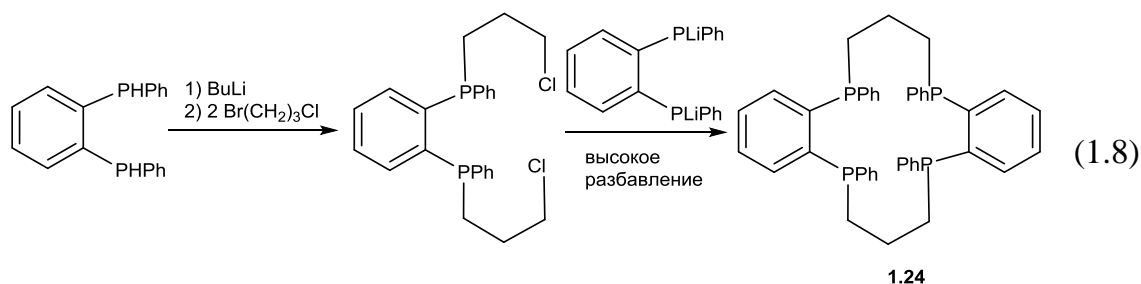
На первой стадии вторичный бис-фосфин алкилировался аллиловым спиртом, затем после взаимодействия с бромом, сопровождающимся окислением фосфиногрупп, образовывались соответствующие дибромпроизводные, которые вводились в реакцию

циклоконденсации с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном, давая соответствующие фосфониевые производные. Фосфониевые группы были гидролизованы в присутствии щелочи до фосфорильных. Полученные тетрафосфиноксиды, по предположению авторов, могут быть восстановлены до соответствующих тетракис-фосфинов. [30]

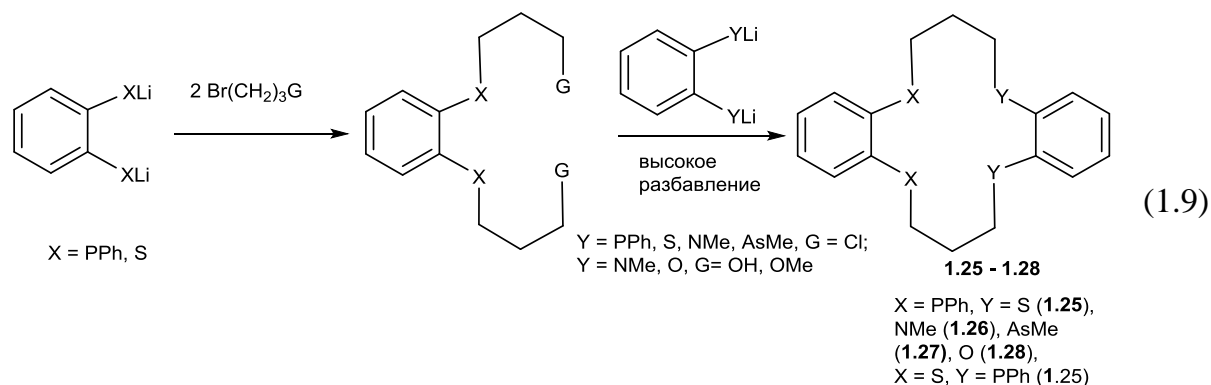
Одним из преимуществ метода высокого разбавления являются практически однозначное протекание реакции и применимость его для синтеза макроциклов любого размера. Так, взаимодействием предорганизованного трис-фенола **1.21**, содержащего фосфорильную группу, с трис(4-бромметил)фосфиноксидом в условиях высокого разбавления получены уникальные изомерные бициклические продукты **1.22**, **1.23** с удовлетворительным выходом 27 - 40 % (схема 1.7) [31]. В растворах для обоих соединений наблюдается гомеоморфная изомеризация, проявляющаяся в усреднении спектральной картины в ЯМР спектрах. Оба изомера могут быть восстановлены HSiCl_3 до соответствующих бис-фосфинов.



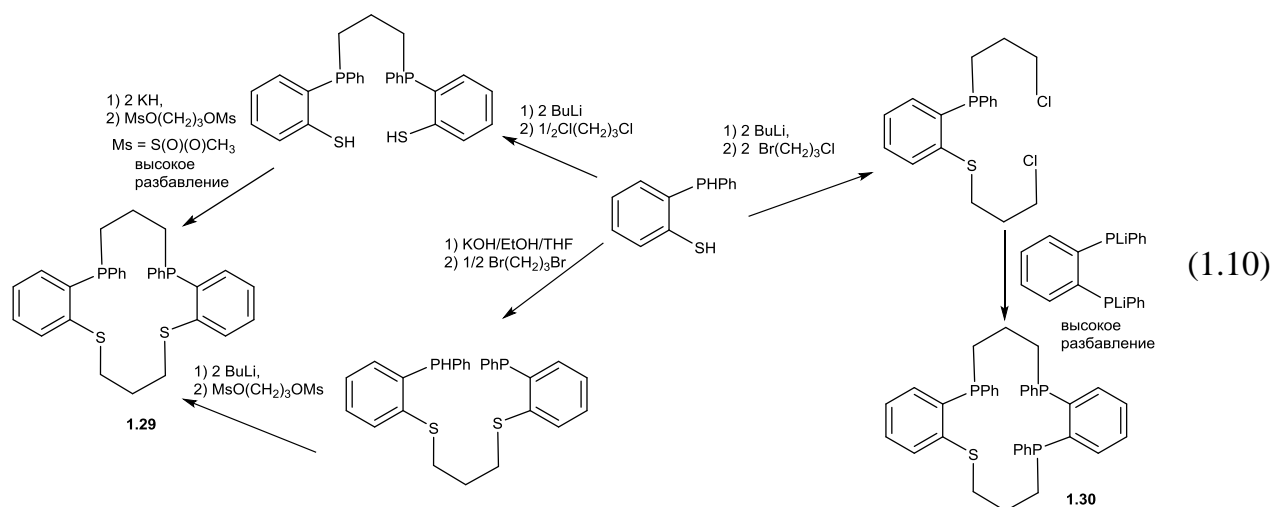
Последовательное формирование структурообразующих единиц макроцикла с целью избежания средних циклов широко используется для синтеза макроциклов. Такой подход позволил получить 14-членный тетракис-фосфин **1.24**, для которого удалось выделить в чистом виде *RSSR* изомер с выходом 22 % и *RSRS* изомер с выходом 11 % (Схема 1.8) [25, 26]



Аналогичные 14-членные макроциклы **1.25** – **1.28**, содержащие другие гетероатомы (O, S, N, As) у одного из бензофрагментов, были получены путем последовательной конденсации дилитий-1,2-бис(дифенилфосфидо)бензола или дилитий-1,2-дитиобензола дигалогенпропаном и другой молекулой дилитиевого производного, несущей гетероатом (Схема 1.9). [27]

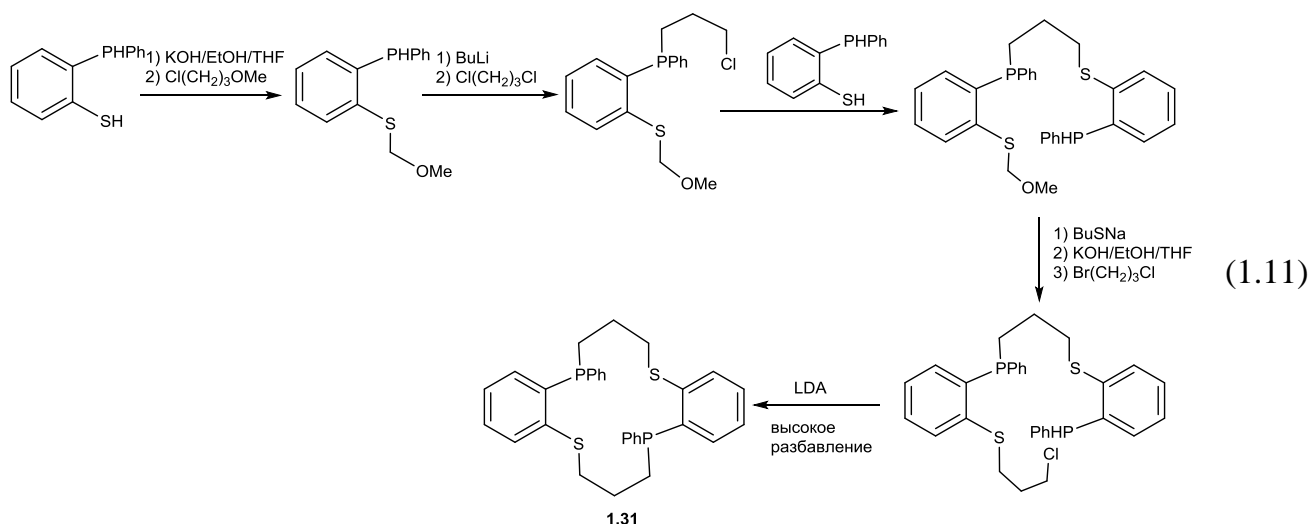


В развитие этих работ были получены также макрогетероциклы, содержащие по два различных гетероатома у одного бензофрагмента, что, очевидно, было значительно более сложной синтетической задачей. Так, из 2-(фенилфосфино)тиофенола были получены соответствующие 14- P_2S_2 и 14- P_3S макроциклы **1.29** и **1.30** соответственно (схема 1.10) [32].



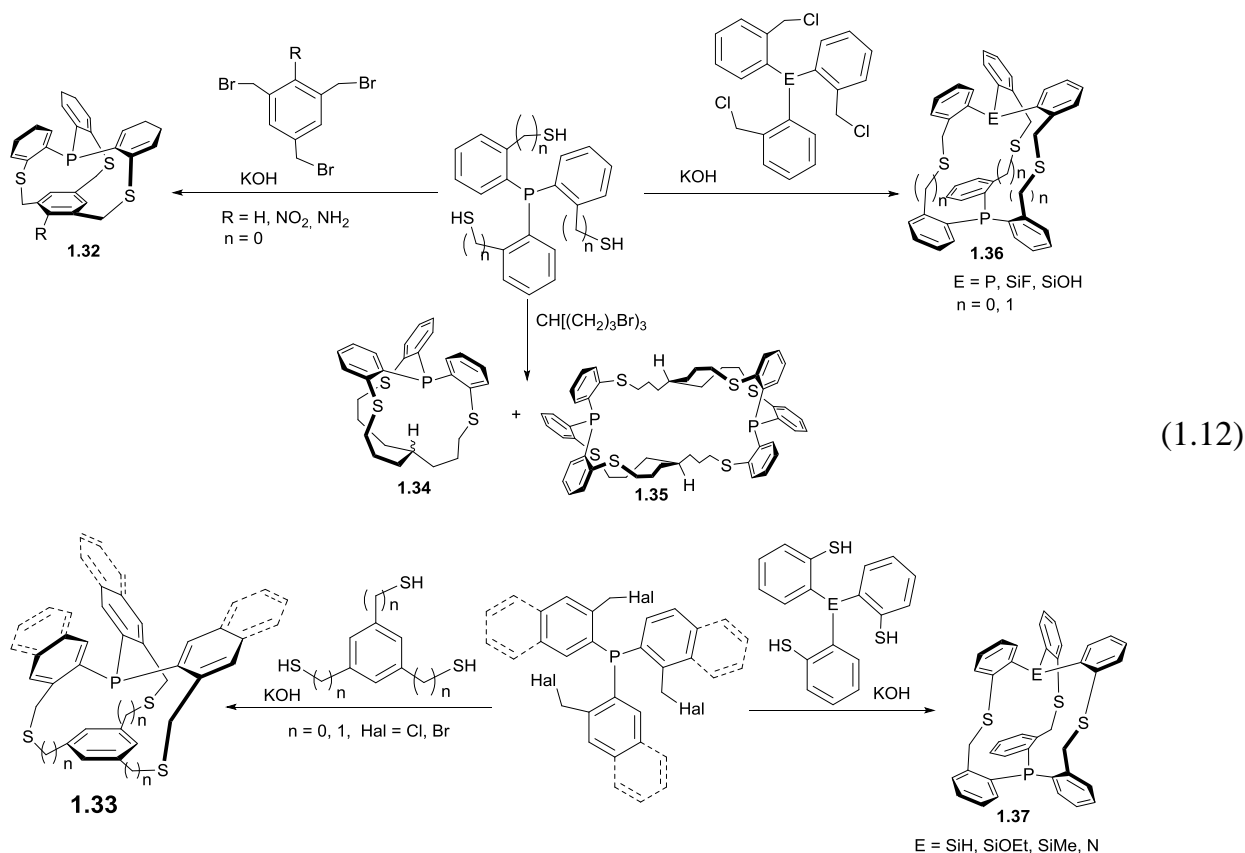
Интересно отметить, что авторы опробовали два пути к синтезу макроциклов **1.29**. В первом, сначала алкилировалась фосфиногруппа, и лишь затем, в условиях высокого разбавления, тиогруппа, при этом выход целевого продукта достигал 38%, во втором, наоборот, сначала алкилировали тиогруппу, а затем фосфиногруппу, однако выход при этом составил лишь 16 % (схема 1.10). В обоих случаях была получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров макроцикла **1.29**, которую удалось разделить хроматографически. В синтезе макроцикла **1.30** для алкилирования и фосфино-, и тиогруппы использовали несимметричный 1-бром-3-хлорпропан, а макроциклизация завершалась добавлением к образовавшемуся дихлорпроизводному 1,2-бис-(фенилфосфидолитий)бензола (схема 1.10).

Схожий макроцикл **1.31** с *транс*-расположением фосфиновых групп был получен последовательным алкилированием фосфино и тиогрупп согласно схеме 1.11. [32]



Использование двух трис-функциональных реагентов в реакциях циклоконденсации в условиях высокого разбавления привело к образованию криптанов **1.32** – **1.37** (схема 1.12). [33 - 36] Криптановы **1.32** и **1.33** были выделены в виде *in*-изомера, вследствие чего НЭП фосфора оказывается направленной внутрь полости, что проявляется в химической инертности криптанов: в частности, криптан **1.32** не протонируется безводным HBr и не окисляется при кипячении в перекиси водорода и уксусной кислоте [33, 34]. Наличие акцепторных (NO_2) или донорных (NH_2) групп в основном кольце не изменяет устойчивости полученных криптанов [35]. Криптановы **1.33** ($n = 1,2$), выделенные с выходами 59 и 51 % соответственно, также оказались очень устойчивы к окислению. Так, длительное кипячение с перекисью

водорода в уксусной кислоте приводит к полному окислению атомов серы и не затрагивает атомы фосфора, давая соответствующие фосфино-трисульфоны. [36, 37]



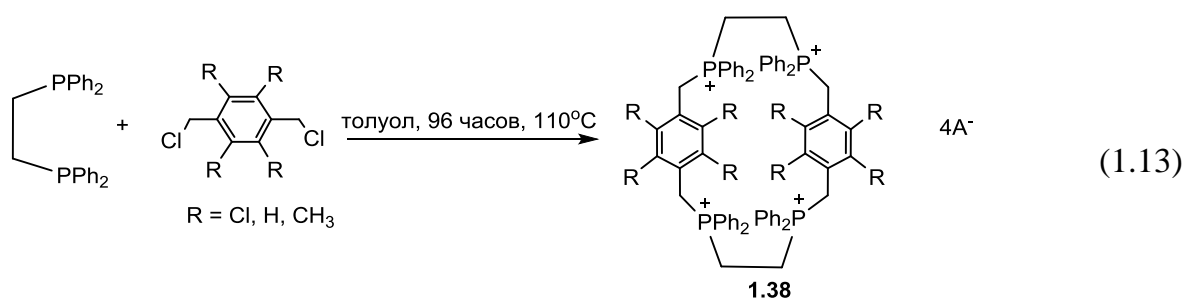
Важно отметить, что циклофаны **1.33** с $n = 0$ выделены со значительно меньшими выходами (11-12%) по сравнению с соединениями, где атомы серы были отделены от жесткого бензофрагмента метиленовыми мостиками. [38]

Роль предорганизации структурных единиц хорошо продемонстрирована на примере реакции трис-(2-меркаптофенил)фосфина с трис-(3-бромпропил)метаном, которая протекает не только с меньшими выходами, но и значительно менее селективно, давая смесь *in, in*- и *out, out*-изомеров **1.34** с выходами 7 и 5% соответственно, а также продукт [2+2]-циклизации **1.35** как *in, out, in, out*-изомер. [39]

«Двушاپочные» криптанты **1.36** и **1.37**, имеющие разные гетероатомы в голове и основании криптанда, практически всегда выделялись в виде *in, in*- изомеров, что находилось в соответствии с квантово-химическими расчетами [38, 40]. Однако, в случае силлил-фосфиновых производных **1.37**, где $E = \text{SiOEt}, \text{SiMe}$, наряду *in, in*-изомерами наблюдалось образование *out, in*-изомеров [40]. Следует отметить, что выходы криптанов **1.36** и **1.37** не превышали 10%.

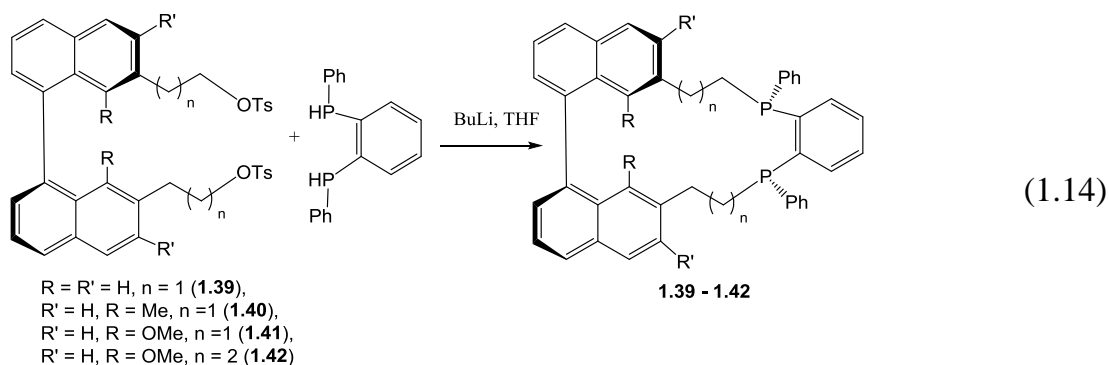
Применение метода высокого разбавления ограничивается количеством возможных субстратов, сложностью экспериментальной техники и необходимостью утилизации большого количества растворителей. Кроме того, сам по себе метод высокого разбавления не решает проблемы стереоселективного синтеза олигофосфиновых макроциклов и часто в результате реакции образуются трудноразделимые смеси стереоизомеров. Одним из возможных решений селективного синтеза макроциклов является применение в реакциях циклизации реагентов со структурно жесткими или структуро-организующими линкерами, обеспечивающими образование только одного изомера.

Впервые этот подход был опробован для синтеза тетрафосфониевых макроциклов **1.38**, содержащих п-ксилиленовые линкеры, с практически количественными выходами (Схема 1.13). [41]

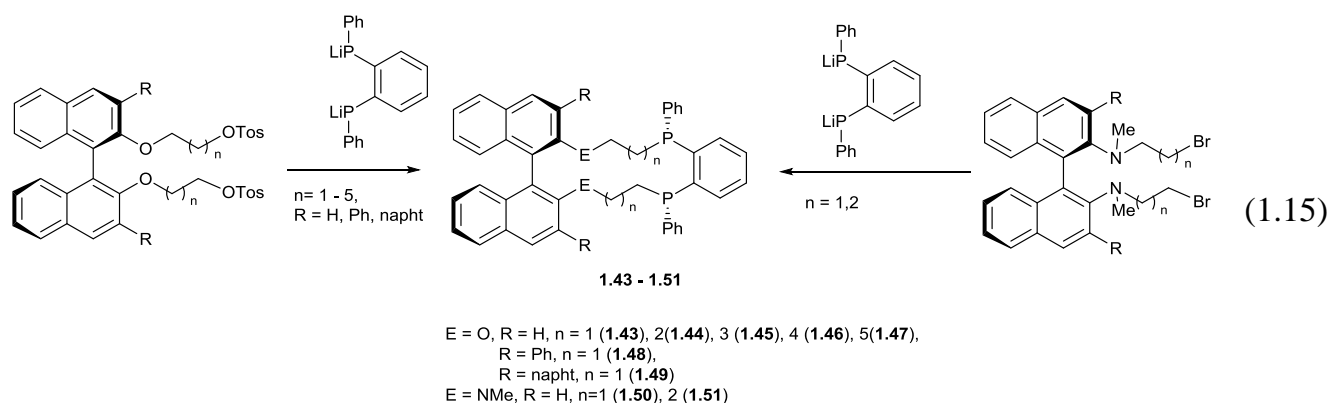


К сожалению, щелочной гидролиз фосфониевых солей **1.32** не дал желаемых олигофосфиновых макроциклов, а привел к их деструкции из-за разрыва P-C-связей между атомом фосфора и ксилиленовым фрагментом, характерной для бензилзамещенных фосфинов [41].

Макроциклические дифосфины с планарно-хиральным фрагментом **1.39** – **1.42** были получены из соответствующих дитозилатов и дилитий 1,2-бис(фенилфосфино)бензола в условиях сверхразбавления с выходами 49 – 87 % (схема 1.14). Соединения **1.39** - **1.42** оказались крайне устойчивыми к окислению благодаря своей жесткой структуре. [42 - 45].

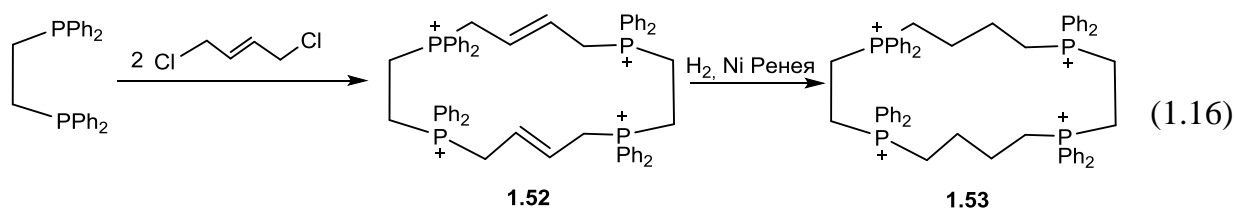


В случаях при $n = 1,2$ образовывались исключительно несимметричные ($S_P R_P$) диастереомеры, в которых заместители при атомах фосфора направлены в одну сторону относительно плоскости бензофрагмента, при $n = 3-5$ они преобладали. Схожие макроциклы **1.43–1.51** с 1,1'-бинафтильным фрагментом были получены аналогично в условиях высокого разбавления из соответствующих тозилатов или бромидов (схема 1.15) [46 - 48]

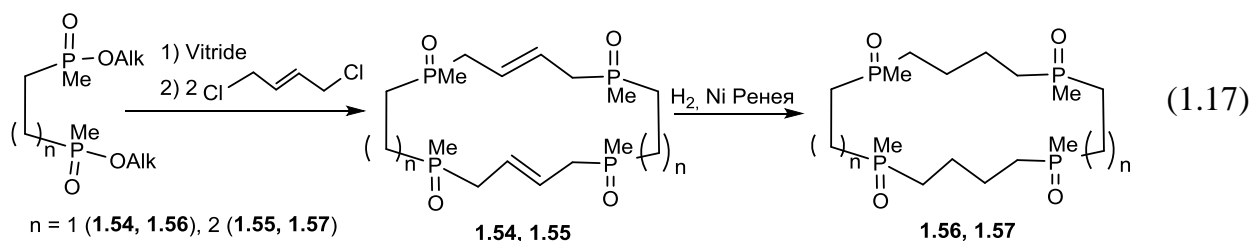


Макроциклы **1.43**, **1.48** и **1.49** оказались достаточно эффективны в палладий катализируемом аллильном алкилировании 1,3-дизамещенных пропенилацетатов, при этом самые высокие выходы и селективность показали макроциклы с объемными заместителями в 3,3'-положениях бинафтильного фрагмента. [48]

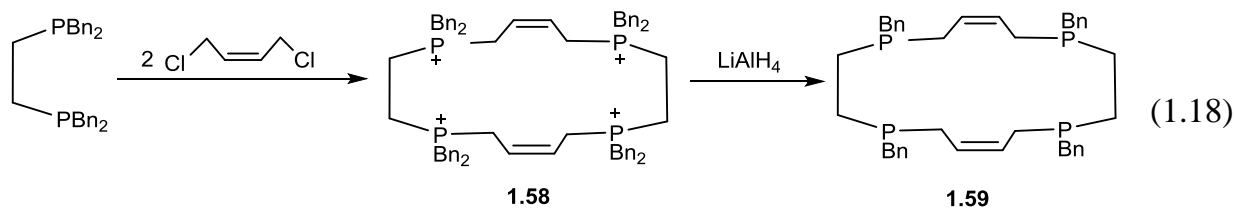
Взаимодействие 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (DPPE) с структурно-жестким *транс*-1,4-дихлорбутеном-2 привело к образованию 16-членного макроцикла **1.52** с выходом 80 % (Схема 1.16) [49]. Последующее его взаимодействие с водородом на никеле Ренея приводит к селективному гидрированию непредельных связей и образованию насыщенного гибкого макроцикла с четырьмя фосфониевыми группами **1.53**.



Аналогичным образом из соответствующих фосфинатов с применением на первой стадии восстанавливающего агента – натрий бис(2-метоксиэтокси)алюминий гидроксида (Vitride) и последующего взаимодействия с *транс*-1,4-дихлорбутеном-2 были получены 16- и 18-членные макроциклы **1.54**, **1.55**, содержащие фосфорильные группы. Как и в предыдущем случае, на никеле Ренея селективно гидрировались двойные связи, давая тетра-фосфиноксиды **1.56**, **1.57** (Схема 1.17) [50, 51].



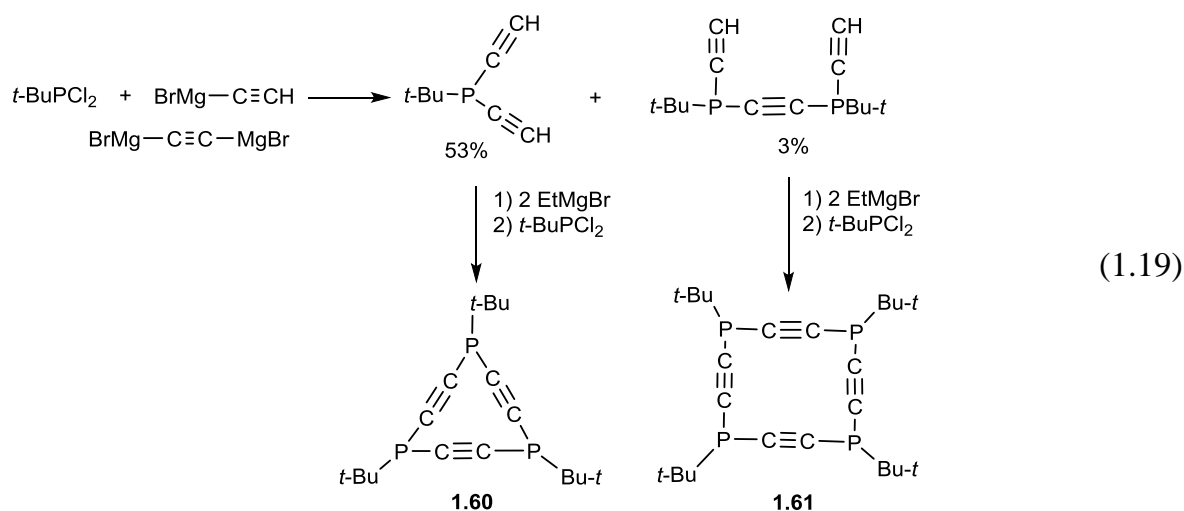
Интересно отметить, что и в случае с *цис*-1,4-дихлорбутеном-2 также образуется единственный макроциклический продукт **1.58** с выходом 85 % (Схема 1.18) [52]



Использование в качестве восстанавливающего агента литийалюмогидрида, приводит, в отличие от предыдущих случаев, в селективному восстановлению фосфониевых солей до третичных фосфинов **1.59**, при этом непредельные связи в макроциклическом скелете сохраняются.

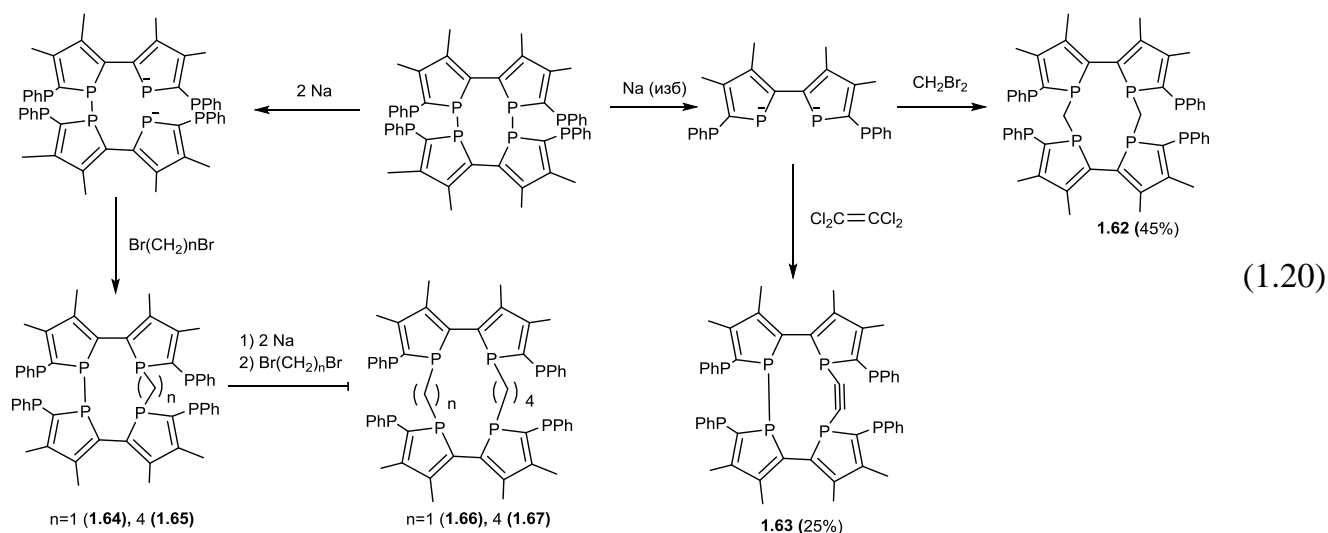
Синтез макроциклов, содержащих линейные алкиновые эндоциклические фрагменты, обеспечивающие «жесткость» образуемого макроцикла, был осуществлен взаимодействием дигалогенфосфинов с соответствующими диметаллалкинами (Схема 1.19) [53]. Взаимодействие трет-бутилдихлорфосфина и

этинилмагнийбромидом привело к образованию смеси диэтинил(трет-бутил)фосфина и бис(трет-бутилэтинилфосфино)этина, которые были разделены методом колоночной хроматографии и выделены с выходами 53% и 3% соответственно. Их последующее взаимодействие с этилмагнийбромидом и трет-бутилдихлорфосфином дало макроциклы **1.60** и **1.61** соответственно.



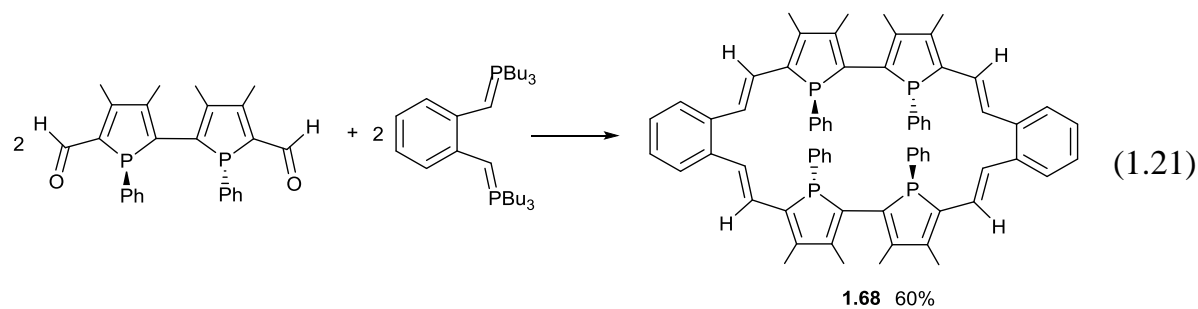
Данными ЯМР-спектроскопии и РСА было показано, что в случае 9-членного цикла **1.60** образуется только *цис-транс*-изомер, в то время как для 12-членного цикла **1.61** - *транс*-изомер, при этом не наблюдалось стереоизомерных переходов в растворе.

Попытки решить проблему стереоселективности в синтезе полифосфиновых макроциклов, были предприняты Матеем и соавторами, которые синтезировали фосфол-содержащие макроциклы **1.62** – **1.67**. (Схема 1.20) [54, 55]. Обработка бис(дифосфола) избытком натрия в зависимости от количества последнего приводит к образованию либо бис(фосфолид)- либо дифосфол(бис(фосфолид) анионов. При взаимодействии первого с бромистым метиленом или тетрахлорэтиленом образуются 10-членные тетракис-фосфольные циклы **1.62** и **1.63** соответственно. При обработке второго дибромметаном или 1,4-дибромбутаном сначала образуются 9- или 12-членные макроциклы **1.64** или **1.65** с одной P-P-связью (Схема 1.20).



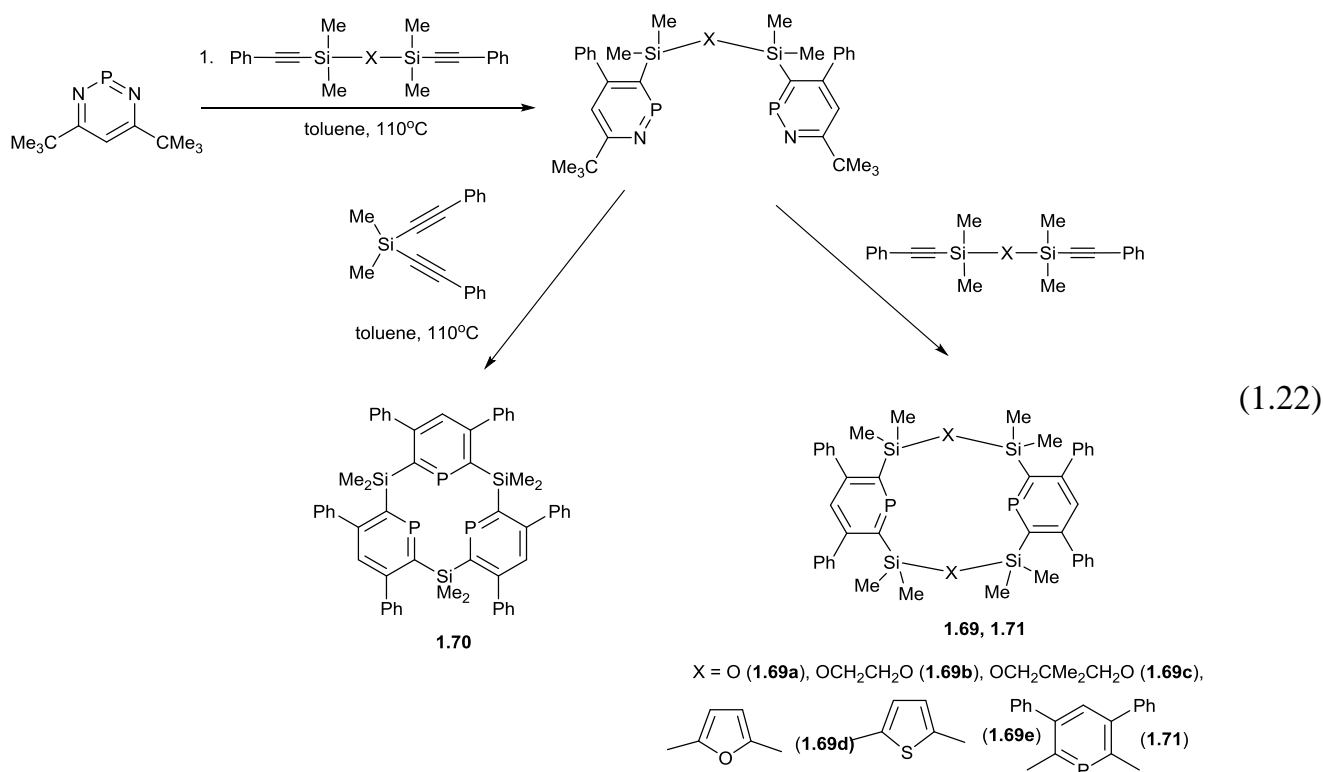
Последующий разрыв связи Р-Р в макроцикле **1.65** под действием натрия и дальнейшее взаимодействие образовавшегося дифосфолид-аниона с дибромметаном или 1,4-дибромбутаном дают 13- и 16-членные макроциклы **1.66** и **1.67** соответственно. Несмотря на низкий барьер инверсии атомов фосфора в фосфолах (16 ккал/моль), полученные макроциклы в растворах существуют в виде смеси стереоизомеров из-за высокой гибкости макроциклов, хотя авторам удалось выделить некоторые из них в чистом виде. Кроме того, особенно важным является тот факт, что благодаря достаточно легкой инверсии атомов фосфора в фосфольных фрагментах, эти макроциклы легко изомеризуются, «подстраиваясь» под требования металла-комплексообразователя.

Макроциклический 24-членный тетраakis-фосфол **1.68** был получен взаимодействием бис-альдегида и бис-фосфаирида с высоким выходом и превосходной стереоселективностью (схема 1.21) [56].



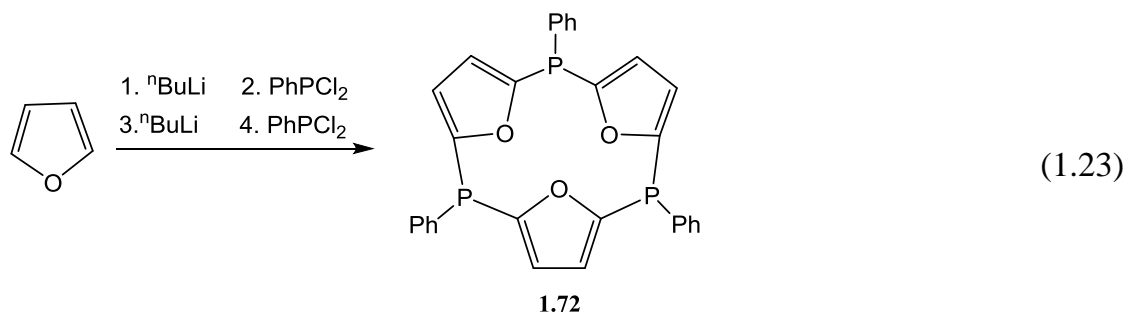
Согласно данным РСА в 24-членном макроцикле **1.68** фенильные заместители при атомах фосфора имеют *транс-транс-транс*-ориентацию, таким образом, полость макроцикла оказывается закрытой со всех сторон. [56]

Наряду с фосфолами, с высокой стереоселективностью образуются представители другого класса фосфорсодержащих макроциклов, содержащих фосфининовые фрагменты, в которых атом фосфора имеет sp^2 -гибридизацию. Так, бис-, трис- и тетракис-фосфининовые макроциклы **1.69**, **1.70** и **1.71** были синтезированы с использованием метода высокого разбавления из бис(1,2-азафосфинина) и бис-ацетиленов (Схема 1.22) [57 - 59]. Значимым преимуществом фосфининов по сравнению с классическими фосфинами является их устойчивость к окислению.

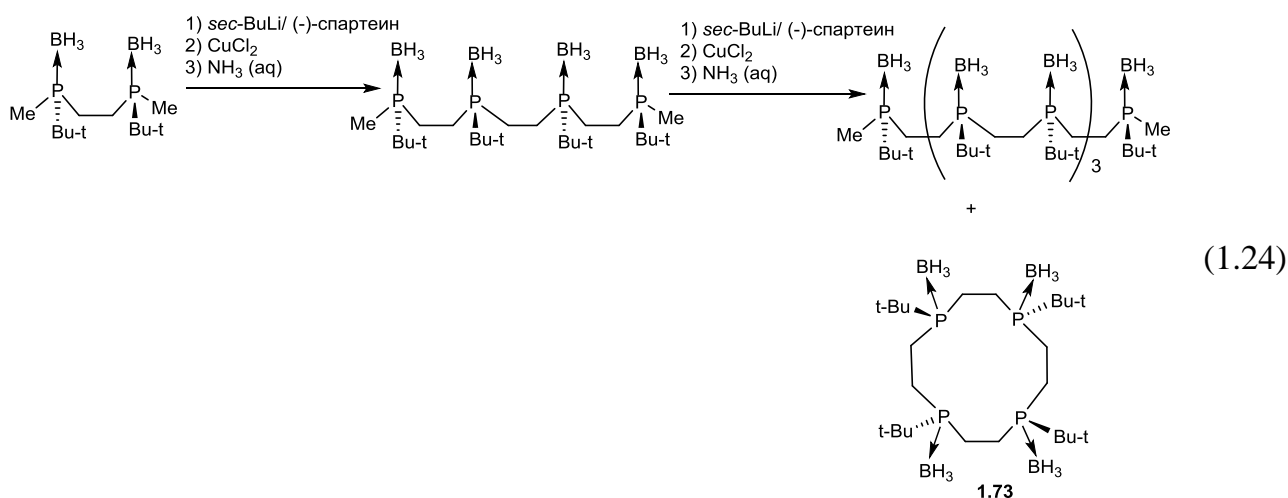


Выход таких макроциклов был невысоким (около 20%), что связано с образованием олигомерных продуктов, однако меньшая растворимость макроциклов способствовала их выделению. Структура большинства полученных макроциклов была подтверждена методом РСА. С помощью данного синтетического подхода удалось также получить макроциклы, содержащие наряду с фосфининовым и другие фрагменты (тиофеновые (**1.69e**), фурановые (**1.69d**), эфирные (**1.69a -1.69c**) [60, 61].

Фенилфосфинакаликс[3]трифуран **1.72** - 12-членный циклофан, содержащий три атома фосфора, связанные фурановыми фрагментами был получен депротонированием фурана бутиллитием и последующим взаимодействием анионов с фенилдихлорфосфином в виде одного *син,син*-изомера. Выход макроцикла составил всего 4 % (схема 1.23). [62]



В результате окислительного сочетания хиральных борановых комплексов метилфосфиновых олигомеров Морисаки с 15 % выходом получил тетрафосфиновый макроцикл **1.73** с *транс-транс-транс*-расположением трет-бутильных заместителей при атомах фосфора (Схема 1.24) [63].



Структура макроцикла **1.73** подтверждена методом РСА. Интересно отметить, что макроцикл **1.73** к настоящему моменту является единственным представителем 12-членных макроциклических фосфинов. Несмотря на то, что борановая защита фосфинов может быть легко снята взаимодействием с аминами, авторами этот эксперимент не проводился и свободный макроцикл не выделялся.

Таким образом, метод высокого разбавления для синтеза полифосфиновых макроциклов, несмотря на практически однозначное протекание реакции, а также

применимость его для синтеза макроциклов практически любого размера и топологии, имеет ряд существенных ограничений: требует быстрых и необратимых реакций с участием только двух предорганизованных молекул, не решает проблему стереоселективности.

1.2 Темплатный (матричный) синтез макроциклов. Комплексы фосфиновых макроциклов

Альтернативой методу высокого разбавления, позволяющей избежать образования побочных продуктов и тем самым значительно увеличить выход образующихся макроциклов, является темплатный (матричный) синтез. Он представляет собой превращения, при которых строение образующегося макроцикла и кинетика процесса определяются другими веществами (матрицами, шаблонами), находящимися в непосредственном контакте с молекулами одного или нескольких строительных блоков. Темплат является центром, вокруг которого организуются основные строительные блоки будущего макроцикла, которые при последующей реакции дадут желаемый макроцикл. Обычно такими матрицами являются ионы металлов, а, учитывая уникальную способность атомов трехвалентного фосфора связываться с мягкими акцепторами, ионы переходных металлов в низких степенях окисления.

Основными проблемами получения макроциклических соединений методом темплатного синтеза является как начальная стадия – создание комплекса, так и финальная стадия процесса – демееталлирование полученного макроциклического лиганда. Последняя осложняется тем, что в полученных комплексах имеется достаточно прочная координационная связь фосфор-металл, усиленная макроциклическим эффектом, который обусловлен как термодинамическими, так и кинетическими причинами [64, 65]. Так, термодинамический эффект определяется значительно более сильной константой связывания иона металла с макроциклом по сравнению с его ациклическим аналогом. Кинетический эффект обусловлен невозможностью поэтапной диссоциации комплекса из-за отсутствия «свободного» конца у лиганда, и, в целом, значительно более медленной диссоциации. Тем не менее, как энтропийный, так и

энтальпийный факторы сильно зависят от количества и природы гетероатомов макроцикла, природы иона металла, способности взаимодействий с растворителем и т.д.

Таким образом, темплатный синтез на матрице металла (чаще всего переходного) позволяет предорганизовать для макроциклизации достаточно гибкие строительные блоки, формирующие макроцикл, в результате чего последний сразу выделяется в виде соответствующего металлокомплекса. Полученный комплекс может проявлять практически полезные свойства и использоваться как самостоятельное соединение, либо, после деметаллирования, давать свободный макроцикл. Взаимодействие синтезированного любым из выше приведенных способов макроцикла с металлом является другим способом получения комплексов макроциклов. Поскольку свойства и структура комплексов независимо от способа их получения имеют общий характер, как темплатный синтез, так и комплексообразование макроциклов будут рассмотрены в одной главе. Следует отметить, что в данном обзоре рассматриваются лишь макроциклы, имеющие не менее двух донорных центров, из которых как минимум один - это атом фосфора. Тип образующихся комплексов в большей степени зависит от количества и природы донорных центров, способных к связыванию иона металла, поэтому обсуждение комплексообразующих свойств макроциклов представлено согласно этому принципу.

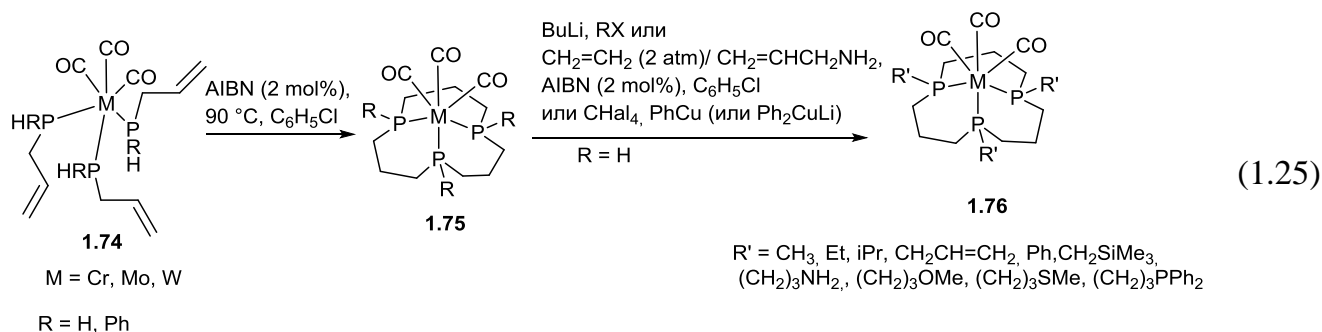
1.2.1 Комплексы переходных металлов с бис- и трис-фосфиновыми макроциклами

1.2.1.1. Темплатный синтез комплексов с бис- и трис-фосфиновыми макроциклами.

Гомополидентатные (т.е. не содержащие других гетероатомов, кроме нескольких атомов фосфора) Р-содержащие макроциклы координируют различные «мягкие» переходные металлы, давая большое разнообразие структур с различным типом координации иона металла. В большинстве случаев комплексы макроциклов получены внутримолекулярной циклизацией ациклических лигандов, собранных на матрице металла (темплатным синтезом).

Синтез *fac*-комплексов молибдена (0) и хрома (0) **1.75** с 12-членными макроциклическими лигандами, содержащими три эндоциклических атома фосфора,

был осуществлен в результате радикально-индуцированного внутримолекулярного гидрофосфинирования трех аллилфосфиновых лигандов, координированных на металлическом центре в комплексах **1.74** (схема 1.25) [66, 67].



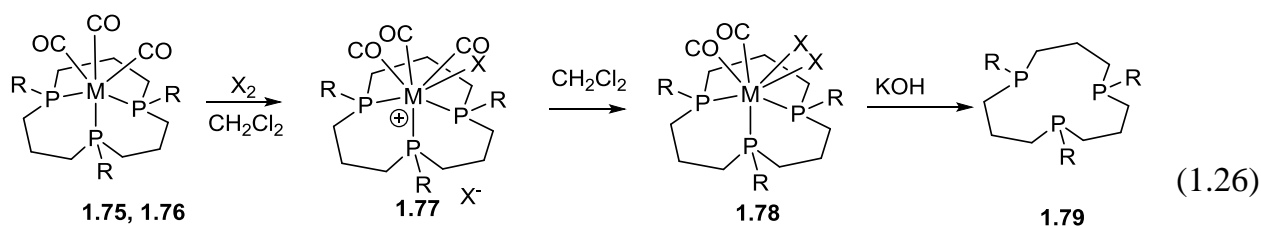
В случае первичных аллилфосфинов (R = H) в результате такого взаимодействия первоначально образовывались комплексы вторичных трис-фосфинов **1.75**, которые после депротонирования и последующего алкилирования атомов фосфора давали комплексы третичных фосфинов **1.76** (схема 1.25). Авторами была продемонстрирована возможность селективного алкилирования одного или двух атомов фосфора за счет варьирования алкилирующего агента и условий реакции [68].

Взаимодействие комплексов **1.75** (M = Mo, R=H) с CHal₄ (Hal = Cl, Br) в присутствии триэтиламина приводит к аналогичным Р-галогензамещенным комплексам, которые в реакциях с фенилмедью либо дифенилкупратом лития давали комплекс **1.76** с фенильными заместителями при атомах фосфора (R' = Ph) [69]. Комплекс **1.76** (R = Ph) мог быть получен также более простым способом из прекурсора **1.74** с R = Ph, в котором на металле координировались три молекулы вторичного аллифенилфосфина, который при макроциклизации сразу давал третичный трифенилзамещенный трис-фосфин.

Данный синтетический подход оказался общим и позволил синтезировать широкий ряд комплексов макроциклических трис-фосфинов с различными, в том числе функционализированными заместителями при атомах фосфора [70, 71]. В частности, в данной реакции в качестве металла-комплексобразователя также использовался вольфрам (0), на основе которого был синтезирован вольфрамовый аналог 1,5,9-трифосфациклододекана **1.75** с тремя вторичными фосфиногруппами (M = W, R = H), послуживший промежуточным звеном для вольфрамовых комплексов

функционализированных макроциклических третичных трис-фосфиновых лигандов **1.76** ($M=W$, $R' = CH_2SiMe_3, CH_2CH_2CH_2NH_2$).

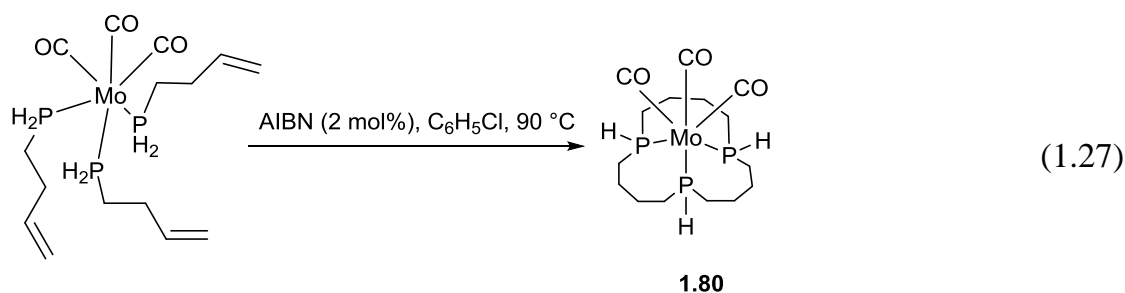
Окислительным присоединением галогенов (Cl_2, Br_2, I_2) к молибден- и вольфрам-трикарбонильным комплексам **1.76** или комплексам хрома **1.75** ($R = H$) были получены соответствующие комплексы молибдена (II), вольфрама (II) и хрома (II) **1.78** (схема 1.26) [68, 69, 73, 74]. На первой стадии окисления образуются галогенидные соли **1.77**, катион которых содержит ион семикоординированного металла, а галогенид-анион может быть достаточно легко обменен на некоординирующие противоионы взаимодействием с соответствующими солями щелочных металлов (например, $NaBPh_4$). Катионные галогеногалогенидные комплексы неустойчивы в растворе и медленно переходят в нейтральные дигалогенодикарбонильные комплексы **1.78** (схема 1.26) [68, 69, 72].



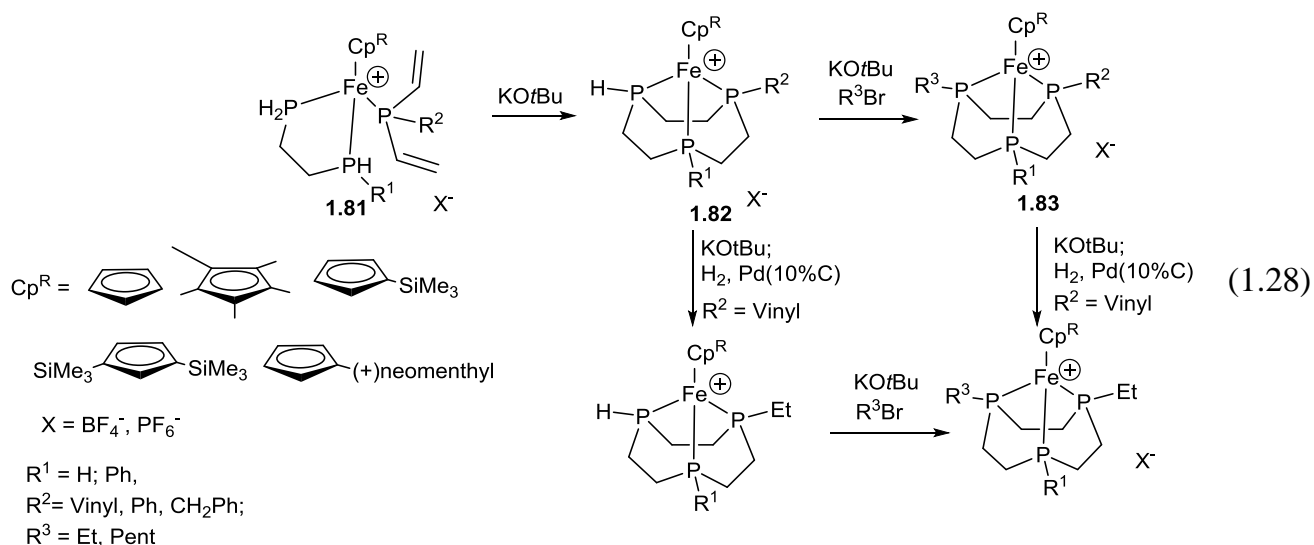
$M = Cr, R = H$ (**1.75**)
 $M = Mo, W; R = iPr, CH_2SiMe_3$ (**1.76**)
 $X = Cl, Br$

Обработка комплексов **1.78** сильноосновным спиртовым раствором щелочи приводила к декомплексации и выделению свободных макроциклов **1.79** в виде *син,син*-изомеров с приемлемыми выходами (40-70 %) [68, 69, 73, 74].

Внутримолекулярная циклизация трех молекул 1-бутен-3-фосфина на трикарбонилмолибденовой матрице в условиях радикального инициирования приводит к образованию *fac*-комплекса **1.80** с 15-членным макроциклом (схема 1.36) с высоким выходом [75].



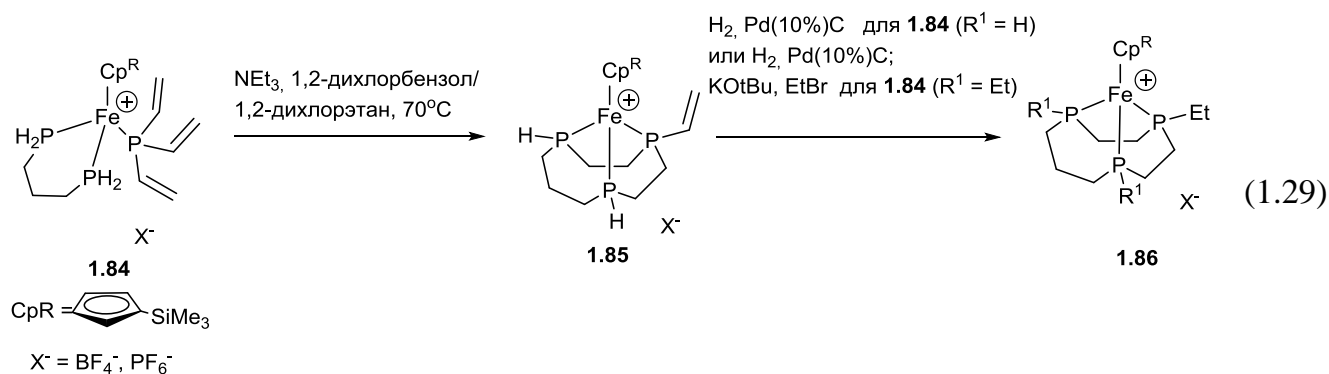
Темплатным синтезом на матрице $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Fe}]^+$ получены комплексы железа (II) с 9-членными макроциклическими трифосфинами - 1,4,7-трифосфациклононанами **1.82**, формирующимися в результате катализируемого основаниями внутримолекулярного присоединения 1,2-дифосфиноэтана или (2-фосфиноэтил)фенилфосфина к тривинилфосфину, дивинил(бензил)фосфину, или дивинил(фенил)фосфину, координирующих ион железа в комплексе **1.81** (Схема 1.28) [76].



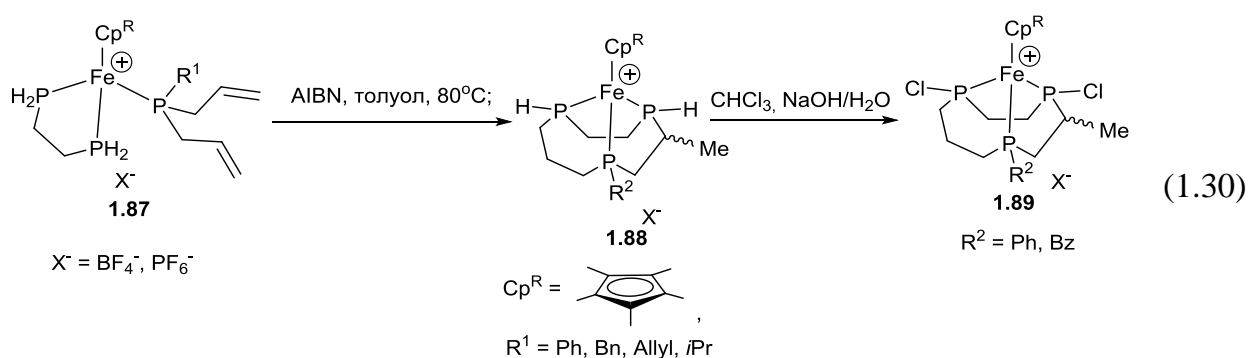
Комплексы вторичных макроциклических фосфинов **1.82** успешно алкилируются при взаимодействии с алкилгалогенидами в присутствии сильных оснований с образованием комплексов третичных трифосфациклононанов **1.83**. В случае комплекса **1.81** с тривинилфосфиновым лигандом ($\text{R}^2 = \text{Vinyl}$) одна винильная группа сохраняется в макроциклическом комплексе **1.82**, и может быть гидрирована в присутствии палладиевого катализатора до этильной, как до алкилирования Р-Н-связи, так и после (схема 1.28). Следует отметить, что для синтеза данных макроциклических комплексов

использовались матрицы с различными, в том числе функциональными, заместителями в циклопентадиенильном лиганде, включая триметилсилильные и хиральную (+) неоментильную группы [76]. Комплексы **1.82** и **1.83** имеют прочную *fac*-координацию центрального иона, т.е. все три координирующих его атома фосфора расположены с одной стороны от металла. Авторам удалось демеаллизовать комплекс **1.83**, где $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Et}$, путем окисления комплекса водной перекисью водорода или бромом в дихлорметане с образованием соответствующего макроциклического трис-фосфиноксида.

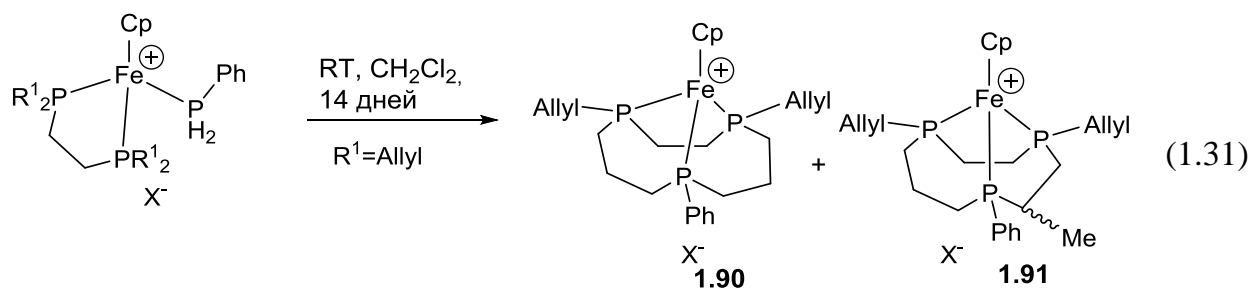
В случае использования в аналогичной катализируемой основанием реакции внутримолекулярного гидрофосфинирования комплекса на основе 1,3-бис(фосфино)пропана **1.84** был получен *fac*-комплекс 10-членного циклического трифосфина **1.85** (схема 1.29). Гидрирование винильной группы, сопровождаемое алкилированием вторичных фосфиногрупп, приводит к комплексам **1.86** с тремя эндоциклическими третичными фосфиновыми группами (схема 1.29) [77].



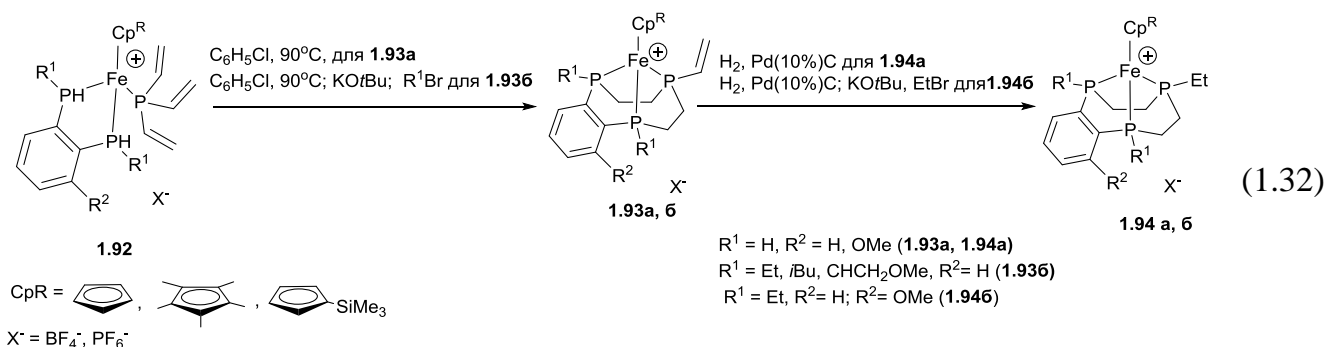
Получать макроциклы разного размера можно также за счет использования более длинных алкенилфосфинов, собранных на матрице металла. Так, радикально-инициированное присоединение 1,2-бис(фосфино)этана к диаллил(органил)фосфину на матрице железа в комплексе **1.87** привело к образованию 10-членного комплекса **1.88** ($R^1 = \text{H}$) с несимметричным 3-метил-1,4,7-трифосфациклодеканом в результате двух реакций внутримолекулярного гидрофосфинирования: одна дает пятичленный хелатный цикл с *экзо*-метильной группой, вторая - шестичленный хелатный цикл (схема 1.30). Обработка комплекса **1.88** хлороформом в присутствии основания приводит к соответствующему 4,7-дихлорзамещенному комплексу **1.89** ($R^1 = \text{Cl}$) [77].



Непредельные заместители, участвующие во внутримолекулярном гидрофосфинировании на матрице металла, могут также находиться и у дифосфинового фрагмента, как это было продемонстрировано в случае циклизации 1,2-бис(диаллилфосфино)этана с фенилфосфином, приводя к *fac*-комплексу **1.90**, содержащему симметричный 11-членный макроцикл - 1-фенил-4,8-диаллил-1,4,8-трифосфациклоундекан. Интересно отметить, что наряду с комплексом **1.90** в результате неселективного гидрофосфинирования одной из аллильных групп образуется несимметричный комплекс **1.91** с 10-членным трифосфиновым лигандом (схема 1.31) [77].

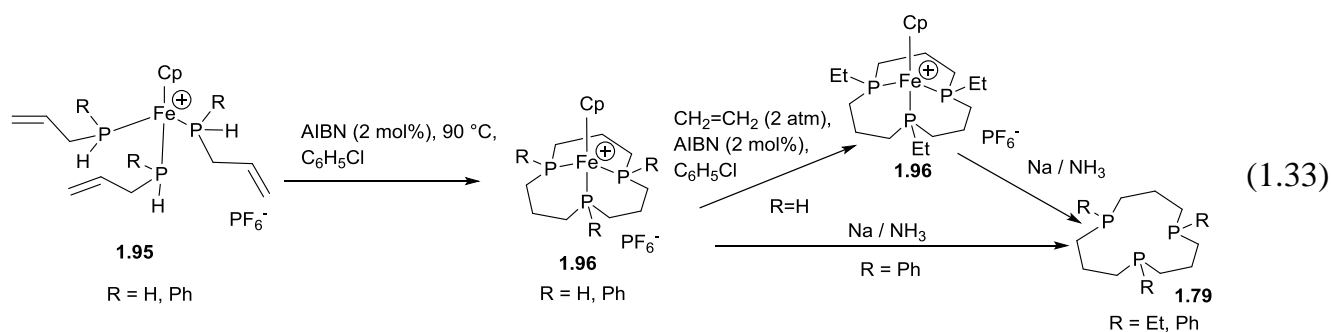


Введение жесткого бензофрагмента между атомами фосфора в дифосфин не препятствовало реакции внутримолекулярного гидрофосфинирования на $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}]^+$ матрице. Так, взаимодействие 1,2-дифосфинобензола с тривинилфосфином на темплате иона железа в соединении **1.92**, с высоким выходом давало комплексы девятичленных макроциклов **1.93**. (Схема 1.32) [78, 79].



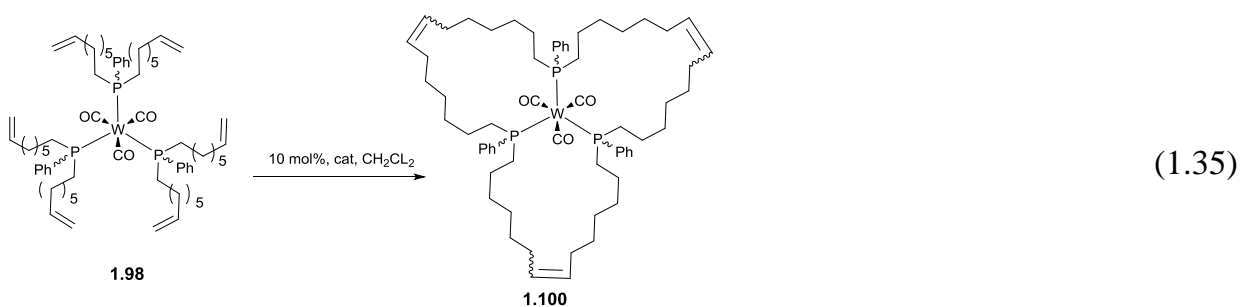
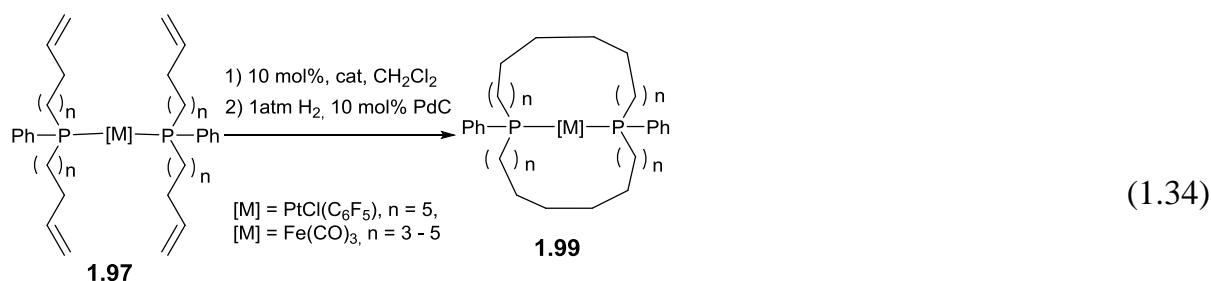
Координированные вторичные макроциклические фосфины **1.93a**, **1.94a**, где $R^1 = \text{H}$, так же, как и в случае комплексов **1.75**, легко алкилируются с образованием третичных макроциклических трифосфинов **1.936**, **1.946** ($R^1 = \text{Et}, i\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$), в том числе и функционализированных, а их винильная группа гидрируется до этильной (схема 1.32) [78, 79].

Другими удобными прекурсорами для получения комплексов 12-членных трифосфиновых макроциклов оказались комплексы (η^5 -циклопентадиенил)железа (II) с тремя аллилфосфиновыми либо аллилфенилфосфиновыми лигандами **1.95**. Радикально-инициируемое внутримолекулярное гидрофосфинирование комплекса **1.95** и, в случае $R = \text{H}$, последующее алкилирование этиленом, приводит к соответствующим *P*-этил- и *P*-фенилзамещенным комплексам **1.96** ($[\text{M}] = \text{FeCp}^+$, $R = \text{Ph}, \text{Et}$), которые стереоспецифично демедалируются натрием в жидком аммиаке с образованием *син-син* изомеров свободных лигандов **1.79** (схема 1.33) [80].



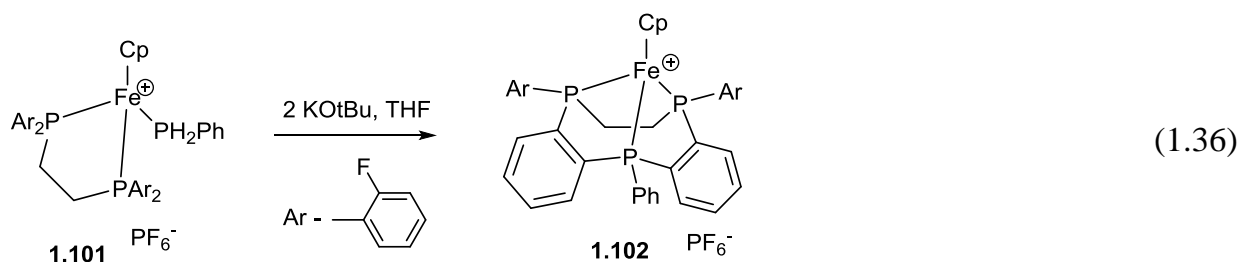
Комплексы необычно больших 22-, 26- и 30-членных дифосфинов (**1.99**) и 45-членного трифосфина (**1.100**) были получены по реакции метатезиса олефинов с катализатором Граббса ($\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$) из плоско-квадратных *транс*-комплексов платины, тригонально-пирамидальных комплексов железа **1.97** (схема 1.34) или

октаэдрических *fac*-комплексов вольфрама **1.98** (схема 1.35) соответственно, содержащих в качестве лигандов фосфины с длинными алкеновыми заместителями [81, 82].

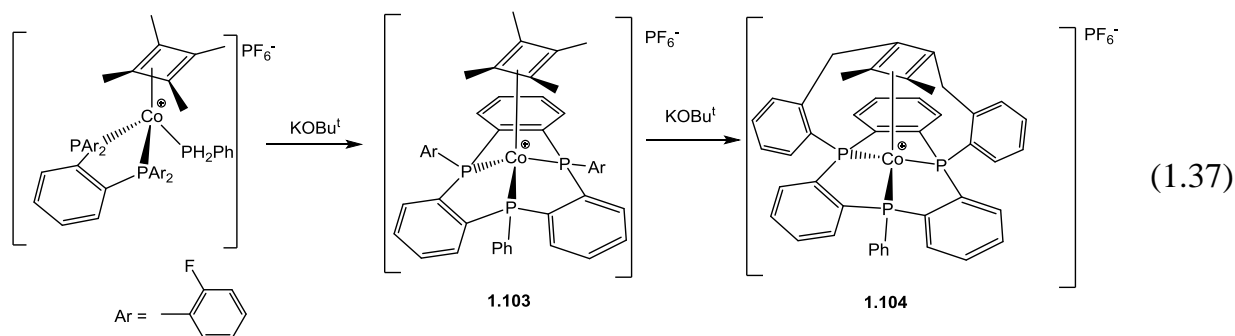


В приведенных выше примерах темплатного синтеза в основе образования макроцикла лежали реакции внутримолекулярного гидрофосфинирования и метатезиса алкенилфосфинов. В качестве альтернативы был использован метод темплатного синтеза на основе реакций нуклеофильного замещения.

fac-Комплекс **1.102** девятичленного макроциклического трифосфина с двумя о-фениленовыми фрагментами был стереоселективно получен на CrFe⁺-темплате **1.101** двумя последовательными нуклеофильными атаками координированного фенилфосфида, образующегося при действии основания на фенилфосфиновый лиганд комплекса **1.101**, на C-F-связь координированного 1,2-бис(ди(о-фторфенил)фосфино)этана (схема 1.36) [83].



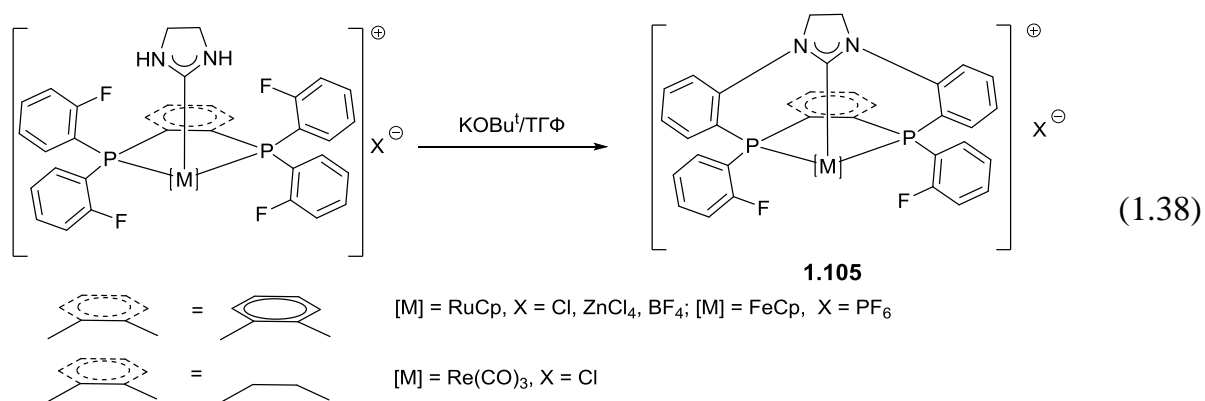
Аналогичный подход, основанный на реакциях нуклеофильного замещения, был применен для получения макроциклического 1,4,7-трифосфациклононана **1.103** на темплате η^4 -1,2,3,4-тетраметилциклобутadiенил кобальта (II) (Схема 1.37) [84].



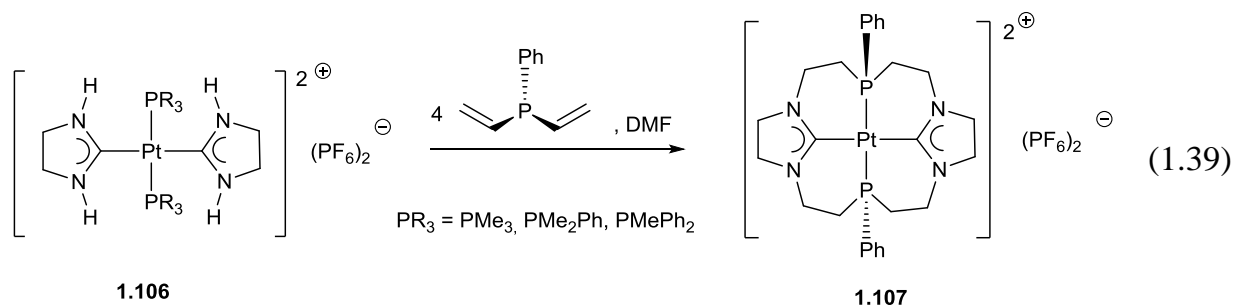
Интересно отметить, что в избытке основания происходит активация С-Н-связей двух метильных групп циклобутadiенильного фрагмента с последующим дегидрофторированием и образованием комплекса криптанда **1.104** [84]. К сожалению, все попытки деметаллировать комплексы **1.102** и **1.104** и выделить свободный лиганд под действием хелатирующих реагентов либо сильных доноров или окислителей оказались безуспешными.

Циклизация дифосфинового лиганда с *o*-фторфенильными заместителями с карбеновым лигандом на темплате марганца [85], рения [85 – 88], рутения [87, 89] или железа [87, 90] под действием основания давала комплексы **1.105**, содержащие необычный 11-членный циклофан с NH,NH-функционализированным гетероциклическим карбениевым фрагментом (схема 1.38). Макроциклизация в случае комплексов рутения и железа протекала значительно быстрее (1 сутки против 5), что объяснялось меньшими длинами связей М-С_{NHC} и М-Р в исходных комплексах железа и

рутения по сравнению с комплексом рения, облегчающими замыкание цикла. Окисление комплексов **1.119** кислородом воздуха приводит к деметаллированию и выделению макроциклического лиганда в виде имидазолидиниевой соли соответствующего ди(фосфиноксида) [85, 86].



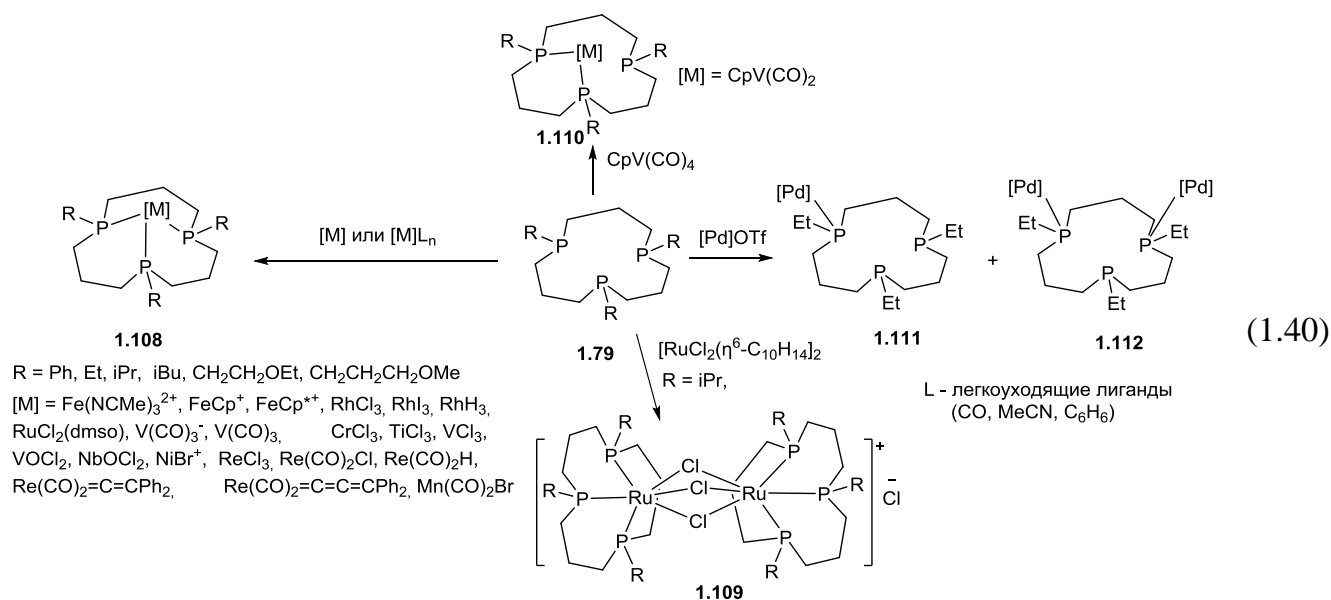
Транс-комплекс платины **1.107** 16-членного дифосфациклофана, содержащего два сходных гетероциклических карбениевых фрагмента, был получен присоединением NH,NH-функционализированных карбениевых лигандов комплекса **1.106** к дивинил(фенил)фосфину (схема 1.39) [91].



1.2.1.2. Синтез металлокомплексов из бис- и трис-фосфиновых макроциклов

Разработка удобного метода получения свободных 12-членных тридентатных макроциклических лигандов **1.79**, позволила получить на их основе широкую серию комплексов с другими переходными металлами. При этом, как правило, в координации задействованы все три фосфиновых центра и комплекс имеет *fac*-координацию, но, встречаются исключения, где задействованы один либо два координационных центра.

Так, взаимодействием макроциклических лигандов **1.79** с соответствующими производными железа (II) синтезированы комплексы **1.108** ($[M] = \text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+$, FeCp^+ , FeCp^{*+}) (схема 1.40) [92, 93].



Взаимодействием изопропилзамещенного лиганда **1.79** с хлоридом родия (III) был получен соответствующий *fac*-комплекс **1.108** (где $[M] = \text{RhCl}_3$). Его последующая обработка боргидридом натрия или иодидом натрия приводила к образованию соответствующих гидридных или иодидных комплексов (где $[M] = \text{RhH}_3$, RhI_3) [93]. В случае комплексообразования с $\text{RuCl}_2(\text{DMCO})_4$ также был выделен октаэдрический комплекс типа **1.108**, где три координационных места занимал трис-фосфиновый лиганд **1.79**, а координационную сферу дополняли два атома хлора и одна молекула со-лиганда ДМСО. Аналогичная реакция с димерным комплексом рутения (II), $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})_2$ приводила к образованию комплекса **1.109** (схема 1.40) [93].

На основе этил- и изобутилзамещенных фосфиновых лигандов **1.79** с $\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})$, $\text{ReCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ были получены октаэдрические комплексы **1.108** (R=Et, *i*-Bu, M= ReCl_3 , $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Br}$), в которых трифосфин **1.79** также выступает как тридентатный *fac*-лиганд (схема 1.40) [94]. Комплекс рения (III) **1.108** (R=*i*-Bu, M = ReCl_3) восстанавливается амальгамой натрия в атмосфере CO с образованием карбонильного комплекса рения (I) **1.108** (M= $\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}$), который после

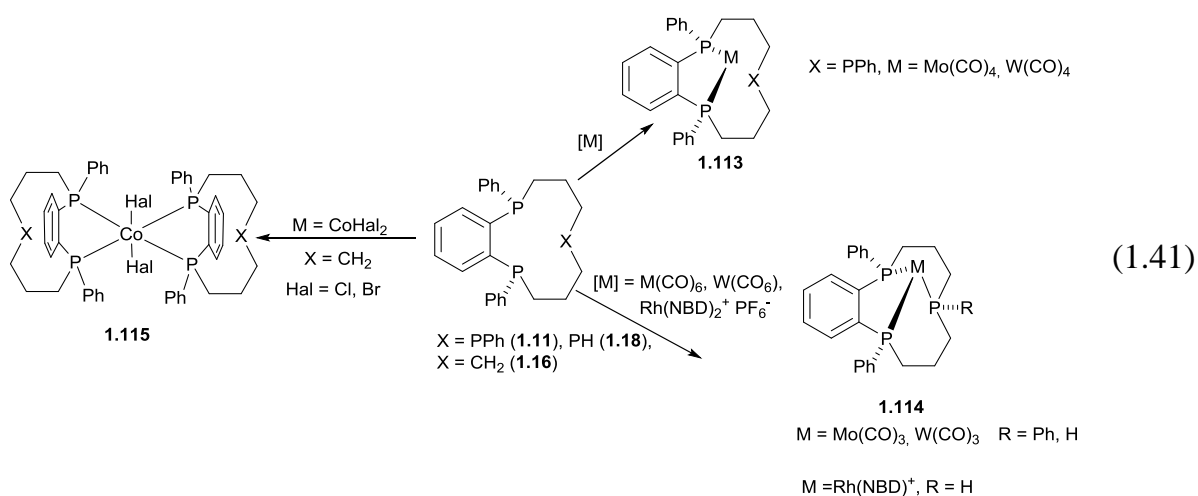
удаления галогена из координационной сферы комплекса и взаимодействия с фенилацетиленом или терминальными алкенами дает соответствующие гидридные ($M=Re(CO)_2H$), винилиденные ($M=Re(CO)_2=C=CPh_2$) и аллениденные ($M=Re(CO)_2=C=C=CPh_2$) комплексы. Изучение каталитической активности рениевых комплексов фосфорсодержащих макроциклов **1.108** ($R=i-Bu$, Et ; $M=Re(CO)_2Cl$ и $Re(CO)_2H$) в полимеризации циклических алкенов показало, что при полимеризации норборнена результат существенно зависит от природы R -алкильных заместителей. Так, при $R = i-Bu$ был получен полимер с низкой молекулярной массой и относительно узкой полидисперсностью, а при $R = Et$ каталитическая система является более активной и получается полимер с намного более высокой молекулярной массой, но и более высокой полидисперсностью. Комплекс марганца **1.108** ($R = Et$, $M = Mn(CO)_2Br$) также является активным в ROMP-полимеризации при подобных условиях, хотя молекулярная масса полимера существенно ниже [94].

Алкилзамещенные макроциклы **1.79** ($R=Et$, CH_2CH_2OEt , $CH_2CH_2CH_2OMe$), в том числе и функционализированные, полученные на основе молибденовых темплатов, образуют относительно прочные шестикоординированные комплексы **1.108** с ранними переходными металлами ($M = CrCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3 , $VOCl_2$ и $NbOCl_2$) (схема 1.40) [95]. Заряженный комплекс ванадия **1.108** ($[M]=V(CO)_3^-$), может быть окислен в нейтральный 17-ти электронный комплекс **1.108** ($[M]=V(CO)_3$), который является редким примером карбонильного комплекса $V(0)$ (схема 1.40). Для всех комплексов состава $LMCl_3$ (где $L = 1.79$, $M = Cr, Ti, V$) в комбинации с алкилалюминиевым сокатализатором была обнаружена умеренная каталитическая активность в полимеризации алкенов, приводящей к полимерам с очень большой молекулярной массой. Интересно отметить, что при замене алкильных групп при атомах фосфора на алкоксиалкильные соответствующие комплексы хрома (III) катализировали полимеризацию этилена, сопровождающуюся образованием низкомолекулярных олигомерных продуктов [96]. Так же, как и комплексы ранних переходных металлов, заряженный комплекс лиганда **1.79** с бромидом никеля оказался активным в полимеризации алкенов, что является достаточно редким примером активности комплексов никеля с третичными фосфинами в таких реакциях [97]. Стабильность и активность рассмотренных систем существенно

больше, чем для комплексов родственных ациклических фосфиновых лигандов и, по-видимому, обусловлена макроциклическим координационным эффектом [96].

Следует отметить, что трис-фосфиновые макроциклы не всегда выступают в качестве тридентатных лигандов. Так, хотя макроцикл **1.79** ($R = Et$) в условиях фотолиза с простыми карбонилами ванадия $[NEt_4][V(CO)_6]$ образует устойчивые комплексы **1.108** ($[M]=V(CO)_3^-$), в которых он действует как *fac*-координированный тридентатный лиганд, при взаимодействии с циклопентадиенилкарбонилем ванадия $CrV(CO)_4$ он выступает как бидентатный хелатирующий лиганд с образованием комплекса **1.110** ($[M]=V(CO)_2Cr$) (Схема 1.40) [98]. Кроме того, лиганд **1.79** ($R=Et$) не вытесняет 2,2'-бипиридин из комплекса палладия (IV) $[(2,2'-Bipy)PdMe_3](O_3SCF_3)$, действуя как монодентатный или мостиковый бидентатный лиганд, дающий соответствующие моно- и биядерные комплексы палладия **1.111** и **1.112** (схема 1.40), которые оказываются неустойчивыми уже при $0^\circ C$ и претерпевают восстановительное отщепление этана [99].

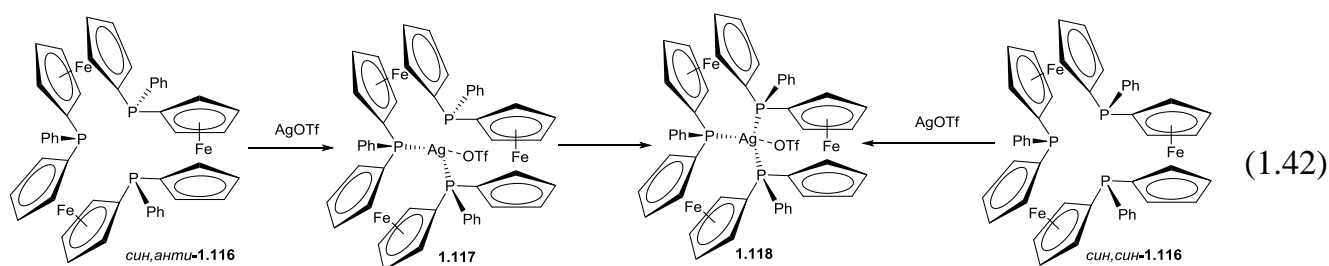
11-Членный трис-фосфиновый макроцикл **1.11**, аналогичный макроциклу **1.79**, но содержащий вместо пропиленового мостика, связывающего два атома фосфора, *o*-фениленовый фрагмент, при взаимодействии с карбонилами металлов VI группы легко замещает только две карбонильных группы, давая хелатные *cis*-комплексы **1.113** (схема 1.41). [25, 28].



Такое поведение лиганда обусловлено расположением неподеленных электронных пар (НЭП) атомов фосфора, предопределяющих структуру образующихся комплексов. Так, в лиганде **1.11** фенильные заместители при атомах фосфора, связанных

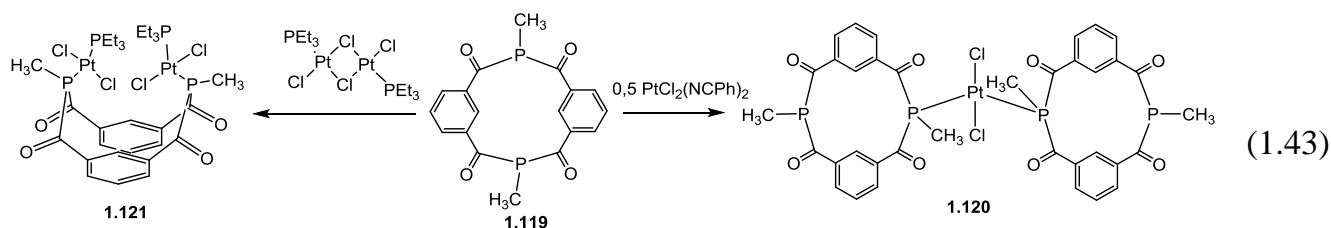
бензофрагментом, имеют *цис*-ориентацию, а, следовательно, НЭПы направлены в одну сторону, тогда как заместитель при третьем атоме фосфора занимает *транс*-положение, и его НЭП направлена в противоположную сторону. Однако в условиях, обеспечивающих пирамидальную инверсию фосфора (нагревание в кипящем мезитиле в течение 16 ч), смесь *мезо-цис* и *мезо-транс* изомеров **1.11** дала *fac*-комплекс **1.114** (M=W) с выходом 41% [100, 101]. Макроцикл **1.18** со вторичными фосфиногруппами (R=H), для которого инверсия протекает значительно быстрее, легко образуют *fac*-комплексы **1.114** как с карбонилами металлов, так и с родием (I) [32]. 11-Членный макроцикл **1.16**, содержащий только две фосфиногруппы, при взаимодействии с дигалогенидами кобальта в соотношении 2:1 дает октаэдрические бис-хелатные *транс*-комплексы **1.115** [102].

Различные стереоизомеры небольшого тридентатного ферроцилфосфинового циклофана *син,син*-**1.116** и *син,анти*-**1.116**, полученные в результате фотокаталитического раскрытия цикла 1,1'-(ферроцилдиил)фенилфосфина (см. гл. 1.3), при взаимодействии с трифлатом серебра дают один и тот же комплекс **1.118**, в котором макроцикл выступает в роли тридентатного лиганда. В ходе комплексообразования при комнатной температуре происходит быстрая и полная конверсия первоначально образующегося из *син,анти*-стереоизомера комплекса **1.117** в более стабильный **1.118** с тетракоординированным ионом серебра (схема 1.42) [103].

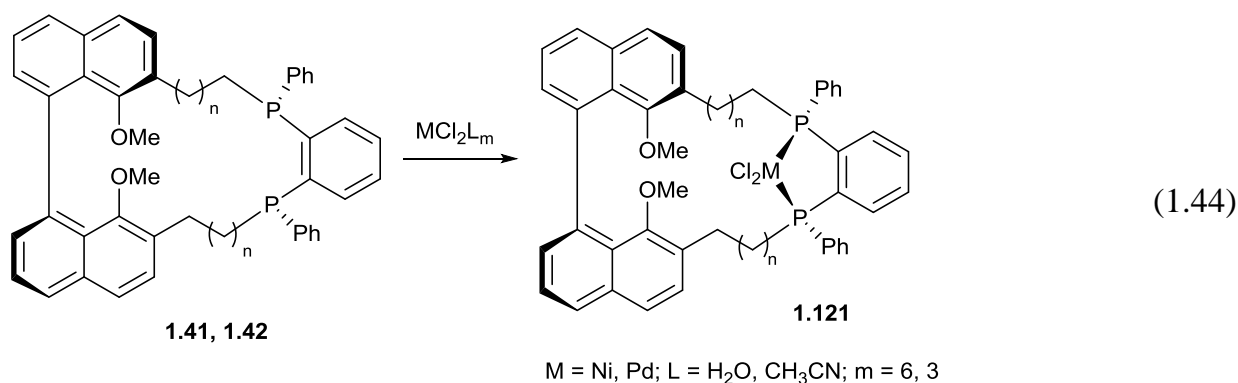


Жесткая конформация циклофана **1.119** (см. гл. 1.3) в сочетании со значительным расстоянием между двумя атомами фосфора (5.11 Å) делала низкой вероятностью образования *цис*-P,P-хелатных комплексов, но не исключало *транс*-хелатирования. При взаимодействии лиганда **1.119** с $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ даже при соотношении 1:1 образовывался исключительно бис-лигандный *транс*-комплекс **1.120** (схема 1.43), в котором в

координации был задействован только один атом фосфора каждой молекулы лиганда, тогда как второй атом фосфора оставался некоординированным; примечательно, что геометрия лиганда при комплексообразовании изменялась мало. При взаимодействии с димером $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)]_2$ **1.119** выступал как мостиковый лиганд, образуя биядерный комплекс **1.121** (схема 1.43) с выходом более 80%. [104]

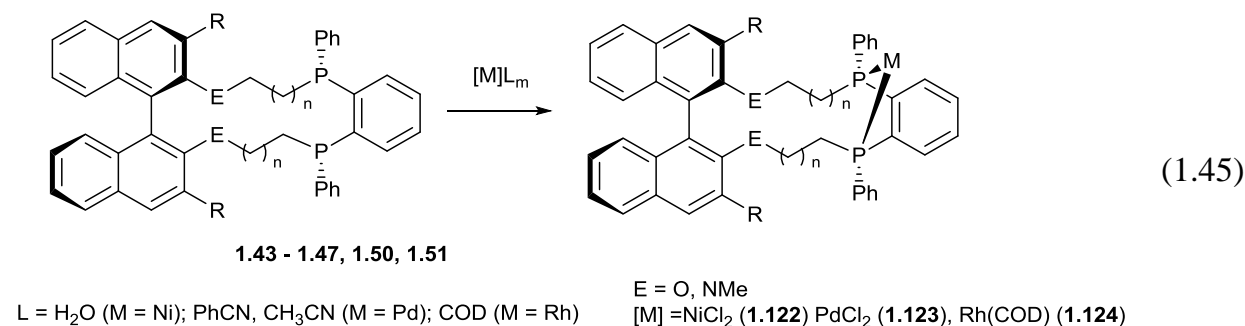


Хиральные макроциклические дифосфины **1.41**, **1.42** образуют с дихлоридами никеля и палладия хелатные комплексы **1.121** (схема 1.44). Исследование структуры комплекса никеля **1.121** ($n=1$, $M=\text{Ni}$) методом РСА показало, что, несмотря на то, что НЭП атомов фосфора лиганда направлены к центру макроцикла, плоский фрагмент комплекса NiP_2Cl_2 «вывернут» из макроцикла, что демонстрирует гибкость скелета данных комплексов и делает их менее подходящими кандидатами для эффективного хирального катализа [42].



Хиральные циклофаны **1.43** – **1.44**, **1.50**, **1.51**, содержащие 1,1'-бинафтильный фрагмент, образуют устойчивые на воздухе хелатные *cis*-плоско-квадратные комплексы с металлами VIII группы **1.122** и **1.123** ($M = \text{NiCl}_2, \text{PdCl}_2$) (схема 1.45). [43, 45, 46, 48]. Комплексы с C_1 -симметричными лигандами менее стерически напряжены, чем C_2 -

симметричные. Рост стерического напряжения вызывает увеличение биарильного угла с цисоидного (60-70°) до трансоидного (100-115°) расположения и «выворот» НЭП фосфора или Cl_2MP_2 -фрагмента комплекса от центра полости. Реализацию такой конформации облегчает уплощение бинафтильного фрагмента и расширение макроцикла по сравнению с соединениями **1.41** и **1.42** [45, 46].



Моноядерные родиевые комплексы **1.124** (R = H, n = 3-5, M = [Rh(COD)]) были получены взаимодействием 1,1'-бинафтилсодержащих дифосфинов **1.38** - **1.40** с [Rh(COD)₂]BF₄ в дихлорметане (схема 1.54). [8] Гидроформилирование стирола, катализируемое комплексами, приготовленными *in situ* смешением хиральных лигандов **1.45** – **1.47** (R = H, n = 3-5) и [Rh(ACAC)(CO)₂] в соотношении 2 : 1, при давлении CO/H₂ (1:1) 30 бар, и 65°C обеспечивало региоселективность образования 2-фенилпропаналя более 92% [8].

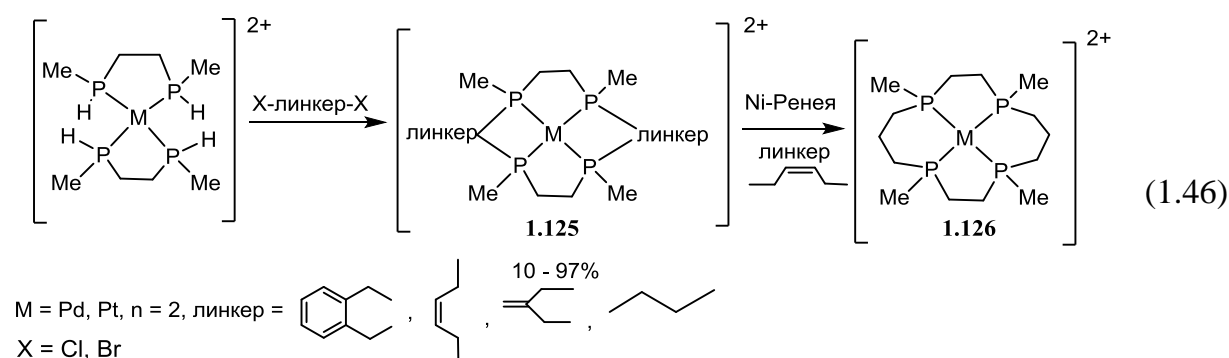
1.2.2 Комплексы переходных металлов с тетракис- и олигофосфиновыми макроциклами

1.2.2.1. Темплатный синтез комплексов с тетракис- и олигофосфиновыми макроциклами

Способность Р-Н-фосфинов вступать в реакции с галогеналканами или с дикарбонильными соединениями стала основой для получения различных тетрафосфиновых макроциклов на матрице Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Cu(I). При этом

формирование макроцикла может осуществляться за счет замыкания двух звеньев макроцикла, когда на матрице металла координированы два дифосфиновых лиганда (схемы 1.46 – 1.49), либо одного звена цикла, когда на матрице металла координируется тетрафосфиновый ациклический лиганд (схемы 1.50 – 1.51).

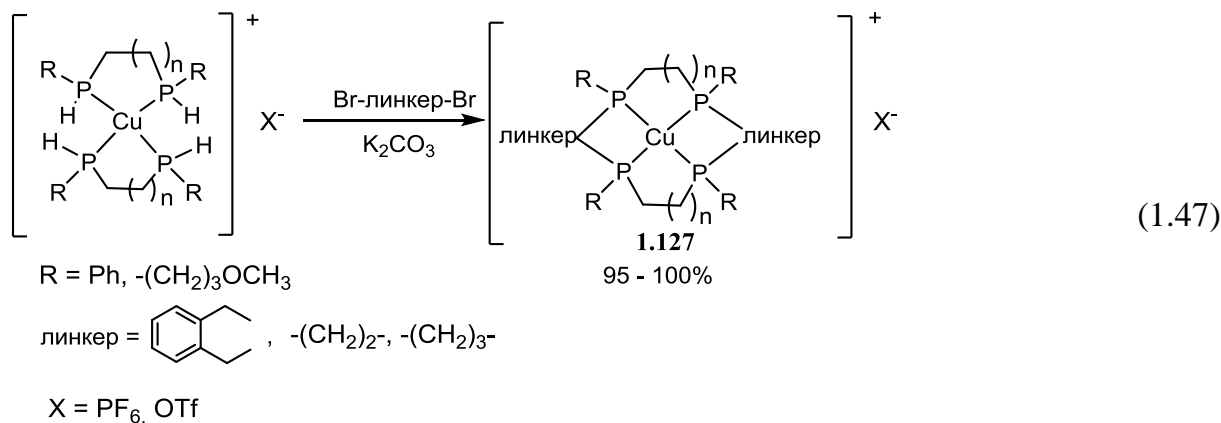
Примером первого варианта является темплатный синтез комплексов **1.125**, при котором два бис(метилфосфино)этановых лиганда, закрепленных на матрице палладия (II) или платины (II), циклизуются за счет взаимодействия с дигалогенпроизводными оксилена, *цис*-бутена-2 или изобутена в присутствии основания. (Схема 1.46) [105 - 107].



Важно напомнить, что аналогичная реакция бис-фосфина и дигалогеналкана в присутствии основания применялась для получения макроциклов в условиях высокого разбавления (схема 1.1), при этом наблюдалась конкуренция в образовании продуктов [1+1]-циклизации и [2+2]-циклизации. Тогда становится очевидным преимущество темплатного синтеза, где возможно образование лишь макроциклического продукта. Однако стоит отметить, что насыщенные дигалогеналканы (в частности, 1,2-дихлорэтан) в этих условиях реагируют крайне медленно и выход целевого продукта в этих случаях составлял не более 10 % [106]. В этом случае для получения насыщенных макроциклов **1.126** авторы использовали подход, при котором комплекс **1.125** с 2-бутеновыми линкерами подвергался восстановлению водородом на никеле Ренея [105].

Большинство темплатных синтезов тетрафосфиновых макроциклов осуществлено на матрице d^8 металлов подгруппы никеля, обладающих, как правило, плоско-квадратной геометрией, которая оказывается идеальной для дальнейшей макроциклизации за счет связывания соседних фосфиногрупп. Тем не менее, позднее

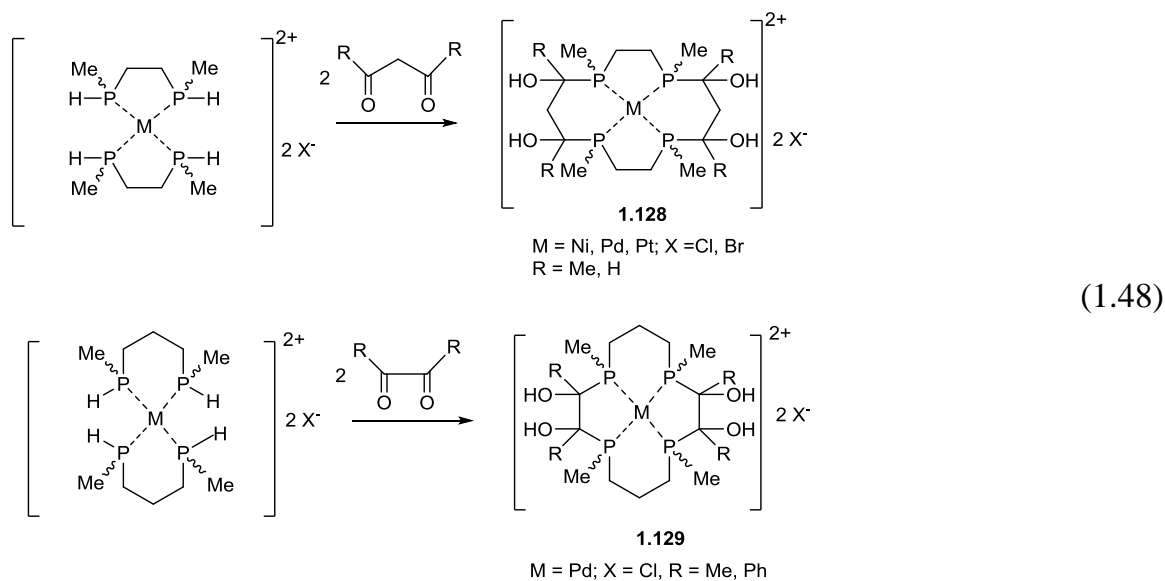
было продемонстрировано, что в качестве темплатного агента может выступать ион меди (I), формирующий тетраэдрическое окружение. Так, при взаимодействии двух молекул 1,2-бис(фенилфосфино)этана, координированных на ионе меди (I), с оксилилендибромидом или 1,3-дибромпропаном в присутствии поташа, с превосходными выходами образуются соответствующие 16- и 15-членные макроциклические комплексы **1.127** (Схема 1.47) [108].



Несколько позднее ряд полученных комплексов был расширен за счет использования других, в том числе функционально-замещенных бис-фосфиноалканов и дибромалканов [109]. Обработка комплексов **1.127** сероводородом в аэробных условиях приводит к деметаллированию комплексов и образованию соответствующих тетрафосфорильных макроциклов [108].

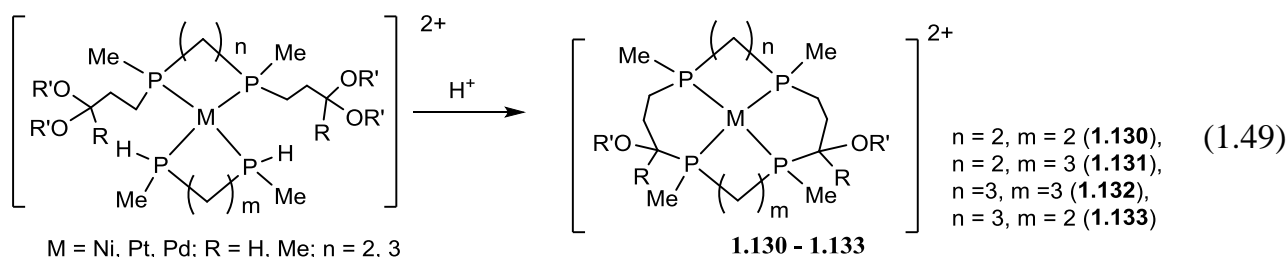
Еще один метод получения макроциклов темплатным синтезом, основан на взаимодействии вторичных бис-фосфинов, координированных на матрице металла, с дикарбонильными соединениями. Так, комплексы 14-членных макроциклических тетрафосфинов, функционализированных гидроксигруппами, **1.128** и **1.129**, были получены присоединением бис((R)-фосфино)этанов или -пропанов, координированных на матрице Ni(II), Pd(II) и Pt(II), имеющих плоско-квадратную геометрию, к 1,3- и 1,2-дикарбонильным соединениям (ацетилацетону, малондиальдегиду, диацетилу и дибензоилу) соответственно (схема 1.48) [110, 111]. Комплексы никеля реагируют значительно медленнее по сравнению с палладиевыми аналогами, что объясняется менее «кислым» характером P-H связи в случае координации с Ni(II). Таким образом, в этих реакциях ион металла выполняет роль не только темплатного агента, но и активировывает вторичный фосфин для последующего взаимодействия с электрофильной

карбонильной группой. Комплексы **1.128** и **1.129** были получены в виде смесей стереоизомеров и демеаллизовать их с выделением свободных лигандов не удалось.

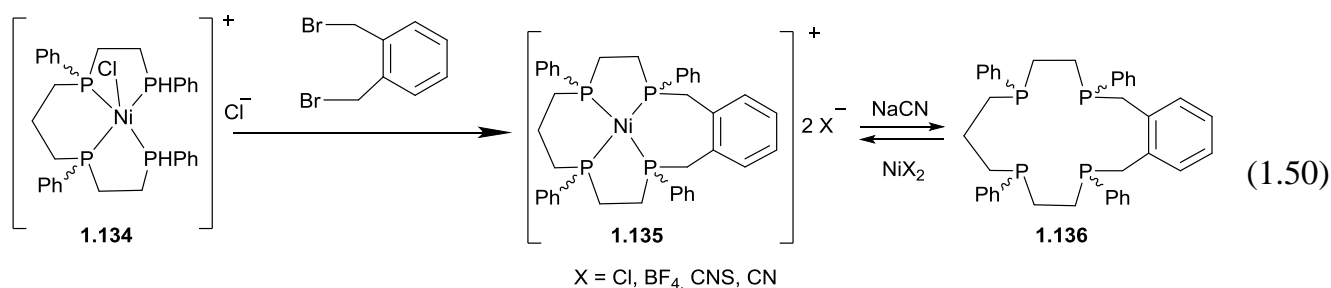


Реакция с ацетилацетоном демонстрирует относительно высокую диастереоселективность и дает только два изомера: первый образуется из *мезо*-формы бис-фосфиноэтана, а второй - из рацемической [110, 111]. Интересно отметить, что данной реакцией были получены лишь 14-членные макроциклы, тогда как попытки получить 12- и 16-членные оказались безуспешными. Авторы предполагают, что именно 14-членные циклы являются идеально подходящими для координации ионов металлов с плоско-квадратным лигандным окружением.

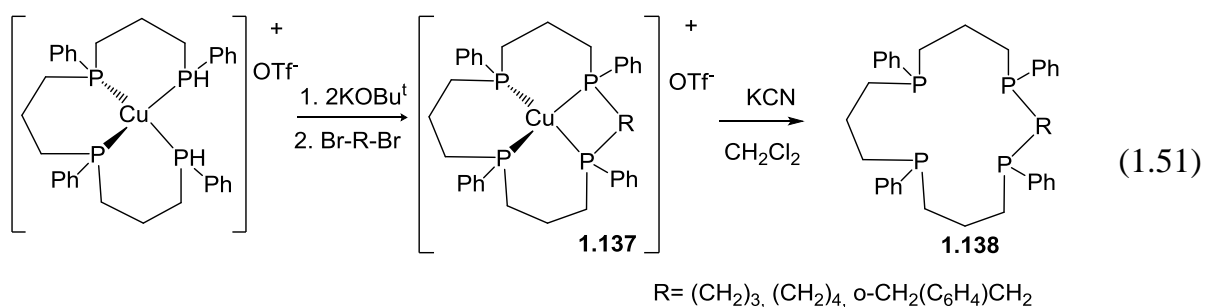
Серия комплексов 14-, 15- и 16-членных макроциклов **1.130** – **1.133** была получена путем внутримолекулярного взаимодействия α,ω -ацетальсодержащего бис-фосфина с вторичным бис(метилфосфино)алканом, координированными на темплате Ni(II), Pd(II) или Pt(II) (Схема 1.49) [112]. В кислой среде ацеталь *in situ* генерирует карбонильную группу, которая взаимодействует с P-H-фосфином, замыкая цикл.



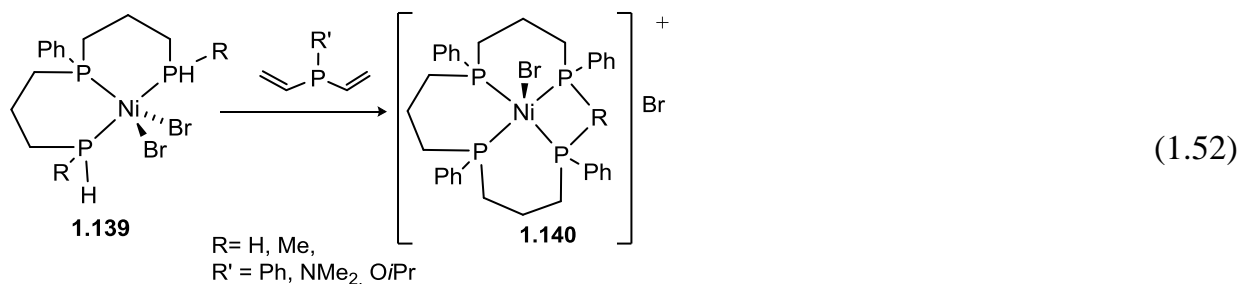
Второй подход к макроциклизации, в котором замыкается только одно звено, требует предварительного синтеза тетрафосфиновых ациклических лигандов, поэтому представлен значительно меньшим количеством работ. Координированный на плоско-квадратном ионе никеля (II) ациклический тетрафосфиновый лиганд **1.134** взаимодействует с *o*-ксилилендибромидом в основной среде с образованием смеси стереоизомерных никелевых комплексов 15-членного макроцикла **1.135**. (схема 1.50) Галогенидные противоионы легко замещаются на тетрафторборат, роданид- и цианид-анионы, а избыток цианида высвобождает из комплекса макроциклический лиганд **1.136** в виде смеси стереоизомеров [113].



Аналогичный подход совсем недавно был реализован для получения 16- и 17-членных тетрафосфиновых циклов на матрице Cu(I) [109]. Так, комплекс Cu(I) с тетрадентатным ациклическим фосфином, содержащим две P-H-связи, был вовлечен во взаимодействие с 1,3-дибромпропаном, 1,4-дибромбутаном или *o*-ксилилендибромидом в основной среде, давая соответствующие комплексы **1.137** (Схема 1.51). Последующее деметаллирование цианидом калия привело к свободным макроциклическим лигандам **1.138**, выделенным в виде маслянистых жидкостей [109].

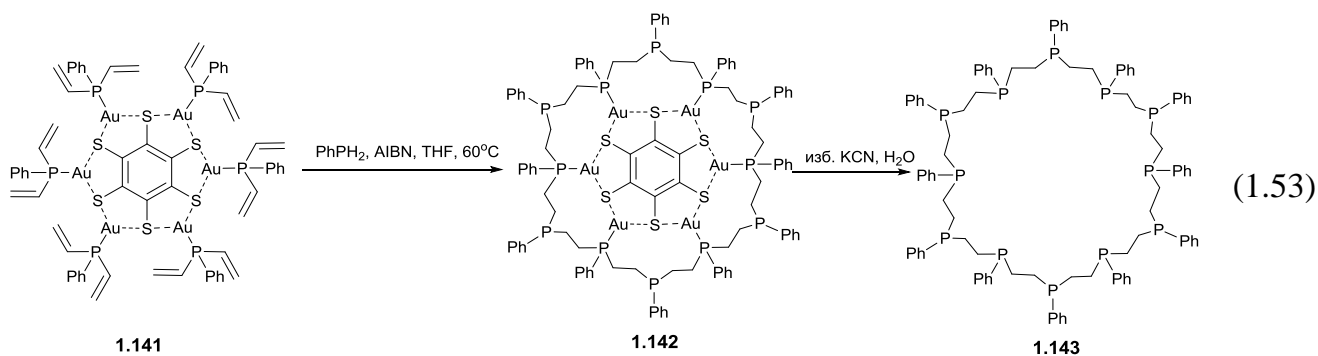


Единичным примером темплатного синтеза макроциклических тетрафосфинов представлен подход, основанный на замыкании двух звеньев макроцикла за счет взаимодействия координированного на метал-ионе ациклического трифосфина, содержащего две Р-Н-связи **1.139**, с третичными дивинилфосфинами (Схема 1.61) [114, 115].



В образовавшемся комплексе **1.139** координированный бромид-ион является достаточно подвижным и может как заменяться на другие анионные лиганды (-CN), так и выводиться во внешнюю координационную сферу комплекса [115].

Использование единственного иона металла в качестве темплатного иона сильно ограничивает размер фосфинового макроцикла. Однако при подборе удачного полиметаллического темплата могут быть синтезированы макроциклы значительно большего размера. Так, получение комплекса золота **1.142** с 36-членным полифосфиновым макроциклом было осуществлено нагреванием темплата **1.141**, включающего шесть ионов золота (I), каждый из которых связан с двумя ионами серы гексатиофенолята и дивинилфенилфосфином, с избытком фенилфосфина в присутствии инициатора образования радикалов (AIBN) (схема 1.53) [116].

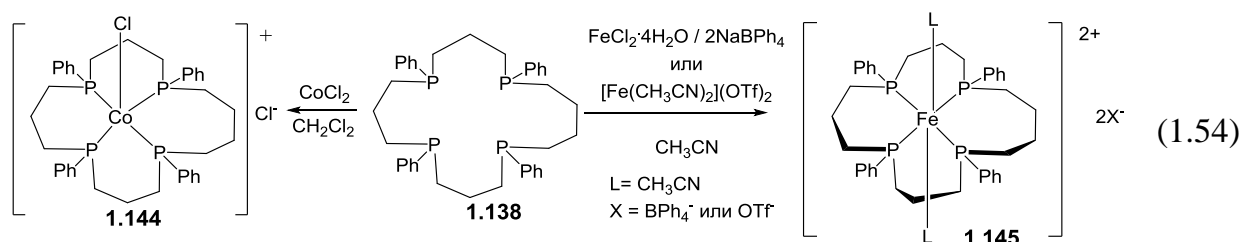


Выделенный красный порошок представлял собой смесь стереоизомеров макроциклического комплекса **1.142**. Деметаллирование комплекса **1.142** нагреванием в водном растворе KCN привело к образованию свободного макроциклического лиганда **1.143**, образование которого было зафиксировано в спектре ЯМР ^{31}P , но выделить его не удалось [116].

1.2.2.2. Синтез металлокомплексов на основе тетраakis- и олигофосфиновых макроциклов

Как уже упоминалось выше, комплексы переходных металлов с макроциклическими фосфинами получают как в результате темплатного синтеза, так и при прямом взаимодействии уже сформированного макроцикла с производными металла.

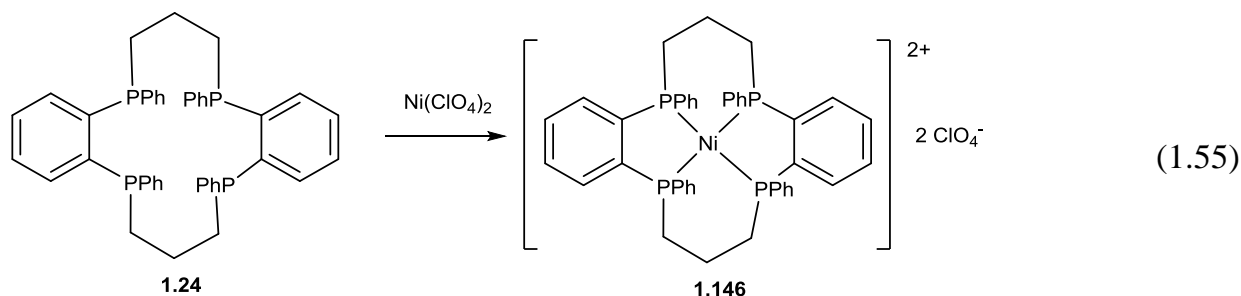
Взаимодействие лиганда **1.138** ($\text{R}=(\text{CH}_2)_4$) с безводным CoCl_2 в CH_2Cl_2 дает изумрудно-зеленый раствор, из которого были выделены зеленые кристаллы комплекса $\text{Co}(\text{II})$ **1.144** (Схема 1.54). [109]



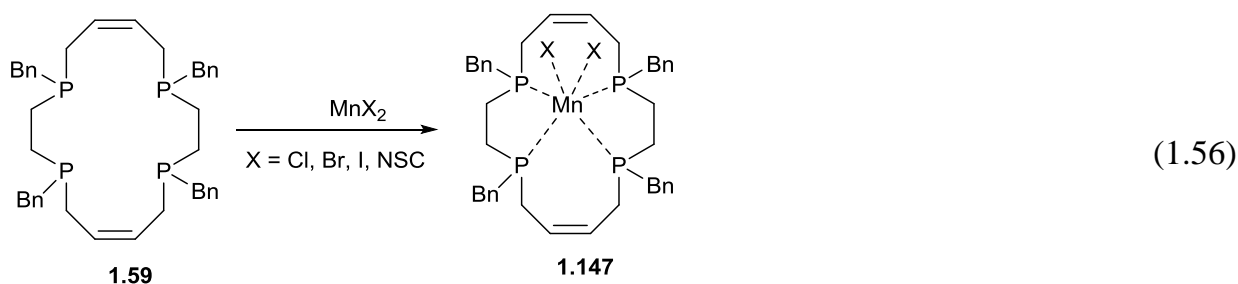
В то же время, реакция **1.138** ($\text{R}=(\text{CH}_2)_4$) с простыми солями FeX_2 дает смеси неидентифицируемых продуктов, тогда как с комплексами $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и двумя эквивалентами NaBPh_4 в CH_3CN либо с $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{OTf})_2$ привело к октаэдрическим комплексам железа **1.145** (схема 1.54). [109]

Комплекс никеля **1.146** с *цис*-конфигурацией лиганда был получен на основе тетрафосфинового лиганда **1.24** (схема 1.55) и установлена его особая устойчивость

в ацетонитриле по сравнению с бис- и трис-фосфиновыми аналогами, содержащими в качестве других донорных центров серу или азот. [117]



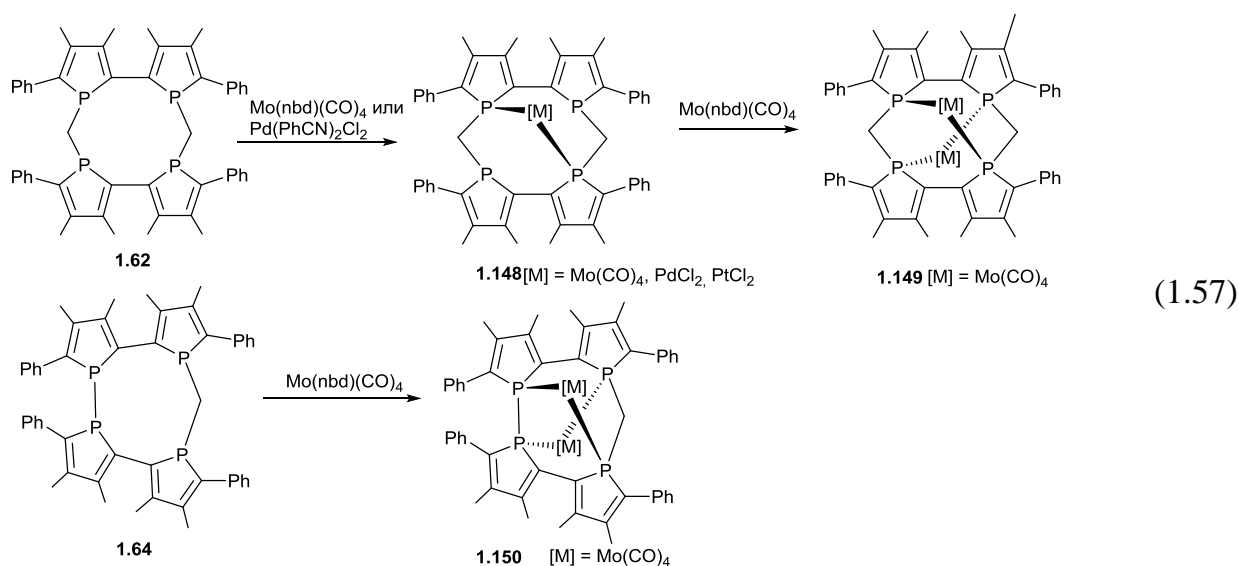
16-Членный макроциклический тетрафосфин **1.59** при взаимодействии с солями марганца (II) образует умеренно устойчивые на воздухе комплексы **1.147** состава $[MnX_2L]$ ($X=Cl, Br, I, NCS$) (схема 1.56).



Эта устойчивость объясняется стерической защитой и макроциклическим эффектом тетрафосфинового макроциклического лиганда [52].

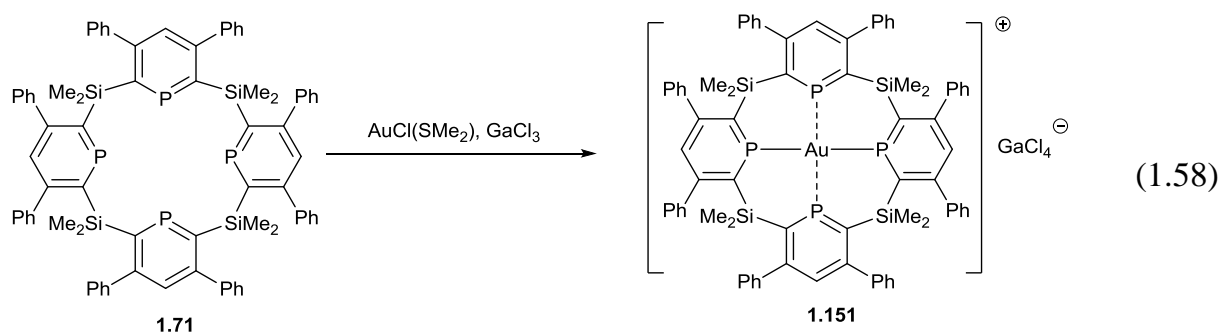
Во всех вышеприведенных комплексах все четыре фосфорных центра координируют один металл-ион благодаря достаточно гибкой конформации лигандов, которые позволяют лиганду подстроиться под геометрические требования иона металла.

Макроциклы, содержащие по четыре фосфорных фрагмента – симметричный **1.62** и асимметричный **1.64** - могут подстраиваться к стерическим требованиям ионов металлов, с которыми образуют комплексы, за счет легкой инверсии атомов фосфора при температурах, близких к комнатной. [54, 55].



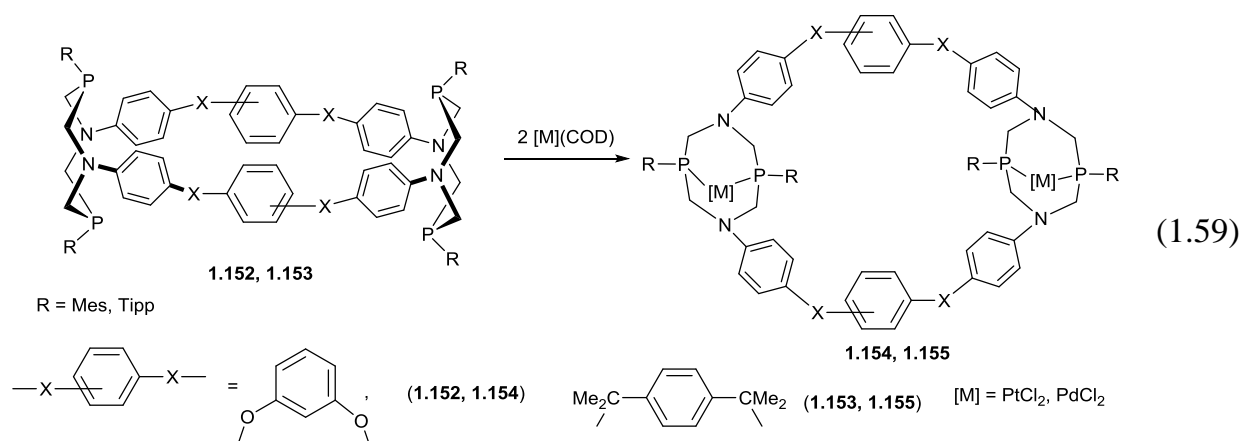
Лиганд **1.62** может хелатировать диагонально расположенными атомами фосфора либо один металлсодержащий фрагмент, образуя комплексы **1.148** [54, 55], либо два металлсодержащих фрагмента, давая комплексы **1.149** (схема 1.57). Более жесткий лиганд **1.64** образует только биядерный комплекс **1.150**, в котором, согласно РСА, формируется достаточно большая полость, расстояние Мо ...Мо составляет 5.883 Å [56]. Следует отметить, что катализаторы реакций кросс-сочетания, полученные *in situ* из ацетата палладия либо Pd(DBA)₂ и макроцикла **1.62**, показали большое время жизни и чрезвычайную устойчивость к деградации при достаточно высокой активности [55].

Макроцикл, включающий четыре фосфининовых фрагмента с *sp*²-гибризованными атомами фосфора - каликс[4]фосфинин **1.71** реагирует с AuCl(SMe₂), давая после последующей обработки GaCl₃ заряженный комплекс золота (I) **1.151** (схема 1.58) [57].



Хотя все атомы фосфора комплекса **1.151** располагаются в одной плоскости, только два из них координируют ион Au(I), а два других лишь слабо взаимодействуют с ним. Электрохимическое восстановление комплекса **1.151** протекает как квазиобратимый процесс, что указывает на образование в его ходе редкого комплекса Au(0) [57]. Более низкий потенциал восстановления комплекса **1.151** находится в соответствии с сильным р-акцепторным характером макроциклических фосфинов [58]

На основе 36-членных циклофанов **1.152** и 38-членных циклофанов **1.153** (синтез см. гл. 1.3), синтезировано несколько комплексов платины и палладия **1.154** (M = Pt, Pd) и **1.155** (M = Pd) (схема 1.59).



Данные ЯМР спектроскопии позволили определить, что комплексы **1.154** и **1.155** являются биядерными, где каждый ион металла хелатируется атомами фосфора диазидифосфациклооктанового фрагмента и имеет *цис*-плоско-квадратную координацию. Тем не менее, пространственное строение комплексов не установлено: в частности, неизвестно, расположены ли ионы металла внутри макроциклической полости либо вне нее. [118]

1.2.3 Комплексы гибридных P,E (E = O, N, S) - содержащих макроциклических соединений

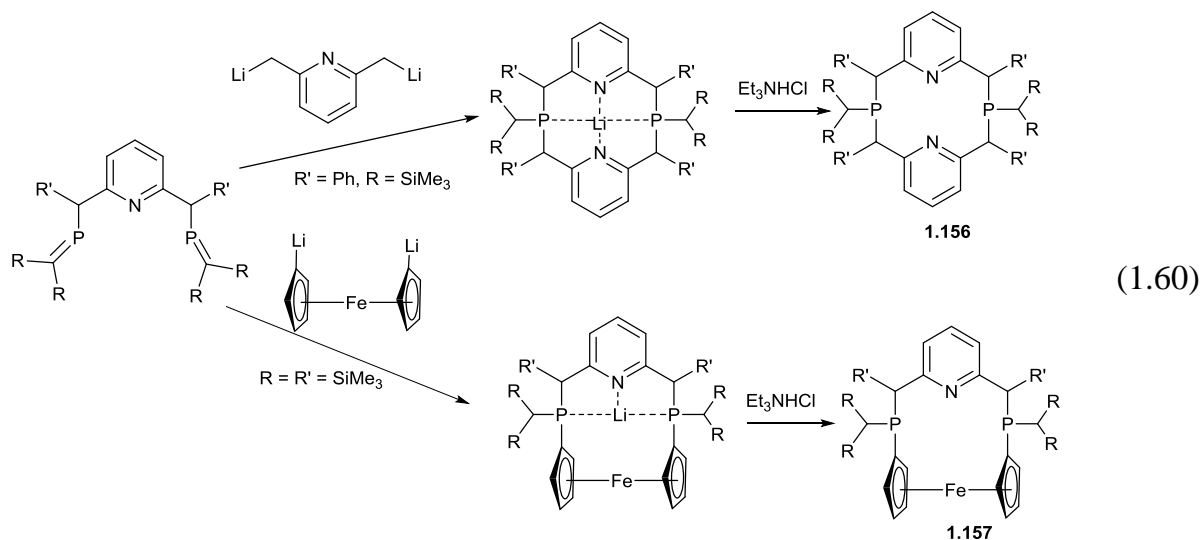
Химия гибридных фосфор–кислород, азот или/и сера-содержащих донорных лигандов, обладающих смешанной функциональностью по отношению к переходным металлам, является чрезвычайно активной областью исследований, так как наличие донорных центров, сильно отличающихся по электронным и координационным характеристикам, придает макроциклам и их комплексам ряд уникальных свойств. Такие гибридные лиганды позволяют управлять координацией металлического центра и влиять на каталитическую активность комплексов.[119] В последнее время уделяется большое внимание применению в катализе хемилабильных лигандов, содержащих «слабые» донорные центры, поскольку слабо связывающие группы могут координировать переходный металл в отсутствие субстрата (таким образом, стабилизируя его), но также могут быть легко сняты, чтобы дать каталитически активный металл-субстратный комплекс. Следствием такого взаимодействия является увеличение числа каталитических циклов. В то же время, макроциклический эффект обеспечивает комплексам достаточную стабильность, чтобы избежать побочных процессов, связанных как с диссоциацией комплекса, так и с окислением-восстановлением металлоцентра. Размеры макроциклических полостей, вид и число гетероатомов - важные факторы, влияющие на комплексообразование и свойства комплексов.

1.2.3.1 Темплатный синтез комплексов гибридных P,E (E = O, N, S)-содержащих макроциклических соединений

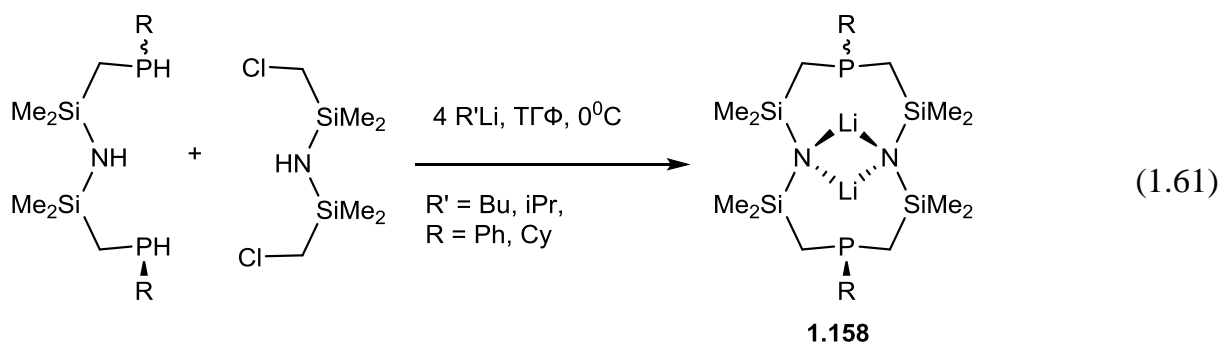
Синтез комплексов с гибридными макроциклическими лигандами так же, как и в случае комплексов гомодентатных фосфорсодержащих макроциклов, реализуется двумя подходами - темплатным синтезом и прямым взаимодействием макроцикла с производными металла. Следует отметить, что в темплатном синтезе гибридных макроциклов благодаря наличию помимо «мягких» донорных центров – атомов

фосфора, «жестких» донорных центров - кислорода или азота, в роли темплата наряду с переходными металлами часто используются непереходные металлы.

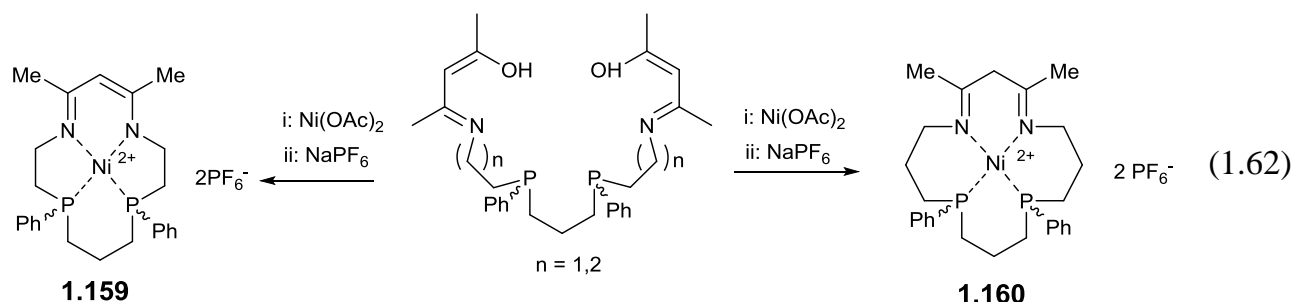
Так, макроциклические гибридные лиганды **1.156** и **1.157** получают темплатным синтезом на ионе лития, где в качестве исходных фосфорсодержащих компонентов выступают соединения с низкокоординированным атомом фосфора (Схема 1.60). [120, 121].



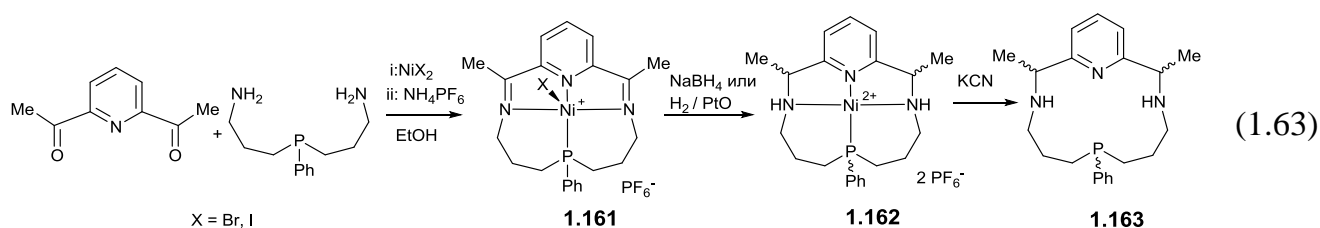
Чрезвычайно интересной является координационная химия 12-членных 1,7-диаза-2,6,8,12-тетрасила-3,10-дифосфациклододеканов **1.158**, получаемых циклизацией соответствующих вторичных фосфинов (4-аза-2,4-дисила-1,7-дифосфагептанов) и бис(хлорметил)силазана в присутствии бутиллития или диизопропиламида лития (схема 1.61) [122]. Ионы лития служат темплатом для формирования связи фосфор-углерод, и макроциклический дифосфин выделяется в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров дилитиевых комплексов **1.158** [122].



Представители комплексов макроциклических фосфиновых лигандов, содержащих основание Шиффа, а именно, комплекс с 14-членным лигандом **1.159** и его 16-членный гомолог **1.160**, были получены замыканием цикла из линейного предшественника на темплате $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ за счет отщепления ацетилацетона (схема 1.62) [123].



Комплексы 14-членного PN_3 -макроцикла с пятикоординированным никелем (II) **1.161** были получены кипячением смеси бис(3-аминопропил)фенилфосфина, 2,6-диацетилпиридина с $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), с последующим добавлением NH_4PF_6 (схема 1.63) [124].

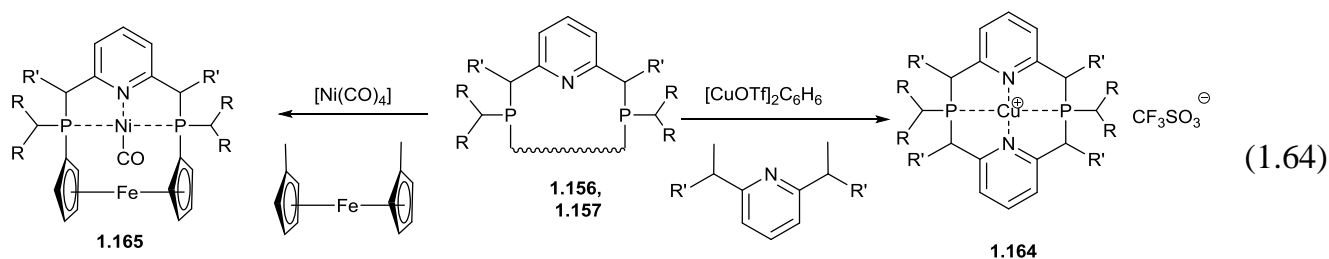


Восстановление иминогрупп в комплексах боргидридом натрия или водородом на платиновом катализаторе давало комплекс **1.162**, декомплексация которого нагреванием с цианидом калия приводила к получению свободного лиганда **1.163**.

1.2.3.2 Синтез металлокомплексов на основе гибридных P,E ($E = O, N, S$)-содержащих макроциклов

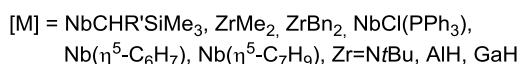
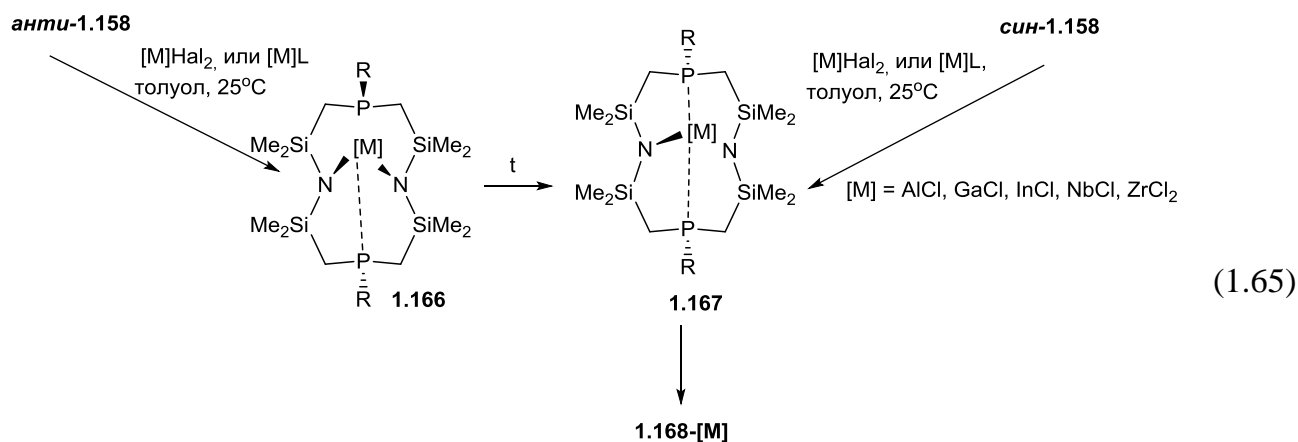
Комплексы, полученные прямым взаимодействием макроцикла с производными металла, представлены в данной группе лигандов более широко по сравнению с немногочисленными примерами темплатного синтеза.

Так, при обработке трифлатом меди (I) и карбонилем никеля лигандов **1.156** и **1.157** соответственно образуются комплексы **1.164** и **1.165** (схема 1.64).



Комплекс **1.164** имеет необычную координацию иона меди типа "качели": он координируется с двумя атомами фосфора и азота, причем фрагмент P-Cu-P является квазилинейным (169°), а угол N-Cu-N близок к прямому. Такая координационная геометрия беспрецедентна для иона меди (I) и, возможно, объясняет наблюдаемую флюоресценцию комплекса. Фактически тригонально-монопиримидальная координационная геометрия атома никеля (0) в комплексе **1.164** с 1,10-дифосфа(2)-2,6-пиридино(2)-1,1'-ферроценофановым лигандом также беспрецедентна: два фосфорных центра и лиганд CO занимают экваториальные положения [120, 121].

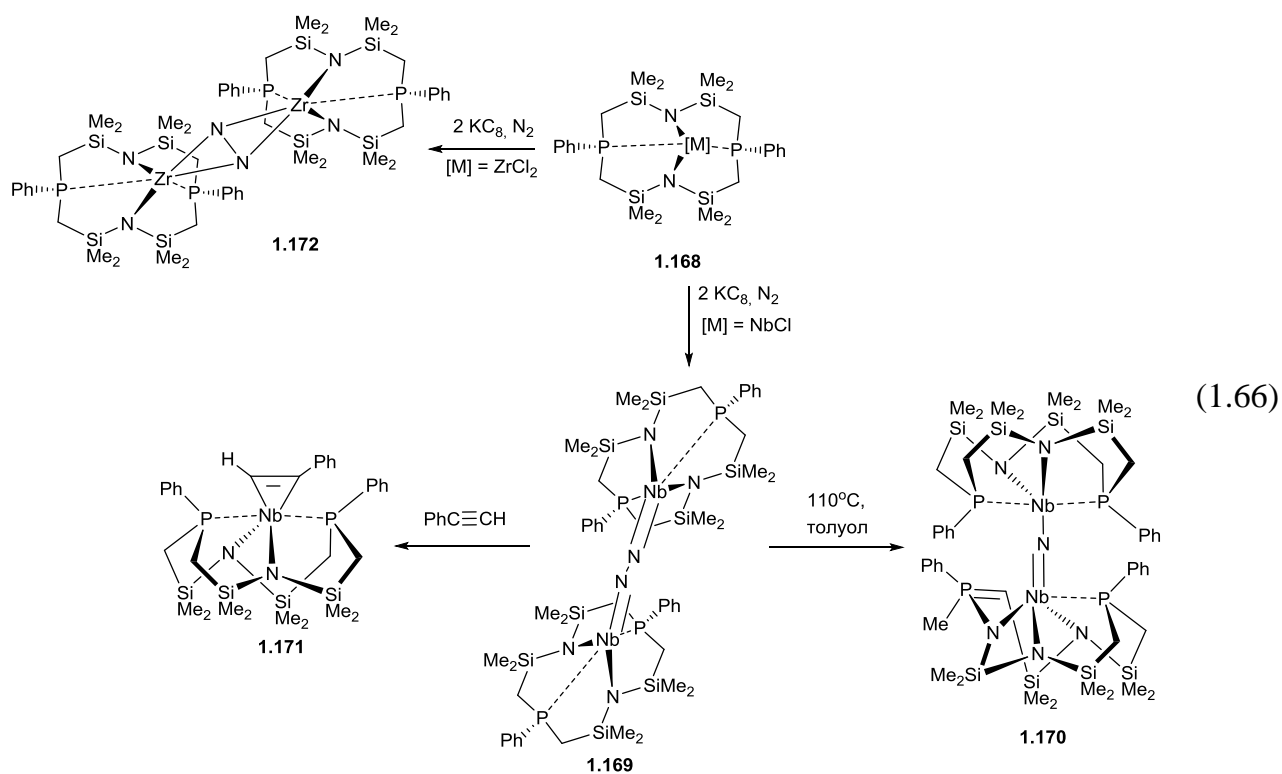
Реакция макроциклического лиганда *анти*-**1.158** ($R=Ph$) с $AlCl_3$ или $GaCl_3$ приводит к образованию четырехкоординированных производных **1.166** с искаженной тетраэдрической геометрией, и только один из фосфиновых центров лиганда **1.158** связывается с металлом (схема 1.65).



Добавление AlCl_3 или GaCl_3 к *син*-**1.169** дает комплекс с пятикоординированным металлом **1.167** с тригонально-бипирамидальной координацией иона металла с участием обоих атомов фосфора. Нагревание комплексов **1.166** приводит к пирамидальной инверсии фосфора и превращению в *син*-комплексы **1.167** [125]. Аналогично хлоридным комплексам алюминия и галлия были получены комплексы ниобия [126] и циркония [127].

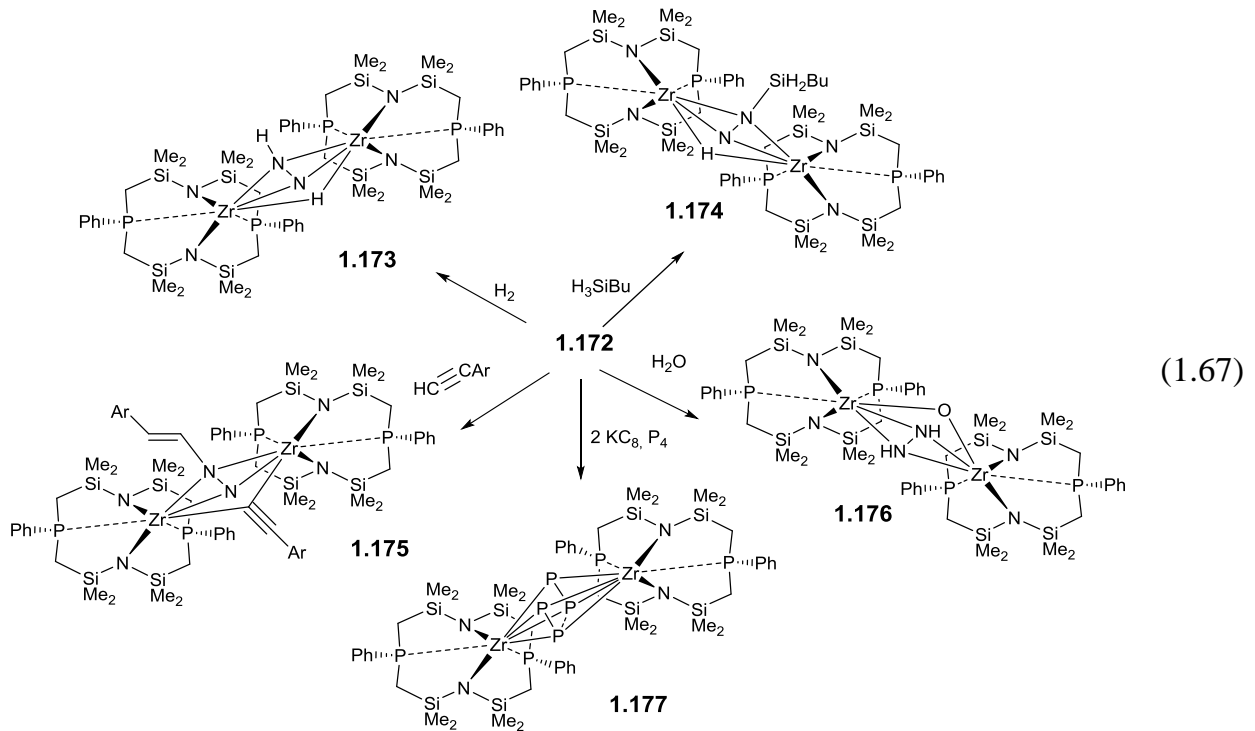
Комплексы **1.167** могут быть легко модифицированы в самые разнообразные производные **1.168** - $[M]$: гидридные комплексы [125], алкилированные комплексы [126, 127], аддукты с координирующими растворителями (ТГФ, ацетонитрил, пиридин), малыми молекулами (CO) и фосфиновыми лигандами (триметилфосфин). Обработка комплексов ниобия и циркония водородом в бензоле или толуоле в мягких условиях вызывает частичное гидрирование ароматического растворителя, приводящее к образованию π -комплексов [126]. Гидрирование при более высоком давлении (29 атм) при комнатной температуре вызывает каталитическое гидрирование бензола в циклогексан [128].

Восстановление комплекса ниобия **1.168** графитом калия в присутствии азота приводит к линейному диазотному комплексу ниобия **1.169** (схема 1.66). [129].

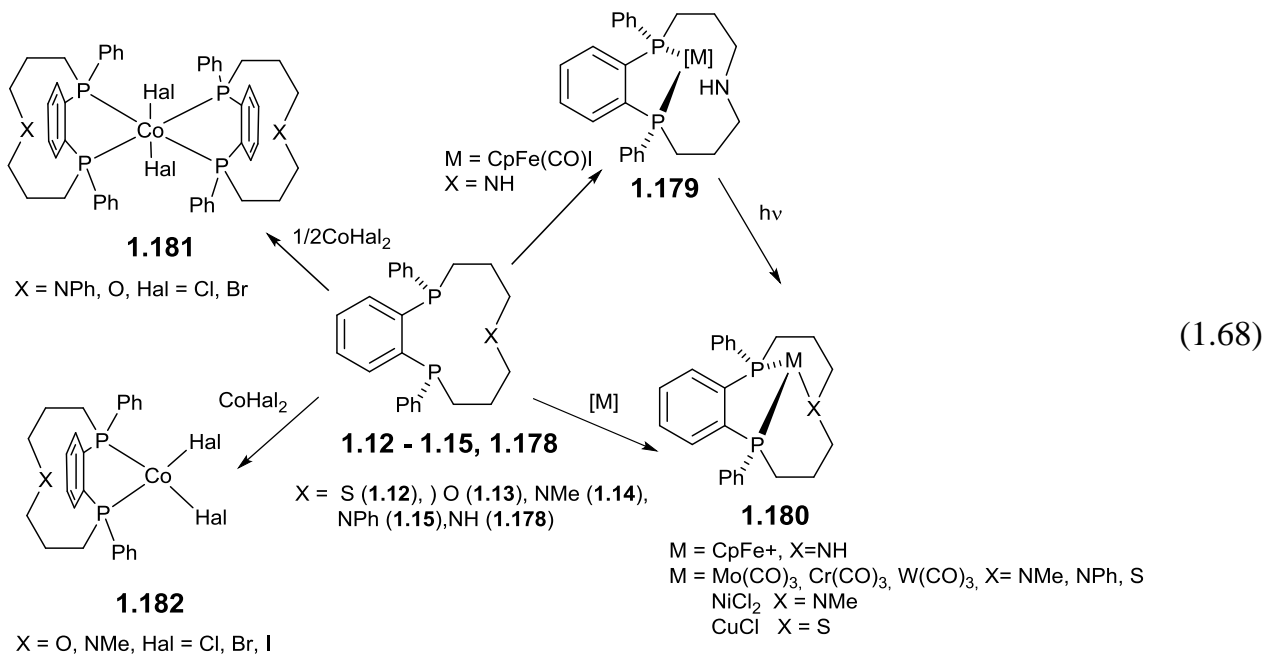


Его термоллиз в толуоле сопровождается окислением одного атома фосфора лиганда с образованием связи P-N и приводит к нитриднему комплексу **1.170**, в то время как взаимодействие с терминальными алкинами протекает с замещением diazotного лиганда и образованием комплекса **1.171** (схема 1.66). [129] В аналогичной реакции восстановления комплекса циркония **1.168** ($M=ZrCl_2$) графитом калия (KC_8) в атмосфере азота с высоким выходом образуется темно-синий биядерный комплекс **1.172**, в котором в отличие от комплекса ниобия **1.169**, diazotный фрагмент имеет «боковой» тип связывания двух металлокомплексных фрагментов (схема 1.66) [130, 131].

Оказалось, что комплекс **1.172** активует малые молекулы с образованием комплексов **1.173** – **1.176** [130 - 135] (схема 1.67). Восстановление **1.172** графитом калия в присутствии белого фосфора приводит к активации последнего и образованию необычного биядерного комплекса **1.177**, содержащего мостиковый плоско-квадратный фрагмент P_4 , координирующий два иона циркония [136]

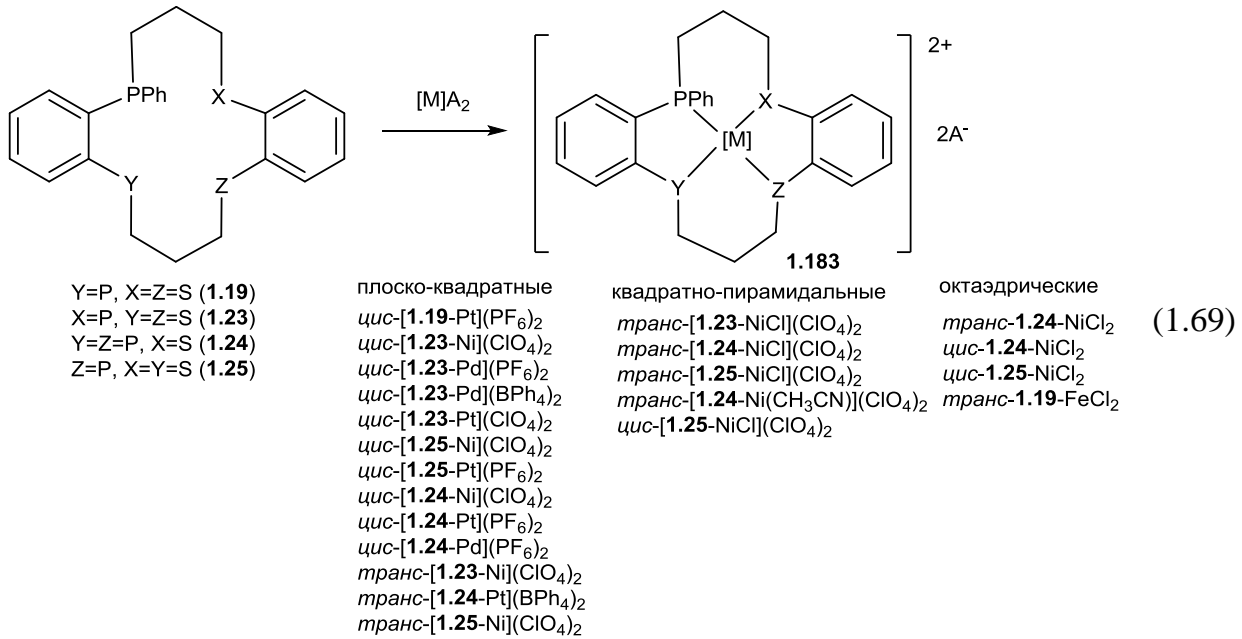


Ряд разнообразных металлокомплексов **1.179** – **1.182** был получен на основе 11-членных макроциклов **1.12** – **1.15** и **1.178**, содержащих *o*-бис(фосфино)бензофрагмент, благодаря которому эти лиганды имеют благоприятную для P,P-хелатирования *мезо*-форму (схема 1.68).

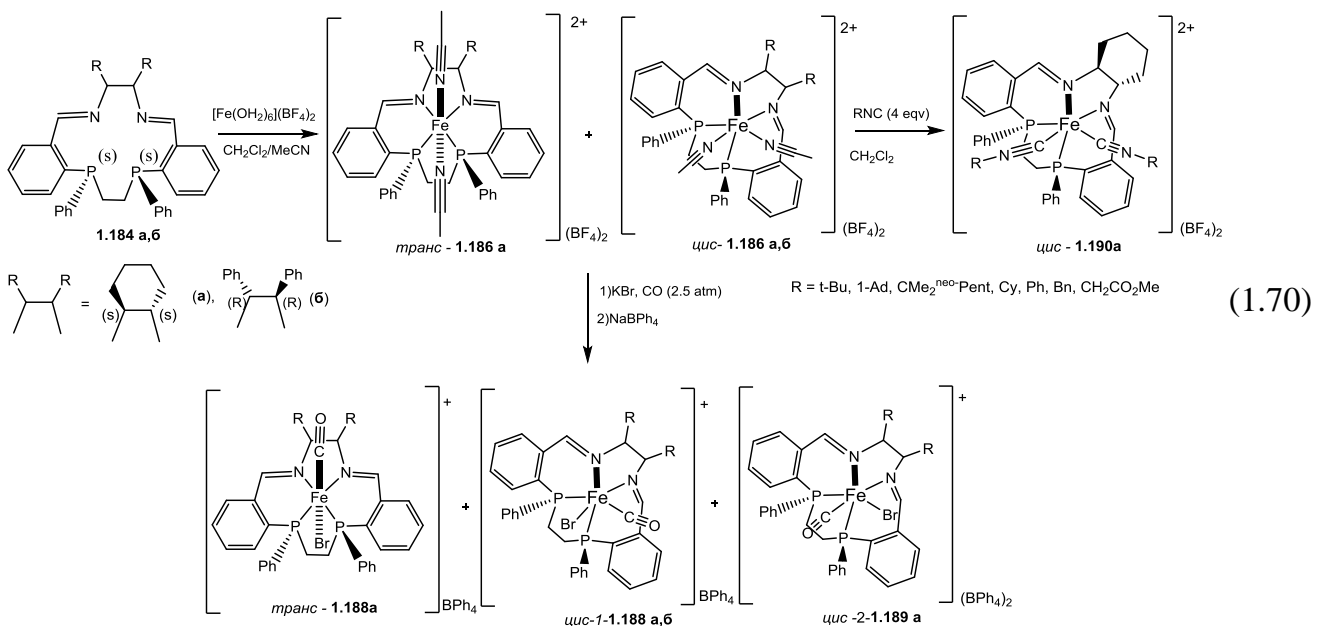


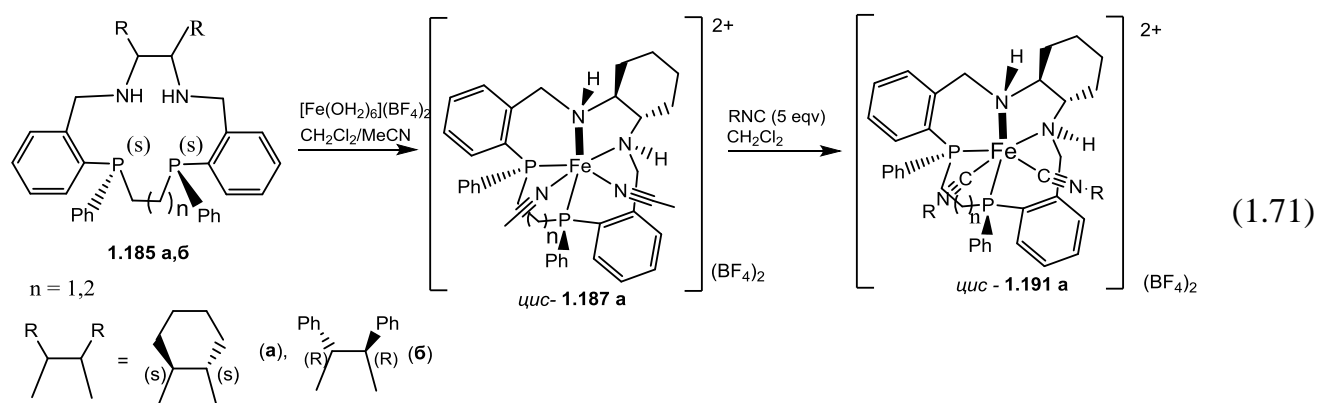
В большинстве комплексов **1.180**, полученных на основе этих лигандов, в координации иона металла принимают участие все три гетероатома. При этом комплексы молибдена (0), вольфрама (0) и хрома (0) имеют *fac*-октаэдрическую геометрию, комплексы никеля (II) ($M = NiCl_2$) – *cis*-квадратно-пирамидальную геометрию с NH-группой в апикальном положении, а комплекс меди (I) ($M = CuCl$) – тетраэдрическую геометрию центрального иона [100, 101, 137]. В зависимости от соотношения метал-лиганд с галогенидами кобальта были получены как октаэдрические бис-хелатные *trans*-комплексы **1.181**, так и тетраэдрические монохелатные комплексы **1.182** [102]. Лиганд **1.178**, содержащий вторичную аминогруппу ($X = NH$), реагирует с (η^5 -циклопентадиенил)дикарбонилиодожезлом $CpFe(CO)_2I$ в бензоле при фотохимических условиях с образованием смеси *P,P*-хелатного комплекса **1.179** ($M = Cp(CO)Fe^+$) и комплекса **1.180** ($M = CpFe^+$), где в координации участвует и атом азота. Полное превращение **1.179** ($M = Cp(CO)Fe^+$) в **1.180** ($M = CpFe^+$) достигается вытеснением карбонильного лиганда в результате фотолиза (схема 1.68) [138].

Схожие 14-членные макроциклические лиганды, несущие по два дополнительных к двум атомам фосфора донорных центра – атомы серы, образуют стабильные плоско-квадратные, квадратно-пирамидальные и октаэдрические комплексы с металлами подгруппы никеля **1.183** (Схема 1.69). Также, был синтезирован и охарактеризован методом РСА один представитель комплекса железа с октаэдрической геометрией лигандного окружения. [32, 117] Учитывая, что ион металла формирует одну плоскость с бензофрагментами лиганда, положение фенильных заместителей при атомах фосфора определяет *trans*- или *cis*-конфигурацию лиганда в комплексе. [117]



Недавно синтезированные оптически чистые C₂-симметричные P-стереогенные 14-членные дииминные N₂P₂ макроциклы **1.184** и их восстановленные диаминовые аналоги **1.185** (см. гл. 1.3) взаимодействуют с [Fe(OH₂)₆](BF₄)₂ в присутствии ацетонитрила, образуя стабильные моноядерные диамагнитные октаэдрические комплексы железа (II) **1.186a,б** и **1.187 a**, где ион железа координирован всеми атомами фосфора и азота макроцикла, а также двумя ацетонитрильными лигандами с взаимным *транс*- либо *цис*-расположением (схемы 1.70, 1.71). [139-144]





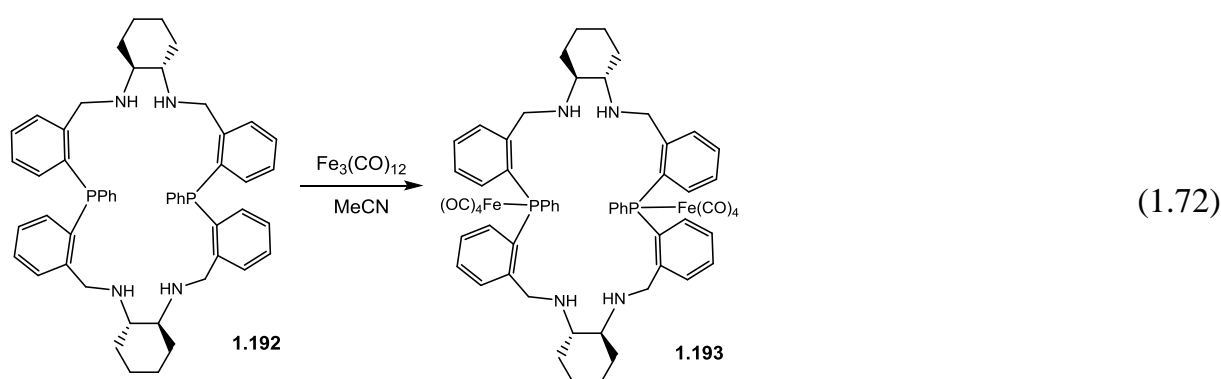
Изомерный состав зависит от заместителей в исходном лиганде: в случае комплекса **1.186a**, содержащего циклогексанильный фрагмент, соотношение *транс*- и *цис*-изомеров составляет 3:1, тогда как фенилзамещенный комплекс **1.186b** и комплекс циклогексанил-замещенного диаминового лиганда **1.187a** выделяются исключительно в виде β -*цис*-изомеров, несмотря на наличие в диаминовом лиганде двух дополнительных стереоцентров.

Обработка смеси комплексов **1.186** бромидом калия и окисью углерода в мягких условиях (ацетон, давление 2.5 атм, комнатная температура) привела к образованию соответствующих бромкарбонильных комплексов железа (II) **1.188a,b**, также выделенных в случае циклогексанильного фрагмента в виде смеси *транс*- и двух различных *цис*-изомеров *цис*-**1.188a** и *цис*-**1.189a**, а в случае фенилзамещенного лиганда – в виде единственного *цис*-изомера *цис*-**1.188b**, где карбонильный лиганд находится в *транс*-положении к атому фосфора (схема 1.70) [139].

При обработке комплексов **1.186a** и **1.187a** избытком различных изонитрилов происходит замещение ацетонитрильных лигандов на более прочносвязанные изонитрильные с образованием серий комплексов **1.190a** и **1.191a**, образующихся преимущественно в виде *цис*- β -изомеров (схемы 1.79, 1.80) [140 - 144]. Оба типа комплексов эффективно катализируют асимметрический перенос водорода, обеспечивая получение хиральных спиртов из разнообразных кетонов с выходами до 98% и высокой

(до 98% ee) энантиоселективностью, причем катализатор может «настраиваться» заменой изонитрильного лиганда. [144]

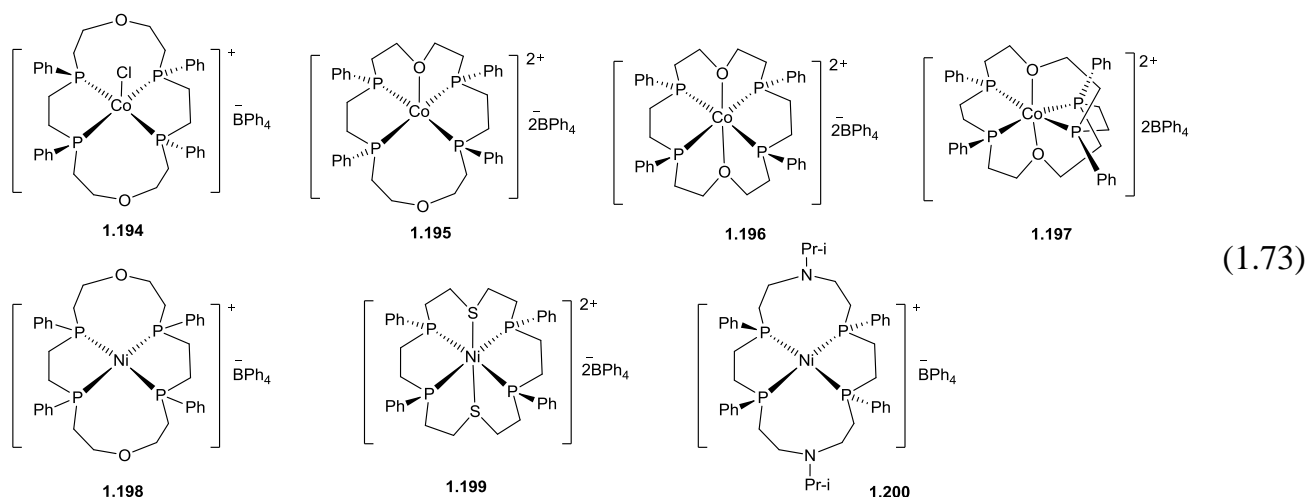
Природа исходного производного металла играет существенную роль в типе образующегося комплекса. Так, оптически чистый 22-членный P_2N_4 макроцикл (*R,R,R,R*)-**1.192** (см. гл.1.3) при взаимодействии с $Fe_3(CO)_{12}$ в молярном соотношении 1:1 в ацетонитриле образует биядерный комплекс **1.193**, где каждый атом железа координируется с одним из фосфиновых центров (схема 1.72) [145].



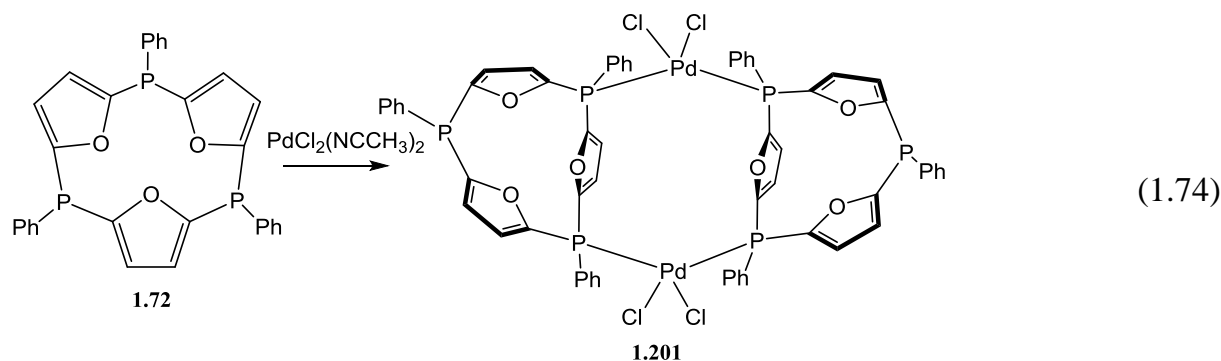
Интерес к синтезу данного комплекса был обусловлен высокой эффективностью каталитических систем, образующихся *in situ* при смешении лиганда **1.192**, а также его тетрааминового прекурсора **1.191** с различными солями железа и его карбонильными производными, в реакциях асимметрического гидрирования полярных связей в широком диапазоне субстратов (кетоны, еноны и имины) и асимметрического переноса водорода, протекающих с высокими выходами (до 99.5%) и отличной энантиоселективностью (до 99% ee) при низкой загрузке катализатора (обычно 0,1 мол.%). [145 - 148]. Выделенный комплекс **1.193** демонстрировал существенно худшую активность и стереоселективность, чем *in situ* генерированные каталитические системы, то есть не являлся активной формой катализатора.

Серия 18-членных гибридных макроциклических полифосфинов **1.4 – 1.6**, в целом напоминающих по структуре 18-краун-6, продемонстрировала разнообразные координационные свойства по отношению к ионам никеля (II) и кобальта (II), и, в зависимости от числа и природы гетероатомов, их взаимного расположения, природы

металл-иона, наличия координирующего растворителя, образовывались комплексы **1.194** – **1.200**, в которых полифосфины выступали в качестве тетра-, пента- и гексадентатных лигандов (схема 1.73) [17-20, 149, 150].



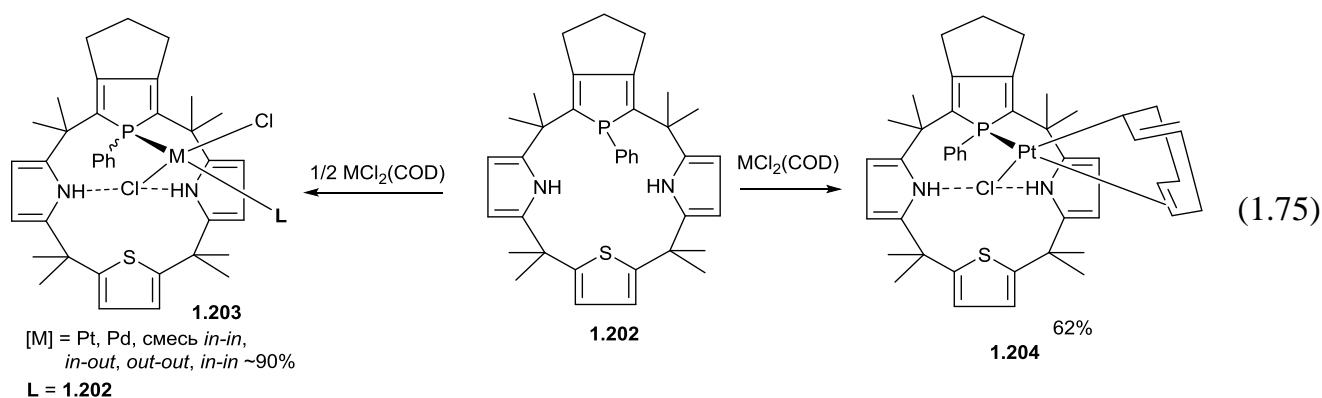
Важно отметить, что большое влияние на структуру образующегося комплекса оказывает конфигурация атомов фосфора в исходном лиганде. Так, макроцикл **1.72**, содержащий три атома фосфора и три атома кислорода из-за жесткой структуры не проявляет склонности к хелатной или *fac*-координации и его взаимодействие с $\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2$ привело к образованию биядерного бис-лигандного комплекса **1.201** (схема 1.74), где лиганды выступают мостиковыми, в координации участвуют по два атома фосфора от каждого, а третий фосфиновый центр остается некоординированным. [62]



По данным РСА, комплекс **1.201** имеет C_{2v} симметрию, ионы палладия имеют искаженную плоско-квадратную *cis*-конфигурацию. Комплекс **1.201** является первым

представителем металломакроциклов, содержащих P,P-мостиковый лиганд. Наличие полости в этом комплексе открывает возможности его применения в катализе в водных условиях. [62]

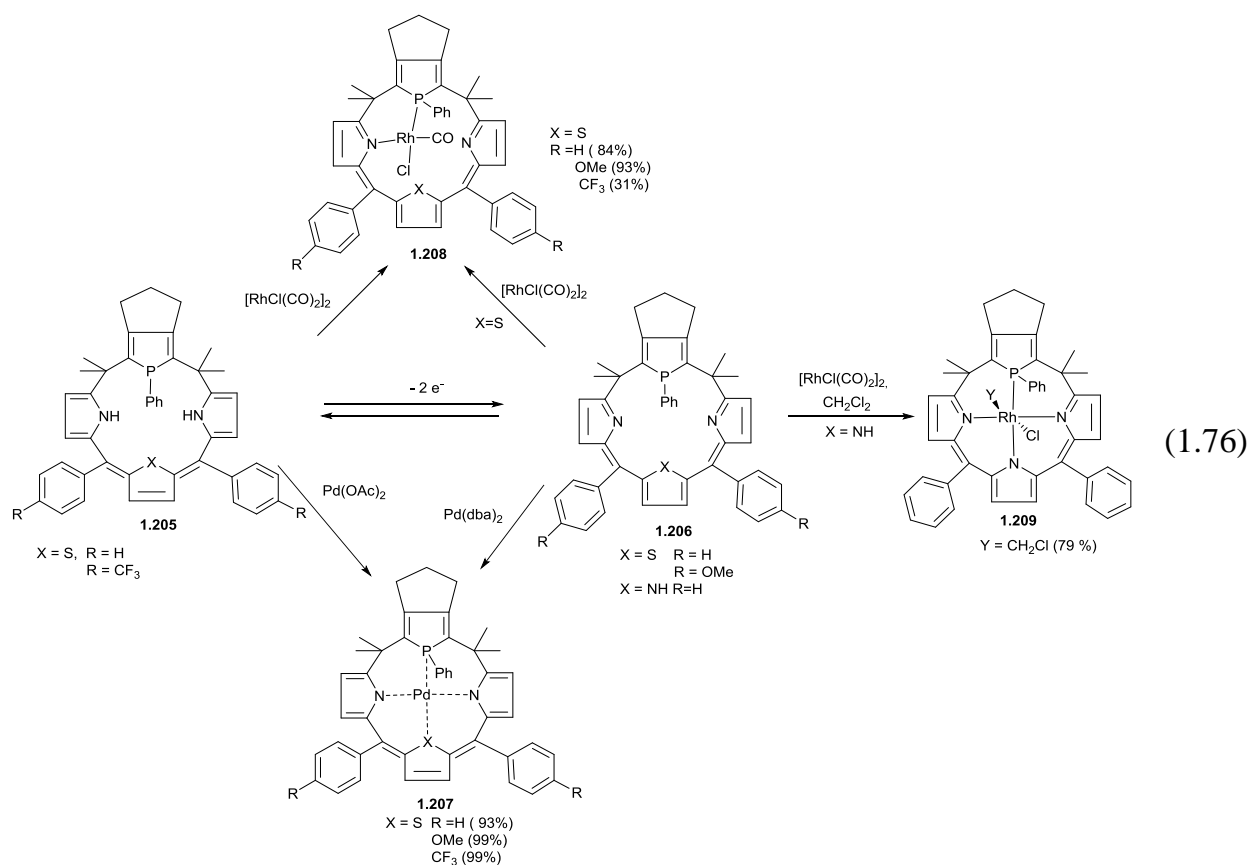
Довольно подробно изучено комплексообразование гибридных циклофанов, сочетающих фосфольный, пиррольные и в ряде случаев тиофеновые фрагменты. Так, гибридный каликс-пиррол **1.202**, содержащий фосфольный фрагмент, при взаимодействии с $M(\text{COD})\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) в соотношении 2:1 образует бис-лигандные комплексы **1.203** *in* и *out*-типа, причем комплексы *in*-типа являются термодинамически предпочтительными (схема 1.75) [151, 152].



В комплексах *in-in*-типа фрагмент M-Cl располагается над полостями двух макроциклических лигандов и как бы «обернут» ими. Нагревание **1.202** с эквимольным количеством $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ дает монолигандный комплекс платины (II) **1.204** с 62 % выходом; при этом происходит неожиданная трансформация циклооктадиена в анионный 1,2- η^2 -6- σ -циклоокта-1,4-диенильный лиганд (схема 1.75), являющаяся чрезвычайно редкой для химии металлов платиновой группы и демонстрирующая необычные возможности данного циклофанового лиганда. Во всех комплексах *in*-типа два пиррольных кольца наклонены к средней плоскости макроцикла и их NH-связи направлены к атому хлора, связанному с металлом, в результате чего реализуется кооперативное водородное связывание [151, 152].

Родственные макроциклы – фосфолсодержащие «каликсфирины» **1.205** и **1.206**, сходные с порфиринами и представляющие собой продукты двух- и четырехэлектронного окисления каликспирролов, являются редокс-активными

лигандами и при взаимодействии с производными Pd(II) и Pd(0) дают один и тот же палладиевый комплекс **1.207** за счет восстановления N-S-N фрагмента лиганда **1.206** (схема 1.76) [153].

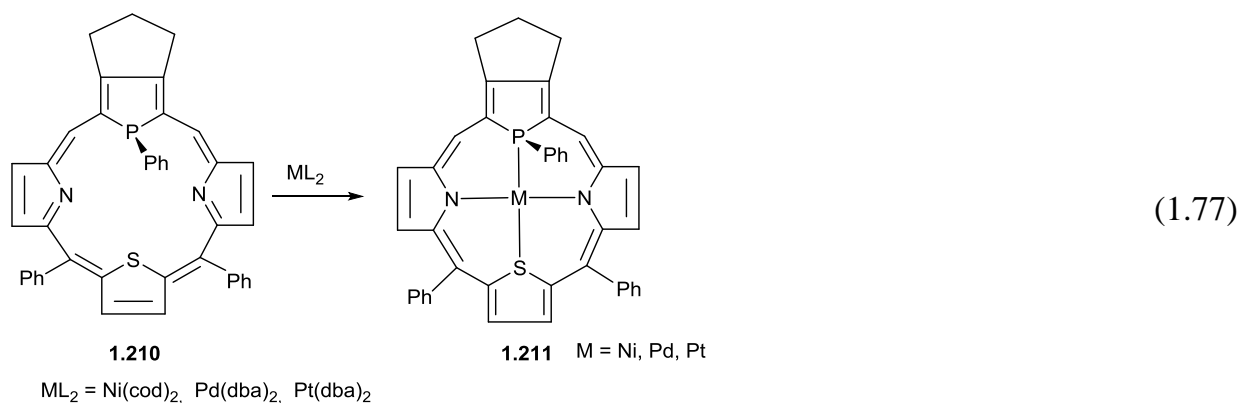


В то же время при реакции с полуэквивалентным количеством $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ лиганд **1.205** ($\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{CF}_3$) претерпевает окисление и дает комплекс **1.208** [154]. В случае образования комплекса Rh(I) восстановления N-S-N фрагмента лиганда **1.206** не происходит, и каликсфириновая платформа в комплексе **1.208** выступает как нейтральный бидентатный P,N-лиганд [155]. Аналогичный лиганд **1.206** с тремя пиррольными фрагментами ($\text{X}=\text{NH}$) проявляет неожиданную реакционную способность – взаимодействие с $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ в хлористом метиле сопровождается окислительным присоединением растворителя, давая с 79% выходом темно-синий комплекс родия(III) **1.209** (схема 1.86) [155].

Следует отметить, что вышеописанные комплексы палладия и родия с фосфорсодержащими каликсфиринами эффективно катализируют реакцию Хека между *n*-бромбензальдегидом и бутилакрилатом и гидросилирование ацетофенона и фенилацетилена, что свидетельствует о потенциальной возможности создания

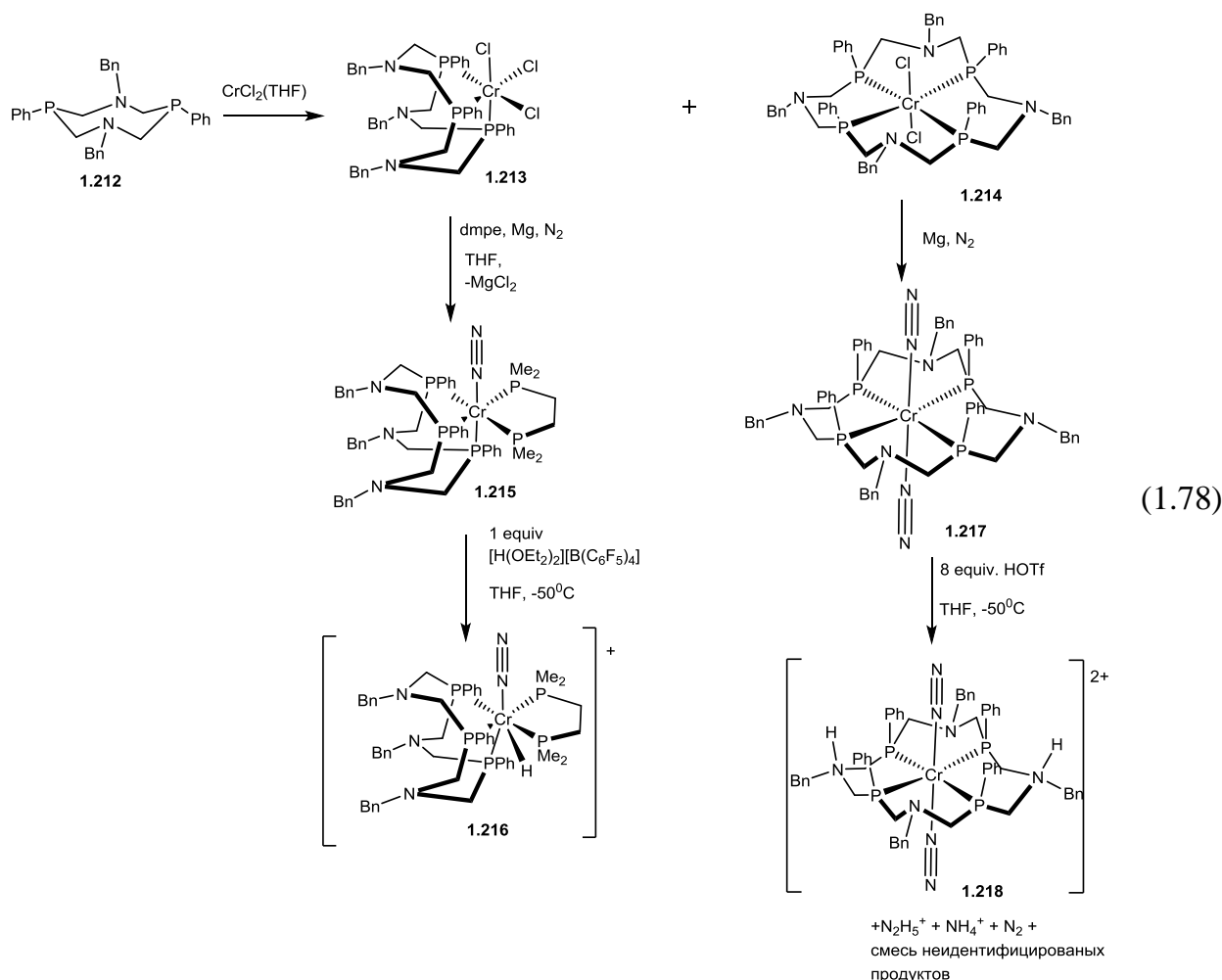
эффективных катализаторов на основе этих хемилабильных циклофановых лигандов. [154, 155].

Гибридные фосфор-содержащие порфирины **1.210**, содержащие мостиковую [18]аннуленовую π -систему и обладающие высокой ароматичностью [156, 157], при взаимодействии с $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ или $\text{Pt}(\text{DBA})_2$ образуют изофлориновые металлокомплексы никеля (II), палладия (II) и платины (II) **1.211** за счет протекающего при комплексообразовании редокс-сочетания (схема 1.77) [158]. Согласно как экспериментальным данным, так и теоретическим расчетам, данные комплексы неароматичны [158].



Редким примером реорганизации среднециклических аминотилфосфинов в макроциклические в координационной сфере металла является взаимодействие $\text{CrCl}_2(\text{ТГФ})$ с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаном **1.212** в ТГФ, которое приводит к выделению двух продуктов: комплекса **1.213** с *fac*-координацией 12-членного макроциклического лиганда и комплекса **1.214** с 16-членным макроциклом, представляющим собой *син-син-син*-изомер. (схема 1.78) [159, 160] Восстановление **1.213** порошкообразным магнием в атмосфере азота в присутствии 1,2-бис(диметилфосфино)этана (*dmpe*) привело к смешанно-лигандному комплексу хрома (0) **1.215**, содержащему координированный азот N_2 . После обработки комплекса **1.215** трифторметилсульфокислотой в ТГФ- d_8 при -78°C был получен первый представитель гидридных комплексов семикоординированного хрома (II) - комплекс **1.216**. При более высокой температуре (-50°C) в избытке трифторметилсульфокислоты наблюдается

образование следовых количеств аммонийных солей вследствие восстановления координированного азота. [160]

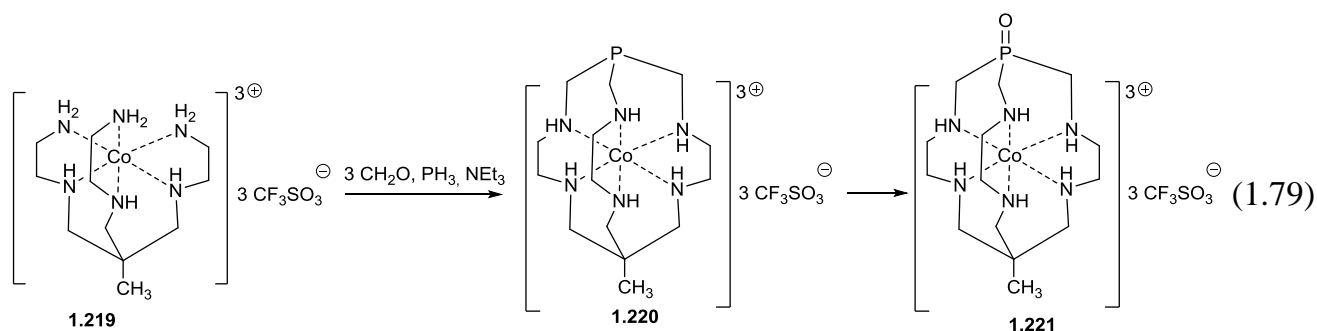


Аналогичное восстановление комплекса **1.214** магнием в ТГФ в атмосфере N₂ с выходом 63% дает *транс*-комплекс **1.217**, содержащий два диазотных лиганда в координационной сфере, обработка которого трифторметилсульфокислотой в ТГФ при 25°C привела к немедленной потере комплексом скоординированного N₂, а при -50°C, к протонированному комплексу **1.218** и по данным ЯМР-мониторинга - к образованию гидразоний- и аммоний-катионов, что продемонстрировало способность комплексов хрома активировать координированный азот при добавлении кислоты. [159, 160]

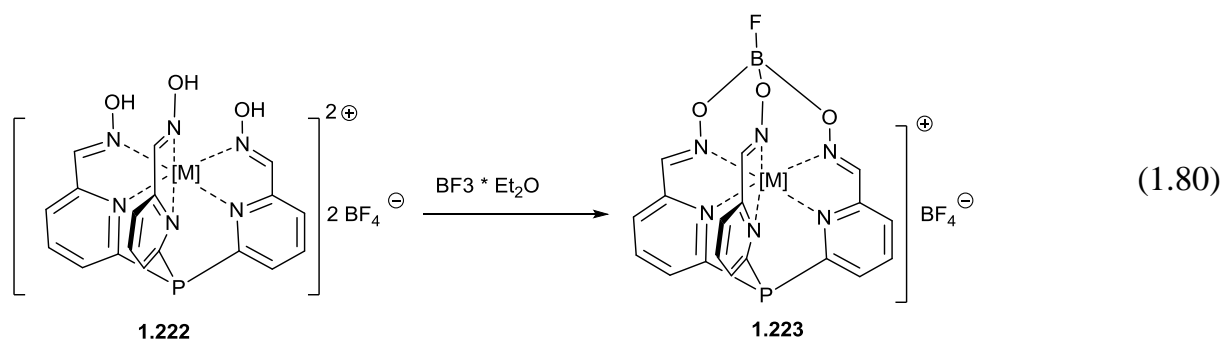
1.2.4 Комплексы переходных металлов с Р-содержащими криптандами

Несмотря на то, что Р-содержащие криптанды являются очень интересным типом лигандов, теоретически способным вследствие своей жесткой структуры обеспечить селективность комплексообразования, заданную пространственную структуру комплексов, встраивание металлоцентра непосредственно в полость криптанда, связывание и ориентирование субстратов в каталитических процессах, описано очень небольшое число их комплексов с переходными металлами. Большинство известных металлокомплексов фосфорсодержащих криптандов получено непосредственно при темплатном синтезе данных макроциклов.

Так, конденсация типа Манниха между комплексом трифлата кобальта (III) с 4,4',4''-этилидин-трис(3-азабутан-1-амином) **1.219**, параформальдегидом и фосфином в присутствии триэтиламина привела к образованию комплекса **1.220**, где ион кобальта инкапсулирован криптандом (схема 1.79). Ион металла координируется лишь атомами азота каркасного лиганда; не участвующий в координации фосфиновый центр частично окисляется в ходе конденсации, давая комплекс **1.221**, структура которого установлена методом РСА [161].

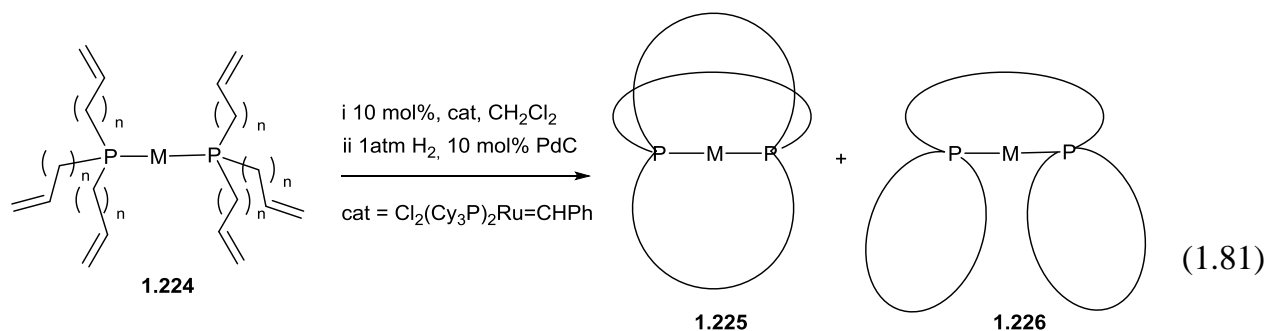


Аналогичные комплексы железа (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) **1.223**, где ионы металла также инкапсулированы фосфакриптандом, были получены взаимодействием комплексов ациклического фосфина **1.222** с эфиром трехфтористого бора (схема 1.80) [162]. Ионы металла координированы лишь атомами азота, тогда как атом фосфора в координации не участвует.




Принципиально обе реакции, представленные на схемах 1.79 и 1.80, могут быть рассмотрены как ковалентная самосборка макроцикла на предорганизованном темплате.

Уникальные гироскопоподобные комплексы дифосфиновых криптандов **1.225** были получены метатезисом алкенов с последующим гидрированием на палладиевом катализаторе из металлокомплексов **1.224**, где две молекулы трис(ω -алкилен)фосфина координированы в *транс*-положении на тригонально-бипирамидальной ($M = \text{Fe}(\text{CO})_3$ [163 – 165, 172]), тригональной ($M = \text{Os}(\text{CO})_3$) [166], плоско-квадратной ($M = \text{RhCl}(\text{CO}), \text{PtX}_2, \text{PtPh}_2, \text{PdX}_2$ [167 - 169]), $\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}$ [166] или октаэдрической ($M = \text{Re}(\text{CO})_3\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [170, 171]) матрице переходного металла (схема 1.81).



$X = \text{CH}_2$, $n = 6-10, 14$

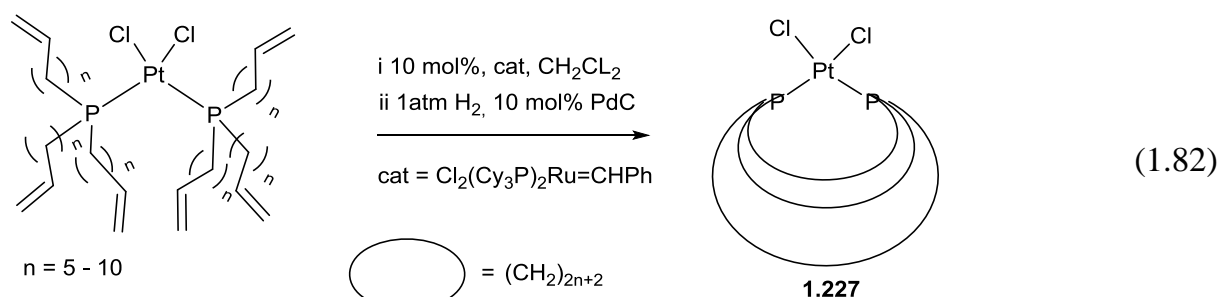
$M = \text{Fe}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{Hal}, \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}, \text{Re}(\text{CO})_3\text{X}, \text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}_2, \text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_2, \text{Os}(\text{CO})_3, \text{RhCl}(\text{CO}), \text{PtPh}_2, \text{PdX}_2, \text{PtX}_2, X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

 = $(\text{CH}_2)_{2n+2}$

Данный подход оказался весьма эффективным, особенно при использовании тригонально-бипирамидальных центральных ионов (выходы составили около 60%), вследствие благоприятной для замыкания цикла предорганизации реагирующих групп в преобладающих конформациях. В качестве побочного продукта наряду с комплексом

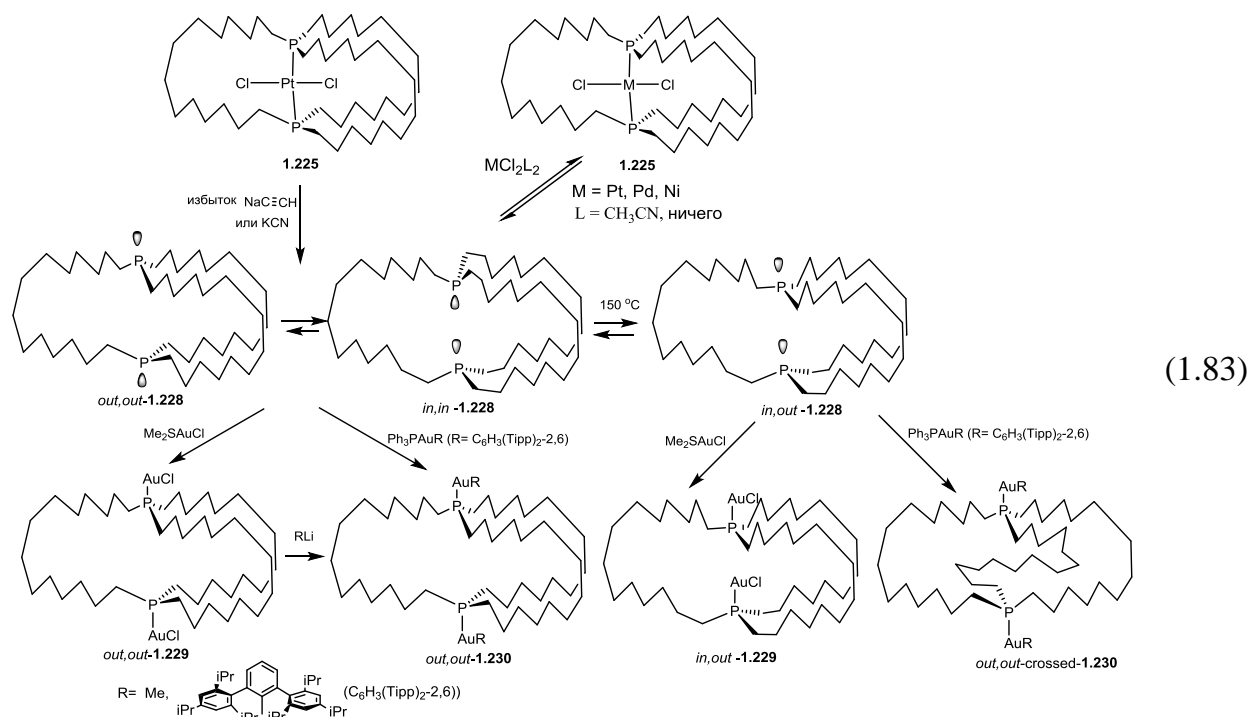
криптана **1.225**, который является продуктом исключительно межлигандного метатезиса, практически всегда образуется спироциклический продукт **1.226** как результат двух внутрелигандных и одного межлигандного метатезиса алкенов. Оказалось, что селективность образования того или иного продукта зависит от темплата и от количества метиленовых фрагментов. Так, в случае реакции на октаэдрической матрице рения или плоско-квадратной или тригональной матрицы осмия наблюдается значительное образование продукта **1.226**, причем, в случае $n = 7$, это соединение преобладает. [166, 171] Квантово-химические расчеты подтвердили, что соединение **1.225** будет предпочтительным для $n < 7$, а соединение **1.226** стабильнее при $n \geq 9$ [165, 173].

Недавно было продемонстрировано, что сходные реакции метатезиса алкенов, с последующим гидрированием, где две молекулы трис(ω -алкилен)фосфина координированы в *цис*-положении на плоско-квадратной матрице платины (II), приводят к парашютоподобным комплексам **1.227** (схема 1.82) [173]



При нагревании *цис*-комплексов **1.227** до 150 - 185°C происходит их изомеризация в *транс*-комплексы **1.226**, причем данная тенденция усиливается при увеличении числа метиленовых фрагментов. [169, 173]

К сожалению, о деметаллировании большинства приведенных выше металлокомплексов **1.225** не сообщается, однако для комплексов платины **1.225** ($n = 6, 8$) такое превращение проходит достаточно легко при взаимодействии с избытком ацетиленида натрия или цианида калия с образованием свободного криптана **1.228** (Схема 1.83) [167, 168, 174, 175].



Оказалось, что для свободного лиганда **1.228** вследствие большой длины и гибкости алкиленовых спейсеров реализуется необычная гомеоморфная изомеризация, то есть изменение конфигурации атомов фосфора, находящихся в голове моста, без прямой пирамидальной инверсии и с небольшими энергетическими барьерами; в результате для криптанда **1.228** имеет место равновесие между *in,in*-, *out,out*- и *in,out*-изомерами, причем заметная доля последнего появляется после нагревания раствора, содержащего смесь *in,in*- и *out,out*-изомеров, до 150°C [174]. Способность данного криптанда к стереоконверсии имеет существенное значение для его комплексообразующих свойств.

Так, взаимодействие смеси *in,in*- и *out,out*-изомеров криптанда **1.228** в соотношении 97 : 3 с дихлоридами платины, палладия или никеля приводит к соответствующим *транс*-комплексам **1.225** с высокими выходами [175]. Интересно, что в комплексе с NiCl₂ металл-ион может быть легко заменен на ион платины или палладия обработкой соответствующим производным.

В то же время, реакция смеси *in,in*- и *out,out*-изомеров криптанда **1.228** в соотношении 97 : 3 с производными золота (I) (схема 1.93) вследствие легкого выворачивания макроцикла с хорошими выходами (46 - 83 %) образуются исключительно более термодинамически стабильные биядерные комплексы *out,out*-изомеров **1.229** и **1.230**, где ионы золота, координированные по атомам фосфора,

находятся вне полости криптанда [176, 177]. Следует отметить, что *out,out*-изомеры органил-золотых комплексов **1.230** могут быть получены обработкой соответствующего золотохлоридного комплекса *out,out*-**1.229** метиллитием или 2,6-бис(триизопропилфенил)фениллитием (схема 1.83) [177]. По данным РСА, комплекс *out,out*-**1.229** имеет структуру сильно искаженной «клетки» вследствие межмолекулярного водородного связывания фрагмента AuCl и P-CH₂-фрагмента соседней молекулы; вследствие этого он не содержит в полости сольватных молекул [177]. В свою очередь, комплекс *out,out*-**1.229** с метильными или арильными заместителями при ионе золота, не способными к таким взаимодействиям, имеют более симметричные каркасные структуры с достаточно большими полостями, способными инкапсулировать молекулу метилциклопентана [176] или диэтилового эфира [177].

Взаимодействие смеси изомеров **1.228**, содержащей 46 % *in,out*-изомера, с двумя эквивалентами Me₂SAuCl, позволило выделить с выходом 42 % комплекс *in, out*-**1.229** (схема 1.83), имеющий согласно данным РСА структуру искаженной «клетки». При обработке этой же смеси изомеров **1.228** двумя эквивалентами Ph₃PAu(2,6-C₆H₃(Tipp))₂, содержащим объемные заместители при атоме фосфора, образуется необычный *out,out*-изомер комплекса **1.230** со «скрещеными» алкиленовыми цепочками: одна из них, по данным РСА, проходит через полость макроцикла, заполняя ее. Образование данного изомера позволило зафиксировать важный интермедиат гомеоморфной изомеризации криптанда. [177]

Таким образом, метод темплатного синтеза позволяет синтезировать с макроциклические полифосфиновые соединения с высокой степенью стереоселективности и хорошими выходами. Однако достаточно проблемными в этом методе являются подбор условий и прекурсоров для создания исходного комплекса, а также для демеаллирования полученного макроциклического лиганда.

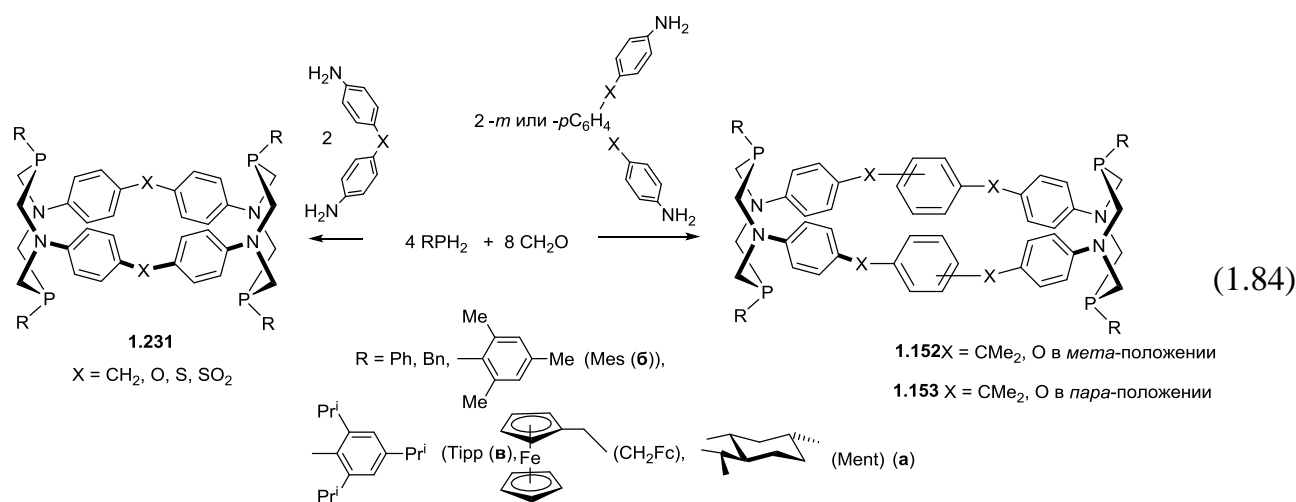
1.3 Динамическая ковалентная химия фосфиновых макроциклов. Ковалентная самосборка.

Динамическая ковалентная химия (ДКХ) выделилась в отдельную область химии относительно недавно. Причиной этого стала потребность в поиске и дизайне динамических систем, в которых компоненты организуются за счет ковалентных связей, давая сложные макромолекулы аналогично самоорганизации в супрамолекулярной химии, принципы которой могут быть перенесены на молекулярный уровень. Так, в 2012 году основоположником супрамолекулярной химии Ж.Ленном были четко сформулированы основные положения общей (конституционной) динамической химии, где термины «самосборка», «дизайн» и «выбор» являются основополагающими как в супрамолекулярной химии, так и в ДКХ [10, 179, 180]. В отличие от метода высокого разбавления, для которого, как уже упоминалось, требуются быстрые и необратимые реакции, основным принципом ДКХ является обратимый разрыв и образование ковалентных связей, при котором равновесная система достигает термодинамического минимума. ДКХ сочетает в себе возможности «коррекции ошибок», справедливой для супрамолекулярной химии, и прочность ковалентного связывания. По сравнению с супрамолекулярными взаимодействиями динамические ковалентные реакции обычно имеют более медленную кинетику и зачастую требуют катализаторов для достижения быстрого равновесия. В идеальной динамической системе все члены системы должны взаимопревращаться друг в друга, обеспечивая распределение в системе согласно их относительной стабильности. Однако, очень часто на пути реакции появляются так называемые «кинетические ловушки», представляющие собой, как правило, менее растворимые соединения – макроциклы или олигомеры, которые из-за более высокой молекулярной массы быстрее претерпевают внутримолекулярные превращения, чем взаимопревращения с другими членами равновесной системы. Хотя при конструировании идеальной динамической системы стараются избегать таких кинетических ловушек, зачастую, только они позволяют получать макроциклические соединения необходимой структуры. [181 - 183]

В качестве яркого примера динамической ковалентной химии можно привести ковалентную самосборку макроциклов, обнаруженную в 2000 году в нашей лаборатории

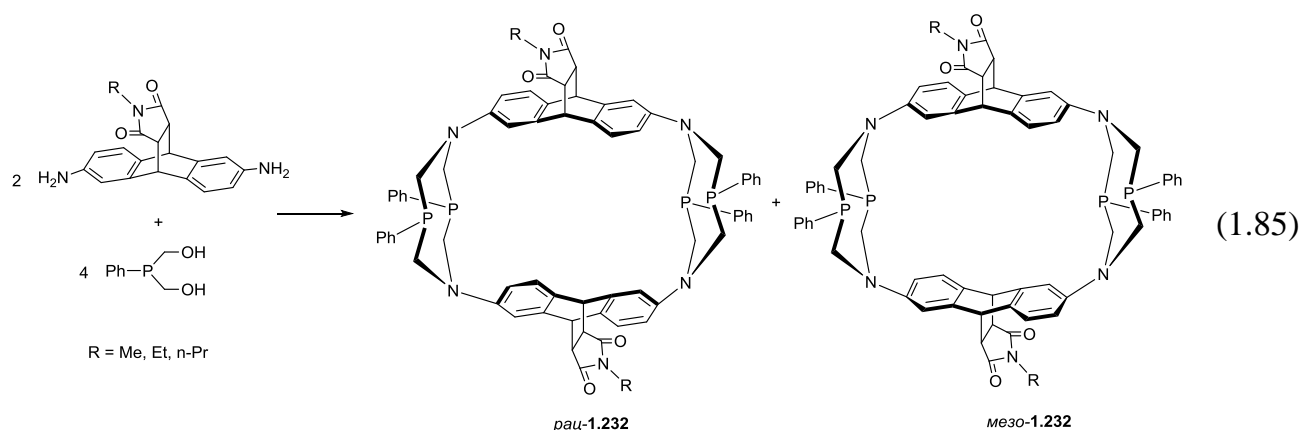
[11 - 14, 185] и к настоящему времени представленную десятками примеров. Впервые термин «самосборка» был введен в супрамолекулярной химии для обозначения спонтанного образования стабильных надмолекулярных ассоциатов с четкой трехмерной структурой за счет невалентного связывания (водородных связей, π - π -стэкинга, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и т.д.). Позже этот термин стал широко использоваться также в координационной химии и химии макроциклических соединений для описания спонтанного селективного образования макромолекулярных систем, но уже за счет строго направленных и значительно более прочных координационных и ковалентных связей. [186, 187] За счет обратимости реакции и термодинамического равновесия между продуктами, полупродуктами и исходными реагентами создается возможность «самокоррекции» реакции, когда «неправильные» продукты, распадаясь, возвращаются в исходные соединения, которые затем дают более термодинамически устойчивые «правильные» комбинации. В результате, если один из продуктов термодинамически более стабилен относительно других, он будет доминирующим, несмотря на большое количество возможных структур. Для всех процессов самосборки, предорганизация исходных малых молекул играет исключительно важную роль. Зачастую предорганизация достигается за счет использования достаточно жестких, содержащих ароматические или гетероароматические фрагменты, в молекуле, вероятно, поэтому методом ковалентной самосборки были получены в основном циклофановые структуры.

Конденсация типа Манниха различных первичных фосфинов, формальдегида и ароматических диаминов с пространственно разделенными первичными аминогруппами, проводимая при повышенной температуре и достаточно высокой концентрации фосфина, без использования темплатных агентов, с хорошими выходами привела к получению P,N-содержащих циклофанов с двумя 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми и четырьмя (1.231) или шестью (1.152, 1.153) фениленовыми фрагментами в основном каркасе (схема 1.84) [185, 188 - 199]. Используемые в данной реакции диамины представляли собой «предорганизованные» строительные блоки для формирования циклофановой структуры.



ЯМР мониторинг реакций показал, что в процессе реакции образуется серия интермедиатов различного строения, и только на финальной стадии формируется термодинамически стабильные 28-, 36 или 38-членные макроциклы **1.231**, **1.152** и **1.153** соответственно [188, 189].

Приведенный выше метод получения макроциклов был успешно применен для получения циклофанов **1.232** на основе хирального 2,6-диамино-9,10-дигидро-9,10-этилантрацена, который так же, как и предыдущие диамины, соответствует принципу комплементарности строительных блоков в построении макроцикла (Схема 1.85) [196, 197].



Циклофан **1.232** был получен в виде смеси двух региоизомеров, из которой, благодаря меньшей растворимости, в чистом виде был выделен и охарактеризован методом РСА только рац-изомер - рац-**1.232**. Соединение рац-**1.232** является производным конденсации двух одинаковых энантиомеров исходного диамина с четырьмя молекулами бис(гидроксиметил)фенилфосфина, тогда как более растворимый мезо-

1.232 представляет собой продукт конденсации с участием двух молекул разных энантиомеров диамина [196, 197].

Структура циклофанов **1.152**, **1.153**, **1.231** и **1.232** в основном определяется природой линкера, связывающего аминогруппы. Во всех случаях 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановые фрагменты имеют конформацию «кресло-кресло», в которой НЭП атомов фосфора направлены внутрь макроциклической полости как в твердом состоянии, так и в растворах [188 - 196]. Конформация циклофанов может быть охарактеризована как цилиндрическая для 28-членных макроциклов **1.231** [188, 189, 193, 195], вытянутая цилиндрическая для 36-членных циклофанов с *мета*-замещенным центральным фениленовым фрагментом **1.152** [189] и частично скрученная для 38-членных циклофанов с *пара*-замещенным центральным фениленовым фрагментом **1.153** [189, 195]. Все циклофаны имеют большую гидрофобную внутримолекулярную полость (свободный объем составляет 100 - 200 Å³). Для ряда Р-содержащих циклофанов с достаточно большими полостями зафиксировано (главным образом методом РСА) образование твердофазных комплексов включения с нейтральными органическими молекулами, в которых их фрагменты либо гость целиком погружены в полость макроцикла. Так, 28- и 36- членные каркасные макроциклы **1.152**, **1.153** и **1.232** с двумя диазадифосфациклооктановыми фрагментами, а также 28-членный тетрафосфинсульфид **1.231-S**, полученный взаимодействием макроцикла **1.231** с элементной серой в кипящем бензоле, образуют комплексы с ДМФА либо диметилацетамидом. При этом метильная группа одной или двух молекул субстрата погружена в полость, а ее положение указывает на наличие Н-π-взаимодействий с фениленовыми фрагментами макроцикла [11, 189, 190, 193, 197, 198]. В случае тетрасульфида **1.231-S** связывание с молекулами амидов вызывает небольшое искажение цилиндрической конформации 28-членного макроцикла до конической [193].

38-Членный макроцикл **1.153** (R = Tирр, X = *p*-СMe₂-C₆H₄-СMe₂, Y=НЭП) практически полностью инкапсулирует в своей геликатно-скрученной полости молекулу бензола. По данным ЯМР сходная супрамолекулярная организация сохраняется и в растворах 38-членных циклофанов в ароматических растворителях [190, 191], хотя связывание является слабым по данным для разбавленных растворов в хлороформе [190].

Оказалось, что 36- и 38-членные P,N-содержащие циклофаны способны связывать в разбавленных растворах гетероароматические аммонийные соли. [192] По данным ЯМР-титрования установлено, что 36-членные P,N-содержащие макроциклы **1.152** (R = Ment, Mes, Tipp; R' = *m*-C₆H₄-; X = O) связывают в разбавленных растворах (хлороформ-ДМСО 10%) катионы четвертичных азаароматических аммонийных солей (N-метилхинолиний (Г1), N-метилизохинолиний (Г2), N-метилпиридиний (Г3) и N-метилакридиний (Г4) иодидов), тогда как 38-членные макроциклы **1.153** (R = Ment, Mes; R' = *p*-C₆H₄-; X = -CMe₂) проявляют определенную селективность и эффективно связывают лишь катионы солей Г1 и Г4. (рисунок 1.3) Эффективность связывания зависит от заместителей при атомах фосфора циклофанов – «хозяев» и возрастает в ряду триизопропилфенил – мезитил – ментил. Наиболее значительные комплексиндуцированные сдвиги в спектрах ЯМР ¹H наблюдаются для протонов центральных фениленовых фрагментов, что указывает на проникновение гостей в полости циклофанов, при этом значительный вклад в образование комплексов вносят катион-π-взаимодействия и обратные Н-π-взаимодействия [192]. Попытки получить монокристаллы комплексов циклофанов с аммонийными солями, пригодные для РСА, оказались неудачными из-за их высокой растворимости.

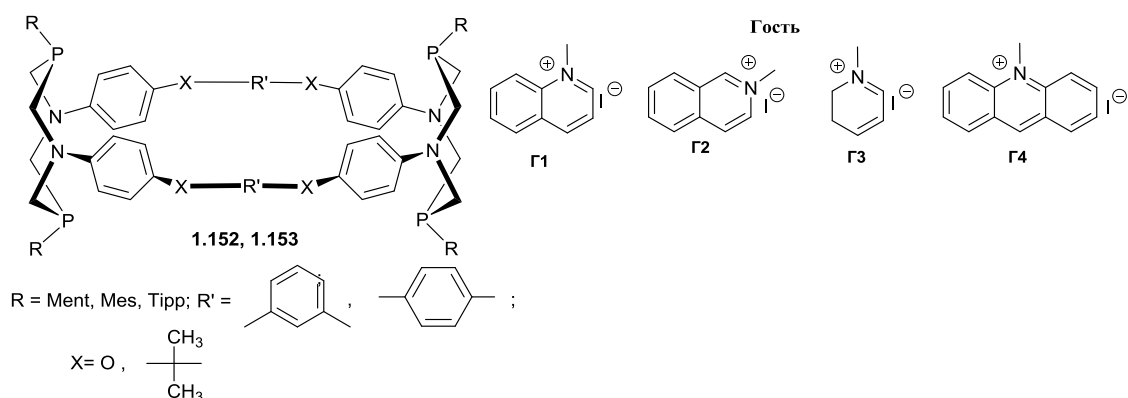
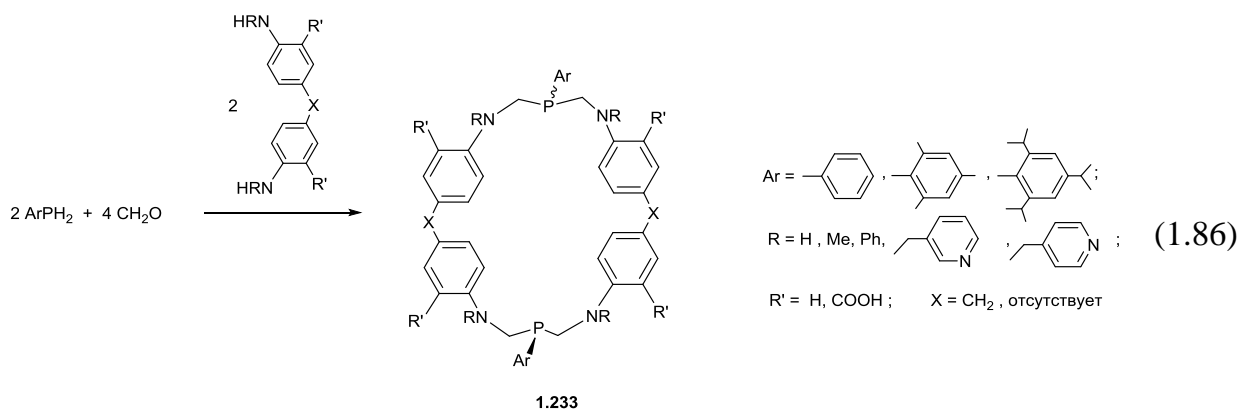


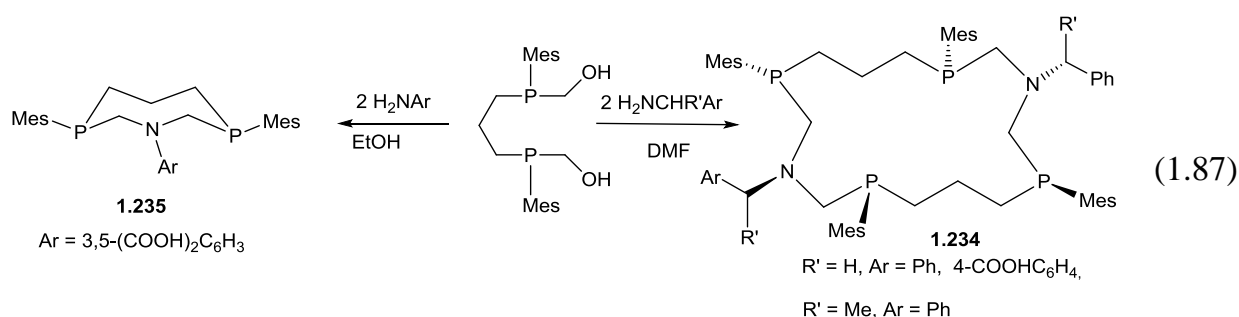
Рисунок 1.3 Примеры «гостей» для изучения связывания циклофанов **1.152** и **1.153**.

Применение в реакции конденсации диаминов с предорганизованным бис(фенилен)метановым либо линейным бифениленовым мостиком, разделяющим вторичные аминогруппы, приводило к получению макроциклических продуктов [2+2]-конденсации **1.233**. (Схема 1.86) [193, 199]



Макроциклы **1.233** были выделены в виде смеси *цис*- и *транс*-стереоизомеров с незначительным преобладанием последних. Перекристаллизация основного продукта приводила к выделению чистых *транс*-стереоизомеров соединения **1.233** (Ar = Mes, R=Me, R'=H), структура которых была подтверждена методом РСА.

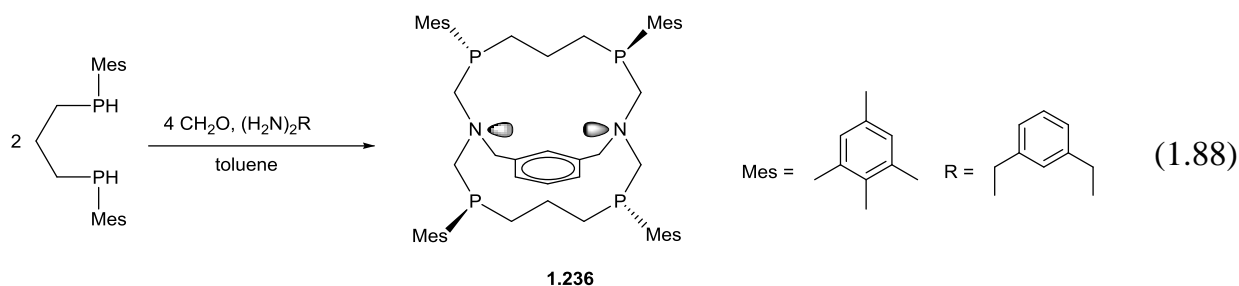
Оказалось, что ковалентная самосборка в результате реакции конденсации типа Манниха наблюдается не только в синтезе циклофанов, где имеет место предорганизация строительных блоков макроцикла, но и в ходе получения алициклических Р,N-корандов. Так, при взаимодействии 1,3-бис(мезитилфосфино)пропана с формальдегидом и бензиламином и его аналогами, в том числе оптически активными, без использования высокого разбавления и темплатных агентов с хорошими выходами были получены 16-членные коранды **1.234** (схема 1.87). [200 - 202]



Особенно важно подчеркнуть, что макроциклы **1.234** кристаллизовались исключительно в виде единственного *RSSR*-изомера, несмотря на возможное образование пяти диастереомеров. Согласно данным РСА в кристаллическом состоянии заместители при атомах фосфора имеют *син-анти-син* взаимное расположение. Существенным является

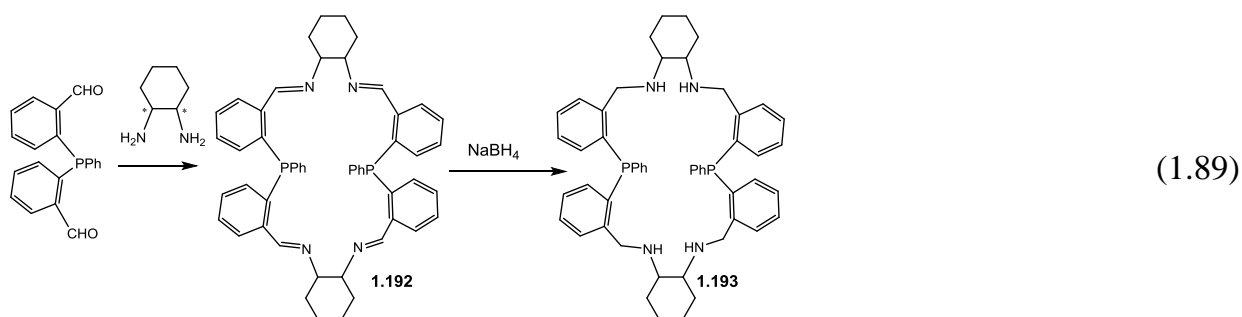
тот факт, что использование в данной реакции ариламина - 5-аминоизофталевой кислоты - приводит исключительно к продукту [1+1] циклизации 1-аза-3,7-дифосфациклооктану **1.235** (схема 1.87) [203].

Использование в реакции конденсации *мета*-ксилилендиамин позволило получить в условиях ковалентной самосборки первый представитель бициклических P,N-содержащих макроциклов – криптанд **1.236** (схема 1.88).[204]

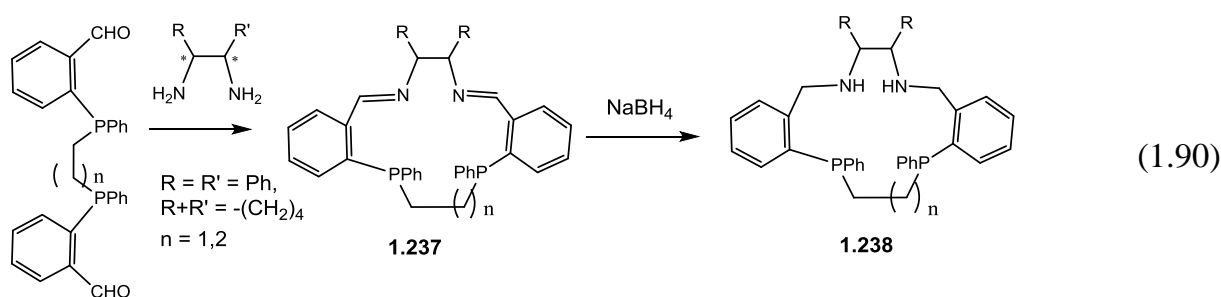


Криптанд **1.236** был выделен как единственный продукт в виде индивидуального *RRRR/SSSS* диастереомера. Согласно данным ЯМР спектроскопии и РСА, НЭП атомов фосфора занимают аксиальные позиции относительно плоскости P_4 -макроцикла и *анти-анти-анти*-расположение относительно друг друга, тогда как НЭП атомов азота направлены внутрь цикла. Попытки получить криптанд на основе пара-ксилилендиамин оказались безуспешным, что подчеркивает значимую роль пространственного соответствия структурных блоков для формирования макроцикла [204].

Недавно циклоконденсацией бис(*о*-формилфенил)фенилфосфина с хиральным циклогексилдиамином в соотношении 1 : 1 был получен новый 22-членный макроцикл **1.192**, содержащий две фосфино- и четыре иминогруппы. Выход и реакции, а также обратимость ее стадий указывают на реализацию ковалентной самосборки. Восстановление иминогрупп в **1.192** боргидридом натрия в этаноле приводила к образованию соответствующего аминопроизводного **1.193**. (схема 1.89) [145, 146]



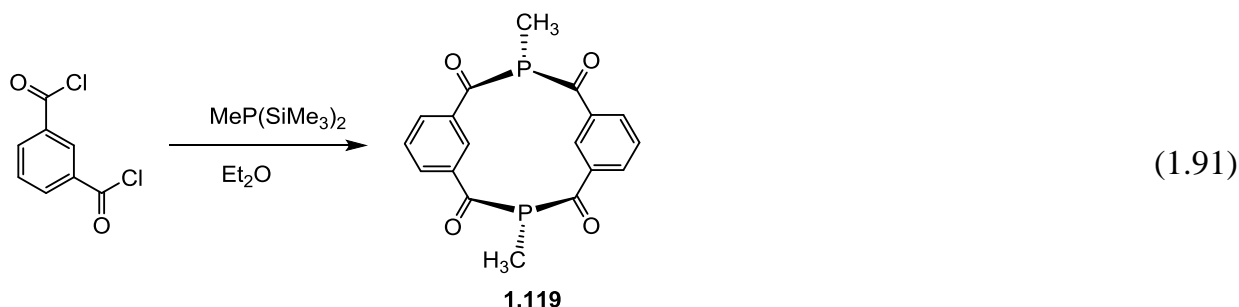
Взаимодействием 1,2-бис(о-формилфенил(фенилфосфино))этана с хиральными диаминами были получены схожие макроциклы, содержащие имино- и фосфиногруппы **1.237**, которые после восстановления LiAlH_4 давали amino-фосфиномакроциклы **1.238**. (схема 1.90) [139 – 141]



Несмотря на то, что авторы проводили реакцию в условиях, близких к высокому разбавлению (концентрация исходных компонентов составляла 0.01 М), обратимая реакция, использование каталитических количеств HCl , высокие выходы только одного стереоизомера позволяют отнести данные реакции к ковалентной самосборке. В частности, при использовании в данной реакции *S,S*-изомером диаминоциклогексана (где $\text{R}+\text{R}' = -(\text{CH}_2)_4$) с выходом 67 % был выделен исключительно *1S,4S,8S,11S* – изомер **1.237**, тогда как реакция с *R,R*-изомером диамина давала смесь продуктов. С *R,R*-изомером 1,2-дифенил-1,2-диаминоэтана ($\text{R} = \text{Ph}$), наоборот, с выходом 69 % выделялся *1R,4R,8S,11S*-изомер макроцикла, тогда как с *S,S*-изомером образовывалась смесь продуктов.

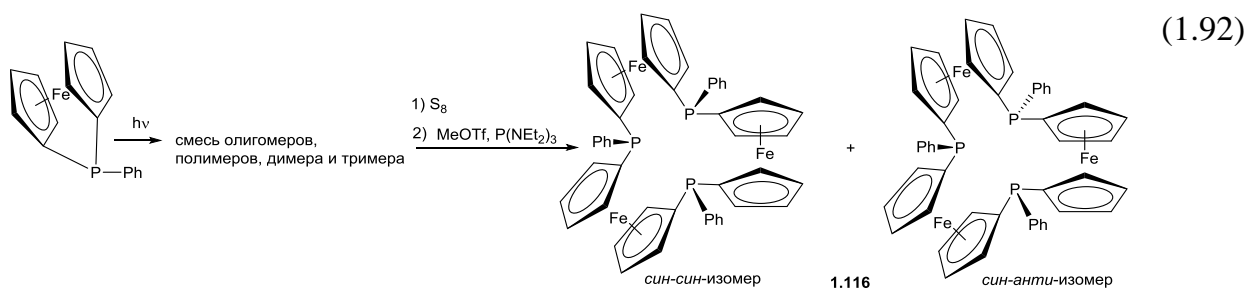
Методология ковалентной самосборки была использована для синтеза первого представителя фосфаметациклофанов - соединения **1.119**, которое с высоким выходом в

мягких условиях было получено при взаимодействии эквимольных количеств изофталойлхлорида и бис(триметилсилил)метилфосфина (схема 1.91) [104].



Циклофан **1.119** имеет жесткую конформацию «бабочки», при которой атомы фосфора находятся на одной оси, метильные заместители имеют *экзо*-расположение, а оба фановых фрагмента «складываются» подобно крыльям бабочки. [104]

Необычный тридентатный ферроценилфосфиновый макроцикл **1.116** наряду с димерным и олигомерными продуктами был получен в результате реакции фотолитического раскрытия цикла 1,1'- (ферроценилдиил)фенилфосфина (Схема 1.92). [103, 205]



После сульфуризации смеси и разделения продуктов методом колоночной хроматографии были выделены два изомера трис(тиофосфорильных) макроциклов с *син-син*- и *син-анти* расположением фенильных заместителей при атомах фосфора с суммарным выходом 17 %. Успешная десульфуризация этих макроциклов метилтрифлатом в присутствии трис(диметиламида)фосфита дала чистые изомеры макроцикла **1.116**. Обнаружено, что нагревание *син-син*-изомера при 80°C в толуоле постепенно приводит к полной изомеризации с образованием *син-анти* изомера.

Таким образом, несмотря на перспективные результаты применения органической динамической ковалентной химии для конструирования макроциклических соединений, содержащих различные донорные центры, данные по синтезу олигофосфиновых

макроциклов методом ковалентной самосборки достаточно разрознены, и представлены, как правило, единичными примерами.

Литературный обзор демонстрирует богатую химию макроциклических олигофосфиновых лигандов самого разнообразного пространственного строения, от корандов до циклофанов и криптанов, что напрямую связано с развитием координационной и супрамолекулярной химии и катализа. Координационные свойства фосфородержащих макроциклических соединений в значительной мере определяются размерами цикла, количеством и природой гетероатомов, характеристиками иона металла (тип полиэдра, координационное число). Для небольших (9-11-членных) макроциклов ориентация НЭП атомов фосфора и других донорных центров, определяющая координационные возможности, достаточно жестко задается конфигурацией соответствующих атомов фосфора и конформацией цикла. Макроциклические лиганды большего размера способны изменять свою конформацию и «обертываться» вокруг центрального иона, давая стабильные хелатные комплексы даже в случаях, когда НЭП атомов фосфора исходного макроцикла направлены в противоположные стороны. Очень большие Р-содержащие макроциклические соединения благодаря большим размерам полости способны, кроме иона металла – каталитического центра, вместить фрагмент или всю молекулу органического субстрата.

Наличие дополнительных донорных центров придает комплексам Р-содержащих макроциклов хемилабильность, которая может быть благоприятна для каталитических процессов; кроме того, кооперативное действие донорных центров различного типа способно стабилизировать необычное координационное окружение ионов металла: ярким примером такой стабилизации являются разнообразные металлокомплексы 1,7-диаза-2,6,8,12-тетрасила-3,10-дифосфациклододеканов, 1,5,9-триаза-3,7,11-трифосфациклододеканов и 1,5,9,13-тетрааза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов, ряд из которых способны связывать и активировать малые молекулы (N_2 , P_4). Среди фосфорсодержащих макроциклов различного типа обнаружен ряд классов соединений, обладающих уникальными комплексообразующими свойствами, находящими

применение в дизайне селективных металлокатализаторов и сенсорных устройств, что свидетельствует о перспективности дальнейших исследований в области координационной и супрамолекулярной химии Р-содержащих макроциклов.

Как правило, большинство работ по синтезу макроциклических фосфинов основано на методах высокого разбавления и темплатного синтеза, имеющих достаточное количество ограничений. В последние десятилетия ведется интенсивная работа по поиску реакций, позволяющих в мягких условиях и с высокой стереселективностью получать макроциклические лиганды с заданной структурой, что послужило толчком к развитию методологии на основе принципов динамической ковалентной химии и синтезу макроциклов методом ковалентной самосборки. Учитывая, что методы синтеза большинства фосфорорганических соединений основаны на обратимых реакциях, данный метод позволит значительно расширить круг макроциклических фосфорсодержащих лигандов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что актуальным представляется развитие синтетических подходов к получению фосфорсодержащих макроциклов на основе принципов динамической ковалентной химии, определение условий формирования динамических систем и способов управления ими, а также и изучение физических и химических свойств полученных соединений, что, в целом, является важнейшей задачей химии элементоорганических соединений.

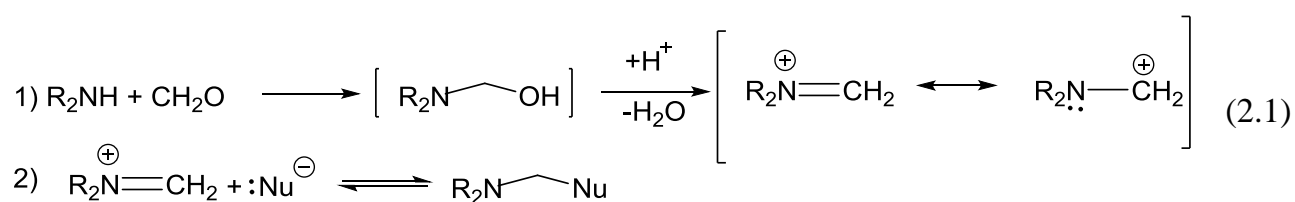
Глава 2. Обсуждение результатов

Как показано в литературном обзоре, циклические и макроциклические фосфины, содержащие не менее двух донорных центров, несомненно, представляют интерес как с точки зрения развития методологии синтеза, так и в качестве перспективных лигандов для синтеза координационных соединений с заданными свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений в развитии методологии получения фосфорсодержащих макроциклов является использование принципов динамической ковалентной химии (ДКХ), которые обеспечивают достаточно легкий доступ к макроциклическим, ковалентным каркасным соединениям, полимерам и т.д., находящим применение в различных областях, таких как медицина, биотехнология, катализ и т. д. [4, 5] Ключевой и принципиальной особенностью ДКХ в отличие от метода высокого разбавления, требующего быстрых и необратимых реакций, является обратимость реакций и термодинамическое равновесие между всеми продуктами и всеми исходными реагентами на всех стадиях реакции. [181, 182] Однако не каждая обратимая реакция является инструментом ДКХ, которая предъявляет свои требования к обратимым реакциям: 1) время жизни ковалентных связей должно быть от 1 мс до 1 мин для того, чтобы успеть зафиксировать и выделить продукт, и, в то же время, чтобы не терялась его способность к обмену с другими членами динамической системы; 2) мягкие условия реакции; 3) возможность легко «отключить» обменные процессы для выделения необходимого продукта (температурный контроль, рН контроль, катализ, кинетические ловушки). Важнейшей особенностью динамической системы является возможность выбора. Динамической системой можно управлять, обеспечивая выбор желаемого продукта за счет отклика системы на воздействие различных факторов: физических (температура, давление, электрические и магнитные поля), физико-химических (среда, редокс-манипуляции), химических (протоны, катионы металлов, анионы, нейтральные молекулы). Таким образом, динамическая ковалентная химия - это адаптивная химия [180].

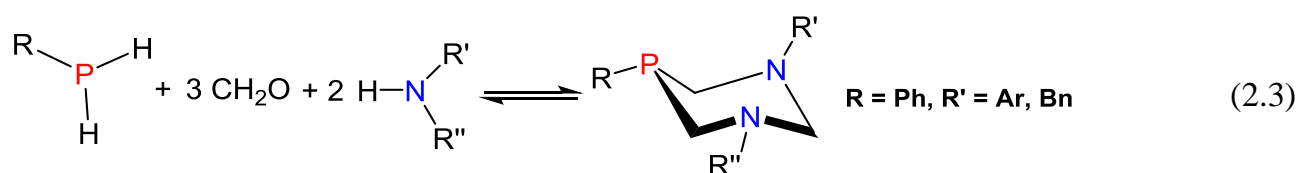
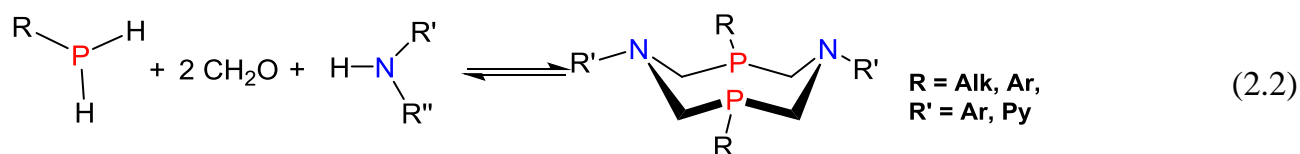
В настоящее время уделяется значительно внимание органической динамической ковалентной химии, однако химия фосфорорганических соединений, несмотря на свое

разнообразие и большое количество реакций, удовлетворяющих требованиям ДКХ, с этой точки зрения, представлена достаточно слабо.

Одним из основных типов реакций органической ДКХ являются реакции, сопровождающиеся образованием или обменом С-Н-связи. К такому типу реакций относится реакция конденсации Манниха, заключающаяся в аминотетилировании соединений с подвижным атомом водорода под действием формальдегида и амина (схема 2.1) [206, 207]

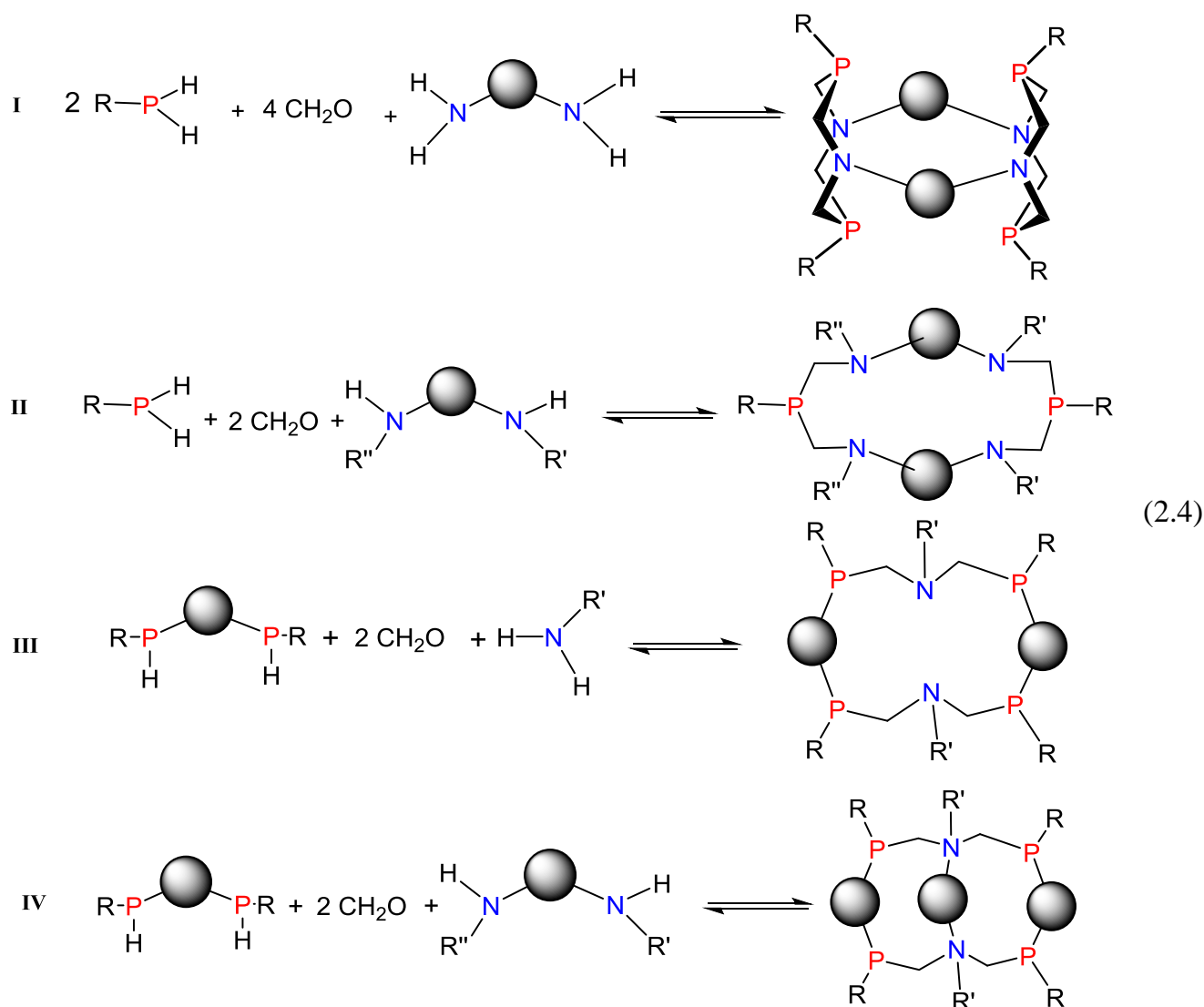


В 70-х годах прошлого века данная реакция была впервые применена для аминотетилирования первичных фосфинов, которые содержат подвижный атом водорода, [208, 209] в результате чего были синтезированы первые представители циклических 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов [210 - 212] (схема 2.2) и 1,3,5-диазафосфоринанов (схема 2.3) [213, 214].



Интенсивное развитие химии макроциклических соединений, содержащих различные донорные центры, и поиск удобных методов их синтеза спровоцировало использовать реакцию аминотетилирования фосфинов как инструмент ДКХ для конструирования фосфорсодержащих макроциклов. Для решения этой задачи было

предложено использовать бифункциональные агенты – бис-фосфины и бис-амины с различными пространственно разделенными группами (схема 2.4).



В частности, как уже упоминалось в литературном обзоре, реакцией конденсации типа Манниха в системе «первичный фосфин-формальдегид - диамин с пространственно разделенными первичными аминогруппами» (реакция I, схема 2.4) были синтезированы 28-, 36- и 38-членные макроциклы **1.152**, **1.153**, **1.231**, **1.232**, содержащие 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановые фрагменты, связанные дигидроантраценовыми (для **1.232**), четырьмя (**1.231**) или шестью *мета*- (**1.152**) или *пара*- (**1.153**) фениленовыми фрагментами. [185, 188, 189]. Этот подход не требовал использования высокого разбавления (концентрации реагентов составляли 0.1-1 М) и темплатных агентов. Однако было показано, что предорганизованность амина, а именно наличие сопряжения НЭП азота в амине с фениленовым фрагментом и угловая геометрия исходного

диамина, имеют важное значение для реализации ковалентной самосборки макроцикла в этой системе.

Реакция конденсации типа Манниха в системе «первичный фосфин-формальдегид - диамин с пространственно разделенными вторичными аминогруппами» (реакция II, схема 2.4), успешно привела к репрезентативному набору макроциклов **1.233** как с *n*-бифенильным спейсером, так и с бис(*n*-фенилен)метановым спейсером, то есть в этом случае требования к угловой геометрии диамина не такие строгие, однако и в этом случае предорганизация амина является обязательным условием реализации ковалентной самосборки. [193, 199].

Реакции III и IV, представленные на схеме 2.4, основаны на использовании в реакции конденсации бис-фосфинов с вторичными фосфиногруппами, и реализованы в значительно меньшей степени. Так, подобные краун-эфирам макроциклические коранды (реакция III, схема 2.4) представлены только 16-членными циклами **1.234** [200 - 202], а криптанды (реакция IV, схема 2.4) вообще единичным примером **1.236** [204].

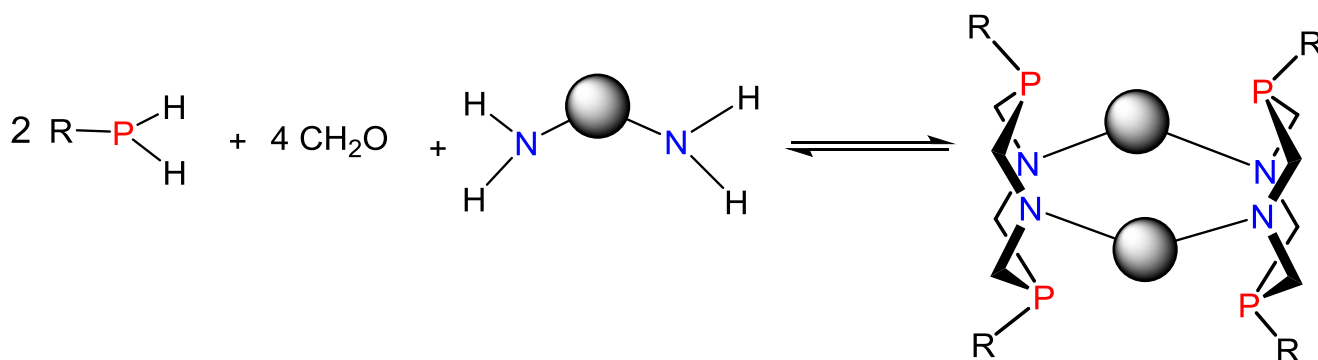
Настоящая работа рассматривает реакции конденсации типа Манниха в системах «бис-Р-Н-фосфин - формальдегид- NH₂-амин» или «РН₂-фосфин – формальдегид - бис-NH₂-амин», которые включают образование Р-С и С-N-связей и полностью соответствуют принципам динамической ковалентной химии, как эффективный инструмент для синтеза нескольких классов аминотилфосфинов макроциклического строения. Она посвящена систематизации и обобщению данных по синтезу макроциклов, содержащих аминотилфосфиновый фрагмент, изучению состава динамических систем и выявлению факторов, определяющих образование конкретного продукта в каждой реакции, а также исследованию комплексобразующих свойств макроциклов.

Наибольшее внимание в обсуждении результатов будет уделено реакциям I и III типа, которые представляют собой «граничные» случаи конструирования макроциклов реакцией аминотилирования фосфинов. Так, циклофаны (I тип) – конформационно-жесткие макроциклы - представляют интерес как синтетические объекты, где большую роль играет предорганизация исходных компонентов системы, тогда как коранды (III тип) являются представителями достаточно конформационно гибких и, динамически

лабильных лигандов, способных легко изменяться в зависимости от внешних факторов, и их синтез не требует предорганизации исходных компонентов. Для создания основ методологии синтеза таких макроциклов и выявления условий реализации ковалентной самосборки макроциклов I и III типа необходимо было дополнить и расширить ряд уже известных представителей. В частности, для макроциклов обоих типов наиболее актуальными представлялись следующие направления: во-первых, с целью выявления ограничений самосборки, связанных с размерами образующихся макроциклов, необходимо было синтезировать соединения разного размера, что в случае циклофанов I могло быть достигнуто за счет увеличения длины спейсера между аминогруппами в исходном диамине, а для корандов III типа – за счет вариации количества алкиленовых фрагментов в исходном бис-фосфине; во-вторых, необходимо было выяснить, как влияют электронные свойства исходного фосфина на результат ковалентной самосборки, а именно, актуальным представлялось введение к атомам фосфора пиридилсодержащих групп; в-третьих - необходимо было выяснить, как влияют электронные свойства исходного амина на результат ковалентной самосборки макроциклов III типа, что могло быть решено путем введения в реакцию аминов с арильными, алкильными, арилалкильными и гетероциклическими заместителями.

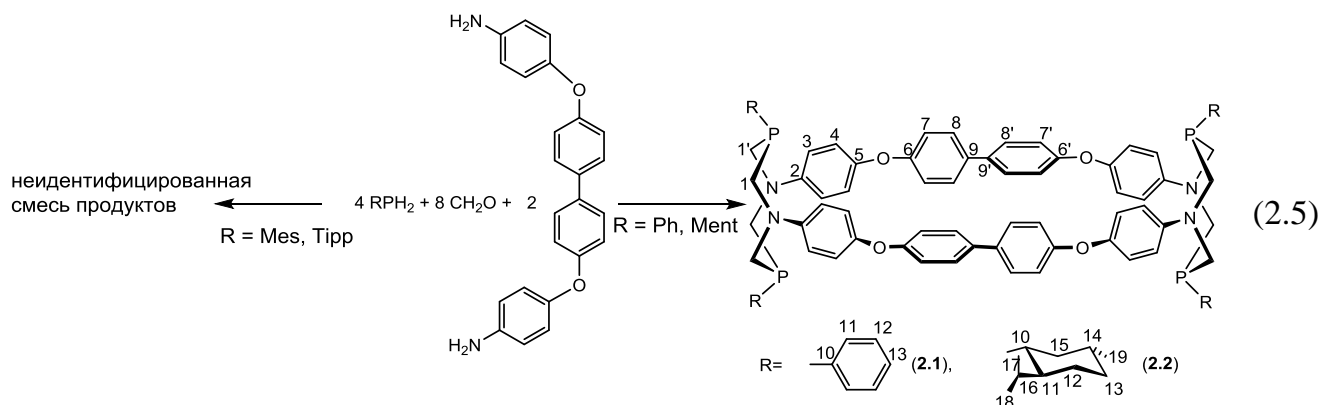
Очевидно, что наличие нескольких донорных центров, как включенных в макроцикл, так и содержащихся в экзоциклических заместителях, во всех вышеупомянутых лигандах определяет интерес к изучению их координационных свойств по отношению к переходным металлам, поскольку они служат новой платформой для конструирования макроциклических комплексов с заданными свойствами.

2.1 Синтез новых P, N-содержащих циклофанов



2.1.1. Синтез 46-членных P, N-содержащих циклофанов

Синтез макроциклов I типа с бóльшим количеством фениленовых звеньев был осуществлен реакцией конденсации бис(гидроксиметил)органилфосфинов с 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенилом, где первичные аминогруппы разделены спейсером с четырьмя *p*-фениленовыми фрагментами. Выбранный бис-амин по структуре и конформационному поведению удовлетворяет требованиям комплементарности, определяющим ковалентную самосборку циклофанов такого типа, в частности, он сходен с 1,4-ди-[α -(4'-аминофенил)изопропил]- и 1,4-бис(4'-аминофенокси)бензолами, использование которых в данных реакциях приводило к преимущественному образованию 38-членных макроциклов **1.232** [190, 215]. В качестве исходных фосфинов были выбраны арилфосфины, в том числе пространственно-затрудненные мезитил- (Mes) и 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp) фосфины, а также хиральный *l*-ментилфосфин, для которых ранее была продемонстрирована высокая селективность и хорошие выходы в синтезе циклофанов меньшего размера. Взаимодействие бис(гидроксиметил)органилфосфина, полученного нагреванием смеси фосфина и твердого параформальдегида до 110 – 115°C до образования прозрачного раствора, с 4,4'-бис(4'-аминофенокси)бифенилом в ДМФА при 110 °C (R = Ph, Mes) или в толуоле при 100 °C (R = Tipp, Ment) приводило к выделению кристаллических продуктов **2.1** (R = Ph), **2.2** (R = Ment) с выходом 15 % и 24 % соответственно (схема 2.5). Реакция с пространственно затрудненными мезитил- и 2,4,6-триизопропилфенилфосфинами приводила к образованию плохо растворимых неидентифицированных осадков, представляющих вероятно промежуточные продукты аминотетирования [13, 216, 217].



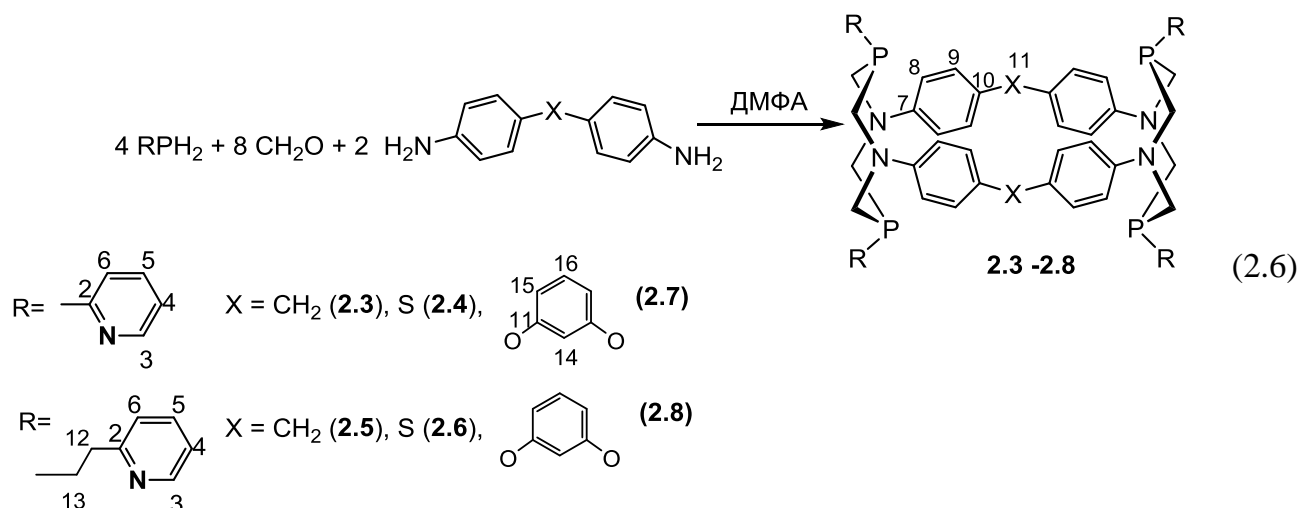
В спектре ЯМР ^{31}P реакционных смесей преобладал узкий сигнал основного продукта около -50 м.д., в области, характерной для P,P-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов [218]. Кроме того, в этой же области спектра наблюдались минорные сигналы, соответствующие различным олигомерам с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми звеньями, а в области -30 - -40 м.д. присутствовали сигналы, принадлежащие, вероятно, ациклическим и макроциклическим олигомерам с линейными аминотилфосфиновыми фрагментами [216, 217]. Содержание основного продукта в реакционной смеси для $R = Ph$ составляло ~80%, тогда как для $R = Ment$ около 50 %, т.е. селективность реакции конденсации при переходе от P-фенил- к P-ментилзамещенному фосфину снизилась.

Соединения **2.1** и **2.2** представляют собой высокоплавкие мелкокристаллические порошки, устойчивые на воздухе. Макроцикл **2.1** удовлетворительно растворим в ДМФА и ДМСО, а макроцикл **2.2** хорошо растворим в хлороформе и ограниченно в горячем бензоле и толуоле. Структура макроциклов **2.1** и **2.2** подтверждена комплексом физико-химических методов (масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах 1H , ^{31}P , элементный анализ). Наличие в спектрах ЯМР ^{31}P соединений **2.1** и **2.2**, по одному узкому сигналу с химическими сдвигами δ_p -51.2 (**2.1**) и -46.5 м.д. (**2.2**) свидетельствует о симметричном строении молекул и эквивалентности всех атомов фосфора. В спектрах ЯМР 1H макроцикла **2.1** сигналы протонов фрагментов P-CH₂-N представляют собой одну АВХ-спиновую систему, а в спектре **2.2**, вследствие наличия хиральных заместителей при атомах фосфора [219], — две АВХ-системы. Значения $^2J_{PH}$ для аксиальных и экваториальных протонов диазидифосфациклооктанового цикла (соответственно 0 - 3 Гц и 6 - 11 Гц) близки к значениям в модельных P-фенил- [218] и P-ментилзамещенных [219] диазидифосфациклооктанах и свидетельствуют о

конформации этих фрагментов в циклофанах **2.1** и **2.2** «кресло-кресло» с экваториальной ориентацией заместителей при фосфоре и аксиальной ориентацией всех неподеленных электронных пар (НЭП) атомов фосфора. Сигналы протонов фановых фрагментов циклофана **2.2** представляют собой две АВ-системы терминальных и центральных парафениленовых колец. В спектре циклофана **2.1** наблюдается неэквивалентность протонов при атомах С(7) и С(7') (схема 2.5), которые регистрируются в виде двух дублетов при 6.96 ($^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц) и 6.98 м.д. ($^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), которая вызвана, вероятно, поворотом плоскости одного из фениленовых колец, а для макроцикла в целом в растворе преобладает «скрученная» конформация.

2.1.2. Синтез 28- и 36-членных циклофанов на основе пиридилсодержащих фосфинов

Для синтеза Р,N-содержащих циклофанов с пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора в реакции конденсации с формальдегидом и бис-аминами вводили синтетически доступные пиридилсодержащие первичные фосфины – 2-фосфинопиридин [220, 222] и 2-фосфиноэтилпиридин [221]. Конденсация бис(гидроксиметил)органилфосфинов, полученных нагреванием фосфинов с формальдегидом при 100-110°C без растворителя, с бис(4-аминофенил)метаном, бис(4-аминофенил)сульфидом или 1,3-бис(4'-аминофенокси)бензолом при 100 - 110°C в ДМФА давала кристаллические продукты **2.3 – 2.8** (Схема 2.6).



Макроциклы **2.3** – **2.7** самопроизвольно кристаллизовались из реакционной смеси, тогда как соединение **2.8** удалось выделить только после концентрирования реакционной смеси и ее охлаждения до -15°C . Выходы 28-членных циклофанов **2.3** – **2.6** составили 13 - 23 % [223, 224], а 36-членных циклофанов **2.7** и **2.8** – 9% и 7% [13] соответственно, что значительно ниже выходов их ранее полученных аналогов **1.152**.

В спектрах ЯМР ^{31}P растворимых частей реакционных смесей наблюдалось множество сигналов, относящихся к различным олигомерам с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми звеньями (область -40 – 50 м.д.), олигомерам с линейными аминотилфосфиновыми фрагментами (область -30 – 40 м.д.). Наиболее интенсивными были узкие сигналы в области -43.0 - -55.3 м.д., соответствующие целевым макроциклам **2.3** – **2.8**. Доля макроцикла согласно интегральным интенсивностям составляла около 30 – 40%, что значительно меньше по сравнению с реакциями на основе Р-арилзамещенных фосфинов [185, 188, 189, 196] и свидетельствует о снижении селективности самосборки. Стоит отметить значительно более длительное время установления равновесия в случае синтеза макроцикла **2.8**, когда нагревание реакционной смеси длилось неделю.

Соединения **2.3** - **2.8** представляли собой микрокристаллические белые порошки, устойчивые к окислению в твердом состоянии. 28-Членные Р-пиридилэтил-замещенные макроциклы **2.5** и **2.6** удовлетворительно растворимы в хлороформе, хлористом метиле и ДМСО, тогда как Р-пиридилзамещенные макроциклы **2.3** и **2.4**, и 36-членные макроциклы **2.7** и **2.8** только в ДМФА и ДМСО при нагревании. Структура соединений была подтверждена методами ЯМР ^{31}P и ^1H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Один узкий сигнал в спектрах ЯМР ^{31}P в области -44 - -56 м.д., типичной для модельных пиридилсодержащих 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов [222, 225] и аналогичных Р-арилзамещенных циклофанов на основе арил- и бензилфосфинов [185, 188, 189, 196], свидетельствует о симметричном строении макроциклов и наличии в циклофанах 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановых фрагментов. В спектрах ЯМР ^1H сигналы метиленовых протонов Р- $\text{CH}_2\text{-N}$ фрагментов регистрируются в виде $(\text{AB})_2\text{X}$ системы с КССВ $^2J_{\text{NH}}$, равными 14.2 - 15.6 Гц и $^2J_{\text{PH}}$, равными 0 – 5.7 Гц и 9.7 – 15.1 Гц для аксиальных и экваториальных протонов соответственно. Такие значения $^2J_{\text{PH}}$ близки к значениям в модельных Р-пиридил-[222] и Р-пиридилэтил диазадифосфациклооктанах

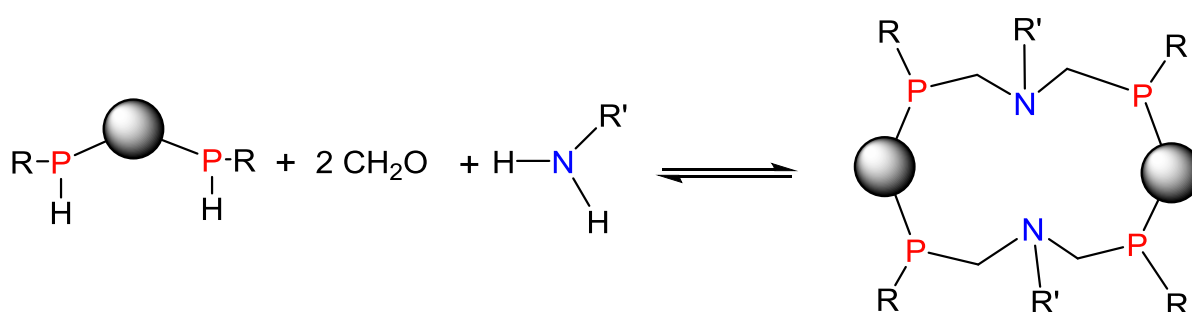
[225] и свидетельствуют о конформации этих фрагментов в циклофанах **2.3 – 2.8** «кресло-кресло» с экваториальной ориентацией заместителей при фосфоре и аксиальной ориентацией НЭП атомов фосфора, которые направлены внутрь полости макроцикла. Оба фановых фрагмента эквивалентны и сигналы их протонов представляют собой типичные АВ системы *n*-фениленовых колец. В целом спектральные картины протонов фановых фрагментов в соединениях **2.3 – 2.8** близки к зарегистрированным для ранее полученных 28- и 36- членных Р, N-содержащих циклофанов, для которых структуры подтверждены данными рентгеноструктурного анализа.

Конденсация пиридилсодержащих бис(гидроксиметил)органилфосфинов с диаминами с более длинными спейсерами (1,4-бис[α -(4'-аминофенил)изопропил]бензолом и 1,4-бис(4'-аминофенокси)бензолом) протекала с еще меньшей селективностью, а макроциклы оказались минорными продуктами. Замена ДМФА в качестве реакционной среды на толуол также оказалась неэффективной из-за преждевременного осаждения ациклических и олигомерных промежуточных продуктов.

Таким образом, конденсация бис(гидроксиметил)-органилфосфинов с различными бис-аминами, содержащими полифениленовые спейсеры, при высоких концентрациях исходных реагентов и в отсутствие темплатов, удовлетворяет всем требованиям динамической ковалентной химии, а именно, представляет собой обратимый равновесный процесс, приводящий к образованию наиболее стабильного продукта, в частности 28-, 36- или 46-членных макроциклов. На основании литературных данных и собственных результатов выявлено, что этот подход, основанный на ковалентной самосборке, имеет определенные ограничения в получении Р, N-содержащих циклофанов, связанные с длиной спейсера в исходном diamине и природой исходного фосфина. Увеличение длины спейсера и/или введение пиридилсодержащих заместителей приводит к снижению селективности самосборки и уменьшению выхода целевых макроциклов. Тем не менее, этот подход оказался достаточно эффективен для синтеза пиридилсодержащих представителей 28- и 36-членных Р-фенил- и Р-ментилзамещенных 46-членных Р, N-содержащих циклофанов с двумя 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми фрагментами. Наличие дополнительных периферийных донорных центров в 28- и 36-членных циклофанах расширяет их координационные возможности, и позволяет конструировать на их основе системы,

обладающие практически полезными каталитическими и люминесцентными свойствами.

2.2. Синтез и структура 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных тетракисфосфиновых корандов



Одним из методов селективного синтеза макроциклических лигандов является взаимодействие между бис-фосфином с вторичными фосфиногруппами, формальдегидом и первичными аминами. Таким способом ранее были синтезированы первые представители 16-членных макроциклов, содержащих в своем составе четыре атома фосфора и два атома азота. При этом было обнаружено, что природа амина влияет на структуру образующегося продукта. В частности, использование в реакции ароматического амина - 5-аминоизофталевой кислоты приводило исключительно к продукту [1+1] конденсации – 1-аза-3,7-дифосфациклооктану **1.235** [203], и только более донорные бензиламин и его аналоги давали макроциклические продукты **1.234** [200 - 202]. Такое разнообразие продуктов свидетельствует о формировании динамической системы в результате реакции и выборе термодинамического продукта.

Согласно вышеприведенной реакции динамическая система может содержать:

Продукты «1+1» циклоконденсации – [P₂N]-аны. Высокий барьер инверсии атомов фосфора в третичных фосфинах предполагает образование двух диастереомеров – *рац*- и *мезо*-форм (рис. 2.1).

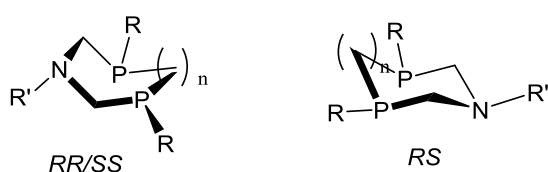


Рисунок 2.1. Возможные диастереомеры циклических дифосфинов.

Продукты «2+2» циклоконденсации – $[P_4N_2]$ -аны - макроциклы. Наличие четырех асимметрических атомов фосфора и высокий барьер инверсии атомов фосфора в третичных фосфинах предполагает образование пяти диастереомеров (рис. 2.2).

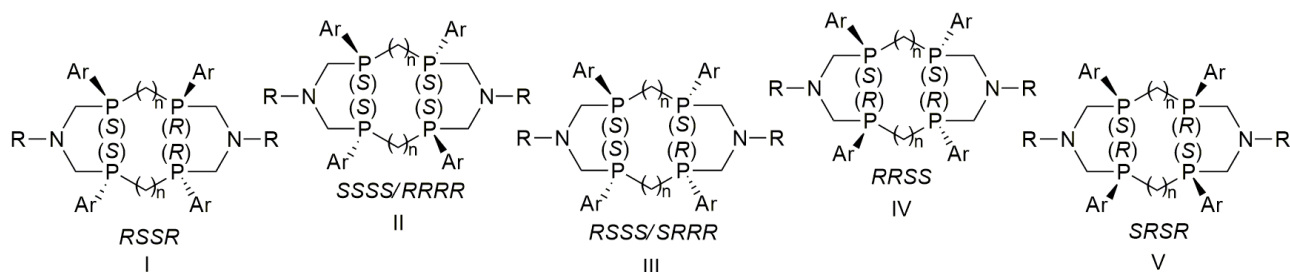
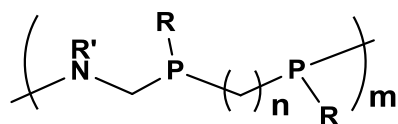


Рисунок 2.2. Возможные диастереомеры макроциклических тетрафосфинов.

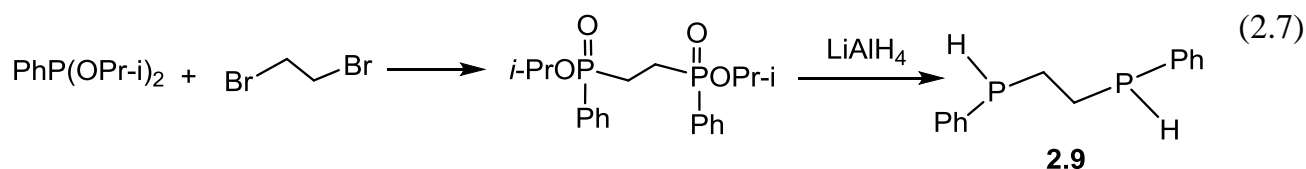
Олигомерные продукты (как циклического, так и линейного строения) - результат межмолекулярной конденсации



В рамках этой работы необходимо было установить возможности и ограничения этого подхода для синтеза новых P_4N_2 корандов, выявить компонентный состав динамической системы и условия образования макроциклических тетракисфосфинов, как продуктов «2+2» циклоконденсации, а также продуктов «1+1» циклоконденсации, изучить возможные превращения этих соединений.

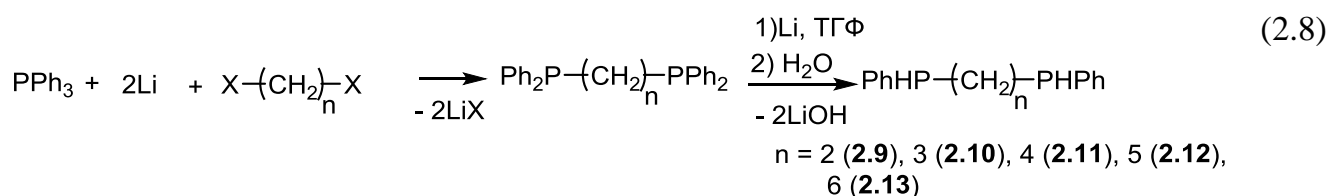
2.2.1 Синтез исходных 1,n-бис(арилфосфино)алканов и 1,n-бис((гидрокси)метил)арилфосфино)алканов

Исходными соединениями для синтеза целевых макроциклических тетракисфосфинов являются 1,n-бис(арилфосфино)алканы ($n = 1 - 6$) **2.9 – 2.19**. Для их получения было использовано три основных способа. Первый из них заключается в восстановлении соответствующего бис-фосфината литий алюмогидридом (Схема 2.7).



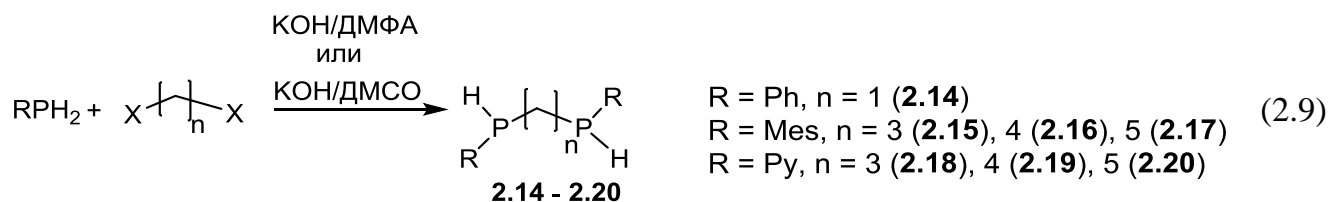
Недостатком данного метода является ограниченное количество синтетически доступных фосфинатов и сложность выделения продуктов. Данным методом был получен 1,2-бис(фенилфосфино)этан с суммарным выходом 44%. [226].

Второй, более эффективный и универсальный метод, преимуществами которого являются небольшое количество стадий, коммерческая доступность исходных соединений, минимальное количество побочных продуктов и, соответственно, более высокий суммарный выход, основан на способности арилфосфинов к разрыву P-C_{Ar} связи под действием щелочных металлов. Так, взаимодействием дифенилфосфида лития, полученного из коммерчески доступного трифенилфосфина и металлического лития, с α,ω-дигалогеналканами были получены соответствующие α,ω-бис(дифенилфосфино)алканы, которые, в свою очередь, после взаимодействия с литием и последующем гидролизе давали целевые бис(фенилфосфино)алканы **2.9** – **2.13** [227] (Схема 2.8). Стоит отметить, что в литературе данным методом получены лишь бис-фосфины **2.9**, **2.10** с n = 2, 3 [227], тогда как соединения **2.11** – **2.13** получены данным способом впервые.



Данным способом с хорошими выходами были получены практически все представленные в работе P-фенилзамещенные бис-фосфины **2.9** – **2.13**. Стоит отметить, что и в данном случае введение другого арильного заместителя к атомам фосфора значительно осложняется отсутствием доступных триарилфосфинов, а введение алкильного заместителя данным способом практически невозможен из-за большей прочности P-C_{alk}-связи.

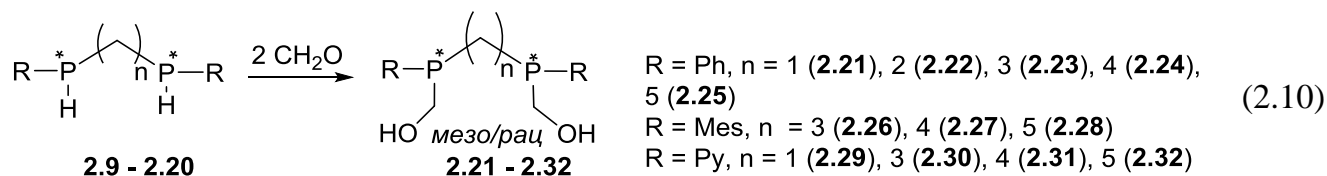
Третий способ получения бис-фосфиноалканов основан на алкилировании первичных фосфинов α,ω-дигалогеналканами в сверхосновных средах (Схема 2.9).



Термин «сверхосновная среда» был введен для обозначения органических сред с повышенной основностью, способствующих диссоциации слабых кислот, какими являются Р-Н-фосфины [228]. Так, например, рK_a смесей КОН/ДМСО составляет 30-32 [229], что способствует депротонированию фосфинов с образованием соответствующих фосфид-анионов, которые затем способны вступать в реакции замещения с дигалогеналканами. Совершенно очевидно, что такой подход к генерированию фосфид-аниона является более удобным синтетически и позволяет избежать работы со щелочными металлами в среде легковоспламеняющегося растворителя и низких температур. Данный метод применялся для синтеза бис-фосфиноалканов, содержащих мезитильные или пиридилные заместители при атомах фосфора, и бис(фенилфосфино)метана **2.14 – 2.20** [203, 230, 231]. Было обнаружено, что последний метод синтеза не применим для получения бис-((мезитил)фосфино)метана и -этана, так как в этих случаях наблюдается образование продуктов восстановительного элиминирования Р-Р-дифосфина, сопровождающееся выбросом метана или этана [232, 233]. Кроме того, данный метод не подходит для получения бис(алкилфосфино)алканов, поскольку, как известно, вторичные алкилфосфины депротонируются значительно хуже из-за существенно более низкого значения рK_a по сравнению с арилфосфинами.

Бис-фосфины **2.9 – 2.20** содержат по два асимметрических атома фосфора, а, следовательно, образуются в виде смеси *рац*- и *мезо*-диастереомеров, что проявляется в наличии двух равноинтенсивных сигналов в спектрах ЯМР ³¹P с типичной для вторичных фосфинов константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) ¹J_{PH} 200 – 214 Гц. Ранее было показано, что проведение реакции циклоконденсации в две стадии с выделением промежуточного продукта - бис((гидроксиметил)органилфосфино)алкана приводит к более гладкому протеканию реакции и более быстрому установлению равновесия между продуктами динамической системы, поэтому следующим этапом синтеза аминотилфосфинов было получение диолов **2.21 - 2.32**.

Так, последующее взаимодействие бис-фосфинов **2.9** – **2.20** с параформальдегидом без растворителя при температуре 100 - 130°C гладко приводит к соответствующим бис(гидроксиметилфосфино)алканам **2.21** – **2.32** с практически количественными выходами (схема 2.10).

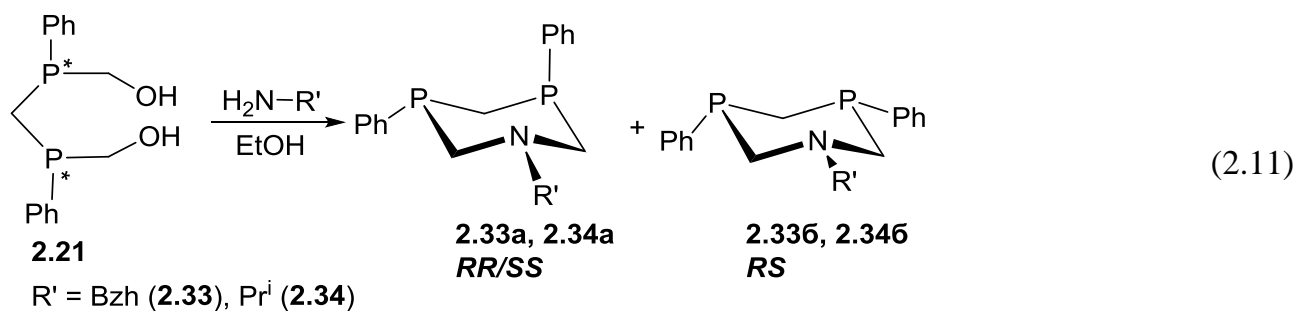


В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **2.21** – **2.32** так же, как и в случае исходных бис-фосфинов регистрировалось по два равноинтенсивных сигнала в области -15 - -18 м.д., свидетельствующих о диастереомерной смеси полученных продуктов.

Как правило, соединения **2.21** – **2.32** вводились в дальнейшую реакцию циклоконденсации с первичными аминами без выделения и дополнительной очистки.

2.2.2. Взаимодействие бис(гидроксиметил)органилфосфино)метана с первичными аминами: 1,3,5-азадифосфоринаны

Впервые взаимодействие бис(фенилфосфино)метана с формальдегидом и аминами было изучено в 1998 году на примере ароматических аминов – *p*-толуидина и анилина [234]. В результате реакций образовывались соответствующие циклические продукты - 1,3,5-азадифосфоринаны в виде смеси *мезо* и *рац*-изомеров, причем *RR/SS* – изомер преобладал в реакционных смесях. Однако, обладая меньшей растворимостью, в чистом виде из реакционной смеси выделялся лишь *RS* – изомер. Для изучения влияния аминов на протекание этой реакции конденсации, в частности смещения равновесия в сторону образования 12-членного макроциклического продукта, были выбраны представители более донорных аминов, а именно, бензгидриламин и изопропиламмин (схема 2.11) [235].



В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционных смесей регистрировалось по два преобладающих сигнала в области $-40 - -50$ м.д. с близким соотношением интегральных интенсивностей, свидетельствующих об образовании двух диастереомеров. Выделенные в виде прозрачной вязкой смолы соединения **2.34** и в виде белых кристаллов соединения **2.33** представляли собой также смесь диастереомеров, о чем свидетельствовало наличие двойного набора сигналов в ЯМР-спектрах. Следует отметить двукратное преобладание *RR/SS* – изомера в выделенном продукте **2.33**, который, в отличие от арилзамещенных азадифосфоринанов [234], обладает меньшей растворимостью по сравнению с *мезо*-формой. Хорошо известно, что диастереомеры обладают различными физико-химическими свойствами и, поэтому, достаточно легко поддаются разделению. Так, методом дробной кристаллизации удалось выделить *рац*-изомер **2.33а** в практически чистом виде. Вычитанием спектральных данных индивидуального изомера **2.33а** из спектра смеси изомеров позволило отнести сигналы обоим формам **а** и **б**. Оказалось, что, как и в случае арилзамещенных азадифосфоринанов сигналы *рац*-изомера регистрируются в спектрах ЯМР ^{31}P в более слабых полях при -39.7 м.д. и -39.8 м.д. для **2.33а** и **2.34а** соответственно, тогда как для *мезо*-изомеров – при -50.9 и -45.7 м.д. для **2.33б** и **2.34б** соответственно. Положение протонов и общий вид спектральной картины метиленовых протонов цикла для каждого изомера в соединениях **2.33** и **2.34** очень схожи, что позволяет сделать вывод об их схожей структуре. Структура *RR/SS* – изомера **2.33а** подтверждена данными РСА (рис. 2.3). Действительно, соединение **2.33а** представляет собой 1-бензгидрил-3,5 –дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринан, в котором два атома фосфора имеют одинаковую конфигурацию. Гетероцикл имеет характерную для шестичленных циклов конформацию «кресло», при этом один из фенильных заместителей при атомах фосфора расположен аксиально, а другой – экваториально.

Атом азота имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию (сумма углов составляет 336.16 °), бензгидрильный заместитель расположен экваториально.

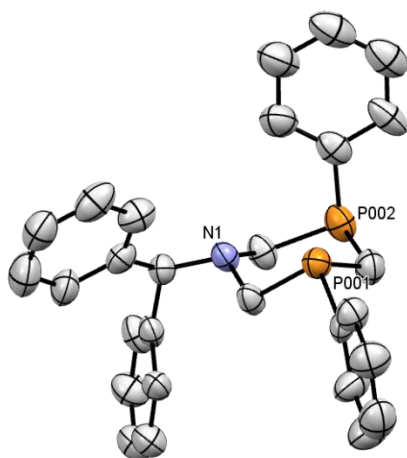


Рисунок 2.3. Молекулярная структура *RR/SS* изомера **2.33a**.

Как уже упоминалось выше, в реакционных смесях значительно преобладали сигналы шестичленных циклов, наличие других слабых сигналов в этой же области могло свидетельствовать об образовании других циклических, в том числе, макроциклических продуктов. Однако все попытки сместить равновесие в сторону образования других продуктов (в частности, изменение условий реакции, порядка смешивания, растворителей) не приводило к желаемому результату, что свидетельствует о значительном термодинамическом преимуществе 6-членных циклов по сравнению с другими продуктами. Стоит отметить, что и в литературе представлен лишь единичный пример получения тетрафосфинового 12-членного коранда **1.73** как побочного продукта при получении оптически активного полифосфина окислительным сочетанием хиральных борановых комплексов метилфосфиновых олигомеров [63].

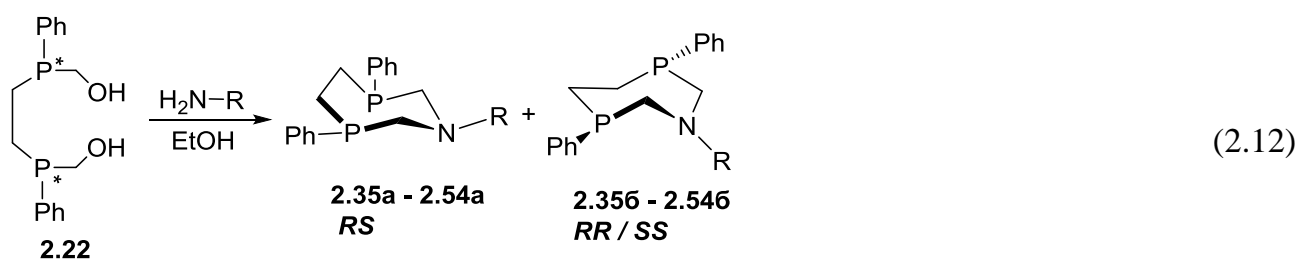
2.2.3 Взаимодействие 1,2-бис(фенилфосфино)этана с формальдегидом и первичными аминами

Удлинение углеводородной цепи, связывающей гидроксиметилфосфиновые фрагменты, увеличивает вероятность «2+2» конденсации с образованием

макроциклического продукта против «1+1» конденсации, которая была преимущественной в случае бис-фосфинометана. Для изучения влияния природы аминов на протекание реакции конденсации был изучен ряд аминов, обладающих разной основностью и электронными свойствами: ариламины, арилалкиламины, в том числе хиральные, а также алкиламины.

2.2.3.1. Синтез 1,3,6-азадифосфациклогептанов

Все реакции конденсации 1,2-бис(гидроксиметилфосфино)этана с первичными аминами (схема 2.12) проводились, как правило, при нагревании в этаноле, и после охлаждения реакционных смесей образовывались кристаллические продукты, устойчивые к окислению на воздухе и хорошо растворимые в большинстве органических растворителях, таких как бензол, хлороформ, ацетон, ДМФА. Комплекс физико-химических методов анализа полученных соединений (ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ спектроскопии, РСА, масс-спектрометрия) подтверждает образование семичленных гетероциклических 1-аза-3,6-фосфациклогептанов **2.35** – **2.54** [226, 236 - 239]



R обозначены в таблице 2.1.

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (таблица 2.1) всех кристаллических продуктов, полученных в синтезах дифосфинов **2.35** - **2.43**, **2.47** - **2.50**, **2.52**, как и в случае приведенных выше шестичленных азадифосфоринанов, наблюдается по два сигнала соответствующих *рау-* (*RR/SS*) и *мезо-* (*RS*) диастереомеров с химическими сдвигами в области -25 - -27 м.д. для соединений на основе ариламинов и в области -34 - -37 м.д. – на основе арилалкил- и алкиламинов, и двойной набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H . В ЯМР спектрах соединений **2.44** – **2.46** и **2.51**, **2.52** на основе хиральных аминов наблюдался тройной

набор сигналов, как следствие разрешения *RR/SS* энантиомерной пары с одинаковой конфигурацией атомов фосфора за счет введения в экзоциклический заместитель при атоме азота дополнительного оптически активного центра, и образования соответствующих *RRS* или *SSR* и *SSS* или *RRR* диастереомеров в зависимости от того, какую исходную конфигурацию имел атом углерода в исходном оптически активном амине.

Несмотря на то, что исходный 1,2-бис(гидроксиметилфенилфосфино)этан представлял эквимолярную смесь *мезо*- и *рау*-изомеров, большинство реакций приводило к образованию кристаллического осадка, обогащенного одним из диастереомеров (таблица 2.1). Учитывая склонность диастереомеров к эписмеризации, ЯМР спектры соединений **2.35** – **2.54** записывались непосредственно после приготовления образца. Совокупность данных о соотношении изомеров в выделенном продукте и его суммарном выходе свидетельствуют о том, что в большинстве случаев реакция протекает стереоселективно с образованием одного диастереомера – для соединений **2.35**, **2.36**, **2.39** – **2.42**, **2.47** – **2.53** преобладали диастереомеры с *RR/SS*-конфигурацией атомов фосфора, тогда как для соединений **2.45**, **2.46** – с дополнительным оптически активным центром, непосредственно связанным с эндоциклическим атомом азота, и для соединения **2.54** - *RS*-изомеры. В случае синтеза соединений **2.37**, **2.38**, **2.43** и **2.44** реакция протекала практически неселективно. Методом дробной кристаллизации практически во всех случаях был выделен основной диастереомер либо в чистом виде, либо в значительно обогащенной им смеси. Для соединения **2.46** наряду с основным $P^R P^S C^S$ -изомером удалось вырастить кристаллы одного из изомеров с одинаковой конфигурацией у атомов фосфора - $P^R P^R C^S$. Таким образом, были получены ЯМР ^{31}P и 1H спектральные данные для каждого из диастереомеров соединений **2.35** - **2.54**.

Анализ достаточно большого массива спектральных данных позволил выявить некоторые закономерности, на основе которых с большой долей вероятности без рентгено-структурного анализа можно определять конфигурацию основного продукта реакции конденсации. В таблице 2.2 приведены химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для всех протонов цикла соединений **2.35** – **2.54**.

Таблица 2.1. Данные ЯМР ^{31}P спектров *RR/SS*- и *RS*-изомеров 1,3,6-азадифосфациклогептанов и соотношение изомеров в выделенном продукте.

соединение	R	Растворитель	<i>RR/SS</i> * δ_P , м.д.	<i>RS</i> , δ_P , м.д. ($^3J_{(P,P)}$, Гц)	Соотношение изомеров в выделенном продукте, %** <i>RR/SS</i> : <i>RS</i> ***	Выход, (суммарный) %
2.35	Ph	C_6D_6	-26.6	-25.8	66 : 34	82
2.36	Tol	CDCl_3	-26.2	-25.3	66 : 34	79
2.37	3,5- (COOH) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	ДМФА- d_7 D_2O	-25.7 -27.1	-26.7 -27.3	50 : 50	67
2.38	2-антраценил	C_6D_6	-26.7	-25.1	50 : 50	42
2.39	Bn	CDCl_3	-33.5	-31.8	88 : 12	83
2.40	$\text{CH}_2\text{-Py-2}$	CDCl_3	-36.6	-35.2	80 : 20	47
2.41	$\text{CH}_2\text{-Py-3}$	CDCl_3	-37.4	-36.4	78 : 22	57
2.42	$\text{CH}_2\text{-Py-4}$	CDCl_3	-34.3	-32.8	89 : 11	51
2.43	CH(Ph)Ph	CDCl_3	-37.4	-38.2	55 : 45	79
2.44*	$\text{C}^*\text{H(Et)Ph}$	CDCl_3	-33.5; -35.0	-33.0; -33.9 (57.2)	40 : 60	67
2.45*	$\text{C}^*\text{H(CH}_3\text{)}$ Anis	CDCl_3 ДМФА- d_7	-32.6; -33.2 -33.2; -34.2	-32.0 -32.3; -32.9 (51.7)	2 : 3 : 95****	62
2.46*	$\text{C}^*\text{H (Me)Ph}$	C_6D_6 CDCl_3	-34.9; -36.0 -34.5; -35.2	-34.0 -34.1	2 : 3 : 94****	58

Продолжение таблицы 2.1.

Соединение	R	Растворитель	RR/SS^* δ_P , м.д.	RS , δ_P , м.д. $(^3J_{(P,P)}, \text{Гц})$	Соотношение изомеров в выделенном продукте, % $RR/SS : RS^{***}$	Выход, (суммарный) %
2.47	$(\text{CH}_2)_2\text{Py-2}$	CDCl_3	-34.9	-32.5	80 : 20	60
2.48	$(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$	CDCl_3	-35.4	-33.5	99 : 1	52
2.49	$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	C_6D_6	-36.0	-33.7	79 : 21	52
2.50	<i>трет</i> -Bu	C_6D_6	-25.6	-20.1	91 : 9	51
2.51*	$\text{CH}_2\text{-Fur-2}^*$	CDCl_3	-36.3; - 36.6	-35.7; -36.8 (63.7)	43 : 35 : 22***	31
2.52*	<i>трет</i> - Bu(CH)CH ₃	C_6D_6	-27.7; -29.3	-24.8; -25.5 (21.0)	36 : 28 : 36***	76
2.53	<i>цикло</i> -Pr	CDCl_3	-35.2	-32.3	63 : 38	30
2.54	Pr	C_6D_6	-36.8	-34.4	30 : 70	23

*Наличие дополнительного хирального центра у атома углерода C^S (или C^R) в экзоциклическом заместителе приводит к «разрешению» энантиомерной пары $\text{P}^R\text{P}^R/ \text{P}^S\text{P}^S$ с образованием диастереомеров $\text{P}^R\text{P}^R\text{C}^S/ \text{P}^S\text{P}^S\text{C}^S$ (или $\text{P}^R\text{P}^R\text{C}^R/ \text{P}^S\text{P}^S\text{C}^R$, имеющих разные спектральные характеристики.

** определено на основании интегральных интенсивностей сигналов в ЯМР ^{31}P и ^1H спектров

***для соединений с дополнительным хиральным центром сначала указывается изомер с одинаковой конфигурацией всех хиральных центров (RRR или SSS), затем RRS или SSR , и последним RSR или RSS .

Таблица 2.2 Данные ЯМР ^1H спектров протонов цикла *мезо*- и *рац*-изомеров 1,3,6-азадифосфациклогептанов

соединение	растворитель	P-CH ₂ -CH ₂ -P, δ_{H} , м.д.		P-CH ₂ -N, δ_{H} , м.д. ($^2J_{\text{HH}}/^2J_{\text{PH}}$, Гц)	P-CH ₂ -N, δ_{H} , м.д. ($^2J_{\text{HH}}$ $/^2J_{\text{PH}}$, Гц)
		<i>рац</i> -изомер	<i>мезо</i> - изомер	<i>рац</i> -изомер	<i>мезо</i> -изомер
2.35	C ₆ D ₆	1.91 – 2.13		3.85 (13.7 / 11.2) 4.09 (13.7 / 5.0)	3.26 (14.7 / 5.4) 4.17 (14.7 / 24.9)
2.36	CDCl ₃	2.36 – 2.51		3.93 (13.8 / 9.9) 4.20 (13.8 / 0)	3.63 (15.4 / 5.6) 4.34 (15.4 / 24.0)
2.37	ДМФА- d ₇	2.35 – 2.48	2.15 – 2.28 2.55 – 2.65	3.92 (14.0 / 10.0) 4.20 (14.0 / 3.6)	4.11 (14.9 / 5.3) 4.50 (14.9 / 22.0)
2.38	C ₆ D ₆	1.98 – 2.11 2.13 – 2.21	1.89 – 2.14	4.04 (14.2 / 11.1) 4.23 (14.2 / 0)	3.40 (14.7 / 0) 4.34 (14.7 / 22.7)
2.39	CDCl ₃	2.25 – 2.51	Не опр.	3.25 (13.8 / 0) 3.81 (13.8 / 0)	Не опр.
2.40	CDCl ₃	2.24 – 2.31 2.35 – 2.49	2.35 – 2.49	3.26 (13.2 / 0) 3.87 - 3.95	3.34 (14.2 / 0) 3.47 (14.2 / 0)
2.41	CDCl ₃	2.24 – 2.33 2.36 – 2.47	2.36 – 2.47	3.13 (13.7 / 0) 3.81 (13.7 / 4.4)	3.24 (14.2 / 0) 3.41 (14.2 / 0)
2.42	CDCl ₃	2.22 – 2.29 2.37 – 2.51	2.37 – 2.51	3.20 (13.7 / 3.8) 3.80 (13.7 / 4.5)	3.20 - 3.25 3.53–3.58 (13.7 / 3.5)
2.43	CDCl ₃	2.17 – 2.28 2.36 – 2.44	2.29 – 2.53	3.37 (13.7 / 0) 3.72 (13.7 / 5.1)	3.28 (14.2 / 0) 3.41 (14.2 / 0)

Продолжение таблицы 2.2

2.44*	CDCl ₃	2.11 – 2.43	2.09 – 2.47	3.32 – 3.39 3.68 – 3.77	3.09 (14.0 / 2.9) 3.19 (14.0 / 8.9) 3.32 (14.0 / 5.3) 3.71 (14.0 / 9.4)
2.45*	CDCl ₃	He опр.	2.29 – 2.48	He опр.	3.09 (14.0 / 2.9) 3.21 (14.0 / 0) 3.39 (14.7 / 4.1) 3.68 (14.7 / 5.1)
2.46*	C ₆ D ₆	2.06 – 2.21	2.04 – 2.21	3.46 (14.0 / 0) 3.80 (14.0 / 0)	3.04 (15.1 / 4.0) 3.24 (15.1 / 4.0) 3.32 – 3.34 3.68 – 3.69
2.47	CDCl ₃	2.23 – 2.29 2.31 – 2.45	2.31 – 2.45	3.34 (13.6 / 0) 3.87 (13.6 / 4.5)	2.99 – 3.05 3.39 – 3.43 3.71 – 3.76
2.48	CDCl ₃	2.23 – 2.30 2.38 – 2.47	2.38 – 2.47	3.32 (13.5 / 0) 3.85 (13.5 / 4.5)	3.22 – 3.24 3.71 – 3.73
2.49	C ₆ D ₆	1.99 – 2.07	2.07 – 2.08	3.15 (13.8 / 0) 3.76 (13.8 / 4.5)	3.38 - 3.40 3.46 – 3.50
2.50	C ₆ D ₆	2.05 – 2.19	2.18 – 2.25	3.45 (13.7 / 3.6) 3.81 (13.7 / 4.5)	2.69 (13.7 / 6.2) 3.53 (13.7 / 18.5)

Продолжение таблицы 2.2

2.51*	CDCl_3	2.19 – 2.30 2.31 – 2.33	2.31 – 2.33	3.36 (13.7 / 0), 3.42 (13.7 / 0), 3.67–3.77 3.81–3.91	3.45–3.51
2.52*	C_6D_6	2.04 – 2.32		3.25 (13.6 / 0) 4.04 (13.5 / 3.6) 4.14 (13.6 / 4.4)	2.95 (13.9 / 6.2) 3.07 (14.1 / 6.4) 3.29 (14.1 / не опр) 3.37 (13.9 / 13.9)
2.53	CDCl_3	2.04-2.20		3.28 (13.7 / 1.8) 3.47 (13.7 / 0)	3.44 (13.5 / 0) 3.99 (13.5 / 4.6)
2.54	C_6D_6	1.99 – 2.16		3.27 (13.6 / 0) 3.82 (13.6 / 4.4)	3.19 – 3.25

* Наличие дополнительного хирального атома углерода в экзоциклическом заместителе при атоме азота приводит неэквивалентности метиленовых протонов P-CH₂-N-фрагмента

Согласно данным таблицы 2.1, в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сигналы *рац*-изомеров практически всегда регистрируются в более сильных полях по сравнению с сигналами *мезо*-форм. Исключение составляют лишь соединения **2.37** и **2.43** с самыми стерически загруженными экзоциклическими заместителями при атомах азота. Интересно отметить, что для *RS*-изомеров соединений с дополнительным хиральным центром в экзоциклическом заместителе атомы фосфора неэквивалентны и регистрируются в виде двух дублетов АВ-системы с КССВ $^3J_{\text{PP}}$ 20 – 60 Гц, что свидетельствует о конформации цикла с заслоненными НЭП атомов фосфора. В спектрах ПМР во всех случаях, протоны циклического этиленового фрагмента как для *рац*-, так и для *мезо*-изомеров регистрируются в виде двух перекрывающихся мультиплетов, при этом, как правило, один из мультиплетов *рац*-изомера всегда расположен несколько в более сильных полях

по сравнению с протонами *мезо*-изомера и имеет большую интенсивность при меньшей ширине сигнала (таблица 2.2, рис. 2.4).

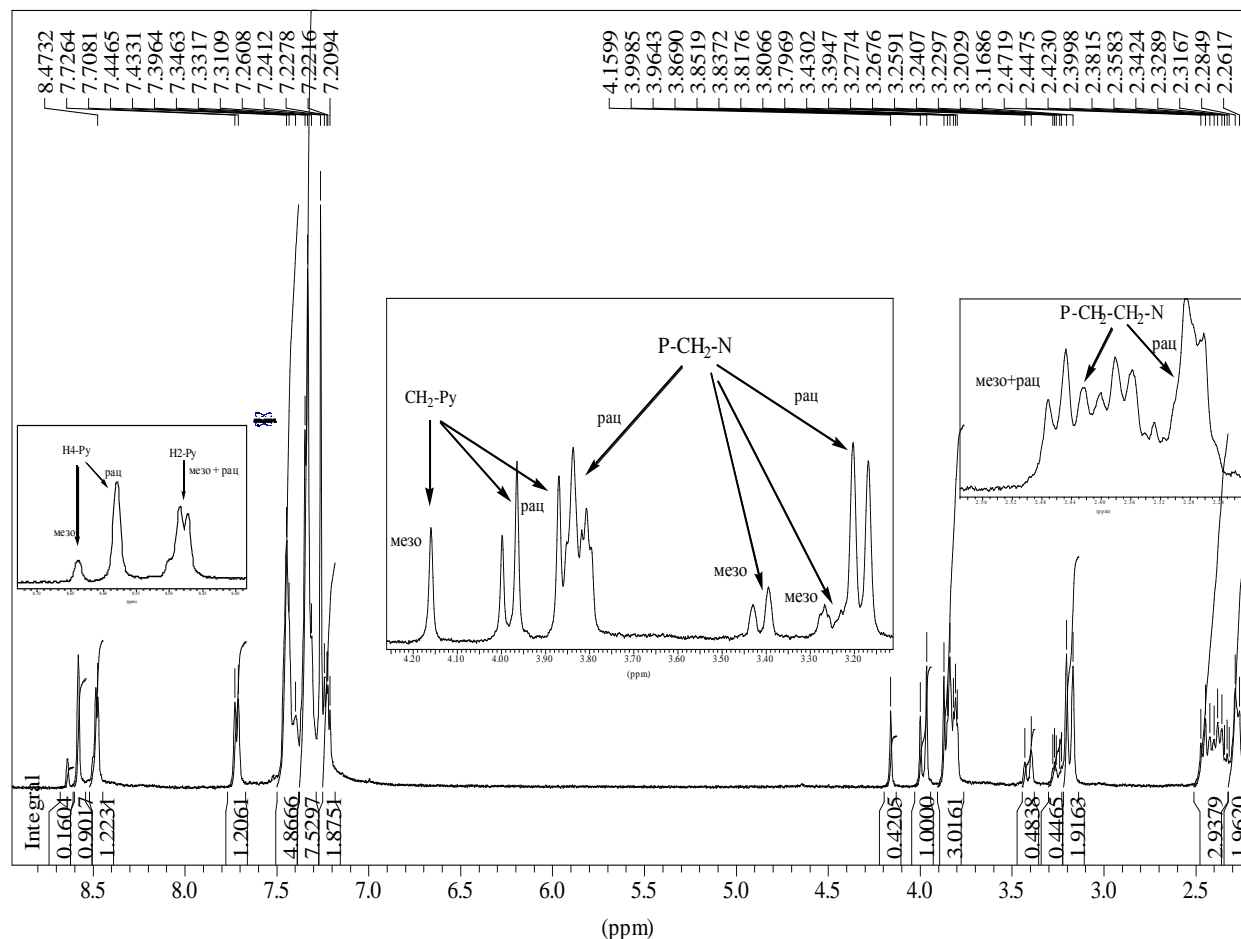


Рис. 2.4. ЯМР ^1H спектр смеси *мезо*- и *рац*- изомеров соединения 2.41

Протоны $-\text{PCH}_2\text{N}-$ фрагментов всегда неэквивалентны и образуют две группы сигналов как у *рац*-, так и у *мезо*-изомеров. В случае соединений с **арильными заместителями** при атомах азота (соединения 2.35 – 2.38) в *рац*-изомерах сигналы этих протонов регистрируются в виде дублета дублетов и уширенного дублета, при этом КССВ $^2J_{\text{HN}}$ составляет около 14 Гц, а $^2J_{\text{PH}}$ 10 – 11 Гц и примерно 1-5 Гц (определена на основании уширения сигнала) соответственно. В *мезо*-изомерах протоны $-\text{PCH}_2\text{N}-$ фрагментов выписываются в виде двух дублетов дублетов с КССВ $^2J_{\text{HN}}$ около 14 Гц и $^2J_{\text{PH}}$ 4-5 Гц для одного протона и необычно большой $^2J_{\text{PH}}$ 22-24 Гц для второго протона.

Характерным является и положение сигналов протонов $-PCH_2N$ -фрагмента: всегда сигналы А и В протонов для *рац*-изомера, располагаются между сигналами *мезо*-изомера, т.е. расстояние между сигналами протонов А и В в *мезо*-изомере значительно больше, чем в *рац*-изомере: $\Delta\delta_{ABрац} < \Delta\delta_{ABмезо}$

Другая закономерность в положении протонов аминотетрагидропиримидинового фрагмента цикла наблюдается для продуктов с **арилалкильными и алкильными** заместителями при атоме азота (**2.43 – 2.50, 2.52 – 2.54**): протоны *мезо*- и *рац*-изомеров чередуются, при этом один протонов *мезо*-изомера всегда расположен в более сильных полях. Как правило, как в *мезо*-, так и в *рац*-изомерах оба протона $-PCH_2N$ -фрагмента регистрируются в виде двух уширенных дублетов либо дублета дублетов с КССВ ${}^2J_{PH}$ от 0 до 16 Гц.

Третий тип спектральной картины характерен для соединений с **метилгетероциклическими** заместителями (соединения **2.40 – 2.42 и 2.51**), где протоны для *мезо*-изомера располагаются между протонами *рац*-изомера и выписываются в виде двух дублетов (или дублетов дублетов) с КССВ ${}^2J_{HH}$ около 14 Гц и ${}^2J_{PH}$ 0-4 Гц для всех протонов.

Значения геминальных КССВ ${}^2J_{PH}$ в циклических фосфинах являются стереоспецифичными и зависят от величины диэдрального угла НЭП^P-P-C-N [238]. Опираясь на корреляционные диаграммы [240], можно предположить, что большие константы ${}^2J_{PH}$ 20 - 25 Гц для соединений, содержащих **арильный** фрагмент у атомов азота, обусловлены заслонением НЭП атома фосфора одной из С-Н связей $-PCH_2N$ -фрагмента, при этом диэдральный угол НЭП-P-C-N равен 15 - 20°. В то же время небольшие КССВ ${}^2J_{PH}$ для *мезо*-изомеров соединений с **арилалкильными и алкильными** заместителями при атоме азота свидетельствуют в пользу заторможенной конформации. Также близкие небольшие значения величин КССВ ${}^2J_{PH}$ для протонов PCH_2N фрагмента у *рац*-изомеров **2.35 – 2.54** соответствуют диэдральным углам НЭП-P-C-N около 60°, что свидетельствует о реализации энергетически самой выгодной заторможенной конформации, и существовании *рац*-формы в преобладающей конформации “*твист-кресло*”, в которой оба фенильных заместителя у атомов фосфора расположены экваториально.

Данные РСА семи образцов *рац*-изомеров (рис. 2.5) показали, что во всех случаях гетероцикл действительно имеет наиболее выгодную для циклогептанов конформацию «*твист-кресло*».

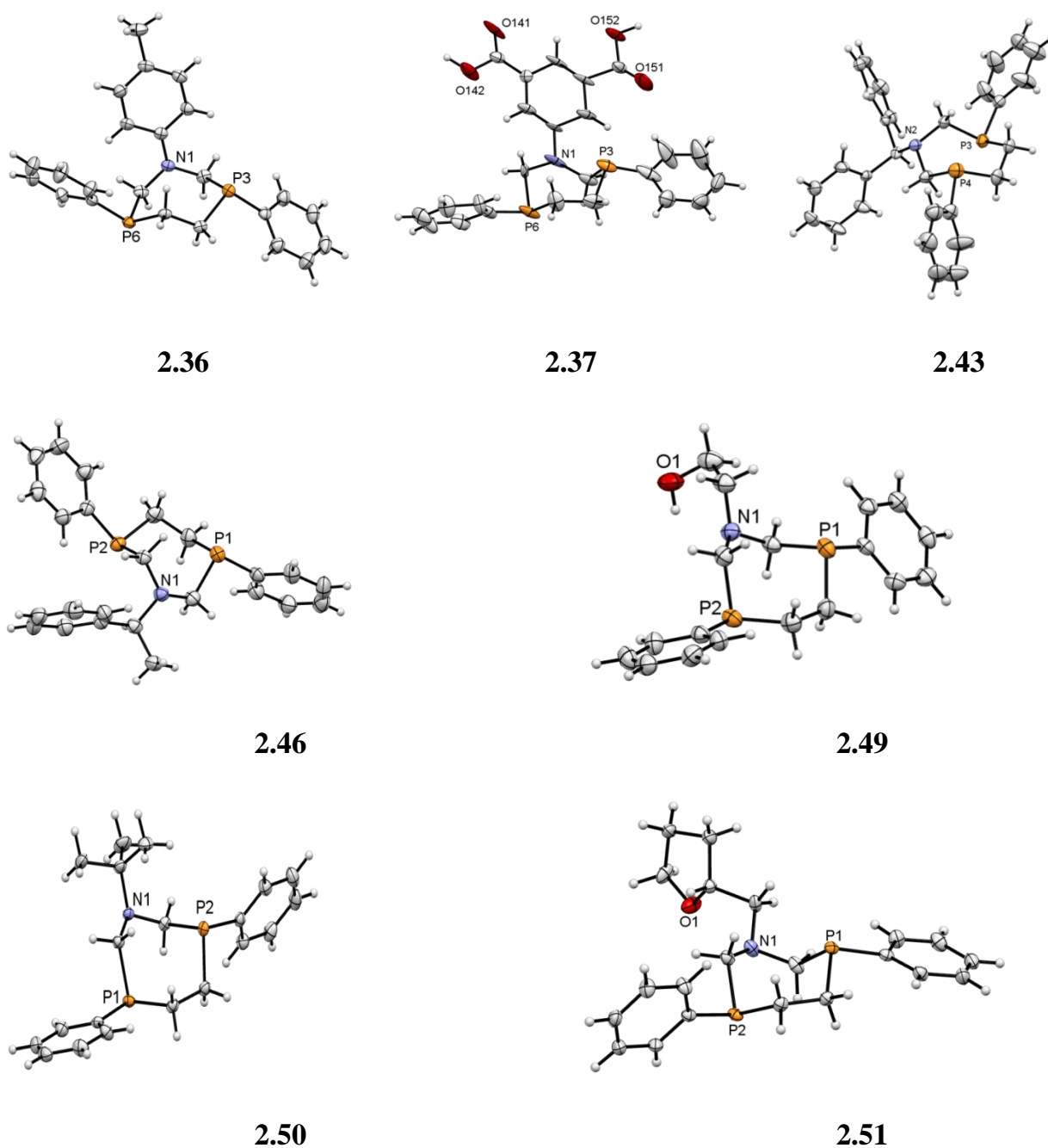


Рисунок 2.5 РСА *рац*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов **2.36**, **2.37**, **2.43**, **2.46**, **2.49** – **2.51** (слева направо).

НЭП атомов фосфора аксиальны и направлены в противоположные стороны относительно плоскости цикла. Такое взаимное расположение указывает на возможность формирования структур с мостиковой координацией лиганда при

комплексообразовании с переходными металлами. Фенильные заместители у атомов фосфора занимают псевдоэкваториальное положение. В азадифосфациклопептанах с арильными заместителями при атоме азота последний обладает уплощенной геометрией вследствие сопряжения НЭП с ароматической системой арильного заместителя, при этом сумма валентных углов С-N-C атома азота составляет 354 - 359°. В случае арилалкильных или алкильных заместителей эндоциклический атом азота имеет тригонально-пирамидальную геометрию со значениями сумм валентных углов С-N-C атома азота 333 - 340°. Диэдральные углы НЭП-Р-С-Н согласно корреляционной диаграмме [240] соответствуют наблюдаемым экспериментальным значениям $KCCB^2 J_{PH}$, что свидетельствует о схожей конформации *рац*-изомеров в кристалле и растворе.

Данные РСА кристаллов выделенных чистых *мезо*-диастереомеров с *RS*-конфигурацией атомов фосфора для соединений **2.45**, **2.46** и **2.54** показывают, что выделенные продукты обладают конформацией цикла «*твист-кресло*» для соединения **2.54** и «*кресло*» – второй энергетически выгодной конформации циклопептанов – для соединений **2.45** и **2.46**. (рис.2.6).

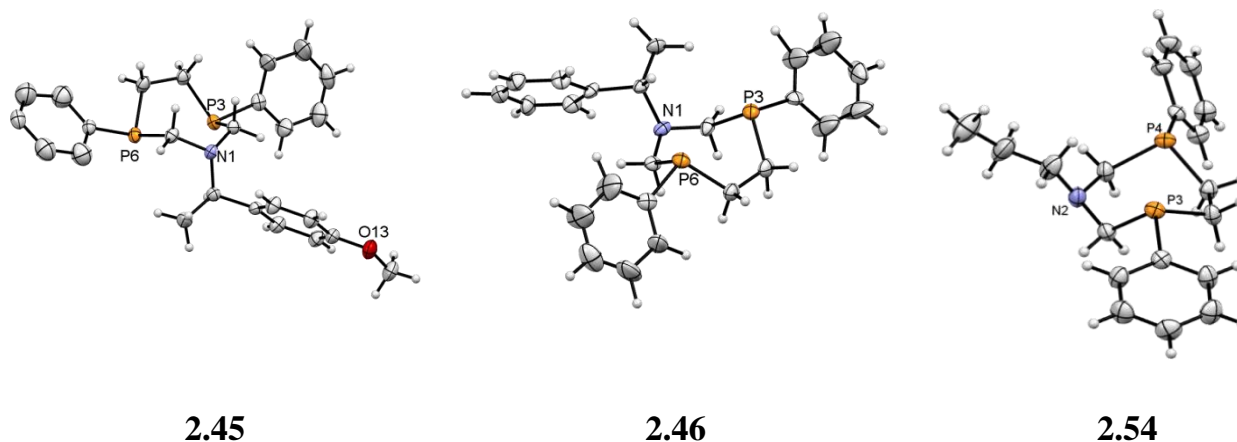


Рисунок 2.6. Молекулярная структура *мезо*-диастереомеров **2.45**, **2.46** и **2.54**

Торсионный угол Р-С-С-Р-фрагмента в соединении **2.54** составляет 18° и 29° для двух независимых молекул, тогда как для соединений **2.45** и **2.46** неожиданно этот фрагмент оказался практически плоским, торсионный угол Р-С-С-Р составляет 8.0° и -2.1° для **2.45** и **2.46** соответственно. До настоящего времени такая конформация была

замечена лишь в циклических соединениях с «жестким» бензофрагментом или ненасыщенным этиновым линкером, связывающим два атома фосфора [241, 242].

Оптимизация структуры *мезо*-диастереомера соединения **2.46** методом квантово-химических расчетов на базе B3LYP/6-31G* показала, что для этого соединения существует две граничные энергетически выгодные конформации «*твист-кресло*» (рис.2.7, А и С), тогда как структура с конформацией «*кресло*» и плоским P-C-C-P-фрагментом (рис.2.7, В), находится в «седловой» точке поверхности потенциальной энергии. Такая оптимизация находится в хорошем соответствии с данными для конформеров *мезо*-изомера **2.54**.

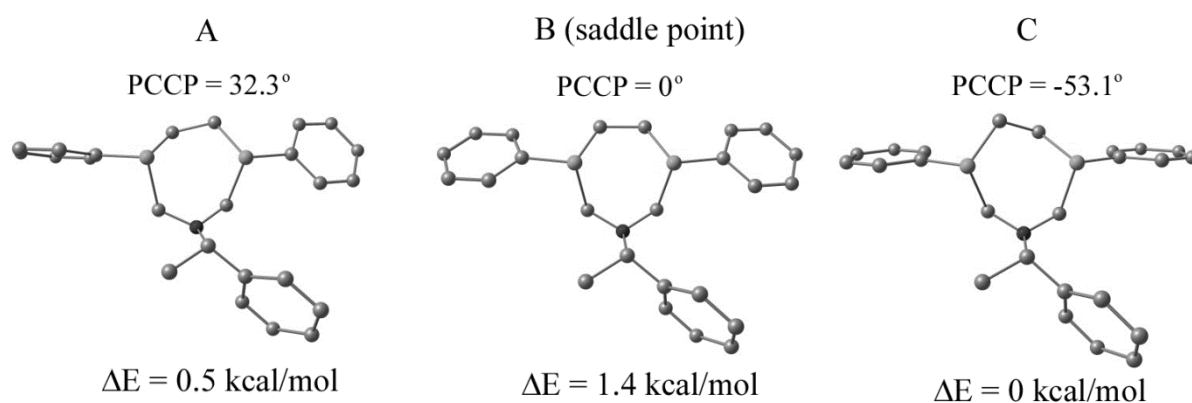


Рисунок 2.7. Рассчитанные B3LYP/6-31G* ¹конформации *мезо*-диастереомера **2.46**, относительные энергии конформеров по сравнению с наиболее выгодной формой С, рассчитанные торсионные углы P-C-C-P-фрагмента.

Видимо небольшое значение относительной энергии конформера **В** свидетельствует о возможности конформационных переходов даже под влиянием слабых сил, в частности кристаллической упаковки. Во всех *мезо*-изомерах НЭП атомов фосфора расположены аксиально, фенильные заместители у атомов фосфора занимают псевдоэкваториальные положения. Стоит отметить достаточно близкое расположение двух атомов фосфора на расстоянии 3.101 - 3.119 Å для *мезо*-изомеров **2.45**, **2.46** и **2.54** по сравнению положением атомов фосфора в *раци*-изомерах (расстояние между атомами фосфора составляет 3.559 - 3.991 Å). Вероятно, эта же конформация с близким расположением НЭП двух атомов фосфора наблюдается и в растворах, о чем

¹ Расчеты выполнены к.ф.-м.н. Герасимовой Т.П. и д.х.н. Кацубой С.А.

свидетельствуют достаточно высокие значения КССВ J_{pp} . Такое расположение НЭП атомов фосфора, очевидно, благоприятно для хелатирования переходных металлов.

2.2.3.2. Синтез 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов

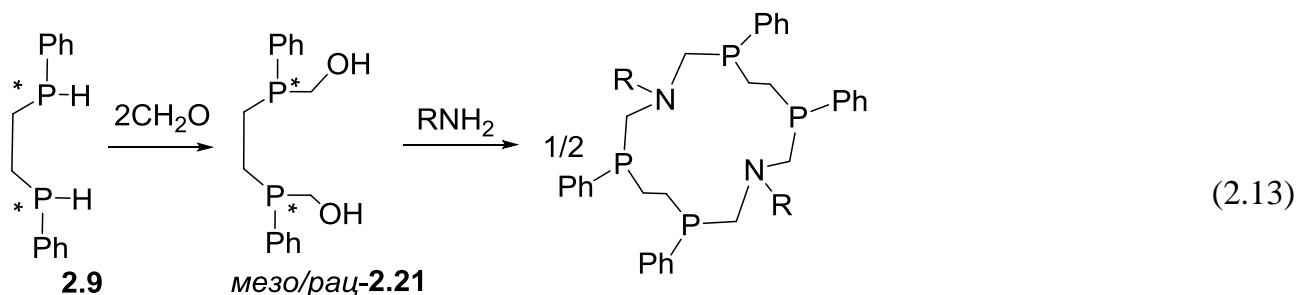
В литературном обзоре по синтезу макроциклических полифосфиновых лигандов отмечено, что в реакциях циклоконденсации имеет место конкурентного образования продуктов «1+1» или «2+2» циклоконденсации, при этом синтетическая методология играет немаловажную роль для получения целевых продуктов. Одним из требований динамической ковалентной химии является термодинамическая стабильность образующегося продукта. Однако, зачастую, макроциклические продукты представляют собой продукты кинетического контроля, так называемую «кинетическую ловушку», когда система не достигает термодинамического равновесия, а продукт выводится за счет быстрого выведения его из зоны реакции. Кинетическая ловушка имеет более высокую потенциальную энергию, однако энергетический барьер между кинетической ловушкой и термодинамическим равновесием небольшой, что позволяет управлять динамической системой. Как правило, кинетическая ловушка срабатывает в случае быстрых реакций, тогда как более медленные приводят к термодинамическому равновесию. Зачастую, кинетический контроль реакции можно осуществлять за счет изменения физических параметров, в частности, природы и типа растворителя, испарения или кристаллизации. [243]

Как было продемонстрировано в предыдущих главах, образование шести- и семичленных циклов как продуктов «1+1» циклоконденсации является преимущественным направлением реакции бис(фенилфосфино)-метана или –этана, формальдегида и первичных аминов. В то же время, хорошо известны примеры образования макроциклических продуктов за счет ковалентной самосборки, что было продемонстрировано в первых работах по синтезу 16-членных тетрафосфосодержащих аминометилфосфинов, когда в зависимости от условий реакции и выбора первичного амина были селективно получены либо 1-аза-3,7-дифосфациклооктаны как продукты

«1+1» циклоконденсации [203], либо 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканы как продукты «2+2» циклоконденсации [200 - 202].

Предположение о возможности образования в реакции конденсации 1,2-бис(гидроксиметил)фенилфосфина с первичными аминами 14-членных циклов – продуктов «2+2»-циклоконденсации подтверждалось наличием в спектрах реакционных смесей практически со всеми исследуемыми аминами наряду с сигналами *мезо*- и *рац*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов еще одного небольшого сигнала в области циклических аминометилфосфинов при -29 – -35 м.д. С целью воздействия на динамическую систему и использование кристаллизации, как инструмента для создания кинетической «ловушки», было предложено изменение растворителя с этанола на ДМФА, а первичного амина – на более реакционноспособные высокоосновные амины.

Взаимодействие эквимольной смеси *RR/SS*- и *RS*-изомеров 1,2-бис(гидроксиметил)фенилфосфина **2.21** с этиламином (0.2 М раствора в метаноле), изопропиламином, циклогексиламином, изопентиламином в ДМФА привело к выделению целевых макроциклических 14-членных тетракисфосфинов **2.55** - **2.58** вместо полученных ранее по аналогичной реакции с другими аминами семичленных циклов (Схема 2.13) [244 – 249]



R = Et (**2.55**), Prⁱ (**2.56**), Cy (**2.57**), Pentⁱ (**2.58**)

В спектрах ЯМР ³¹P реакционных смесей **2.55** – **2.58** в ДМФА через 1-2 часа при перемешивании при комнатной температуре наблюдается по три сигнала в области -27 - -37 м.д. Было предположено, что, как и в случаях, приведенных в п. 2.2.2 и п. 2.2.3.1, два из них принадлежат соответствующим *рац*- и *мезо*- изомерам 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, а третий - неизвестному ранее продукту, предположительно 14-

членному макроциклу. После нагревания реакционной смеси до 50°C в течение нескольких часов и последующего охлаждения спонтанно кристаллизовались соединения **2.55** – **2.57** с выходами 26%, 59% и 20 % соответственно, соединение **2.58** было выделено после удаления растворителя в вакууме и кристаллизации из диэтилового эфира. Соединения **2.55** – **2.58** растворяются в хлороформе, бензоле, толуоле и не растворяются в ДМФА и ацетоне. Данные масс-спектров, полученных с использованием метода ионизации распылением в электрическом поле, и элементного анализа подтверждают предположение об образовании продуктов «2+2»-циклоконденсации – макроциклических соединений **2.55** – **2.58**.

В спектрах ЯМР ^{31}P и ^1H выделенных соединений **2.55** – **2.58**, снятых непосредственно после растворения в C_6D_6 , наблюдается один набор сигналов, что свидетельствует о выделении индивидуального изомера. В спектрах ЯМР ^{31}P сигнал регистрируется в виде синглета при -31.6 м.д., -31.0 м.д. и -31.9 м.д. для **2.55**, **2.56** и **2.57** соответственно и в несколько более сильных полях при -34.3 м.д. для соединения **2.58**. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2.55** – **2.58** общая картина протонов циклического фрагмента значительно отличается от спектральной картины 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов и отсутствуют обозначенные в гл. 2.2.3.1 закономерности. Так, обращает на себя внимание более сильнополюное расположение одного из протонов P- $\text{CH}_2\text{-N}$ фрагмента по сравнению с соответствующим протоном для среднециклических 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. Для первых представителей 16-членных циклических аминометилфосфинов такое необычное положение сигналов протона P- $\text{CH}_2\text{-N}$ фрагмента в области 2.4 - 2.7 м.д. предполагалось как аналитический признак образования макроциклических структур [200]. Очевидно, этот аналитический признак характерен и для 14-членного цикла и может рассматриваться в качестве дополнительного доказательства формирования макроциклической структуры. Этиленовые протоны P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ мостика для всех соединений выписываются в виде двух мультиплетов, причем один из них располагается между протонами P- $\text{CH}_2\text{-N}$ фрагментов в области 2.76 - 2.79 м.д, также не характерной для семичленных циклов, а другой в более сильных полях в области 2.16 - 2.26 м.д.

Точная структура соединений **2.55** – **2.58** устанавливалась методами корреляционной ЯМР спектроскопии², которые использовались для определения коэффициентов самодиффузии (КСД) и ядерного эффекта Оверхаузера для соединений **2.56** и **2.58** [250 - 256].

Один сигнал в ЯМР ³¹P спектре и один набор сигналов в ПМР спектрах соединений **2.55** – **2.57** свидетельствует о высокой симметричности структуры и эквивалентности четырех фрагментов молекулы, которые могут быть наложены друг на друга путем операции симметрии. Такая высокая симметричность может быть хорошо объяснена быстрыми переходами (в рамках временной шкалы метода ЯМР) между двумя вырожденными конформациями, наблюдающимися при внутримолекулярном вращении вокруг P–CH₂–N–CH₂–P фрагмента с синхронной инверсией НЭП обоих атомов азота (Рисунок 2.8).

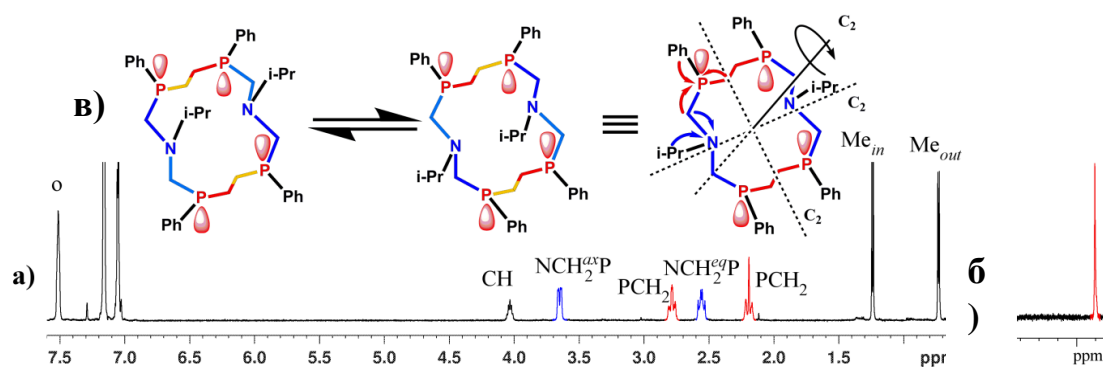


Рисунок 2.8. Спектр ЯМР ¹H (а) и ³¹P (б) для соединения **2.56** в C₆D₆ при T=303K; в) Схематическое представление переходов конформации макроцикла и основные корреляции НМВС ¹H–¹⁵N (синий)/¹H–³¹P (красный).

Интересно отметить, что метильные группы экзоциклического изопропильного фрагмента в соединении **2.56** неэквивалентны, одна метильная группа всегда направлена внутрь, а другая – от полости макроцикла, при этом в обеих вырожденных конформациях магнитное окружение каждой метильной группы не изменяется. Из этого следует, что конфигурация атомов фосфора в обоих P–CH₂–N–CH₂–P фрагментах

² Корреляционные эксперименты были проведены в лаборатории радиоспектроскопии под руководством д.х.н. Латыпова Ш.К.

должна быть одинаковой, в противном случае метильные заместители изопропильного фрагмента станут эквивалентными и будут резонировать как один дублет. С другой стороны, протоны $P-CH_2-CH_2-P$ фрагмента регистрируются в виде $AA'BB'MM'$ спиновой системы с большой вицинальной константой ($J_{AB'}$ около 14 Гц, $J_{A'B}$ около 15 Гц), что свидетельствует о *транс*-ориентации двух соседних атомов фосфора с разнонаправленным расположением их НЭП. (Рисунок 2.8). Таким образом, в выделенном изомере все четыре атома фосфора должны иметь одинаковую конфигурацию, следовательно, в случае соединений **2.55** – **2.57** выделен *RRRR/SSSS*-изомер. [246]

Схожесть спектральных картин в области протонов цикла соединений **2.55** и **2.57** со спектром соединения **2.56** позволяет предположить, что эти соединения также представляют собой *RRRR/SSSS*-изомеры. В то же время, для соединения **2.58** как в спектрах ЯМР ^{31}P , так и в ПМР спектрах наблюдается несколько другая картина, на основании чего была предположена другая структура соединения **2.58**. [248] Во-первых, как уже упоминалось, в спектрах ЯМР ^{31}P макроцикл **2.58** резонирует в более сильных полях по сравнению с соединениями **2.55** – **2.57** ($\Delta\delta$ около 3 м.д.). В спектрах ЯМР 1H наиболее сильные отличия наблюдаются в области протонов этиленового фрагмента макроцикла. (рис. 2.9).

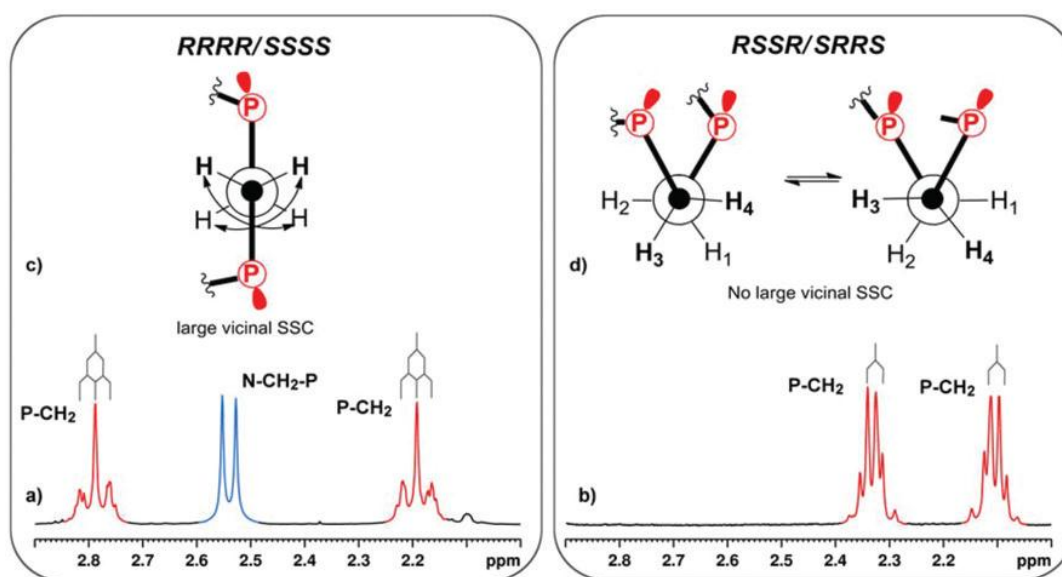


Рисунок 2.9. Фрагмент ЯМР $^1H\{^{31}P\}$ спектров и проекции Ньюмена для $P-CH_2-CH_2-P$ фрагментов соединений **2.56** (a, c) и **2.58** (b, d) в C_6D_6 при $T = 303$ К.

Так, в случае соединения **2.56** они регистрируются в виде двух дублетов дублетов с относительно большой вицинальной КССВ, тогда как в соединении **2.58** – в виде двух мультиплетов со значительно меньшей вицинальной КССВ, что однозначно указывает на разную конформацию P-CH₂-CH₂-P-фрагментов в соединениях **2.55** – **2.57** и **2.58**. В частности, в соединении **2.56** фосфиновые фрагменты находятся в *транс*-положении и поэтому каждый протон имеет большую вицинальную и геминальную КССВ J_{HH} . В соединении **2.58** эти фрагменты вероятно имеют *гаш*-конформацию, в результате чего КССВ между вицинальными протонами усредняется и становится значительно меньше. НЭПы атомов фосфора при этом направлены в одну сторону, так что атомы фосфора во фрагменте P-CH₂-CH₂-P имеют разную конфигурацию. Более того, отсутствие сильного ядерного эффекта Оверхаузера между этиленовыми протонами цикла и протонами изопентильного экзоциклического заместителя свидетельствует о направлении экзоциклического заместителя от полости макроцикла в отличие от изопропильного заместителя в случае соединения **2.56**, что также подтверждает другую - *RSSR*-конфигурацию макроцикла.

Установленная на основании данных ЯМР-экспериментов структура макроциклов **2.55** – **2.58** была подтверждена данными РСА соединений **2.56** и **2.58**.

Рентгеноструктурный анализ соединения **2.56** показал, что в данном случае в ходе реакции действительно образуются 14-членные коранды с одинаковой *RRRR/SSSS* конфигурацией атомов фосфора (Рисунок 2.10).

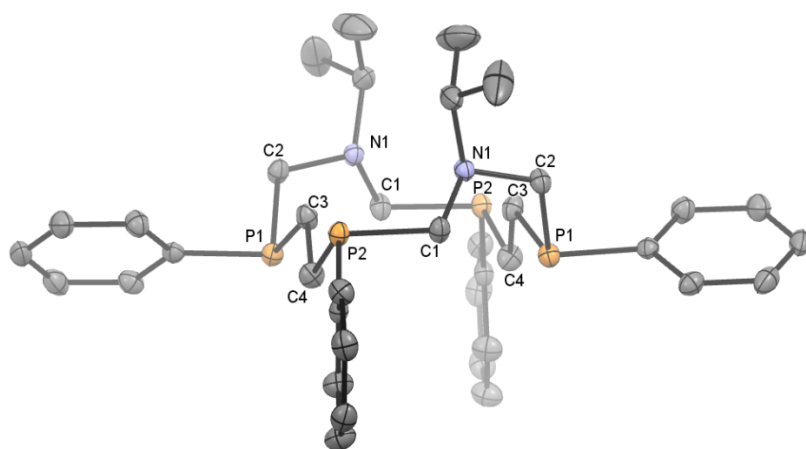


Рисунок 2.10. Молекулярная структура соединения **2.56** (атомы водорода не показаны)

Кристалл представляет собой истинный рацемат с $C_{2/c}$ симметрией, где два энантиомера организованно расположены в отдельных цепочках (рис. 2.11)

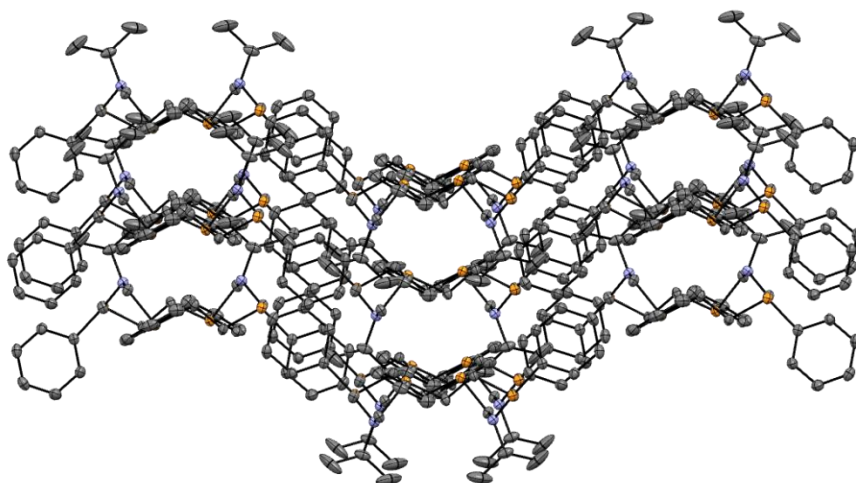


Рисунок 2.11. Упаковка *RRRR/SSSS* энантиомеров соединения **2.56** в кристалле (атомы водорода не показаны)

Одна половина макроцикла $-\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCH}_2\text{N}-$ является инвертированным на $2\pi/2$ радиан аналогом относительно другой, с теми же конфигурациями у асимметричных атомов фосфора и разнонаправленными НЭП относительно друг друга, при этом заместители при атомах азота расположены по одну сторону от плоскости макроцикла. Неподеленные электронные пары у асимметрических атомов фосфора (*RRRR* или *SSSS*) имеют «анти-анти-анти» взаимную ориентацию, то есть наблюдается чередование в расположении НЭП фосфора относительно плоскости макроцикла. Эндоциклические атомы C_1 , P_2 и C_3 лежат в одной плоскости. Оба атома азота направлены в одну сторону относительно плоскости $\text{C}_1\text{-P}_2\text{-C}_3\text{-C}_1\text{-P}_2\text{-C}_3$ и внутрь полости макроцикла таким образом, что экзоциклические изопропильные заместители при них расположены аксиально, при этом их метильные группы неэквивалентны, и направлены внутрь и от- макроцикла, как и было показано ЯМР-экспериментами. Атомы фосфора P_1 направлены в противоположную сторону от атомов азота относительно плоскости макроцикла, при этом фенильные заместители при атомах фосфора имеют экваториальную ориентацию. В целом фрагмент $\text{CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-}$ имеет

твистованную конформацию (торсионные углы составляют $78.05(9)$, $-165.06(7)$, $72.74(9)$, $73.72(8)^\circ$). Атомы азота имеют классическую для алкиламинов тригонально-пирамидальную конфигурацию (сумма углов составляет 335.75°). Расстояния P...P во фрагментах P-CH₂-N-CH₂-P и P-CH₂-CH₂-P составляют 4.738 \AA и 4.477 \AA соответственно.

Данные РСА макроцикла **2.58** подтвердили предположения, основанные на результатах ЯМР спектроскопии, о другой структуре этого соединения, отличной от структур **2.55** – **2.57**. Действительно, в этом случае был выделен изомер с *RSSR*-конфигурацией атомов фосфора (рис. 2.12)

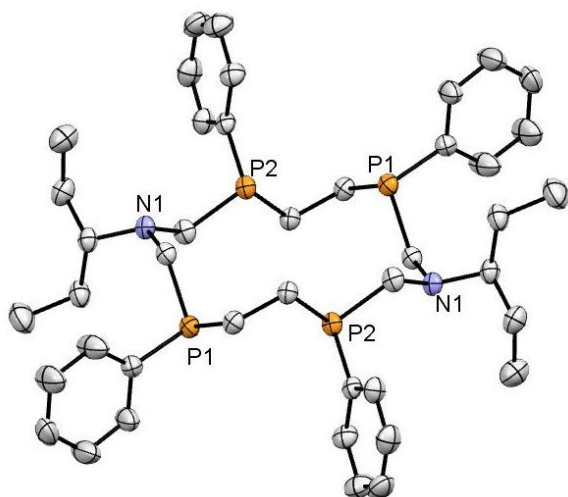


Рисунок 2.12. Молекулярная структура соединения **2.58** (атомы водорода не показаны)

Макроцикл **2.58** имеет «развернутую» конформацию (общая складчатость макроцикла по Кремеру–Поплу [257] составляет $2.109(3) \text{ \AA}$ по сравнению с $2.4050(10) \text{ \AA}$ для соединения **2.56**). В данной молекуле твистованную конформацию имеют и P-CH₂-N-CH₂-P и P-CH₂-CH₂-P фрагменты. Значительное отличие конформаций этих фрагментов в соединениях **2.56** и **2.58** представлено на рис. 2.13.

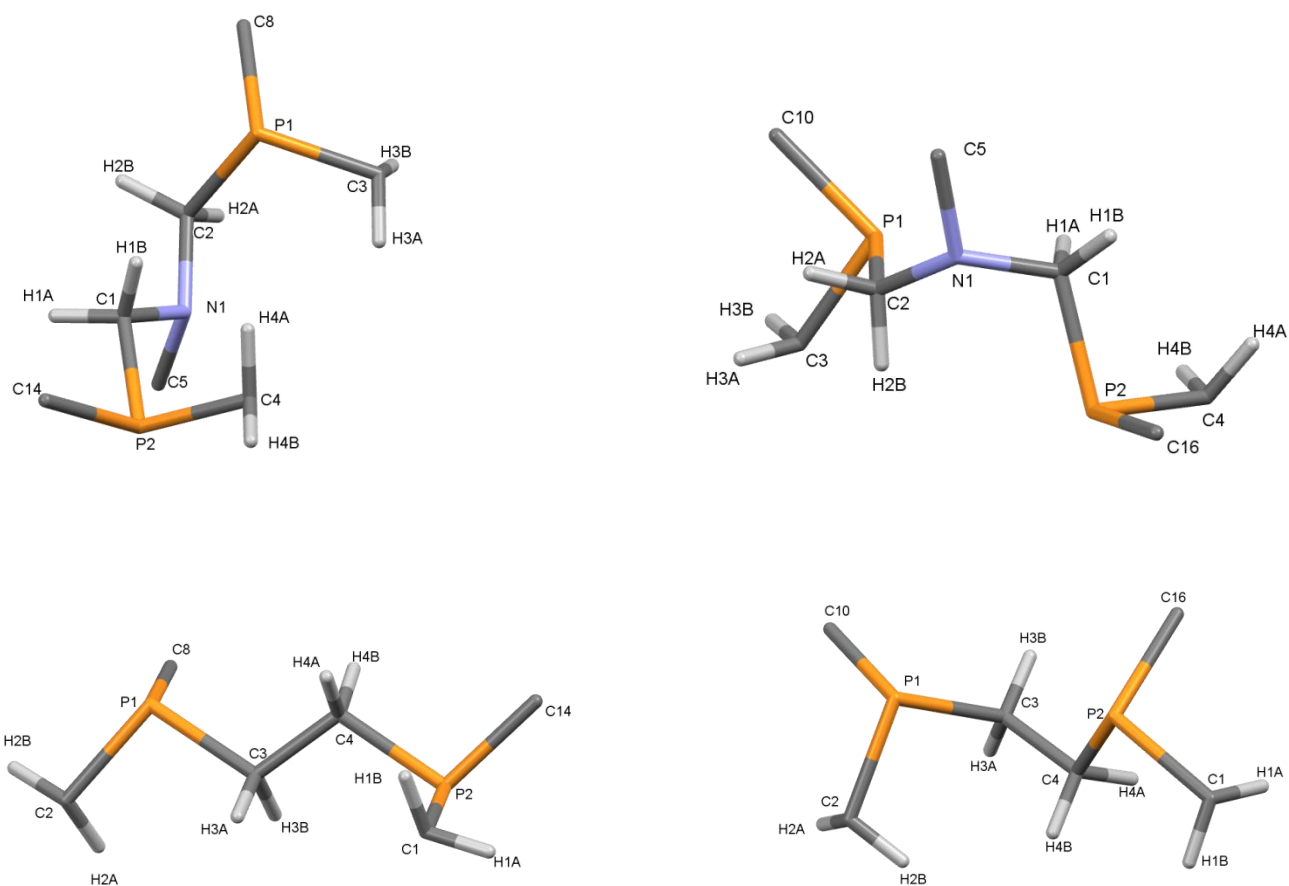


Рисунок 2.13. Детальное изображение конформаций $\text{CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$ (сверху) и $\text{CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-}$ (снизу) фрагментов для *RRRR/SSSS* изомера **2.56** (слева) и *RSSR*-изомера **2.58** (справа).

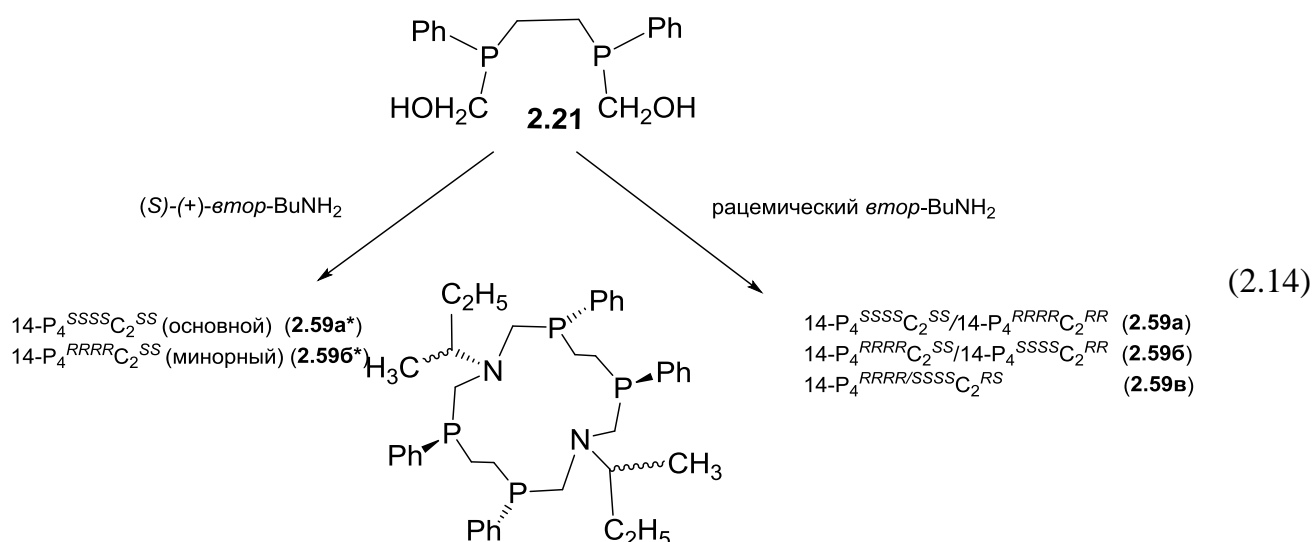
Расстояния $\text{P}\dots\text{P}$ во фрагментах $\text{P-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-P}$ и $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ значительно короче, чем в *RRRR/SSSS*-изомере, и составляют $4.162(3)$ Å и $3.466(3)$ Å соответственно. В то же время расстояние между эндоциклическими атомами азота значительно больше за счет того, что они направлены в разные стороны от полости макроцикла, и составляет $7.125(6)$ по сравнению с $5.103(1)$ Å для соединения **2.56**, т.е. макроцикл имеет более «вытянутую» форму. Четыре атома фосфора гетероцикла расположены в одной плоскости, тогда как атомы азота лишь немного отклонены от нее (отклонение составляет 0.29 Å) и располагаются над и под плоскостью P_4 . В отличие от *RRRR/SSSS* изомера все экзоциклические заместители расположены экваториально, причем *ipso*-C-атомы фенильных заместителей при атомах фосфора расположены

практически в плоскости P_4 макроцикла. НЭП у атомов фосфора расположены аксиально и чередуются попарно вверх или вниз относительно плоскости макроцикла, т.е. имеют «син-анти-син» ориентацию. Атомы азота имеют тригонально-пирамидальную конфигурацию (сумма углов составляет 342.72°).

Данные квантово-химических расчетов *RRRR/SSSS* и *RSSR*-изомеров демонстрируют небольшое энергетическое преимущество *RRRR/SSSS*-изомера на 0.7 ккал/моль, что согласуется с экспериментальными данными преимущественного образования изомера с одинаковыми конфигурациями при атомах фосфора в случае соединений **2.55** – **2.57**. Тем не менее, следует отметить, что такая незначительная разница в энергиях может быть компенсирована внешними факторами, в том числе, выигрышем энергии за счет кристаллизации, что наблюдается в случае соединения **2.58**, для которого образование другого изомера предположительно связано с его кристаллизацией из другого растворителя.

2.2.3.3. Синтез 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с хиральными экзоциклическими заместителями

В разделе 2.2.2 показано, что введение к атому азота гетероциклического лиганда хирального центра повлияло на результат синтеза 1-аза-3,6-дифосфациклогептана и привело не к разрешению энантиомерной пары с *RR/SS*-конфигурацией атомов фосфора, а к селективному образованию *RS*-изомера в отличие от других случаев, где основным был *RR/SS*-изомер. Как было продемонстрировано выше (п. 2.2.3), в конкурирующей реакции образования продуктов «1+1» или «2+2» циклоконденсации наряду с используемым растворителем, важную роль играет основность амина, поэтому с целью изучения влияния введения в реакцию конденсации хиральных аминов на результат ковалентной самосборки 14-членных макроциклов был использован более основной, чем α -метилбензиламин - α -метилпропиламин (втор-бутиламин) как в оптически чистом виде, так и в рацемической форме (схема 2.14). В результате были синтезированы 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканы с хиральными экзоциклическими заместителями **2.59**.



ЯМР ^{31}P спектры реакционных смесей после взаимодействия 1,2-бис(гидроксиметил)фенилфосфина **2.21** с рацематом или оптически чистым (S)-(+)-втор-бутиламином оказались практически идентичны и содержали три основных группы сигналов в области -24 – 29 м.д., характерной для 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, что свидетельствует о термодинамической предпочтительности этих соединений. Кроме того, в этих спектрах были зарегистрированы минорные две (в случае синтеза на основе оптически чистого) и три (на основе рацемата) группы сигналов при -31 - 32 м.д., относящиеся предположительно к макроциклическим продуктам. В случае использования рацемата амина макроцикл **2.59** самопроизвольно кристаллизовался из ДМФА после нескольких часов нагрева до 60-70 °С с выходом 43%. В случае использования оптически чистого амина потребовалось удаление ДМФА и обработка остатка диэтиловым эфиром, в результате которой был выделен макроцикл **2.59***. [249]. Данные масс-спектрометрии с применением метода ионизации распылением в электрическом поле подтверждают образование макроциклических продуктов.

В спектрах ЯМР ^{31}P и ^1H соединения **2.59***, снятых в C_6D_6 сразу после растворения, наблюдается преимущественный сигнал при -31.6 м.д и минорный при -31.9 м.д. (содержание ок. 5%). Положение сигналов в области, типичной для *RRRR/SSSS* изомеров 14-членных циклов, позволило предположить образование двух

диастереомеров – **2.59a*** и **2.596*** как результата разрешения энантиомерной пары за счет введения дополнительного хирального центра (схема 2.14). Ряд корреляционных ЯМР экспериментов (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ HMBC, 2D ^1H DOSY, 1D NOESY)³ были привлечены для установления абсолютной конфигурации атомов фосфора в макроциклах **2.59a*** и **2.596***. Как и в случае соединения **2.56**, большие вицинальные константы протонов фрагмента P-CH₂-CH₂-P свидетельствуют о *транс*-расположении НЭП фосфора в этом фрагменте, а следовательно об одинаковом знаке конфигурации атомов фосфора. Один набор сигналов протонов P-CH₂-N фрагмента и один набор сигналов протонов экзоциклического заместителя при атоме азота свидетельствует об эквивалентности P-CH₂-N-CH₂-P, а, следовательно, все атомы фосфора имеют одинаковый знак конфигурации. Следующее соотнесение конфигурации атомов фосфора к конфигурации атомам углерода было проведено по положению метильной и этильной групп хирального экзоциклического заместителя относительно плоскости макроцикла. Оказалось, что метильная группа имеет *in*-ориентацию (сигнал регистрируется в более слабых полях), тогда как этильная группа - *out*-ориентацию (сигнал регистрируется в более сильных полях). Стоит отметить хорошее соответствие расчетных значений химических сдвигов этих групп для разных изомеров с экспериментальными (таблица 2.3.). Такое положение возможно только в случае, если атомы углерода и атомы фосфора имеют одинаковый знак конфигурации, и, принимая во внимание, что в реакцию вводился (*S*)-втор-бутил амин, соединение **2.59a*** является SSSS/SS-изомером. В минорном соединении **2.596*** наоборот, метильная группа имеет *out*-ориентацию, тогда как этильная группа - *in*-ориентацию, что свидетельствует о противоположной конфигурации атомов фосфора и углерода, а следовательно **2.596*** является RRRR/SS-изомером.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединения **2.59** на основе рацемата амина наряду с сигналами -31.8 м.д. и -32.1 м.д., относящимися к соединениям **2.59a** и **2.596** (очевидно представляющим собой **2.59a*** и **2.596*** с их энантиомерными парами) регистрировалось еще два дублета АВ-системы при -32.1 и -31.8 м.д. ($J_{\text{PP}} = 21.4$ Гц), относящиеся соединению **2.59в** (соотношение интегральных интенсивностей **2.59a** : **2.596** : **2.59в** около 1 : 0.1 : 1). Было предположено, что сигналы АВ-системы относятся

³ Выполнены в лаборатории радиоспектроскопии Ш.К.Латыповым и С.Кондрашовой

к соединению, в котором при двух атомах азота находятся заместители с разными конфигурациями атомов углерода. В спектре ЯМР ^1H также регистрируется двойной набор сигналов равной интенсивности, причем наблюдается как *in-*, так и *out-*расположение метильных групп экзоциклических заместителей, свидетельствующие о разной конфигурации атомов углерода.

Таблица 2.3. Некоторые экспериментальные и расчетные данные ЯМР-спектров различных диастереомеров соединения **2.59**

Изомер	2.59a	2.59b	2.59в
^{31}P , м.д. (расчет)	-34.1 ^b	-34.6 ^b	-37.5 ^b , -34.8 ^b
^{31}P , м.д. (эксп.)	-31.57	-31.88	-31.61, -31.82
^{13}C , м.д. Me/Me(Et) (расчет)	7.6 / 12.8	18.2 / 13.2	Возможны оба варианта
^{13}C , м.д. Me/Me(Et) (эксп.)	8.9 / 11.9	18.2 / 11.7	9.0 / 11.9 18.0 / 11.7
^1H , м.д. Me/Me(Et) (расчет)	0.72 / 0.98	1.23 / 0.85	Возможны оба варианта
^1H , м.д. Me/Me(Et) (эксп.)	0.69 / 1.06	1.26 / 0.84	0.7 / 1.07 0.83 / 1.23

Данные PCA показывают, что кристаллы соединения **2.59a**^{*} и выращенные из реакционной смеси на основе рацемата амина **2.59** имеют C_2 –симметрию, при этом соединение **2.59a**^{*} действительно является чистым $S_P S_P S_P S_P S_C S_C$ энантиомером, тогда как **2.59** – истинный рацемат (Рисунки 2.14, 2.15). Кристаллическая ячейка **2.59a**^{*} содержит две молекулы $SSSS/SS$ энантиомера, тогда как в **2.59** – четыре молекулы двух антиподов. Конформация цикла аналогична 14-членному тетрафосфину **2.56**, атомы фосфора имеют одинаковую конфигурацию. НЭПы атомов фосфора расположены «*анти-анти-анти*»

относительно друг друга. Заместители у атомов азота расположены симметрично по одну сторону от цикла, в случае **2.59a*** этильный фрагмент втор-бутильного заместителя направлен внутрь полости цикла, а метильный - от нее, как и следовало из данных ЯМР-спектроскопии. В случае кристаллов соединения **2.59**, выделенных из реакционной смеси на основе рацемата амина, разупорядоченность метильных и этильных заместителей в экзоциклическом хиральном фрагменте не позволяет определить абсолютную конфигурацию экзоциклических хиральных центров.

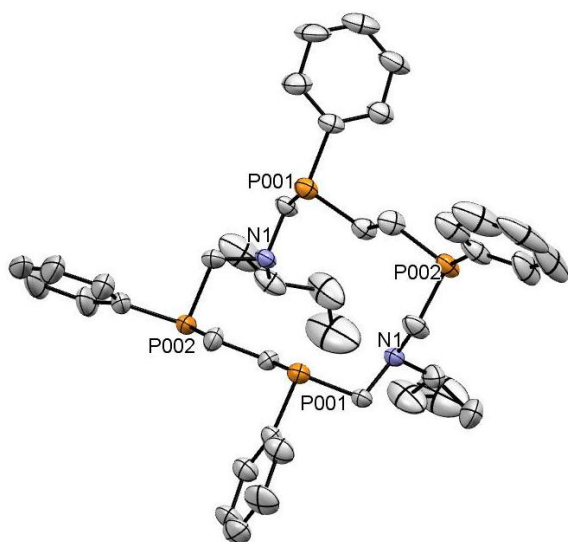


Рисунок 2.14. Молекулярная структура соединения **2.59a*** (атомы водорода не показаны)

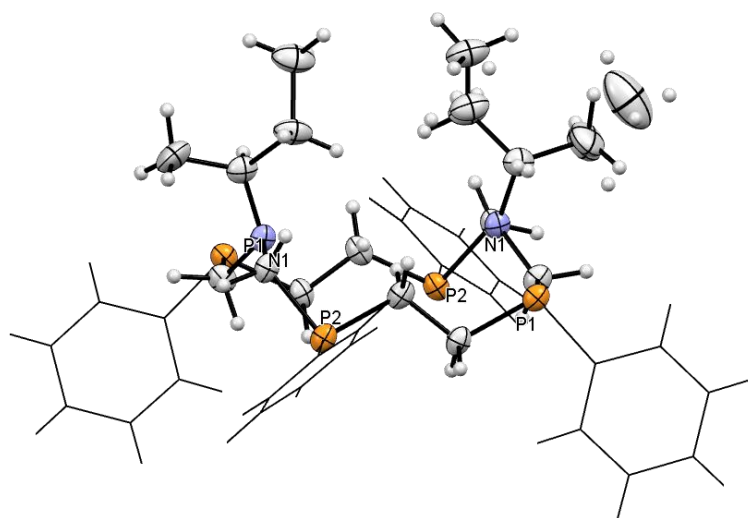


Рисунок 2.15. Молекулярная структура соединения **2.59**, демонстрирующая разупорядоченность экзоциклического *втор*-бутильного заместителя.

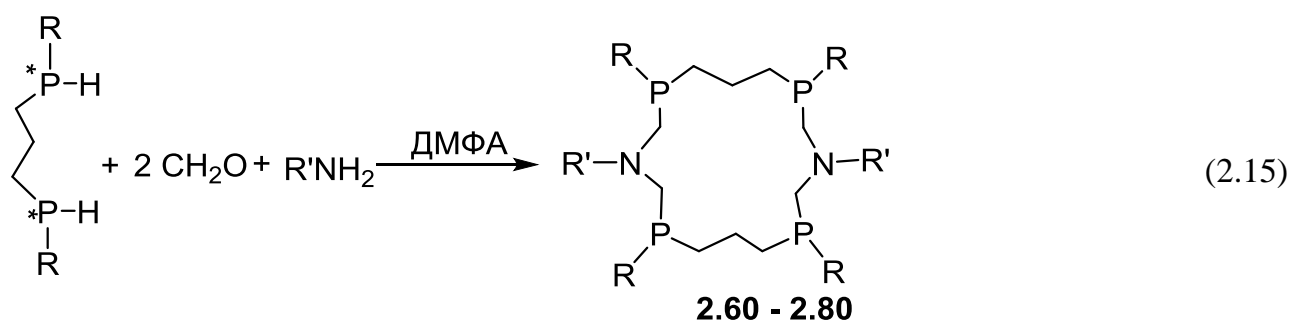
Таким образом, в результате реакции конденсации 1,2-бис((гидроксиметил)фенилфосфино)этана с первичными аминами образуется динамическая система, содержащая преимущественно два изомера 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов и несколько изомеров 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов. В случае арил- или арилалкиламинов, используемых в реакции, образуются продукты «1+1» циклоконденсации в виде преимущественно *RR/SS*-изомеров. Введение дополнительных хиральных центров близко к атому фосфора в молекулу 7-членных циклов приводит к изменению стереохимического результата реакции, в результате чего выделяется преимущественно изомер с разной конфигурацией двух атомов фосфора.

Более быстрое протекание реакции за счет участия более реакционноспособных высокоосновных алкиламинов и лучшей кристаллизации макроциклического продукта, привело к реализации «кинетической ловушки» и выделению из реакционных смесей с хорошими выходами макроциклических продуктов, как правило, в виде *RRRR/SSSS*- и, в единичном случае, *RSSR* - изомеров. Введение дополнительных хиральных центров в молекулу 14-членных циклов не приводит к изменению стереохимического результата реакции, а в основном стереоизомере все четыре атома фосфора имеют одинаковую конфигурацию.

2.2.4. Реакции 1,3-бис(фенилфосфино)пропана с формальдегидом и первичными аминами: 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканы

Первый пример ковалентной самосборки макроциклических аминометилфосфинов в результате реакции конденсации типа Манниха 1,3-бис(мезитилфосфанил)пропана с формальдегидом и бензиламином был обнаружен в нашей лаборатории в 2004 году, когда регио- и стереоселективно с неожиданно высоким выходом (51%) был получен 16-членный макроцикл – 1,9-добензил-3,7,11,15-тетрамезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекан в виде единственного *RSSR*-изомера. [200] Несколько позднее на основе оптически чистых (*S*)- или (*R*)- α -метилбензиламинов был синтезирован еще один представитель 16- P_4N_2 -корандов в виде

двух энантиомеров. [202]. Однако вышеобозначенная реакция с ариламинами (анилином, *p*-толуидином, аминоизофталевой кислотой, *p*-броманилином) приводила к выделению исключительно продуктов «1+1» циклоконденсации – 1,3,7-азадифосфациклооктанов. [203, 258, 259]. С целью выяснения влияния природы амина и фосфина на результат реакции конденсации в системе «1,3-бис(арилфосфанил)пропан – формальдегид – первичный амин» был проведен ряд экспериментов с использованием первичных аминов и бис-органилфосфинов с различными электронными и стерическими свойствами (Схема 2.15) [260 - 263]



R и R' представлены в таблице 2.4


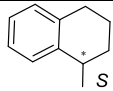
Несмотря на сложную картину в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей, демонстрирующую наличие смеси продуктов и полупродуктов, практически во всех случаях макроциклы самопроизвольно кристаллизовались после охлаждения реакционной смеси с хорошими или удовлетворительными выходами (табл. 2.4.), что свидетельствовало о реализации ковалентной самосборки. В отличие от 14-членных гомологов, представленных в разделе 2.2.3, 16-членные макроциклические продукты **2.60 – 2.80** (за исключением соединения **2.66**), всегда преобладали в реакционных смесях. Следует отметить, что в отличие от реакций конденсации 1,2-бис(арил(гидроксиметил)фосфино)этана с первичными аминами, образование продуктов «2+2» циклоконденсации происходит даже в случае бензиламина и его замещенных аналогов, тогда как для синтеза 14-членных корандов требовались сильноосновные алкиламины. Соединения **2.60**, **2.62**, **2.64**, и **2.80** с фенильными и пиридин-2-ильными заместителями при атомах фосфора кристаллизовались значительно хуже, чем их мезитильные аналоги. Они были закристаллизованы и выделены с удовлетворительными выходами после лишь удаления ДМФА из реакционных смесей и

добавления смесей этанол-ДМФА (20 : 1), этанол – эфир (1 : 2), чистого эфира или ацетона, соответственно. Результаты элементного анализа полученных соединений и соотношение интегральных интенсивностей групп протонов арильных фрагментов, протонов экзоциклических заместителей при атомах азота и протонов гетероциклического фрагмента в спектрах ЯМР ^1H соответствуют продуктам присоединения к 1,3-бис(гидроксиметиларилфосфино)пропану одной молекулы амина и образованию циклического продукта. Данные масс-спектрометрии подтверждают образование продукта «2+2» циклоконденсации - 16-членных 1,9-диаза-3,7,11,15-дифосфациклогексадеканов.

Один набор сигналов в ЯМР ^1H спектрах выделенных соединений и единственный сигнал в спектрах ЯМР ^{31}P за исключением соединений на основе энантиоцистных аминов (данные ЯМР ^{31}P спектров соединений **2.60** – **2.80** представлены в таблице 2.4.), свидетельствует не только о региоселективности реакции, но и ее стереоселективности, и образовании лишь одного симметричного стереоизомера, хотя наличие четырех асимметрических атомов фосфора в тетракисфосфинах **2.60** – **2.80** предполагает образование пяти стереоизомеров.

RSSR-Конфигурацию атомов фосфора в полученных 16-членных корандах косвенно подтверждают данные ЯМР спектроскопии соединений **2.65**, **2.76** – **2.79** на основе хиральных аминов. В ЯМР ^{31}P спектрах соединений **2.65**, **2.77**, **2.79** на основе оптически чистых (*S*)- α -метилбензиламина, (*S*)-1,2,3,4-тетрагидронафтиламина и (*R*)- α -этилбензиламина регистрировалось по два близкорасположенных сигнала равной интенсивности (Таблица 2.4), что свидетельствовало о неэквивалентности атомов фосфора. Такая магнитная неэквивалентность могла возникнуть только в случае *RSSR*-изомера, когда за счет введения в молекулу еще двух хиральных центров с одинаковой конфигурацией происходит изменение симметрии макроцикла (Рис. 2.16, Б). Следовательно, образуются $\text{P}_4^{\text{RSSR}}\text{C}_2^{\text{SS}}$ изомеры **2.65** и **2.77** и $\text{P}_4^{\text{RSSR}}\text{C}_2^{\text{RR}}$ изомер **2.79**. В то же время, в спектрах ЯМР ^{31}P соединений **2.76**, **2.78** на основе рацематов хиральных аминов наблюдается лишь единственный сигнал (таблица 2.4), свидетельствующий о «возвращении» симметрии молекулы и эквивалентности атомов фосфора, которая возможна только в случае, когда атомы углерода экзоциклических заместителей при атомах азота имеют разную конфигурацию (рис. 2.15, В) и образуется $\text{P}_4^{\text{RSSR}}\text{C}_2^{\text{RS}}$ изомер.

Таблица 2.4. Выходы и данные ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии для 16-членных циклов **2.60** – **2.80**.

Соединение	R	R'	Выход	δ_{P} , м.д.
2.60	Ph	Bn	68	-36.2
2.61	Ph	<i>изо</i> -Pr	68	-36.6
2.62	Ph	Pr	29	-36.2
2.63	Ph	Cy	64	-36.3
2.64	Ph	CH ₂ -CH ₂ -Py-2	20	-36.0
2.65	Ph	(<i>S</i>)-CH ₃ CHPh	20	-37.3, -36.0
2.66	Ph	<i>mpem</i> -Bu		-31.0
2.67	Mes	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	61	-41.5
2.68	Mes	-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -4	69	-41.7
2.69	Mes	-CH ₂ C ₆ H ₄ Bu- <i>mpem</i> -4	65	-41.7
2.70	Mes	-CH ₂ CH ₂ Ph	47	-43.8
2.71	Mes		33	-44.2
2.72	Mes	-CH ₂ Py-2	72	-41.3
2.73	Mes	-CH ₂ Py-3	56	-41.7
2.74	Mes	-CH ₂ Py-4	72	-41.5
2.75	Mes	-CH ₂ CH ₂ Py-2	41	-41.8
2.76	Mes	CH ₃ CHPh	60	-42.6
2.77	Mes		58	-40.3, -41.9
2.78	Mes	CH ₃ CH(C ₆ H ₄ OMe-4)	21	-45.4
2.79	Mes	(<i>R</i>)-C ₂ H ₅ CHPh	34	-42.4, -43.5
2.80	Py-2	<i>изо</i> -Pr	32	-30.3

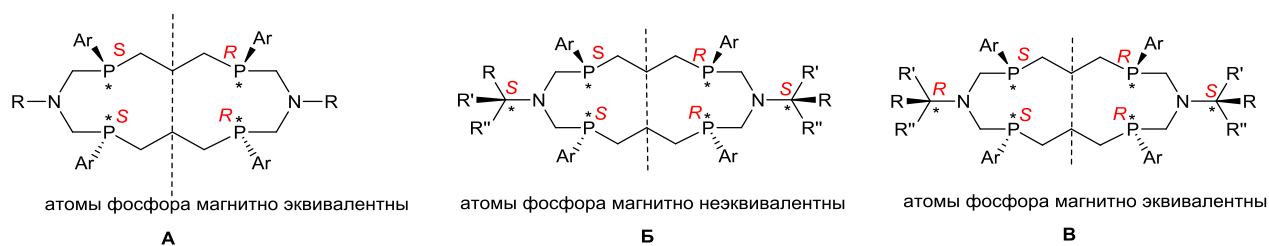


Рисунок 2.15 Схематическое изображение 16-членных тетрафосфинов с эквивалентными и неэквивалентными атомами фосфора.

Обращает на себя внимание зависимость положения сигнала от заместителя при атоме фосфора и слабое влияние на это положение природы экзоциклического заместителя при атоме азота. Так, сигналы *P*-метилзамещенных макроциклов регистрируются при $-40.3 - -43.8$ м.д., сигналы *P*-фенилзамещенных макроциклов регистрируются в достаточно узком интервале при $-36 - 37$ м.д., а *P*-пиридилзамещенных – при -30.3 м.д. Исключение из этой закономерности составляет *P*-фенилзамещенный макроцикл **2.66** на основе *трет*-бутиламина. Необычно слабопольный сигнал соединения **2.66** при -30.9 м.д. в совокупности со спектральными данными реакционной смеси, где этот сигнал был значительно более слабым по сравнению с типичным для других *P*-фенилзамещенных макроциклов сигналом при -36.5 м.д., позволили отнести его другому, чем все остальные 16-членные макроциклы, изомеру. К сожалению, в отличие от 14-членных макроциклов, отличить конфигурацию атомов фосфора в *RSSR*- и *RRRR/SSSS* изомере 16-членных макроциклов анализом КССВ ${}^2J_{PH}$ *P*-CH₂CH₂CH₂*P*-фрагмента оказалось невозможным из-за большей конформационной подвижности пропиленового фрагмента по сравнению с этиленовым фрагментом, и быстрым превращением соединения **2.66** в растворе в смесь продуктов (см. главу 2.3), поэтому однозначно определить по данным ЯМР конфигурацию диастереомера **2.66** не удалось.

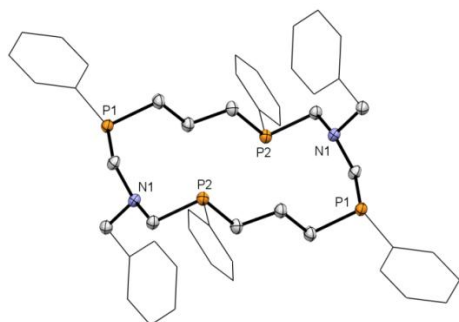
Спектры ЯМР 1H макроциклов **2.60 – 2.80** в области сигналов протонов макроциклического фрагмента очень схожи как между собой, так и со спектрами полученных ранее первых представителей 16-членных циклов, для которых методом РСА определена *RSSR*-конфигурация, что свидетельствует о близком строении этих соединений. Так, протоны *P*-CH₂-*N*-фрагмента регистрируются в виде двух групп

сигналов в области 2.47 – 3.03 м.д. и 3.40 – 4.75 м.д., а пропиленовые P-CH₂ протоны – в виде двух мультиплетов в области 1.61 – 2.54 м.д. В случае соединений на основе оптически чистых аминов в спектрах ЯМР ¹H метиленовые протоны аминотильных фрагментов оказались неэквиваленты и регистрировались в виде четырех групп сигналов. Обращает на себя внимание расположение сигнала одного из протонов фрагмента -PCH₂N-, смещенного в сильные поля по сравнению со среднециклическими аминотильфосфинами (обычно 3.2 – 4.5 м.д.). Вероятно, необычное расположение сигнала в сильных полях, которое наблюдалось также для всех RRRR/SSSS-изомеров 14-членных циклов, обусловлено нехарактерной для циклических аминотильфосфинов «*твист*»-конформацией фрагмента -P-CH₂-N-CH₂-P-, в которой «снимается» экранирование одного из протонов НЭП атома азота. Это свидетельствует об очень близкой конформации -P-CH₂-N-CH₂-P-фрагментов в RSSR-изомерах 16-членных корандов и RRRR/SSSS-изомерах 14-членных корандов, что может служить аналитическим признаком образования таких макроциклов.

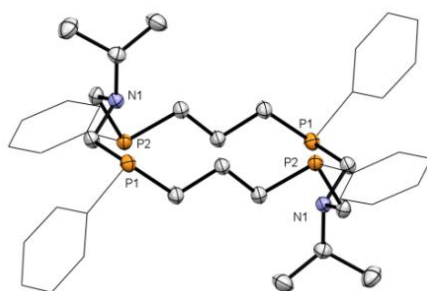
Данные PCA были получены для 15-и представителей 16-членных циклов. Молекулярные структуры представлены на рисунках 2.16 и 2.17.

Действительно, все полученные макроциклы представляют собой изомеры с RSSR-конфигурацией атомов фосфора. Одна половина макроцикла находится в конформации «искаженной короны» с почти аксиальной ориентацией НЭП атомов фосфора, а вторая представляет собой ее инвертированный аналог (рис. 2.18). Атомы фосфора макроцикла лежат в одной плоскости и образуют параллелограмм, длины сторон которого определяются расстояниями между атомами фосфора, связанными пропиленовым фрагментом (5.496 – 5.676 Å), и между атомами фосфора, связанными метиламинотильным фрагментом (4.329 – 4.709 Å) (таблица 2.5). Во всех макроциклах НЭП атомов фосфора имеют «*син-анти-син*» взаимное расположение. Обращает на себя внимание уменьшение расстояния между атомами фосфора во фрагменте P-CH₂-N-CH₂-P с увеличением стерического объема заместителей при атомах фосфора при переходе от фенильного и пиридинильного заместителя (4.51 – 4.71 Å) к мезитильному (4.329 – 4.490 Å), что связано с большим «*твистованием*» этого фрагмента. Пропиленовый фрагмент между атомами фосфора имеет типичную для алканов зигзагообразную конформацию. Центральные атомы углерода (C4) обоих пропиленовых фрагментов

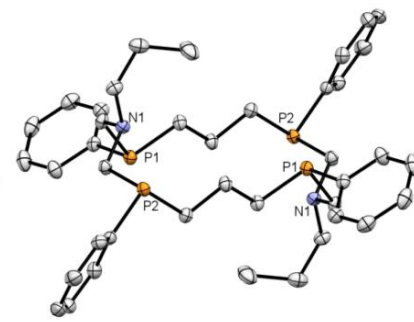
находятся практически в одной плоскости со всеми четырьмя атомами фосфора, отклонение от нее составляет 0.078 - 0.295 Å (таблица 2.5).



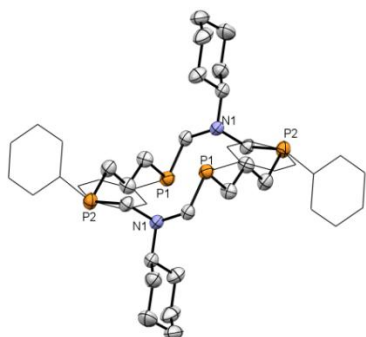
2.60



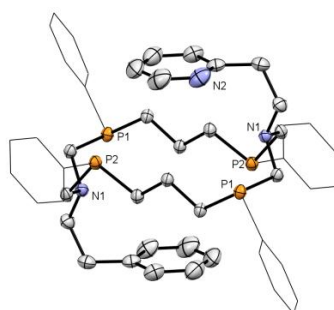
2.61



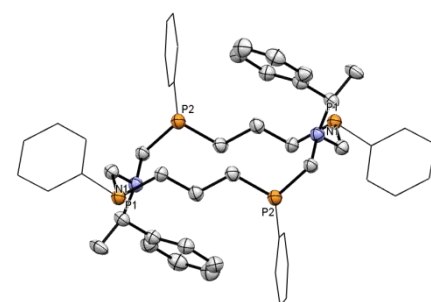
2.62



2.63



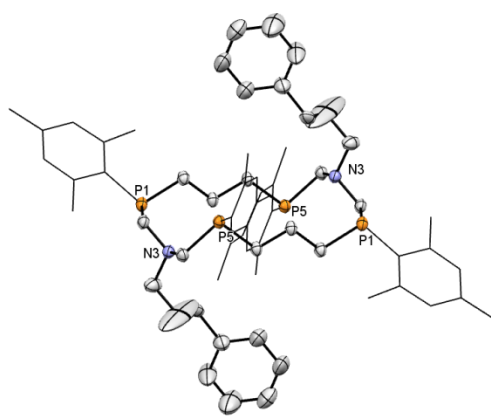
2.64



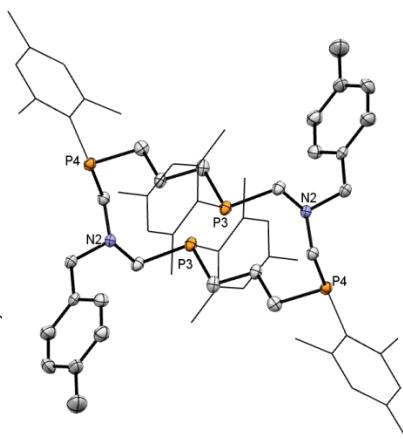
2.65

Рисунок 2.16. Молекулярные структуры 1,9-диаза-3,11,13,15-тетрафосфациклогексадеканов с фенильными заместителями при атомах фосфора с (атомы водорода не показаны для ясности)

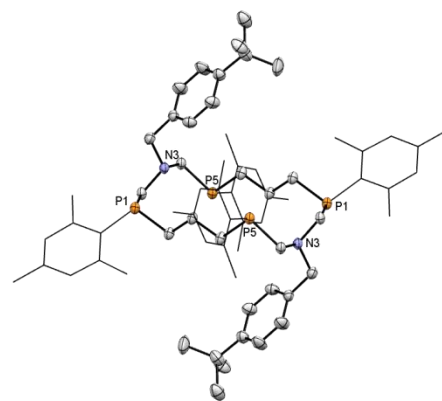
Атомы азота направлены внутрь полости макроцикла. Фрагменты $-PCH_2NCH_2P$ имеют «твист» конформацию с неэквивалентными протонами метиленовых фрагментов (рис. 2.18б), что, по всей видимости, сохраняется и в растворе, и объясняет необычный химический сдвиг одного из метиленовых протонов в спектрах ЯМР 1H . Можно отметить, что этот фрагмент практически такой же, как и в *RRRR/SSSS* изомерах 14-членных циклов (рис.2.13).



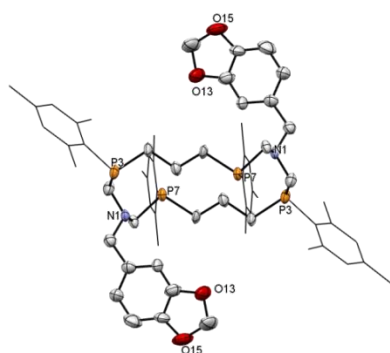
2.67



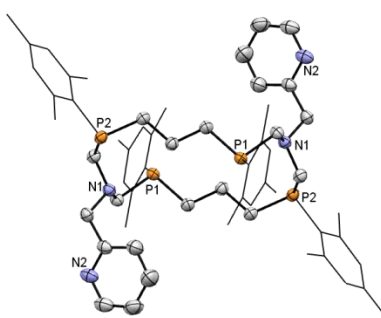
2.68



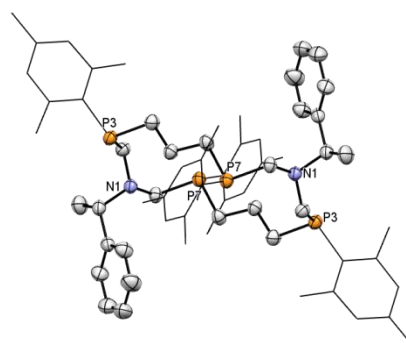
2.69



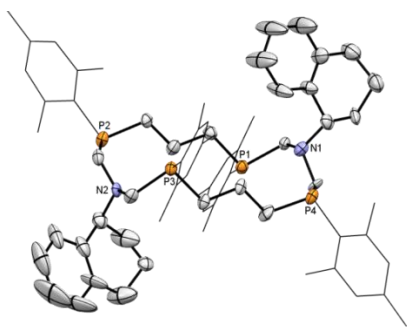
2.71



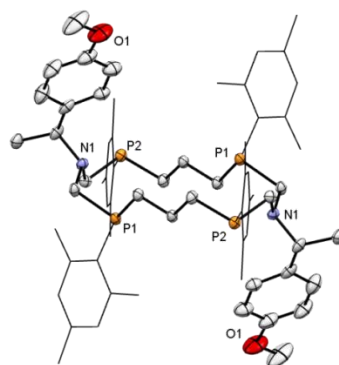
2.72



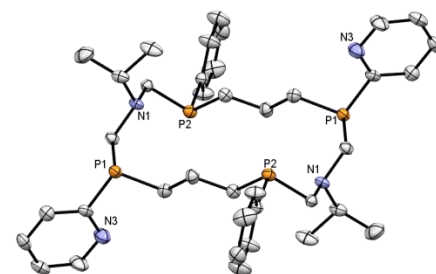
2.76



2.77



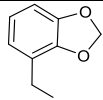
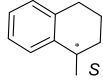
2.78



2.80

Рисунок 2.17. Молекулярные структуры 1,9-диаза-3,11,13,15-тетрафосфациклогексадеканов с мезитильными и пиридилными заместителями при атомах фосфора (атомы водорода не показаны для ясности)

Таблица 2.5. Некоторые расстояния между атомами и плоскостью P₄ в молекулярных структурах **2.60** – **2.65**, **2.67-2.69**, **2.71**, **2.72**, **2.76**, **2.77**

соединение	R	R'	Расстояние P...P во фрагменте P-(CH ₂)-P, Å	Расстояние P...P во фрагменте P-CH ₂ -N-CH ₂ - P, Å	Отклонение атомов пропиленового фрагмента от плоскости P ₄ , Å		
					C4	C5	C3
2.60	Ph	Bn	5.565	4.657	0.242	1.083	1.051
2.61	Ph	<i>изо</i> -Pr	5.676	4.635	0.078	0.920	0.918
2.62	Ph	Pr	5.620	4.637	0.155	1.004	0.938
2.63	Ph	Cy	5.619	4.709	0.144	0.995	0.939
2.64	Ph	CH ₂ -CH ₂ -Py-2	5.659	4.465	0.089	0.940	0.924
2.65	Ph	(<i>S</i>)-CH ₃ CHPh	5.548	4.512	0.222	1.046	1.043
2.67	Mes	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	5.578	4.473	0.199	1.038	1.017
2.68	Mes	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -4	5.594	4.460	0.156	1.010	1.006
2.69	Mes	CH ₂ C ₆ H ₄ Bu- <i>mpem</i> -4	5.550	4.488	0.229	1.037	1.030
2.71	Mes		5.585	4.451	0.173	1.061	1.019
2.72	Mes	-CH ₂ Py-2	5.622	4.490	0.139	1.000	1.004
2.76	Mes	CH ₃ CHPh	5.496	4.443	0.295	1.123	1.110
2.77	Mes		5.560	4.352	0.155	0.980	1.006
2.78	Mes	MeCH(C ₆ H ₄ OMe-4)	5.547	4.329	0.235	1.079	1.070
2.80	Py- 2	<i>изо</i> -Pr	5.623	4.616	0.135	0.917	0.887

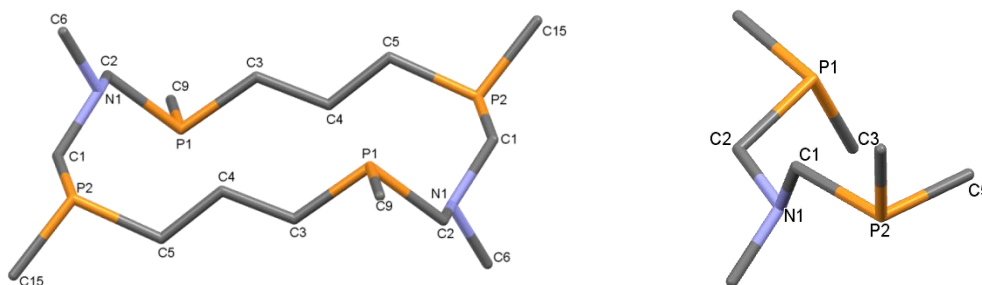


Рисунок 2.18. а) Изображение типичной конформации *RSSR*-изомера 16-членного макроцикла соединений **2.60** – **2.80**; б) детальное изображение P-CH₂-N-CH₂-P фрагмента

В обоих случаях атомы фосфора во фрагментах -PCH₂NCH₂P имеют одинаковую конфигурацию, а принципиальное отличие 16-членных макроциклов от 14-членных заключается лишь в *транс*-расположении этих фрагментов относительно плоскости макроцикла, обусловленном дополнительным метиленовым фрагментом в алкиленовом мостике. В этом случае атомы фосфора противоположного -PCH₂NCH₂P-фрагмента в 16-членных циклах должны иметь обратную конфигурацию.

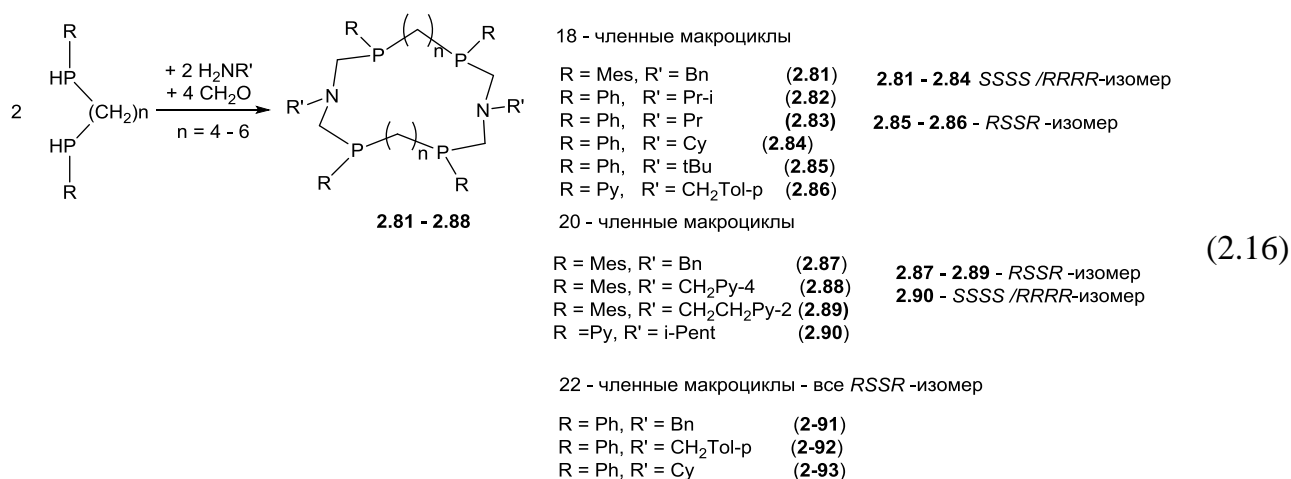
Заместители при атомах фосфора имеют экваториальную ориентацию относительно плоскости макроцикла, тогда как заместители при атомах азота располагаются в аксиальной позиции. Следует отметить, что во всех случаях, ароматические фрагменты в заместителях при эндоциклических атомах азота «накрывают» полость макроцикла с обеих сторон.

2.2.5 Реакции 1,*n*-бис(фенилфосфино)алканов (*n* = 4 - 6), с формальдегидом и первичными аминами: 18-[P₄N₂]-аны, 20-[P₄N₂]-аны, 22-[P₄N₂]-аны

В разделах 2.2.3 и 2.2.4 было продемонстрировано, что реакция конденсации 1,*n*-бис((*R*)-фосфино)этана и -пропана с формальдегидом и первичными аминами протекает регио- и стереоселективно. При этом большое значение имеет природа исходного амина.

С целью выявления влияния длины углеводородной цепи между атомами фосфора на возможность самосборки в реакции конденсации были изучены взаимодействия 1, n-бис(фенилфосфино)алканов ($n = 4 - 6$) с формальдегидом и первичными аминами.

Так, взаимодействие 1,4-бис(арилфосфино)бутана, 1,5-бис(арилфосфино)пентана или 1,6-бис(арилфосфино)гексана с формальдегидом и алкил- или бензилзамещенными первичными аминами в ДМФА привели к образованию представителей ряда 18-членных 1,10-диаза-3,8,12,17-тетрафосфациклооктадеканов (18-[P₄N₂]-аны) **2.81** – **2.86**, 20-членных 1,11-диаза-3,9,13,19-тетрафосфациклоэйкозанов (20-[P₄N₂]-аны) – **2.87** – **2.90** и 22-членных 1,12-диаза-3,10,14,20-тетрафосфациклодокозанов **2.91** – **2.93** (22-[P₄N₂]-аны) (Схема 2.16). [245, 264]



ЯМР мониторинг реакционных смесей показал, что реакции протекают с образованием большого количества интермедиатов, а реакционная смесь обогащается основным продуктом только на финальной стадии, как это наблюдалось и в случае 16-членных макроциклов. В спектрах ЯМР ³¹P реакционных смесей наблюдалось наличие несколько интенсивных сигналов в области макроциклических аминотилфосфинов при -30 ÷ -40 м.д., и, в отличие от реакций с бис-фосфинами с меньшим количеством метиленовых фрагментов, лишь малоинтенсивные сигналы в области -24 ÷ -28 м.д., которые могут быть отнесены к продуктам «1+1» циклоконденсации и ациклическим аминотилфосфинам. Такая картина свидетельствует о большей склонности к образованию 18-, 20 или 22-членных макроциклических продуктов, чем 9-и, 10-и или 11-членных циклов. Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев один из сигналов

в области макроциклов значительно преобладал и относился к соединению, которое выделялось из реакционной смеси в кристаллическом виде. Большинство кристаллических продуктов (кроме соединений с мезитильными заместителями при атомах фосфора **2.81** и **2.87 – 2.89**, которые самопроизвольно кристаллизовались из реакционных смесей) было выделено путем удаления растворителя и кристаллизации образовавшейся смолы при понижении температуры. Выходы продуктов составили 31 – 51 % (за исключением соединения **2.90**). Соединения **2.81 – 2.93** в кристаллическом состоянии устойчивы к окислению на воздухе и хорошо растворимы в органических растворителях, таких как хлороформ, CH_2Cl_2 , C_6H_6 . Данные ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и результаты элементного анализа подтверждают структуру и состав соединений **2.81 – 2.93**. В спектрах ЯМР ^{31}P выделенных соединений регистрируется по одному узкому сигналу в области -42 - -32 м.д. (таблица 2.6), свидетельствующих о выделении только одного диастереомера из пяти возможных. Как и в случае 16-членных макроциклов, наблюдается такая же зависимость положения сигнала от заместителя при атоме фосфора, в частности, сигналы Р-мезитилзамещенных макроциклов регистрируются при -41 - -42 м.д., сигналы Р-фенилзамещенных макроциклов регистрируются в достаточно узком интервале при -36 – 38 м.д., а Р-пиридилзамещенных – при -32 м.д.

Спектры ЯМР ^1H соединений **2.81 – 2.93** в области сигналов метиленовых протонов 18-, 20- и 22-членного макроциклов схожи со спектрами 14- и 16-членных корандов (части 2.2.3. и 2.2.4) и демонстрируют все признаки макроциклической структуры, как и представленные ранее макроциклы. Так, Р- CH_2 -протоны алкиленового фрагмента регистрируются в виде двух мультиплетов в области 1.5 - 1.9 и 1.9 – 2.3 м.д. К сожалению, перекрывание мультиплетных сигналов протонов Р- $(\text{CH}_2)_n$ -Р фрагментов не позволяет вычислить КССВ J_{PH} и J_{HH} , позволяющие определить конформацию этого фрагмента, как это удалось сделать в случае 14- и 16-членных циклов. Метиленовые протоны -Р CH_2 Н-фрагментов в макроциклах **2.81 – 2.93** (кроме **2.85**, **2.86** и **2.90**) регистрируются в виде двух групп сигналов при 2.55 – 2.80 м.д. с $^2J_{\text{HH}} = 12 - 14$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 10 - 17$ Гц, и при 3.47 – 3.90 м.д. с КССВ $^2J_{\text{PH}} = 0 - 7$ Гц. Схожесть спектральных данных, описывающих Р- CH_2 -Н-фрагменты, свидетельствует о близкой конформации этого фрагмента в большинстве макроциклов, независимо от их размера. Обращают на

себя внимание спектральные данные соединений **2.85**, **2.86** и **2.90**, для которых наблюдается несколько смещенное в слабые поля до 3.25 – 3.33 м.д. положение сильнополюного протона аминотильного фрагмента и/или отличные от других представителей ряда КССВ константы ${}^2J_{\text{PH}}$, свидетельствующие об отличной от других конформации P-CH₂-N-фрагмента (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Некоторые данные ЯМР-спектров макроциклов **2.81** – **2.93**

Соединение	R	R'	Выход	δ_{P} , м.д.	P-CH _A -N, δ_{H} , м.д., (${}^2J_{\text{NH}}$; ${}^2J_{\text{PH}}$, Гц)	P-CH _B -N, δ_{H} , м.д., (${}^2J_{\text{NH}}$, ${}^2J_{\text{PH}}$, Гц)
18-[P₄N₂]-аны						
2.81	Mes	Bn	47	-41.6	2.63 (12.7; 9.3)	3.96 (12.7; 0)
2.82	Ph	<i>изо</i> -Pr	38	-36.2	2.55 (13.2; 16.0)	3.47 (13.2; 0)
2.83	Ph	Pr	33	-37.7	2.69 (12.6; 10.0)	3.65 (12.6; 0)
2.84	Ph	Cy	39	-35.8	2.70 (12.4; 17.2)	3.53 (12.4; 6.8)
2.85	Ph	трет-Bu	35	-36.2	3.30 (14.2; 0)	3.74 (14.2; 4.0)
2.86	Py	CH ₂ Tol-p	31	-31.7	3.33 (13.0; 7.1)	4.00 (13.0; 2.0)
20-[P₄N₂]-аны						
2.87	Mes	Bn	51	-42.0	2.71 (12.7; 7.2)	3.90 (12.7; 0)
2.88	Mes	CH ₂ Py-4	37	-42.1	2.75 (13.2; 6.9)	3.87 (13.2; 0)
2.89	Mes	CH ₂ CH ₂ Py-2	43	-42.0	2.65 (12.7; 6.9)	3.65 (12.7; 6.2)
2.90	Py	<i>изо</i> -Pent	10	-28.8	3.25 (12.8; 12.8)	3.81 (12.8; 3.6)
22-[P₄N₂]-аны						
2.91	Ph	Bn	32	-36.7	2.64 (12.2; 11.2)	3.76 (12.2; 0)
2.92	Ph	CH ₂ Tol-p	33	-36.5	2.69 (12.2; 11.8)	3.83 (12.2; 2.0)
2.93	Ph	Cy	35	-35.8	2.80 (12.6; 15.0)	3.57 (12.6; 4.7)

Методом рентгеноструктурного анализа подтверждена макроциклическая структура соединений представителей всех трех новых классов соединений.

18-Членные макроциклы **2.81**, **2.82** и **2.84** кристаллизуются в виде *SSSS/RRRR*-изомеров (рис. 2.19)

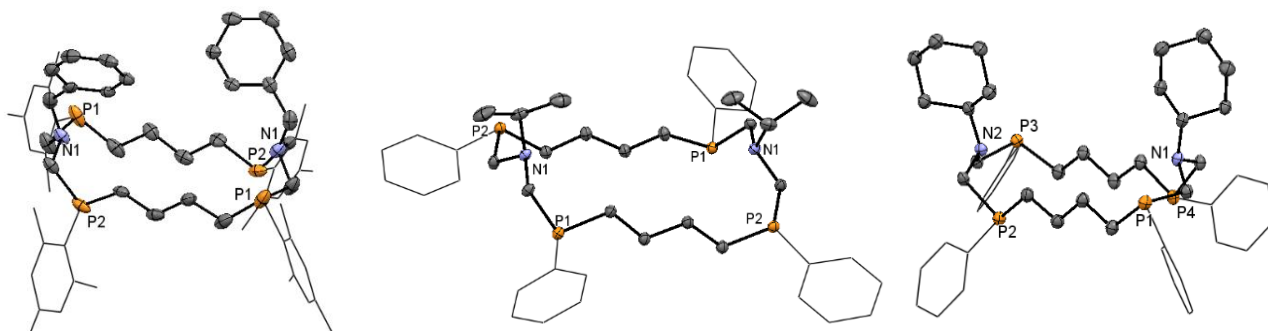


Рисунок 2.19. Молекулярные структуры соединений **2.81**, **2.82** и **2.84** (слева направо)

Макроциклы имеют конформацию, в целом напоминающую *SSSS/RRRR*-изомеры 14-членных циклов **2.56** и **2.59**. Конформация P-CH₂-N-CH₂-P фрагментов и положение экзоциклических заместителей при атомах азота практически полностью совпадает с наблюдаемыми для *RRRR/SSSS* изомеров 14-членных циклов. Эндоциклические атомы за исключением C2 и N1 формируют две параллельные плоскости: P1C4C6P1C4C6 и C1P2C5C3C1P2C5C3 (рис. 2.20). Обе эндоциклические аминогруппы имеют *цис*-расположение относительно плоскостей макроцикла (рис. 2.20), а заместители при атомах азота имеют аксиальную ориентацию. Заместители при атомах фосфора занимают экваториальное положение, а НЭП атомов фосфора имеют «*анти-анти-анти*» ориентацию.

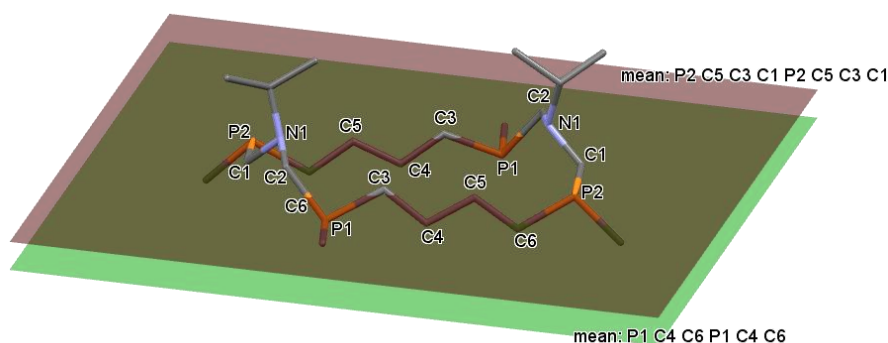


Рисунок 2.20. Конформация *RRRR/SSSS*-изомера 18-членного цикла и плоскости макроцикла

Бутиленовые фрагменты между атомами фосфора имеют зигзагообразную конформацию. Очевидно, что за счет удлинения этого фрагмента увеличивается расстояние между соответствующими атомами фосфора до 6.928 - 6.994 Å по сравнению с 14-членными циклами.

Оказалось, что соединение **2.85**, для которого ЯМР-спектральные характеристики отличались от остальных 18-членных циклов, кристаллизуется в виде *RSSR*-изомера (рис. 2.21) и имеет другую конформацию по сравнению с соединениями **2.81** и **2.82**. Более того, конформация макроцикла **2.85** сильно отличается от конформации *RSSR*-изомера 16-членных циклов и, наоборот, очень похожа на реализуемую в *RSSR*-изомере 14-членных циклов. Так, в данной молекуле твистованную конформацию имеют как $P-CH_2-N-CH_2-P-$, так и $-P-CH_2-CH_2-$ фрагменты, все гетероатомы находятся практически в одной плоскости, а все экзоциклические заместители имеют экваториальную ориентацию. При этом НЭП атомов азота имеют «анти»-ориентацию, а НЭП атомов фосфора «син-анти-син» ориентацию.

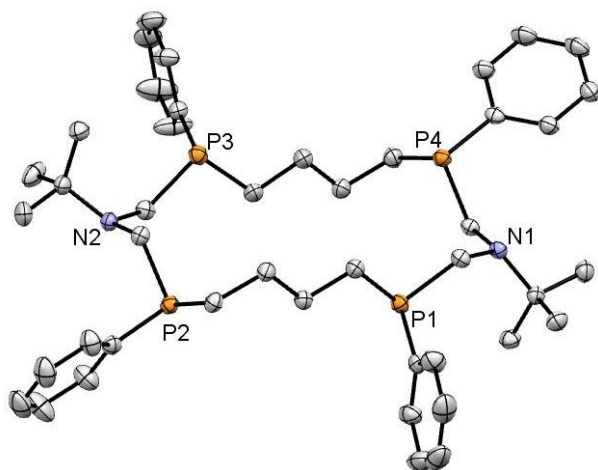


Рисунок 2.21. Молекулярная структура *RSSR*-изомера **2.85**.

20-Членный макроцикл **2.87** и 22-членный коранд **2.91** кристаллизовались в виде *RSSR*-изомеров (рисунок 2.22), однако имели разную конформацию. В случае 20-членного цикла конформация в целом напоминала конформацию *RSSR*-изомеров 16-

членных циклов, тогда как для 22-членного макроцикла реализовалась конформация, характерная для *RSSR*-изомеров 14- и 18-членных циклов.

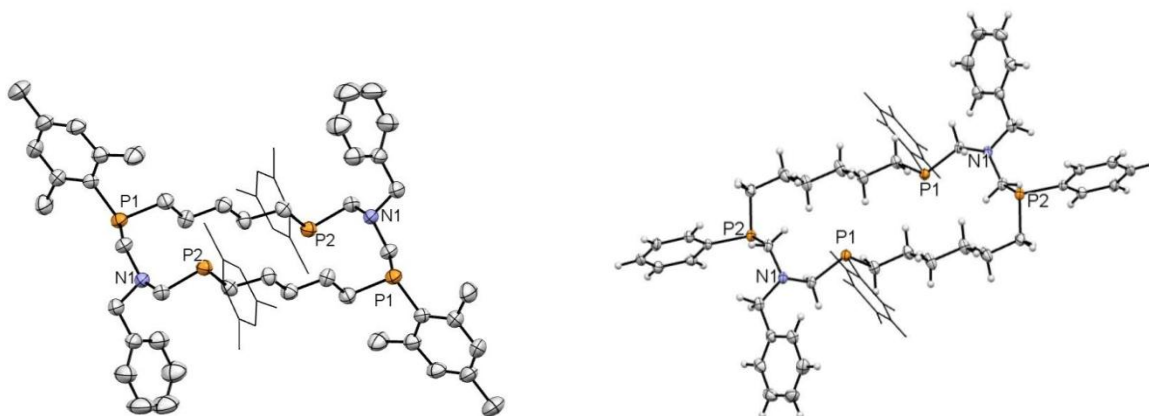


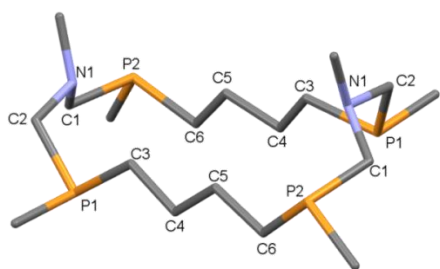
Рисунок 2.22. Молекулярная структура *RSSR*-изомеров **2.87** (слева) и **2.91** (справа)

2.2.6. Особенности молекулярной структуры изомеров P_4N_2 корандов разного размера.

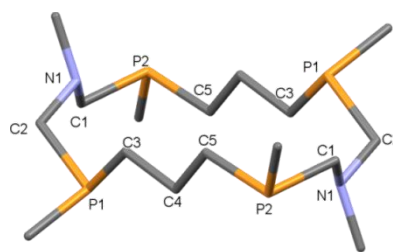
Некоторые основные характеристики кристаллической структуры соединений **2.56**, **2.58**, **2.59 – 2.65**, **2.67 – 2.69**, **2.71**, **2.72**, **2.76 – 2.78**, **2.80 – 2.82**, **2.84**, **2.85**, **2.87**, **2.91** приведены в таблице 2.7.

Анализируя и обобщая спектральные данные и РСА различных изомеров 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных $[P_4N_2]$ -анов, можно заключить, что эти соединения кристаллизуются преимущественно в виде симметричных *RSSR*- или *RRRR/SSSS*-изомеров в двух основных формах - «свернутой» и «развернутой» (выделена в таблице голубым), причем, как видно из таблицы, первая реализуется в большинстве случаев (рис.2.23).

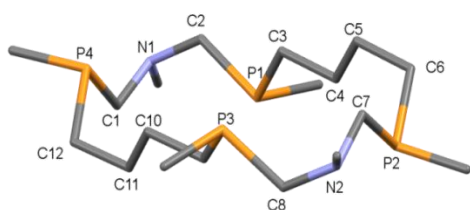
Полость макроцикла во всех случаях «свернутой» геометрии можно описать как параллелограмм, размеры сторон которого равны расстояниям между атомами фосфора. С увеличением длины алкиленового фрагмента очевидно увеличивается и расстояние между атомами фосфора $P-(CH_2)_n-P$, тогда как расстояние между атомами фосфора $P-CH_2-N-CH_2-P$ фрагмента уменьшается.



А) «Свернутая» геометрия с *цис*-расположением аминогрупп



Б) «Свернутая» геометрия с *транс*-расположением аминогрупп



В) «Развернутая» геометрия с экваториальным расположением экзоциклических заместителей

Рисунок 2.23. Возможные конформации P_4N_2 макроциклов

В целом, для **свернутой геометрии** характерны следующие признаки: 1) фрагмент $P-CH_2-N-CH_2-P$ имеет «*твист*» конформацию с атомом азота, направленным внутрь полости макроцикла, а заместитель при атоме азота имеет аксиальную ориентацию, атомы фосфора в этом фрагменте имеют одинаковую конфигурацию, соответствующие диэдральные углы и расстояния между атомами фосфора не зависят от размера цикла; 2) нетвистованная зигзагообразная алкиленовая цепочка, связывающая атомы фосфора и определяющая их конфигурацию: в случае четного количества метиленовых фрагментов атомы фосфора будут иметь одинаковую конфигурацию (рис.2.23а), в случае нечетного количества – разную (рис.2.23б); 3) следует из первых двух: в случае четного количества метиленовых фрагментов в алкиленовой цепочке $-CH_2-N-CH_2-$ фрагменты имеют «*цис*»-расположение относительно плоскости макроцикла, при этом все атомы фосфора макроцикла будут иметь одинаковую конфигурацию (*RRRR/SSSS* - изомер), а НЭП атомов фосфора «*анти-анти-анти*» ориентацию (рис.2.23а), в случае нечетного количества метиленовых фрагментов в алкиленовой цепочке $-CH_2-N-CH_2-$ фрагменты имеют «*транс*»-расположение

относительно плоскости макроцикла, при этом атомы фосфора макроцикла будут попарно иметь разную конфигурацию (*RSSR* - изомер), а НЭП атомов фосфора «*син-анти-син*» ориентацию (рис.2.23б).

«Развернутая» геометрия реализуется значительно реже (3 представителя из 25 выделенных). Макроцикл во всех случаях «развернутой» геометрии можно вписать в параллелограмм, вершины которого находятся у атомов углерода C12, C6 алкиленового фрагмента и атомов азота N1 и N2 (рис.2.23в). При этом сохраняется тенденция незначительного изменения малого расстояния N1...C12 - 4.158, 4.120 и 4.172 Å для 14-, 18- и 22-членного цикла, и увеличения большого N1...C6 расстояния за счет увеличения длины алкиленового фрагмента – 5.445, 7.939, 10.560 Å соответственно. Интересно отметить, что формально диэдральные углы во фрагменте C3P1C2N1C1P2 для «свернутой геометрии» близки углам во фрагменте C10C11C12P4C1N1 для «развернутой геометрии» и в целом конформации этих фрагментов одинаковы. Однако, в отличие от свернутой формы, следующий фрагмент N1C2P1 также твистован. Для **развернутой** геометрии характерны следующие признаки: 1) фрагмент P-CH₂-N-CH₂-P имеет «твист» конформацию с атомом азота, направленным наружу от полости макроцикла, а заместитель при атоме азота имеет экваториальную ориентацию, атомы фосфора в этом фрагменте также имеют одинаковую конфигурацию, соответствующие диэдральные углы и расстояния между атомами фосфора не зависят от размера цикла; 2) «твистованная» в одной CH₂ группе зигзагообразная алкиленовая цепочка, связывающая атомы фосфора, что приводит к обратной зависимости взаимной конфигурации соседних атомов фосфора, связывающих алкиленовый фрагмент - в случае четного количества метиленовых фрагментов в алкиленовой цепочке атомы фосфора будут иметь разную конфигурацию 3) следует из первых двух: в случае четного количества метиленовых фрагментов в алкиленовой цепочке атомы фосфора макроцикла будут попарно иметь разную конфигурацию (*RSSR* – изомер), а НЭП атомов фосфора «*син-анти-син*» ориентацию. Очевидно, что «твист»-конформация алкиленового фрагмента, при которой атомы фосфора оказываются в скошенной конформации, является менее энергетически выгодной по сравнению с зигзагообразной конформацией, где атомы фосфора находятся в заторможенной конформации, что объясняет значительно большее количество представителей, имеющих «свернутую» геометрию.

Таблица 2.7. Некоторые данные о структуре макроциклов **2.56, 2.58, 2.59 – 2.65, 2.67 – 2.69, 2.71, 2.72, 2.76 – 2.78, 2.80 – 2.82, 2.84, 2.85, 2.87, 2.91**

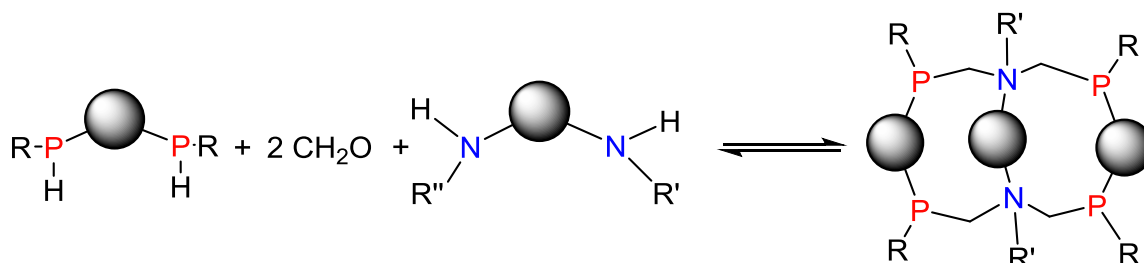
	Размер цикла	Конфигурация	Группа симметрии	Расстояние P...P во фрагменте P-(CH ₂)-P, Å	Расстояние P...P во фрагменте P-CH ₂ -N-CH ₂ -P, Å	Торсионные углы во фрагменте CH ₂ -P-CH ₂ -N-CH ₂ -P-CH ₂ , °				Складчатость, Å*
						C5-P2-C1-N1	P2-C1-N1-C2	C1-N1-C2-P1	N1-C2-P-C3	
2.56	14	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>C2/c</i>	4.477	4.738	78.05(9)	-165.06(7)	72.74(9)	73.72(8)	2.4050 (10)
2.58	14	<i>RSSR</i>	<i>P-1</i>	3.466	4.165	165.6(3)	-70.9(3)	-54.3(4)	158.2(3)	2.109 (3)
2.59	14	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>C2/c</i>	4.474	4.808	78.2(1)	-169.0(1)	76.7(1)	71.4(1)	-
2.59*	14	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>C2</i>	4.478	4.794	83.5(6)	-168.7(4)	76.1(6)	72.2(5)	2.272 (6)
2.60	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/n</i>	5.565	4.657	82.6 (1)	-159.37 (9)	80.5(1)	86.2 (1)	2.0888(11)

2.61	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/n</i>	5.676	4.635	71.2 (2)	-158.3 (1)	81.0 (1)	81.5 (1)	-
2.62	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/n</i>	5.620	4.637	76.4(1)	-157.7(1)	81.2 (1)	78.3(1)	2.1391 (12)
2.63	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/a</i>	5.619	4.709	72.9(1)	-159.7(1)	85.9(1)	74.8(1)	-
2.64	16	<i>RSSR</i>	<i>C2/c</i>	5.659	4.465	78.53(8)	-151.90(7)	72.88(9)	84.42(8)	-
2.65	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.548	4.512	79.2(5)	-152.2(5)	78.2(6)	88.0(5)	-
2.67	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.578	4.473	76.3(2)	-153.8(2)	81.7(2)	86.1(2)	-
2.68	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/n</i>	5.594	4.460	87.2(1)	-154.7(1)	69.9(2)	107.1(1)	1.9981 (6)
2.69	16	<i>RSSR</i>	<i>C2/c</i>	5.550	4.488	80.4(2)	-155.5(2)	80.3(3)	81.4(2)	-
2.71	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.585	4.451	87.7(6)	-152.1(5)	69.6(7)	99.2(5)	2.043 (6)
2.72	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.622	4.490	85.2(1)	-155.79(9)	71.9(1)	103.6(1)	2.0202 (12)
2.76	16	<i>RSSR</i>	<i>P21/a</i>	5.496	4.443	95.8(2)	-152.4(2)	71.7(2)	93.9(2)	1.993 (2)
2.77	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.560	4.352	84.6(4)	-147.6(4)	73.3(5)	94.3(4)	2.055 (5)
2.78	16	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.547	4.329	89.9(3)	-145.8(2)	70.9(3)	95.4(3)	-
2.80	16	<i>RSSR</i>	<i>Pbca</i>	5.623	4.616	71.63	-156.88	83.30	69.04	2.1129

2.81	18	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>C2/c</i>	6.928	4.525	84.8(2)	-158.4(2)	77.6(3)	82.6(2)	-
2.82	18	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>C2/c</i>	6.954	4.694	73.5(1)	-160.87(9)	78.1(1)	75.0(1)	2.7840 (12)
2.84	18	<i>RRRR/</i> <i>SSSS</i>	<i>P1</i>	6.992 6.994	4.527 4.524	75.0(3)	-151.8(2)	82.2(3)	88.0(3)	-
2.85	18	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	5.834, 6.126	4.250, 4.126	170.9(1)	-73.5(2)	-57.8(2)	138.4(2)	2.3348 (17)
2.87	20	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	8.143	4.492	79.0(3)	-152.9(3)	78.5(3)	71.0(3)	2.321 (3)
2.91	22	<i>RSSR</i>	<i>P1</i>	8.214	4.233	177.9(2)	-67.2(2)	-62.3(2)	160.3(2)	2.4881 (2)

* Параметр складчатости Кремера-Попла, рассчитанный автоматически в программе PLUTON на основе значений длин связей и углов макроцикла. [257]

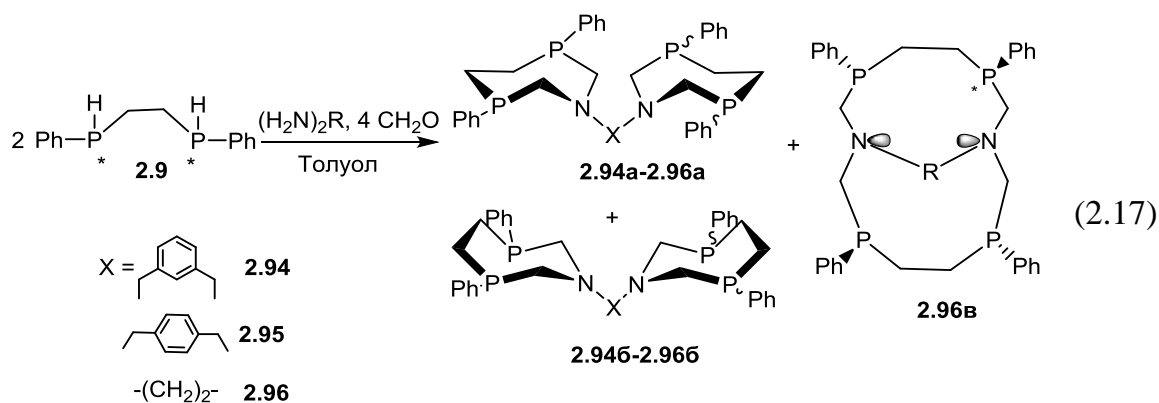
2.2.7. Реакции 1,2-бис(фенилфосфино)этана с формальдегидом и диаминами, содержащими первичные аминогруппы: криптанты и бис-(1,3,6-азадифосфациклогептил)этаны



Как было представлено в литературном обзоре, использование двух бифункциональных реагентов - 1,3-бис(мезитилфосфино)пропана и *m*-ксилилендиамина – в реакции конденсации привело к образованию первого представителя уникального P,N-содержащего криптанда **1.236**. Важно отметить, что атомы фосфора в криптанде **1.236** имеют *RRRR/SSSS*-конфигурацию, что значительно отличает их от 16-членных корандов **2.60** - **2.80**. При этом было обнаружено, что в реализации ковалентной самосборки в данном случае определяющую роль играет комплементарность связывающихся единиц. В частности, введение в реакцию *n*-ксилилендиамина не привело к образованию криптанда, а давало смесь неидентифицированных продуктов.

Анализ структуры полученных *RRRR/SSSS*-изомеров 14-членных макроциклов **2.56** и **2.59** показал, что атомы азота имеют тригонально-пирамидальную геометрию (сумма валентных углов составляет 335.55-335.75°) с экваториально расположенными НЭП, направленными внутрь цикла, а заместители при атомах азота направлены в одну сторону относительно 14-членного цикла. Такое строение макроцикла предполагает возможность конструирования на их платформе бициклических соединений при конденсации 1,2-бис((гидроксиметил)фенилфосфанил)этана с подходящими диаминами.

Согласно данным ЯМР ^{31}P спектроскопии, взаимодействие 1,2-бис(фенилфосфино)этана с формальдегидом и различными диаминами (*m*- и *n*-ксилилендиамином, и 1,2-этилендиамином во всех случаях протекало неселективно с образованием смесей изомеров соответствующих бис-продуктов **2.94** – **2.96** (схема 2.17).



В спектре ЯМР ^{31}P реакционных смесей на основе *мета*- и *пара*-ксилилендиамин и выделенных из нее кристаллов **2.94** и **2.95** регистрируется две группы сигналов при -36.0 - -38.0 м.д., относящихся, предположительно, к изомерам соответствующих бис-(1,3,6-азадифосфациклогептано)ксилиленов. Данное предположение основано на анализе спектров ЯМР ^1H и ^{31}P , демонстрирующих схожую картину *мезо*-(*RS*) и *рац*-форм (*RR/SS*) представленных в части 2.2.1 модельных 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси соединений **2.96** наряду с сигналами примерно равной интенсивности в области -30 - -35 м.д., относящихся предположительно изомерам бис-продуктов, регистрировались сигналы в более сильных полях при -45 - -47 м.д., свидетельствующие о вероятном образовании макроциклических продуктов – криптанов с различными конфигурациями атомов фосфора. Перекристаллизация смеси **2.96** позволила выделить лишь продукт **2.96а**, содержащий два 1-аза-3,6-дифосфациклогептановых фрагмента. В спектре ЯМР ^{31}P этого соединения регистрируется один сигнал при -36.3 м.д. Характер сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H гетероциклов свидетельствует о том, что соединение представляет собой рацемический изомер. Данные РСА подтверждают предложенную структуру (Рисунок 2.24).

В соединении **2.96а** оба гетероцикла имеют конформацию «*твист-кресло*», характерную для *рац*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, при этом в одном гетероцикле атомы фосфора имеют *RR*-конфигурацию, а в другом - *SS*-конфигурацию.

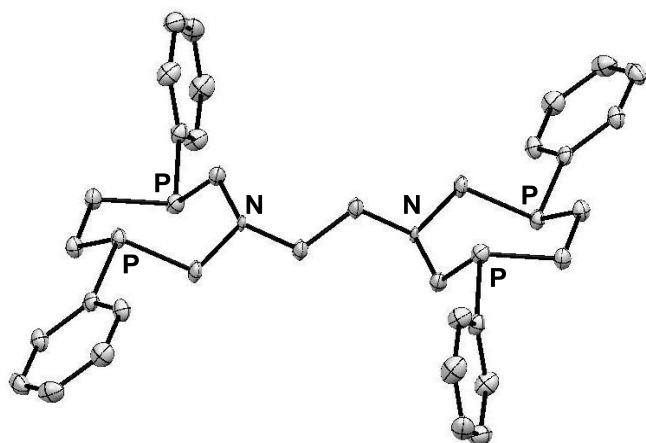


Рисунок 2.24. Молекулярная структура соединения **2.96a** (атомы водорода не показаны)

Таким образом, реакция конденсации между 1,2-бис(фенилфосфино)этаном, формальдегидом и различными диаминами протекает неселективно, что вероятно, связано с близкой энергией всех форм динамической системы. Такой результат указывает на отсутствие ковалентной самосборки макроциклических криптандов.

Таким образом, впервые принципы динамической ковалентной химии применены для стереоселективного синтеза 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных макроциклических тетрафосфинов на основе реакции конденсации в системе «1, n-бис-((R)фосфино)алкан – формальдегид – первичный амин». Выявлена тенденция к образованию макроциклических диазатетрафосфациклоалканов с увеличением числа метиленовых фрагментов между атомами фосфора в исходном бис-фосфине и с ростом основности первичного амина. Так, при $n = 1$ независимо от природы амина и условий реакции образуется смесь изомеров 1-аза-3,5-дифосфоринанов; в случае высокоосновных бензилзамещенных или алкиламинов при $n = 4 - 6$ стереоселективно выделяется один из изомеров макроциклических диазатетрафосфациклоалканов. В реакциях, где $n = 2, 3$, результат реакции определяется природой амина: в случае ароматических аминов образуются 7- и 8-членные азадифосфациклоалканы, тогда как в случае высокоосновных аминов одни из изомеров 14- или 16-членных макроциклических

диазатетрафосфациклоалканов. Показано, что макроциклические диазатетрафосфациклоалканы выделяются в виде симметричных *RRRR/SSSS* или *RSSR*-изомеров со «свернутой» или «развернутой» конформацией. Конфигурация атомов фосфора в конечном продукте контролируется количеством метиленовых групп и конформацией алкиленовых фрагментов между атомами фосфора. Так, при зигзагообразной конформации реализуется правило «четности», где в случае четного количества метиленовых фрагментов конфигурация атомов фосфора - *RRRR/SSSS*, а в случае нечетного – *RSSR*. Для *RSSR*-изомеров с четным количеством метиленовых фрагментов реализуется «развернутая» конформация с твистованным алкиленовым фрагментом. Полученные данные обладают практической ценностью, позволяющей с высокой долей вероятности прогнозировать как регио-, так и стерео-результат реакции в аналогичных системах.

2.3. Динамическое поведение макроциклических аминотилфосфинов в растворах.

Конфигурационная стабильность синтезированных соединений, содержащих хиральные атомы фосфора, является важнейшим параметром, от которого зависит их реакционная способность, в частности комплексообразующие свойства. Поэтому изучение поведения макроциклических соединений в растворах является одной из основных задач, решение которой позволит прогнозировать комплексообразующие свойства, а также выявить необычные сольватационные свойства.

Макроциклические циклофаны, полученные реакцией конденсации в системе «первичный фосфин – формальдегид - диамин с вторичными аминогруппами», содержат в своем составе два 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановых фрагмента, связанных различными полифениленовыми спейсерами. Как известно, модельные 1,5,3,7-диазадифосфациклооктананы являются достаточно стабильными соединениями, как в кристаллическом состоянии, так и в растворах, благодаря высокой термодинамической устойчивости. Стабилизация других конформаций происходит, как правило, лишь в результате изменения координационного состояния атомов фосфора за счет окисления или комплексообразования с переходными металлами. Кроме того, достаточно жесткие фениленовые спейсеры ограничивают подвижность циклофанов, поэтому, как правило, эти соединения в растворах сохраняют свою конформацию и их динамическое поведение не требует детального изучения.

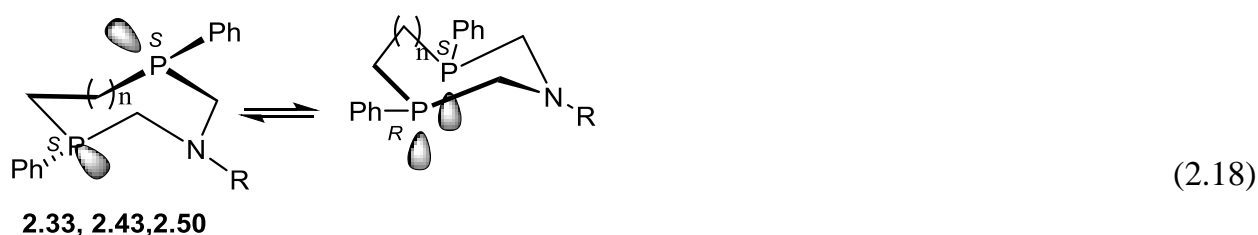
С другой стороны, для соединений с несколькими хиральными трехкоординированными атомами фосфора вследствие достаточно высокого барьера инверсии наблюдается, как правило, образование смесей стереоизомеров. Зачастую такие смеси удается разделить, используя различные подходы, такие как дробная кристаллизация, координация с переходными металлами, или выделить наиболее предпочтительный изомер за счет ковалентной самосборки, как это было продемонстрировано в главе 2.2. Высокий барьер инверсии атомов фосфора обуславливает высокую конфигурационную устойчивость, а переход стереоизомеров друг в друга, как правило, происходит лишь при высоких температурах. Поэтому представлялось важным изучить поведение в растворах циклических и

макроциклических аминотилфосфинов, выявить его особенности в зависимости от размера цикла, внешних факторов и предложить возможные варианты, позволяющие управлять свойствами макроциклов.

2.3.1. Превращения 1-аза-3,5-дифосфациклогексанов и 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов

Экспериментальные данные, полученные при синтезе 1-аза-3,5-дифосфациклогексанов и 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, свидетельствуют в пользу термодинамического преимущества *RR/SS*-изомеров. Однако, нами было обнаружено, что в растворах этих соединений уже при комнатной температуре достаточно быстро образуются и другие стереоизомеры. Учитывая достаточно высокий барьер инверсии атомов фосфора, этот факт оказался очень необычным и потребовал детального изучения.

Оценка конфигурационной стабильности *RR/SS*-изомеров 1-аза-3,5-дифосфоринанов и 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов была проведена на основе соединений **2.33**, **2.43** и **2.50** (Схема 2.18).



$n = 0$, R = Bzh (**2.33**)

$n = 1$, R = Bzh (**2.43**), Bu^t (**2.50**)

После растворения чистых *рац*-диастереоизомеров **2.33**, **2.43** и **2.50** в CDCl₃ в спектрах ЯМР ³¹P и ¹H наблюдалось появление и медленное нарастание сигналов *мезо*-изомеров и через 14 - 19 дней при комнатной температуре конфигурационное равновесие *рац/мезо* было достигнуто (рис.2.25).

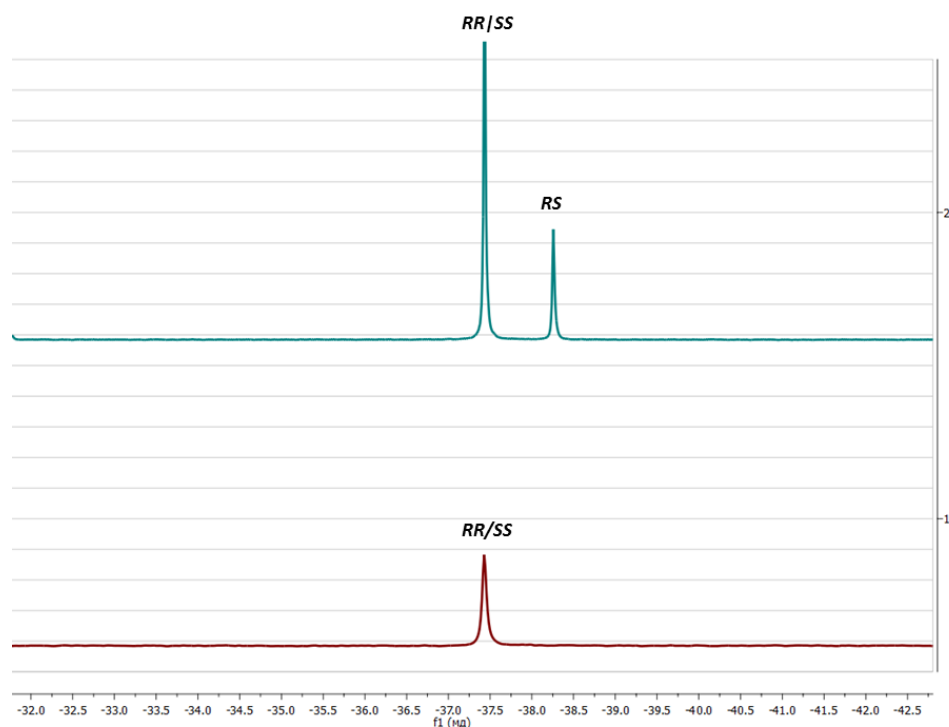
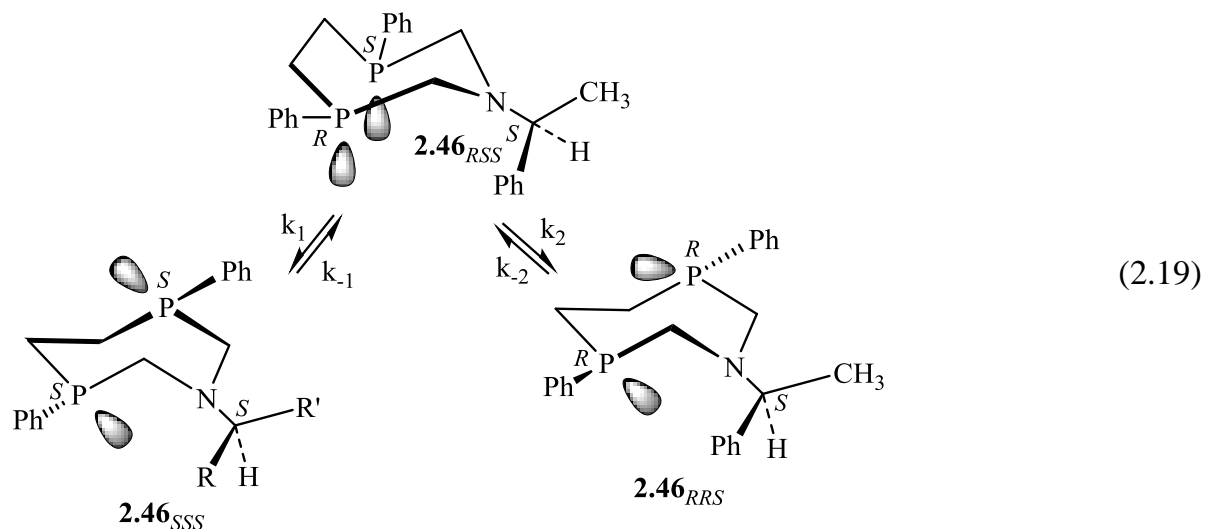


Рис. 2.25. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.43** в CDCl_3 1) сразу после растворения 2) через 19 суток

Содержание *RS* изомера в равновесных смесях **2.33**, **2.43** и **2.50** составило 25 - 30%, тогда как преимущественными оставался *рац*-изомер, что свидетельствует о его термодинамической стабильности. Появление *мезо*-изомера в равновесной смеси является важным фактором, который необходимо учитывать при изучении комплексообразующих свойств этих лигандов по отношению к переходным металлам, поскольку именно в *мезо*-изомере «*син*»-ориентация НЭП атомов фосфора дает возможность для образования устойчивых хелатных комплексов.

Особый интерес представляло изучение поведения в растворах *мезо*-изомеров, выделенных в чистом виде в случае соединений **2.44** – **2.46** и **2.54**. Было обнаружено, что через некоторое время (около суток) после растворения чистых *мезо*-изомеров **2.44** – **2.46** и **2.54** в органических растворителях в их ЯМР спектрах появляются сигналы двух других стереоизомеров для соединений **2.44** – **2.46** [236] и одного *рац*-стереоизомера – для соединения **2.54**. Для изучения кинетики этого процесса был

проведен мониторинг раствора чистого *RSS*-изомера соединения **2.46** в дейтеробензоле методом ЯМР ^{31}P и ^1H спектроскопии. (схема 2.19, рис.2.26) [236].



Эксперимент проводился на двух образцах *RSS*-изомера **2.46** с разными начальными концентрациями (25 ммоль/л и 75 ммоль/л) (рис. 2.27), а для образца с концентрацией 75 ммоль/л дополнительно при двух разных температурах (296 К и 343 К). На основании соотношения интегральных интенсивностей сигналов *RSS*-, *SSS*- и *RRS*-изомеров при -34.1, -35.0 и -36.0 м.д. соответственно (положение сигналов для каждого стереоизомера подтверждено РСА выделенных изомеров **2.46-RSS** и **2.46-RRS**) определялись концентрации каждого изомера в каждый момент времени. Было показано, что термодинамическое равновесие наступает через 720 часов при 296 К и через 32 часа при 343 К. В равновесной смеси значительно преобладает *RRS*-изомер (48%), тогда как содержание других стереоизомеров примерно одинаково и составляет 28% и 24% для *SSS*- и *RSS*-изомеров соответственно. Время полупревращения изомеров также зависит от исходной концентрации макроцикла и растворителя. Уменьшение концентрации исходного изомера также приводит к значительному замедлению стереопревращений и увеличению времени достижения равновесия с 720 часов до 1440 ч.

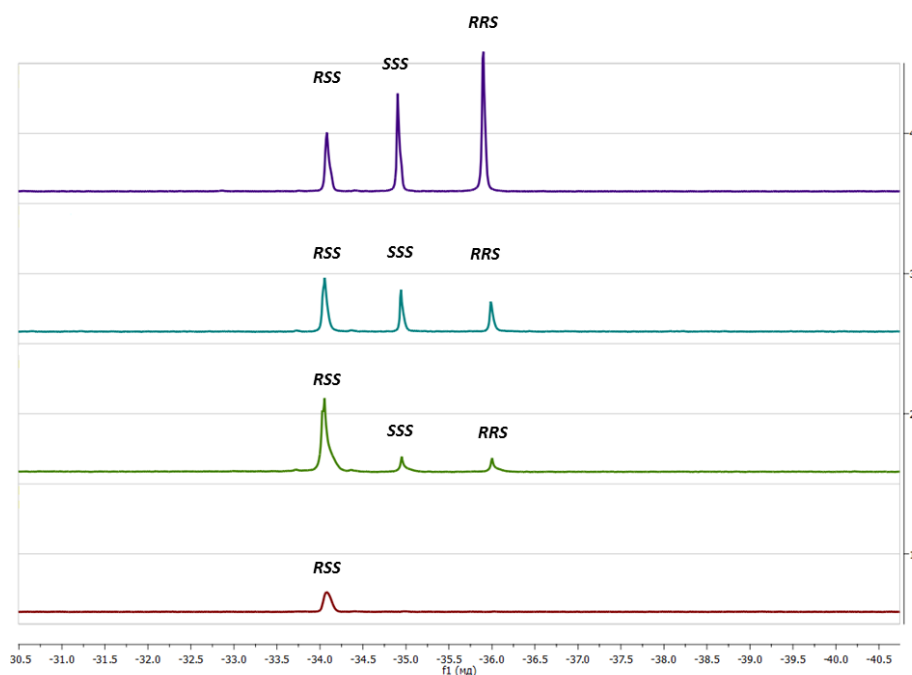


Рисунок 2.26. Спектры ЯМР ^{31}P соединения **2.46** в C_6D_6 ($c = 25$ ммоль/л) 1) сразу после растворения 2) через 3 суток; 3) через месяц; 4) через 2 месяца

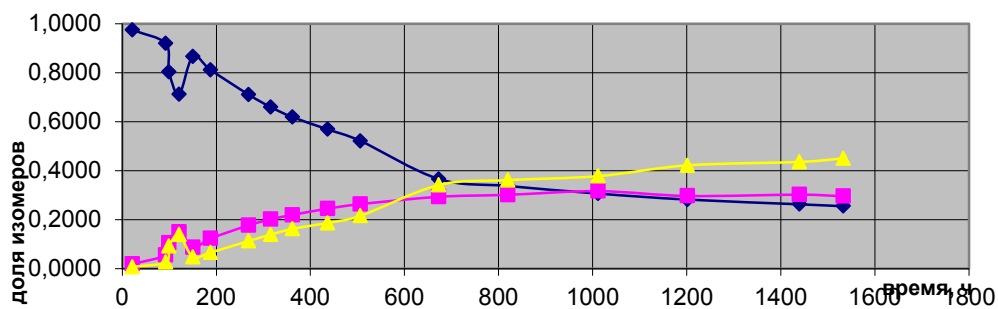
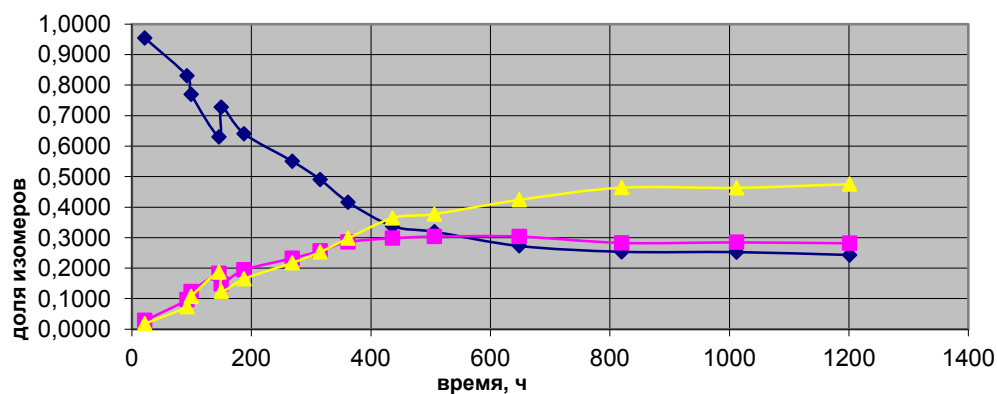


Рисунок 2.27. Изменение концентраций изомеров после растворения **2.46-RSS** (синий) в C_6D_6 с течением времени при $T = 296$ К (сверху: при $c = 75$ ммоль/л); снизу: - при $c = 25$ ммоль/л). **2.46-RSS** – синий, **2.46-RRS** (желтый), **2.46-SSS** (розовый).

При этом следует отметить, что в хлороформе эимеризация проходит значительно быстрее по сравнению с бензолом, что позволяет предположить протон-индуцированный характер превращений.

Квантово-химические расчеты⁴ энергии Гиббса каждого диастереомера различными методами показали хорошее соответствие с экспериментальными результатами и подтвердили как содержание стереоизомеров в равновесной смеси, которое по уравнению Больмана составило **2.46-RRS** (48 %), **2.46-SSS** (29 %), **2.46-RSS** (конформер А - 20 %, конформер С - 3 %)⁵, так и более низкую энергию образования **2.46-RRS**-изомера. (таблица 2.8).

Таблица 2.8. Данные квантово-химических расчетов для возможных стереоизомеров **2.46**

Метод расчета	Диастереомер	E, (ат.е.м)	G (ат.ед.м)	ΔE (ккал/моль)	ΔG (ккал/моль)
HF/6-1G*3	2.46_{RRS}	-1660.4291740	-1659.999795	0	0
	2.46_{SSS}	-1660.4284876	-1659.999133	0.4	0.4
	2.46_{RSS} (А)	-1660.4254989	-1659.997015	2.3	1.7
	2.46_{RSS} (С)	-1660.4226109	-1659.993016	4.1	4.3
B3LYP/6-31G*	2.46_{RRS}	-1668.2481509	-1667.853385	0	0
	2.46_{SS}	-1668.2478568	-1667.852924	0.2	0.3
	2.46_{RSS} (А)	-1668.2469941	-1667.852557	0.7	0.5
	2.46_{RSS} (С)	-1668.2462763	-1667.850607	1.2	1.7

Интересно отметить, что соотношение диастереомеров *RRS* : *SSS* : *RSS* в равновесной смеси, равное примерно 2 : 1 : 1 соответственно, сохранялось и для

⁴ Расчеты выполнены к.ф.-м.н. Герасимовой Т.П. и д.х.н. Кацубой С.А.

⁵ Две граничные энергетически выгодные конформации **2.46-RRS** - «твист-кресло» А и С, см. гл.2.2.3.1

соединений **2.44** и **2.45**. Более того, в равновесной смеси соединения **2.54** соотношение *рац*- и *мезо*- изомеров составляет 3 : 1, что полностью согласуется с соотношением суммарного содержания стереоизомерной формы с одинаковой конфигурацией атомов фосфора к форме с разными конфигурациями в равновесии для соединений **2.44 - 2.46**.

Изменения в относительном содержании стереоизомеров в растворах для соединений **2.44 – 2.46** свидетельствует о самопроизвольных асимметрических превращениях, приводящих к преобладанию одного диастереомера с оптически деятельными атомами фосфора. [236]

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что первоначально выделенный *RSS*-изомер является продуктом кинетического контроля, а изомеры 1-аза-3,5-дифосфациклогексанов и 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с одинаковой конфигурацией атомов фосфора являются продуктами термодинамического контроля реакции.

Скорость реакции, порядок реакции и энергии активации были рассчитаны по методу начальных скоростей на базе экспериментально полученных зависимостей Δc от t . [236] Скорость образования изомеров **2.46-SSS** (индекс *b*), **2.46-RRS** (индекс *c*) рассчитывалась как тангенс угла наклона прямой зависимости изменения их концентрации от времени, которая на начальном этапе носит линейный характер; порядок реакции рассчитывался по уравнению 1;

$$\alpha_{b,c} = \lg[W_{b,c}(1)/W_{b,c}(2)]/\lg(c_{0a1}/c_{0a2}) \quad (\text{ур. 1}),$$

где W_1 и W_2 – скорости образования каждого изомера при двух различных концентрациях исходного изомера **2.46-RSS** (c_{0a1} и c_{0a2} соответственно)

Константы скорости прямых реакций были рассчитаны по уравнению 2

$$k_{1,2} = W_{b,c}/c_{0a}^{ab,c} \quad (\text{ур. 2})$$

Константы скорости обратных реакций (уравнение 5) были рассчитаны на основе констант равновесия, полученных по уравнениям 3, 4

$$K_{eq1} = k_1/k_{-1} = ([c_{b,eq}]/[c_{a,eq}])^{ab} \quad (\text{ур. 3})$$

$$K_{eq2} = k_2/k_{-2} = ([c_{c,eq}]/[c_{a,eq}])^{ac} \quad (\text{ур. 4}),$$

Где c_{aeq} , c_{beq} , c_{ceq} - равновесные концентрации, определенные экспериментально

$$k^{-1} = k_1/K_{eq1}, \text{ и } k_{-2} = k_2/K_{eq2} \quad (\text{ур. 5})$$

Энергии активации были получены по уравнению 6.

$$E = R \ln (k_{T2}/k_{T1}) / [(1/T_1) - (1/T_2)] \quad (\text{ур. 6})$$

Некоторые кинетические параметры, описывающие диастереомерные превращения, представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9. Кинетические параметры эимеризации *RSS*-изомера **2.46**.

Реакция	Константа скорости, $T = 296 \text{ K}$	Константа скорости, $T = 343 \text{ K}$	Энергия активации, ккал/моль
2.46 _{RSS} → 2.46 _{SSS} (k_1)	0.0038	0.578	21.3
2.46 _{SSS} → 2.46 _{RSS} (k_{-1})	0.0031	0.572	22.1
2.46 _{RSS} → 2.46 _{RRS} (k_2)	0.0031	0.267	18.9
2.46 _{RRS} → 2.46 _{RSS} (k_{-2})	0.0013	0.154	20.2

Рассчитанный из экспериментальных данных барьер инверсии атомов фосфора в 1-аза-3,6-дифосфациклогептанах составляет 19 – 21 ккал/моль, что значительно ниже барьера пирамидальной инверсии атомов фосфора в большинстве третичных фосфинов (около 30 - 35 ккал/моль) [263, 264]. Кроме того, расчет порядка реакции показал величину, равную 1.6. Так как простая инверсия пирамидальной конфигурации атома фосфора - это мономолекулярное явление, такое значение порядка реакции указывает, что, по крайней мере, на одной лимитирующей стадии изомеризация является бимолекулярным процессом, и представляет собой серию межмолекулярных и внутримолекулярных нуклеофильных замещений с разрывом и образованием связей в Р-

CH₂-N-фрагменте. При этом вполне можно предположить, что на пути превращения изомеров 1,3,6-азадифосфациклогептанов могут лежать 14-членные макроциклы.

2.3.2. Превращения 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с растворах

Обнаруженная в ряду 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов эимеризация и сниженный по сравнению с ациклическими третичными фосфинами барьер инверсии атомов фосфора, наряду с экспериментально обнаруженным стереопревращением 16-членных аминометилфосфинов [201], дали основания полагать, что полученные 14-членные тетрафосфины должны претерпевать в растворах превращения, связанные с изменением конфигурации атомов фосфора.

Мониторинг растворенных образцов 14-членных макроциклов **2.55** – **2.59** методом ЯМР ¹H и ³¹P спектроскопии продемонстрировал необычное поведение полученных макроциклов в растворе (рис. 2.28, 2.29). [246, 248, 249]

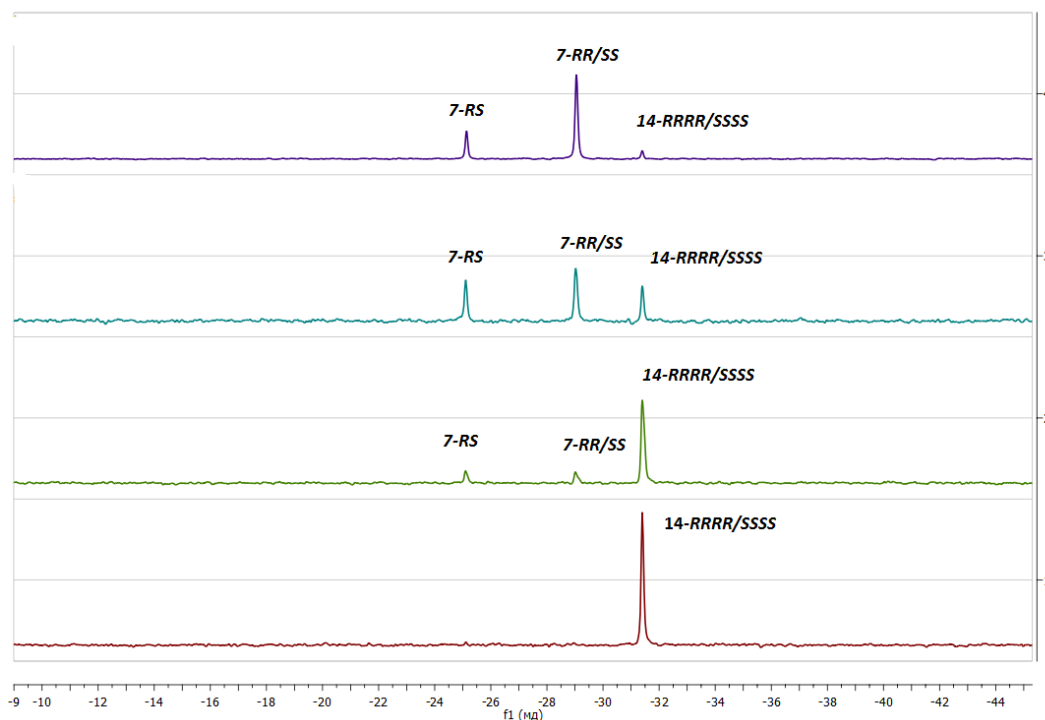


Рисунок 2.28. Спектры ЯМР ³¹P раствора соединения *RRRR/SSSS* изомера **2.56** в C₆D₆ при T=303K 4) сразу после приготовления образца; 3) через 12 часов после приготовления образца; 2) через 6 суток; 1) после достижения равновесия – 14 суток

Так, было обнаружено, что примерно через полчаса в растворе соединений **2.55** – **2.58** появляется два дополнительных набора сигналов. Следует подчеркнуть, что спектральная картина для *RRRR/SSSS*-изомеров **2.55** – **2.57** и для *RSSR*-изомера **2.58** после их стояния в растворе оказалась очень схожа (Рисунки 2.28, 2.29, таблица 2.10). [248].

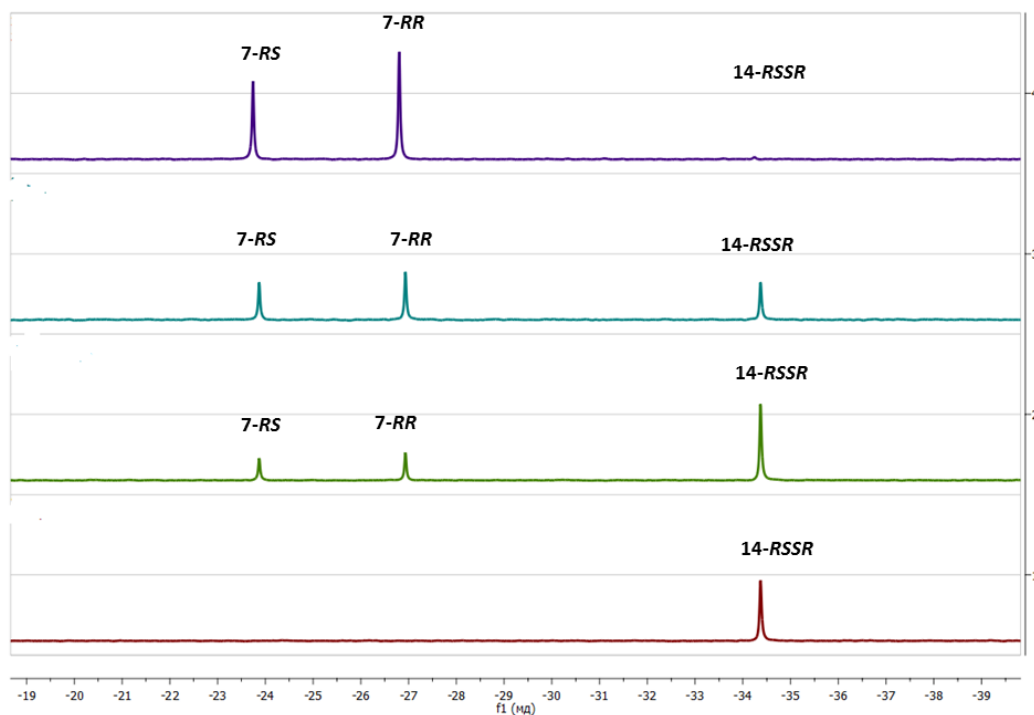


Рисунок 2.29. Спектры ЯМР ^{31}P раствора *RSSR*-изомера **2.58** (*14-RSSR*) в C_6D_6 при $T=303\text{K}$ 1) сразу после приготовления образца; 2) через 3 суток после приготовления образца; 2) через 4 суток; 1) после достижения равновесия – 8 суток

В случае соединений с дополнительными хиральными центрами в экзоциклических заместителях при атомах азота **2.59a*** (энантиочистый) и **2.59** (в виде двух диастереомерных форм **2.59a** и **2.59c**, см. раздел 2.2.3.3) в спектрах регистрируется три набора сигналов, при этом продукты превращения **2.59** спектрально идентичны **2.59a***, что свидетельствует об образовании одних и тех же изомеров. (рис. 2.30, 2.31, таблица 2.10). С течением времени интенсивность новых групп сигналов увеличивалась, в то время как интенсивность сигналов, относящихся к исходным 14-членным макроциклам, уменьшалась. Примерно через 8 - 14 дней система становилась

стабильной, о чем свидетельствовали практически неизменные в течение последующего времени ЯМР ^1H и ^{31}P спектры. Особо примечательно, что после медленного упаривания растворителя из образца во всех случаях снова образуется исходный макроцикл, что подтверждается данными ЯМР спектроскопии, записанными сразу после повторного растворения упаренного остатка, что свидетельствует об обратимости превращений макроциклов в растворе.

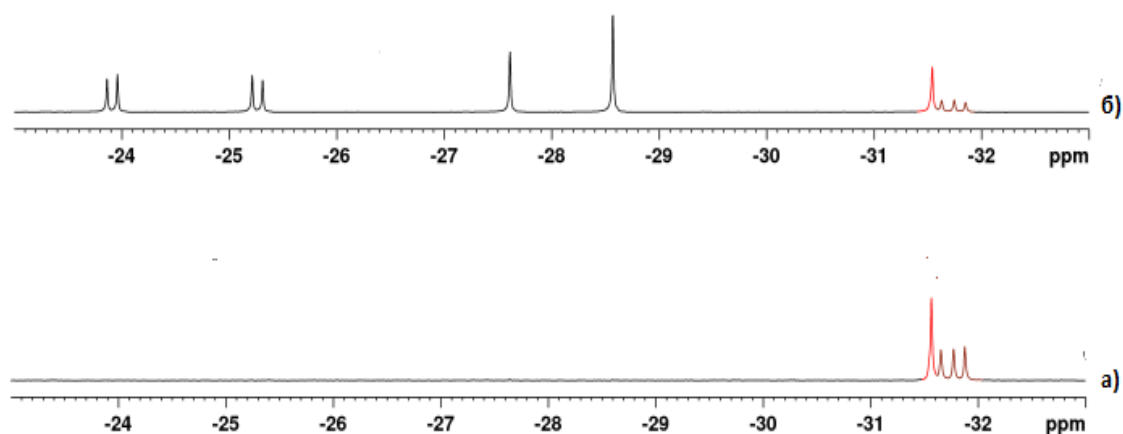


Рисунок 2.30. Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.59** в C_6D_6 при $T=303\text{ K}$ а) сразу после приготовления образца; б) через 24 часа после приготовления образца

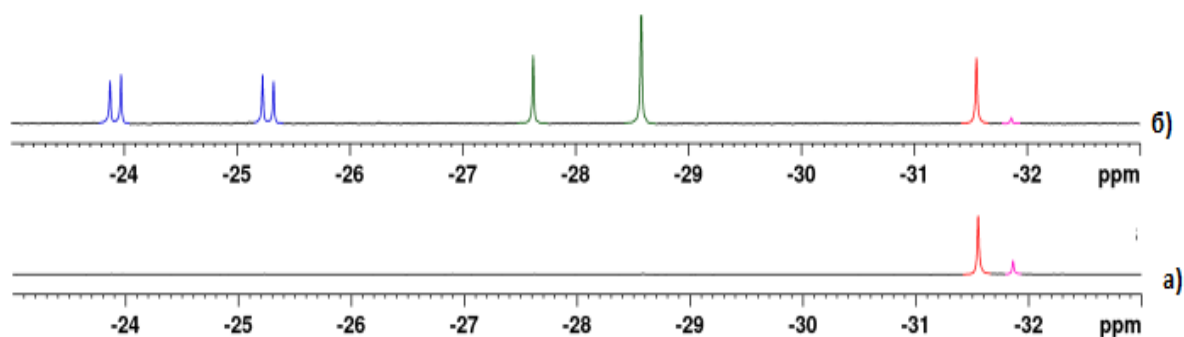


Рисунок 2.31. Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.59*** в C_6D_6 при $T=303\text{ K}$ а) сразу после приготовления образца; б) через 24 часа после приготовления образца

Таблица 2.10. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P и соотношение компонентов в равновесных смесях **2.55** – **2.59** в C_6D_6

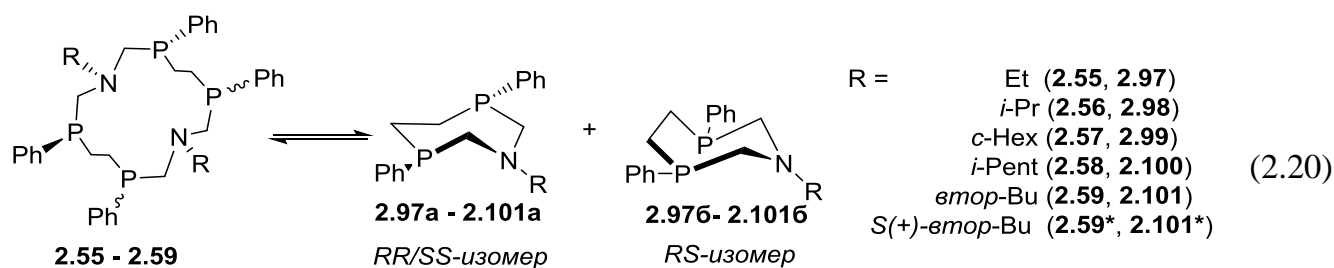
№		δ_P , м.д., (C_6D_6)				Соотношение 14- [P_4N_2]-ан : 7-RS : 7- RR/SS в состоянии равновесия (%)
14-[P_4N_2]-ан		7-членный изомер)	(RR/SS-	7-членный изомер)	(RS-	
2.55	-31.5	2.97a	-36.5	2.976	-33.5	6 : 21 : 73
2.56	-31.5	2.98a	-29.0	2.986	-25.2	2 : 15 : 83
2.57	-31.7	2.99a	-30.0	2.996	-26.2	2 : 25 : 73
2.59*	-31.7	2.101a*	-28.8/-27.8*	2.1016*	-24.7	2 : 24 : 37 : 37
2.59	-31.7	2.101a	-28.8/-27.8**	2.1016	-24.7	2 : 27 : 36 : 36
2.58	-34.4	2.100a	-27.0	2.1006	-23.9	2 : 30 : 68

* для соединений с дополнительным хиральным центром RRS и SSS – диастереомеры соответственно

** для соединений с дополнительным хиральным центром RRS/SSR и SSS/RRR – диастереомеры соответственно

По данным диффузионно-упорядоченной ЯМР спектроскопии⁶ [256] соединений **2.55** - **2.59** рассчитанные коэффициенты самодиффузии (КСД) образовавшихся в растворе новых соединений **2.97a** - **2.101a** и **2.976** - **2.1016** несколько выше (примерно $1.7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), чем для исходных 14-членных макроциклов ($1.4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$). Согласно уравнению Стокса-Эйнштейна, такие значения КСД свидетельствуют о том, что рассчитанный вес (или объем) новых продуктов в два раза меньше, чем у исходного 14-членного макроцикла, следовательно, в растворе образуются 7-членные циклы (схема 2.20).

⁶ Корреляционные эксперименты и расчет коэффициентов диффузии выполнен в лаборатории радиоспектроскопии под рук. д.х.н. Латыпова Ш.К



Придерживаясь этой гипотезы, можно объяснить характер и идентичность спектров, полученных после превращения макроциклов **2.59** и **2.59***, поскольку в случае образования 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов из макроцикла **2.59** образуются те же изомеры 7-членных циклов, что и при превращении **2.59***, но с их энантиомерными парами (рисунок 2.32).

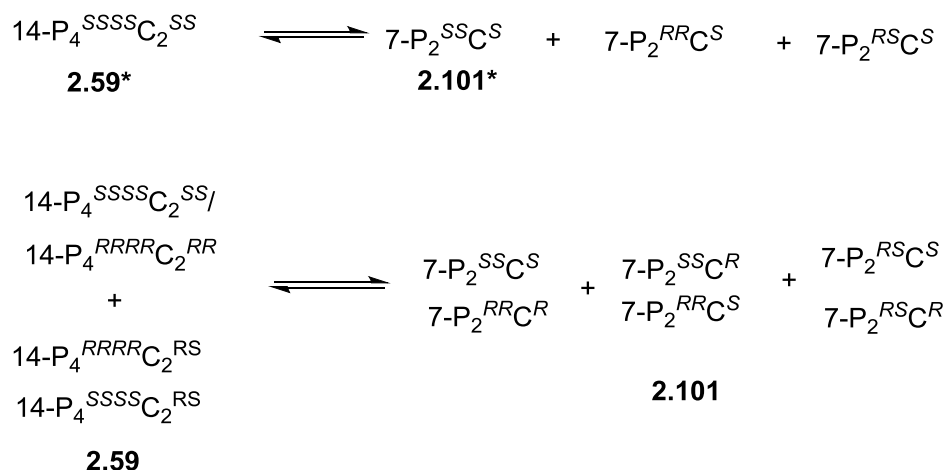


Рисунок 2.32. Схематическое изображение превращения макроциклов **2.59** и **2.59*** с хиральным экзоциклическим заместителем

Сигналы новых соединений в спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P находятся в тех же областях и имеют аналогичные относительные интенсивности и мультиплетность, как и у вышеописанных в гл.2.2.3.1 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. В частности, в спектрах ЯМР ^{31}P равновесных смесей **2.59** и **2.59***, содержащих экзоциклический хиральный заместитель, в спектрах ЯМР ^{31}P регистрируются сигналы АВ-системы, характерной для

изомера 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с *RS*-конфигурацией атомов фосфора, тогда как два других сигнала относятся к двум соединениям с одинаковой конфигурацией атомов фосфора, как это наблюдалось для других 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов **2.44** – **2.46** (гл.2.2.3.1), несущих хиральный экзоциклический заместитель. Более того, спектры ЯМР ^{31}P равновесных смесей **2.55** – **2.59**, свидетельствующие об образовании в растворе 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, находятся в соответствии с данными квантово-химических расчетов химических сдвигов ^{31}P равновесных смесей, что подтверждает корректное соотнесение сигналов [246]. (Таблица 2.11).

Таблица 2.11 Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов ядер фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P для изомеров 14- и 7-членных аминотетилфосфинов.

	2.56 → 2.98	2.55 → 2.97	2.57 → 2.99	2.59 → 2.101
R	<i>изо-Pr</i>	Et	Cy	<i>втор-Бу</i> [*]
	$\delta_{\text{расч}} / \delta_{\text{эксп}}$	$\delta_{\text{расч}} / \delta_{\text{эксп}}$	$\delta_{\text{расч}} / \delta_{\text{эксп}}$	$\delta_{\text{расч}} / \delta_{\text{эксп}}$
14-чл.	-33.5/ -31.5	-33.7/ -31.5	-33.3 /-31.7	-34.1 / -31.57 (<i>SSSS/SS</i>) ^{**} -34.6/ -31.88 (<i>RRRR/SS</i>) ^{**} -37.5; -34.8 / -31.61; -31.82 (<i>SSSS/SR</i>) ^{***}
7- <i>RR/SS</i>	-32.3/ -29.0	-43.7/ -36.5	-32.3/-30.0	-33.5/ -28.62 (<i>SSS</i>) ^{**} -33.2 ^b /-27.66 (<i>RRS</i>) ^{**}
7- <i>RS</i>	-22.8/ -25.2	-36.9/ -33.5	-23.1/-26.2	-21.5; -23.8 / -23.90; -25.25 (<i>RSS</i>) ^{**}

* хим. сдвиги указаны для всех регистрирующихся в спектрах изомеров

** энантиомерные пары для соединений **2.59** и **2.101** не указаны

*** данный изомер возможен только для соединений на основе рацемического амина, АВ-система

Методом гетероядерной корреляционной спектроскопии ^1H - $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ - ^{31}P для соединений **2.55** – **2.59** были однозначно соотнесены все сигналы в ЯМР спектрах с каждым из компонентов смеси. Однозначное отнесение сигналов в ЯМР спектрах *рац*- и *мезо*-изомерам образовавшихся 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов **2.97** – **2.101** было сделано на основании правил симметрии. Так, в *мезо*-изомере **2.98** метильные протоны изопротильного фрагмента магнитно эквивалентны и регистрируются в виде одного дублета при 0.97 м.д., тогда как для *рац*-изомера, как и для исходного 14-членного макроцикла, они неэквивалентны и регистрируются в виде двух дублетов при 1.05 м.д и 0.97 м.д. Аналогичная картина для N-этильных протонов (для **2.97**) и N-циклогексильных протонов (для **2.99**), метильных протонов N-изопентильного заместителя (для **2.100**) позволила определить, какие из сигналов в смеси относятся к сигналам *рац*- и *мезо*-изомеров. Спектральная картина алкиленовых протонов цикла для разных изомеров цикла (таблица 2.12) также хорошо согласуется со спектральной картиной протонов цикла 1-аза-3,5-дифосфациклогептанов (таблица 2.2, стр. 109). Данные относительных интегральных интенсивностей в ЯМР спектрах свидетельствуют о том, что в равновесном состоянии после растворения макроциклов в C_6D_6 преобладает *рац*-изомер 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов (в случае соединений с третьим хиральным центром – изомеры с одинаковой конфигурацией атомов фосфора), тогда как содержание *мезо*-изомера значительно меньше (таблица 2.10), что в целом соответствует картине соотношения изомеров в равновесной смеси, характерной для 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов (примерно 75% *RR/SS* изомера и 25% *RS* изомера) (раздел 2.3.1). Количество макроциклов **2.55** - **2.59** в равновесной смеси составило всего 2 – 6 %.

Таблица 2.12. Данные ЯМР ^1H спектров протонов цикла *мезо*- и *рац*-изомеров 1,3,7-азадифосфациклогептанов, δ , м.д. (J , Гц)

соединение	растворитель	P-CH ₂ -CH ₂ -P, м.д.	P-CH ₂ -N, м.д. ($^2J_{\text{HH}}$ $^2J_{\text{PH}}$, Гц)	P-CH _B -N, м.д. ($^2J_{\text{HH}}$ $^2J_{\text{PH}}$, Гц)
2.97	C ₆ D ₆	2.00-2.20	3.20 - 3.34 3.83 (13.7 / 4.5)	3.20 - 3.32
2.98	C ₆ D ₆	2.04 – 2.25	3.28 (13.6 / 3.1) 3.77 (13.6 / 4.4)	2.98 (14.0 / 4.2) 3.26 - 3.35
2.99	C ₆ D ₆	2.08-2.24	3.38 (13.7 / 0) 3.87 (13.7 / 4.2)	3.05 (14.2 / 0) 3.45 - 3.46
2.100	C ₆ D ₆	2.04 – 2.30	3.22 (13.6 / 4.2) 3.87 (13.6 / 3.6)	3.00 (13.5 / 4.5) 3.33 (13.5 / 16.6)
2.101	C ₆ D ₆	2.01 - 2.28	3.16 - 3.27 3.85 (13.6 / 4.4), 3.72 (13.8 / 4.4)	2.90 (14.0 / 1.5) 2.98 (14.0 / 5.5) 3.16 - 3.27 3.32 (14.0 / 14.7)

* Наличие дополнительного хирального атома углерода в экзоциклическом заместителе при атоме азота приводит к неэквивалентности метиленовых протонов P-CH₂-N-фрагмента

Детальное изучение процесса взаимопревращения на примере соединения **2.56** показало, что в реакционной смеси одновременно проходит как минимум два процесса: диссоциация макроцикла на соответствующие *RR/SS*- и *RS*-изомеры 7-членных гетероциклов и взаимопревращения полученных изомеров. (Таблицы 2.13 – 2.15).

Таблица 2.13. Зависимость концентрации соединений **2.56**, **2.98a**, **2.98б** от времени при $T = 295.5 \text{ K}$; $c_{\text{исх}} = 10 \text{ ммоль/л}$.

время, ч	Концентрация, ммоль/л		
	2.56	2.98a	2.98б
0	10	0	0
20.5	10	0	0
73	7.35	1.32	1.32
101.5	7.04	1.41	1.55
119.5	6.41	1.67	1.92
167.5	5.21	2.71	2.08
240	3.31	3.97	2.71
287	2.26	4.39	3.35
336	1.30	5.02	3.69
462	0.75	5.81	3.55
479	0.72	5.76	3.52
528.5	0.43	5.98	3.48
627	0.25	6.49	3.26
648	0.18	6.67	3.14

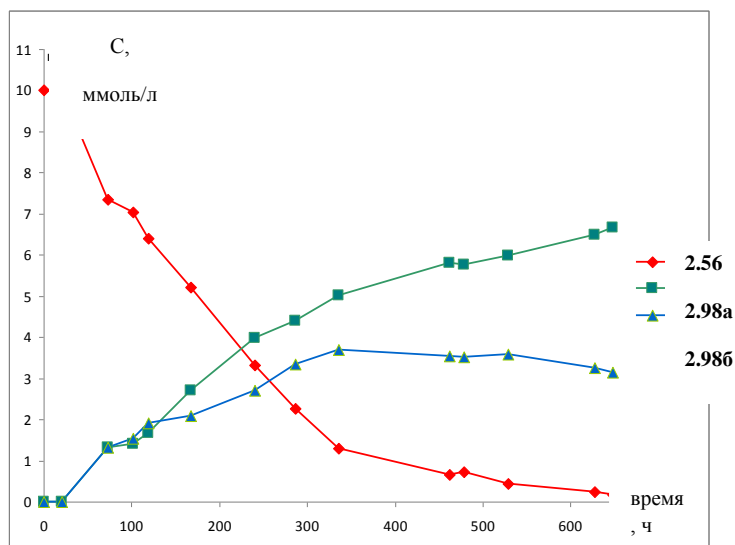
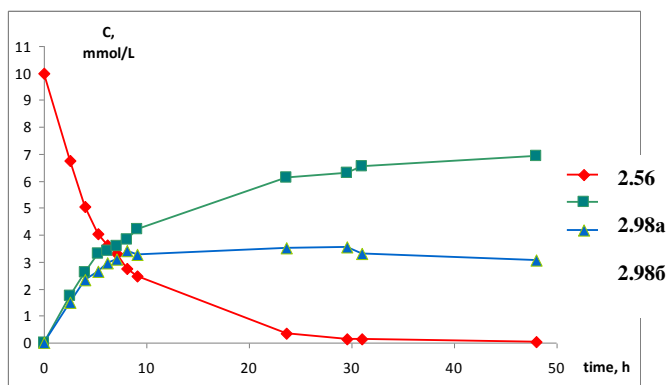


Таблица 2.14. Зависимость концентрации соединений **2.56**, **2.98a**, **2.98б** от времени при $T = 343 \text{ K}$; $c_{\text{исх}} = 10 \text{ ммоль/л}$.

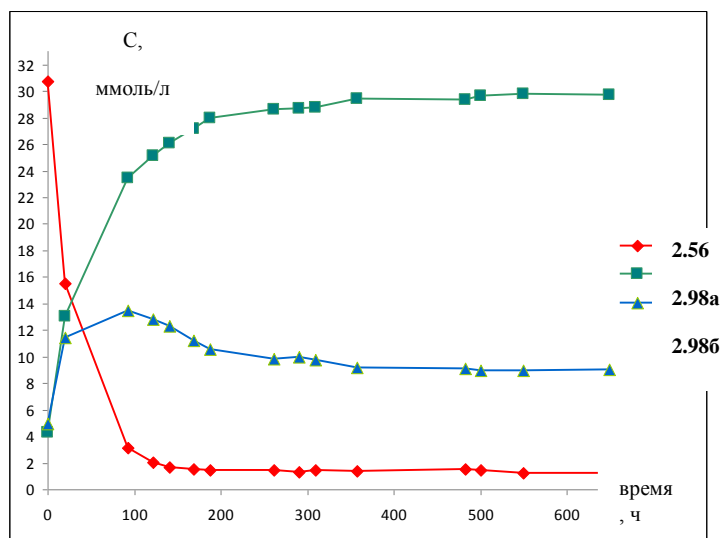
время, ч	Концентрация, ммоль/л		
	2.56	2.98a	2.98б
0	10	0	0
2.5	6.76	1.76	1.48
4	5.05	2.63	2.32
5.3	4.03	3.31	2.66
6.2	3.62	3.41	2.97
7.1	3.31	3.58	3.11
8.1	2.75	3.85	3.41
9.1	2.49	4.23	3.28
23.6	0.35	6.12	3.53
29.5	0.13	6.31	3.55
31	0.13	6.55	3.32
48	0.02	6.93	3.05



Скорость обоих процессов определяется начальной концентрацией макроцикла в растворе и температурой. Показано, что при повышении температуры с 300 К до 343 К время полупревращения заметно уменьшается с 230 часов до 8 часов (Таблицы 2.13, 2.14), а при увеличении начальной концентрации макроцикла с 10 ммоль до 40 ммоль – с 230 часов до 30 часов (Таблица 2.13, 2.15)

Таблица 2.15. Зависимость концентрации соединений **2.56**, **2.98а**, **2.98б** от времени при $T = 295.5 \text{ K}$; $c_{\text{исх}} = 40 \text{ ммоль/л}$.

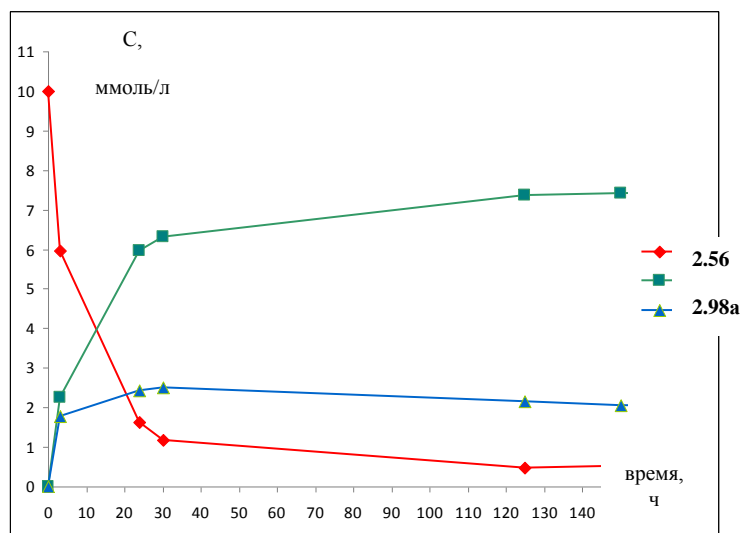
время, ч	Концентрация, ммоль/л		
	2.56	2.98а	2.98б
0.20	30.77	4.31	4.92
20	15.50	13.02	11.47
93	3.10	23.44	13.46
121.5	2.07	25.13	12.79
140.5	1.65	26.05	12.30
169	1.55	27.20	11.25
188	1.47	27.95	10.58
261	1.47	28.66	9.87
290	1.41	28.70	9.99
309	1.40	28.79	9.78
357	1.35	29.45	9.20
483	1.33	29.49	9.08
500	1.32	29.63	8.95
550	1.26	29.79	8.94
649	1.23	29.76	8.96



Было обнаружено, что добавление 10% п-толуолсульфокислоты в качестве кислотного катализатора ускоряет превращение макроцикла в несколько раз: время полупревращения макроцикла уменьшилось с 230 часов (Таблица 2.13), до 15 часов (таблица 2.16).

Таблица 2.16. Зависимость концентрации соединений **2.56**, **2.98a**, **2.98б** от времени при $T = 293 \text{ K}$; $c_{\text{исх}} = 10 \text{ ммоль/л}$, при добавлении 10% п-толуолсульфокислоты.

время, ч	Концентрация, ммоль/л		
	2.56	2.98a	2.98б
0	10	0	0
3	5.95	2.26	1.78
24	1.62	5.95	2.43
30	1.18	6.32	2.50
124.8	0.48	7.36	2.15
149.9	0.51	7.43	2.06
293.9	0.46	7.49	2.04
364	0.57	7.26	2.17
483.2	0.52	7.30	2.17



Напротив, введение в пробу слабонуклеофильного основания, такого, как ДБУ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен) настолько стабилизирует макроцикл, что превращений не происходит в течение нескольких месяцев. Данные эксперименты указывают на общий кислотный катализ реакций, сопровождающихся разрывом связей во фрагменте P-CH₂-N и реорганизацией цикла. Вероятно, протонирование играет ключевую роль в активации системы P-CH₂-N.

Попытка выделить 1-аза-3,6-дифосфациклогептаны из равновесной смеси не удалась. Во всех случаях после удаления растворителя с хорошими выходами были снова выделены кристаллы чистых 14-членных макроциклов, что подтверждалось как данными ЯМР спектроскопии, так и данными РСА. Полученные экспериментальные

данные вполне согласуются с данными квантово-химических расчетов⁷ по методу PBE1PBE/6-31+G(d) [246], которые демонстрируют небольшое энергетическое преимущество 14-членных макроциклов по сравнению с 7-членными (таблица 2.17).

Таблица 2.17. Относительные энергии оптимизированных структур 14-членных и 7-членных аминотетилфосфинов.

R	ΔE, ккал.моль			
	<i>изо-Pr</i>	<i>Et</i>	<i>Cy</i>	<i>втор-Bu</i> [*]
соединения	2.56 и 2.98	2.55 и 2.97	2.57 и 2.99	2.59 и 2.101
14-RRRR/SSSS	0	0	0	0*
7-RR/SS	10.2	8.4 / 9.0	10.0	8.8**
7-RS	13.15	11.3	12.9	9.0***

* Для соединения **2.59** указаны данные для изомера $R_P R_P R_P R_P / R_C R_C$; ** $R_P R_P R_C$; *** $R_P S_P R_C$;

Эти результаты указывают на то, что реакция конденсации 1,2-бис(гидроксиметил(фенилфосфино))этана с первичными аминами приводит к формированию динамической системы, содержащей средне- и макроциклические продукты, при этом кристаллизация способствует выделению из реакции 14-членных макроциклов, тогда как стабилизация изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов в растворах может объясняться эффектом растворителя и энтропийным вкладом. Впервые нами было обнаружено уникальное явление обратимого расщепления 14-членных макроциклических аминотетилфосфинов на соответствующие 7-членные гетероциклы. Данный процесс является важнейшей характеристикой этих систем, которую необходимо учитывать при дальнейших исследованиях их реакционной способности.

⁷ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Латыповым Ш.К.

2.3.3. Превращения 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов в растворах.

Учитывая, что 14-членные макроциклы в растворах претерпевают превращения, сопровождаемые изменением размера цикла, было важным выяснить, является ли этот процесс характерным и для 16-членных циклов, тем более, что факт получения 8-членных циклов на основе ариламинов [203] свидетельствует в пользу этого предположения. Мониторинг растворов *RSSR*-изомеров 16-членных макроциклов методом ЯМР-спектроскопии показал, что вскоре после растворения появляется дополнительный набор сигналов, свидетельствующий об образовании других соединений, причем через некоторое время в смеси устанавливается равновесие. Так, в спектрах ЯМР ^{31}P 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана **2.61** через сутки после растворения в C_6D_6 появляются сигналы при -38.5 м.д., -25.1 м.д. Интенсивность этих сигналов постепенно увеличивается и наблюдается появление новых малоинтенсивных сигналов в области -29 - -33 м.д. (рис.2.33) Через 5 суток спектральная картина перестает изменяться. В состоянии равновесия в спектре регистрируется 7 групп сигналов. Учитывая, что при стереопревращениях возможно образование пяти стереоизомеров 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана, которые в спектре должны регистрироваться в виде пяти групп сигналов, два оставшихся сигнала относятся к *рац*- и *мезо*-изомеру 8-членного цикла (схема 2.21). Слабопольное положение одного из интенсивных сигналов относительно сигнала макроцикла характерно для 1-аза-3,6-дифосфациклооктанов [203] и частично подтверждает это предположение. В состоянии равновесия относительная интегральная интенсивность сигнала с химическим сдвигом -36.6 м.д., относящегося к исходному *RSSR*-изомеру **2.61**, составляет 72 %. Относительные интенсивности сигналов с химическими сдвигами при -38.5 м.д. и -25.1 м.д. оставляют 15% и 6 %, интенсивности остальных сигналов не превышают 2 %. Это принципиальное отличие всех 16-членных макроциклов от поведения в растворе 14-членных циклов, для которых сигнал исходного макроцикла практически исчезает, указывает на большую термодинамическую стабильность *RSSR*-изомера по сравнению с другими компонентами равновесной системы.

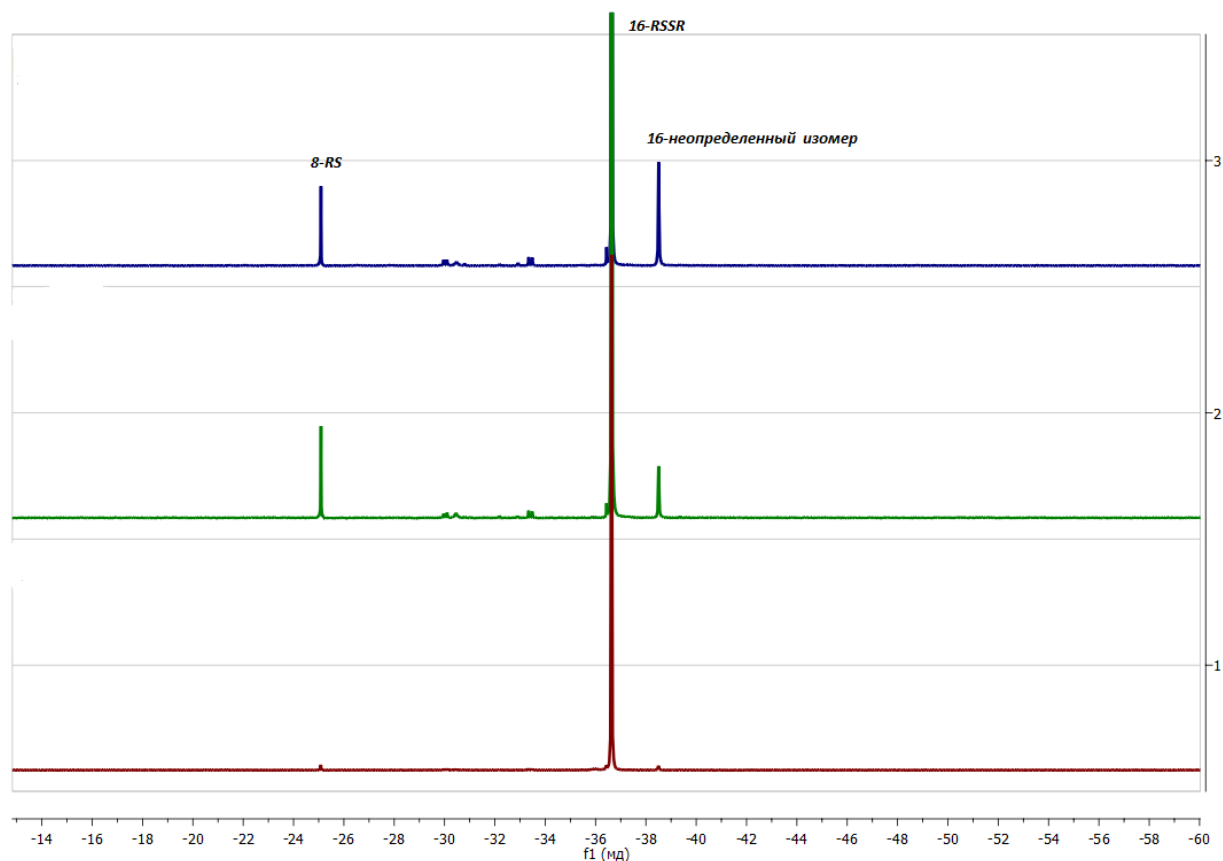
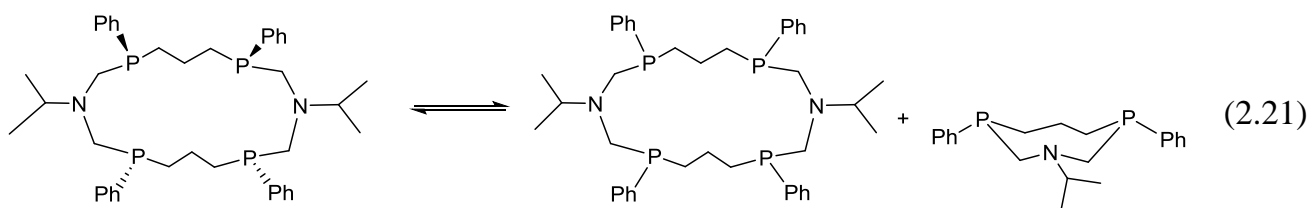


Рисунок 2.33. Спектры ЯМР ^{31}P раствора 16-RSSR изомера **2.61** в C_6D_6 при $T=303\text{K}$ 1) сразу после приготовления образца; 2) через сутки после приготовления образца; 2) через 5 суток



Как и в случае 14-членных циклов, время, требуемое для установления равновесия, зависит от температуры, исходной концентрации макроцикла и наличия протондонора. В частности, установлено, что в хлороформе, содержащем следовые количества хлористого водорода, превращения происходят значительно быстрее

Детально поведение 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов в растворах было изучено на представителях с хиральными заместителями при атомах

азота, поскольку введение дополнительных хиральных центров в молекулу нарушает ее общую симметрию и позволяет более точно определить структуру образующихся соединений [261]. В спектрах ЯМР в CDCl_3 растворов 16- $\text{P}_4^{\text{RSSR}}\text{C}_2^{\text{RR}}$ изомера соединения **2.76** (далее **2.76R**), синтезированного из оптически чистого (*R*)- α -метилбензиламина [201], наряду с двумя сигналами исходного макроцикла уже через 2 часа после приготовления раствора регистрируются четыре синглета и два дублета АВ-системы, а через 48 часов наступает равновесие (рис.2.34). Ожидается такая же картина наблюдается и в случае его энантиомера $\text{P}_4^{\text{RSSR}}\text{C}_2^{\text{SS}}$ – **2.76S**, полученного из оптически чистого (*S*)- α -метилбензиламина [201]

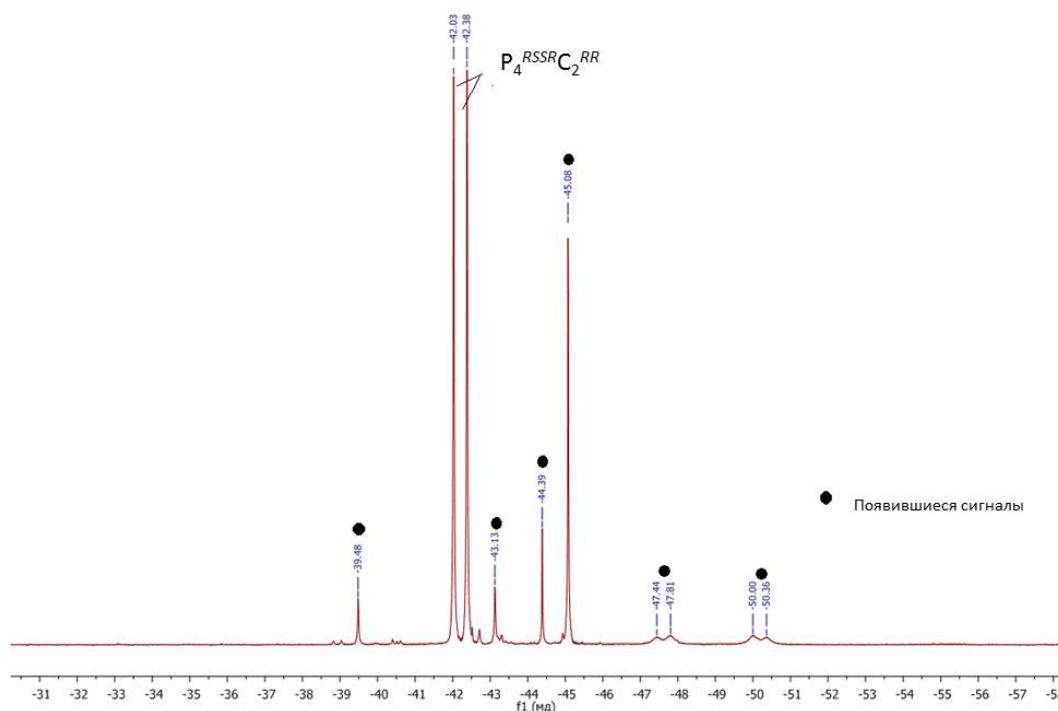


Рисунок 2.34 Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.76R** in CDCl_3 , записанный через 48 часов после растворения макроцикла

Поскольку образование других стереоизомеров за счет изменения конфигурации хиральных атомов углерода в условиях эксперимента исключено, можно предположить, что происходит изменение конфигурации атомов фосфора макроцикла, а также имеет место превращение макроцикла в 8-членные циклы, аналогично процессам,

происходящим в 14-членных циклах. В отличие от дейтерохлороформа в дейтеробензоле указанное равновесие устанавливается в течение двух недель, что подтверждает катализ превращения макроцикла в растворе следовыми количествами хлороводорода в дейтерохлороформе. Для проверки данной гипотезы были проведены эксперименты с добавлением в образцы разных количеств уксусной кислоты, триэтиламина и гидроксида натрия, а также ДБУ (рис. 2.35 – 2.38).

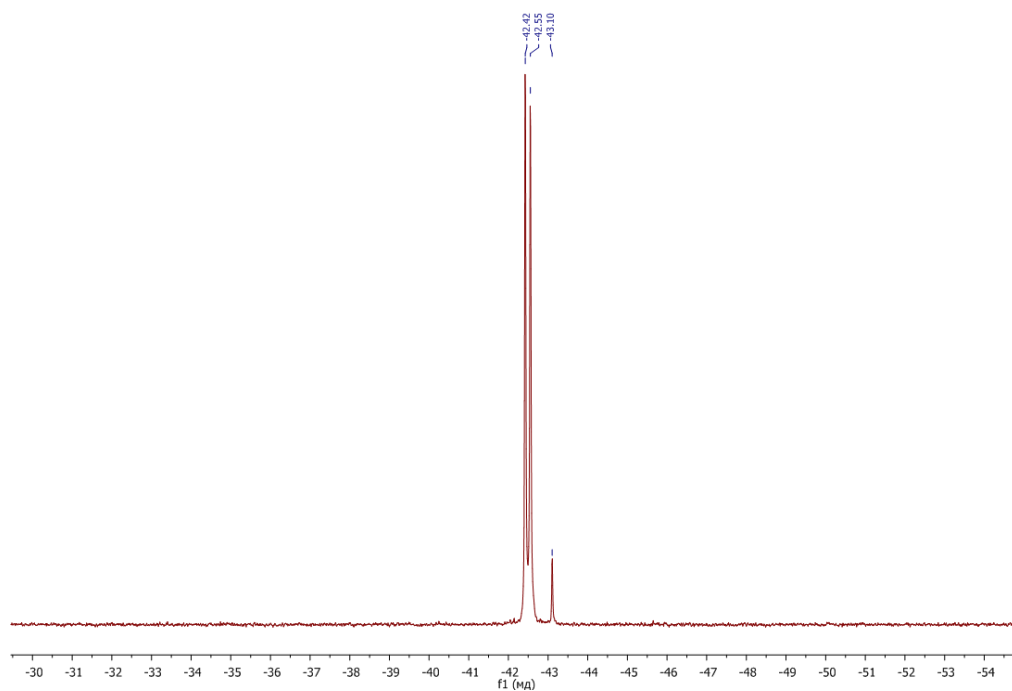


Рисунок 2.35. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.76R** (растворитель: C_6D_6 , $V=0.5$ мл, $c = 0.01$ г/мл) с добавлением 0.1 мл 10% уксусной кислоты в бензоле). Записан через 5 минут после приготовления образца. Такая же картина наблюдается для образца с добавлением 0.1 мл 0.1% уксусной кислоты в бензоле, записанного через 40 минут после приготовления.

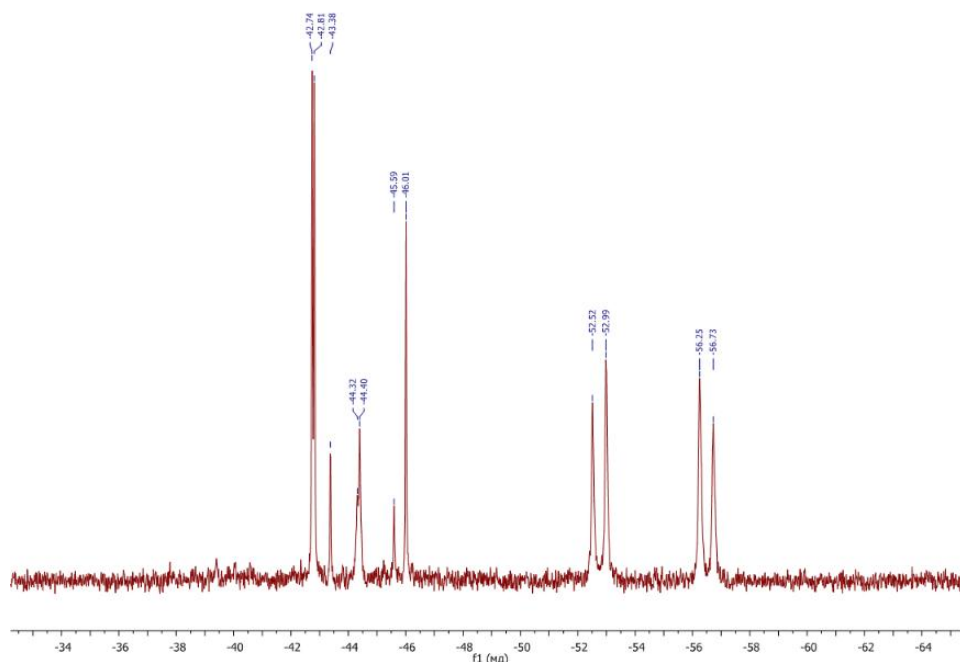


Рисунок 2.36. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.76R** (растворитель: C_6D_6 , $V=0.5$ мл, $c = 0.01$ г/мл) с добавлением 0.1 мл 10% уксусной кислоты в бензоле). Записан через 23 минуты после приготовления образца.

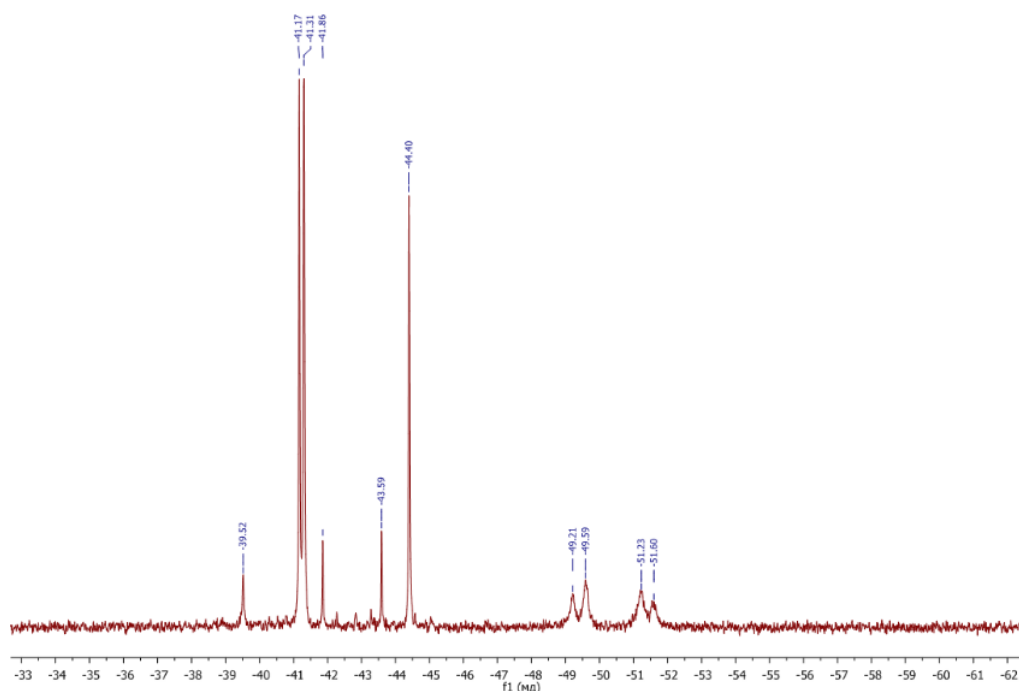


Рисунок 2.37 Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.76R** (растворитель: C_6D_6 , $V=0.5$ мл, $c = 0.01$ г/мл) с добавлением 0.1 мл 0.1% уксусной кислоты в бензоле). Записан через 44 часа после приготовления образца.

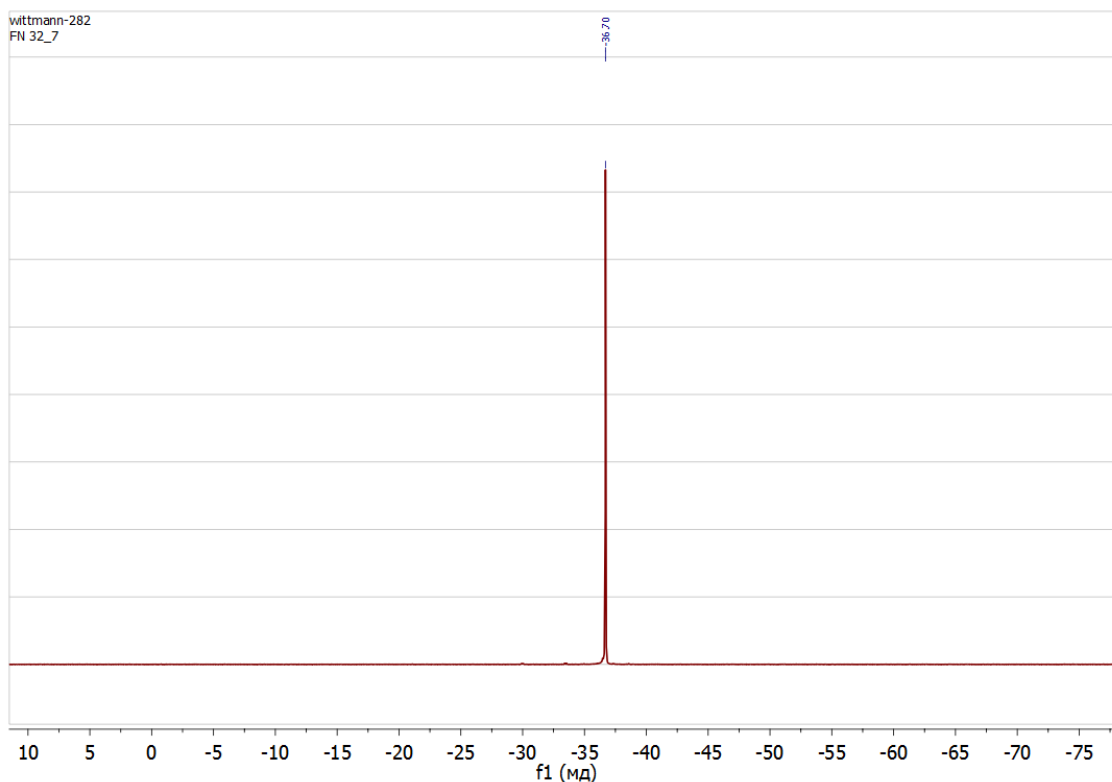
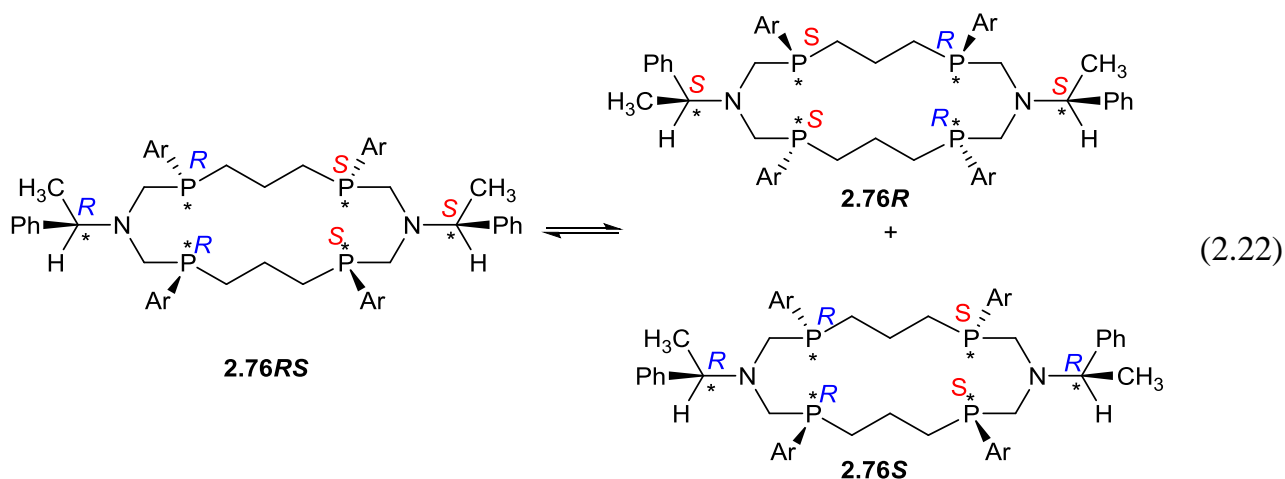


Рисунок 2.38 Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.61** (растворитель: C_6D_6 , $V=0.5$ мл, $c = 0.01$ г/мл) с добавлением ДБУ 0.1%. Записан через 2 недели после приготовления образца.

Было обнаружено, что добавление в образец 0.1 мл 10% уксусной кислоты приводит к снижению времени достижения равновесия до 23 минут, тогда как такое же количество 0.1% кислоты – до 44 часов. В отличие от кислоты, добавление основания – триэтиламина, гидроксида натрия или ДБУ - позволяет образцу оставаться неизменным в течение длительного времени и практически полностью подавляет превращения макроцикла в растворе.

Таким образом, доказано, что все превращения в растворе являются протон-катализируемым процессом. Еще раз стоит подчеркнуть, что для всех образцов 16-членных макроциклов, сигнал исходного макроцикла в состоянии равновесия остается преобладающим. Более того, после удаления растворителя из образцов снова кристаллизуется исходный макроцикл с хорошим выходом.

В отличие от энантиоцистых **2.76R** или **2.76S** в спектрах ЯМР их аналога на основе рацемата амина - $P_4^{RSSR}C^{RS}$ - изомера **2.76** (далее **2.76RS**) состоянии равновесия было зарегистрировано значительно больше сигналов. Мониторинг процессов, происходящих в этом образце методом ЯМР спектроскопии показал, что через 10 минут после растворения образца в дейтерохлороформе, в спектре ЯМР ^{31}P наряду с основным сигналом исходного изомера **2.76RS** при -42.5 м.д. регистрируется два равноинтенсивных сигнала при -42.39 м.д. и -42.04 м.д., относящихся энантиомерной паре **2.76R/2.76S**. (Схема 2.22, рис.2.39)



В спектрах ЯМР 1H также наблюдается характеристичный для этих энантиомеров двойной набор сигналов. Малоинтенсивные сигналы при -43.09 м.д. и -39.5 м.д., вероятно, относятся к другим стереоизомерам или 8-членному циклу. Через 97 часов после приготовления образца в спектре ЯМР ^{31}P регистрируется уже 15 дополнительных групп сигналов, и далее данная картина остается неизменной (рис.2.39в). Восемь групп сигналов наблюдались в спектрах равновесных смесей энантиомеров **2.76R** или **2.76S** (рис. 2.34 и рис. 2.39в, отмечены черными кружочками), тогда как семь других (пять синглетов и два дублета АВ-системы, отмечены красными треугольниками) относятся, вероятно, к четырем стереоизомерам с разными комбинациями конфигураций четырех атомов фосфора и разной конфигурацией двух атомов углерода и двум восьмичленным циклам.

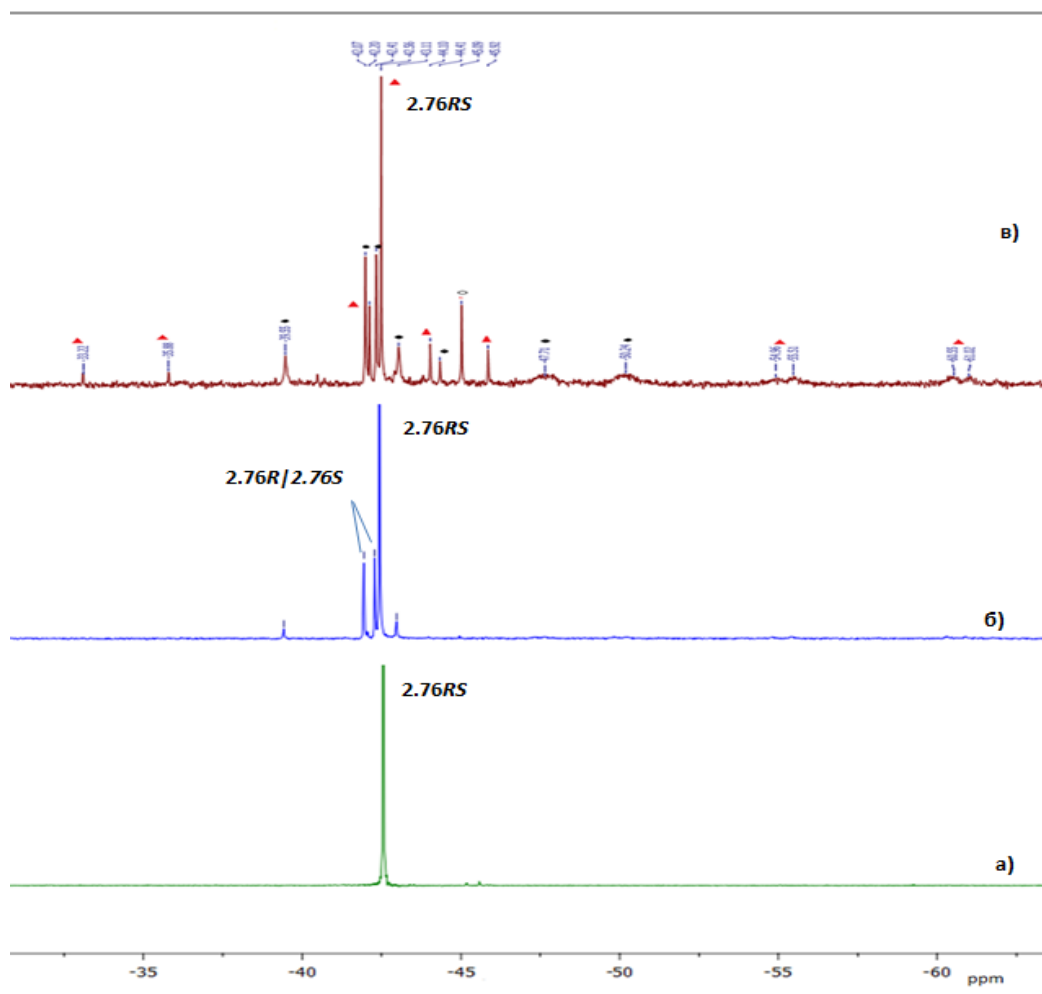


Рисунок 2.39. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **2.76RS** в CDCl_3 . а) сразу после приготовления образца; б) через 10 минут после приготовления образца; в) через 97 часов после приготовления образца

Появление в спектре соединения **2.76RS**, содержащего два хиральных атома углерода с разной конфигурацией (*R* и *S*) в экзоциклических заместителях, соединений **2.76R** и **2.76S** с одинаковой конфигурацией экзоциклических хиральных центров (рис. 2.39б) кажется весьма необычным, и, поскольку изменение конфигурации атомов углерода требует значительно более жестких условий, единственным объяснением остается межмолекулярный обмен эндоциклическими аминогруппами, несущими хиральный заместитель. Для доказательства данного предположения был проведен эксперимент, при котором были смешаны эквимольные количества энантиоцистных

2.76R и **2.76S** [261]. Предполагалось, что, если в этом случае возможен межмолекулярный обмен эндоциклическими аминогруппами, то в смеси двух энантиомерных форм согласно схеме 2.22 должно появиться соединение с разными конфигурациями атомов углерода в экзоциклических заместителях – **2.76RS**. Действительно, после смешивания **2.76R** и **2.76S** в CDCl_3 уже через час в спектре ЯМР ^{31}P регистрировался сигнал соединения **2.76RS**, а через 67 часов система достигла равновесия и спектр ЯМР ^{31}P был полностью идентичен спектру, представленному на рис. 2.39в. (рис. 2.40). Более того, после удаления растворителя из равновесной смеси были выделены кристаллы чистого **2.76RS**.

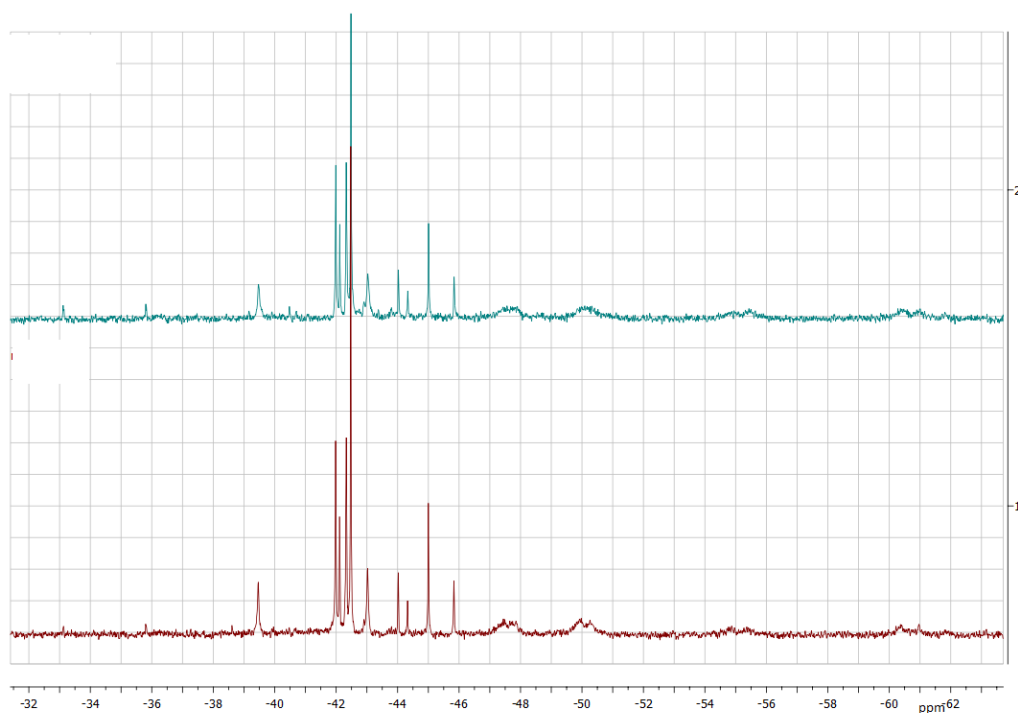


Рисунок 2.40 ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры равновесных смесей: после растворения соединения **2.76RS** в CDCl_3 (голубой) и смеси, содержащей эквимольные количества соединений **2.76S** and **2.76R** в CDCl_3 (красный).

Данный эксперимент доказывает, что действительно происходит обмен эндоциклическими аминогруппами, сопровождающийся разрывом и образованием связей в аминотилфосфиновом фрагменте.

Наибольшее содержание исходного *RSSR* изомера 16-членного макроцикла в равновесной смеси в растворе подтверждает его термодинамическую предпочтительность относительно остальных компонентов динамической системы. С этой точки зрения было интересным выяснить, как поведет себя в растворе другой, *RRRR/SSSS* - изомер **2.66**. Оказалось, что после растворения соединения **2.66** в C_6D_6 в спектрах ЯМР ^{31}P уже на следующий день наряду с сигналом исходного макроцикла при -31.0 м.д. регистрируются два новых сигнала в значительно более слабых полях при -24.9 м.д. и -26.3 м.д. (рис. 2.41).

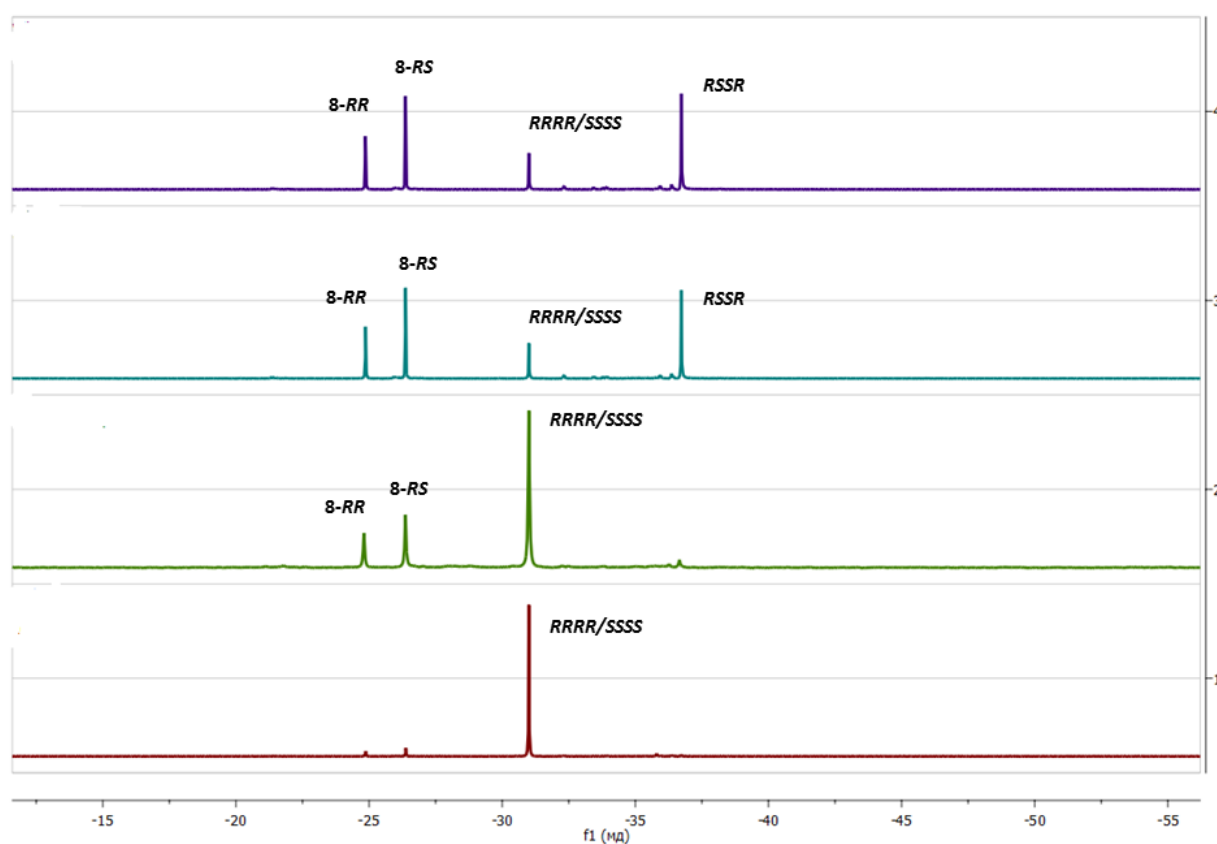


Рисунок 2.41 Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.66** (16-*RRRR/SSSS*) в C_6D_6 при $T=303K$ 1) сразу после приготовления образца; 2) через 2 суток после приготовления образца; 2) через 4 суток; 1) после достижения равновесия – 8 суток

Такое положение сигналов более характерно для восьмичленных циклов и относится в данном случае *рац*- и *мезо*-изомерам 1-аза-3,6-дифосфациклооктанов

соответственно. Через 4 суток начинает нарастать сигнал при -36.4 м.д., относящийся с большой долей вероятности *RSSR*-изомеру 16-членного цикла (согласно таблице 2.4, все представители *RSSR*-изомеров *P*-фенилзамещенных 16- P_4N_2 -корандов в спектрах ЯМР ^{31}P регистрировались в области -36.0 - -37.0 м.д.). В равновесном состоянии сигнал исходного *RRRR/SSSS*-изомера становится наименьшим, тогда как интегральная интенсивность сигнала *RSSR*-изомера близка по значению интенсивности сигнала *RS*-изомера 1-аза-3,6-дифосфациклооктана. Предположение о том, что последний является *RS*-изомером 1-аза-3,6-дифосфациклооктана основано на полученных ранее экспериментальных данных [203], демонстрирующих, что только для него реализуется наиболее выгодная для восьмичленных циклов конформация «кресло-кресло». Также появление новых групп сигналов наблюдается и в ПМР спектрах. Сопоставляя данные ПМР спектроскопии исходного **2.66** и смесей в разные моменты превращения, удалось определить химические сдвиги метильных протонов трет-бутильного заместителя при атомах азота и протонов *P-CH₂-N*-фрагментов и для каждого компонента равновесной смеси. Данные по содержанию компонентов в смеси после достижения близки к составу компонентов динамической системы в реакционной смеси при получении макроцикла **2.66**. Вероятно, необычное поведение макроцикла на основе трет-бутиламина обусловлено стерическими требованиями трет-бутильного заместителя и пониженной нуклеофильностью атома азота, связанного с ним.

2.3.4. Превращения 18-, 20- и 22-членных макроциклов в растворах

Как было представлено в гл. 2.2.5, синтез высших представителей гомологического ряда новых P_4N_2 -макроциклов протекает региоселективно с образованием продуктов «2+2» циклоконденсации, но, в отличие от 14- и 16-членных циклов, отличается значительно меньшей избирательностью к выделяемому изомеру, в результате чего из разных реакций выделялись разные стереоизомеры. Поведение в растворах *RRRR/SSSS* – изомера **2.84**, или *RSSR* изомеров **2.85** и **2.91** хорошо согласуется со спектральными данными реакционных смесей в синтезе вышеуказанных соединений, демонстрируя аналогичный состав смесей в состоянии равновесия.

В частности, в растворах соединений **2.84**, **2.85** и **2.91** в C_6D_6 не регистрируется появления сигналов циклов с меньшим размером, как это наблюдалось для 14- и 16-членных представителей P_4N_2 корандов, однако в ЯМР спектрах нарастают сигналы одного или двух стереоизомеров (рис 2.42 - 2.44).

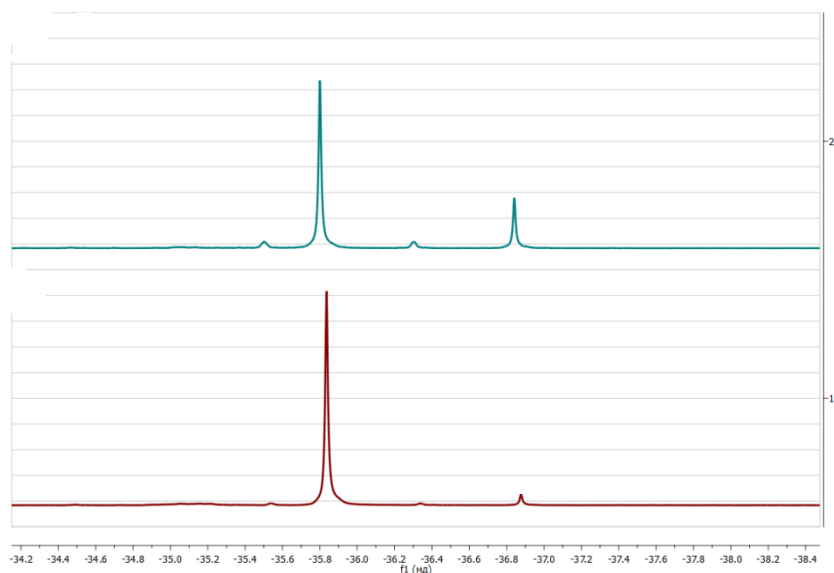


Рисунок 2.42 Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.84** (18-*RRRR/SSSS*) в C_6D_6 при $T=303K$ 1) через 2 часа после приготовления образца; 2) через 5 суток после приготовления образца

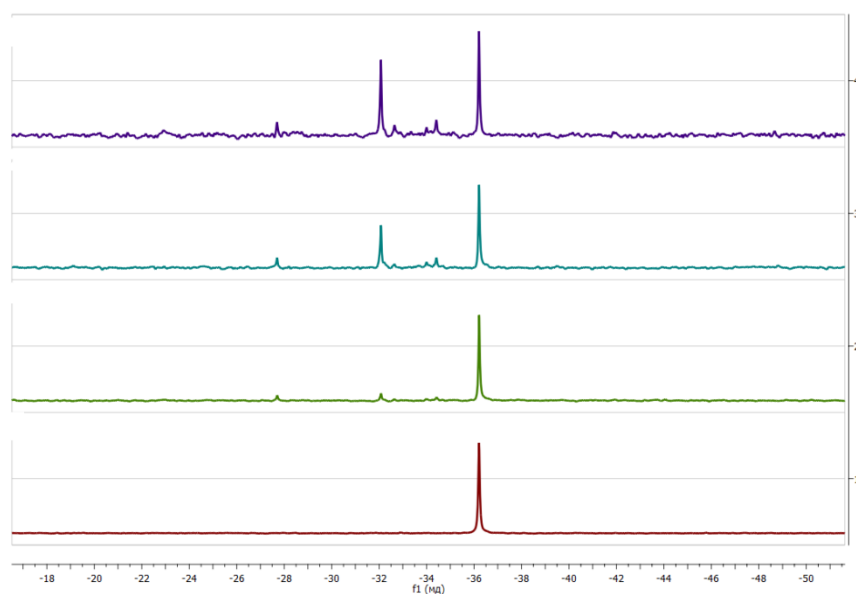


Рисунок 2.43 Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.85** (18-*RSSR*) в C_6D_6 при $T=303K$ 1) сразу после приготовления образца; 2) через 2 суток после приготовления образца; 2) через 7 суток; 1) после достижения равновесия – 9 суток

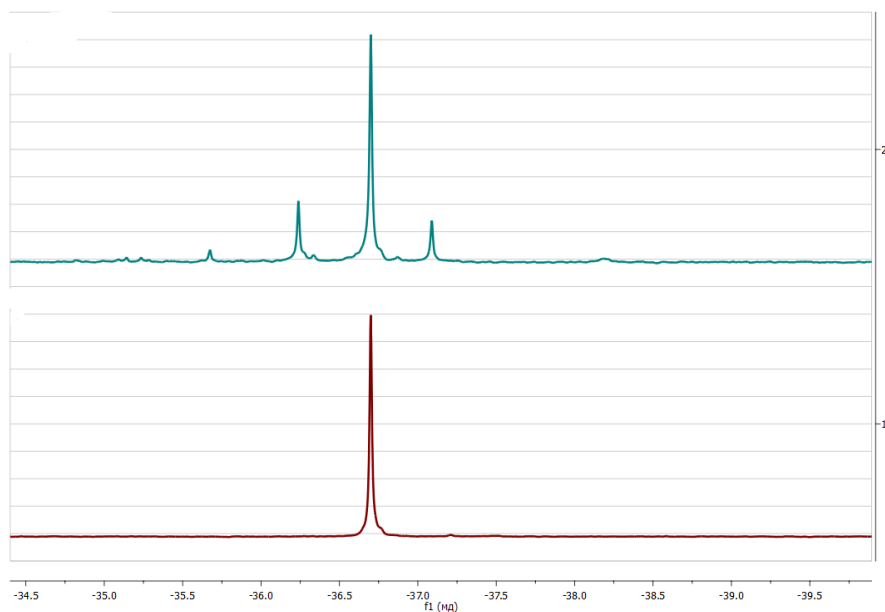


Рисунок 2.44 Спектры ЯМР ^{31}P раствора соединения **2.91** (22-*RSSR*) в C_6D_6 при $T=303\text{K}$
 1) сразу после приготовления образца; 2) после достижения равновесия – 9 суток

Синглетный характер этих сигналов свидетельствует о симметричной структуре макроциклов. В положении равновесия, которое наступает практически во всех случаях в течение 7 - 9 дней (рис. 2.42 – 2.44), независимо от конфигурации исходного стереоизомера, он остается преобладающим, что свидетельствует о его термодинамической стабильности. Данные квантово-химических расчетов⁸ подтверждают это предположение. В частности, для соединения **2.85** наиболее предпочтительным является *RSSR*-изомер, для которого энергия Гиббса ниже на 3.64 ккал/моль, чем для *RRRR/SSSS*-изомера, и наоборот, для соединения **2.83** – энергия Гиббса *RRRR/SSSS*-изомера ниже на 3.45 ккал/моль, чем для *RSSR*-изомера. Кроме того, важно отметить, что рассчитанные энергии Гиббса для моделированных 9-членных циклов оказались на 12 ккал/моль выше, чем для 18- $[\text{P}_4\text{N}_2]$ -анов, что согласуется с экспериментальными данными, демонстрирующими отсутствие их в равновесных смесях.

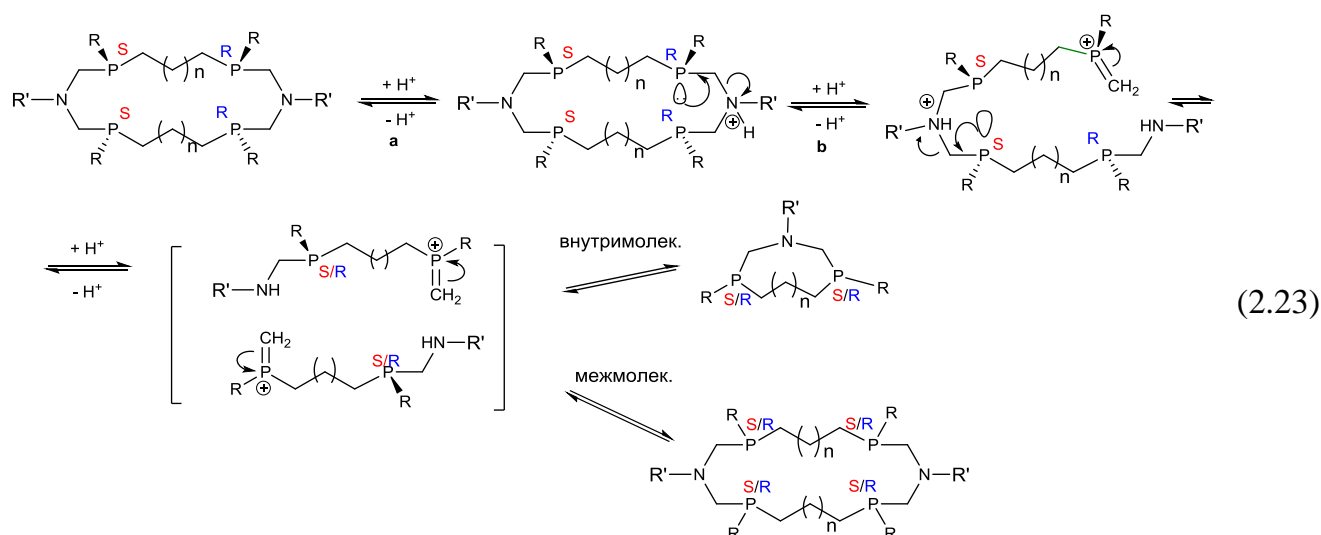
⁸ Выполнены к.ф.-м. наук Герасимовой Т.П.

Таким образом, можно заключить, что для макроциклических P_4N_2 корандов в растворах характерны два основных процесса - превращение в циклы меньшего размера и/или стереоизомеризация с образованием других изомеров макроцикла. Эти процессы обусловлены протон-индуцированным разрывом связей во фрагменте $P-CH_2-N$ и образованием новых. В гомологическом ряду P_4N_2 корандов первый процесс характерен для 14- и 16-членных циклов, тогда как второй процесс более характерен для 18-, 20- и 22-членных макроциклов.

2.3.5 Предполагаемый механизм превращений

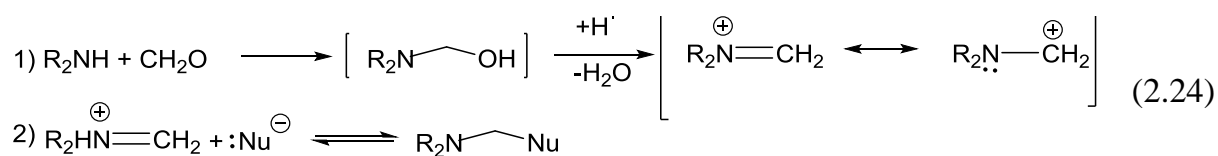
Согласно литературным данным, трехкоординированный атом фосфора в третичных фосфинах имеет значительно более высокий барьер пирамидальной инверсии - 30 - 35 ккал/моль по сравнению с азотом в аминах (4 - 10 ккал/моль), что объясняет наличие нескольких диастереомеров в случае двух и более атомов фосфора в молекуле. Инверсия атома фосфора проходит через плоскую форму, поэтому любые стерические или электронные факторы, стабилизирующие плоскую конформацию, в целом понижают барьер его инверсии. Экспериментально полученное значение инверсии атомов фосфора в 14-членных корандах, соответствующее 20 - 22 ккал/моль, ниже обычного для третичных фосфинов и свидетельствует в пользу более низкого по энергии «плоского» переходного состояния. Другой факт, в частности стабильность синтезированных макроциклов в растворах в присутствии оснований в течение длительного времени и ускорение превращений в присутствии протоно-доноров, свидетельствует о протон-индуцированном механизме таких превращений. И последнее, совершенно очевидно, что переходы стереоизомеров, реорганизация макроцикла с образованием циклов меньшего размера, а также обмен эндоциклическими аминогруппами происходит за счет разрыва и образования связей во фрагменте $P-CH_2-N$.

Принимая во внимание вышеизложенные факты, можно предложить следующую схему превращений (схема 2.23).



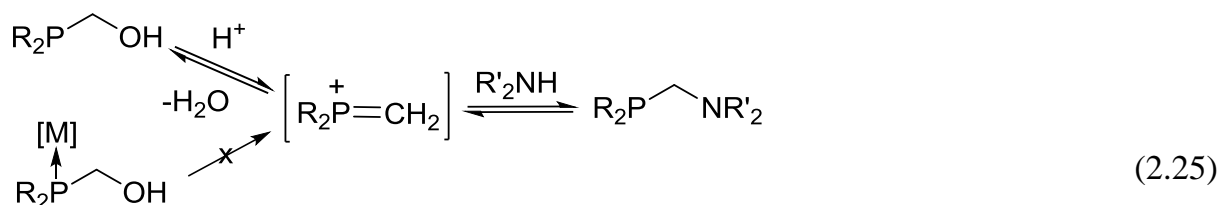
Первоначально в результате протонирования одного из атомов азота происходит раскрытие цикла за счет разрыва связи C-N аминотилфосфинового фрагмента и образование метиленфосфониевого интермедиата (схема 2.23) аналогично процессу, наблюдаемому в классической реакции Манниха, где в качестве интермедиата образуется иминиевый катион (схема 2.24).

Классическая реакция Манниха



Образование метиленфосфониевого интермедиата также предполагал Тайлер [267], который показал, что при блокировании НЭП атома фосфора гидроксиметилфосфина за счет координации с металлоцентром или бораном, не происходит реакции с аминами с образованием аминотильных производных, несмотря на высокую нуклеофильность координированных РН-фосфинов, образующихся в результате потери координированным гидроксиметилфосфином формальдегида, способного при добавлении амина давать иминиевый катион. (схема 2.25).

«Фосфиновая» конденсация типа Манниха



[M] = FeCl₂, RuCl₂, NiCl₂, BH₃

Такое поведение может быть объяснено только формированием метиленфосфониевого катиона, в котором образование π -связи P=C происходит за счет НЭП фосфора. В метиленфосфониевом катионе, очевидно, атом фосфора плоский sp^2 -гибридизованный, а, следовательно, при последующей нуклеофильной атаке и восстановлении sp^3 -гибридизации и циклической структуры в целом конфигурация атома фосфора может измениться.

Вероятно, разрыв C-N-связи происходит достаточно быстро в обоих аминометилфосфиновых фрагментах макроцикла с образованием двух ациклических фрагментов (схема 2.23). В пользу такого предположения говорит факт, что разрыв только одного фрагмента должен был привести к изменению конфигурации лишь одного атома фосфора и при последующем замыкании цикла должны образоваться несимметричные *SRRR* или *SSRS* изомеры, для которых в спектрах ЯМР ³¹P должно регистрироваться не менее трех сигналов. Однако, как правило, при мониторинге поведения макроциклов в растворах было замечено, что первым образуется симметричный стереоизомер, который регистрируется в спектре ЯМР ³¹P в виде синглета. Более того, разрыв только одной связи не объясняет обмен экзоциклическими заместителями при атомах азота в хиральных аминометилфосфинах. Далее углеродный атом метиленфосфониевого фрагмента претерпевает нуклеофильную атаку вторичного атома азота и происходит замыкание цикла. Следует отметить два основных направления этой нуклеофильной атаки – внутримолекулярную, ведущую к образованию среднециклического продукта, и межмолекулярную – в результате которой

образуются макроциклы. (схема 2.23). Предполагая такой механизм, становится понятным факт уменьшения склонности к образованию $[P_2N]$ -анов для высших представителей гомологического ряда макроциклов P_4N_2 . Увеличение расстояния между потенциально взаимодействующими центрами снижает возможность внутримолекулярного взаимодействия и увеличивает вероятность межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, показано, что циклические и макроциклические аминотилфосфины в растворах в условиях кислотного катализа формируют динамические системы взаимопревращающихся изомеров и циклов меньшего размера [268]. Выявлены внешние факторы, ускоряющие достижение равновесия динамической системы или полностью прекращающие динамические процессы. Данные сведения открывают возможности управления поведением циклических аминотилфосфинов в растворах для их дальнейшего применения в координационной химии и катализе.

2.4. Реакции окисления и сульфирования циклических и макроциклических аминотилфосфинов

Наличие свободной неподеленной электронной пары у трехкоординированного атома фосфора определяет специфические химические свойства фосфинов, в частности их способность легко увеличивать степень окисления с P^{+3} в P^{+5} . Хорошо известны и изучены свойства фосфинов присоединять кислород и серу с образованием фосфорильных или тиофосфорильных соединений, протонироваться и образовывать фосфониевые соли с галогеналканами, давать фосфораны и фосфин-илиды. Кроме того, именно наличием НЭП обусловлена способность фосфинов образовывать координационные связи с соединениями, имеющими низколежащие диффузные вакантные орбитали, в частности с переходными металлами в низких степенях окисления. В соединениях, содержащих несколько фосфиновых центров, все вышеперечисленные реакции могут проходить с образованием нескольких продуктов, включая продукты «неполного» взаимодействия. Более того, склонность представленных в данной работе классов циклических и макроциклических

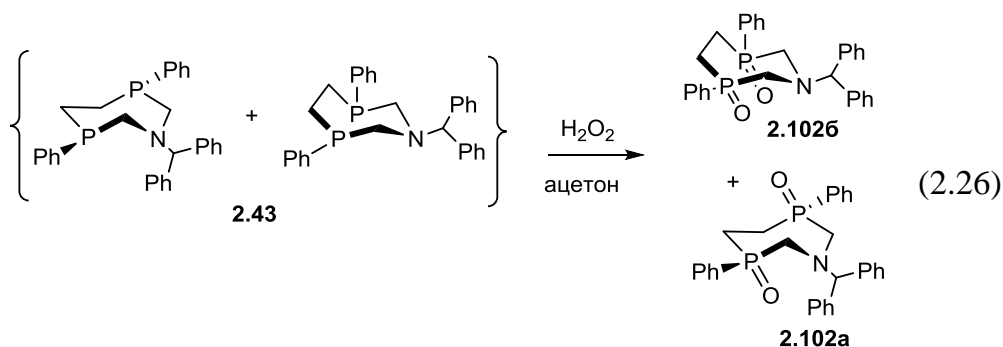
аминометилфосфинов с несколькими фосфиновыми центрами к превращениям в растворах, продемонстрированная в разделе 2.3, может влиять на результат реакции, и наоборот, блокирование НЭП должно повлиять на поведение макроциклов в растворе, поскольку именно НЭП атома фосфора участвует в образовании метиленфосфониевого катиона, являющегося ключевым интермедиатом в превращениях аминометилфосфинов.

Важной задачей данной работы было оценить конфигурационную устойчивость четырехкоординированных атомов фосфора в циклических оксидах и сульфидах, определить возможность трансформации цикла или стереоизомеризации в системах с P(V)-CH₂-N-фрагментом. Полученные данные могут служить основой для моделирования и предсказания поведения циклических аминометилфосфинов в качестве лигандов при комплексообразовании. В качестве базовых соединений для исследования были выбраны 7-, 14- и 18-членные гетероциклы, как представители, демонстрирующие основные типы динамического поведения в растворах: быстрые стереоизомерные превращения и реакции обратимого расщепления макроциклов. Таким образом, данное исследование позволит ответить на следующие ключевые вопросы: 1) влияет ли окисление или сульфирование на стереоизомерный состав продуктов; 2) протекают ли химические реакции с участием НЭП фосфора с образованием продуктов с разным размером цикла; 3) способны ли оксиды и сульфиды циклических и макроциклических аминометилфосфинов взаимопревращаться

2.4.1. Реакции окисления 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов

Способность среднециклических аминометилфосфинов присоединять кислород и серу относится к базовым реакциям третичных фосфинов и хорошо изучена. [269 - 271]. Однако было неизвестно, как ведут в условиях окисления или сульфирования фосфора различные стереоизомеры аминометилфосфинов и могут ли эти реакции протекать стереоселективно, с сохранением или изменением конфигурации атомов фосфора и сопровождаются ли они изменением размера цикла.

Оказалось, что 7-членные гетероциклические соединения **2.35** – **2.54** в растворах в отсутствие инертной атмосферы подвергаются аэробному окислению, что проявляется в появлении в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ сигналов соответствующих оксидов в области 36 - 40 м.д. Взаимодействие смеси соединений *рау*- и *мезо*-изомеров соединения **2.43** в соотношении 1.0 : 0.6 с перекисью водорода в ацетоне привело к смеси изомеров 1-бензгидрил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфорилциклогептана **2.102a** и **2.102b** (схема 2.26) без изменений в стереоизомерном составе согласно соотношению интегральных интенсивностей сигналов продуктов в спектре ЯМР ^{31}P [239]



В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ и ^1H выделенных после разработки реакционной смеси кристаллов соединения **2.102** наблюдается двойной набор сигналов при 36.3 м.д. и 34.4 м.д в соотношении 1 : 0.4 что соответствует оксидам **2.102a** и **2.102b** соответственно. Небольшое увеличение количества оксида *RR/SS*-изомера **2.102a** по сравнению с содержанием *RR/SS*-изомера в изначальной смеси может быть объяснено его лучшей кристаллизацией. Об этом же свидетельствует выделение кристаллов чистого *рау*-изомера **2.102a** после перекристаллизации смеси диастереомеров **2.102** из бензола. Вычитанием спектральных данных чистого изомера **2.102a** из ЯМР – спектров смеси диастереомеров удалось достоверно определить сигналы второго изомера **2.102b** в смеси. Молекулярная структура **2.102a** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.45).

Конфигурация атомов фосфора *RR/SS*, конформация семичленного гетероцикла «*твист-кресло*» аналогична конформации *рау*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. Фенильные заместители при атомах фосфора и атомы кислорода фосфорильных фрагментов имеют *анти*-ориентацию относительно плоскости C1P1C4P2. Расстояние между атомами фосфора несколько больше, чем в неокисленном *рау*-изомере **2.43** (3.731 Å против 3.529 - 3.547 Å). [226]

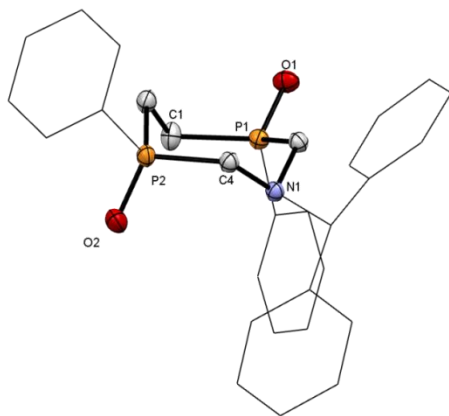


Рисунок 2.45. Молекулярная структура соединения **2.102a** (атомы водорода не показаны)

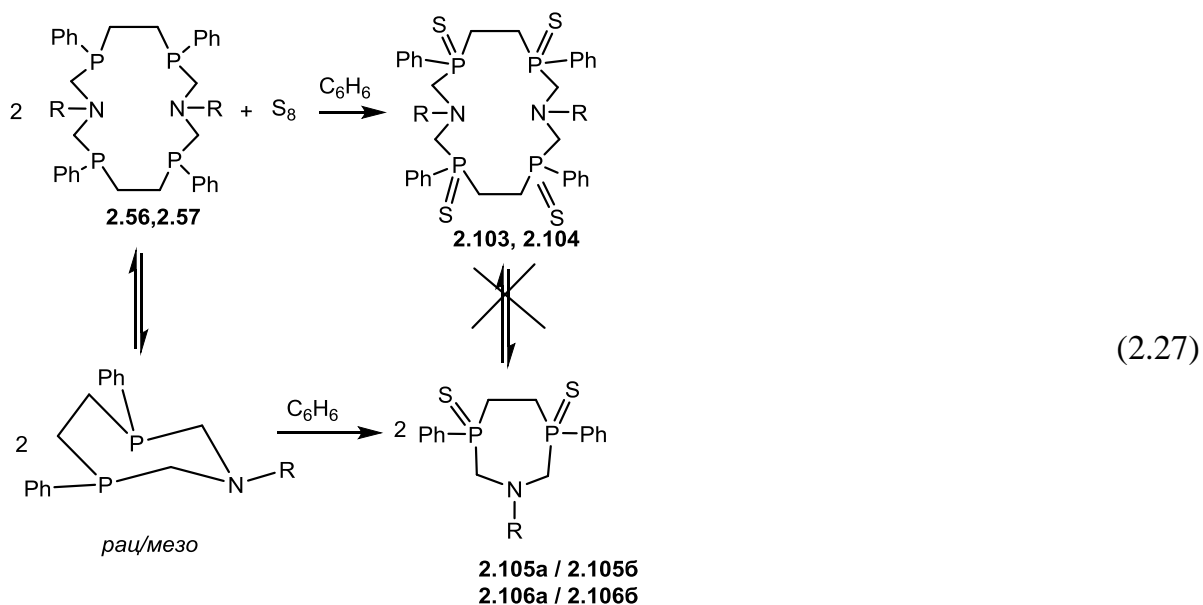
Атом азота находится в пирамидальном окружении (сумма углов C-N связей 334.46°). Длина связей P=O в фосфорильных фрагментах составила 1.49 \AA . В целом, молекулярная структура соединения **2.102a** очень близка структуре **2.43**, а направление атомов кислорода фосфорильного фрагмента совпадает с положением НЭП атомов фосфора в соединении **2.43**.

Важно отметить, что после растворения чистого **2.102a** в органических растворителях и стоянии в растворе в течение полугода не наблюдается изменения спектральной картины (наблюдения основаны на методе ЯМР спектроскопии), а, следовательно, не происходит образования второго изомера **2.102b**, как это наблюдалось для исходного 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **2.43**. Присоединение кислорода «блокирует» НЭП, и P-CH₂-N-фрагмент становится значительно более стабильным. Это подтверждает, что лабильность P(III)-CH₂-N-фрагмента играет ключевую роль в изомеризации 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов и косвенно свидетельствует о реализации механизма с образованием метиленфосфониевого интермедиата.

2.4.2 Реакции сульфирования 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов

Изучение роли НЭП атомов фосфора в процессах стереоизомерных превращений или трансформации цикла в макроциклических аминотетильных производных было продолжено на примере сульфидов 14-членных макроциклов **2.56** и **2.57**.

Взаимодействие макроциклов **2.56**, **2.57** с элементарной серой при кипячении протекает с образованием соответствующих сульфидов **2.103** и **2.104**, которые самопроизвольно кристаллизовались после охлаждения реакционных смесей и выделялись с выходом 71 – 74 % (Схема 2.27).



R= *i*-Pr (**2.56**, **2.103**, **2.105**)
c-Hex (**2.57**, **2.104**, **2.106**)

Данные масс-спектрометрии подтверждают образование макроциклических сульфидов (значения m/z 787 $[M]^+$ и 867 $[M]^+$ для **2.103** и **2.104** соответственно). В спектрах ЯМР ^{31}P сульфидов **2.103** и **2.104**, снятых в дейтерохлороформе, регистрируется по одному сигналу в области 43 м.д., что свидетельствует о присоединении серы по всем атомам фосфора и образовании одного симметричного стереоизомера. Сигналы протонов цикла в спектрах ЯМР ^1H соединений **2.103** и **2.104** регистрируются в виде четырех групп сигналов. Как и в случае несulfированных аналогов, аналитическим спектральным признаком макроцикла является сильнополюное расположение сигнала одного из протонов P-CH₂-N-фрагмента - при 2.86 м.д. для соединения **2.103** и 2.90-3.05 м.д. для сульфида **2.104**. Кроме того, два дублета метильных групп изопропильного заместителя в сульфиде **2.103** при 0.92 м.д. и 1.42 м.д. свидетельствуют об их *in*- и *out*-расположении, аналогично такому же в несulfированном макроцикле, что подтверждает близкую конформацию аминного фрагмента в макроцикле. В целом спектральные характеристики свидетельствуют о том, что в результате сульфирования образуются те же *RRRR/SSSS*-стереоизомеры.

Полученные сульфиды **2.103** и **2.104** стабильны на воздухе, а при длительном нахождении в растворе не изомеризуются и не трансформируются в семичленные циклы. Данный факт свидетельствует о том, что, как и в случае с 1-аза-3,6-дифосфорилциклогептанами, изменение координационного числа и степени окисления фосфора путем присоединения серы, увеличивает стабильность P-CH₂-N-фрагмента, ответственного за изменения конфигурации атомов фосфора и размерности гетероциклов.

В фильтрах реакционных смесей после выделения сульфидов **2.103** и **2.104** в области 43 – 46 м.д. регистрируются сигналы *мезо*- и *рац*-изомеров семичленных циклов **2.105** и **2.106** (Схема 2.27). К сожалению, низкое содержание соединений в фильтрате не позволило однозначно соотнести сигналы протонов в спектрах ПМР. Медленное упаривание растворителя из фильтрата после выделения соединения **2.106** привело к образованию единичных кристаллов дисульфида 1-аза-3,6-азадифосфациклогептана **2.1066**.

По данным РСА в сульфиде **2.1066** семичленный гетероцикл имеет характерную для семичленных циклов конформацию «*твист-кресло*» (рис. 2.46).

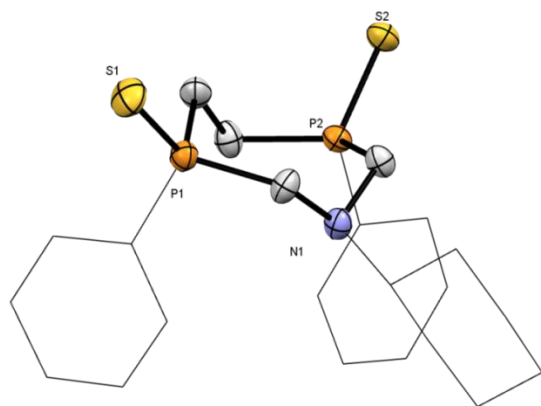


Рисунок 2.46. Молекулярная структура соединения **2.1066** (атомы водорода не показаны)

В целом, конформация циклического фрагмента близка к наблюдаемой для оксида **2.102a**. Однако, в отличие от оксида **2.102a**, представляющего *рац*-изомер, в соединении **2.1066** атомы фосфора имеют *RS*-конфигурацию и тиофосфорильные фрагменты имеют *син*-расположение относительно условной плоскости цикла. Длины связи P=S соответствуют длине кратной двойной связи и составляют 1.94 Å. Атом азота

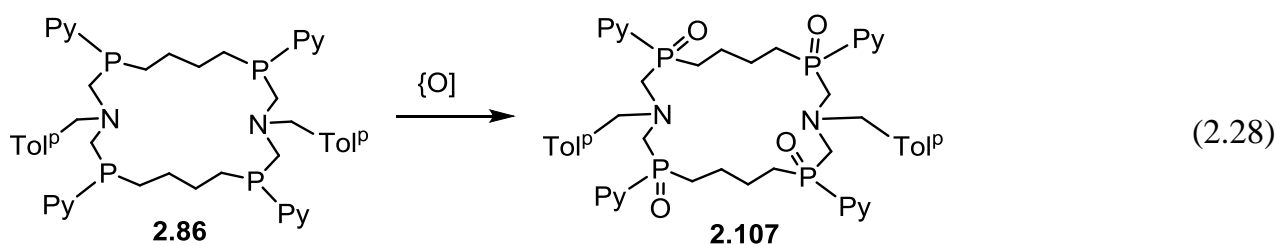
в гетероцикле **2.1066** имеет пирамидальную конфигурацию (сумма углов C-N-C составляет 336.32°). Экзоциклический циклогексильный заместитель при атоме азота расположен экваториально и имеет классическую конформацию «кресло».

Учитывая эмпирически доказанную стабильность макроциклических тетрасульфидов **2.103** и **2.104** к превращениям в растворах, образование дисульфидов **2.105** и **2.106** вероятнее всего происходит на стадии растворения исходных макроциклов и последующего добавления элементарной серы в ходе проведения реакции и связано с частичным превращением исходного макроциклического тетраakis-фосфина в кипящем бензоле в 1-аза-3,5-дифосфациклогептаны (схема 2.27). Для доказательства данной гипотезы был проведен синтез, включающий на первой стадии превращение макроциклов **2.56**, **2.57** в *рац*- и *мезо*-изомеры соответствующих 1-аза-3,5-дифосфациклогептанов **2.98** и **2.99** в ходе 30-ичасового кипячения в бензоле, с последующим добавлением необходимого количества серы для образования соответствующих сульфидов (Схема 2.27). Контроль реакции осуществлялся методом ЯМР ^{31}P спектроскопии. В ЯМР ^{31}P спектре реакционных смесей после добавления серы наблюдалось только два сигнала при + 46 м.д. и +43 м.д., при этом соотношение интегральных интенсивностей (1 : 0.4) полностью соответствовало соотношению интенсивностей *рац*- и *мезо*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов после превращения макроциклов **2.56** и **2.57**. После разработки реакционных смесей был выделен порошок, представляющий собой по данным ЯМР-, масс-спектрометрии и элементного анализа смеси диастереомеров **2.105** и **2.106**. К сожалению, разделить стереоизомеры не удалось, однако значительная разница в интегральных интенсивностях протонов позволила соотнести сигналы каждого изомера в спектре ЯМР ^1H . Примечательно, что как и в случае производных *рац*- и *мезо*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, для соединения **2.105** метильные группы экзоциклического изопропильного фрагмента в случае *рац*-изомера неэквивалентны и регистрируются в виде двух дублетов, тогда как *мезо*-изомера – в виде одного дублета при более сильных полях, что свидетельствует о симметричном расположении изопропильного заместителя относительно гетероцикла.

2.4.3 Реакции окисления 1,10-диаза-3,8,12,16-тетрафосфациклооктадеканов

Как было продемонстрировано в разделе 2.3.4, высшие гомологи макроциклических аминотетрафосфинов ($n = 4 - 6$) более устойчивы в растворах и их стереопревращения протекают медленнее, содержание других стереоизомеров незначительно, а образования циклов меньшего размера вообще не наблюдается.

Аэробное окисление раствора 18-членного аминотетрафосфина **2.86**, представляющего собой *RSSR*-изомер, в бензоле, привело к выделению кристаллов фосфиноксида **2.107** с выходом 75 % (Схема 2.28).



В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрируется один сигнал в области 39.5 м.д., характерной для фосфиноксидов, и не наблюдается сигналов в области третичных фосфинов, что свидетельствует об окислении всех четырех фосфиногрупп. В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 протоны $\text{P-CH}_2\text{-N}$ фрагмента регистрируются в виде двух дублетов дублетов при 2.92 и 4.03 м.д., сильнополюное положение одного из протонов свидетельствует о макроциклической структуре соединения **2.107**. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают состав соединения **2.107**.

Согласно данным РСА, фосфиноксид представляет собой 18-членный цикл с *RSSR*-конфигурацией атомов фосфора (рис. 2.47). Однако конформация макроцикла сильно отличается от наблюдаемых для неокисленных P_4N_2 -корандов. Конформация $\text{CH}_2\text{PCH}_2\text{NCH}_2\text{PCH}_2$ -фрагмента практически совпадает с наблюдаемой в «свернутых» макроциклах (рис. 2.23б), где фрагмент $\text{P-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-P}$ имеет «твист» конформацию с атомом азота, направленным внутрь полости макроцикла, а заместитель при атоме азота имеет аксиальную ориентацию, а атомы фосфора в этом фрагменте имеют одинаковую конфигурацию. Наиболее заметное отличие заключается в положении зигзагообразных бутиленовых фрагментов, связывающих атомы фосфора P1 и P2, в которых все атомы углерода вместе с атомами фосфора P2 «лежат» в плоскости макроцикла, тогда как во

всех предыдущих случаях плоскость, в которой находятся атомы углерода, перпендикулярна ей. Два других атома фосфора (P1) и два атома азота (N1) имеют транс-расположение относительно этой плоскости. Экзоциклические заместители при атомах фосфора имеют псевдоэкваториальную ориентацию, атомы кислорода фосфорильных фрагментов имеют «син-анти-син» ориентацию, характерную для *RSSR*-изомеров.

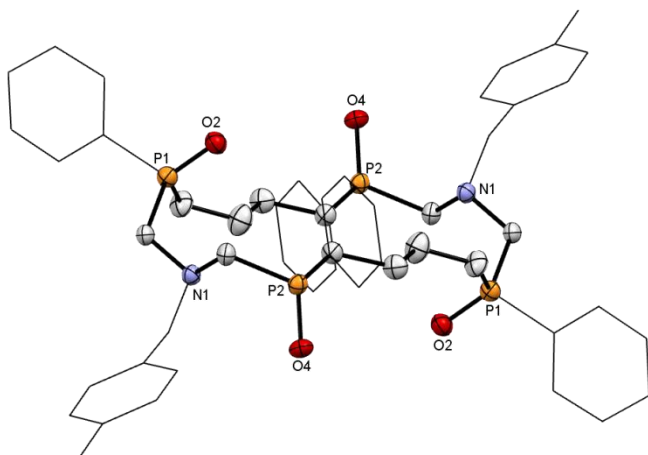


Рисунок 2.47. Молекулярная структура соединения **2.107**. Атомы водорода не показаны.

Соединение **2.107** устойчиво в растворах в течение длительного времени и не претерпевает ни стереопревращений, ни изменений размера цикла.

Таким образом, на примере циклических и макроциклических аминотилфосфорильных аминотилтифосфорильных соединений была продемонстрирована конфигурационная стабильность соединений, содержащих P-CH₂-N-фрагменты с четырехкоординированными пентавалентными атомами фосфора, что подтверждает ключевое значение наличия НЭП атомов фосфора в P-CH₂-N-фрагментах для реализации изомеризационных процессов и процессов трансформации цикла. Полученные сведения о структуре соответствующих фосфиноксидов или фосфинсульфидов подтверждают, что вероятнее всего присоединение кислорода или серы не сопровождается изменениями конфигурации исходного макроцикла. Эти данные могут служить основой для конструирования комплексов макроциклов с переходными металлами и, в частности, являться моделями для комплексов с металлами, имеющими линейное лигандное окружение.

2.5. Комплексы циклических и макроциклических аминотилфосфинов с переходными металлами

Важнейшей задачей данного исследования было изучение комплексообразующей способности полученных циклических и макроциклических аминотилфосфиновых лигандов по отношению к производным переходных металлов с целью определить роль и место этого нового типа лигандов в координационной химии переходных металлов. В последние годы значительное внимание уделяется конструированию металлокомплексов на основе аминотилфосфиновых лигандов – соединений, несущих два типа донорных центров – атомы фосфора и азота, которые выполняют разные функции: атомы фосфора формируют координационную сферу иона металла, атомы азота служат основными центрами, ответственными за трансфер протона. Такое строение комплексов напоминает природные ферменты – гидрогеназы, нитрогеназы, оксогеназы, катализирующие процессы, сопровождающиеся активацией малых молекул, а именно окисление/ синтез водорода [272 - 278], восстановление/синтез кислорода [279 - 283], восстановление CO_2 [284 - 289], окисление формиатов [290, 291], спиртов [292 – 294], восстановление нитратов/нитритов [295, 296].

Как известно, значительную роль в комплексообразовании и типе образующихся комплексов играет структура исходного лиганда, расположение его донорных центров и «совместимость» донорного центра и метал-иона. Положение НЭП атомов фосфора в исходном лиганде наряду с природой иона металла (координационное число, геометрия, полиэдр) является одним из определяющих факторов структуры образующихся комплексов. Среднециклические аминотилфосфиновые P_2N -лиганды могут выступать в комплексообразовании в качестве монодентатных, бидентатных P,P -хелатирующих, бидентатных P,P -мостиковых [297]. Азотные донорные центры, как правило, остаются несвязанными, но располагаются достаточно близко к иону металла. Имеются лишь единичные примеры, где атом азота аминотилфосфинов координирует металлоцентр и обычно это вынужденное взаимодействие, связанное со структурными особенностями комплекса. Макроциклические P_4N_2 аминотилфосфины имеют уже шесть донорных центров – четыре атома фосфора и два атома азота. Если учесть, что в данном случае атомы азота не будут принимать участия в образовании координационной связи с

переходными металлами, то полученные макроциклические аминотетрафосфиновые лиганды можно рассматривать как P_4 – лиганды. Принимая во внимание, что эти лиганды могут существовать в виде различных стереоизомеров, в исследовании их комплексообразующих свойств представлялось важным выяснить, как разные изомеры будут вести себя по отношению к разным переходным металлам с определенными геометрическими характеристиками (координационным полиэдром, координационным числом и т.д.); влияет ли размер цикла, в частности удаленность атомов фосфора друг от друга на структуру образующихся комплексов. Полученная информация позволит оценить возможности ионов переходных металлов выступать в роли темплатов для разделения смесей изомеров. Кроме того, важным в исследовании комплексообразования P_4N_2 лигандов является вопрос, как повлияет их лабильность в растворах, а именно, обнаруженная способность к реорганизации макроциклов в $[P_2N]$ -аны для 14- и 16-членных макроциклов и стереоизомерным переходам, характерным для высших членов гомологического ряда, на комплексообразующие свойства.

В качестве ионов металлов нами был выбран большой ряд «мягких» металл-ионов, для которых характерны линейная, плоско-тригональная геометрия лигандного окружения, а также все типы координационных полиэдров – плоский квадрат, тетраэдр, тригональная бипирамида, тетрагональная пирамида, октаэдр; координационные числа от 1 до 6 и степени окисления от 0 до +2. Представленные в данной работе как циклические, так и макроциклические лиганды являются мультидонорными, что, безусловно, определяет многообразие типов образующихся комплексов и их свойства, при этом наличие нескольких донорных центров может как стабилизировать, так и дестабилизировать образующийся комплекс [298]. Так, возможность координации одного иона металла по всем атомам фосфора в циклических дифосфиновых лигандах стабилизирует комплекс за счет хелатного эффекта, а в случае координации иона металла по всем четырем атомам фосфора макроциклических лигандов – за счет макроциклического эффекта. Другой тип комплексов - полиядерные соединения - может образовываться благодаря возможности координации нескольких ионов металлов по нескольким донорным центрам, как атомам фосфора, так и атомам азота. Лабильность аминотетрафосфиновых фрагментов позволяет лиганду «подстраиваться» под требования металл-иона и образовывать комплексы как первого, так и второго типа. При

этом, наряду с изомеризационными процессами, могут происходить и изменения размера цикла лиганда. В частности, недавно была показана возможность превращения среднециклических аминотилфосфинов – 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов - в 12- и 16-членные три- и тетрафосфины при их взаимодействии с CrCl_2 (ТГФ) [159, 160] или AuCl [299] и образовании соответствующих комплексов макроциклов. С другой стороны, важной задачей является исследование поведения самих комплексов в растворах, где наряду с классическими процессами диссоциации возможны стереоизомерные переходы и трансформации цикла.

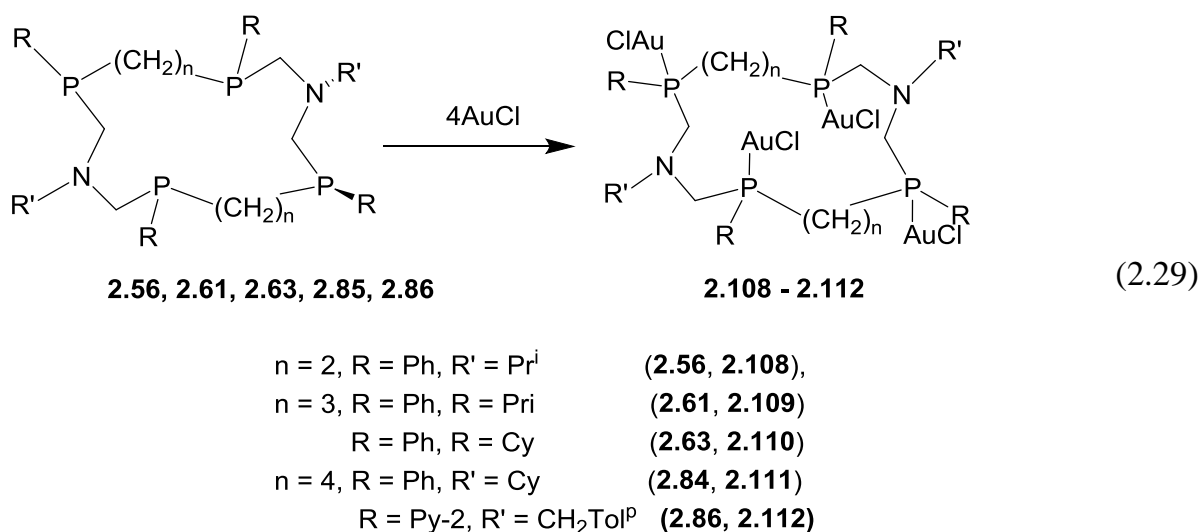
Оказалось, что сам ион металла может оказывать катализирующее действие на процессы превращения макроциклических аминотилфосфиновых лигандов. Так, добавление каталитических количеств $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$ (0.05 % моль) в раствор 16-членного макроцикла **2.61** приводит к значительному увеличению скорости превращения исходного *RSSR*-стереоизомера в другие изомеры и 8-членные циклы. Время достижения равновесия уменьшается в 80 раз по сравнению с аналогичным образцом без добавления иона металла. В свою очередь, лабильность связи Р-М в комплексах определяет их устойчивость и, безусловно, должна влиять на способность лиганда превращаться в растворах. Таким образом, динамическая система, состоящая из разных изомеров макроциклических аминотилфосфинов и среднециклических аминотилфосфинов может по-разному реагировать на воздействие различных ионов металлов, и одной из основных задач этого исследования является установление закономерностей, позволяющих управлять этой динамической системой, стабилизируя наиболее устойчивый комплекс.

2.5.1. Комплексообразование макроциклических аминотилфосфинов с производными золота(I)

В разделе 2.4 было показано, что «блокирование» НЭП атомов фосфора аминотилфосфиновых лигандов позволяет предотвратить их превращения в растворах и значительно снизить лабильность этих соединений. Одним из способов связать НЭП атомов фосфора является образование координационной связи. В свою очередь, одним

из металл-ионов, обладающих высоким сродством к фосфору, как донорному центру, является ион золота (I), для которого характерно линейное лигандное окружение.

Взаимодействие 14-членного лиганда **2.56** (*RRRR/SSSS*-изомер), 16-членных лигандов **2.61** и **2.63** (*RSSR*-изомеры) или 18-членных лигандов **2.84** и **2.86**, представляющих собой разные изомеры (*RRRR/SSSS* и *RSSR* соответственно) с четырьмя эквивалентами AuCl или Au(THT)Cl привело к образованию тетраядерных комплексов **2.108** – **2.112** с высокими выходами [262] (схема 2.29).



Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают предполагаемые составы комплексов LAu_4Cl_4 . В спектрах ЯМР ^{31}P выделенных комплексов **2.108** – **2.112** в ДМФА- d_7 регистрируется один узкий сигнал при 18 – 25 м.д., свидетельствующий о координации всех четырех атомов фосфора и их эквивалентности. Смещение сигнала комплекса в слабые поля по сравнению с сигналом свободного лиганда ($\Delta\delta \approx 50$ м.д.) характерно для фосфиновых комплексов золота (I). Значение химического сдвига находится в соответствии с литературными данными для линейных комплексов золота с циклическими дифосфинами [176]. В спектре ПМР соединения **2.108** протоны макроциклического фрагмента регистрируются в виде мультиплетов при 4.65 – 4.69 и 3.34 – 3.42 м.д. (P-CH₂-N-фрагмент), 2.71 – 2.78 м.д. (P-CH₂-CH₂-P фрагмент). Обращает на себя внимание положение двух дублетов метильных протонов изопропильного заместителя при 1.09 и 1.49 м.д., свидетельствующее о направленности аминометильного фрагмента внутрь полости макроцикла, как это

наблюдалось для свободного лиганда, что свидетельствует о сохранении общей конформации лиганда в результате комплексообразования с золотом (I). Спектры ЯМР ^1H соединений **2.109** и **2.110** имеют схожую картину в областях протонов цикла и протонов ароматических фрагментов. Так, протоны P-CH₂-N фрагмента регистрируются в виде двух дублетов АВ-системы при 4.02 м.д. и 3.71 м.д. для соединения **2.109** и при 4.05 м.д. и 3.78 м.д. для соединения **2.110**. Слабополюное положение одного из P-CH₂ протонов пропиленового фрагмента при 2.5 – 2.6 м.д. свидетельствует о сохранении макроциклической структуры лиганда в комплексах. Спектры ПМР соединений **2.111** и **2.112** в областях метиленовых протонов макроцикла аналогичны спектрам комплексов **2.108** – **2.110**.

Структуры комплексов **2.109** и **2.112** в кристаллическом состоянии были подтверждены методом РСА. (Рис. 2.48, 2.49).

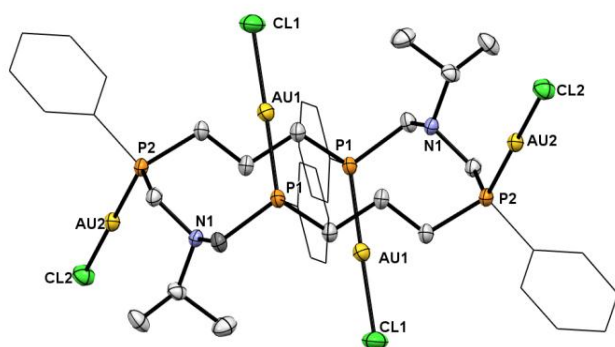


Рисунок 2.48 Молекулярная структура комплекса **2.109** (атомы водорода не показаны).

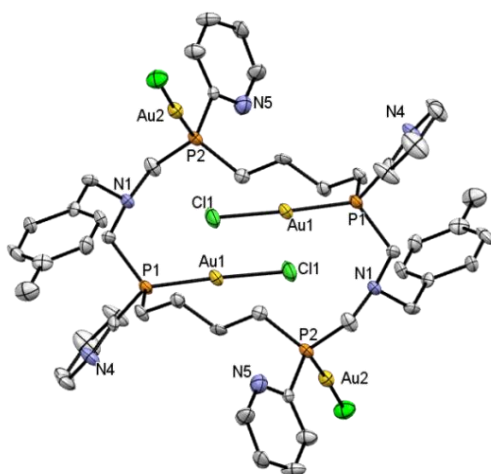
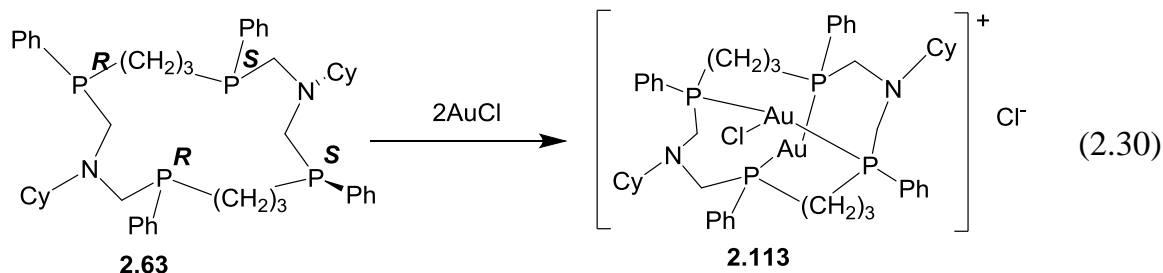


Рисунок 2.49. Молекулярная структура комплекса **2.112**.

Оба соединения **2.109** и **2.112** представляют собой нейтральные четырехъядерные комплексы состава LAu_4Cl_4 , в которых все четыре атома фосфора лиганда η^1 -координированы с атомами золота. Ионы золота (I) имеют типичную линейную геометрию лигандного окружения (углы $Cl1-Au1-P1$ и $Cl2-Au2-P2$ равны 179.02° и 177.18° соответственно для комплекса **2.109** и 176.88° и 177.30° для комплекса **2.112**). Линейную геометрию золота достраивают хлоридные лиганды. Длины связей P-Au (2.21–2.23 Å) и Au-Cl (2.26 – 2.29 Å) аналогичны длинам связей в линейном комплексе хлорида золота с трифенилфосфином [300]. Важно отметить, что направление фрагментов P-Au-Cl практически совпадает с направлением НЭП атомов фосфора в свободных лигандах, и лиганд в комплексе практически полностью воспроизводит исходную *RSSR*-конфигурацию с «*син-анти-син*» расположением P-Au связей. В случае комплекса **2.109** фенильные заместители при атомах фосфора расположены экваториально относительно плоскости макроцикла, а изопропильные заместители при атомах азота – аксиально, как это наблюдалось и для свободного лиганда. Атомы азота имеют тригонально-пирамидальную конфигурацию и их НЭП в обоих случаях направлены внутрь макроциклической полости с разных сторон относительно плоскости макроцикла. Интересно отметить, что конформация комплекса **2.112** близка конформации соответствующего тетрафосфинооксида **2.107**, а «*син-анти-син*» направление связей Au-Cl совпадает с направлением фосфорильных групп в оксиде **2.107**, что подтверждает возможность прогнозировать координационное поведение этих лигандов по отношению к ионам металлов с линейной геометрией лигандного окружения на основании данных соответствующих оксидов или сульфидов.

Наличие четырех донорных центров в молекуле позволяет выступать лиганду не только в качестве монодентатного, но и предполагает возможности хелатного связывания иона металла донорными центрами. В частности, реакция лиганда **2.63** с двумя эквивалентами хлорида золота привела к образованию кристаллического продукта **2.113**. (схема 2.30).



В его спектре ЯМР ^{31}P регистрировался один уширенный сигнал при 37.8 м.д. Такое значительное смещение положение сигнала комплекса не характерно для монодентатной координации лиганда и свидетельствует о *транс*-P,P-координации лиганда и хелатном характере связывания. В масс-спектре соединения **2.113** регистрируется пик, соответствующий составу $[\text{LAu}_2\text{Cl}]$. Комплекс **2.113** оказался плохо растворим в органических растворителях, за исключением ДМСО, и в его спектре ЯМР ^1H протоны цикла перекрываются сигналом растворителя, что затрудняет возможность установления его структуры в растворе. Кристаллическая структура комплекса **2.113** была установлена методом РСА (рис.2.50).

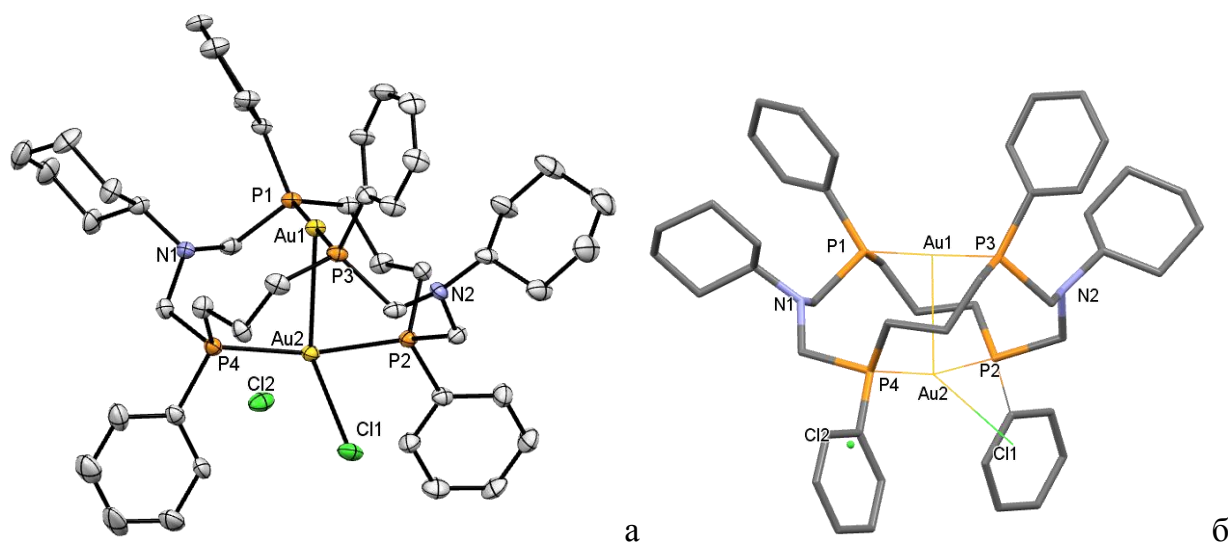
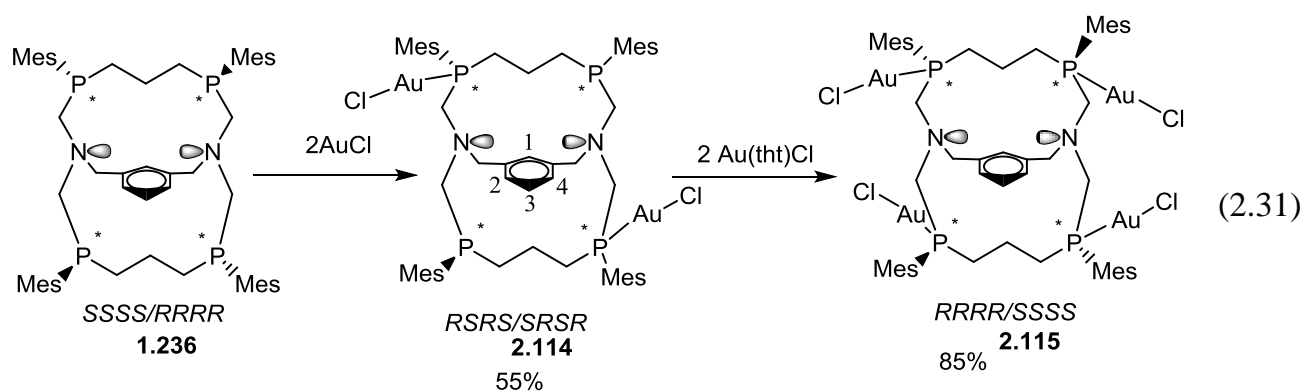


Рисунок 2.50 а) Молекулярная структура комплекса **2.113** (атомы водорода не показаны); б) конформация лиганда в комплексе

Оказалось, что комплекс **2.113** является катионным биядерным. Два иона золота связаны двумя противоположными атомами фосфора, при этом ион золота Au1 имеет линейную геометрию лигандного окружения (без учета аурофильных взаимодействий), а

Au2 – слегка искаженную тригональную за счет дополнительной координации с ионом хлора. Расстояние Au1-Au2 составляет 2.98 Å, что свидетельствует о достаточно сильном ауروفильном взаимодействии. Второй ион хлора находится во внешней координационной сфере. Особенно важно отметить, что как конформация лиганда, так и конфигурация хиральных центров лиганда значительно изменилась. Так, лиганд в комплексе **2.113** представляет собой редкий пример *RRRR/SSSS*-изомера, не характерного для 16-членных циклов (рис.2.50б). При этом заместители при атомах фосфора имеют «анти-анти-анти» ориентацию.

Такая же конфигурация атомов фосфора наблюдалась в структурно-жестком аналоге 16-членных P₄N₂-корандов - криптанде **1.236**, имеющем жесткий мета-ксилиленовый фрагмент, связывающий атомы азота. Представлялось интересным, как поведет себя этот структурно-жесткий лиганд, в то же время обладающий лабильным P-CH₂-N-фрагментом, в комплексообразовании с золотом (I). Взаимодействие криптанда **1.236** с хлоридом золота в соотношении 1 : 2 в дихлорметане привело к образованию биядерного комплекса **2.114**, который был выделен в виде светло-желтого осадка после концентрирования реакционной смеси и последующего добавления диэтилового эфира (Схема 2.31) [301]. Состав комплекса **2.114** подтвержден данными ESI масс-спектрометрии, элементного анализа.



В отличие от комплекса **2.113**, в спектре ЯМР ³¹P{¹H} комплекса **2.114** регистрируются два сигнала – узкий при -41.3 м.д., относящийся к двум некоординированным атомам фосфора криптанда, и слегка уширенный при 22.0 м.д. для двух координированных с атомами золота атомов фосфора. Положение сигнала для координированных атомов фосфора исключает хелатную координацию и свидетельствует о монодентатном связывании. Только один набор сигналов

свидетельствует о симметричной структуре комплекса. В ЯМР ^1H спектре алкиленовые протоны цикла не эквивалентны. Так, пропиленовые протоны регистрируются в виде шести групп сигналов при 1.69 – 3.08 м.д., метиленовые протоны P-CH₂-N-фрагментов наблюдаются в виде четырех мультиплетов в области 3.56 – 3.65 м.д., метиленовые протоны ксилиленового фрагмента демонстрируют две группы слабозрешенных сигналов при 3.34- 3.44 м.д. и 5.15-5.24 м.д. Протоны метильных групп, расположенных в *орто*- и *пара*-положении мезитильных заместителей при некоординированных атомах фосфора, регистрируются в виде синглетов при 2.33 и 2.20 м.д. соответственно. Неожиданно, *орто*-метиленовые протоны мезитильных заместителей при координированных атомах фосфора регистрируются в более сильных полях при 1.63 м.д, а их ароматические протоны выписываются в виде дублета при 7.41 м.д. с КССВ $^4J_{\text{PH}}$ 3.5 Гц, что может быть объяснено влиянием близко расположенного металлоцентра.

Данные РСА подтверждают предложенную структуру комплекса **2.114** (Рисунок 2.51).

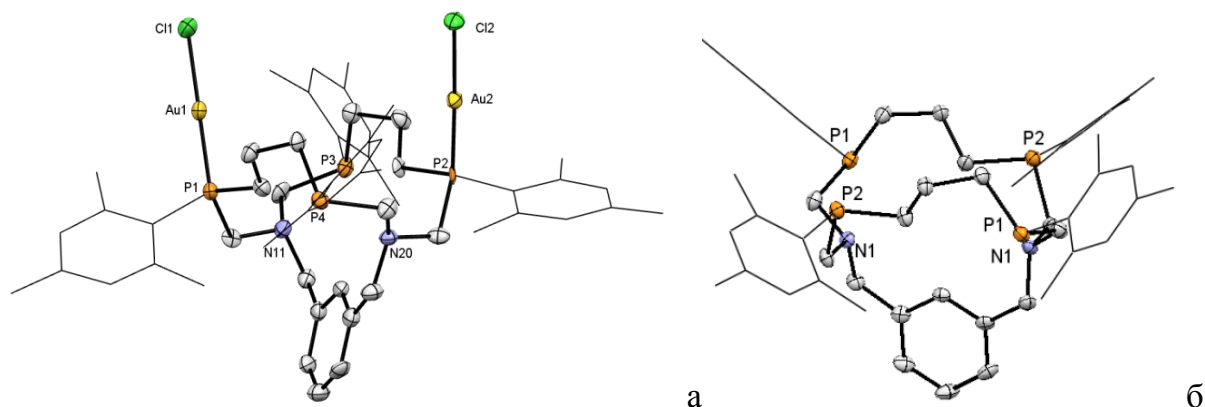


Рисунок 2.51 Молекулярная структура комплекса **2.114** (а) и свободного лиганда **1.74** (б) [204]. (атомы водорода не показаны).

Действительно, лишь два атома фосфора криптанда - P1 и P2 - координируют атомы золота, тогда как два других (P3 и P4) остаются «свободными». Атомы золота имеют линейную геометрию (углы P-Au-Cl 175.42° и 178.78°). Оба линейных P-Au-Cl фрагмента расположены по одну сторону от макроцикла и противоположны ксилиленовому спейсеру. НЭП некоординированных атомов фосфора имеют аксиальную ориентацию и направлены в противоположную сторону от P-Au-Cl

фрагментов. В целом конформация лиганда в комплексе мало отличается от конформации свободного лиганда (рис. 2.81б). Так, он представляет собой *эндо-эндо* изомер, в котором НЭП атомов азота направлены внутрь полости. Геометрия обоих атомов азота тетраэдрическая (сумма углов 332.00° and 335.32°). Все атомы фосфора лиганда сохраняют свою исходную конфигурацию, однако формальное обозначение изомера согласно правилу Кана-Ингольда-Прелога меняется на *RSRS* из-за замены у двух атомов фосфора самого «младшего» заместителя (НЭП) на самый «старший» (атом металла). Интересно отметить, что протоны *орто*-метильных групп мезитильных заместителей при координированных атомах фосфора близко расположены к атомам золота (минимальное расстояние Au...H 2.590 Å), что объясняет необычный химический сдвиг этих протонов в спектрах ЯМР ^1H и свидетельствует о близкой структуре комплекса в твердом состоянии и в растворе.

Последующее добавление двух эквивалентов Au(THT)Cl к комплексу **2.114** привело к образованию ожидаемого тетраядерного комплекса **2.115**, в котором все атомы фосфора координированы (Схема 2.31). В ЯМР ^{31}P спектре комплекса **2.115** регистрируются два сигнала равной интенсивности при 8.0 и 12.9 м.д., что свидетельствует о неэквивалентности атомов фосфора, а положение сигналов - о координированном состоянии атомов фосфора. В ЯМР ^1H -спектре наблюдается картина протонов цикла, аналогичная спектру комплекса **2.114**, что свидетельствует о схожей конформации лиганда в комплексах **2.114** и **2.115**. Обращает на себя внимание такое же необычное сильнопольное смещение сигналов протонов *орто*-метильных групп неэквивалентных мезитильных заместителей, которые регистрируются при 1.70 и 2.03 м.д., свидетельствующее об их близком расположении к металлоцентру. Таким образом, несмотря на предорганизованное положение НЭП двух атомов фосфора в криптане для образования хелатного комплекса, наличие мета-ксилиленового фрагмента, формирующего каркас криптана, препятствует сближению противоположных атомов фосфора и образованию хелата, при этом монодентатная координация атомов фосфора к ионам золота независимо от количества координационных центров не приводит к изменению конфигурации и конформации лиганда.

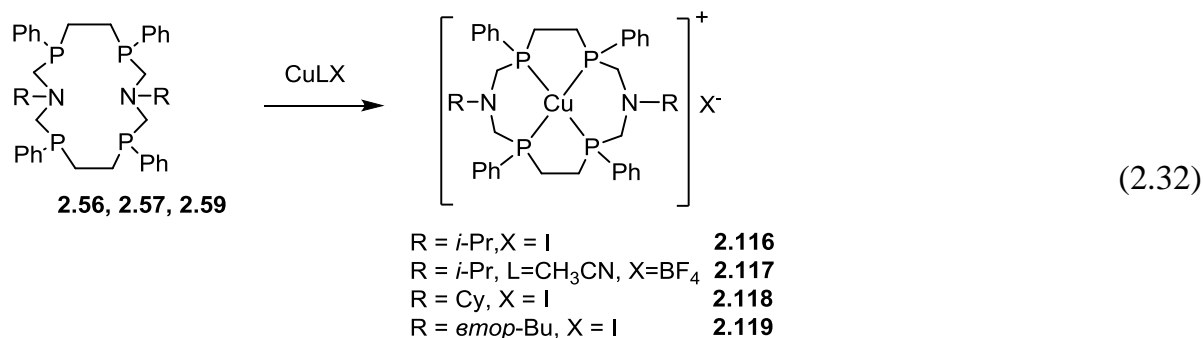
Таким образом, показано, что комплексообразование макроциклических тетрафосфиновых лигандов с производными золота (I) в случае монодентатной координации всех атомов фосфора происходит практически без изменения конфигурации атомов фосфора и приводит к образованию комплексов, в которых положение Au-Cl-фрагмента совпадает с направлением НЭП атомов фосфора в свободном лиганде или P=S или P=O связи в соответствующих фосфорильных или тиофосфорильных производных. В случае бидентатного хелатного связывания даже термодинамически стабильный *RSSR*-изомер 16-членного лиганда способен реорганизоваться в другой *RRRR/SSSS*-изомер, тем самым подстраиваясь под ион-металла.

2.5.2. Комплексообразование макроциклических аминотетрафосфинов с производными меди (I)

Связывание всех четырех атомов фосфора макроциклического лиганда с ионом металла должно приводить к комплексам, в которых металлоцентр будет расположен внутри полости макроцикла; такие комплексы должны быть очень стабильны благодаря макроциклическому эффекту. Очевидно, что минимальное координационное число иона металла должно быть не менее 4. Одним из таких представителей является ион меди (I), обладающий высоким сродством к атомам фосфора, для него характерны координационные числа 3 и 4, и, для последнего, наиболее устойчивая в фосфиновых комплексах тетраэдрическая конфигурация центрального иона.

При взаимодействии *RRRR/SSSS*-изомеров 14-членных макроциклических тетрафосфинов **2.56**, **2.57** и **2.59** с производными меди (I) в соотношении 1:1 образовывались мооядерные комплексы **2.116** – **2.119**, в которых ион металла связывал все четыре атома фосфора (Схема 2.32).

Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают состав предполагаемых комплексов. [302, 303]. Уширенные сигналы комплексов в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ соединений **2.116** – **2.119** регистрировались в значительно более слабых полях при 9 - 11 м.д. по сравнению с сигналами свободного лиганда ($\Delta\delta \approx 40$ м.д.).



Сильное смещение сигнала комплекса меди по сравнению с сигналом сводного лиганда нехарактерно для хелатных дифосфиновых комплексов меди (обычно $\Delta\delta$ 15 – 20 м.д.) [304 - 306] и свидетельствует о сильном дезэкранировании атомов фосфора при координационной связи и является следствием макроциклического эффекта. В спектрах ЯМР ^1H комплексов **2.116** – **2.119** наблюдается только один набор сигналов, свидетельствующий об образовании единственного изомера комплекса. Спектры всех комплексов в части протонов гетероциклического фрагмента очень схожи. В частности, метиленовые протоны P-CH₂-N-фрагмента выписываются в виде двух дублетов АВ-системы при 3.32 - 3.42 м.д. и 3.40 - 3.54 м.д, а P-CH₂-фрагмента регистрируются в виде двух сложных мультиплетов в области 2.68 - 2.93 и 1.72 - 1.80 м.д. Обращает на себя внимание обычное положение протонов обеих метильных групп изопропильного заместителя при атомах азота при 0.85 и 0.65 м.д. в комплексах **2.116** и **2.117**, что свидетельствует об отличной от свободного лиганда конформации аминотетильных фрагментов. Оказалось, что природа противоиона – координирующий (I) или некоординирующий (BF₄⁻), а также соотношение взятых в реакции производных меди (I) и лиганда не влияют на тип образующегося комплекса, во всех случаях образуется катионный κ⁴-P,P,P,P-моноядерный комплекс меди (I), что свидетельствует о его термодинамическом преимуществе перед другими комплексами. Так, даже при взаимодействии соединения **2.56** с [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ в соотношении металл : лиганд 4 : 1 образуется комплекс **2.117**, катион которого согласно ЯМР спектрам идентичен катиону комплекса **2.116**.

При перекристаллизации из этанола соединений **2.116** и **2.119** были получены кристаллы, пригодные для РСА (Рисунки 2.52 а, б).

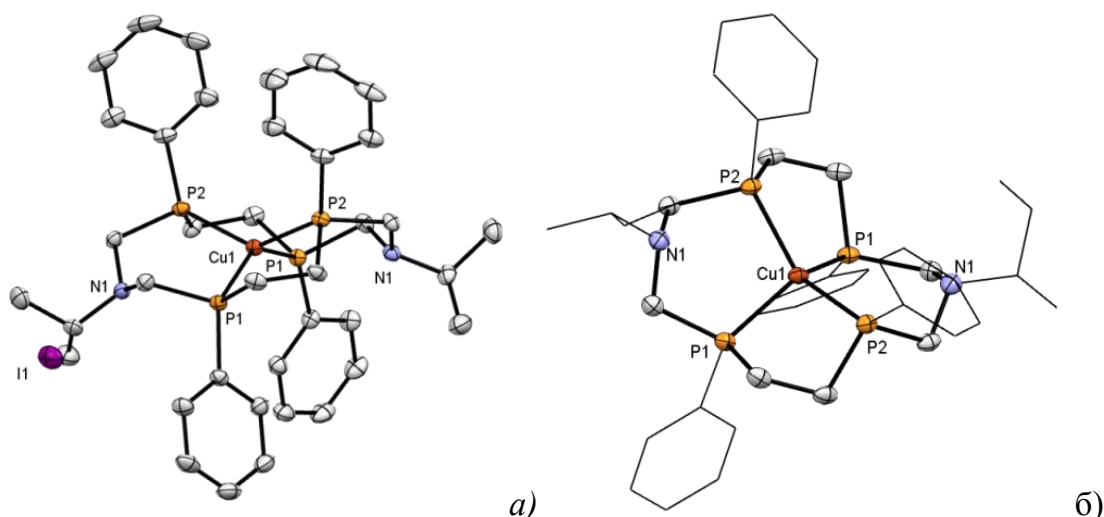


Рисунок 2.52. а) Структура комплекса **2.116**, б) Структура катиона комплекса **2.119** (атомы водорода не показаны)

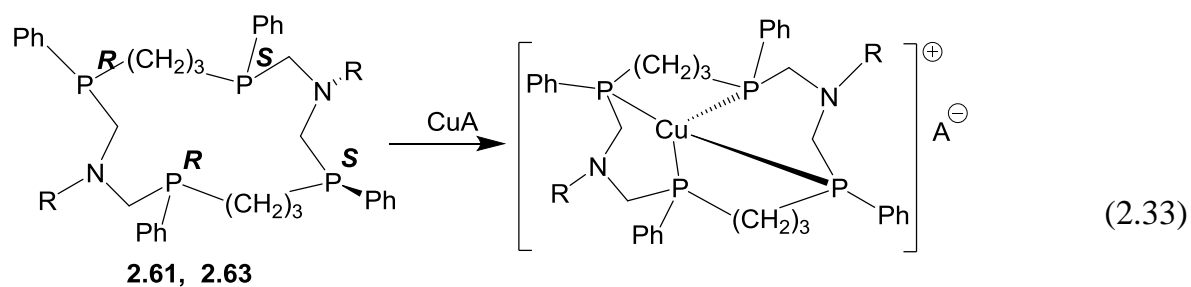
Структуры катионов комплексов **2.116** и **2.119** очень схожи. В обоих случаях ион металла находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов фосфора макроциклических лигандов, причем лиганд в комплексе так же, как и исходный тетрафосфин, представляет собой *RRRR/SSSS* изомер. Конформация лиганда изменилась: так, за счет «стягивания» противоположных атомов фосфора ионом металла произошло «распрямление» цикла со стороны аминотетрафосфиновых фрагментов (табл. 2.18) таким образом, что экзоциклические заместители при атомах азота стали экваториально направленными от полости макроцикла в отличие от свободного лиганда, где они занимали аксиальную позицию и одна из алкильных групп экзоциклического заместителя была направлена внутрь полости цикла. Данные РСА в этом случае хорошо согласуются с данными ЯМР-спектроскопии. Соответственно, фенильные заместители при атомах фосфора изменили свою ориентацию с экваториальной в свободном лиганде на аксиальную с «анти-анти-анти» расположением относительно друг друга (рис. 2.52а). Длины связи Р-Сu близки к обычным значениям для хелатных комплексов меди с циклическими дифосфиновыми лигандами. Хелатные углы Р-Сu-Р в комплексах **2.116** и **2.119** составляют 93.00° и 93.01° для 5-членного хелатного фрагмента и 103.39° и 103.48° для 6-членного хелатного фрагмента, что значительно больше реализуемых в моно- и бис-хелатных комплексах с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанами ($85 - 90^\circ$) [304 - 306].

Таблица 2.18. Некоторые длины связей и расстояния в комплексах **2.116**, **2.119** и лигандах **2.56** и **2.59**.

Расстояния, Å	Комплекс 2.116	Лиганд 2.56	Комплекс 2.119	Лиганд 2.59
P1...P1	4.109	7.417	4.087	7.442
P2...P2	4.116	5.323	4.152	5.356
P1...P2	3.484	4.738	3.495	4.808
N1...N1	6.669	5.103	6.721	5.009
P1-Cu	2.215		2.228	
P2-Cu	2.225		2.224	

Учитывая, что в тетраэдрическом моноядерном комплексе макроциклический тетрафосфиновый лиганд имеет *RRRR/SSSS*-конфигурацию, а также продемонстрированную на биядерных комплексах золота способность 16-членных макроциклов стереоизомеризоваться в *RRRR/SSSS* изомеры, мы предположили, что аналогичный процесс может произойти и при взаимодействии *RSSR*-изомера 16-членного макроцикла с производными меди (I).

Так, взаимодействие макроциклов **2.61** и **2.63** в виде *RSSR*-изомеров с иодидом или тетрафторборатом меди в соотношении 1 : 1 в ацетонитриле приводило к образованию комплексов **2.120** - **2.122** (схема 2.33).



R = Prⁱ, A = I (2.120)

R = Prⁱ, A = BF₄ (2.121)

R = Cy, A = I (2.122)

2.120 - 2.122

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **2.120** – **2.122** наблюдалось два очень широких в случае иодидов **2.120**, **2.122** и более узких в случае тетрафторобората **2.121** сигнала равной интенсивности с максимумами в области -23 - -25 м.д. и -15 – 17 м.д. Следует отметить, что это достаточно частая проблема, затрудняющая характеризацию комплексов меди с фосфиновыми лигандами, объясняемая квадрупольным моментом ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu (для обоих спин 3/2, содержание 69 % и 31 % соответственно), а также лабильностью комплексов. [307, 308]. В спектрах ЯМР ^1H выделенных комплексов **2.120** – **2.122** также наблюдалась сложная картина широких сигналов, однозначно свидетельствующая о динамическом поведении комплексов в растворах и не позволяющая установить их структуру.

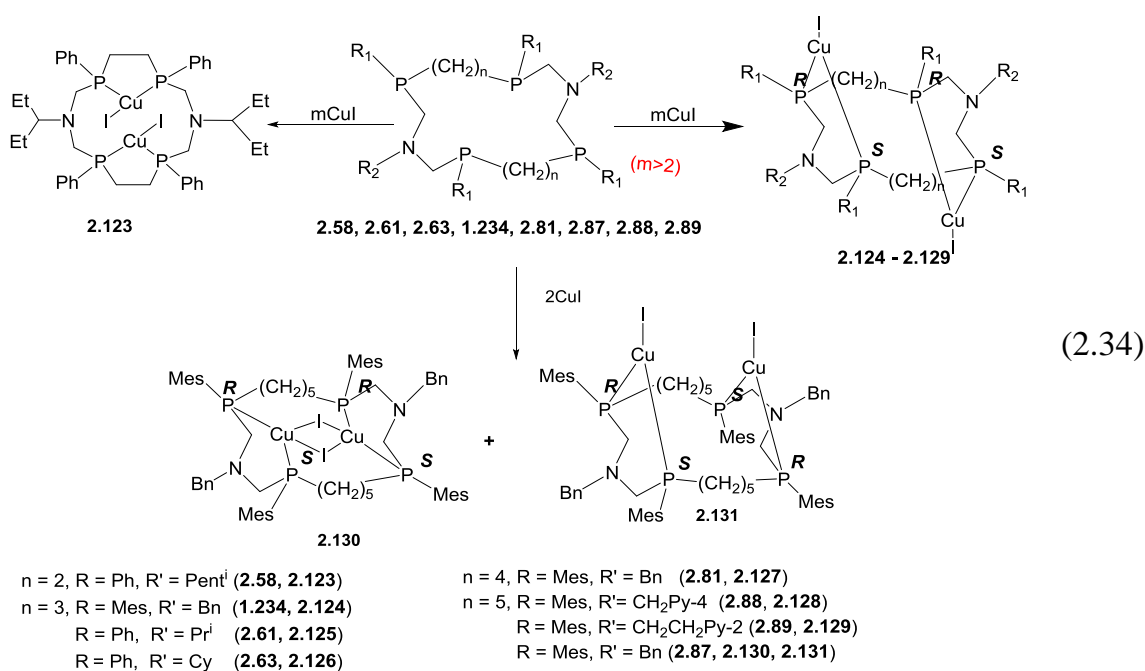
В масс-спектрах комплексов **2.120** - **2.122** регистрировался один пик, соответствующий составу $[\text{L}+\text{Cu}]$. Данные элементного анализа также подтверждали состав комплексов. Схожесть спектральной картины комплексов на основе иодида меди и тетрафторобората меди, а также отсутствие сигналов некоординированного фосфора, позволяет предположить катионную структуру комплекса. Опираясь на полученные данные, а также значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P , которые близки значениям представленных в литературе комплексов меди с 16-членными макроциклическими тетрафосфиновыми лигандами [109], для которых структура была подтверждена методом РСА, можно предположить, что комплексы **2.120** - **2.122** имеют схожую структуру, где лиганд является *RRRR/SSSS*-изомером. Дополнительным доказательством данного предположения служат результаты синтеза, включающего первоначальное ЯМР-контролируемое частичное превращение *RSSR*-изомера **2.63** в *RRRR/SSSS* изомер, и последующее взаимодействие образовавшейся смеси изомеров с иодидом меди, приведшее к образованию идентичного комплекса **2.120**. Таким образом, можно предположить, что при образовании тетраэдрических комплексов *RSSR*-изомеры 16-членных лигандов меняют конфигурацию атомов фосфора на *RRRR/SSSS*.

Как уже упоминалось, наличие четырех донорных центров в молекуле позволяет выступать лиганду не только в качестве тетрадентатного, но и в случае достаточного количества соли металла предполагает возможности бис-хелатного связывания двух ионов меди донорными центрами. При этом возможно ожидать два типа связывания ионов металла: атомами фосфора, связанными алкиленовым фрагментом, или атомами

фосфора, связанными метиламинометиленовым фрагментом. Вероятность «перекрестного» бидентатного связывания, продемонстрированного на ионах золота (I), для ионов меди крайне мала, поскольку требует значительных изменений в геометрии лиганда. В первом случае следует ожидать формирования хелатных металлоциклов, размер которых зависит от количества метиленовых фрагментов между атомами фосфора, т.е. может варьироваться от 5 до 9, тогда как во втором случае всегда будут формироваться 6-членные хелатные циклы. Хорошо известно, что наиболее устойчивы обычно пяти- и шестичленные хелаты, а с увеличением размера цикла хелатный эффект падает.

Однако оказалось, что реакция *RRRR/SSSS* изомеров 14-членных лигандов **2.56**, **2.57** и **2.59** с иодидом меди даже в избытке последнего приводит к образованию только моноядерных комплексов **2.116** – **2.119**. Это свидетельствует о значительном энергетическом выигрыше в образовании моноядерных комплексов по сравнению с биядерными с этими лигандами, вероятно обусловленном макроциклическим эффектом, а также предорганизацией лиганда для образования таких комплексов.

Косвенным подтверждением последнему предположению служит факт образования комплекса **2.123** с иодидом меди при проведении реакции в соотношении 1 : 2 с другим, *RSSR*-изомером 14-членного лиганда **2.58**, структура которого предорганизована для образования биядерного бис-хелатного комплекса (схема 2.34).



Соединение **2.123** самопроизвольно кристаллизовалось из реакционной смеси. В спектре ЯМР ^1H наблюдается только один набор сигналов. Причем картина в целом напоминает спектр исходного лиганда, что свидетельствует о сохранении общей конформации макроциклического кольца с конфигурацией атомов фосфора *RSSR* в полученном комплексе (Рисунок 2.53). [248]

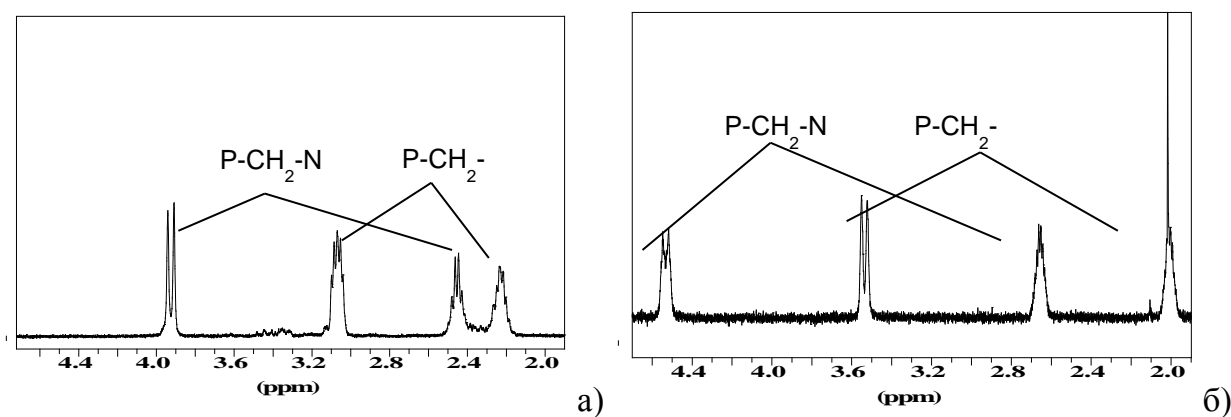


Рисунок 2.53. Фрагменты спектров ЯМР ^1H исходного лиганда **2.58** в C_6D_6 (рис. а) и комплекса **2.123** в CDCl_3 (рис. б)

Корреляционные гетероядерные ЯМР эксперименты позволили практически полностью доказать структуру комплекса **2.123** в растворе. [248] Установленная на основе ЯМР экспериментов структура комплекса **2.123** была подтверждена и данными РСА (рис. 2.54).

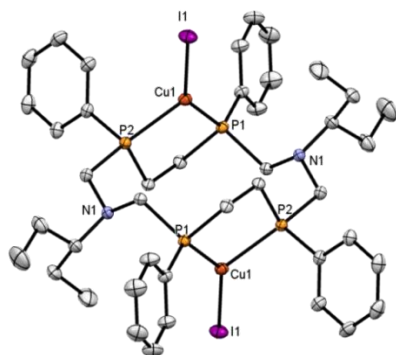


Рисунок 2.54 Молекулярная структура комплекса **2.123**.

В нейтральном биядерном комплексе **2.123** каждый атом меди координируется двумя атомами фосфора, связанными этиленовым мостиком, тем самым образуя пятичленные хелатные металлоциклы. Атомы меди в комплексе трехкоординированные и имеют плоско-тригональную конфигурацию (сумма валентных углов составляет 358.33°). Длина связей P1 – Cu1 и P2 – Cu1 составляет 2.25 Å и 2.28 Å соответственно, угол P1-Cu1-P2 близок к реализуемому в хелатных дифосфиновых комплексах меди (в частности, для комплексов с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном он составляет $89 - 90^\circ$ [309, 310]) и равен 91.04° . Лиганд в комплексе представляет *RSSR*-изомер. Интересно отметить направление связей P-Cu, близкое направленности НЭП атомов фосфора в исходном лиганде (рис.2.55а), свидетельствующее о важности предорганизации лиганда для образования комплексов желаемой структуры. Конформация лиганда в комплексе несколько изменилась (рис.2.55б).

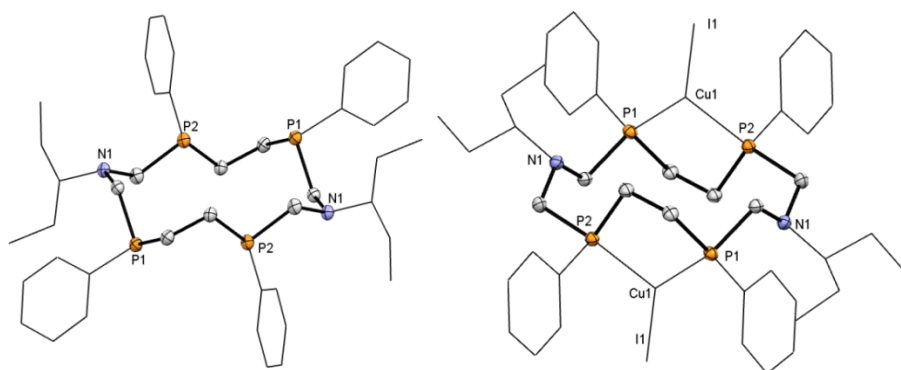


Рисунок 2.55. Конформация свободного лиганда **2.58** (слева), конформация лиганда в комплексе **2.123** (справа)

За счет «стягивания» атомов фосфора металл-ионом расстояние P1...P2 изменилось с 3.47 Å до 3.23 Å, аминотильные фрагменты стали направлены внутрь цикла и расстояние между ними уменьшилось до 6.26 Å против 7.13 Å в свободном лиганде.

Схожие биядерные бис-Р,Р-хелатные комплексы **2.124** - **2.131** образуются при взаимодействии с избытком иодида 16-членных лигандов **2.61**, **2.63** и синтезированного ранее 1,9-дибензил-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана **1.234** (все *RSSR*-изомеры), 18-членного лиганда **2.81** (*RRRR/SSSS*-изомер)

или 20-членных лигандов **2.87** - **2.89** (*RSSR*-изомер). Но, в отличие от комплекса **2.123**, в комплексах **2.124** - **2.131** ионы меди координируются атомами фосфора P-CH₂-N-CH₂-P-фрагментов, формируя шестичленные хелаты (схема 2.34). В отличие от мооядерных комплексов **2.120** - **2.122** в спектрах ЯМР ³¹P комплексов **2.124** - **2.131** наблюдаются очень широкие сигналы в области -30 - -40 м.д. Слабое смещение сигналов комплекса относительно сигнала свободного лиганда свидетельствует об образовании комплексов, отличных от вышеописанных мооядерных внутрициклических комплексов **2.120** - **2.122**. Данные элементного анализа свидетельствуют в пользу состава комплексов LCu₂I₂. Неожиданно оказалось, что комплексы **2.124** - **2.131** прекрасно растворяются в бензоле и имеют очень плохую растворимость в полярных органических растворителях, кроме ДМФА и пиридина, в которых, согласно спектрам ЯМР, растворимость была обусловлена диссоциацией, следовательно, катионный характер комплексов был маловероятен. В спектрах ЯМР комплексов **2.124** - **2.131** наблюдается сложная картина широких сигналов, свидетельствующая о различных динамических процессах, протекающих в растворе комплексов, поэтому структура большинства из них была установлена только в кристаллическом состоянии с помощью РСА (рис. 2.56 - 2.62)

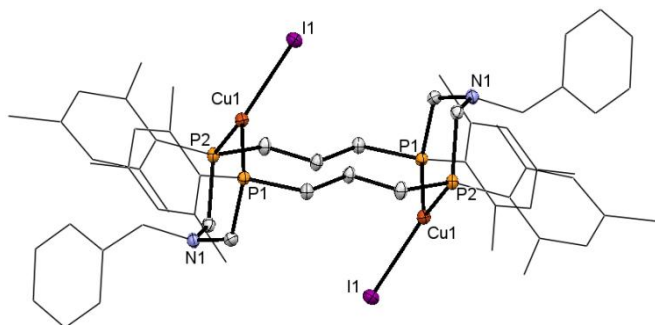


Рисунок 2.56. Молекулярная структура комплекса **2.124**

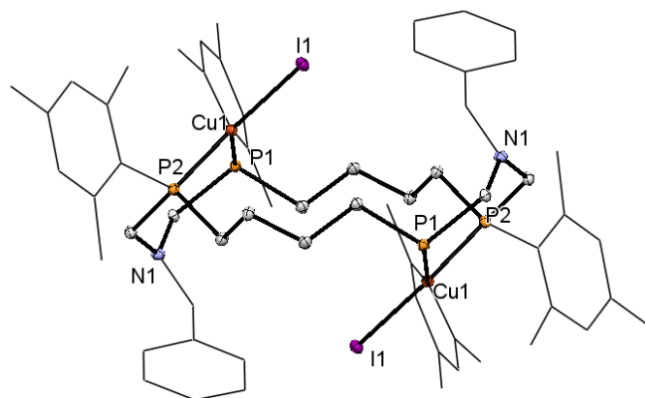


Рисунок 2.57 Молекулярная структура комплекса **2.127**.

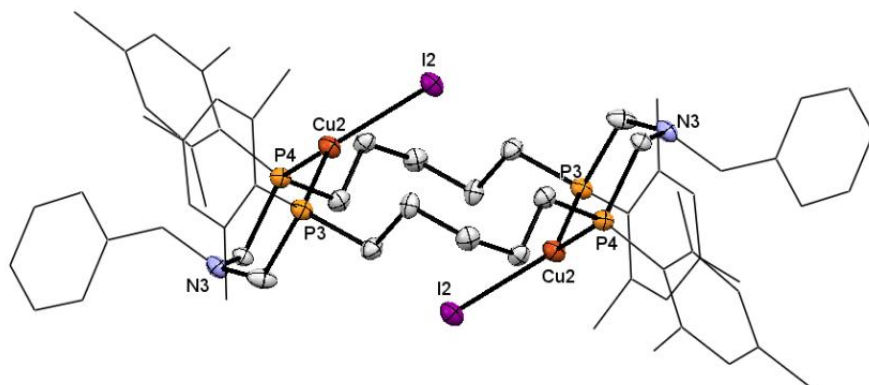


Рисунок 2.58 Молекулярная структура комплекса **2.128a**.

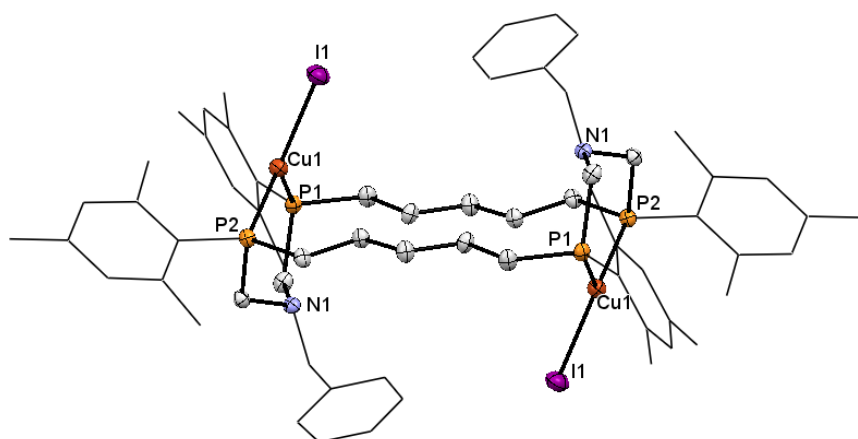


Рисунок 2.59 Молекулярная структура комплекса **2.128b**.

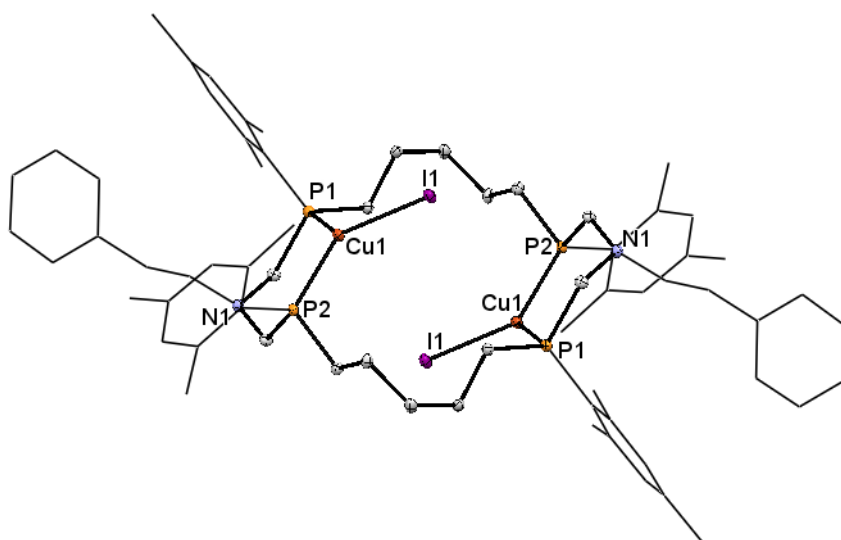


Рисунок 2.60 Молекулярная структура комплекса **2.129**.

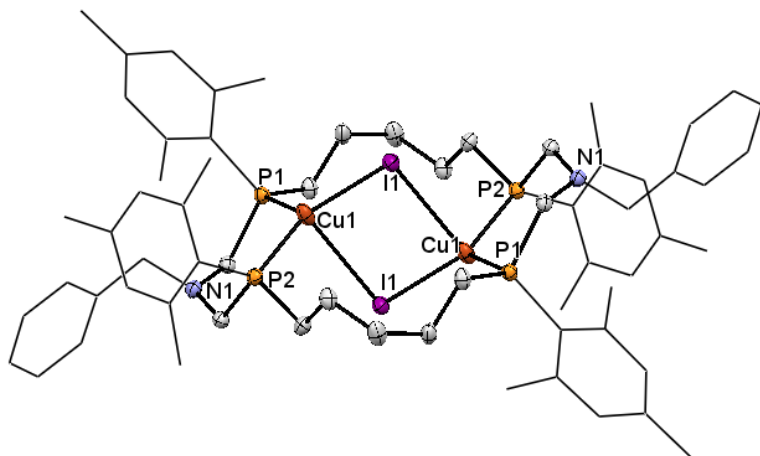


Рисунок 2.61 Молекулярная структура комплекса **2.130**.

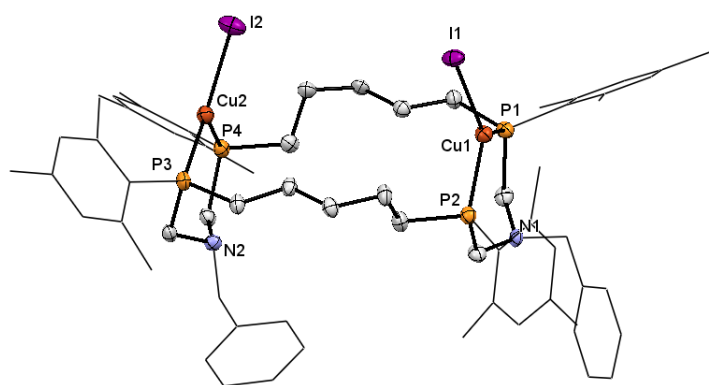
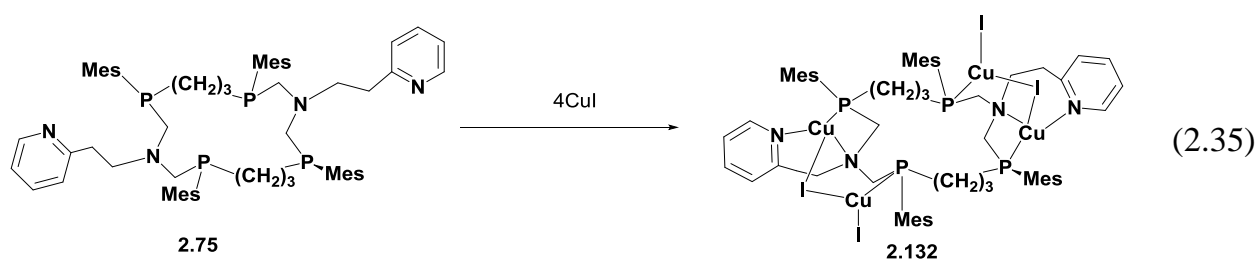


Рисунок 2.62 Молекулярная структура комплекса **2.131**.

Все комплексы биядерные, где атомы меди попарно координированы атомами фосфора P-CH₂-N-CH₂-P-фрагментов, образуя шестичленные хелатные металлоциклы. Шестичленные металлоциклы имеют конформацию искаженного «полукресла». Хелатный угол P-Cu-P составляет 108 - 111°, что значительно больше реализуемого в аналогичных шестичленных хелатах на основе среднециклических аминотилфосфинов (обычно 85 - 89°) [304 - 306]. В комплексах **2.124**, **2.127** - **2.129**, **2.131** искаженная плоско-тригональная геометрия атомов меди достраивается атомом йода (сумма углов вокруг меди составляет 355 - 357°), тогда как в комплексе **2.130** ионы меди достраивают свой тетраэдр за счет двух мостиковых атомов йода, формируя димерное Cu₂I₂-ядро. В комплексах **2.124**, **2.127** - **2.129** связи Cu-I направлены в противоположные стороны от относительной плоскости макроцикла,

проходящей через все атомы фосфора - P₄, и «накрывают» полость макроцикла, тогда как в комплексе **2.131** – они направлены в одну сторону. Конфигурация атомов фосфора в комплексе во всех случаях изменилась на *RRSS*. Исключение составляет комплекс **2.131**, где реализуется *RSRS*-конфигурация атомов фосфора, при этом стоит отметить, что этот комплекс является минорным продуктом после выделения комплекса **2.130**. Важно отметить разнообразие конформаций лигандов в однотипных комплексах, а также то, что соединение **2.128** кристаллизуется в виде двух разных конформеров – **2.128a** и **2.128б**. В частности, в комплексах **2.124** и **2.128б** алкиленовые фрагменты имеют зигзагообразную конформацию и все атомы углерода этих фрагментов лежат в макроциклической плоскости P₄, в отличие от свободного лиганда, где они перпендикулярны ей, в остальных случаях - алкиленовые фрагменты имеют «*твист*» - конформацию. В комплексах **2.124**, **2.128a**, **2.129** и **2.130** аминотильные фрагменты направлены от полости макроцикла, тогда как в комплексах **2.129**, **2.128б** и **2.130** – внутрь полости макроцикла. В комплексе **2.131** лиганд имеет редкую несимметричную конформацию, в которой только один из аминотильных фрагментов направлен в сторону полости макроцикла,

Более сложно протекает комплексообразование 16-членного лиганда **2.75**, имеющего дополнительный донорный центр экзоциклического пиридилэтильного заместителя, способный к координации с ионом меди. Это приводит к образованию необычного тетраядерного комплекса **2.132**. (схема 2.35)



Структура комплекса **2.130** была установлена методом РСА (рис. 2.63).

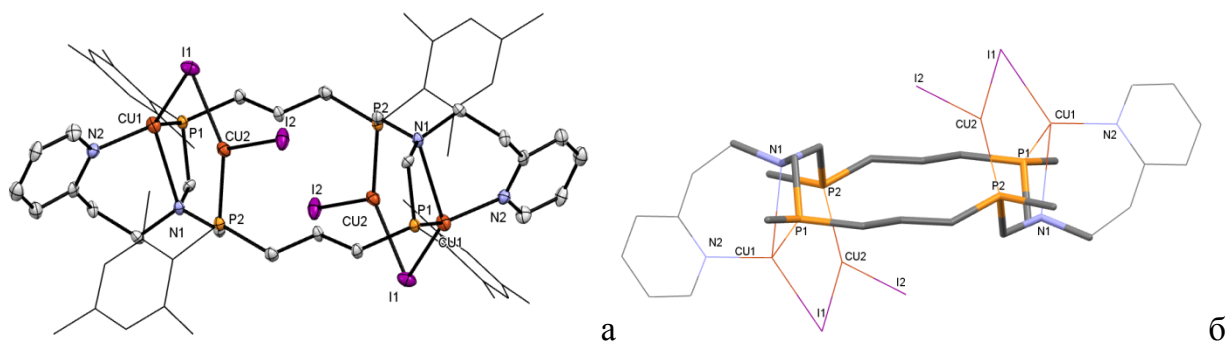


Рисунок 2.63. Молекулярная структура комплекса **2.132** (а), конформация лиганда в комплексе (б)

Соединение **2.132** представляет собой тетрадерный комплекс, в котором каждый атом фосфора координирован с одним из ионов металла. Атомы меди Cu1 и Cu2 имеют тригонально-планарную геометрию, сформированную для Cu1 координацией с атомом фосфора P1, атомом азота пиридинского фрагмента N2, и атомом йода, а для Cu2 - координацией с атомом фосфора P2, мостиковым атомом йода I1 и атомом йода I2. Необычной на рис. 2.63 выглядит связь Cu1-N1, демонстрирующая на первый взгляд редкий пример координации металл-иона с атомом азота аминотильного фрагмента, однако значение длины связи 2.657 Å, значительно больше, чем реализуется, например в цикламе и его аналогах (2.01 – 2.17 Å) [311], и в целом для комплексов меди (I) с третичными аминами (в среднем 2.139 Å) [312, 313]. Этот факт наряду с тригонально-планарной конфигурацией Cu1 свидетельствует скорее о вынужденном коротком контакте, чем о координации. Как и в комплексе **2.124**, в комплексе **2.132** лиганд представляет собой *RRSS*-изомер и в целом имеет очень похожую с ним конформацию (рис. 2.64).

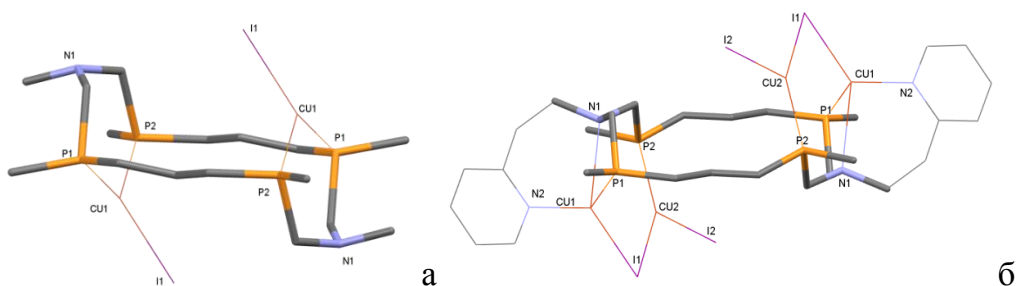


Рисунок 2.64. Конформация лиганда в комплексе **2.124** (а); конформация лиганда в комплексе **2.132** (б)

Изменение конфигурации атомов фосфора в комплексах макроциклических аминотилфосфинов свидетельствует о влиянии иона меди (I) на стереоизомеризацию лиганда в растворе и контроле металла над самосборкой металлокомплекса с изомеризованным лигандом. Учитывая, что наличие НЭП у атомов фосфора является ключевым для разрыва связи C-N в аминотилфосфинах и образования метиленфосфониевого интермедиата, приводящего к стереоизомеризации и реорганизации цикла, можно предположить, что преимущественное образование комплекса другого изомера является следствием ряда процессов самосборки, включая диссоциацию комплексов на свободный лиганд и ион меди, изменение лиганда (стереоизомеризация и превращения цикла), и образование наиболее термодинамически стабильного комплекса. Нельзя исключать также освобождение НЭП атомов фосфора за счет миграции иона металла с фосфорного на азотный донорный центр.

Подтверждением не только стереоизомерных превращений, но и изменения размера цикла лиганда под действием иона меди, является выделение из фильтрата реакционной смеси 1,9-добензил-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана и иодида меди комплекса меди с 8-членным лигандом **2.133** с небольшим 12 % выходом. Вероятно, реорганизация макроциклического лиганда в среднециклический произошла в результате диссоциации связи P-Cu макроциклического комплекса, а последующее взаимодействие «нового» лиганда с ионом меди привело к образованию соответствующего комплекса. Как и для предыдущих комплексов, в спектрах ЯМР ^{31}P и ^1H **2.133** наблюдались широкие сигналы, указывающие на сложные динамические процессы в растворах. Структура комплекса **2.133** была установлена методом РСА (рис. 2.65).

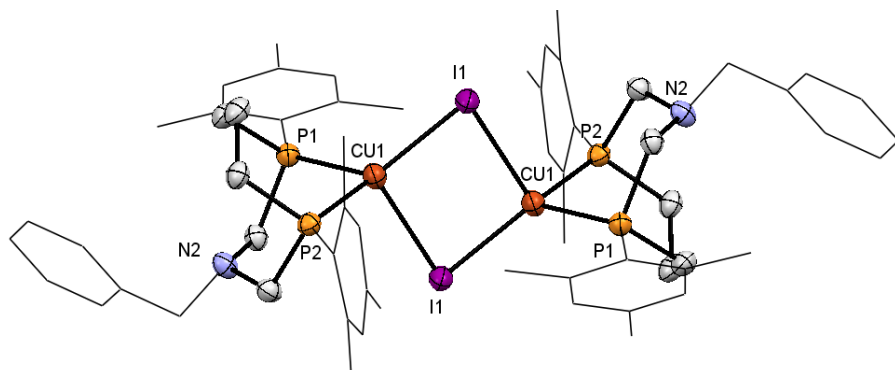


Рисунок 2.65. Молекулярная структура комплекса **2.133**.

Согласно полученным данным, соединение **2.133** представляет собой димер Р,Р-хелатного комплекса меди с 1-аза-3,7-дифосфациклооктановым лигандом, который формирует Cu_2I_2 -ядро. Ионы меди имеют тетраэдрическое окружение, Cu_2I_2 ядро имеет плоскую ромбическую конформацию, длины связей Cu-I составляют 2.616 Å и 2.780 Å, расстояние между ионами меди 3.404 Å, углы Cu1-I-Cu1 и I1-Cu1-I1 равны 78.11 и 101.89° соответственно. Восьмичленные циклы находятся в конформации “кресло-ванна”, типичной для хелатных комплексов родственных диазидифосфациклооктанов. Хелатный угол P1-Cu1-P2 имеет типичное значение для такого типа комплексов и составляет 89.64°. Атомы фосфора в каждом лиганде имеют противоположную по знаку конфигурацию. Интересно отметить, что аминотильные фрагменты двух лигандов расположены по разные стороны относительно линии Cu...Cu (условно *транс*-расположение) и направлены от Cu_2I_2 -ядра, в целом напоминая их расположение в комплексе **2.124**.

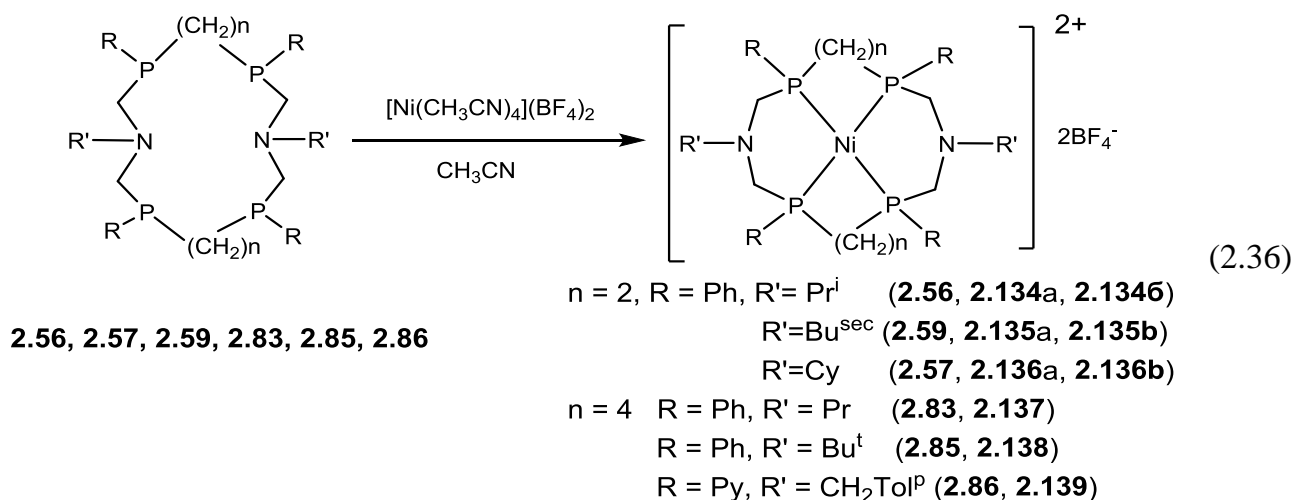
Таким образом, в реакциях комплексообразования с производными меди (I), структура образующихся комплексов определяется как предорганизацией макроциклических аминотилфосфинов выступать в качестве би- или тетрадентатных лигандов, так и способностью подстраиваться под требования иона металла за счет превращений в другой стереоизомер или цикл меньшего размера. Так, при образовании внутрициклических моноядерных комплексов тетраэдрическая геометрия иона меди диктует *RRRR/SSSS*-конфигурацию атомов фосфора макроциклического комплекса независимо от исходной конфигурации лиганда. При образовании биядерных комплексов с бис-Р,Р-хелатной координацией конфигурацию атомов фосфора в комплексе диктует геометрия хелатного металлоцикла, поскольку в хелатном фрагменте два связанных атома фосфора должны иметь разную конфигурацию. Так, в комплексах 16-, 18- и 20-членных аминотилфосфинов, где хелатирование иона меди (I) атомами фосфора, связанными метиламинометиленовым мостиком, сопровождается образованием 6-членных хелатов, лиганд приобретает *RRSS*-конфигурацию. В комплексах 14-членных аминотилфосфинов ионы меди (I) хелатируются атомами фосфора, связанными этиленовым мостиком, сопровождаясь образованием 5-членных хелатов, при этом лиганд приобретает *RSSR*-конфигурацию. Показанная на примере иодида меди способность 16-членного лиганда трансформироваться в восьмичленный

дифосфин в процессе комплексообразования демонстрирует возможности ионов металлов быть инструментами управления динамической системой и открывает доступ к новым комплексам 1-аза-3,7-дифосфациклооктанов, недоступным классическим способом.

2.5.3. Комплексообразование макроциклических аминотилфосфинов с производными никеля (II)

Как было продемонстрировано на моноядерных комплексах меди (I) **2.116 – 2.122**, тетраэдрическая геометрия иона металла диктует *RRRR/SSSS*-конфигурацию лиганда в этих комплексах, и такие комплексы являются очень устойчивыми. Другим ионом металла, представляющим особый интерес для конструирования каталитически активных металлокомплексов, является никель (II) с d^8 конфигурацией. Для иона Ni(II) характерны координационные числа 4, 5, 6 и тетраэдрическая, плоскоквадратная, тригонально-пирамидальная, квадратно-пирамидальная и октаэдрическая геометрия соответственно. В то же время, согласно теории кристаллического поля фосфиновые лиганды относятся к лигандам сильного поля, в окружении которых ион никеля (II) чаще всего имеет координационное число 4 и стремится к плоско-квадратной геометрии. В связи с этим возникает вопрос, какие комплексы будут образовываться: произойдет стереоизомеризация лиганда и образуется плоскоквадратный комплекс никеля, либо образуется высокоспиновый тетраэдрический комплекс, аналогичный комплексу меди (I), без изменения конфигурации атомов фосфора в лиганде?

При смешении 14-членных макроциклов **2.56, 2.57** и **2.59**, (*RRRR/SSSS*-изомеры), 18-членных макроциклов **2.83** (*RRRR/SSSS*-изомер), **2.85** или **2.86** (*RSSR*-изомеры) с $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ в спектрах ЯМР ^{31}P исчезают сигналы трехкоординированного фосфора и появляются сигналы, которые предположительно могут принадлежать макроциклическим комплексам (схема 2.36). Синглетный характер сигналов свидетельствует о симметричной природе комплексов и эквивалентности всех атомов фосфора. После упаривания реакционной смеси и обработкой диэтиловым эфиром, были получены кристаллические осадки комплексов **2.134 – 2.139**.



2.56, 2.57, 2.59, 2.83, 2.85, 2.86

Комплексы **2.134** – **2.139** являются диамагнитными, о чем свидетельствуют узкие сигналы в ЯМР спектрах и темно-красная окраска комплексов, а следовательно, можно предположить, что ион никеля в них имеет плоско-квадратное окружение. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают 1:1 состав комплексов.

В спектрах ЯМР ^{31}P кристаллических осадков на основе 14-членных лигандов **2.134** – **2.136** имеется по два близко расположенных сигнала в области 45 – 47 м.д. с содержанием минорного компонента около 10% (Таблица 2.19).

Таблица 2.19. Данные ЯМР ^{31}P спектроскопии комплексов **2.134** – **2.136**

№	$\delta_{\text{P}}, \text{м.д.}$ <i>RSSR</i> изомер	№	$\delta_{\text{P}}, \text{м.д.}$ <i>RSRS</i> изомер	Соотношение <i>RSSR</i> : <i>RSRS</i>
2.134a	47.3	2.134b	48.8	1:0.15
2.135a	45.8	2.135b	47.0	1:0.12
2.136a	48.2	2.136b	48.9	1:0.10

Сильное смещение сигнала ядер фосфора относительно сигнала свободного лиганда ($\Delta\delta \approx 80$ м.д.) свидетельствует о координации иона никеля с формированием 5-

членных хелатных циклов. Лишь две конфигурации лиганда возможны в этом случае без значительного напряжения макроцикла – *RSSR* и *RSRS*.

Значительная разница в интегральных соотношениях сигналов комплексов **2.134a** – **2.136a** и **2.134b** – **2.136b** позволила соотнести сигналы протонов для каждого из них в спектрах ЯМР ^1H . В частности, протоны P-CH₂-N фрагмента обоих изомеров **2.134** и **2.136** регистрируются преимущественно в виде двух уширенных дублетов: для изомера **a** при 3.58 м.д и 3.16 м.д (**2.134a**) и при 3.65 м.д. и 3.21 м.д. для (**2.136a**), и в более сильных полях для изомера **b** при 3.43 м.д. и 3.01 м.д. для **2.136b**, и при 3.03 м.д и мультиплета при 2.61-2.68 м.д. для **2.136b**. Метиленовые протоны P-CH₂-N-фрагмента для обоих изомеров комплекса **2.135** регистрируются в виде четырех групп сигналов, что связано с наличием хирального центра в заместителе при атомах азота: двух дублетов при 3.54 м.д и при 3.67 м.д и двух мультиплетов в области 3.11 – 3.19 м.д и 2.78 – 2.86 м.д для **2.135a**, и четырех мультиплетов при 3.86 - 3.96 м.д, 3.15 – 3.28 м.д., 2.78 – 2.89 м.д. и 2.64 – 2.73 м.д. для **2.135b**. Сильнопольное расположение некоторых протонов P-CH₂-N-фрагмента в области 2.6 – 3.2 м.д., как и в случае свободного лиганда, свидетельствует в пользу макроциклической структуры комплексов. Этиленовые протоны цикла регистрируются в виде мультиплетов для всех изомеров в обычной для них области при 2.39 – 2.70 м.д. Метиновые протоны экзоциклических заместителей всех случаях для минорного изомера регистрируются в более слабых полях по сравнению с сигналами основного изомера. Обратная закономерность наблюдается для метильных протонов изопропильного заместителя в соединениях **2.134a** и **2.134b**, и протонов метильного и этильного заместителя в соединениях **2.135a** и **2.135b**, которые находятся в более сильных полях для минорного изомера. Как упоминалось в разделе 2.1, положение протонов экзоциклических заместителей позволяет судить о расположении аминотетильного фрагмента. Так, в лигандах комплексов **2.134a** и **2.136a** аминотетильные фрагменты направлены таким же образом, как и в исходном лиганде, тогда как для комплексов **2.134b** и **2.136b** – не наблюдается необычно слабopольного положения этих протонов, следовательно, аминогруппы направлены в противоположные стороны от полости макроцикла.

Из смеси соединений **2.135a** и **2.135b** удалось выделить и охарактеризовать как спектральными методами, так и методом РСА кристаллы чистого **2.135b**. По

совокупности данных РСА и ЯМР спектроскопии было установлено, что соединение **2.1356** является комплексом минорного изомера макроцикла с *RSRS*-конфигурациями атомов фосфора (Рисунок 2.66)

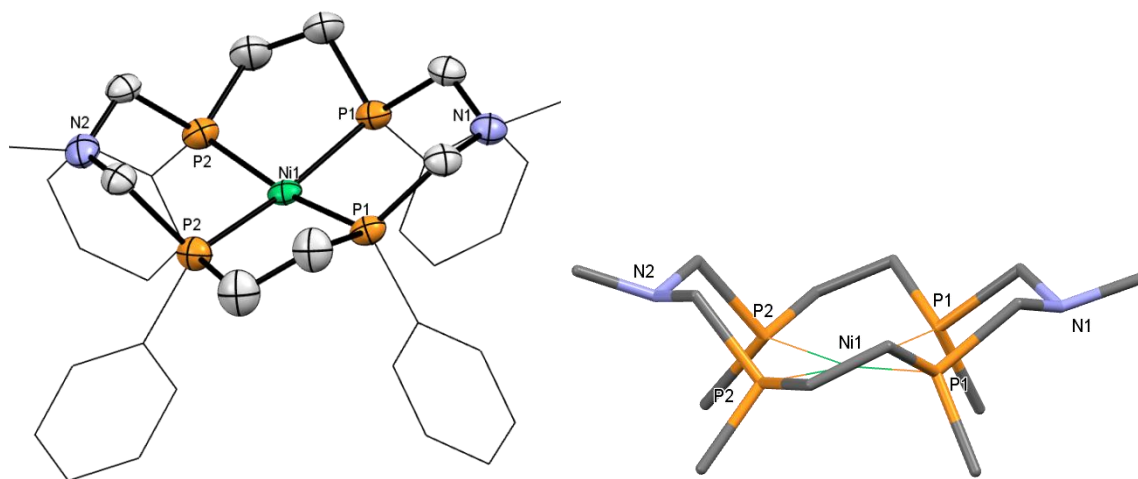


Рисунок 2.66. Структура катиона **2.1356** (атомы водорода и заместители при атомах азота не показаны) и конформация лиганда в комплексе *RSRS*-изомера **2.1356**

Ион никеля в комплексе **2.1356** имеет искаженное плоско-квадратное окружение, углы P-Ni-P в пятичленных циклических фрагментах комплекса равны 86.53° , а в шестичленных - 90.38° и 94.56° . Длины связи P-Ni равны 2.183 и 2.175 Å, что типично для фосфиновых комплексов никеля. «Развернутая» конформация лиганда напоминает чашу на четырех ножках, где экзоциклические заместители при атомах азота направлены в сторону от макроцикла, что подтверждается обычным (без существенного смещения в слабые поля) положением сигналов их протонов в спектрах ЯМР ^1H . Экзоциклические фенильные заместители расположены псевдоаксиально с «*син-син-син*» ориентацией, и таким образом конфигурация атомов фосфора *RSRS*.

В отличие от комплексов на основе 14-членных циклов, в ЯМР-спектрах комплексов **2.137** – **2.139** на основе 18-членных циклов регистрируется лишь по одной группе сигналов, что свидетельствует об образовании лишь одного стереоизомера комплекса. При этом в спектрах ЯМР ^{31}P регистрируется по одному узкому сигналу в области -10 - +10 м.д. Меньшее смещение сигнала в слабые поля по сравнению с комплексами 14-членных циклов объясняется формированием в результате

комплексобразования шести- и семичленных хелатных циклов, в которых влияние иона металла на хим. сдвиг ядер фосфора значительно меньше. Стоит отметить достаточно большую разницу в химических сдвигах соединений на основе Р-фенилзамещенных лигандов **2.137** и **2.138** (δ_P -6 м.д.) по сравнению с комплексом с Р-пиридилзамещенным лигандом **2.139** (δ_P +11 м.д.). Кроме того, эти соединения отличались по растворимости: соединения **2.137** и **2.138** растворимы в большинстве органических растворителей, тогда как комплекс **2.139** хорошо растворим только в ДМФА. Спектральные характеристики этих комплексов в ПМР спектрах также отличаются. Так, протоны Р-CH₂-N-фрагмента комплексов **2.137** и **2.138** регистрируются в виде двух дублетов при 2.86 и 3.17 м.д. (для **2.137**) и 2.90 и 3.15 м.д. для (**2.138**), а в целом спектр демонстрирует эквивалентность двух половин макроцикла, как это было продемонстрировано для комплексов 14-членных макроциклов **2.134a** – **2.136a**, тогда как для комплекса **2.139** наблюдается неэквивалентность протонов цикла и экзоциклических фрагментов, которые регистрируются в виде двойного набора сигналов.

Данные РСА соединений **2.137** и **2.139** (рис. 2.67 и 2.68) позволили установить точную структуру этих комплексов и выяснить причину такого разного спектрального и физического поведения.

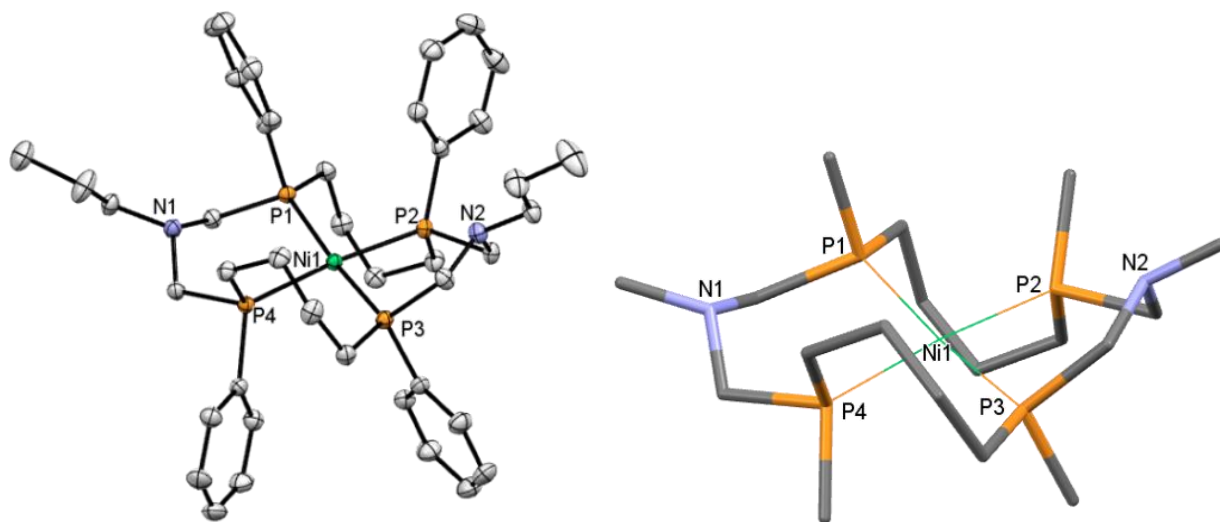


Рисунок 2.67 Молекулярная структура комплекса **2.137**.

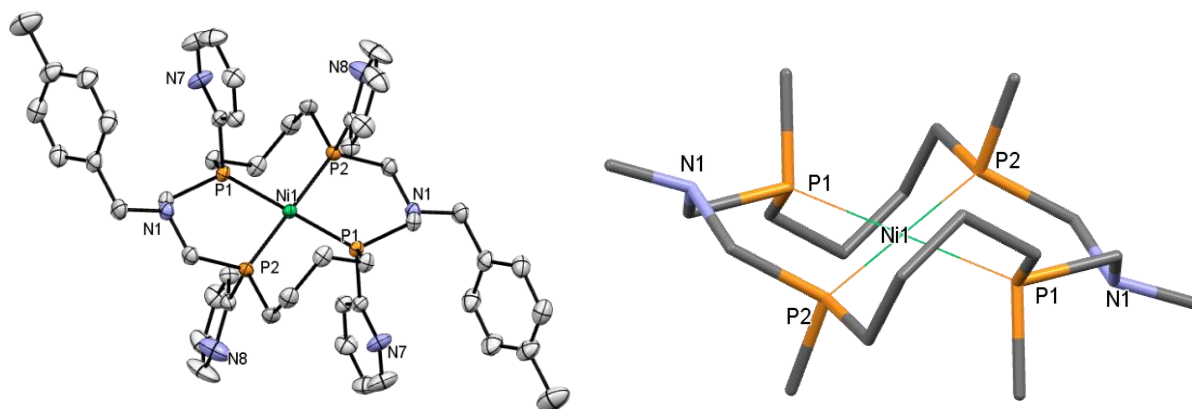


Рисунок 2.68 Молекулярная структура комплекса **2.139**.

Действительно, оба комплекса представляют собой моноядерные заряженные комплексы. Ионы никеля имеют слегка искаженное для комплекса **2.137** (сумма валентных углов 356.24°) и практически идеальное для комплекса **2.139** (сумма валентных углов 360°) плоско-квадратное лигандное окружение, сформированное всеми четырьмя атомами фосфора лигандов. Оба лиганда представляют собой *RSSR*-изомеры с «*син-анти-син*» ориентацией экзоциклических заместителей при атомах фосфора. В обоих случаях аминотимильные фрагменты направлены внутрь полости макроцикла, однако в случае комплекса **2.137** они расположены по одну сторону относительно плоскости P_4Ni , образуя условно «*цис*» - комплекс, тогда как в случае комплекса **2.139** - по разные стороны от иона никеля, и условно имеют «*транс*»-ориентацию. В целом, структура комплекса **2.137** напоминает комплекс **2.135б**, и отличается только *анти*-расположением двух пар фенильных заместителей при атомах фосфора по сравнению с их *син*-расположением в комплексе **2.135б**. Сопоставляя структурные и спектральные характеристики комплексов **2.137** и **2.134а – 2.136а**, можно предположить, что основным продуктом комплексообразования 14-членных макроциклов с никелем (II) являются *RSSR*-изомеры.

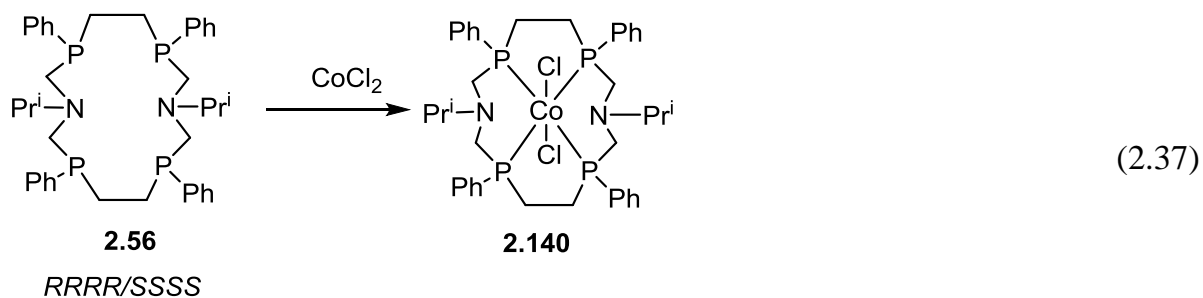
Таким образом, нами было показано, что при взаимодействии эквимольного количества макроциклического тетрафосфинового лиганда в виде *RRRR/SSSS*- или *RSSR*-изомера с тетрафтороборатом никеля (II) преимущественно образуются комплексы изомера с *RSSR*-конфигурациями атомов фосфора. Согласно данным ЯМР-спектроскопии комплексы **2.134 – 2.139** не претерпевают никаких изменений при

хранении в ацетонитриле в течение длительного времени, что свидетельствует об их конфигурационной устойчивости, и подтверждает роль НЭП фосфора в лабильности P-CH₂N-фрагмента. Следовательно, образование комплекса с другими изомерами можно объяснить исключительно стереоизомеризацией свободного лиганда под действием иона металла. Вероятно, соль Ni(II) катализирует превращение *RRRR/SSSS*-изомера лиганда в другие изомеры, последующее быстрое взаимодействие которых с Ni(BF₄)₂ за счет выигрыша в энергии «вытягивает» из динамической системы наиболее выгодные комплексы – с *RSSR*-изомерами.

2.5.4. Комплексообразование макроциклических аминотилфосфинов с производными кобальта (II) и железа (II)

Ионы с октаэдрическим лигандным окружением допускают разное расположение тетрафосфиновых лигандов относительно металлоцентра. Так, атомы фосфора лиганда могут формировать центральную плоскость октаэдра (условными моделями для таких случаев могут служить комплексы с ионами, имеющими плоско-квадратную геометрию лигандного окружения), либо занимать фациальное положение (в этом случае моделями могут быть комплексы с тетраэдрической геометрией). Поэтому важно было выяснить, какие комплексы будут образовываться на основе разных изомеров макроциклических аминотилфосфинов с ионами металлов, предпочитающими октаэдрическую геометрию лигандного окружения, такими как кобальт (II) и железо (II). Будет ли в этом случае наблюдаться стереоизомерия лиганда?

Одним из ионов переходных металлов, для которого характерна октаэдрическая геометрия лигандного окружения, является Co(II). При взаимодействии дихлорида кобальта с *RRRR/SSSS* изомером **2.56** были выделен комплекс **2.140** (Схема 2.37).



Отсутствие сигналов в спектрах ЯМР свидетельствуют о парамагнетизме образовавшихся комплексов. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают состав комплекса LCoCl_2 ($\text{L} = \mathbf{2.56}$)

Структура парамагнитного комплекса **2.140** была установлена методом РСА (Рисунок 2.69)

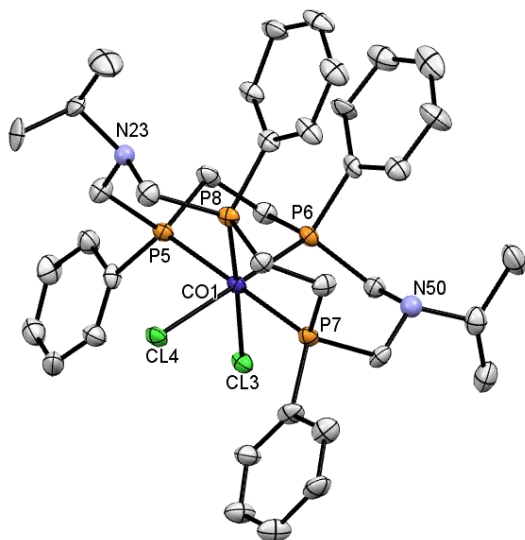


Рисунок 2.69. Молекулярная структура комплекса **2.140**. Атомы водорода не показаны.

Ион кобальта имеет октаэдрическое окружение, сформированное четырьмя атомами фосфора тетрафосфинового лиганда и двумя атомами хлора. При этом ион металла, атомы фосфора P6 и P8 и два атома хлора Cl3 и Cl4 расположены в плоскости, тогда как два других атома фосфора P5 и P7 занимают апикальную к иону кобальта позицию. Хелатный угол в пятичленных металлоциклах P5-Co-P6 и P7-Co-P8 составляет 87.63° и 89.12° соответственно, что близко к значению, наблюдаемому в тетраэдрическом комплексе меди **2.116**. Важно отметить, что в комплексе **2.140** лиганд, как и в некоординированном состоянии, является *RRRR/SSSS*-изомером. Более того, его

конформация в целом очень напоминает конформацию лиганда в тетраэдрических комплексах меди (рисунок 2.70).

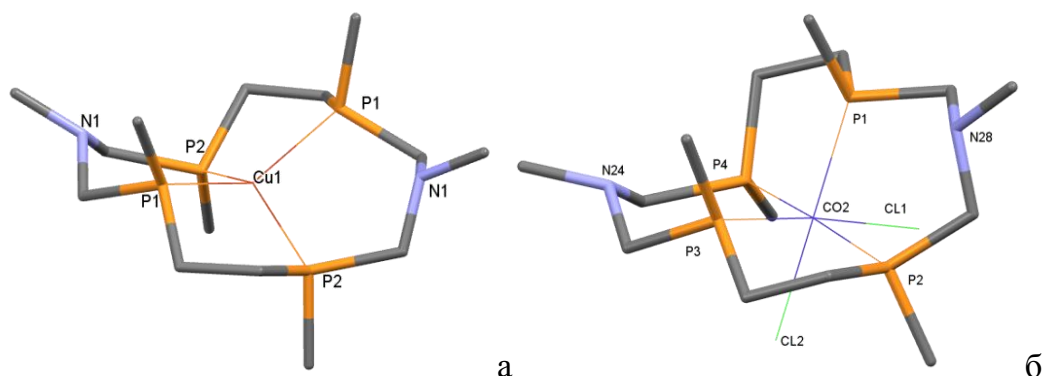
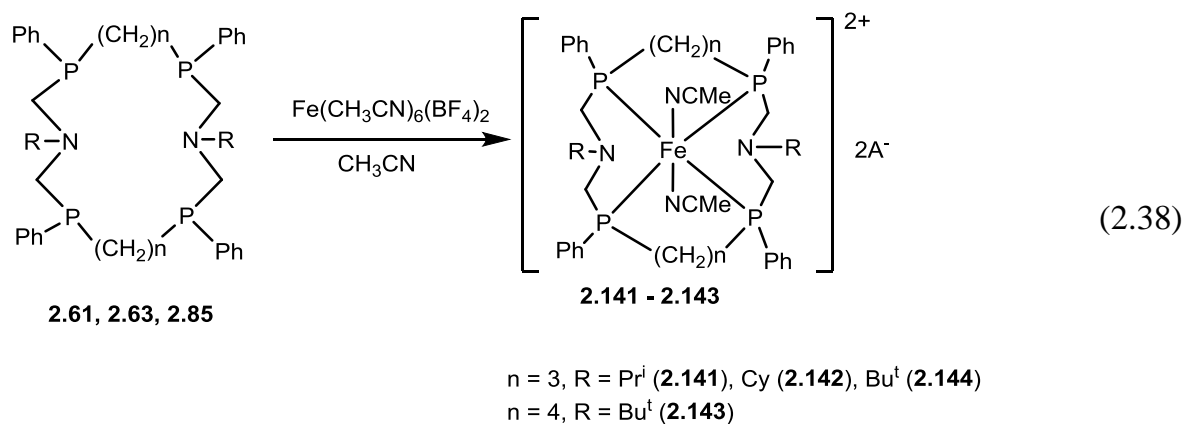


Рисунок 2.70. Конформации лиганда 14- P_4N_2 в комплексах с тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) конфигурацией центрального иона.

Как было показано, геометрия *RSSR* изомеров циклических тетрафосфинов такова, что все четыре атома фосфора расположены в одной плоскости. Кроме того, ионы с плоско-квадратной геометрией лигандного окружения диктуют лиганду *RSSR*-конфигурацию. Следовательно, можно было ожидать, что при образовании октаэдрических комплексов *RSSR*-изомеры будут координировать ион металла таким образом, что все четыре атома фосфора будут формировать центральную плоскость октаэдра. Для подтверждения данного предположения в качестве иона-комплексообразователя был выбран ион Fe(II), поскольку с фосфиновыми лигандами, в отличие от Co(II), он, как правило, образует диамагнитные комплексы.

Действительно, при взаимодействии *RSSR*-изомеров 16-членных лигандов **2.61** и **2.63** и 18-членного лиганда **2.85** с $[Fe(CH_3CN)_6](BF_4)_2$ в ацетонитриле образуются комплексы **2.141** - **2.143**, которые были выделены с высокими выходами 85% - 87% (схема 2.38) [314]



В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов **2.141 – 2.143** наблюдается единственный сигнал в области 18 - 20 м.д., что свидетельствует об эквивалентности всех атомов фосфора и согласуется с симметричной структурой. Хорошая растворимость выделенных комплексов в полярных органических растворителях свидетельствует в пользу его катионной структуры. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа свидетельствуют о составе комплексов $\text{LFe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)_2$. В спектрах ЯМР ^1H в CD_3CN обращает на себя внимание практически идентичная картина протонов макроциклического фрагмента комплексов **2.141 - 2.143**, что свидетельствует об их близкой структуре. В частности, протоны P-CH₂-N-фрагмента регистрируются в виде двух уширенных дублетов АВ-системы с близкой к нулевой КССВ $^2J_{\text{PH}}$ при 3.80 и 3.38 м.д. для комплекса **2.141**, при 3.89 и 3.41 для комплекса **2.142**, и при 3.26 м.д. и 3.37 м.д. для **2.143**, протоны P-CH₂-фрагмента дают один широкий мультиплетный сигнал в области 2.40 – 2.60 м.д. Кроме того, в спектрах ПМР во всех случаях регистрируются сигналы двух молекул координированного ацетонитрила при 1.964 м.д. В ИК-спектрах комплексов наблюдается характеристичная полоса колебаний тетрафтороборат аниона при 1054 – 1057 cm^{-1} .

Окончательно структура комплексов была установлена на основании данных РСА для комплекса **2.143** (рис. 2.71).

В комплексе **2.143** ион железа имеет октаэдрическую геометрию, где центральную плоскость октаэдра образуют атомы фосфора тетрафосфинового лиганда, а апикальные положения занимают атомы азота ацетонитрильных со-лигандов. Лиганд представляет собой *RSSR*-изомер с «*син-анти-син*» расположением фенильных

заместителей при атомах фосфора. В целом лиганд имеет «свернутую» конформацию с *транс*-расположением аминотетильных фрагментов.

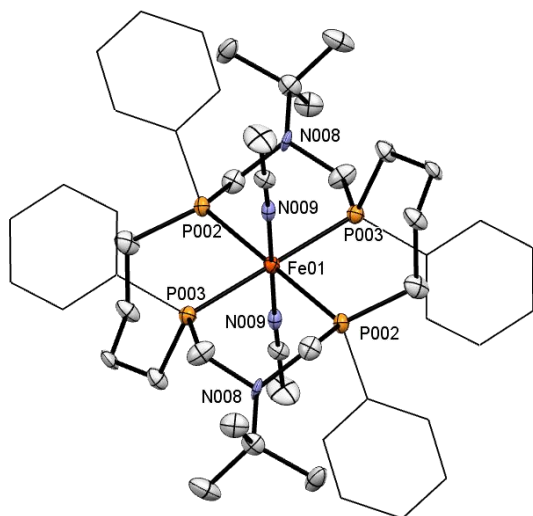


Рисунок 2.71 Структура катиона комплекса **2.143**. Анионы и атомы водорода не показаны.

Оба тетрафтороборат-аниона расположены во внешней координационной сфере. В результате координации с ионом железа формируется два шестичленных и два семичленных хелатных металлоцикла. Для первых реализуется конформация «кресло», тогда как вторых - «*твист-кресло*». Хелатные углы P-Fe-P практически идеальны и составляют 87.91 и 92.09° соответственно. Лиганд представляет собой *RSSR*-изомер. Важно отметить, что конформация лиганда в комплексе **2.143** очень близка к наблюдаемой в плоско-квадратном комплексе никеля **2.139**.

Оказалось, что взаимодействие *RRRR/SSSS*-изомера 18-членного лиганда **2.84** с $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$ привело к образованию неразделимой смеси нескольких комплексов как симметричного, так и несимметричного строения, что было зарегистрировано в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси, где наблюдалась сложная картина множества мультиплетных и нескольких синглетных сигналов в области от +7 до +40 м.д. Вероятно, конформация *RRRR/SSSS* изомеров лигандов и направление НЭП атомов фосфора в них неблагоприятны для быстрого образования одного типа комплексов, при этом ион металла катализирует превращения лиганда, при котором образуется смесь изомеров, дающих разные комплексы. Это предположение косвенно подтверждает тот

факт, что при взаимодействии *RRRR/SSSS* изомера 16-членного цикла **2.66** с $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ приводит к образованию двух комплексов. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси наблюдается два узких сигнала при 39.9 м.д. и 20.6 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 0.8 : 1.0. Согласно проведенному исследованию по поведению в растворах макроцикла **2.66** (см. раздел 2.3.3), последний в растворе претерпевает превращение в *RSSR*-изомер и изомеры 8-членного 1-трет-бутил-3,7-дифенил-1-аза-3,7-дифосфациклооктана, поэтому можно предположить, что сигнал при 20.6 м.д. принадлежит комплексу **2.144**, структура которого аналогична комплексам **2.141** - **2.143**, тогда как сигнал при 39.9 м.д. соответствует, предположительно, бис-*P,P*-хелатному *транс*-комплексу железа (II) с 1-аза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами. Такое значение химического сдвига близко наблюдаемому для аналогичных комплексов 1,5,3,7-диазидифосфациклооктанов (50.0 м.д.) [315]. Разработка реакционной смеси привела к выделению кристаллов чистого комплекса **2.144** с выходом 26 %. Спектральные характеристики комплекса **2.144** оказались очень похожи на спектры соединений **2.141** - **2.143** в области протонов гетероцикла, что позволило предположить аналогичную структуру.

Окончательно структура комплекса **2.144** была подтверждена данными РСА (Рис. 2.72).

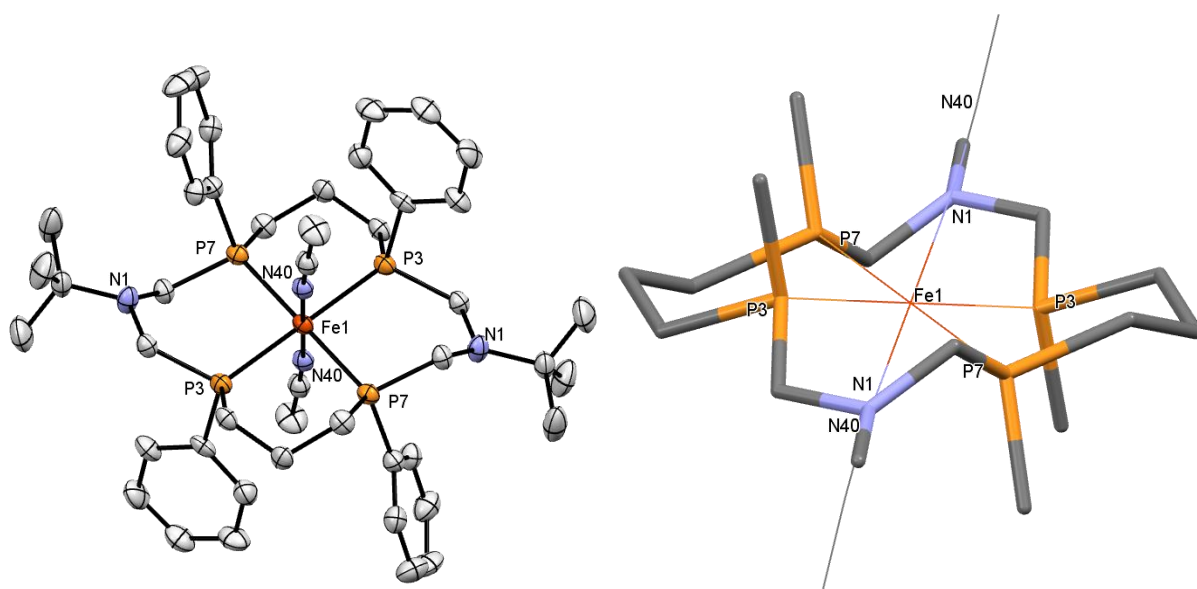
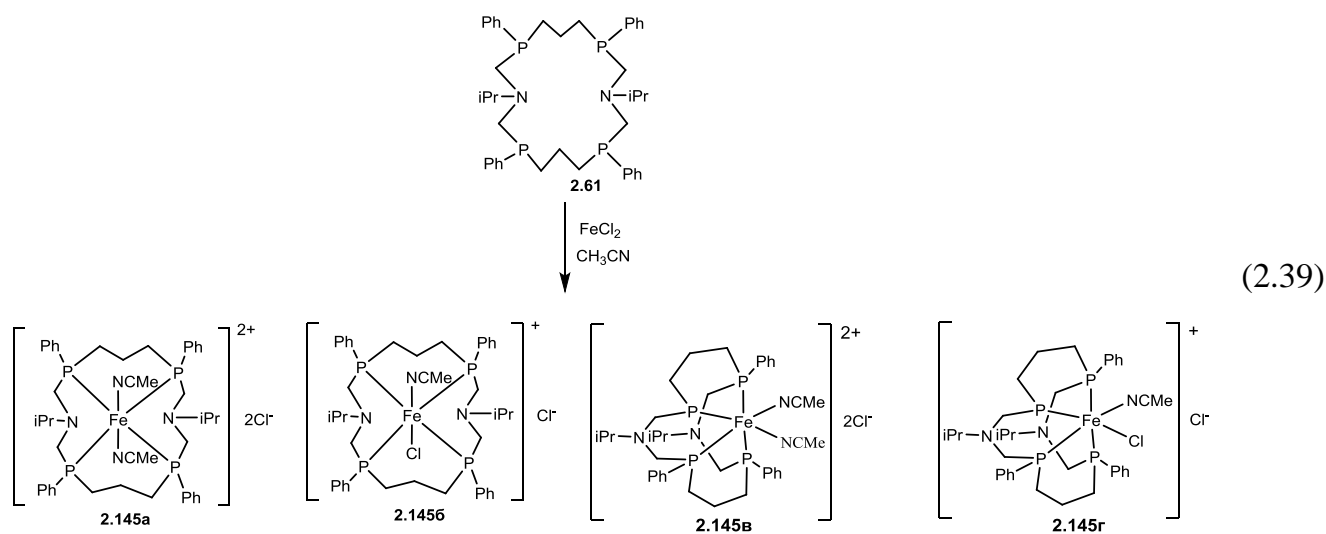


Рисунок 2.72. Структура катиона комплекса **2.144**. Атомы водорода не показаны.

Центральный ион железа в комплексе **2.144** имеет практически идеальное октаэдрическое окружение, сформированное четырьмя атомами фосфора тетрафосфинового лиганда и атомами азота двух ацетонитрильных лигандов. При этом четыре атома фосфора, как и ожидалось, находятся в одной плоскости, тогда как ацетонитрильные со-лиганды располагаются в апикальной позиции. Оба тетрафтороборат-аниона расположены во внешней координационной сфере. В результате координации с ионом железа формируется четыре шестичленных хелатных металлоцикла – два азотсодержащих и два, сформированных P-CH₂-CH₂-CH₂-P-фрагментами. Для первых двух реализуется конформация «*твист-кресло*», тогда как для двух других – «*кресло*». Хелатные углы P3-Fe1-P7 составляют 89.12 и 90.88° соответственно. Лиганд представляет собой *RSSR*-изомер с сильно отличающейся от некоординированного лиганда конформацией (параметр складчатости составляет 1.396(6) Å). Экзоциклические фенильные заместители занимают аксиальную позицию относительно плоскости макроцикла FeP₄, и имеют «*син-анти-син*» ориентацию, тогда как заместители при атомах азота находятся в экваториальной позиции.

Оказалось, что значительное влияние на превращения лиганда в процессе комплексообразования оказывает и природа противоиона. В частности, в отличие от реакций с тетрафтороборатом железа, взаимодействие 16-членного лиганда **2.61** с дихлоридом железа в ацетонитриле протекает более сложно (схема 2.39).



Согласно данным ЯМР ³¹P спектроскопии, в результате этого взаимодействия образуется сложная смесь комплексов, в которых атомы фосфора как эквивалентны (синглетные сигналы), так и неэквивалентны (спектры 2-го порядка для A₂B₂ или

АА'ХХ' системы) (рис.2.73). Основываясь на данных, полученных для комплексов на основе тетрафторбората железа, можно предположить, что синглетный сигнал при 19.6 м.д. относится к комплексу, имеющему аналогичную комплексам **2.141** – **2.143** заряженную структуру, в которой все атомы фосфора эквиваленты (схема 2.37, соединение **2.145а**). Другие сигналы относятся к комплексам, структура которых обусловлена миграцией хлорид-аниона во внутреннюю сферу комплекса, и/или стереоизомерными превращениями лиганда.

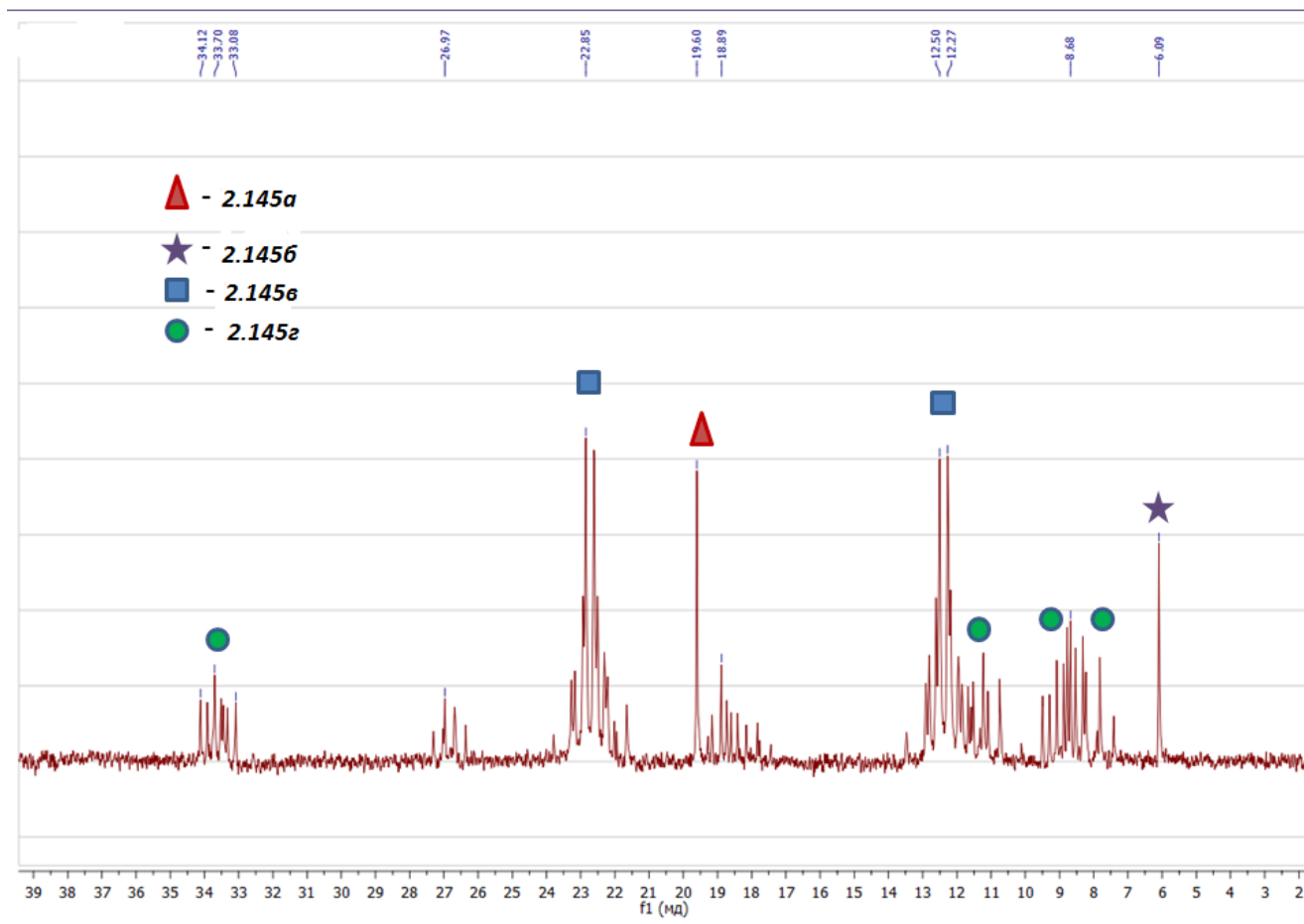


Рисунок 2.73. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси лиганда **2.61** с FeCl_2 в ацетонитриле.

Дробной кристаллизацией удалось выделить комплексы **2.145а**, **2.145б** и **2.145г** в чистом виде с низкими выходами и охарактеризовать комплексом физико-химических методов анализа, в том числе методом РСА (рис.2.74). Оказалось, что наряду с комплексом **2.145а**, структура которого по данным ЯМР спектроскопии и РСА очень

напоминает структуру комплекса **2.143**, два других комплекса представляют собой комплексы железа (II) с разными изомерами лиганда **2.61** и с хлоридным лигандом во внутренней координационной сфере (*транс*-комплекс с *RSRS*-изомером **2.145б**, и *цис*-комплекс с *RRRS*-изомером **2.145г**).

Во всех комплексах ион железа имеет октаэдрическое лигандное окружение, сформированное четырьмя атомами фосфора лиганда, и донорными атомами двух других со-лигандов, в качестве которых для комплекса **2.145а** выступают молекулы ацетонитрила, для комплексов **2.145б** и **2.145г** – молекула ацетонитрила и хлорид-анион. В соединениях **2.145а** и **2.145б** все атомы фосфора расположены в одной плоскости, тогда как со-лиганды занимают апикальное положение, тогда как в комплексе **2.145г** три атома фосфора находятся в одной плоскости с атомом хлора, тогда как четвертый атом фосфора и ацетонитрил располагаются апикально.

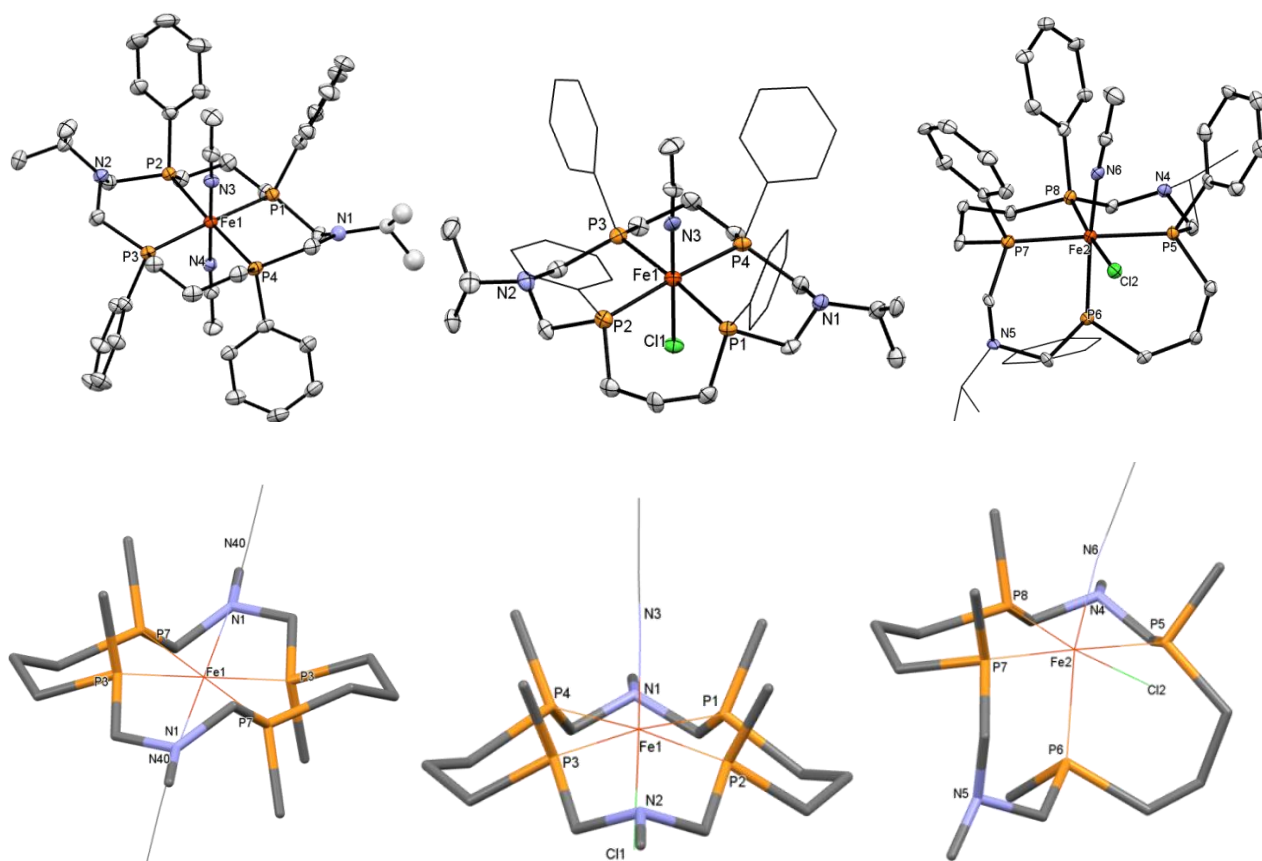
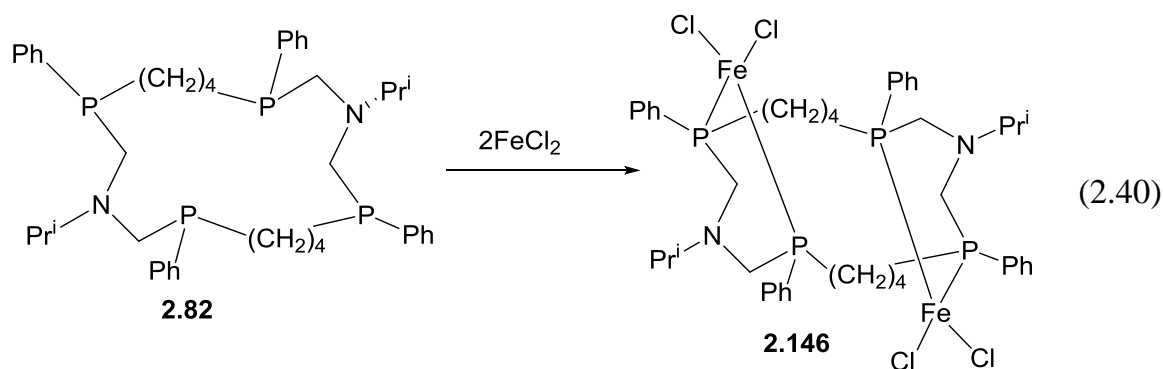


Рисунок 2.74 Комплексы 16-членных тетракисфосфинов с дихлоридом железа **2.145а**, **2.145б**, **2.145г** (слева направо). Атомы водорода и анионы не показаны для ясности.

Конформации лиганда в комплексах значительно отличаются, принципиальное отличие заключается в ориентации заместителей при атомах фосфора. Так, для комплекса **2.145a** реализуется «син-анти-син» ориентация, для **2.145b** – «син-син-син», а для комплекса **2.145г** – «син-син-анти» расположение.

Взаимодействие *RRRR/SSSS* изомеров **2.84** или 22-членного лиганда **2.91** с одним эквивалентом FeCl_2 приводит к образованию смесей парамагнитных комплексов, структуру которых установить не удалось. В то же время, при взаимодействии 18-членного *RRRR/SSSS*-изомера лиганда **2.82** с двумя эквивалентами дихлорида железа образуется биядерный бис-хелатный комплекс **2.146** (схема 2.40)



Комплекс **2.146** парамагнитный, о чем свидетельствуют данные ЯМР спектроскопии. Вероятно, наличие двух атомов хлора как лигандов слабого поля у иона железа приводят к высокоспиновому состоянию последнего. Состав комплекса подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Структура установлена методом РСА (рис. 2.75)

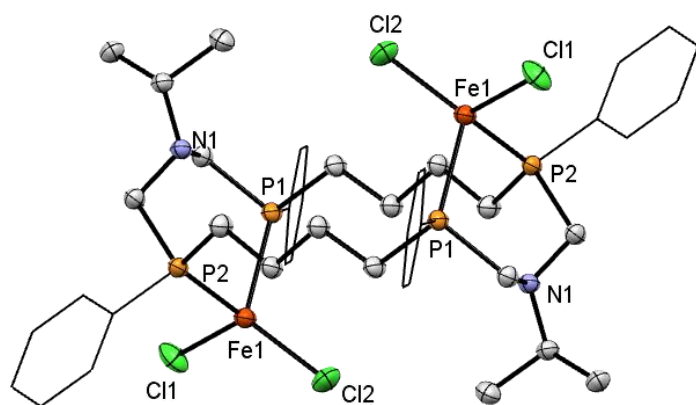


Рисунок 2.75. Молекулярная структура комплекса **2.146**.

Структура комплекса **2.146** в целом напоминает структуру биядерных бис-*P,P*-хелатных комплексов меди **2.124 – 2.129**. Два иона железа в комплексе **2.146** имеют тетраэдрическое лигандное окружение, построенное двумя атомами фосфора *P-CH₂-N-CH₂-P*-фрагмента макроциклического лиганда и двумя атомами хлора. Хелатные шестичленные металлоциклы имеют конформацию кресло. В лиганде атомы фосфора имеют *RRSS*-конфигурацию, а конформация практически совпадает с конформацией лиганда в аналогичном димедном комплексе **2.127**. Хелатный угол *P1-Fe1-P2* значительно меньше, чем угол *P-Cu-P* и составляет 91.94(2) Å. Следует отметить, что значение хелатного угла значительно больше, чем в аналогичных комплексах с родственными среднециклическими аминотилфосфинами (80.26°). [316]

Таким образом, в реакциях с производными металлов, выстраивающих октаэдрический координационный полиэдр, *RSSR*-изомеры макроциклических аминотилфосфиновых лигандов образуют моноядерные внутрициклические *транс*-комплексы, в которых четыре атома фосфора лиганда координируют ион металла по центральной плоскости октаэдра, тогда как *RRRR/SSSS*-изомеры образуют *цис*-комплексы, где атомы фосфора лиганда занимают фациальную позицию. В то же время, способность лиганда к стереопревращениям и ускорение последних в присутствии соли металла, а также природа противоиона, способного мигрировать во внутреннюю координационную сферу, оказывают значительное влияние на структуру образующихся комплексов.

2.5.5. Комплексы 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с Ni(II) и Pt(II)

Учитывая обнаруженную нами склонность 14-членных циклических тетрафосфинов к обратимому расщеплению на 7-членные циклы в растворах, а также факт образования бис-*P,P*-хелатного комплекса меди (I) с 1-аза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами **2.133** при комплексообразовании 16-членных аминотилфосфиновых лигандов, можно было предположить, что реакции комплексообразования могут сопровождаться не только продемонстрированной выше стереоизомерией цикла под влиянием металла-комплексообразователя, но и в

благоприятных для расщепления 14-членных циклов на 7-членные циклы условиях, также образованием соответствующих комплексов 7-членных циклов.

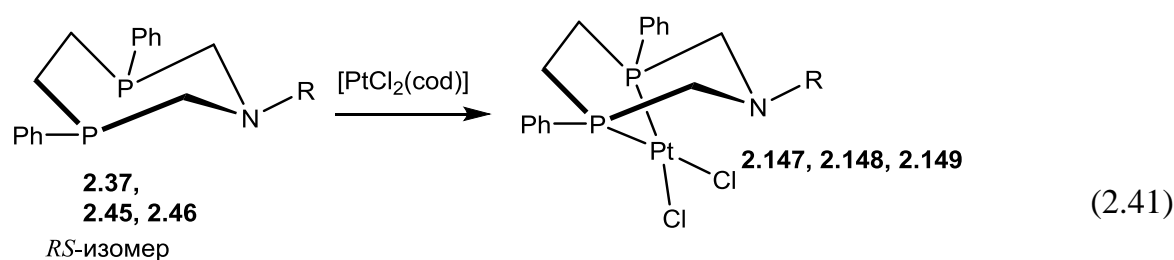
Для получения исчерпывающих данных о комплексах 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, которые впоследствии могли послужить фундаментом для установления строения комплексов, синтезированных из макроциклических лигандов, первоначально были исследованы реакции этих лигандов по отношению к переходным металлам.

2.5.5.1. Взаимодействие 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с $Pt(COD)Cl_2$

1-Аза-3,6-дифосфациклогептаны относятся к большому классу циклических дифосфиновых лигандов, для которых до настоящего времени комплексообразующие свойства были достаточно хорошо изучены только для одного типа гетероциклов - 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов – на примере металлов подгрупп меди, никеля и хрома [297]. Известно, что циклические 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов образуют стабильные хелатные Р,Р-комплексы, в которых конформация лиганда обычно отличается от реализуемой в свободном лиганде. Азотные донорные центры остаются несвязанными, но располагаются достаточно близко к иону металла. Имеются лишь единичные примеры, где атом азота аминотетрафосфинов координирует металлоцентр. Однако, как правило, это вынужденное взаимодействие, связанное со структурными особенностями комплекса. В отличие от 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов, которые образуются только в виде одного стереоизомера, в 1-аза-3,6-дифосфациклогептанах атомы фосфора являются оптически деятельными и эти лиганды существуют в виде двух диастереомеров, способных взаимопревращаться. Расположение НЭП атомов фосфора в разных изомерах дифосфиновых лигандов часто является определяющим фактором при формировании структуры комплексов. В *рац*-изомерах 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов НЭП атомов фосфора имеют *анти*-расположение, и такие лиганды должны выступать только в качестве мостиковых, в то время как *мезо*-изомеры с *син*-расположением НЭП фосфора должны образовывать комплексы с пятичленным хелатным металлоциклом. В то же время способность лигандов к превращениям с

изменением конфигурации донорных атомов является важнейшим фактором, влияющим на формирование комплекса. Комплексообразование 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов было изучено на примере производных Pt(II) как ионов, образующих с фосфиновыми лигандами достаточно устойчивые в растворах комплексы (чтобы избежать диссоциации комплекса и последующих превращений лиганда), и как удобного инструмента мониторинга реакции методом ЯМР ^{31}P спектроскопии (характеристичные КССВ Pt-P).

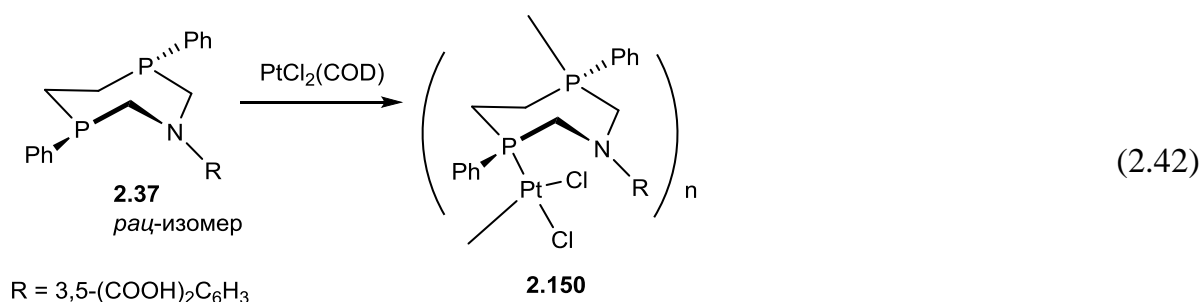
Реакции комплексообразования традиционно относятся к быстрым реакциям, и в большинстве случаев проводятся как простое смешение стехиометрического количества лиганда и производных переходного металла. Так, взаимодействие *RS*-изомера **2.37** и *RSR*-изомера **2.45** и **2.46** с дихлоро(1,5-циклооктадиен)платиной в CH_2Cl_2 в стехиометрическом соотношении приводит к образованию нейтральных хелатных комплексов **2.147–2.149** (Схема 2.41). [226]



R = 3,5-(COOH) $_2$ C $_6$ H $_3$ (**2.37**, **2.147**)
 CH $_3$ (CH) $_2$ C $_6$ H $_4$ OMe-*p* (**2.45**, **2.148**)
 CH $_3$ (CH)Ph (**2.46**, **2.149**)

В спектрах ЯМР ^{31}P полученных комплексов наблюдается один сигнал при 37.5 м.д. для комплекса **2.147** и два равноинтенсивных сигнала неэквивалентных атомов фосфора при 26 - 28 м.д. для комплексов **2.148**, **2.149** с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 3200 – 3300 Гц. Такие значения КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ являются характеристичными для *цис*-расположения атомов фосфора относительно иона платины. Сильное смещение сигналов в спектрах комплексов **2.147 – 2.149** по отношению к сигналам свободных лигандов ($\Delta\delta$ 59 - 65 м.д.) свидетельствует об образовании пятичленных металлоциклов [317].

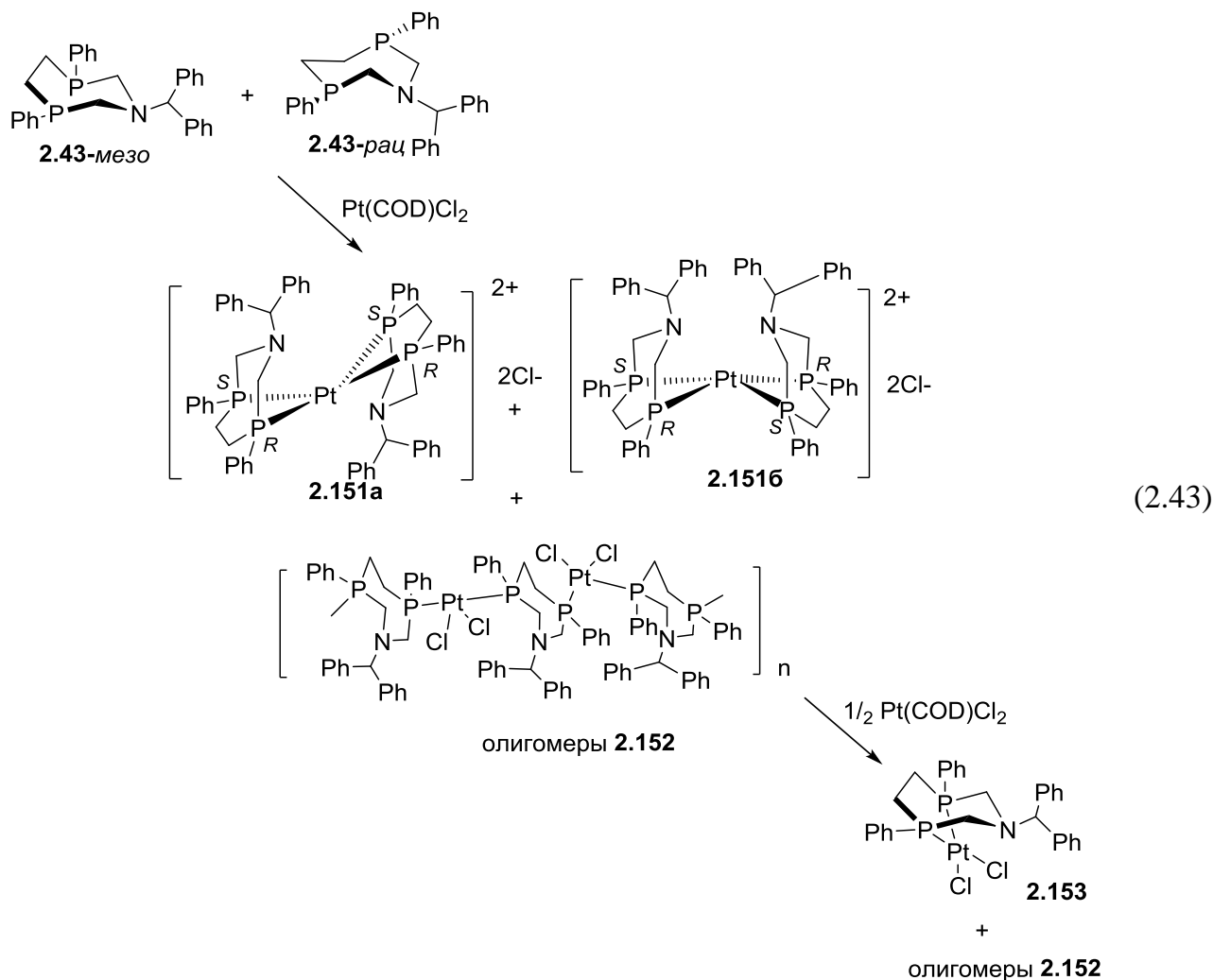
Взаимодействие *рац*-изомера **2.37** с дихлоро(1,5-циклооктадиен)платиной в стехиометрическом соотношении 1:1 приводит к образованию белого кристаллического продукта, который, согласно данным элементного анализа, содержит один дифосфиновый лиганд на один ион платины. [226] В спектре ЯМР ^{31}P регистрируется один широкий сигнал при 1.2 м.д. с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 3519 Гц. Относительно небольшое смещение сигнала атомов фосфора относительно сигнала свободного лиганда ($\Delta\delta$ 27 м.д.), наряду с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$, характерной для *цис*-расположения атомов фосфора относительно металл-иона, свидетельствуют об образовании олигмерного комплекса **2.150**, в котором аминотетилфосфин **2.37** выступает в качестве мостикового лиганда (Схема 2.42). Отсутствие сигналов терминальных некоординированных атомов фосфора может свидетельствовать как в пользу образования высокомолекулярных полимерных продуктов либо циклических олигомеров, в пользу которых говорит неплохая для олигомерных продуктов растворимость в органических растворителях.



Важно отметить, что непосредственное взаимодействие гетероциклического лиганда с ионом металла не вызвало изменения конфигурации атомов фосфора и эпимеризации лиганда, несмотря на значительный выигрыш в энергии образования хелатных комплексов.

В случае, если в реакцию с дихлоро(1,5-циклооктадиен)платиной(II) вводится смесь *рац*- и *мезо*-изомеров, в частности лиганд **2.43** (с соотношением *рац*- и *мезо*-изомеров 1 : 0.8) в CH_2Cl_2 в соотношении металл : лиганд, равном 1 : 2 (Схема 2.43), образуются три различных комплекса, о чем свидетельствует наличие трех сигналов в соотношении 1 : 0.3 : 0.8 в спектрах ЯМР ^{31}P реакционной смеси: двух узких пиков при δ_{P} 24.8 м.д. ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2411$ Гц), и при 22.1 м.д. ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2440$ Гц) и широкого пика в области 0.96 м.д. ($^1J_{\text{Pt-P}} \approx 3300$ Гц). Значительные сдвиги двух первых сигналов по сравнению с

сигналом лиганда ($\Delta\delta \approx 62$ м.д.) и значения КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ свидетельствуют об образовании двух изомерных плоско-квадратных катионных бис-*P,P*-хелатных комплексов $[(\kappa^2\text{-P,P-43})_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ **2.151a** и **2.151б**, вероятно, отличающихся друг от друга расположением гетероциклических лигандов **2.43** относительно платины - с *RS-SR* (**2.151a**) и *RS-RS* (**2.151б**) конфигурациями атомов фосфора (Схема 2.43).



Условно, исходя из положения аминотетильных фрагментов, можно обозначить комплекс **2.151a** как «*транс*»-комплекс, тогда как его изомер **2.151б**, образующийся в небольших количествах, вероятнее всего является его «*цис*»-изомером. Такая пространственная изомерия комплексов является результатом несимметричного циклического строения лигандов. Положение химического сдвига третьего широкого сигнала и КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ свидетельствуют об образовании олигомерного *P,P*-мостикового *цис*-комплекса *рац*-изомера **2.152**, аналогичного комплексу **2.150**. Разделить смесь **2.151** и **2.152** методом дробной кристаллизации не удалось в связи с высокой растворимостью

полученных комплексов. Поэтому к этой смеси было добавлено рассчитанное количество дихлоро(1,5-циклооктадиена)платины(II), необходимое для перевода только катионных бис-лигандных комплексов **2.151a** и **2.151b** в менее растворимый нейтральный моно-лигандный комплекс **2.153**, имеющий строение, аналогичное комплексам **2.147** – **2.149**. Образование только одного комплекса **2.153** после добавления к смеси **2.151a** и **2.151b** еще одного эквивалента $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ служит косвенным доказательством изомерной природы комплексов **2.151a** и **2.151b**.

В спектрах ЯМР ^{31}P комплекса **2.153**, нерастворимого в большинстве органических растворителей, кроме ДМФА и ДМСО, наблюдается только один пик при δ_{P} 24.7 м.д с типичной для *цис*-хелатных P,P-комплексов циклических аминотилфосфинов КССВ $^1J_{\text{Pt-P}}$ 3194 Гц. Сигналы протонов P-CH₂-N фрагмента наблюдаются в виде двух широких дублетов ($^2J_{\text{PH}}$ около 0 Гц), которые во многом повторяют аналогичный *цис*-хелатный P,P-комплекс **2.147** [226]

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **2.153**, которые были выращены из ДМСО, подтвердил предполагаемую структуру (Рисунок 2.76). В комплексе **2.153** ион платины связан координационными связями с обоими атомами фосфора *мезо*-изомера циклического лиганда **2.43**, тогда как атом азота гетероцикла не участвует в координации, а его НЭП направлены от металлоцикла, однако расстояние от Pt...N составляет всего 3.338 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов равна 3.30 Å), что указывает на возможность вторичных взаимодействий с участием этого атома с металлоцентром.

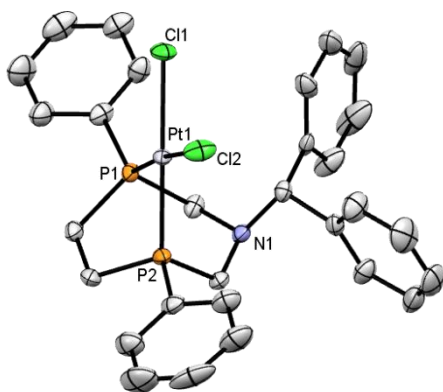
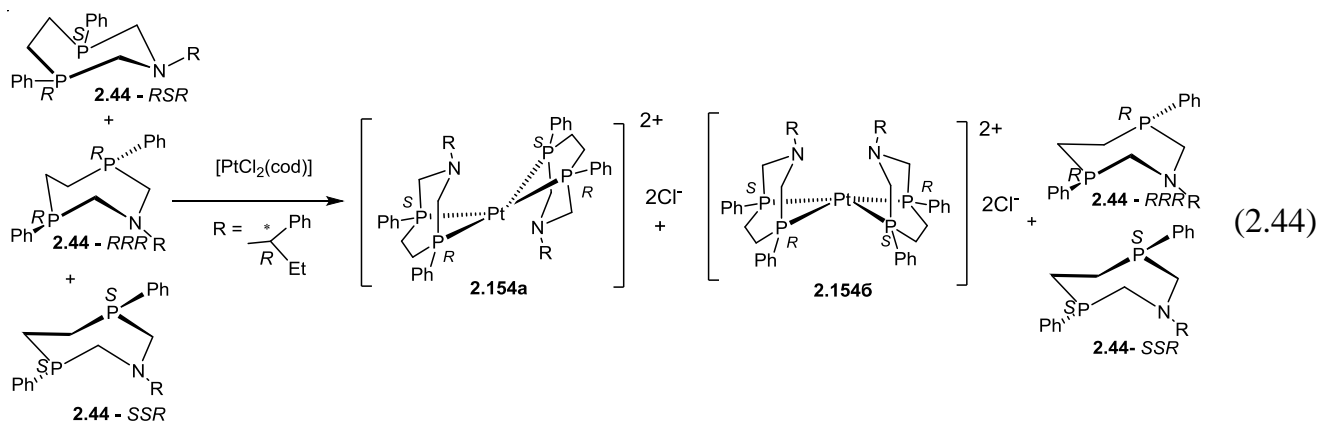


Рисунок 2.76. Молекулярная структура соединения **2.153** (атомы водорода не показаны)

Благодаря циклической структуре лиганда, при комплексообразовании с платиной формируется два пяти- и шестичленных цикла. При этом угол P1–Pt–P2 составляет 77.88° , что заметно меньше «идеального» для плоско-квадратного окружения угла в 90° , наблюдаемого к аналогичных комплексах с 1,2-(дифенилфосфино)этаном (86.85°) [318] и 1,3-(дифенилфосфино)пропаном (91.9°) [319]. Семичленный гетероциклический лиганд сохраняет исходную конформацию лиганда «кресло» [236] с практически плоским P-C-C-P фрагментом (торсионный угол составляет -0.45°).

Таким образом, быстрое добавление соли металла к смеси стереоизомеров **2.43** привело к образованию смеси комплексов. Следовательно, ни одна из форм лиганда не претерпевает изомеризацию под действием иона металла. В то же время, различие в комплексообразующей способности *мезо*- и *рац*- изомеров дифосфинов по отношению к переходным металлам, продемонстрированное выше, наряду с термодинамическим преимуществом хелатных комплексов может служить для разделения стереоизомеров. Данная методология была ранее успешно применена для разделения *мезо*- и *рац*- изомеров 1,3-дифосфациклогексанов [320].

В отличие от предыдущего протокола проведения реакции, производное металла было добавлено к смеси стереоизомеров в количестве, необходимом для взаимодействия только *мезо*-изомера с образованием гомолептического катионного комплекса. В частности, для разделения изомеров соединения **2.44**, которое удавалось получить лишь в виде обогащенной одним из диастереомеров смеси (**2.44-*RSR*** : **2.44-*RRR*** : **2.44-*SSR*** = 55 : 30 : 15), была проведена реакция с дихлоро(1,5-циклооктадиен)платиной (II) ([PtCl₂(COD)]), взятой в количестве, рассчитанном для образования гомолептического катионного комплекса с изомером **2.44-*RSR***. В результате этой реакции был получен ожидаемый комплекс **2.154** в виде двух изомеров **2.154a** и **2.154b** с разным расположением гетероциклических лигандов относительно иона платины аналогично комплексам **2.151a** и **2.151b** (Схема 2.44).

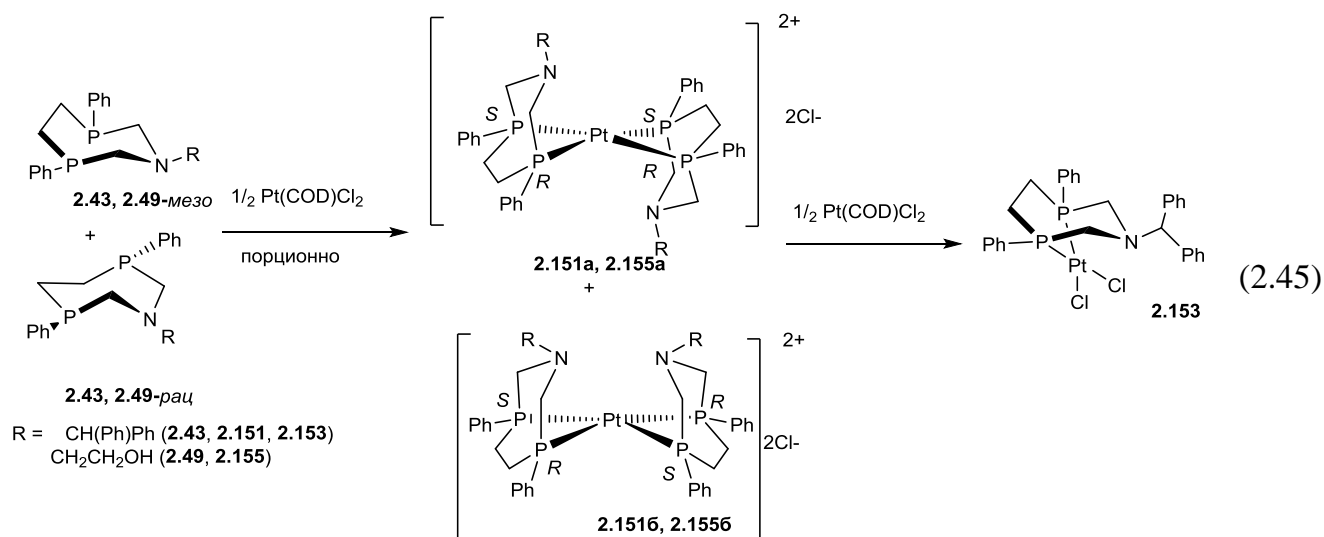


В спектрах ЯМР ^{31}P реакционной смеси наблюдались пики с $\delta_{\text{P}} = 26.6$ м.д. и 27.9 м.д. с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 2378 и 2390 Гц, типичной для бис-*P,P*-хелатных комплексов, принадлежащие соединениям **2.154a** и **2.1546**, и два синглета при -33.5 м.д. и -35.0 м.д., принадлежащих непрореагировавшим диастереомерам **2.44-RRR** и **2.44-SSR** соответственно. Соотношение изомеров **2.154a** и **2.1546** составляет 1 : 0.4. Добавление этанола в реакционную смесь привело к высаждению непрореагировавших **2.44-RRR** и **2.44-SSR** в соотношении 61 : 39, тогда как смесь комплексов **2.154** была выделена из фильтрата после удаления растворителя и обработки остатка диэтиловым эфиром. Данные ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа подтверждают предполагаемую структуру комплексов **2.154**. Важно отметить, что данный подход реализуем для соединений с принципиально разной исходной структурой. В частности, разделить изомеры, в каждом из которых атомы фосфора имеют одинаковую конфигурацию, **2.44-RRR** и **2.44-SSR**, так же, как и изомерные комплексы **2.154a** и **2.1546** не удалось из-за сходства их физико-химических характеристик.

Полученный результат демонстрирует, что образование хелатного комплекса с *RS*-изомером 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов происходит значительно быстрее, чем образование олигомерных комплексов с *RR/SS*-изомером. Учитывая этот факт, а также способность 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов к эпимеризации в растворах, продемонстрированную в разделе 2.3, было предположено, что постепенное добавление соли металла к смеси изомеров может выводить из зоны реакции *мезо*-изомер в виде термодинамически выгодного хелатного комплекса, тогда как *рау*-изомер в течение некоторого времени должен претерпевать эпимеризацию, снова давая *мезо*-изомер,

который будет реагировать со следующей порцией производного металла и так до тех пор, пока весь *рац*-изомер не перейдет в *мезо*-форму и будет выведен в виде хелатного комплекса.

Действительно, порционное добавление дихлоро(1,5-циклооктадиенил)платины(II) к смеси *рац*- и *мезо*- изомеров **2.43** с соотношением 1 : 0.8 (Схема 2.45) в течение 20 дней, в отличие от протокола с быстрым добавлением платины (II) согласно схеме 2.43, привело к преимущественному образованию комплексов **2.151a** и **2.151б**, которые являются производными *мезо*-изомера.



Мониторинг реакционной смеси методом ЯМР ^{31}P спектроскопии показал, что после добавления первой порции $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ в реакцию вступает только *мезо*-изомер и образуются соответствующие комплексы **2.151a** и **2.151б** в соотношении 1 : 0.2, тогда как образования комплексов *рац*-изомеров не наблюдается (Рисунок 2.77). Через четыре дня добавление следующей порции дихлорида платины приводило также к взаимодействию только с *мезо*-изомером и образованию комплексов **2.151a** и **2.151б** (Рисунок 2.77 (2,3)). Спустя 20 дней весь лиганд прореагировал и в спектре были зарегистрированы только сигналы комплексов **2.151a** и **2.151б** (Рисунок 2.77, 4). Стоит отметить образование небольшого количества (около 10%) оксида *рац*-изомера **2.102a**, связанного с окислением части лиганда в условиях длительного эксперимента. Данные

ESI масс-спектрометрии также подтвердили образование только комплексов **2.151a** и **2.1516** (551.5 ($[M]^{2+}$) и оксида **2.102a** (486 ($[M+H]^+$) в реакционной смеси.

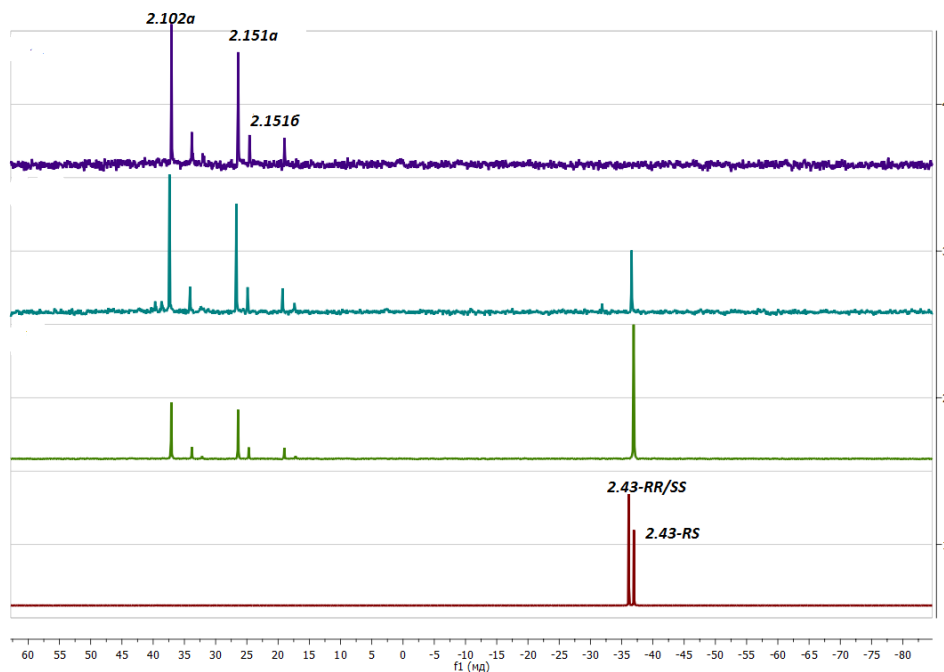


Рисунок 2.77. Спектр ЯМР ^{31}P реакционной смеси соединения **2.43** и $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$; 1) только лиганд, 2) металл : лиганд в соотношении 1:4 (спустя 4 дня), 3) металл : лиганд в соотношении 1:2.5 (спустя 16 дней), 4) металл : лиганд в соотношении 1:2 (через 20 дней)

В результате медленного упаривания реакционной смеси были выделены единичные кристаллы комплекса **2.151a**, структура которых была подтверждена методом РСА (рис. 2.78).

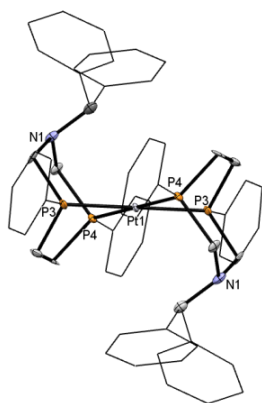


Рисунок 2.78. Структура катиона комплекса **2.151a** (атомы водорода не показаны)

В двухзарядном катионном комплексе ион платины имеет искаженное плоско-квадратное окружение, сформированное двумя дифосфиновыми лигандами, координирующими металл ион по P,P-хелатному типу. Хелатный угол P3-Pt1-P4 в 76.11° значительно меньше характерного для похожих комплексов с ациклическими дифосфиновыми лигандами (в частности, для аналогичного комплекса с 1,2-(дифенилфосфино)этаном этот угол составляет 82.02°), что обусловлено циклической природой лиганда. Так, для схожего комплекса с 1,4-дифенил-1,4-дифосфациклогексаном этот угол еще меньше и составляет 73.03° . [321]. В комплексе **2.151a** оба лиганда представляют собой *мезо*-изомеры и имеют конформацию «кресло». При этом атомы фосфора P3, как и P4 в разных лигандах имеют разную конфигурацию. Таким образом, в целом в комплекс имеет *RS-SR*-конфигурацию. Как и предполагалось выше, комплекс **2.151a** можно условно назвать «*транс*»-изомером, в котором одинаковые фрагменты двух гетероциклических лигандов расположены в *транс*-положении относительно плоскости P₄Pt. В частности, аминотетильные фрагменты двух лигандов расположены по разные стороны от плоскости P₄Pt и направлены в сторону металл-иона, расстояние Pt1...N1 составляет 3.494 Å. Таким образом, сохраняется возможность нуклеофильного содействия атомов азота к реакциям, протекающим на металлоцентре.

С целью избежать окисления в условиях тщательной защиты от кислорода был проведен аналогичный эксперимент на примере соединения **2.49**, содержащего 79 % *рац*-изомера и 21 % *мезо*-изомера (схема 2.43). Предложенный выше протокол оказался эффективным и в данном случае (рис. 2.79), в результате порционного добавления Pt(COD)Cl₂ к смеси изомеров **2.49** был выделен лишь чистый бис-P,P-хелатный комплекс **2.155a**. Интересно отметить, что в этой реакции второй изомер комплекса с «*цис*»-расположением дифосфиновых лигандов обнаруживался спектрально в незначительном количестве, а в итоговом спектре практически не наблюдался, что связано, вероятно, с его переходом в более стабильный «*транс*»-изомер.

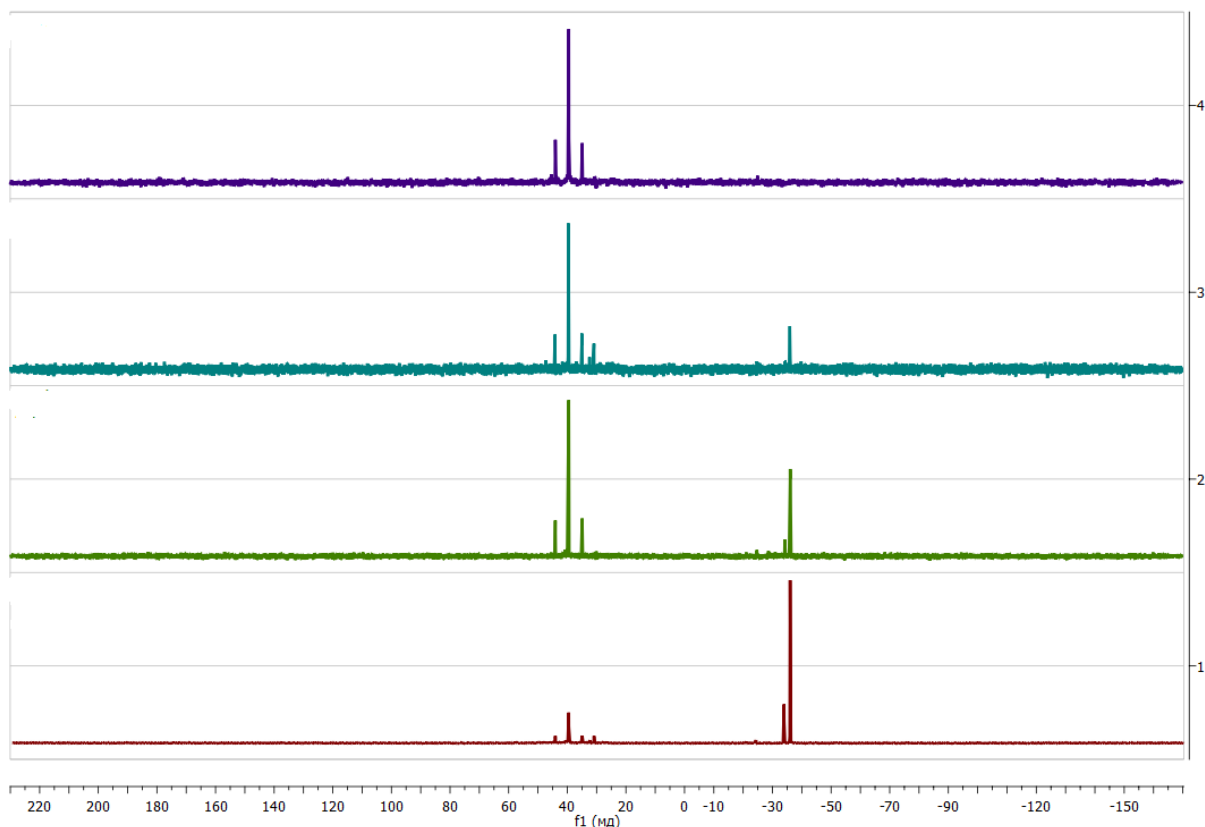


Рисунок 2.79. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси соединения **2.49** и $\text{PtCl}_2(\text{COD})$; 1) металл : лиганд в соотношении 1:8 (спустя 2 дня), 2) металл : лиганд в соотношении 1:4 (спустя 7 дней), 3) металл : лиганд в соотношении 1:2.5 (через 9 дней); 4) металл : лиганд в соотношении 1:2 (через 21 день)

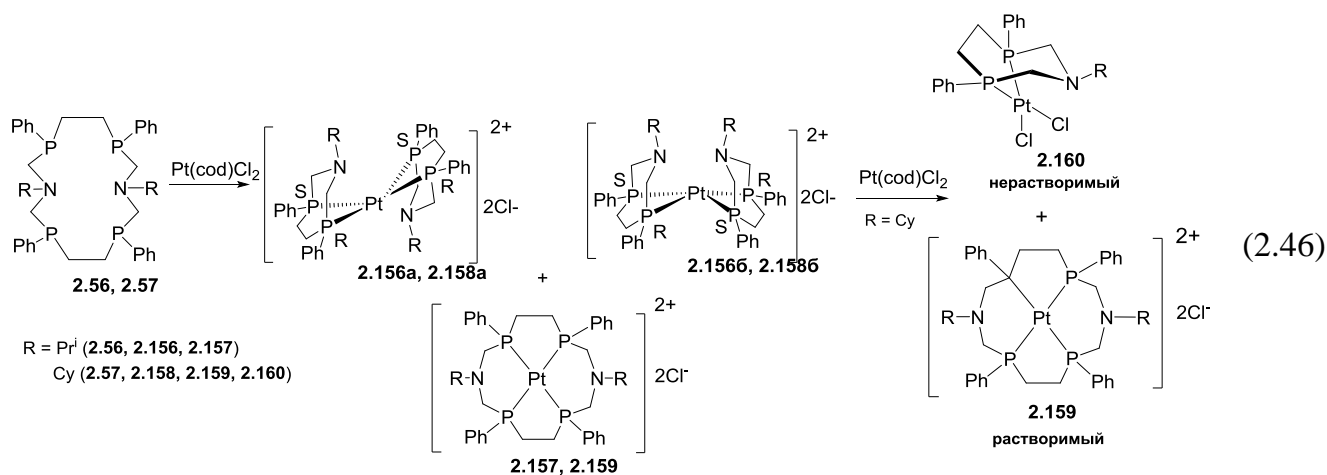
Таким образом, комплексообразующие свойства 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов по отношению к переходным металлам зависят от положения НЭП атомов фосфора в исходном стереоизомере. В результате комплексообразования не происходит изменения конфигурации атомов фосфора в лиганде и его стереоизомеризации. Различное координационное поведение *рац*- и *мезо*-изомеров 1-аза-3,6дифосфациклогептанов позволяет использовать комплексообразование для разделения изомеров лиганда. Способность лиганда превращаться в растворах в совокупности с большей скоростью образования хелатных комплексов на основе *RS*-изомеров были использованы для создания нового протокола реакции комплексообразования, позволяющего выделять с количественным выходом только комплексы одного из нескольких изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. Обнаружен новый тип пространственной *цис-транс* изомерии

бис-хелатных плоско-квадратных комплексов, обусловленный не расположением координирующих ион металла донорных центров, а положением некоординирующих донорных центров, включенных в несимметричную гетероциклическую систему.

2.5.5.2. Получение комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов из 1,8-диаза-3,6,9,13-тетрафосфациклотетрадеканов

В предыдущих разделах были продемонстрированы возможности синтеза комплексов определенной структуры с учетом лабильного поведения лиганда, способного подстроиться под ион металла за счет стереоизомерных превращений. Было предположено, что способность 14-членных циклических тетрафосфинов к обратимому расщеплению на 7-членные циклы в растворах может быть использована для синтеза комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, недоступных классическим способом. В то же время, благодаря стабилизации семичленных лигандов ионом металла можно таким образом выделять их динамической системы.

При взаимодействии 14-членных макроциклов (*RRRR/SSSS*-изомеры) **2.56** и **2.57** с $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ быстрым смешением компонентов в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей через 8 часов реакции наблюдалось три сигнала с сателлитами: два в области 22 – 27 м.д. (КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 2370 - 2440 Гц), и один при 41 – 42 м.д. с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 2290 – 2320 Гц. Учитывая данные ЯМР спектроскопии, полученные для комплексов платины (II) с 1-аза-3,6-дифосфациклогептанами **2.151**, **2.154** и **2.155**, а также для известных ранее аналогичных комплексов циклических аминотилфосфинов [239], первые два сигнала можно отнести к изомерам заряженных бис-лигандных *P,P*-хелатных комплексов с семичленными гетероциклами **2.156a** и **2.158a** и **2.156b** и **2.158b**, аналогичным изомерам комплексов **2.151** и **2.154**, а последний, расположенный в значительно более слабых полях, характерных для комплексов платины с макроциклическими олигофосфинами [106, 111, 300], к комплексам с макроциклами **2.157** и **2.159** (Схема 2.46).



Такое значительное смещение сигнала комплекса макроцикла относительно сигнала свободного лиганда на примерно 80 м.д. не характерно для 7-членных комплексов (обычно $\Delta\delta \approx 60$ м.д.), но достаточно легко объясняется макроциклическим эффектом лиганда. Преимущественным продуктом в реакционных смесях были комплексы **2.156a** и **2.158a** (около 70 %), содержание двух других комплексов было примерно одинаковым и составило 14 – 19 %. Катионные комплексы **2.156** - **2.159** хорошо растворимы в большинстве органических соединений, что усложнило их разделение методом перекристаллизации. Для охарактеризации и выделения комплексов было применено два подхода.

Первый подход, примененный для разделения комплексов **2.158** и **2.159**, основывался на переводе изомеров катионных бис-лигандных комплексов **2.158 a, б** в нерастворимую форму – моно-лигандный комплекс **2.160**, путем добавления расчетного количества $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, тогда как комплекс **2.159** оставался в растворе в неизменном виде (схема 2.46) Комплекс **2.160** самопроизвольно высаждался из реакционной смеси и легко отделялся от хорошо растворимого комплекса макроцикла **2.159**. Таким способом в чистом виде были получены и охарактеризованы оба продукта. В спектре ЯМР ^{31}P макроциклического комплекса **2.159** аналогично комплексу **2.157** наблюдается только один сигнал при 41.6 м.д с J_{PPt} 2295 Гц. Смещение химического сдвига комплекса относительно исходного лиганда ($\Delta\delta \approx 80$ м.д.), как и мультиплет протонов $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ фрагментов в спектре ЯМР ^1H в области 2.96 - 3.16 м.д. свидетельствуют об образовании макроциклического комплекса. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа также подтверждают предположенную структуру.

Комплекс **2.160** в ЯМР-спектрах имеет аналогичные вышеописанному комплексу **2.153** спектральные и физические характеристики. Структура комплекса **2.160** была подтверждена методом РСА. (Рисунок 2.80)

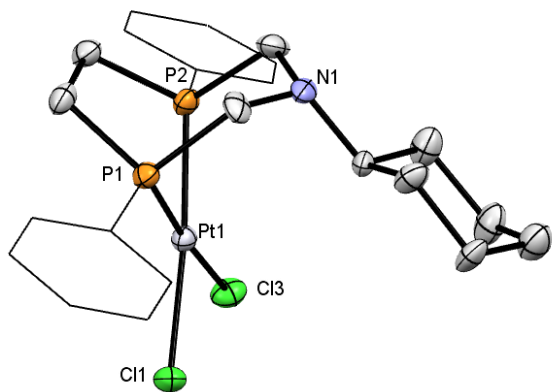


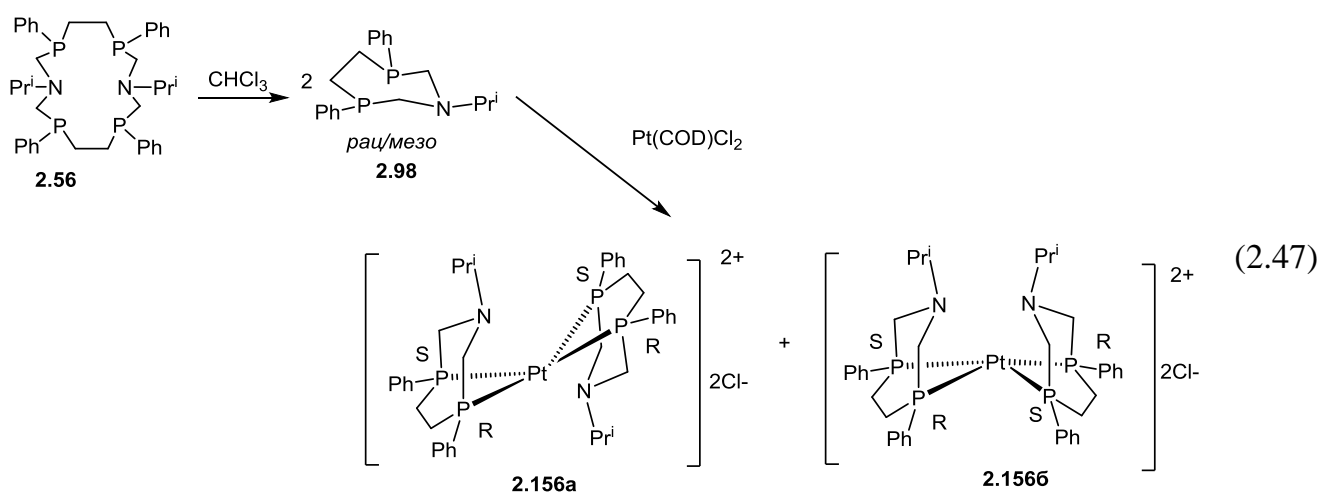
Рисунок 2.80. Молекулярная структура соединения **2.160** (атомы водорода не показаны)

Молекулярная структура комплекса **2.160** близка структуре аналогичного комплекса **2.116**. Хелатный угол P(1)–Pt–P(2) заметно меньше «идеального» угла в 90° , как и в комплексе **2.116**, и равен 77.99° . Лиганд представляет собой *RS*-изомер, где семичленный гетероцикл имеет конформацию кресло с почти планарным P–C–C–P фрагментом. Шестичленный хелатный цикл имеет конформацию «ванна», а пятичленный – «кресло». Атом азота в гетероцикле приближен к металлоцентру и находится на расстоянии 3.38 \AA . Конформация шестичленного цикла циклогексильного заместителя «кресло».

Второй подход использовался для охарактеризации комплексов **2.156** и **2.157**. После удаления растворителя и медленной кристаллизации из смеси ацетонитрил-эфир удалось выделить единичные кристаллы чистого соединения **2.157**. В спектрах ЯМР ^{31}P комплекса **2.157** наблюдается узкий сигнал при 41.9 м.д. с КССВ $^1J_{\text{PtP}}$ 2281 Гц, свидетельствующей о *транс*-расположении атомов фосфора лиганда. В спектрах ЯМР ^1H соединения **2.157** сигналы протонов P–CH₂–N-фрагментов регистрируются как мультиплеты в области 4.01–4.38 м.д и 2.65–2.94 м.д.; положение последнего мультиплета в относительно сильных полях является аналитическим признаком макроцикла, и подтверждает образование комплекса с макроциклическим лигандом. Данные масс-спектрометрии и элементного анализа также подтверждают состав

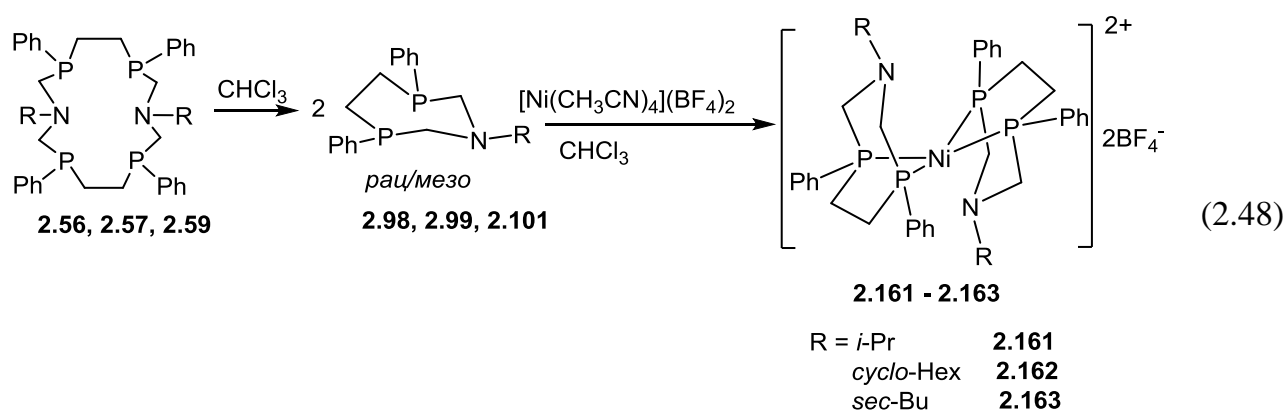
макроцикла **2.157**. Выделить комплексы **2.156 а,б** в чистом виде из данной смеси не удалось.

Однако, возможности динамической системы, в частности способность макроцикла претерпевать превращения в 7-членные циклы, позволили получить комплексы **2.156 а,б** в чистом виде из исходного макроциклического лиганда **2.56** с применением подхода, который основан на ЯМР контролируемом превращении макроциклического лиганда в семичленные гетероциклы в растворе CHCl_3 и последующем их взаимодействии с $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (схема 2.47).



Данный подход позволил получить стереоизомерные комплексы **2.156а** и **2.156б** в виде смеси с соотношением изомеров 78 : 12 и охарактеризовать их всем комплексом физико-химических методов. Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^1H соединений **2.156** сигналы всех протонов $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ фрагмента регистрируются в виде двух характерных для комплексов с семичленными аминотилфосфиновыми лигандами мультиплетов в области 3.29 - 3.41 м.д. и 3.84 - 3.94 м.д. Метильные протоны изопропильного заместителя одного из изомеров располагаются в более сильных полях при 0.60 м.д. и 0.71 м.д., что свидетельствует о расположении атомов азота обоих лигандов от металлоцентра, тогда как другого изомера эти протоны регистрируются при 0.63 м.д. и 1.33 м.д., что свидетельствует о направленности одного из заместителей в сторону металлоцентра, а, следовательно, о направлении атома азота гетероцикла к металлоцентру.

Оказалось, что данный подход применим не только для получения комплексов платины с 1-аза-3,6-дифосфациклогептанами, но также может быть успешно применен и для получения комплексов с другими ионами металлов, в частности, с никелем (II). Так, был проведен эксперимент, в котором сначала макроциклы **2.56**, **2.57**, **2.59** в CHCl_3 были превращены в семичленные циклы до достижения равновесия (контроль осуществлялся методом ЯМР ^{31}P спектроскопии), а затем проведено взаимодействие образовавшейся смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (схема 2.48).



В спектрах ЯМР ^{31}P полученных реакционных смесей регистрировалось несколько уширенных сигналов в области 36 - 44 м.д, что соответствует образованию комплексов *мезо*- и *рац*-изомеров. Необходимо отметить, что для бис-лигандных комплексов никеля с *мезо*-изомерами возможно образование разных стереоизомеров с разным расположением лигандов в комплексе, как это было продемонстрировано для комплексов платины с 1-аза-3,6-дифосфациклогептанами. Спектры ПМР данной сложной неразделимой смеси стереоизомеров не поддаются описанию, но структура и состав комплексов доказаны данными ЯМР ^{31}P спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для соединения **2.161** удалось выделить единичные кристаллы одного из изомеров и установить его структуру методом РСА. (Рисунок 2.81).

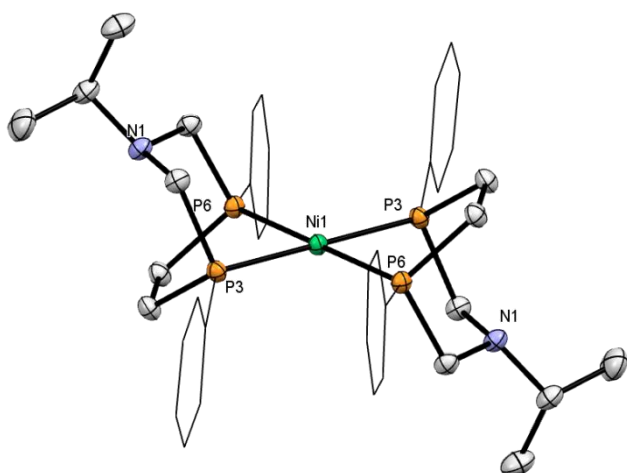
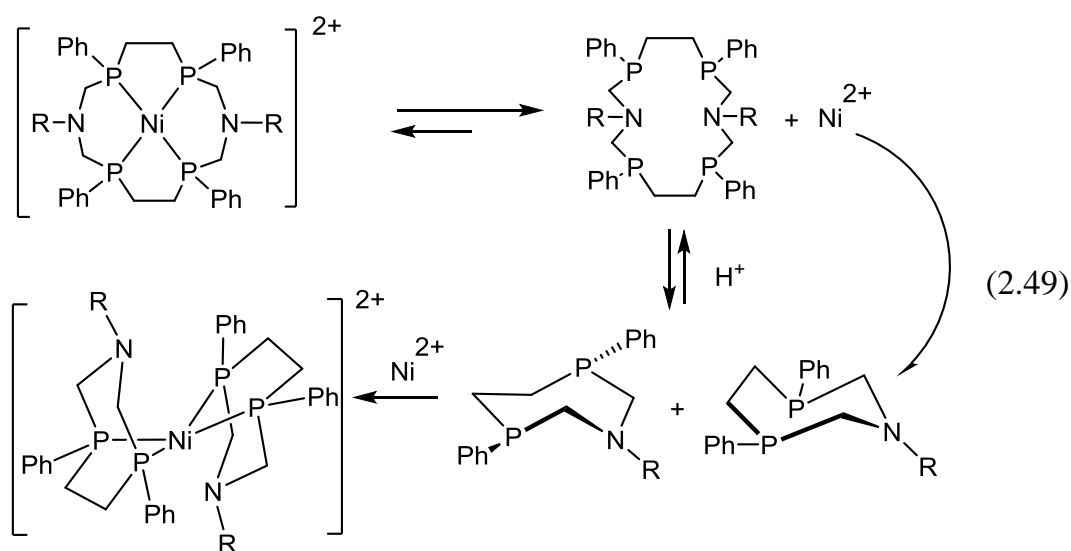


Рисунок 2.81. Структура катиона комплекса **2.161** (атомы водорода не показаны)

Ион никеля в комплексе **2.161** имеет несколько искаженную плоско-квадратную геометрию, хелатный угол P3-Ni1-P6 составляет 79.18° , что сопоставимо с хелатным углом в бис-Р,Р-хелатном комплексе платины **2.151a** (79.11°). Длина связей P-Ni составляет 2.194 \AA и 2.206 \AA . Лиганды в комплексе представляют собой *RS*-изомеры, и в целом комплекс имеет RSSR – конфигурацию. Как и в комплексе **2.151a**, в комплексе **2.161** аминотильные фрагменты двух гетероциклов расположены по разные стороны от плоскости P_4Ni . Фенильные заместители при атомах фосфора расположены экваториально, расстояние между парой фенильных заместителей соседних лигандов составляет $3.6 - 3.9 \text{ \AA}$, что говорит о возможном π - π стекинге между ними. Принципиальным отличием комплекса **2.161** от комплекса **2.151a** является конформация лигандов «ванна», в которой атомы азота аминотильных фрагментов направлены в противоположные стороны от иона никеля и не наблюдается коротких контактов между ними.

Мы обнаружили, что комплексы никеля с 1-аза-3,6-дифосфациклогептанами могут быть получены как на основе макроциклических лигандов по протоколу, приведенному выше, так и из комплексов никеля с макроциклическими лигандами в условиях, благоприятных для диссоциации макроциклического комплекса за счет лабильности связи P-Ni. Так, в ЯМР ^{31}P спектрах макроциклических комплексов никеля **2.134 - 2.136** в ацетонитриле при длительном стоянии не наблюдается существенных изменений, что свидетельствует об устойчивости комплексов. В то же время после

растворения в хлороформе уже через небольшое время наблюдается появление новых широких сигналов в более сильных полях при 39 – 43 м.д., соответствующих комплексам **2.161** – **2.163** соответственно. Вероятно, в хлороформе происходит диссоциация комплекса на ион металла и лиганд, а небольшая примесь HCl, присутствующая в хлороформе, катализирует превращения свободного лиганда в 7-членные циклы, как это было продемонстрировано в части 2.3. Измененный лиганд затем взаимодействует с металл-ионом, давая комплекс с 7-членными циклами (Схема 2.49).



Таким образом, разработаны методы получения комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов как прямым взаимодействием семичленного лиганда и производного металла, так и из макроциклических 14-членных тетрафосфинов. Способность 14-членных циклических к обратимому расщеплению на 7-членные циклы в растворах может быть использована для синтеза комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, недоступных классическим способом, что демонстрирует широкие возможности применения динамических систем циклических аминотилфосфиновых лигандов

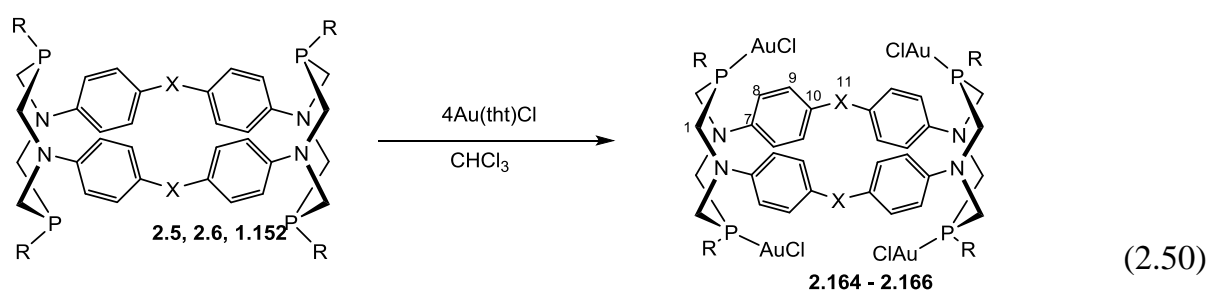
2.5.6 Комплексообразование структурно-жестких циклофанов с переходными металлами

Оказалось, что не только макроциклические аминотилфосфиновые лиганды могут претерпевать трансформации цикла с образованием комплексов с лигандами меньшего размера цикла, но и наоборот, даже весьма устойчивые устойчивые 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны могут претерпевать под действием ионов хрома (II) или золота (I) трансформацию в 12- или 16-членные макроциклические аминотилфосфины [159, 160, 299]. Структурно-жесткие циклофаны, содержащие по два 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановых фрагмента, обладают значительно меньшей конформационной подвижностью и лабильностью в растворах по сравнению с корандами. С одной стороны, это делает более предсказуемым их поведение при комплексообразовании с переходными металлами, с другой – наличие условно фиксированной полости и фениленовых фрагментов, формирующих ее, способствуют образованию супрамолекулярных структур по типу «гость-хозяин» с различными органическими субстратами. Наличие достаточно большого количества моделей – комплексов переходных металлов с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанами позволяет достаточно достоверно предсказывать координационное поведение циклофанов и охарактеризовывать их комплексы. В частности, было показано, что комплексообразование диазадифосфациклооктанов в зависимости от природы иона металла может происходить как с сохранением конформации лиганда, так и сопровождаться изменением последней с «кресло-кресло» на «кресло-ванну» [304, 322]. Очевидно, что жесткий циклофановый каркас, связывающий 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановые фрагменты может затруднять конформационные переходы, тем самым повлиять на координационные свойства циклофанов. Кроме того, возможности трансформации 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановых фрагментов под действием ионов металлов могут также значительно повлиять на координационные свойства. В свою очередь, как координация металла также должна влиять на структуру циклофана и размер его полости, поэтому следующий этап исследований посвящен исследованию комплексообразующих свойств как синтезированных в данной работе,

так и полученных ранее циклофанов, содержащих 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановые фрагменты

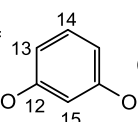
2.5.6.1. Комплексообразование *P,N*-циклофанов с хлоридом золота (I)

При взаимодействии *P*-пиридилэтилзамещенных циклофанов **2.5**, **2.6** и синтезированного по известной методике циклофана **1.152** [189] с четырьмя эквивалентами (тетрагидратиофен)золото (I) хлорида в хлороформе при комнатной температуре и защите от света образуются тетраядерные комплексы **2.164** – **2.166**. (Схема 2.50) [224, 323]. Выходы неочищенных комплексов **2.164** и **2.165** близки к количественным, но очистка перекристаллизацией из ДМФА позволила получить их в аналитически чистом виде лишь с умеренными выходами (51 и 43 % соответственно). Комплекс **2.166**, хорошо растворимый в хлороформе, был высажен диэтиловым эфиром после удаления летучих компонентов реакционной смеси и выделен в виде умеренно светочувствительного белого порошка с выходом 39 %. В масс-спектрах выделенных комплексов **2.164** – **2.166** наблюдаются пики, соответствующие потере их масс-ионами одного хлорид-иона с m/z 1943, 1979 и 2183 соответственно.



R = CH₂CH₂Py-2, X = CH₂ (**2.5**, **2.164**)

R = CH₂CH₂Py-2, X = S (**2.6**, **2.165**)

R = Mes, X =  (**1.152**, **2.166**)

В спектрах ЯМР ³¹P{¹H} комплексов **2.164** – **2.166** регистрируется по одному узкому сигналу с хим. сдвигом 10.96, 10.95 м.д. и 8.50 м.д. соответственно, что близко к соответствующему значению для модельного комплекса - дихлоро[1,5-бис(п-толил)-

3,7-бис(пиридин-2-ил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) с P,P-мостиковым типом координации (9.93 м.д. (CDCl₃) [324]). В спектрах ПМР **2.164** – **2.166** наблюдается по одному набору хорошо разрешенных сигналов для всех групп протонов лигандов. Сигналы диастереотопных метиленовых протонов диазидифосфациклооктановых фрагментов в соединениях **2.164** – **2.166** представляют собой АВХ систему: близкорасположенные дублет дублетов (для **2.164**, **2.165**) или уширенный дублет (для **2.166**), и широкий дублет с КССВ ${}^2J_{\text{HH}}$ 15.4 - 15.8 Гц и ${}^2J_{\text{PH}}$ 0 - 5 Гц для двух неэквивалентных типов метиленовых протонов. Такие значения КССВ близки к соответствующим значениям для модельного комплекса в разных растворителях, для которого установлена конформация лиганда «кресло-кресло» [324, 325]. Важным диагностическим признаком для определения конформации 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанового лиганда в металлокомплексе может быть разница химических сдвигов ($\Delta\delta$) неэквивалентных протонов его P-CH₂-N фрагментов: относительно большая величина $\Delta\delta$ (более 0.3 м.д.) характерна для преобладающей конформации «кресло-кресло» [304]. Для комплекса **2.166** эта величина составляет 0.33 м.д., что близко к значению для модельного комплекса (0.35 м.д. в CDCl₃), для которого подтверждена конформация лиганда «кресло-кресло». Таким образом, лиганд в комплексе **2.166** вероятнее всего сохраняет свою исходную конформацию, при которой фрагменты Au-Cl имеют ту же направленность в сторону центра полости, что и НЭП атомов фосфора в несвязанном лиганде.

В то же время, для комплексов **2.164** и **2.165** величина $\Delta\delta$ составляет всего 0.08 – 0.10 м.д., что свидетельствует об иной преобладающей конформации гетероциклических фрагментов комплексов **2.164** и **2.165** в растворах [304]. Данные РСА монокристаллов комплексов **2.164** и **2.165**, полученных медленной кристаллизацией комплексов из растворов в ДМФА на воздухе, действительно подтверждают это предположение (рис. 2.82 и 2.83).

Соединения **2.164** и **2.165** представляют собой кристалло-сольваты, где на одну молекулу комплекса **2.164** содержится три молекулы ДМФА и две молекулы воды, а на одну молекулу комплекса **2.165** – шесть разупорядоченных молекул ДМФА.

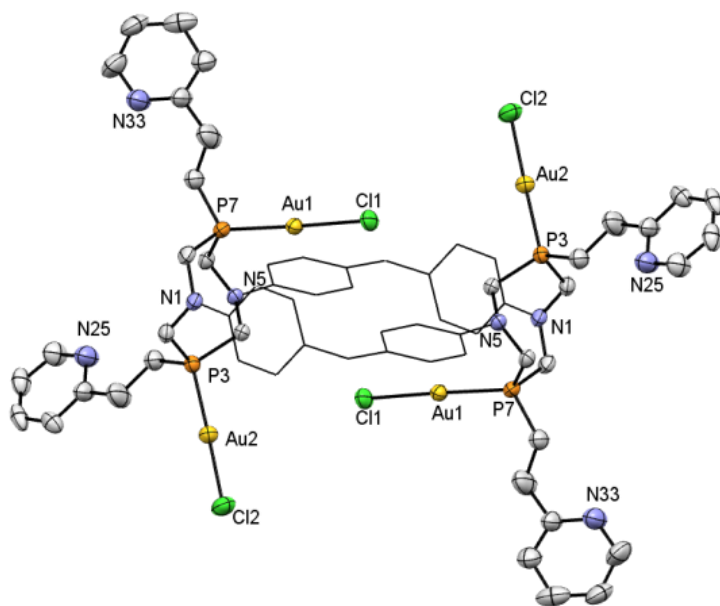


Рисунок 2.82 Молекулярная геометрия комплекса **2.164** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

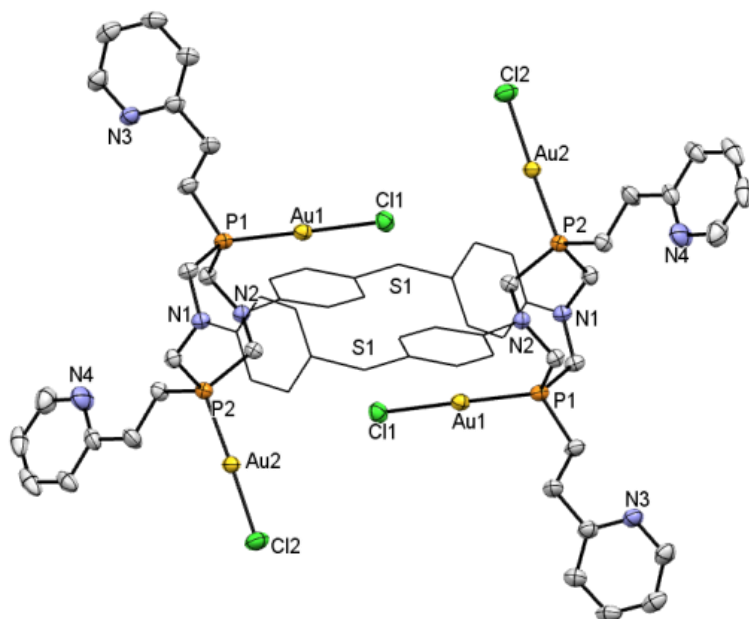


Рисунок 2.83. Молекулярная геометрия комплекса **2.165** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

Молекулярные структуры комплексов **2.164** и **2.165** очень схожи. Комплексы **2.164** и **2.165** тетраэдерные, в которых каждый ион золота координирован одним из

атомов фосфора лиганда. Ионы золота имеют типичную линейную геометрию лигандного окружения, при этом две связи P-Au имеют аксиальную ориентацию, тогда как две другие – экваториальную относительно плоскости циклофана. Au-Cl-фрагменты, расположенные экваториально, располагаются над и под полостью лиганда, блокируя доступ в полость. Интра- и интермолекулярных коротких контактов между ионами золота не наблюдается. Конформации циклофановых лигандов в комплексах значительно изменены по сравнению с исходными конформациями макроциклов **2.5** и **2.6** [223]: так, диазафосфациклооктановые фрагменты имеют конформацию «твист-кресло» (в исходных лигандах – «кресло-кресло»), а фениленовые фрагменты, формирующие цилиндрическую полость в свободных 28-членных P,N-содержащих циклофанах, [188], попарно развернулись практически на 90° таким образом, что одна пара параллельных друг другу противоположащих фениленовых колец составляет с центральной плоскостью макроцикла (N1N5N1'N5 (для **2.164**) и 'N1N2N2'N1' для **2.165**) угол 85.2 - 87.9°, а другая - 19.8 – 19.9°. Такое «сворачивание» полости макроцикла привело к тому, что атомы азота в каждом из восьмичленных гетероциклических фрагментов имеют различную конфигурацию: атом N1, связанный с фениленовым фрагментом, практически ортогональным центральной плоскости макроцикла, является плоско-тригональным и его НЭП находится в сопряжении с π -системой фениленового кольца, а второй (N5 (**2.164**) или N2 (**2.165**)) имеет координацию, близкую к тригонально-пирамидальной (сумма валентных углов около 349°).

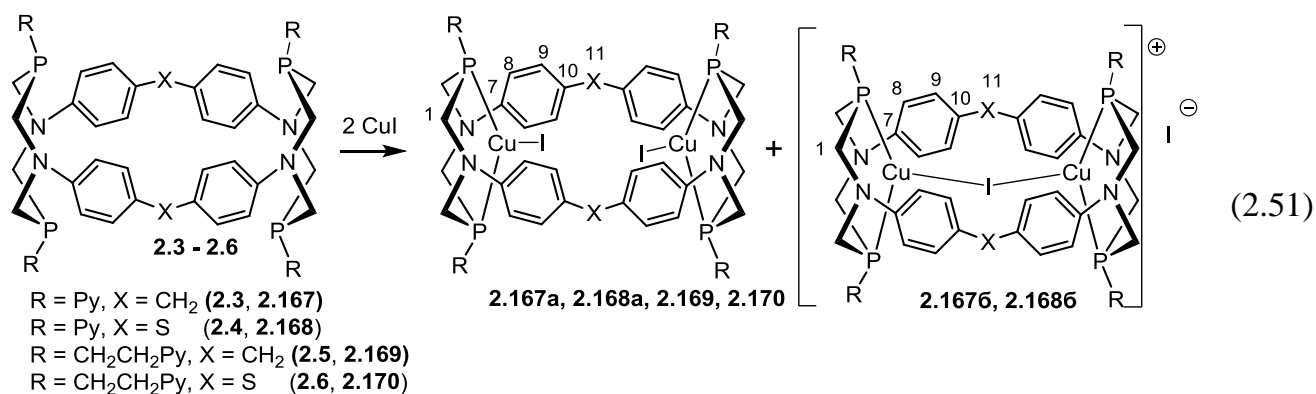
Существенное изменение конформации достаточно «жестких» 28-членных циклофанов, несущих короткие фановые фрагменты и циклические диазадифосфациклооктановые фрагменты оказалось неожиданным. Схожее сильное скручивание фениленовых колец циклофана с потерей сопряжения их π -систем с НЭП атомов азота наблюдалось ранее лишь для циклофанов **1.233**, содержащих гибкие «линейные» P-CH₂-N-спейсеры, не включенные в диазадифосфациклооктановую систему [199]. Кроме того, сульфирование P-фенилзамещенного аналога лиганда **2.6** и последующее внедрение молекулы ДМФА в полость соответствующего тетрасульфида, приводило к незначительному искажению в сторону «конусообразной» конформации циклофана [198]. Хотя, как было продемонстрировано ранее, сульфирование или

окисление атомов фосфора в фосфиновых лигандах, как правило, моделирует их координационное поведение по отношению к ионам золота (I), где реализуется монодентатная координация лиганда и линейная геометрия. Вероятно, изменения конформации в комплексах **2.164** и **2.165** являются стерически вынужденными и направлены на минимизацию отталкивания двух Au-Cl-фрагментов, располагающихся по одному ободу макроцикла. Данное предположение косвенно подтверждается тем, что для комплекса **2.165** с большим количеством фениленовых звеньев, а следовательно, большим расстоянием между Au-Cl-фрагментами, сохранялась конформация диазидифосфациклооктанов «кресло-кресло», как и для модельного комплекса с 1,5,3,7-диазидифосфациклооктаном.

2.5.6.2. Комплексообразование P,N-циклофанов с иодидом меди (I)

Известно, что 1,5,3,7-диазидифосфациклооктаны, как представители дифосфиновых лигандов, с иодидом меди (I) образуют нейтральные хелатные, либо катионные бис-лигандные мостиковые комплексы [217, 305, 306]. При этом изучение конформационного поведения и расчеты показали, что конформация лиганда в этих комплексах может как сохраняться «кресло-кресло», так и изменяться на «*твист-кресло*» и «кресло-ванну» [304, 322].

Так, при взаимодействии 28-членных циклофанов **2.3** и **2.4** с иодидом меди (I) (схема 2.51) в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей наблюдаются два близкорасположенных друг к другу и близких по интенсивности сигнала в области -27 - -31 м.д., типичной для P,P-хелатных комплексов меди 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых лигандов [217]. В масс-спектрах ESI выделившихся из реакционных смесей желтоватых порошков комплексов **2.167** и **2.168** наблюдаются пики с m/z 1191 и 1227 соответственно, которые, наряду с данными элементного анализа и ЯМР спектроскопии, позволяют сделать вывод об образовании смеси двух изомерных комплексов состава LCu_2I_2 .



Методом дробной кристаллизации из ДМФА удалось выделить фракции, обогащенные менее растворимыми (**a**) и более растворимыми (**b**) комплексами соответственно, что позволило установить спектральные характеристики для каждого изомера. Данные ЯМР ¹H спектроскопии свидетельствуют о сохранении конформации лиганда в растворе в целом и «кресло-кресло» конформации диазадифосфациклооктановых фрагментов.

Обладающий лучшей растворимостью катионный комплекс **2.167b** был охарактеризован методом PCA (рис. 2.84).

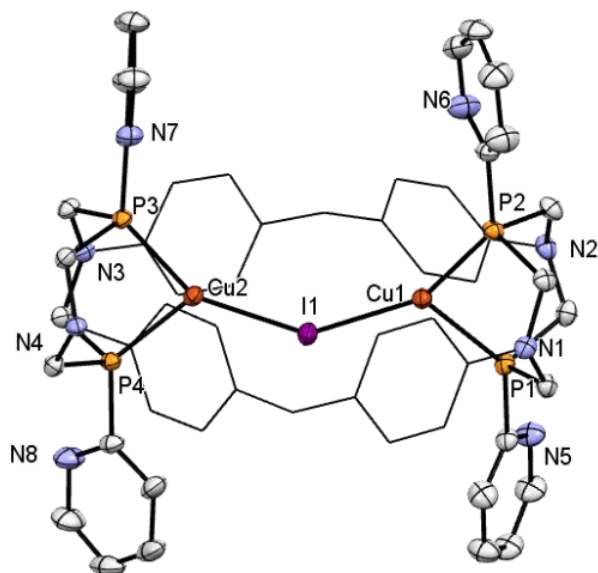


Рисунок 2.84. Геометрия комплекса **2.167b**.

В биядерном комплексе **2.1676** каждый атом меди имеет тригонально-планарную конфигурацию, сформированную координирующими по P,P-хелатному типу двумя атомами фосфора диазидифосфациклооктаного фрагмента, и атомом йода, выступающим в качестве мостика, связывающего ионы меди внутри полости лиганда. Второй ион йода находится во внешней координационной сфере. Обращает на себя внимание необычно большое значение угла Cu1-I1-Cu2 (143.88°) и достаточно редкое связывание двух атомов меди только одним мостиковым атомом йода. Как правило, для биядерных комплексов с иодидом меди характерно ядро Cu_2I_2 , которое может иметь как планарную конфигурацию, так и конфигурацию «бабочка», при этом углы Cu-I-Cu составляют $75 - 90^\circ$, что действительно реализуется в биядерном внутривещном комплексе с 20-членным корандом **2.159**, где гибкость пентиленового фрагмента позволяет «удержаться» Cu_2I_2 ядру, а угол Cu-I-Cu составляет 87.64° . Очевидно, что формирование Cu_2I_2 ядра внутри циклофана требует значительного сжатия фениленовых фрагментов, что стерически невозможно. В целом конформация лиганда в комплексе **2.1676** сравнительно мало изменяется по сравнению с конформацией исходного лиганда: диазидифосфациклооктановые фрагменты сохраняют конформации «кресло-кресло», а циклофан в целом претерпевает лишь незначительное коническое искажение: углы между плоскостями фениленовых фрагментов и средней плоскостью макроцикла составляют $76.3 - 82.0^\circ$.

Учитывая тот факт, что спектры изомеров комплексов **a** и **b** очень похожи, можно предположить, то лиганд в этих комплексах имеет аналогичное строение, а принимая во внимание геометрические параметры лиганда и плохую растворимость комплексов, можно предположить, что основным изомером **a** представляет собой нейтральный бис-P,P-хелатный комплекс, в котором каждый ион меди координирован разными атомами йода.

Введение дополнительных донорных центров, способных составить конкуренцию атомам фосфора в комплексообразовании, в частности, атомов азота экзоциклических пиридилэтильных заместителей при атомах фосфора, могло повлиять на результат комплексообразования. В частности, на примере 1,5,3,7-дiazалдифосфациклооктанов было показано, что они образуют с йодидом меди необычные комплексы с Cu_2I_2 -ядром типа «бабочка», где каждый атом меди координируется одним атомом фосфора и

атомом азота экзоциклического пиридиньного фрагмента у этого атома фосфора, образуя пятичленный хелатный цикл (рис. 2.85) [326]. Такая координация требовала перехода лиганда из конформации «кресло-кресло» в «кресло-ванну». [326]

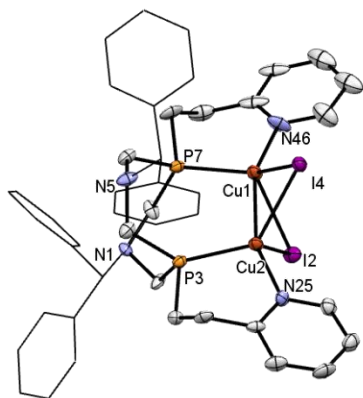
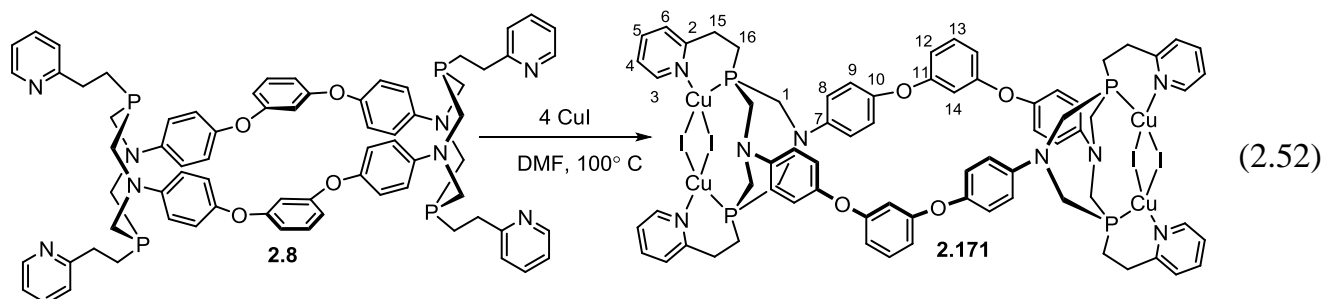


Рисунок 2.85. Геометрия модельного комплекса $\{\mu\text{-}1,5\text{-бис(дифенилметил)-}3,7\text{-бис[}2\text{-}$ (пиридин-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан}-бис- $\mu\text{-}$ иодо-димедь(I) [326]

Взаимодействие лигандов **2.5** и **2.6** с иодидом меди (I) в хлористом метиле или ДМФА соответственно, даже с избытком иодида меди (I) привело к образованию белых микрокристаллических порошков, устойчивых на воздухе и нерастворимых в органических растворителях за исключением горячих ДМФА и ДМСО, представляющих собой комплексы **2.169** и **2.170** (схема 2.51). Их спектральные характеристики очень схожи с данными комплексов **2.167a** и **2.168a**, что позволяет предположить сходную структуру. Отсутствие смещения сигналов пиридиньных протонов в слабые поля по сравнению с исходными лигандами свидетельствует об отсутствии координации меди атомами азота пиридиньных групп. Вероятно, координация пиридиньных фрагментов с ионами меди требует выворачивания диазидифосфациклооктановых фрагментов в конформацию «кресло-ванна», и следовательно, внеполостной координации металл-иона, а фановые фрагменты 28-членного лиганда слишком короткие и жесткие для такого перехода.

При взаимодействии более конформационно подвижного 36-членного циклофана **2.8**, содержащего пиридилэтильные заместители при атомах фосфора, с четырьмя

эквивалентами иодида меди (I) в ДМФА образуется необычный тетраядерный комплекс **2.171** (схема 2.52).



Данные элементного анализа и масс-спектрометрии ESI подтверждают состав комплекса LCu_4I_4 . В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ выделенного комплекса **2.171** наблюдается один узкий сигнал с хим. сдвигом в районе -43.7 м.д. – в типичной области для модельных медных комплексов изолированных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора с ядром типа «бабочка» [326]. В спектре ПМР картина и расположение сигналов протонов диазадифосфациклооктановых фрагментов и протонов координированных пиридилэтильных заместителей очень схожи с регистрируемыми для модельных комплексов, что позволяет предположить аналогичный тип координации. Дополнительным доказательством реализации такой же координации служат спектры возбуждения и эмиссии комплекса **2.171** в твердом состоянии, демонстрирующие максимумы $\lambda_{em} = 529$ нм ($\lambda_{exc} = 355$ нм), близкие наблюдающимся для модельных комплексов ($\lambda_{em} = 509 - 536$ нм ($\lambda_{exc} = 339 - 396$ нм) [326] (рис. 2.86).

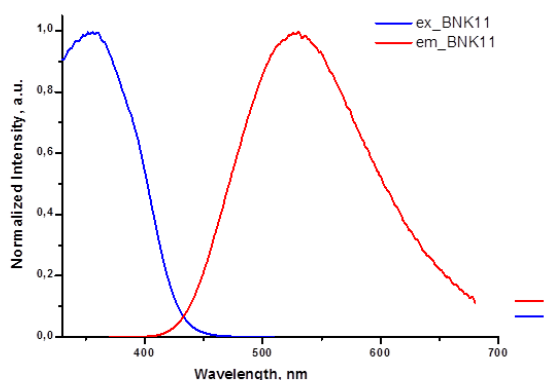


Рисунок 2.86 Спектр эмиссии и возбуждения соединения **2.171**

Таким образом, для комплекса **2.171** наиболее вероятной представляется структура, представленная на схеме 2.52, где благодаря конформационной подвижности фановых фрагментов, лиганд изменил конформацию диазадифосфациклооктановых фрагментов с «кресла-кресла» на «кресло-ванну». При этом координированные по P,N-хелатному типу металлогалоидные фрагменты Cu_2I_2 располагаются вне полости макроцикла.

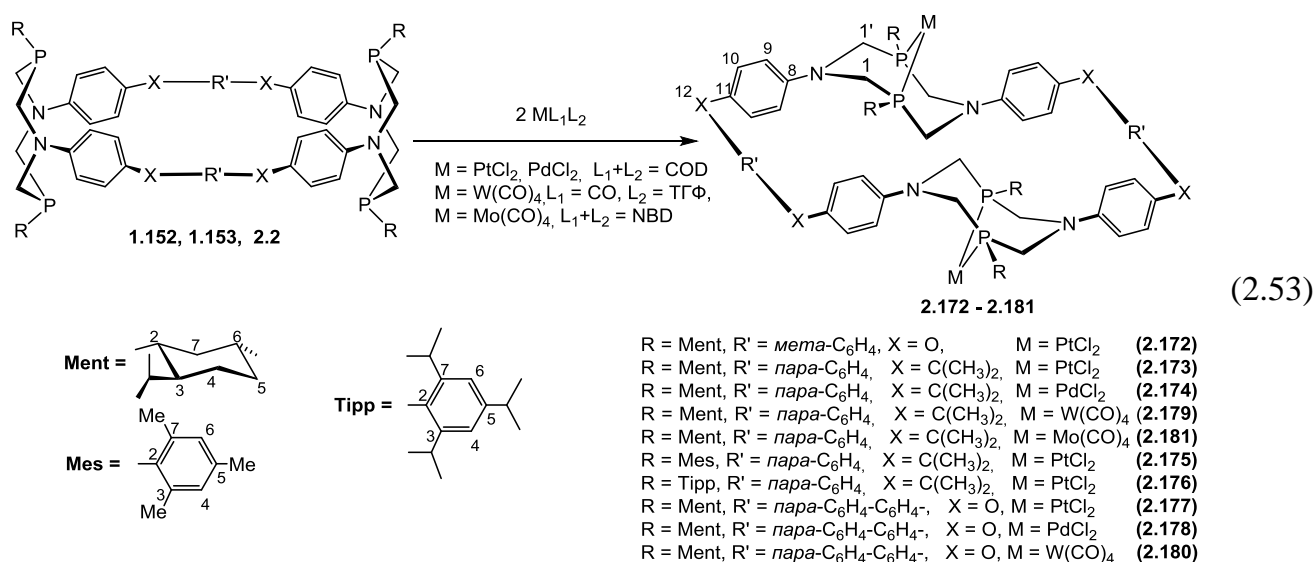
2.5.6.3. Комплексообразование P,N-циклофанов с дихлоридами платины и палладия и карбонилами молибдена (0) и вольфрама (0)

Изучение комплексообразующих свойств 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов по отношению к ионам платины (II) и палладия (II) показали, что с этими ионами, в отличие от ионов меди, практически всегда образуются P,P-хелатные комплексы с плоско-квадратной геометрией лигандного окружения, при этом наиболее выгодной конформацией лиганда в таких комплексах является «кресло-ванна». [322, 327, 328]. Такая же конформация циклического дифосфинового лиганда реализуется и в случае октаэдрических P,P-хелатных комплексов молибдена и вольфрама. [222, 328]

Как было продемонстрировано на примере комплексообразования с иодидом меди, переход диазадифосфациклооктановых фрагментов в такую конформацию требует «выворачивания» фосфиновых фрагментов, что определяется конформационной подвижностью фановых фрагментов циклофана. Поэтому, из исследований комплексообразующих свойств по отношению к ионам платины, палладия, молибдена и вольфрама были исключены 28-членные циклофаны. Попытки получения комплексов с труднорастворимыми циклофанами, содержащими стерически незагруженные фенильные или пиридилные заместители при атомах фосфора, приводили к практически нерастворимым продуктам, установить структуру которых не удалось. В связи с этим, комплексообразующие свойства циклофанов исследовались на основе синтезированных ранее более растворимых лигандов, несущих объемные липофильные заместители. Кроме того, в качестве объектов исследования были взяты P-ментилзамещенные циклофаны, поскольку для модельных металлокомплексов 3,7-ди-1-

ментил-1,5-ди-п-толил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана были проведены комплексные исследования строения и конформационной динамики в растворах [322].

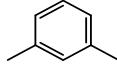
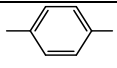
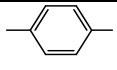
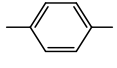
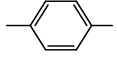
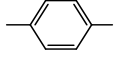

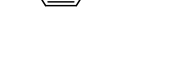
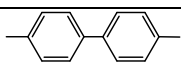

Реакция обмена лигандов двух эквивалентов дихлоро(1,5-циклооктадиен)платины или палладия с 36-членным циклофаном **1.152**, 38-членными циклофанами **1.153а-в**, или 46-членным циклофаном **2.2** в хлороформе либо в смеси хлороформ-дихлорметан при комнатной температуре протекает в течение 2 – 9 суток с образованием соответствующих комплексов **2.172 – 2.178**, представляющими собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе в твердом состоянии, растворимые в хлористом метиле и хлороформе (схема 2.53, таблица 2.20). [216, 329]



В отличие от реакции с производными платины и палладия, взаимодействие с W(TGF)(CO)₅ в TGF или Mo(NBD)(CO)₄ проходило менее гладко: в частности, циклофаны с объемными мезитильными заместителями при атомах фосфора с ними практически не реагировали, а взаимодействие Р-ментилзамещенных лигандов **1.69а** и **2.2** с раствором W(TGF)(CO)₅ потребовало соответственно от 2 до 5 суток перемешивания при 50°C, а реакция 46-членного лиганда **2.2** с Mo(NBD)(CO)₄ протекала еще медленнее, и, несмотря на использование большого избытка металлсодержащего реагента, комплексообразование протекало не полностью, сопровождаясь разложением исходного комплекса. Взаимодействие с пентакарбонилвольфрамом сопровождалась не только потерей лиганда TGF, но и отщеплением одного карбонильного лиганда, что приводило к образованию Р,Р-хелатных комплексов. В результате реакций были получены комплексы **2.179 – 2.181** в

виде устойчивых на воздухе мелкокристаллических бесцветных порошков, растворимых в хлороформе и бензоле.

Таблица 2.20. Пояснения к нумерации лигандов и комплексов и некоторые характеристики комплексов (выходы, химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P)

R'	R	X	N лиганда	M	N комплекса	Выход, %	δ_{P} , м.д. ($^1J_{\text{MP}}$, Гц)
	Ment	O	1.152a	Pt	2.172	45	-6.10 (3149.5)
	Ment	C(CH ₃) ₂	1.153a	Pt	2.173	59	-5.98 (3146.6)
	Ment	C(CH ₃) ₂	1.153a	Pd	2.174	68	13.48
	Ment	C(CH ₃) ₂	1.153a	W	2.179	59	6.72 (204.4)
	Ment	C(CH ₃) ₂	1.153a	Mo	2.181	43	28.55
	Mes	C(CH ₃) ₂	1.153b	Pt	2.175	65	0.67 (3070.3)
	Tipp	C(CH ₃) ₂	1.153b	Pt	2.176	40	0.30 (3093.4)
	Ment	O	2.2	Pt	2.177	84	-5.72 (3178.8)
	Ment	O	2.2	Pd	2.178	78	16.51
	Ment	O	2.2	W	2.180	35	6.95 (204.4)

В ИК-спектрах комплексов вольфрама **2.179** и **2.180** наблюдается по четыре полосы валентных колебаний связей C≡O с максимумами при 1884, 1909, 1928 2010 (для комплекса **2.179**) и 1888, 1912, / 1936 и 2011 см⁻¹ (для комплекса **2.180**), а в спектре комплекса **2.181** – три соответствующих полосы с максимумами при 1894, 1920 и 2015

см⁻¹, что сходно с картиной, наблюдающейся для модельных тетракарбонильных комплексов вольфрама [222] и молибдена с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами [211, 322, 328]. В спектрах ЯМР ³¹P комплексов **2.172** – **2.181** регистрируется по одному сигналу (таблица 2.20), что свидетельствует об эквивалентности всех атомов фосфора. Значение химических сдвигов ядер фосфора для комплексов **2.172** – **2.181** близки их значению в модельных комплексах с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановыми лигандами [216, 217, 317, 323, 325]). КССВ ¹J_{РР} являются характеристичными и типичны для *цис*-P,P-хелатных комплексов платины, имеющих плоско-квадратное лигандное окружение. [218, 219, 328] Аналогично, значения КССВ ¹J_{WP} являются типичными для P,P-хелатных *цис*-комплексов диазадифосфациклооктанов с тетракарбонилами соответствующих металлов [222, 322].

Спектры ЯМР ¹H комплексов **2.172** – **2.181** свидетельствуют о сохранении общей структуры макроциклических лигандов. Сигналы протонов метиленовых групп диазадифосфациклооктановых фрагментов представляют собой частично вырожденную АВХ систему: два уширенных дублета при 3.39-4.11 м.д. и 4.21 м.д. с КССВ ²J_{НН} = 13.2 - 13.5 Гц и КССВ ²J_{РН}, близкими к 0 Гц, что типично для металлокомплексов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов [222, 322, 330] Ожидаемо, сигналы в спектрах ЯМР ³¹P и ¹H комплексов на основе P-ментилзамещенных лигандов уширены, что связано с замедленным (промежуточным по скорости по временной шкале ЯМР) обменом между двумя разными конформациями лиганда «кресло-ванна», вследствие наличия хиральных заместителей у атомов фосфора.

В целом данные ЯМР-спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют, что все комплексы **2.172** – **2.181** имеют биядерную бис-P,P-хелатную структуру. Данное предположение было подтверждено РСА монокристалла комплекса **2.173**, полученного медленной кристаллизацией из его насыщенного раствора в хлороформе при -18°C (рисунок 2.87).

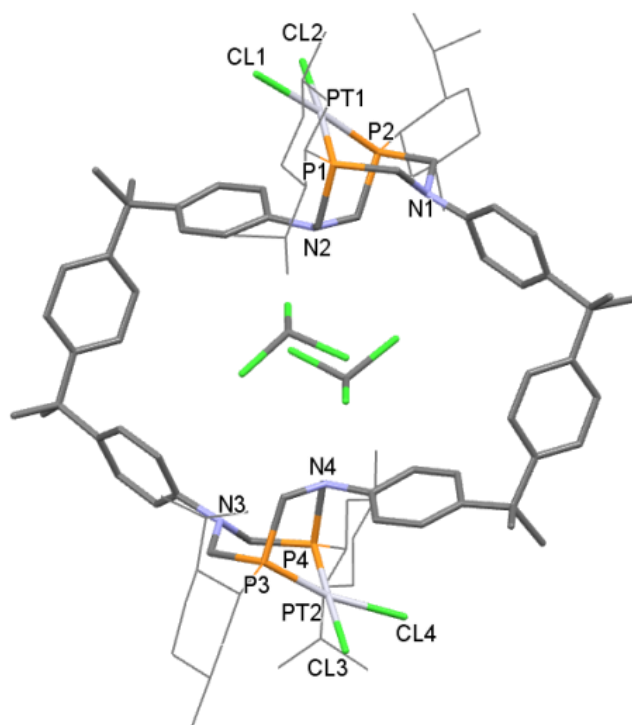


Рисунок 2.87. Молекулярная структура комплекса **2.173** с двумя молекулами хлороформа в полости (атомы водорода, и остальные молекулы хлороформа не показаны)

Комплекс **2.173** представляет собой кристаллосольват, содержащий 17 молекул хлороформа на одну молекулу металлокомплекса, две из которых располагаются в полости макроцикла. Оба иона платины имеют классическое плоско-квадратное окружение, сформированное хелатной координацией двух атомов фосфора диазадифосфциклооктанового фрагмента и двумя атомами хлора. Металлсодержащие фрагменты расположены вне полости циклофана. Конформации макроцикла значительно изменилась. Так, в некоординированном 38-членном циклофане диазадифосфациклооктановые фрагменты имеют конформацию «кресло-кресло» с НЭП атомов фосфора, направленными в полость макроцикла, а сам циклофан в целом имеет скрученную конформацию (рис. 2.88б). [190, 215]) В комплексе **2.173** восьмичленные хелатирующие фрагменты имеют конформацию «кресло-ванна», а 1,3,5(1,4)-трибензенапентафановые фрагменты, связывающие атомы азота, приобретают U-образную конформацию, так что макроцикл становится вытянутым по оси, проходящей

через центры центральные фениленовых фрагментов (рис.2.88а). Все циклические фрагменты циклофана расположены практически в одной плоскости.

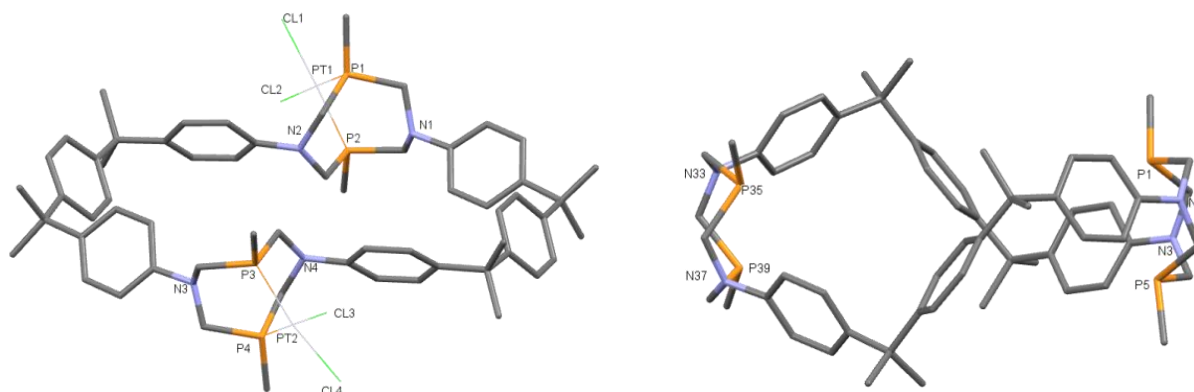


Рисунок 2.88. Конформации 38-членного лиганда в комплексе **2.173** (а) и свободном лиганде (б) [215].

Полученные данные показывают, что 36-, 38- и 46-членные P,N-содержащие циклофаны с длинными и достаточно гибкими фениленовыми спейсерами, включающие по два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагмента, выступают по отношению к дигалогенидам металлов VIII группы и карбонильным производным металлов VI группы как лиганды с двумя независимыми P,P-хелатирующими фрагментами, а комплексообразование сопровождается изменениями конформаций как диазидифосфациклооктановых фрагментов лиганда с «кресла-кресло» на «кресло-ванна», так и макроцикла в целом, в результате чего ионы металла в биядерных комплексах располагаются вне полости макроциклов. Этот переход, вероятно, возможен благодаря разрыву связей в P-CH₂-N-фрагменте, аналогично обнаруженному и исследованному для корандов. Косвенным доказательством этому предположению может служить процесс разрыва-образования связей в ходе комплексообразования 1,5,3,7-диазидифосфациклооктанов, который уже дважды был продемонстрирован на примерах образования комплексов 12- и 16 членных циклов из 8-членных диазидифосфациклооктанов с Cr(II) и Au(I) [159, 160, 299].

Подводя итог к части 2.5., можно заключить, что динамической системой, формируемой макроциклическим лигандом в растворе, состоящей из различных изомеров и лигандов меньшего размера, можно управлять за счет комплексообразования с ионом металла. Очевидно, движущей силой этого процесса является самосборка, основанная на образовании наиболее термодинамически стабильного продукта среди множества возможных.

При комплексообразовании макроциклических P_4N_2 -корандов структуру образующегося комплекса определяет геометрия иона металла и его свойство катализировать процесс превращения лиганда. Способность лиганда превращаться в растворах, давая другие стереоизомеры и средние циклы, позволяет ему «подстроиться» под требования металл-иона с образованием стабильного комплекса. Такая способность дает возможность «зафиксировать» и выделить те изомеры, которые являются участниками динамической системы, но, не могут быть получены в результате ковалентной самосборки в силу термодинамической невыгодности. Другими словами, макроциклы в растворах представляют собой динамическую систему, равновесие в которой может быть смещено под действием металлов, координирующихся по атомам фосфора. При этом существенную роль играют внешние факторы, влияющие на лабильность лиганда и комплекса, а именно для лиганда: растворитель, природа связывания (хелатная или макроциклическая), наличие протонодонора, каталитические свойства иона металла; для комплекса: растворитель, природа иона металла и его степень связывания с лигандом, природа противоиона во внешней координационной сфере.

Независимо от размера цикла, *RSSR* изомеры образуют устойчивые комплексы с плоскоквадратной геометрией (комплексы никеля(II)) и *транс*-комплексы с октаэдрической геометрией (комплексы железа (II)), тогда как *RRRR/SSSS* изомеры предорганизованы для образования стабильных тетраэдрических комплексов (комплексы меди (I)) и *цис*-комплексов с октаэдрическим лигандным окружением (комплексы кобальта (II) и железа (II)).

Показано, что ионы металла, образующие прочные (нелабильные) комплексы с макроциклическими лигандами, в частности ионы золота(I) в случае монодентатной координации лиганда, независимо от его конфигурации, стабилизируют лиганд, тем самым предотвращая возможные превращения.

Для высших представителей гомологического ряда макроциклических аминотетрафосфиновых лигандов (от 18-членных циклов) при комплексобразовании достаточная отдаленность активных донорных центров увеличивает вероятность образования биядерных бис-хелатных комплексов наряду с моноядерными внутрициклическими комплексами. При этом со стороны лиганда наряду со стереоизомерными превращениями увеличивается склонность к образованию различных устойчивых конформеров.

Предложено два новых протокола получения комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов, один из которых включает контролируемое расщепление 14-членных аминотетрафосфинов на 7-членные циклы в растворах, и последующее добавление производных металла без выделения лигандов; второй – основан на последовательном добавлении производного металла к смеси *мезо*- и *рац*-стереоизомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с целью селективного получения с высокими выходами комплекса только одного *мезо*-изомера.

Разработаны методы синтеза координационных соединений с эндо- и экзоциклическим расположением ионов металла на основе 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов, содержащих циклические дифосфиновые диазидифосфациклооктановые фрагменты, и установлено, что на структуру образующегося комплекса влияет природа металл-иона и количество и подвижность фановых фрагментов, которые определяют способность диазидифосфациклооктанов изменять конформацию в результате комплексообразования. В свою очередь, в результате комплексообразования циклофановый каркас способен изменять свою конформацию в зависимости от иона металла.

Глава 3. Экспериментальная часть

Основные процедуры. Все реакции и манипуляции проводились в инертной атмосфере аргона с использованием стандартной вакуумной системы. Растворители были очищены, высушены и дегазированы перед использованием.

Масс-спектры электронного удара (70 эВ) были записаны на спектрометре DFS Thermo Electron Corporation (Германия) с прямым вводом в ионный источник; температура 280 °С; температура испарителя была запрограммирована от 50 до 350 °С. Данные масс-спектрометрии были обработаны с использованием программы XCalibur. Масс-спектрометрия MALDI была проведена на масс-спектрометре Bruker ULTRAFLEX III (лазер Nd: YAG, λ 355 nm) в линейной опции без аккумуляции масс-спектров. Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой. Измерение проводилось в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне m/z от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло –3500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250 °С и расходом 10 л·мин⁻¹. В качестве элюента использовали раствор состава метанол/вода (70:30, об.) со скоростью потока 0,2 мл/мин (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации 10-6 г/л. Ввод образца в поток производился через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США). Объем вкальваемой пробы 20 мкл. Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовалось программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Масс-спектры приведены показателями m/z и относительными интенсивностями ($I_{\text{отн}}\%$). ЯМР ¹H (400, 500, 600 МГц), ЯМР ³¹P (162, 202, 242 МГц) и ЯМР ¹³C (100 МГц) были записаны на спектрометрах Bruker Avance-DRX 400, Bruker Avance 500 и Bruker Avance 600. Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к SiMe₄ (¹H, внутренний стандарт) и 85% H₃PO₄ (³¹P, внешний стандарт), КССВ приведены в Гц. ИК спектры записывались на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовалось

программное обеспечение OPUS 7/2012. Элементный анализ осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA» (Италия). Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовалось программное обеспечение Callidus 4.1.

Рентгеноструктурный анализ. Структурные данные соединений были собраны на диффрактометрах Bruker Smart Apex II CCD и «Gemini («Agilent Technologies»)» при температурах 130 К, 296 К, 150 К, используя Mo-K излучение (0.71073 Å) и ω -скан вращение.

Синтез исходных соединений. Синтезированы согласно известным методикам следующие исходные соединения: фенилфосфин [331], ментилфосфин [332], 2-фосфинопиридин [220, 222] и 2-фосфиноэтилпиридин [221], 1,2-бис[(оксиизопропил)фенилфосфорил]этан [333], 1,2-бис(фенилфосфино)этан **2.9** [227], 1,3-бис(фенилфосфино)пропан **2.10** [227], бис(фенилфосфино)метан **2.14** [334], 1,3-бис(мезитилфосфино)пропан **2.15** [201], 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан **2.11** [335], 1,5-бис(дифенилфосфино)пентан **2.12** [335], 1,6-бис(дифенилфосфино)гексан **2.13** [335].

Эксперимент к части 2.1.

Общая методика синтеза 28-, 36- и 46-членных циклофанов 2.1 – 2.8 [216, 223].

Смесь первичного фосфина (10 ммоль) и параформальдегида (20 ммоль) перемешивали при 90°C – 100°C до гомогенизации. Полученный соответствующий бис(гидроксиметил)(R)фосфин растворили в ДМФА или толуоле (для **8**) (5 мл) и добавили к нему раствор соответствующего бис-амин (10 ммоль) в ДМФА или толуоле (для **8**) (12 мл). Реакционную смесь перемешивали при температуре 100-110°C в течение некоторого времени и охладили. Выпавший осадок отфильтровали, промыли ДМФА или толуолом (для **8**), дважды тщательно промыли ацетонитрилом и высушили при 0.05 мм. рт. ст. в течение 4 ч.

1³,1⁷,8³,8⁷-тетрафенил-3,6,10,13-тетраокса-1,8(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,5,7,9,11,12,14(1,4)-октабензенациклотетрадекафан 2.1.

Время перемешивания 1.5 суток. Выход **2.1** 0.21 г (15%), т.пл. 231 °С. ¹H ЯМР (DMCO-d₆, м.д.): δ_H 4.19 (дд, 8H, H(1, 1')_{ЭКВ}, ²J_{HH} 13.7, ²J_{PH} 11.2); 4.59 (ш.д, 8H, H(1,1')_{акс}, ²J_{HH} 13.7); 6.71 (д, 8H, H(3), ³J_{HH} 7.8); 6.96 (д, 4H, H(7), ³J_{HH} 7.8); 6.98 (д, 4H, H(7'), ³J_{HH} 7.8); 7.04 (д, 8H, H(4), ³J_{HH} 7.8); 7.40 - 7.55 (м, 12H, H(11,13)); 7.57 (д, 8H, H(8,8'), ³J_{HH} 7.8); 7.61 - 7.70 (м, 8 H, H(12)). ³¹P{¹H} ЯМР (DMCO-d₆, м.д.): δ_P = -51.20 (с). ³¹P {¹H} ЯМР (DMФА, м.д.): δ_H -50.18 (с). Масс-спектр FAB_{POS}, m/z (I_{отн.}, %, ион): 1273 [M + H]⁺ (96), 1289 [M+O+ H]⁺ (100), 1305 [M+2O+H]⁺ (76), 1321 [M+3O+H]⁺ (38). Найдено: С, 75.13; Н, 5.68; N, 4.51; P, 9.46%. Рассчитано для C₈₀H₆₈N₄O₄P₄. [1273]: С, 75.46; Н, 5.38; N, 4.40; P, 9.73%.

1³,1⁷,8³,8⁷-тетра-(l-ментил)-3,6,10,13-тетраокса-1,8(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,5,7,9,11,12,14(1,4)-октабензенациклотетрадекафан 2.2.

Время перемешивания 2.5 суток. Выход **2.2**: 0.57 г (24%), т.пл. 200-204 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 0.75 (д, 12 H, H(18), ³J_{HH} 5.9), 0.86-1.08 (м, 32 H, H_{мент}+ H(17,19)), 1.09-1.20 (м, 4H, H_{мент}), 1.32-1.48 (м, 8H, H_{мент}), 1.58-1.88 (м, 16H, H_{мент}), 2.66-2.79 (м, 4H, H(16)), 3.62 (д, 4H, H(1)_{акс}, ²J_{HH} 15.6), 3.77 (д, 4H, H(1')_{акс}, ²J_{HH} 15.7), 4.30 (шд, 4H, H(1)_{ЭКВ}, ²J_{HH} 15.6), 4.47 (д.д., 4H, H(1')_{ЭКВ}, ²J_{HH} 15.7, ²J_{PH} 4.1), 6.55 (д, 8H, H(3), ³J_{HH} 8.3), 6.96 (д, 8H, H(4), ³J_{HH} 8.3), 7.02 (д, 8H, H(7,7'), ³J_{HH} 8.3), 7.52 (д, 8H, H(8,8'), ³J_{HH} 8.3). ¹H ЯМР (CDCl₃ – DMCO-d₆ (9:1), м.д.): δ_H 0.76 (д, 12 H, H(18), ³J_{HH} 6.8), 0.90-0.99 (м, 8H, H_{мент}), 0.92 (д, 12H, H(19), ³J_{HH} 6.3), 0.94 (д, 12 H, H(17), ³J_{HH} 6.8), 1.00 - 1.08 (м, 4H, H_{мент}), 1.10-1.20 (м, 4H, H_{мент}), 1.35-1.46 (м, 8H, H_{мент}), 1.67-1.75 (м, 4H, H_{мент}), 1.75-1.84 (м, 8H, H_{мент}), 2.66-2.74 (м, 4H, H(16)), 3.66 (дд, 4H, H(1)_{акс}, ²J_{HH} 15.7, ²J_{PH} 3.2), 3.82 (шд, 4H, H(1')_{акс}, ²J_{HH} 15.3), 4.27 (д.д., 4H, H(1')_{ЭКВ}, ²J_{HH} 15.3, ²J_{PH} 5.9), 4.44 (дд, 4H, H(1)_{ЭКВ}, ²J_{HH} 15.7, ²J_{PH} 6.8), 6.53 (д, 8H, H(3), ³J_{HH} 9.0), 6.93 (д, 8H, H(4), ³J_{HH} 9.0), 7.01 (д, 8H, H(7,7'), ³J_{HH} 8.6), 7.52 (д, 8H, H(8,8'), ³J_{HH} 8.6). ³¹P {¹H} ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_P = - 46.54 (с); (толуол, м.д.): δ_P = -50.48 (с). [α]_D²⁰ = -63 (с = 0.3677, CHCl₃). Масс-спектр ESI_{POS}, m/z (I_{отн.}, %, ион): 1521 (100) [M+H]⁺. Найдено: С, 75.41; Н, 8.37; N, 3.81; P, 8.25%. Рассчитано для C₉₆H₁₂₄N₄O₄P₄ [1522]: С, 75.76; Н, 8.21; N, 3.68; P, 8.14%.

1³,1⁷,5³,5⁷-тетра-(пиридин-2-ил)-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан 2.3. Время перемешивания 2.5 суток. Выход **2.3**: 0.4 г (23%); Т.пл. 224°C. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.73 (дм, 4H, ³J_{HH} 4.8, ⁴J_{HH} 0.8, H(3)), 7.78 (ддм, 4H, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.6, ⁴J_{HH} 1.6, H(5)), 7.74 (шд, 4H, ³J_{HH} 7.6, H(6)), 7.32 (ддд, 4H, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 4.8, ⁴J_{HH} 1.4, H(4)), 7.09 (д, 8H, ³J_{HH} 8.7, H(9)), 6.66 (д, 8H, ³J_{HH} 8.7, H(8)), 4.53 (дд, 8H, ²J_{HH} 15.1, ²J_{PH} 9.7, H(1)_{eq}), 4.32 (дд, 8H, ²J_{HH} 15.1, ²J_{PH} 5.6, H(1)_{ax}), 3.53 (с, 4H, H(11)). ³¹P ЯМР (162 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_P -45.72 (с). Масс-спектр, ESI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 937 (100.0) [M+H]⁺, 959 (41.0) [M+Na]⁺, 982 (46.0) [M+2Na]⁺, 998 (50.0) [M+Na+K]⁺. Найдено: С, 69.78; Н, 5.81; N, 11.61; Р, 12.80%. Рассчитано для C₅₄H₅₂N₈P₄[936]: С, 69.23; Н, 5.55; N, 11.97; Р, 13.25.

1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(пиридин-2-ил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8-(1,4)-тетрабензенациклооктафан 2.4. Время перемешивания 2.5 суток. Выход **2.4**: 0.35 г (15%); Т.пл. 222 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.74 (уш. д, 4H, ³J_{HH} 4.9, C₃H), 7.80 (ш. дд, 4H, ³J_{HH} 7.6, ³J_{HH} 7.6, C₅H), 7.74 (д, 4H, ³J_{HH} 7.6, C₆H), 7.44 (д, 8H, ³J_{HH} 8.8, C₉H), 7.34 (ддд, 4H, ³J_{HH} 7.6, ³J_{HH} 5.7, ⁴J_{HH} 1, C₄H), 6.73 (д, 8H, ³J_{HH} 8.8, C₈H), 4.56 (дд, 8H, ²J_{HH} 15.0, ²J_{PH} 10.5, C₁H_{экв}), 4.40 (дд, 8H, ²J_{HH} 15.0, ²J_{PH} 5.7, C₁H_{акс}). ЯМР ³¹P (162 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_P = -43.96 (с). Масс-спектр, ESI *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 973 (40.0) [M+H]⁺, 995 (36.0) [M+Na]⁺, 1018 (100.0) [M+2Na]⁺. Найдено: С, 64.87; Н, 5.17; N, 11.38; Р, 12.30; S, 6.28%. Рассчитано для C₅₂H₄₈N₈P₄S₂[972]: С, 64.20; Н, 4.94; N, 11.52; Р, 12.76; S, 6.58.

1³,1⁷,5³,5⁷-тетра[2-(пиридин-2'-ил)этил]-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан (2.5). Время перемешивания 14 ч. Выход **2.5**: 0.285 г (17 %); Т.пл.: 210-212°C. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д., 303К): δ_H 8.57 (шс, 4H, C₃H), 7.67 (дд, 4H, ³J_{HH} ≈ ³J_{HH} ≈ 7.3, C₅H), 7.29 (шд, 4H, ³J_{HH} ≈ 7.3, C₆H), 7.16 (м, 4H, C₄H), 7.01 (д, 8H, ³J_{HH} 7.6, C₉H), 6.39 (д, 8H, ³J_{HH} 7.6, C₈H), 4.11 (дд, 8H, ²J_{HH} 14.2, ²J_{PH} 15.1, C₁H_{экв}), 3.56 (с, 4H, C₁₁H), 3.37 (шд, 8H, ²J_{HH} 14.2, C¹H_{акс}), 3.07-3.18 (м, 8H, C₁₂H), 1.73-1.82 (м, 8H, C₁₃H). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃, м.д., 303 К): δ_P = -55.92 (с). Масс-спектр, MALDI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 1047 (100.0) [M-H]⁺, 1048 (80,0) [M]⁺, 1049 (84.0) [M+H]⁺, 1064 (61.0) [M+O]⁺, 1079 (38.0) [M+2O-H]⁺. Найдено: С, 70.63; Н, 6.74; N, 10.81; Р, 11.69%. Рассчитано для C₆₂H₆₈N₈P₄. [1048]: С, 70.98; Н, 6.53; N, 10.68; Р, 11.81%.

1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(2-(пиридин-2'-ил)этил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8-(1,4)-тетрабензенациклооктафан (2.6).

Время перемешивания 2.5 суток. Выход **2.6**: 0.42 г (21%); т.пл. 222-224°C. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.53 (уш. д, 4Н, ³J_{HH} 4.9, C³H), 7.76 (ддд, 4Н, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.5, ⁴J_{HH} 1.8, C⁵H), 7.40 (д, 4Н, ³J_{HH} 7.8, C⁶H), 7.31 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.8, C⁹H), 7.24 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.5, ³J_{HH} 4.9, C⁴H), 6.40 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.8, C⁸H), 3.94 (дд, 8Н, ²J_{HH} 15.6, ²J_{PH} 13.3, C¹H_{экв}), 3.80 (дд, 8Н, ²J_{HH} 15.6, ²J_{PH} 5.1, C¹H_{акс}), 3.00 - 3.09 (м, 8Н, C¹²H), 1.76 - 1.84 (м, 8Н, C¹³H). ³¹P ЯМР (162 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303 К) δ_P, -52.82 (с). Масс-спектр, MALDI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 1083 (100.0) [M-H]⁺, 1084 (71.0) [M]⁺, 1085 (56.0) [M+H]⁺, 1100 (38.0) [M+O]⁺, 1116 (19.0) [M+2O]⁺. Найдено: С, 66.08; Н, 6.07; N, 10.45; Р, 11.09; S, 5.76%. Рассчитано для C₆₀H₆₄N₈P₄S₂ [1084]: С, 66.40; Н, 5.94; N, 10.33; Р, 11.42; S, 5.91%.

1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(пиридин-2-ил)-3,5,9,11-тетраокса-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,6,8,12(1,4),4,10(1,3)-гексабензенациклододекафан (2.7). Время перемешивания 24 часа. Выход **2.7**: 0.10 г (9 %); т.пл. 208-210 °С. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.75 (ддд, 4Н, ³J_{HH} 4.9, ⁴J_{HH} 1.7, ⁴J_{HH} 1.0, C³H), 7.82 (ддд, 4Н, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.3, ⁴J_{HH} 1.7, C⁵H), 7.77 (уш.д, 4Н, ³J_{HH} 7.8, C⁶H), 7.34 (ддд, 4Н, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 4.9, ⁴J_{HH} 1.3, C⁴H), 7.13 (т, 2Н, ³J_{HH} 8.3, C¹⁶H), 6.98 (д, 8Н, ³J_{HH} 9.0, C⁹H), 6.89 (д, 8Н, ³J_{HH} 9.0, C⁸H), 6.37 (дд, 4Н, ³J_{HH} 8.3, ⁴J_{HH} 2.4, C¹⁵H), 5.98 (т, 2Н, ⁴J_{HH} 2.4, C¹⁴H), 4.66 (дд, 8Н, ²J_{HH} 14.3, ²J_{PH} 10.0, C¹H_{экв}), 4.48 (дд, 8Н, ²J_{HH} 14.3, ²J_{PH} 5.9, C¹H_{акс}). ³¹P ЯМР (ДМСО-d₆, м.д., 303К) δ_P = -45.59 (с). Масс-спектр, MALDI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 1140 (78.0) [M+O]⁺, 1157 (100.0) [M+2O+H]⁺, 1172 (81.0) [M+3O]⁺. Найдено: С, 68.06; Н, 5.29; N, 10.21; Р, 10.97 %. Рассчитано для C₆₄H₅₆N₈O₄P₄ [1125]: С, 68.32; Н, 5.02; N, 9.96; Р, 11.01 %.

1³,1⁷,7³,7⁷-Тетра[2-(пиридин-2-ил)этил]-3,5,9,11-тетраокса-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,6,8,12(1,4),4,10(1,3)-гексабензенациклододекафан (2.8).

Время перемешивания 7 дней. Реакционную смесь отфильтровывали от небольшого количества темного осадка, фильтрат концентрировали в вакууме до ¼ от исходного объема и оставляли при -15° С в течение 4 дней. Выпавший осадок отфильтровывали при -10°С - -20°С, промывали холодным ДМФА и дважды ацетонитрилом и сушили при 0.05 мм. рт. ст. в течение 4 ч. Выход **2.8** 0.090 г (7 %); т.пл. 180-182 °С. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, м.д., 303 К): δ_H 8.48 (уш.д, 4Н, ³J_{HH} 4.9, C₃H), 7.73 (ддд, 4Н, ³J_{HH}=³J_{HH} 7.3, ⁴J_{HH} 1.7, C₅H),

7.39 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 7.3, C₆H), 7.21 (дд, 4H, $^3J_{HH}$ 7.3, $^3J_{HH}$ 4.9, C₄H), 7.10 (т, 2H, $^3J_{HH}$ 8.3, C₁₆H), 6.81 (д, 8H, $^3J_{HH}$ 8.8, C₉H), 6.48 (д, 8H, $^3J_{HH}$ 8.8, C₈H), 6.31 (дд, 4H, $^3J_{HH}$ 8.3, $^4J_{HH}$ 2.4, C₁₅H), 5.84 (т, 2H, $^4J_{HH}$ 2.4, C₁₄H), 3.98 (дд, 8H, $^2J_{HH} \approx ^2J_{PH} \approx 13.7$, C_{1H_экв}), 2.99 - 3.06 (м, 8H, C₁₂H), 1.81 (м, 8H, C₁₃H) (сигнал C_{1H_{акс}} маскируется сигналом H₂O в ДМСО-d₆). ³¹P ЯМР (ДМСО-d₆, м.д., 303K) $\delta_p = -56.35$ (с). Масс-спектр, MALDI, m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 1023 (100.0) [M-2(C₇H₈N)-H]⁺, 1130 (11.0) [M-C₇H₈N]⁺, 1253 (8.0) [M+O+H]⁺. Найдено: С, 69.66; Н, 5.97; N, 9.32; Р, 9.88 %. Рассчитано для C₇₂H₇₂N₈O₄P₄ [1237]: С, 69.89; Н, 5.87; N, 9.06; Р, 10.01 %.

Эксперимент к части 2.2.

1,2-бис(фенилфосфино)этан (2.9)

1 способ [226]

В суспензию, состоящую из 5.9 г (0.15 ммоль) LiAlH₄ в 150 мл абсолютного диэтилового эфира при 0°C прикапали раствор 31 г (0.07 ммоль) бис(О-изопропил(фенил)фосфонил)этана в 200 мл абсолютного диэтилового эфира. Далее смесь кипятили в течение 4 часов. После кипячения при комнатной температуре в реакционную смесь добавили 70 мл водного раствора соляной кислоты (1:1) до установления pH=2. Экстрагировали органический слой и полученный раствор сушили 3 суток над Na₂SO₄. Затем в вакууме водоструйного насоса отогнали растворитель. Полученный бис(фенилфосфино)этан перегнали при 160 °C (0.5 мм. рт. ст.).

Общий метод синтеза 1,п-бис(фенилфосфино)алканов 2.9 – 2.13 (п = 2 - 6)

К 6.2 г (0.56 моль) металлического лития в 150 мл абсолютного ТГФ при 0°C медленно в течение 4 часов был прикапан раствор 0.09 моль 1,п-бис(дифенилфосфанил)алкана в 150 мл абсолютного ТГФ. После кипячения в течение 2 часов горячую смесь отфильтровали от непрореагировавшего избытка лития и охладили до 0°C. В образовавшийся интенсивно красный раствор с выпавшими желтыми кристаллами был добавлен по каплям водный раствор ТГФ (25мл, 20% воды), при этом раствор обесцвечивался, и наблюдалось образование белого осадка. ТГФ был удален при пониженном давлении, водный раствор был проэкстрагирован 80 мл диэтилового эфира три раза. Органические

фракции были объединены, высушены над MgSO_4 . После этого эфир был отогнан простой перегонкой. Фосфины **2.9** и **2.10** перегоняли на вакууме. Для остальных остаток нагревали в вакууме до 150°C в течение 30 минут для удаления легколетучих примесей.

1,3-бис(фенилфосфино)пропан 2.10. Т. кип. $193 - 200^\circ\text{C}$ (0.5 мм.рт. ст). Выход 74%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 1.44 – 1.53 (м, 2H, P- CH_2CH_2), 1.63 – 1.65 (м, 2H, P- CH_2), 1.71 – 1.83 (м, 2H, P- CH_2), 4.16 (ддд, 2H, $^1J_{\text{PH}}$ 210, $^2J_{\text{PH}}$ 6.7, $^2J_{\text{PH}}$ 6.8, PH), 7.24 – 7.29 (м, 6H, Ph), 7.39 – 7.46 (м, 4H, Ph). ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} -51.9 ($^1J_{\text{PH}}$ 210), -52.0 ($^1J_{\text{PH}}$ 210).

1,4-бис(фенилфосфино)бутан 2.11. Выход 70%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} = 1.42 – 1.57 (м, 4H, P- CH_2CH_2), 1.65 – 1.71 (м, 2H, P- CH_2), 1.74 – 1.85 (м, 2H, P- CH_2), 4.06 (ддд, 2H, $^1J_{\text{PH}}$ 209.8, $^2J_{\text{PH}}$ 7.1, $^2J_{\text{PH}}$ 6.8, PH), 7.25 – 7.29 (м, 6H, Ph), 7.41 – 7.49 (м, 4H, Ph). ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} -52.06 ($^1J_{\text{PH}}$ 209.8), -52.13 ($^1J_{\text{PH}}$ 209.8ц).

1,5-бис(фенилфосфино)пентан 2.12 Выход 77 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} = 1.25 – 1.28 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.34 – 1.42 (м, 4H, P- CH_2CH_2), 1.62 – 1.64 (м, 2H, P- CH_2), 1.74 – 1.82 (м, 2H, P- CH_2), 4.09 (ддд, 2H, $^1J_{\text{PH}}$ 207.7, $^2J_{\text{PH}}$ 7.1, $^2J_{\text{PH}}$ 6.9, PH), 7.24 – 7.29 (м, 6H, Ph), 7.42 – 7.48 (м, 4H, Ph). ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} = -51.98 ($^1J_{\text{PH}}$ 207.7), -52.00 ($^1J_{\text{PH}}$ 207.7).

1,6-бис(фенилфосфанил)гексан 2.13 Выход 83 %. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} = 1.28 – 1.31 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.41 (м, 4H, P- CH_2CH_2), 1.64 – 1.71 (м, 2H, P- CH_2), 1.74 – 1.83 (м, 2H, P- CH_2), 4.08 (ддд, 2H, $^1J_{\text{PH}}$ 210.0, $^2J_{\text{PH}}$ 7.0, $^2J_{\text{PH}}$ 6.8, PH), 7.25 – 7.29 (м, 6H, Ph), 7.41 – 7.49 (м, 4H, Ph). ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} = -52.02 ($^1J_{\text{PH}}$ 210.0), -52.04 ($^1J_{\text{PH}}$ 210.0).

Общий метод синтеза 1,n-бис((R)фосфино)алканов 2.16 – 2.20 [231, 245]

В раствор первичного фосфина (1 экв) в ДМСО (в расчете 100 мл на 0.1 моль фосфина) был добавлен 56%-ый водный раствор KOH (2 экв). К образовавшемуся раствору была медленно прикапана эмульсия соответствующего дихлоралкана (1 экв) в ДМСО (50 мл ДМСО на 0.1 моль). После 10 часов перемешивания при комнатной температуре, в реакционную смесь добавили дегазированной воды (50 мл на 0.1 моль).

Затем экстрагировали бис-фосфин абсолютным пентаном и сушили над CaCl_2 . В вакууме водоструйного насоса отогнали растворитель. Остаток представлял собой ЯМР-чистый продукт (за исключением соединения **2.19**).

1,4-бис(мезитилфосфино)бутан 2.16. Выход 69 %. Т.пл. 53-54 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): $\delta_{\text{H}} = 1.52 - 1.61$ (м, 4H, P- CH_2), 1.67-1.76 (м, 4H, CH_2), 2.09 (шс, 6H, *n*- CH_3 в Мез), 2.36 (шс, 12H, *o*- CH_3 в Мез), 4.23 (дм, $^1J_{\text{PH}} 213.7$, 2H, P-H), 6.81 (шс, 4H, *m*-H в Мез). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , м.д.): 20.68 (т, $^1J_{\text{CH}} = 126.1$, $^3J_{\text{CH}} = 4.5$ Гц, *n*- CH_3 в Мес), 22.84 (дд, $^1J_{\text{CH}} 126.1$, $^3J_{\text{PC}} 11.2$, $^3J_{\text{CH}} 5.4$, *o*- CH_3 в Мез), 23.10 (штм, $^1J_{\text{CH}} 129.0$, P- CH_2), 28.86 (штм, $^1J_{\text{CH}} 128.4$, CH_2), 129.99 (шд, $^1J_{\text{CH}} 154.7$, *m*-C в Мез), 130.67 (шд, $^1J_{\text{CP}} 21.1$, *ipso*-C в Мез), 137.44 (м, $^2J_{\text{CH}} \sim 5.8$ Гц, *n*-C в Мез), 141.53 (м, $^2J_{\text{CP}} 12.0$, $^2J_{\text{CH}} \sim 5.3$ Гц, *o*-C в Мез). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , м.д.): -86.83 ($^1J_{\text{PH}} 213.7$), -87.04 ($^1J_{\text{PH}} 213.7$).

1,5-бис(мезитилфосфанил)пентан 2.17. Выход 62 %. Т.пл. 59-61 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д., *J*, Гц): $\delta_{\text{H}} 1.51 - 1.59$ (м, 4H, P- CH_2), 1.63 - 1.77 (м, 2H, CH_2), 2.12 (шс, 6H, *p*- CH_3 в Мез), 2.45 (шс, 12H, *o*- CH_3 в Мез), 4.23 (дм, $^1J_{\text{PH}} 213.7$, 2H, P-H), 6.84 (шс, 4H, *m*-H в Мес). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., *J*, Гц): 20.68 (т, $^1J_{\text{CH}} 126.1$, $^3J_{\text{CH}} 4.5$, *n*- CH_3 в Мез), 22.84 (дд, $^1J_{\text{CH}} 126.1$, $^3J_{\text{PC}} 11.2$, $^3J_{\text{CH}} 5.4$, *o*- CH_3 в Мез), 23.06 (штм, $^1J_{\text{CH}} 129.0$, P- CH_2), 29.84 (штм, $^1J_{\text{CH}} 128.4$, CH_2), 129.99 (шд, $^1J_{\text{CH}} 154.7$, *m*-C в Мез), 130.67 (шд, $^1J_{\text{CP}} 21.1$, *ipso*-C в Мез), 137.44 (м, $^2J_{\text{CH}} \sim 5.8$, *n*-C в Мез), 141.53 (м, $^2J_{\text{CP}} 12.0$, $^2J_{\text{CH}} 5.3$, *o*-C в Мез). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , м.д.): -87.38 ($^1J_{\text{PH}} 213.7$), -87.59 ($^1J_{\text{PH}} 213.7$).

1,3-Бис-(2-пиридилфосфанил)пропан 2.18. Выход 67 %. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{H}} 8.59$ (д, $^3J_{\text{HH}} 5.0$, 2H, H-2, *мезо + рац*), 7.52 (дддд, $^3J_{\text{HH}} 7.6$, $^3J_{\text{HH}} 7.4$, $^4J_{\text{HH}} \sim 2$, $^4J_{\text{PH}} \sim 2$, 2H, H-4, *мезо + рац*), 7.41 (уш.д., $^3J_{\text{HH}} 7.4$, 2H; H-5, *мезо + рац*), 7.11 (дд, $^3J_{\text{HH}} 7.6$, $^3J_{\text{HH}} 5.0$, 2H, H-3, *мезо + рац*), 4.25 (дддд, $^1J_{\text{PH}} 210$, $^3J_{\text{HH}} 8.2$, $^3J_{\text{HH}} 5.9$, $^4J_{\text{HH}} 2.1$, 2H, P-H), 2.06 - 2.23 (м, 2H, P- CH_A , *мезо + рац*), 1.88 - 2.02 (м, 2H, P- CH_B , *мезо + рац*), 1.74 (дд, $^3J_{\text{HH}} \sim ^3J_{\text{HH}} \sim 7.7$, 2H; C- CH_2 -C, *мезо/рац*), 1.69 (дд, $^3J_{\text{HH}} \sim ^3J_{\text{HH}} \sim 7.7$, 2H, C- CH_2 -C, *мезо/рац*). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -50.39$ ($^1J_{\text{PH}} 210$, *мезо/рац*), -50.54 ($^1J_{\text{PH}} 210$, *мезо/рац*).

1,4-Бис(2-пиридилфосфанил)бутан 2.19. Остаток перегнали в вакууме при 0.03 мм.рт.ст. В результате перегонки была выделена фракция продукта циклизации **1-(2-пиридил)фосфациклопентана** $T_{\text{кип.}} 51-54$ °С / 0.03 мм.рт.ст. ^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{H}} 8.52$ (ддд, $^3J_{\text{HH}} 4.8$, $^4J_{\text{HH}} 1.7$, *J* 1.1, 1H, Py), 7.46 (дддд, $^3J_{\text{HH}} 7.7$, $^3J_{\text{HH}} 7.5$, $^4J_{\text{HH}} 1.7$, *J* 2.2, 1H, Py),

7.32 (дддд, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{PH}$ 2.1, $^4J_{HH}$ 1.1, $^5J_{HH}$ 1.1, 1H, Py), 6.98 (дддд, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{HH}$ 4.8, $^5J_{HH}$ 1.1, $^4J_{PH}$ 0.6, 1H, Py), 2.16 - 2.25 (м, 2H, P-CH_A), 1.78 - 1.95 (м, 2H, P-CH_B), 1.56-1.71 (м, 4H, C-(CH₂)₂-C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl₃): $\delta_P = -11.47$. Кубовый остаток представлял собой прозрачную желтоватую смолу соединения **2.19**. Выход: 0.58 г (27 %). ^1H ЯМР (CDCl₃): δ_H 8.53 (д, $^3J_{HH}$ 4.9, 2H, Py), 7.46 (дддд, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{HH}$ 7.5, $^4J_{HH}$ 1.92, J_{HH} 1.92, 2H, Py), 7.35 (шд, $^3J_{HH}$ 7.7, 2H; Py), 7.04 (дд, $^3J_{HH}$ 7.5, $^3J_{HH}$ 4.9, 2H, Py), 4.14 (ддд, $^1J_{HP}$ 210, $^2J_{HP}$ 8.3, $^2J_{HP}$ 6.2, 2H, P-H), 1.89 - 2.00 (м, 2H, P-CH_A), 1.71 - 1.82 (м, 2H, P-CH_B), 1.44 - 1.56 (м, 4H, C-(CH₂)₂-C). ^{31}P ЯМР (CDCl₃): δ_P -49.12 ($^1J_{PH}$ 210), -49.14 ($^1J_{PH}$ 210).

1,5-Бис(2-пиридилфосфанил)пентан 2.20. После удаления растворителя легколетучие компоненты удалили в вакууме при 60-70°/ 0.03 мм.рт.ст. Остаток представлял собой продукт **2.20**. Выход: 2.82 г (69 %). ^1H ЯМР (CDCl₃): δ_H 8.53 (ддд, $^3J_{HH}$ 4.8, $^3J_{HH} \sim J \sim 2$, 2H, Py), 7.46 (дддд, $^3J_{HH}$ 7.6 Гц, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{HH} \sim ^3J_{PH}$ 2, 2H, Py), 7.36 (ддд, $^3J_{HH}$ 7.7, J 2.8, J 1.2, 2H; Py), 7.04 (дд, $^3J_{HH}$ 7.6, $^3J_{HH}$ 4.8, 2H, Py), 4.15 (ддд, $^1J_{HP}$ 211, $^3J_{HH}$ 6.3, $^3J_{HH}$ 8.1, 2H, P-H), 1.89 - 1.87 (м, 2H, P-CH_A), 1.71 - 1.79 (м, 2H, P-CH_B), 1.34 - 1.46 (м, 6H, C-(CH₂)₃-C). ^{31}P ЯМР (CDCl₃): δ_P -49.10 ($^1J_{PH}$ 211), -49.43 ($^1J_{PH}$ 212).

Общий метод синтеза 1,п-бис(гидроксиметил(R)фосфанил)алканов 2.21 – 2.32.

К 1 экв 1,п-бис((R)фосфанил)алкана без растворителя добавляется 2 экв параформа. Смесь нагревается на масляной бане до 100 - 130°C до растворения параформа и образования вязкой прозрачной смолы, представляющей собой 1,п-бис(гидроксиметил(R)фосфанил)алкан. Соединения **2.21 – 2.32** были синтезированы непосредственно перед использованием в последующих синтезах и не подвергались дополнительной очистке. ^{31}P ЯМР (C₆D₆, δ , м.д.): -18.24, -18.86 м.д. (**2.21**), -18.02, -19.43 м.д. (**2.22**), -18.17, -19.56 м.д. (**2.23**), -17.87, -19.03 м.д. (**2.24**), -17.64, -18.93 м.д. (**2.25**), -22.41, -24.03 м.д. (**2.26**), -23.77, -24.43 м.д. (**2.27**), -23.72, -24.88 м.д. (**2.28**), -18.00, -19.11 м.д. (**2.29**), -18.32, -18.98 м.д. (**2.30**), -18.62, -19.01 м.д. (**2.31**), -18.49, -19.73 м.д. (**2.32**)

1-бензгидрил-3,5-дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринан 2.33 [235] К раствору бис(гидроксиметилфосфино)метана, полученного нагреванием смеси 0.77 г (3.3 ммоль) бис(фенилфосфанил)метана и 0.2 г (6.7 ммоль) параформальдегида до 110°C до

гомогенизации раствора, в 10 мл этанола, был добавлен бензгидриламмин (0.67 г, 3.7 ммоль) в 5 мл спирта. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 15 часов. После охлаждения реакционной смеси выделились белые кристаллы, которые отфильтровали, промыли этанолом и сушили в вакууме. Выход 1.2 г (82 %). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , TMS, δ , м.д., J/Гц): 7.52 (дм, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0, *m*-Ph, *мезо*), 7.50 (дм, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, *m*-Ph, *рац*), 7.28 (шд, 2H + 2H, Ph, *рац*+*мезо*), 7.22 (шд, 2H + 2H, Ph, *рац*+*мезо*), 6.96 – 7.17 (12H, Ph, *рац*+*мезо*), 5.14 (с, 1H, Ph_2CH , *мезо*), 4.42 (с, 1H, Ph_2CH , *рац*), 3.53 – 3.61 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, *мезо*), 3.07 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 13.5$, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, *рац*), 2.85 (шд, 2H, $^3J_{\text{HH}} \approx 13.5$, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, *рац*), 2.62 (шд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, P- $\text{CH}_2\text{-N}$ -*мезо*), 2.26 (шд, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ 11.0, P- CH_2 , *мезо*), 2.09 (ддд, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ 11.0, $^2J_{\text{PH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 5.0$, P- CH_2 , *мезо*), 2.04 (ддд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.5, $^2J_{\text{PH}}$ 6.3, $^2J_{\text{PH}}$ 1.7, P- CH_2 , *рац*). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, C_6D_6 , TMS, δ , м.д., J/Гц): 142.2 (д, $^3J_{\text{PC}}$ 2.2, *ипсо*- C_N , *рац*), 141.47 (с, *ипсо*- C_N , *мезо*), 139.62 (дд, $^1J_{\text{PC}}$ 5.1, $^3J_{\text{PC}}$ 3.9, *ипсо*- C_P , *мезо*), 139.40 (дд, $^1J_{\text{PC}}$ 18.8, $^3J_{\text{PC}}$ 1.3, *ипсо*- C_P , *рац*), 132.25 (дд, $^2J_{\text{PC}}$ 17.3, $^4J_{\text{PC}}$ 1.2, *o*- C_{PhP} , *рац*), 131.38 (дд, $^2J_{\text{PC}} = ^4J_{\text{PC}}$ 8.9, *o*- C_{PhP} , *мезо*), 128.90 (с, *o*- C_{PhC} , *рац*), 128.8 (д, $^3J_{\text{PC}}$ 2.0, *m*- C_{PhP} , *рац*), 128.7 (с, *m/n*- C_{PhC} , *рац*), 128.2 (с, *m/n*- C_{PhC} , *рац*), 127.42 (д, $^4J_{\text{PC}}$ 4.2, *p*- C_{PhP} , *рац*), 128.2 – 128.6 (*m,n*- C_{PhP} + *o,m/n*- C_{PhC} , *мезо*, перекрывается с сигналом растворителя), 127.5 (с, *m/n*- C_{PhC} , *мезо*). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , δ_P , м.д.): δ_P : -39.6 (*рац*), -51.1 (*мезо*) (соотношение интегральных интенсивностей *рац* : *мезо* составляет 2 : 1). Масс-спектр ESI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 439.2 (100.0) [M]. Найдено: C, 76.39; H, 6.14; N, 3.21; P, 14.13. Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ [439]: C, 76.52; H, 6.19; N, 3.19; P, 14.10 %. Перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 20) выделен чистый *рац*-изомер **2.33a**.

1-Изопропил-3,5-дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринан 2.34. [235] К раствору бис(гидроксиметилфосфино)метана, полученного нагреванием смеси 1.74 г (7.5 ммоль) бис(фенилфосфанил)метана и 0.45 г (15.0 ммоль) параформальдегида до 110°C до гомогенизации раствора, в 10 мл ДМФА, был добавлен изопропиламин (0.44 г, 7.5 ммоль) в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 15 часов. После охлаждения реакционная смесь перемешивалась в течение 48 часов. После полного удаления растворителя образовалось белое прозрачное масло, представляющее собой смесь *RR/SS* (*рац*) и *RS* (*мезо*) изомеров соединения **2.34**. Выход 2.10 г (89 %). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , TMS, δ , м.д., J/Гц): 7.31 - 7.38 (м, 4H + 4H, *m*-Ph, *рац*+*мезо*), 7.07 – 7.20

(м, 6H + 6H, *o,n*-Ph, *рац*+*мезо*), 3.09 – 3.15 (м, 2H, P-CH₂-N, *мезо*), 2.84 – 2.88 (м, 2H + 2H + 1H, ³J_{HH} 6.6, P-CH₂-N-*рац* + P-CH₂-N-*мезо* + CH-*мезо*), 2.69 (м, ³J_{HH} 6.6, CH-*рац*), 2.44 (шд, 2H, ²J_{HH} 11.9, P-CH₂-N-*рац*), 2.24 (шд, 1H, ²J_{HH} 10.9, P-CH₂, *мезо*), 2.02 – 2.08 (м, 2H + 1H, P-CH₂, *рац* + *мезо*), 0.87 (д, 6H, ³J_{HH} 6.6, CH₃, *рац*), 0.85 (д, 3H, ³J_{HH} 6.9, CH₃, *мезо*), 0.82 (д, 3H, ³J_{HH} 6.6, CH₃, *мезо*). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆, δ_p, м.д.): δ_p -39.8 (*рац*), -45.7 (*мезо*) (соотношение интегральных интенсивностей *рац* : *мезо* составляет 0.92 : 1). Масс-спектр ESI, *m/z* (I_{отн.}, %, ион): 315.1 (100.0) [M]⁺. Найдено: С, 68.62; Н, 7.28; N, 4.48; Р, 19.43. Рассчитано для C₁₈H₂₃NP₂: С, 68.56; Н, 7.35; N, 4.44; Р, 19.64 %.

Общий метод синтеза 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов 2.35 – 2.54 [226, 236, 237, 239]

Раствор 1 ммоль бис(гидроксиметилфенилфосфино)этана и 1 ммоль первичного амина в 10 мл этанола нагревали до 80°C в течение 4 - 10 часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры, в некоторых случаях требовалось охлаждение до -10°C, выделялся белый кристаллический продукт, который был отфильтрован и промыт этанолом, высушен в вакууме.

1-Фенил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.35. Время реакции 4 ч. Выход 82 %; т. пл. 80 - 82°C. ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д., J, Гц): 1.91-2.13 (м, 4H, P-CH₂, *мезо*+*рац*), 3.26 (дд, ²J_{HH} 14.7, ²J_{PH} 5.4, 2H, P-CH₂^AN, *мезо*), 3.85 (дд, ²J_{HH} 13.7, ²J_{PH} 11.2, 2H, P-CH₂^AN, *рац*), 4.09 (дм, ²J_{HH} 13.7, ²J_{PH} ≈ 5.0, 2H, P-CH₂^BN, *рац*), 4.17 (дд, ²J_{HH} 14.7, 2H, P-CH₂^BN, ²J_{PH} 24.9, *мезо*, частично перекрывается с P-CH₂^BN и ²J_{PH} невозможно установить), 6.69-7.36 (м, 15H+15H, Ar, *мезо*+*рац*). ³¹P {H} ЯМР (C₆D₆, δ, м.д., J, Гц): -25.8 (*мезо*), -26.6 (*рац*). ИК-спектр (ν, см⁻¹, ваз.масло): 3050 (Ar), 1593 (Ar). Найдено: С, 72.93; Н, 7.17; N, 3.65; Р, 16.65%. Рассчитано для C₂₂H₂₃NP₂ [363]: С, 72.72; Н, 6.33; N, 3.86; Р, 17.07 %.

1-п-Толил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.36. Время реакции 2 ч. Охлаждение смеси до 0°C в течение 2 суток. Выход: 79 %; т. пл. 80 - 84°C. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2.24 (с, 3H, CH₃, *мезо*), 2.28 (с, 3H, CH₃, *рац*), 2.26-2.51 (м, 4H, P-CH₂, *мезо*+*рац*), 3.61 (дд, ²J_{HH} 14.4, ²J_{PH} 5.6, 2H, P-CH₂^AN, *мезо*), 3.94 (дд, ²J_{HH} 13.4, ²J_{PH} 9.2, 2H, P-CH₂^AN, *рац*), 4.20 (дм, ²J_{HH} 13.4, ²J_{PH} ≈ 0-4, 2H, P-CH₂^BN, *рац*), 4.32 (дд, ²J_{HH}

14.4, $^2J_{PH}$ 24.0, 2H, P-CH₂^BN, *мезо*), 6.74 (д, $^3J_{HH}$ 8.6, 2H, о-С₆Н₄, *рац*), 6.95 (д, $^3J_{HH}$ 8.6, 2H, о-С₆Н₄, *мезо*), 7.00 (д, $^3J_{HH}$ 8.6, 2H, м-С₆Н₄, *рац*), 7.08 (д, 2H, $^3J_{HH}$ 8.6, м-С₆Н₄, *мезо*), 7.13-7.54 м. (10H, Ar, *мезо+рац*). $^{31}P\{H\}$ ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): -25.3 (*мезо*), -26.2 (*рац*). ИК-спектр (ν , см⁻¹, ваз.масло): 3060 (Ar), 1612 (Ar). Найдено: С, 72.83; Н, 6.19; N, 3.50; Р, 16.02%. Рассчитано для C₂₃H₂₅NP₂ [377]: С, 73.21; Н, 6.63; N, 3.71; Р, 16.44 %.

1-(3,5-Дикарбокси)фенил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.37.

Время реакции 2 ч. Выход: 67 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹, ваз.масло): 1702 (C=O), 1598 (Ar). По данным ЯМР ^{31}P спектроскопии продукт представляет собой смесь двух изомеров в соотношении 1:1. После перекристаллизации из смеси ДМФА: ацетон = 1:3 выпали кристаллы с Т.пл. 232-236 °С, представляющие собой чистый *рац*-изомер. 1H ЯМР (ДМФА-d₇, δ , м.д., J , Гц): 2.64-2.44 (м, 4H, P-CH₂), 4.10 (дд, $^2J_{HH}$ 13.4 $^2J_{HP}$ 10.5, 2H, P-CH₂^AN), 4.30 (дм, $^2J_{HH}$ 13.4, $^2J_{HP} \approx 0-5$, 2H, P-CH₂^BN), 7.46-8.02 (м, 13H, Ar). Спектр ЯМР $^{13}C\{H\}$ (ДМФА-d₇, δ , м.д., J , Гц): 25.14 (т, $^1J_{PC}$ 15.3, $^3J_{PC}$ 15.0, P-CH₂), 53.98 (д, $^1J_{PC}$ 15.3, P-CH₂-N), 118.37 (с, о-С в С₆Н₃), 119.39 (с, *n*-С в С₆Н₃), 129.36 (д, $^3J_{PC}$ 6.54, *m*-С в С₆Н₆), 129.64 (с, *n*-С в С₆Н₆), 132.46 (д, $^2J_{PC}$ 18.53, о-С в С₆Н₆), 132.92 (с, *m*-С в С₆Н₃), 138.08 (д, $^1J_{PC}$ 15.3, *unco* С в С₆Н₆), 150.20 (с, *unco* С в С₆Н₃), 167.81 (с, COOH). Спектр ЯМР $^{31}P\{H\}$ (ДМФА-d₇, δ , м.д.): -25.7. Масс-спектр, ЭУ, m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 451.2 ([M]⁺, 1.0). Спектральные данные для *мезо*-изомера следующие: Спектр ЯМР 1H (ДМФА-d₇, δ , м.д., J , Гц): 2.64-2.44 (м, 4H, P-CH₂), 4.10 (дд, $^2J_{HH}$ 14.9, $^2J_{PH}$ 5.3, 2H, P-CH₂^AN), 4.51 (дд, $^2J_{HH}$ 14.9, $^2J_{HP}$ 22.3, 2H, P-CH₂^BN), 7.46-8.02 (м, 13H, Ar). Спектр ЯМР $^{13}C\{H\}$ (ДМФА-d₇, δ , м.д., J , Гц): 18.74 (с, P-CH₂), 57.24 (шс, P-CH₂-N), 118.24 (с, о-С в С₆Н₃), 118.91 (с, *n*-С в С₆Н₃), 129.06 (с, *n*-С в С₆Н₆), 129.28 (д, $^3J_{PC}$ 2.44, *m*-С в С₆Н₆), 132.07 (д, $^2J_{PC}$ 17.10, о-С в С₆Н₆), 132.97 (с, *m*-С в С₆Н₃), 138.0 (д, $^1J_{PC}$ 15.3, *unco* С в С₆Н₆), 147.53 (с, *unco* С в С₆Н₃), 167.95 (с, COOH). $^{31}P\{H\}$ ЯМР (ДМФА-d₇, δ , м.д.): -26.7. Найдено: С, 63.28; Н, 4.7; N, 3.00; Р, 13.18%. Рассчитано для C₂₄H₂₃NO₄P₂ [451]: С, 63.86; Н, 5.10; N, 3.10; Р, 13.75%.

1-(2-антраценил)-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.38

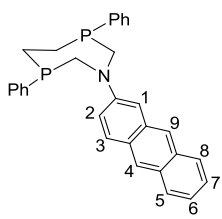


Рисунок 3.1. Нумерация атомов для 2.38

Время реакции 10 ч. Выход 42%; т.пл. 157 - 159 °С. ^1H ЯМР (C_6D_6): для *мезо*-формы: δ_{H} 8.19 (с, 1H, H-9), 8.15 (с, 1H, H-4), 7.79-7.88 (м, 5H, Ar), 7.47-7.55 (м, 2H, Ar), 7.39-7.45 (шс, 1H, Ar), 7.24-7.33 (м, 5H, Ar), 7.07 - 7.18 (м, 4H, Ar), 4.34 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, $^2J_{\text{PH}}$ 22.7, 2H, P-CH_A-N), 3.40 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7 Гц, 2H, P-CH_B-N), 1.89 - 2.14 (м, 4H, P-CH₂); для *рац*-изомера: 8.10 (с, 1H, H-9), 7.90 (с, 1H, H-4), 7.82 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^4J_{\text{HH}}$ 3.5, H-5 + H-8), 7.67 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 9.6, H-3), 7.38 - 7.45 (м, 4H, Ph), 7.28 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, H-6), 7.22 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, H-7), 7.12 - 7.19 (м, 8H, Ph + H-2, частично перекрываются с сигналом растворителя), 7.07 (с, 1H, H-1), 4.23 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.2, 2H, P-CH_A-N), 4.04 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 14.2, $^2J_{\text{PH}}$ 11.1, P-CH_B-N), 2.13 - 2.21 (м, 2H, P-CH₂), 1.98 - 2.11 (м, 2H, P-CH₂). ^{31}P ЯМР (C_6D_6): δ_{P} -25.1 (*мезо*), -26.7 (*рац*), соотношение 1: 1. Найдено: С, 77.87; Н, 5.87; N, 3.05; P 13.25%. Рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ [463]: С, 77.74; Н, 5.87; N, 3.02; P, 13.37%.

1-бензил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.39. Время реакции 2 ч. Выход 39 %; т. пл. 86-88°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , ваз.масло): 3060 (Ar), 1588 (Ar). ^1H ЯМР чистого *рац*-изомера (CDCl_3): 2.25 - 2.51 (м, 4H, P-CH₂), 3.22 - 3.28 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.8, $^2J_{\text{PH}} \approx 0$, 2H, P-CH₂^AN), 3.10 (дт, $^2J_{\text{HH}}$ 13.8, $^2J_{\text{PH}} \approx 4.0$, 2H, P-CH₂^BN), 3.95 (м, $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, 2H, Ph-CH₂-N), 7.22-7.46 (м, 15H, Ar). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (δ , CDCl_3 , м.д.): -33.5. Сигналы протонов *мезо*-диастереомера, полученные вычитанием из спектра ЯМР ^1H смеси диастереомеров: 2.25-2.51 (м, 2H, 4H, P-CH₂), 3.22-3.28 (шд, 2H, P-CH₂^AN, совпали с сигналами *рац*-диастереомера), 3.39 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.2, $^2J_{\text{PH}} \approx 15.0$, 2H, P-CH₂^BN), 4.15 (шс, 2H, Ph-CH₂-N), 7.22-7.46 (м, 15H, Ar). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -31.8. Масс-спектр, ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 377.2 ($[\text{M}]^+$, 1.0). Найдено: С 72.77; Н 6.27; N 3.56; P 16.00%. Рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NP}_2$ [377]: С, 73.21; Н, 6.63; N, 3.71; P, 16.44%.

1-(2-пиридил)метил-3,6-дифенил-1аза-3,6-дифосфациклогептан 2.40. Время реакции 4 ч. Выход 47%; т.пл. 134 - 136 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3): для *мезо*-формы: δ_{H} 8.58 - 8.60 (м, 1H, 2-Пу), 7.09 - 7.67 (м, 13H, Ph + 4,5,6-Пу), 4.29 (с, 2H, Пу-CH₂), 3.47 (ш.д, $^2J_{\text{HH}}$ 14.2, 2H, P-CH_B-N), 3.34 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.2, 2H, P-CH_A-N), 2.35 - 2.49 (м, 4H, P-CH₂); для рацемической формы: 8.54 - 8.56 (м, 1H, 2-Пу), 7.09 - 7.67(м, 13H, Ph + 4,5,6-Пу), 4.17 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, 1H, Пу-CH_B), 4.00 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, 1H, Пу-CH_A), 3.87 - 3.95 (м, 2H, P-CH₂-N), 3.26 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, 2H, P-CH₂-N), 2.35 - 2.49 (м, 2H, P-CH₂), 2.24 - 2.31 (м, 2H, P-CH₂). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): δ_{P} -35.3 (*мезо*), -36.5 (*рацемат*), соотношение 1: 4. Найдено: С,

69.57; Н, 6.87; N, 7.65; P 16.75%. Рассчитано для $C_{22}H_{24}N_2P_2$ [378]: С,69.83; Н, 6.39; N, 7.40; P, 16.37%.

1-(3-пиридил)метил-3,6-дифенил-1аза-3,6-дифосфациклогептан 2.41. Время реакции 4 ч. Выход 57 %; т.пл. 101-104 °С. 1H ЯМР ($CDCl_3$) для *мезо*-формы: δ_H 8.64 (ш.с., 1H, 2-Рy), 8.48 (м, 1H, 4-Рy), 7.72 (м, 1H, 6-Рy), 7.42-7.48 (м, 4H, Ph), 7.31-7.37 (м, 6H, Ph), 7.22 (м, 1H, 5-Рy), 4.16 (ш.с, 2H, CH_2 -Рy), 3.41 (шд, $^2J_{HH}$ 14.2, 2H, P- CH_B -N), 3.24 (шд, $^2J_{HH}$ 14.2, 2H, P- CH_A -N), 2.36 - 2.47 (м, 4H, P- CH_2); для рацемической формы: 8.58 (шс, 1H, 2-Рy, *рац*), 8.48 (шд, $^3J_{HH}$ 4.9, 1H, 4-Рy), 7.72 (шд, $^3J_{HH}$ 7.3, 1H, 6-Рy), 7.31-7.37 (м, 6H, Ph), 7.42-7.48 (м, 4H, Ph), 7.22 (дд, $^3J_{HH}$ 7.3, $^3J_{HH}$ 4.9, 1H, 5-Рy), 3.98 (д, $^2J_{HH}$ 13.7, 1H, Рy- CH_B -N), 3.85 (д, $^2J_{HH}$ 13.7, 1H, Рy- CH_A -N), 3.81 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} \sim ^4J_{HH} \sim 4.4$, 2H, P- CH_B -N), 3.19 (шд, $^2J_{HH}$ 13.7, 2H, P- CH_A -N), 2.36 - 2.47 (м, 2H, P- CH_2), 2.24-2.33 (м, 2H, P- CH_2). ^{31}P ЯМР ($CDCl_3$): δ_P -36.4 (*мезо*); -37.4 (*рац*), соотношение 1: 3.5. Найдено: С, 69.80; Н, 6.36; N, 7.25; P 16.37 %. Рассчитано для $C_{22}H_{24}N_2P_2$ [378]: С,69.83; Н, 6.39; N, 7.40; P, 16.37%.

1-(4-пиридил)метил-3,6-дифенил-1аза-3,6-дифосфациклогептан 2.42. Время реакции 4 часа. После охлаждения и стояния в течение 1 недели растворитель был удален в вакууме, к образовавшемуся смолянистому осадку был добавлен гексан (5 мл). Осадок отфильтрован, промыт гексаном и сушили при 0.1 мм.рт.ст. в течение 2 ч. Выход 51%; т.пл. 82-83°С. 1H ЯМР (ДМФА- d_7): для *мезо*-изомера: δ_H 8.54 (м, $^3J_{HH}$ 5.8 Гц, 2H, *о*-Рy), 7.49-7.53 (м, 4H, Ph), 7.32-7.43 (м, 6H +2H, Ph + *м*-Рy), 4.22 (с, 2H, CH_2 -Рy), 3.53-3.58 (м, $^2J_{HH} \sim 14$, 2H, $^2J_{PH} + ^4J_{HH} \sim 7$, P- CH_2 -N), 3.20 - 3.25 (м, 2H, P- CH_2 -N), 2.37-2.51 (м, 2H, P- CH_2); для рацемической формы: 8.52 (ш.д., $^3J_{HH}$ 5.8, 2H, *о*-Рy), 7.49-7.53 (м, 4H, Ph), 7.32-7.43 (м, 6H +2H, Ph + *м*-Рy), 4.07 (д, $^2J_{HH}$ 14.0, 1H, CH_B Рy), 3.91 (д, $^2J_{HH}$ 14.0, 1H, CH_A Рy), 3.80 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} \sim ^4J_{HH} \sim 4.5$, 2H, P- CH_2 -N), 3.2 (шд, $^2J_{HH}$ 13.7, 2H, P- CH_A -N, *рац*), 2.37 - 2.51 (м, 2H, P- CH_2), 2.22 - 2.29 (м, 2H, P- CH_2). ^{31}P ЯМР (ДМФА- d_7): δ_P -32.8 (*мезо*), -34.3 (*рац*), соотношение 1: 12. Найдено: С, 69.58; Н, 6.65; N, 7.66; P 16.70%. Рассчитано для $C_{22}H_{24}N_2P_2$ [378]: С,69.83; Н, 6.39; N, 7.40; P, 16.37%.

1-(дифенил)метил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.43. Время реакции 4 часа. Выход смеси изомеров *RS* (*мезо*) и *RR/SS* (*рац*) в соотношении 0.3 : 1 79 %; Т.пл. 165-168°С. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, ТМС): δ 7.61 - 7.63 (м, 4H, *м*-Ph, *мезо*),

7.51 - 7.53 (м, 4Н, *m*-Ph, *рац*), 7.10 - 7.31 (м, 12Н + 16Н, Ph, *мезо* + *рац*, частично закрывается сигналом растворителя), 7.02 - 7.07 (м, 4Н, Ph, *мезо*) 5.58 (с, 1Н, СН-Ph, *мезо*), 4.97 (с, 1Н, СН-Ph, *рац*), 3.72 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} + ^4J_{HH}$ 10.3, 2Н, Р-СН_А-N, *рац*), 3.41 (уш.д, $^2J_{HH}$ 14.2, 2Н, Р-СН_А-N, *мезо*), 3.34 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.7, 2Н, Р-СН_Б-N, *рац*), 3.28 (уш.д, $^2J_{HH}$ 14.2, 2Н, Р-СН_Б-N, *мезо*), 2.29 - 2.53 (м, 4Н + 2Н, Р-СН₂, *мезо* + *рац*), 2.17 - 2.28 (м, 2Н, Р-СН₂, *рац*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ -37.4 (*рац*), -38.2 (*мезо*). Перекристаллизация смеси изомеров *мезо* и *рац* из этанола : ацетонитрила (1:1) привела к образованию чистого *рац*-изомера. Тпл. 168-169°C. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ 7.51-7.53 (м, 4Н, *m*-Ph), 7.10 - 7.29 (м, 16Н, *o,n*-Ph + все Ph, частично перекрывает сигнал растворителя), 4.97 (с, 1Н, СН-Ph), 3.72 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} + ^4J_{HH}$ 10.3, 2Н, Р-СН_А-N), 3.34 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.7, 2Н, Р-СН_Б-N), 2.36 - 2.44 (м, 2Н, Р-СН₂), 2.17 - 2.28 (м, 2Н, Р-СН₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ -37.4. Найдено: С, 76.93; Н, 6.46; N, 3.06; Р, 13.76 %. Рассчитано для C₂₉H₂₉NP₂ [453]: С, 76.81; Н, 6.45; N, 3.09; Р 13.66%.

3,6-дифенил-1-[(1*R*)-фенилпропил]-1-аза-3,6-дифосфацикогептан 2.44. Время реакции 1 ч. Выход 67 %; Т.пл. 108–110 °С. После перекристаллизации соединения **2.44** из ацетона/этанола (1:5) был выделен изомер P^RP^SC^R **2.44**, чистота 75% (с 25% изомера P^RP^RC^R), Т.пл. 110–111 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ 7.16 - 7.50 (м, 15Н, Ph), 4.15 - 4.19 (м, 1 Н, N-СН), 3.71 (дд, $^2J_{HH}$ 14.0, $^2J_{PH}$ 9.4, 1Н, Р-СН_{2А}-N), 3.32 (дд, $^2J_{HH}$ 14.0, $^2J_{PH}$ 5.3, 1Н, Р-СН_{2Б}-N), 3.19 (дд, $^2J_{HH}$ 14.0, $^2J_{PH}$ 8.9, 1Н, Р-СН_{2В}-N), 3.09 (дд, $^2J_{HH}$ 14.0, $^2J_{PH}$ 5.7, 1Н, Р-СН_{2Г}-N), 2.09 - 2.47 (м, 1Н + 4Н, СН₂-СН₃ + Р-СН₂), 1.67 - 1.79 (м, $^3J_{HH}$ 7.3, 1Н, СН₂-СН₃), 0.75 (т, $^3J_{HH}$ 7.3, 3Н, СН₂-СН₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ -33.0 (д, $^3J_{PP}$ 57.2), -33.9 (д, $^3J_{PP}$ 57.2). Масс-спектр ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 405 (1.7)[M⁺], 377 (1.7) [M⁺ - C₂H₄], 349 (0.33) [M⁺ - C₄H₈], 348 (0.9) [M⁺ - C₄H₉], 286 (12.8) [M⁺ - PhC₃H₆], 258 (4.9) [C₁₆H₂₁PN⁺], 216 (2.5) [C₁₃H₁₆PN⁺], 178 (1.6) [C₁₀H₁₃PN⁺], 133 (3.0) [C₉H₁₁N⁺], 132 (0.35) [C₉H₁₀N⁺], 119 (60.2) [PhC₃H₆⁺], 118 (50.9) [PhC₃H₅⁺], 105 (1.5) [PhC₂H₄⁺], 91 (100.0) [PhCH₂⁺], 77 (9.8) [Ph⁺]. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 406 (100.0) [M + H⁺], 405 (1.0). Найдено С, 73.97, Н, 6.98, N, 3.39, Р, 15.12%. Рассчитано для C₂₅H₂₉NP₂ [405.46]: С, 74.07, Н, 7.16, N, 3.46, Р, 15.31%. Осадок, полученный из фильтрата после охлаждения, был отделен от фильтрата, промыт этанолом и осушен при давлении 0.1 мм.рт.ст. в течение 3 часов. Осадок представляет собой смесь трех изомеров P^RP^SC^R : P^RP^RC^S : P^RP^RC^R в соотношении 22: 17: 61. ^1H NMR (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ_{H} 7.18 -

7.51 (м, 15H + 15H + 15H, Ph-P, $P^R P^S C^R$: $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$), 4.15 - 4.19 (м, 1H, N-CH, $P^R P^S C^R$), 3.68 - 3.77 (м, 1H + 2H + 2H, P-CH_{2A}-N $P^R P^S C^R$: $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$, 1H + 1H, N-CH, $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$), 3.32 - 3.39 (м, $^2 J_{HH}$ 14.0, 1H + 2H + 2H, P-CH_{2B}-N, $P^R P^S C^R$: $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$), 3.22 (дд, $^2 J_{HH}$ 14.0, $^2 J_{PH}$ 8.8, 1H, P-CH_{2B}-N, $P^R P^S C^R$), 3.11 (дд, $^2 J_{HH}$ 14.2, $^2 J_{PH}$ 6.0, 1H, P-CH_{2Г}-N, $P^R P^S C^R$), 2.11 - 2.43 (м, 1H + 4H + 4H + 4H, CH_{2A}-CH₃ $P^R P^S C^R$ + P-CH₂ $P^R P^S C^R$: $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$), 1.97 - 2.08 (м, 1H + 1H, CH_{2A}-CH₃, $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$), 1.70 - 1.80 (м, 1H + 1H, CH_{2B}-CH₃, $P^R P^R C^R$: $P^R P^R C^S$), 1.62 - 1.67 (м, 1H, CH_{2B}-CH₃, $P^R P^R C^R$), 0.75 (т, $^3 J_{HH}$ 7.0, 3H, CH₂-CH₃, $P^R P^S C^R$), 0.72 (т, $^3 J_{HH}$ 7.2, 3H, CH₂-CH₃, $P^R P^R C^S$), 0.66 (т, $^3 J_{HH}$ 7.4, 3H, CH₂-CH₃, : $P^R P^R C^R$). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ -33.0 (д, $^3 J_{PP}$ 57.2, $P^R P^S C^R$), -33.5 ($P^R P^R C^R$), -33.9 (д, $^3 J_{PP}$ 57.2, $P^R P^S C^R$), -35.0 ($P^R P^R C^S$). После повторной перекристаллизации соединения **2.44** фильтрат был упарен до образования осадка, который промывали этанолом и сушили при давлении 0.1 мм.рт.ст в течение 3 часов. Осадок представлял собой смесь $P^R P^S C^R$: $P^R P^R C^S$: $P^R P^R C^R$ в соотношении 23:26:51. Данные ЯМР спектроскопии изомеров в этой аналогичны данным приведенным выше.

1-[(R)-1-(4-метоксифенил)этил]-3,6-(R,S)-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.45. Время реакции 1 ч. Выход 62 %; Т.пл. 108–110 °С; $[\alpha]_{D_{20}} = -19.9$ ($c = 0.01$ в C₆H₆). 1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ 7.20–7.49 (м, $^3 J_{HH}$ 8.5, 13H, Ph), 6.84 (д, $^3 J_{HH}$ 8.5, 2H, Ph), 4.41 (кв., $^3 J_{HH}$ 6.5, 1H, CH₃-CH), 3.79 (с, 3H, OCH₃), 3.64 (ддд, $^2 J_{HH}$ 14.7, J 4.1, J 5.1, 1H, P-CH_{2A}-N), 3.35 (дд, $^2 J_{HH}$ 14.7, $^2 J_{PH}$ 4.1, 1H, P-CH_{2B}-N), 3.18 (уш.д., $^2 J_{HH}$ 14.0, 1H, P-CH_{2B}-N), 3.09 (дд, $^2 J_{HH}$ 14.0, $^2 J_{PH}$ 2.9, 2H, P-CH_{2Г}-N), 2.29–2.48 (м, 4H, P-CH₂), 1.47 (д, $^3 J_{HH}$ 6.5, 3H, CH₃-CH). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ -32.0 м.д. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, DMF-d₇): δ -33.0 (д, $^3 J_{PP}$ 52.7), -32.3 (д, $^3 J_{PP}$ 52.7). Масс-спектр ЭУ, m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 421 (100)[M+H⁺]. Найдено: С, 70.97; Н, 6.57, N, 3.15; Р, 14.80. Рассчитано для C₂₅H₂₉NOP₂ [421]: С, 71.26, Н, 6.89, N, 3.33, Р, 14.73;

3,6-дифенил-1-[(S)-фенилэтил]-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.46. Время реакции 1 ч. Выход 58 %; т.пл. 126–130 °С. После перекристаллизации соединения **2.46** из ацетона/этанола (1:5) был выделен изомер $P^R P^S C^R$, Т.пл. 110–128–131 °С; $[\alpha]_{D_{20}} = +25.6$ ($c = 0.01$, C₆H₆). 1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ 7.20 - 7.45 (м, 15 H, Ph), 4.48 (кв, $^3 J_{HH}$ 6.8, 1 H, CH], 3.68 (ддд, $^2 J_{HH}$ 14.2, $^2 J_{PH} \approx ^4 J_{HH} \approx 4.0$, 1H, P-CH₂-N), 3.37 (дд, $^2 J_{HH}$ 14.2, $^2 J_{PH}$ 2.9, 1H, P-CH₂-N), 3.09 - 3.19 (м, 2 H, P-CH₂-N), 2.30 - 2.50 (м, 4H, P-CH₂), 1.49 (д, $^3 J_{HH}$ 6.8, 3H, CH₃). 1H NMR (400 МГц, C₆D₆, ТМС): δ 7.19 - 7.48 (м, 15 H, Ph), 4.61 (кв,

$^3J_{HH}$ 6.8, 1H, CH), 3.66 (м, $^2J_{PH}$ 4.4, 1H, P-CH₂-N), 3.32 (м, $^2J_{PH}$ 4.4, 1H, P-CH₂-N), 3.24 (дд, $^2J_{HH}$ 15.1, $^2J_{PH}$ 4.0, 1H, P-CH₂-N), 3.04 (дд, $^2J_{HH}$ 15.1, $^2J_{PH}$ 4.0, 1H, P-CH₂-N), 2.04 - 2.21 (м, 4H, P-CH₂), 1.43 (д, $^3J_{HH}$ 6.4, 3H, CH₃). ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃, TMC): δ 144.64 (с, *unco*-C в C-Ph), 138.9 (д, $^1J_{PC}$ 46, *unco*-C в P-Ph), 131.72 (д, $^1J_{CH}$ 161.5 Гц, *o*-C в C-Ph), 131.24 (д, $^1J_{CH}$ 159.5, *o*-C в P-Ph), 128.33 (д, $^1J_{CH}$ 165.4, *m*-C Ph), 127.8 (д, $^1J_{CH}$ 162.4, *n*-C в C-Ph), 127.6 (д, $^1J_{CH}$ 159.5, *n*-C в P-Ph), 61.80 (тм, $^1J_{CH}$ 131.9, $^1J_{PC}$ 13.0, P-C-N), 58.39 (дт, $^1J_{CH}$ 127.0, $^3J_{PC}$ 9.0, C*), 57.38 (тм, $^1J_{CH}$ 132.9, $^1J_{PC}$ 9.3, P-C-N), 27.40 (дт, $^1J_{CH}$ 122.1, $^1J_{PC}$ 11.8, P-C), 20.80 (кв, $^1J_{CH}$ 126, Me). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (36.5 МГц, CDCl₃, TMC): δ -33.2 м.д. $^{31}P\{^1H\}$ (161 МГц, C₆D₆, TMC): δ -34.3 м.д. $^{31}P\{^1H\}$ (161 МГц, DMF-d₇): δ -33.9 (д, $^3J_{PP}$ 52.6), -34.5 (д, $^3J_{PP}$ 52.6). Масс-спектр ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 391 (0.9) [M⁺], 363 (0.8) [M - C₂H₄], 335 (0.20) [M - C₄H₈], 314 (0.2) [M⁺ - Ph], 286 (7.2) [M⁺ - PhC₂H₄], 258 (3.4) [C₁₆H₂₁PN⁺], 216 (3.1) [C₁₃H₁₆PN⁺], 178 (7.6), [C₁₀H₁₃PN⁺], 133 (4.5) [C₉H₁₁N⁺], 132 (0.8) [C₉H₁₀N⁺], 105 (100.0) [PhC₂H₄⁺], 91 (10.7) [PhCH₂⁺], 77 (25.2) [Ph⁺]. Найдено: С, 73.57; Н, 6.87; N, 3.65; P, 15.75 %. Рассчитано для C₂₄H₂₇NP₂ [391]: С, 73.66; Н, 6.91; N, 3.58; P, 15.86 %. Осадок, полученный из фильтрата после охлаждения, был отделен от фильтрата, промыт этанолом и осушен при давлении 0.1 мм.рт.ст. в течение 3 часов. Осадок представляет собой смесь трех изомеров P^RP^SC^S : P^SP^SC^S : P^RP^RC^S в соотношении 29 : 14 : 57. 1H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, TMC): δ 6.96 - 7.51 (м, 15 H + 15 H + 15 H, Ph, P^RP^SC^S : P^SP^SC^S : P^RP^RC^S), 4.61 (кв, $^3J_{HH}$ 6.4, 1H, CH, P^RP^SC^S), 4.04 (кв, $^3J_{HH}$ 6.4, 1H, CH, P^RP^RC^S), 3.96 (кв., $^3J_{HH}$ 6.4, 1H, CH, P^SP^SC^S), 3.80 (уш.д, $^2J_{HH} \approx 14$, 2H + 2H, P-CH₂-N, P^SP^SC^S : P^RP^RC^S), 3.64 - 3.69 (м, 1H, P-CH₂-N, P^RP^SC^S), 3.46 (уш.с, $^2J_{HH} \approx 14$, 2H + 2H, P-CH₂-N, P^SP^SC^S : P^RP^RC^S), 3.32 (м, 1H, P-CH₂-N, P^RP^SC^S), 3.24 (уш.с, $^2J_{HH} \approx 15$, 1H, P-CH₂-N, P^RP^SC^S), 3.05 (уш.с, $^2J_{HH} \approx 15$, 1H, P-CH₂-N, P^RP^SC^S), 2.06 - 2.21 (м, 4H + 4H + 4H, P-CH₂, P^RP^SC^S : P^SP^SC^S : P^RP^RC^S), 1.43 (д, $^3J_{HH}$ 6.4, 3H, CH₃, P^RP^SC^S), 1.37 (д, $^3J_{HH}$ 6.4, 3H, CH₃, P^SP^SC^S), 1.25 (д, $^3J_{HH}$ 6.4, 3H, CH₃, P^RP^RC^S). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, C₆D₆, TMC): δ -34.0 (P^RP^SC^S), -34.9 (P^SP^SC^S), -36.0 (P^RP^RC^S).

3,6-дифенил-1-[(R)-фенилэтил]-1-аза-3,6-дифосфацикогептан 2.46 получен из соответствующего (R)- α -метилбензиламина и имеет идентичные характеристики.

1-[2'-(2''-пиридил)этил]-3,6-дифенил-1аза-3,6-дифосфациклогептан 2.47.

Время реакции 5 ч. Выход 60 %; т.пл. 64-66 °С. 1H ЯМР (CDCl₃) для *мезо*-изомера: δ_H 8.52 - 8.54 (м, 1H, 3-Пу), 7.54 - 7.59 (м, 1H, 5-Пу), 7.45 - 7.50 (м, 4H, Ph), 7.28 - 7.38 (м,

6H, Ph), 7.16 - 7.20 (м, 1H, 6-Py), 7.05 - 7.12 (м, 1H, 4-Py), 3.71 - 3.76 (м, 2H, P-CH₂-N), 3.39 - 3.43 (м, 2H + 2H, Py-CH₂ + P-CH₂-N), 3.05 (м, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.31 - 2.45 (м, 4H, P-CH₂); для рацемата: 8.49 (ддд, ³J_{HH} 5.1, ⁴J_{HH} 1.9, ⁵J_{HH} 0.95, 1H, 3-Py), 7.55 (ддд, ³J_{HH} 7.9, ³J_{HH} 7.6, ⁴J_{HH} 1.9, 1H, 5-Py), 7.45 - 7.50 (м, 4H, Ph), 7.28 - 7.38 (м, 6H, Ph), 7.17 (шд, ³J_{HH} 7.6, 1H, 6-Py), 7.08 (ддд, ³J_{HH} 7.9, ³J_{HH} 5.1, ⁴J_{HH} 0.95, 1H, 4-Py), 3.87 (ддд, ²J_{HH} 13.6, ²J_{HH} ~ ⁴J_{PH} ~ 4.5, 2H, N-CH₂-P), 3.34 (шд, ²J_{HH} 13.6, 2H, P-CH₂-N), 3.23 - 3.29 (м, ³J_{HH} 7.9, 1H, Py-CH_B), 3.12 - 3.19 (м, ³J_{HH} 6.3, 1H, Py-CH_A), 3.05 (м, дд, ³J_{HH} 7.9, ³J_{HH} 6.3, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.31 - 2.45 (м, 2H, P-CH₂), 2.23 - 2.29 (м, 2H, P-CH₂). ³¹P ЯМР (CDCl₃): δ_P -32.5 (*мезо*), -34.9 (*рац*), соотношение 1 : 12. Найдено: С, 70.02; Н, 6.85; N, 7.05; P 15.95 %. Рассчитано для C₂₃H₂₆N₂P₂ [392]: С, 70.40; Н, 6.68; N, 7.14; P, 15.79 %.

1-фенилэтил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.48. Время реакции 5 ч. Выход 52%; т.пл. 91-94°C. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ_H 7.17 - 7.49 (м, 15H, Ph), 3.85 (ддд, ²J_{HH} 13.5, ⁴J_{HH} + ²J_{PH} 9.0, 2H, P-CH₂-N), 3.32 (д, ²J_{HH} 13.5, 2H, P-CH₂-N), 3.05 (ддд, ²J_{HH} 12.15, ³J_{HH} 10.3, ³J_{HH} 5.9, 1H, P-CH₂-CH_B), 2.98 (ддд, ²J_{HH} 12.15, ³J_{HH} 9.9, ³J_{HH} 6.3, 1H, Ph-CH₂-CH_A), 2.80 - 2.89 (м, 2H, CH₂Ph), 2.38 - 2.47 (м, ³J_{HH} 9.9, 2H, P-CH₂), 2.23 - 2.30 (м, ³J_{HH} 9.9, 2H, P-CH₂). ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P -35.4. Масс-спектр, ЭУ, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 391(1.9)[M⁺], 363(1.3), [M-C₂H₄], 314(1.0)[M-Ph], 300(2.2) [M-PhCH₂]⁺, 272(0.9) [C₁₆H₁₈P₂]⁺, 258(7.9)[C₁₆H₂₁PN]⁺, 216(10.6)[C₁₃H₁₆PN]⁺, 178(39.0)[C₁₀H₁₃PN]⁺, 143(100.0), 132(49.0) [C₉H₁₀N]⁺, 105(49.0) [PhC₂H₄]⁺, 91(92.0)[PhCH₂]⁺, 77(46.0)[Ph]⁺. Масс-спектр, MALDI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 392(100.0) [M + H]⁺. Найдено: С, 73.77; Н, 6.68; N, 3.35; P 16.02 %. Рассчитано для C₂₄H₂₇NP₂ [391]: С, 73.66; Н, 6.91; N, 3.58; P 15.86 %.

1-(1-гидроксиэтил)-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.49. Время реакции 7 ч. Выход 52%; т.пл. 102-105°C. Перекристаллизация смеси изомеров (*рац-мезо* = 1: 0.26) из спирта дала чистый *рац*-изомер. ¹H ЯМР (C₆D₆): *рац*-изомер: δ_H 7.31 - 7.37 (м, 4H, Ph), 7.07 - 7.13 (м, 6H, Ph), 3.76 (ддд, ²J_{HH} 13.8, ⁴J_{HH} ≈ ²J_{PH} ≈ 4.5, 2H, P-CH₂-N), 3.38 - 3.45 (м, ³J_{HH} 4.6, 2H, CH₂-N), 3.16 (шд, ²J_{HH} 13.8, 2H, P-CH₂-CH_B), 2.81 (ддд, ²J_{HH} 12.7, ³J_{HH} 4.7, ³J_{HH} 5.3, 1H, CH₂-OH), 2.58 (ддд, ²J_{HH} 12.7, ³J_{HH} 4.7, ³J_{HH} 5.3, 1H, CH₂-OH), 2.18 - 2.31 (шс, 1H, OH), 1.99 - 2.07 (м, 4H, P-CH₂). *Мезо*-изомер: δ_H 7.49 - 7.51 (м, 4H, Ph), 7.02 - 7.08 (м, 6H, Ph), 3.49 (т, 2H, 5.3, 2H, CH₂-N), 3.37 - 3.46 (м, 2H, P-CH₂-N), 3.08 (шд, ²J_{HH} 14.8, 2H, P-CH₂-N), 2.99 (т, ³J_{HH} 5.3, 1H, CH₂-OH), 1.99 - 2.07 (м, 4H, P-CH₂). ³¹P ЯМР (C₆D₆): δ_P -36.0 (*рац*-изомер), -33.7 (*мезо*-изомер). Найдено: С, 64.79; Н,

6.88; N, 4.32; P 19.02 %. Рассчитано для $C_{18}H_{23}NOP_2$ [331]: C, 65.25; H, 7.00; N, 4.23; O, 4.83; P, 18.70 %.

1-трет-бутил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.50. Время реакции 5 часов. Выход чистого *рац*-изомера 51%; $T_{пл}$ 92 - 94 °C. 1H ЯМР (C_6D_6): δ 7.44 - 7.50 (м, 4 H, *м*-Ph), 7.07 - 7.19 (м, 6H, *о,п*-Ph, частично перекрывается сигналом растворителя), 3.81 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} + ^4J_{HH}$ 8.9, 2H, P-CH_A-N), 3.45 (ддд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH} + ^4J_{HH}$ 7.2, 2H, P-CH_B-N), 2.05 - 2.19 (м, 4H, P-CH₂), 1.06 (с, 9H, CH₃). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (C_6D_6): δ -25.6. Масс-спектр, MALDI, (m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 343 [M]⁺. Найдено: C, 70.01; H, 7.89; N, 4.06; P, 18.10 %. Рассчитано для $C_{20}H_{27}NP_2$ [343]: C, 69.96; H, 7.93; N, 4.08; P 18.04 %. После 19 дней стояния в C_6D_6 , достигнуто конформационное равновесие между *мезо* и *рац* изомерами. Данные для *мезо*-изомера: 1H ЯМР (C_6D_6): δ 7.33-7.38 (м, 4H, *м*-Ph), 7.07-7.14 (м, 6H, *о,п*-Ph, частично перекрывается сигналом растворителя и *рац*-изомера), 3.53 (дд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH}$ 18.5, 2H, P-CH_A-N), 2.69 (дд, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH}$ 6.2, 2H, P-CH_B-N), 2.18-2.25 (м, 4H, P-CH₂), 0.93 (с, 9H, CH₃). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (C_6D_6): δ = -20.1.

3,6-дифенил-1-((тетрагидрофуран-2-ил)метил)-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.51. Время реакции 7 часов. Кристаллизация началась после охлаждения до -25 °C. Выход чистого соединения $P^S P^S C^R$ 31%; $T_{пл}$ 101-102°C. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, TMS): δ = 7.46 - 7.53 (м, 4H, *м*-Ph), 7.31 - 7.37 (м, 4H, *о,п*-Ph), 4.05 (м, 1H, N-CH), 3.81 - 3.88 (м, 2H + 1H, P-CH_A-N + O-CH), 3.68 - 3.75 (м, 1H, O-CH), 3.42 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.7, 2H, P-CH_B-N), 2.95 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 7.8, 1H, N-CH-), 2.74 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 3.4, 1H, N-CH-), 2.21 - 2.38 (м, 4H, P-CH₂), 1.94 - 2.01 (м, 1H, C_{4фур}-H_A), 1.79 - 1.89 (м, 2H, C_{3фур}-H), 1.49-1.56 (м, 1H, C_{4фур}-H_B). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, $CDCl_3$): δ -37.0. Масс-спектр, ЭУ m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 372 (100)[M+H⁺]. Найдено: C, 67.85; H, 7.29; N, 3.80; P, 16.82 %. Рассчитано для $C_{21}H_{27}NOP_2$ [371]: C, 67.91; H, 7.33; N, 3.77; P 16.68 %. После 5 дней стояния (в $CDCl_3$) было достигнуто конформационное равновесие между $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$: 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, TMS): δ 7.45-7.56 (м, 4H + 4H + 4H, *м*-Ph, $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$), 7.28-7.38 (м, 4H + 4H + 4H, *о,п*-Ph, $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$), 4.00-4.13 (м, 1H + 1H + 1H, N-CH, $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$), 3.81-3.91 (м, 2H + 2H, P-CH_A-N, $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$, 1H + 1H + 1H, O-CH_A, $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$), 3.67-3.77 (м, 2H, P-CH_A-N, $P^R P^S C^R$, 1H + 1H + 1H, O-CH_B, $P^R P^S C^R$: $P^S P^S C^R$: $P^R P^R C^R$), 3.45-3.51 (м, H, P-CH_B-N, $P^R P^S C^R$), 3.42 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.7, 2H, P-CH_B-N, $P^S P^S C^R$), 3.36 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.7, 2H, P-CH_B-N, $P^R P^R C^R$), 3.23 (дд,

$^2J_{HH}$ 13.2, $^3J_{HH}$ 3.4, 1H, N-CH_A-, P^RP^SC^R), 3.00 (дд, $^2J_{HH}$ 13.2, $^3J_{HH}$ 8.3, 1H, N-CH_B-, P^RP^SC^R), 2.95 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 7.8, 1H, N-CH_A-, P^SP^SC^R), 2.92 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 4.4, 1H, N-CH_A-, P^RP^RC^R), 2.80 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 7.3, 1H, N-CH_B-, P^RP^RC^R), 2.74 (дд, $^2J_{HH}$ 12.7, $^3J_{HH}$ 3.4, 1H, N-CH_B-, P^SP^SC^R), 2.31 - 2.51 (м, 4H + 2H + 2H, P-CH₂, P^RP^SC^R : P^SP^SC^R : P^RP^RC^R), 2.19 - 2.30 (м, 2H + 2H, P-CH₂, P^SP^SC^R : P^RP^RC^R), 1.93 - 2.02 (м, 1H + 1H + 1H, C₄фур-Н_A, P^RP^SC^R : P^SP^SC^R : P^RP^RC^R), 1.78 - 1.92 (м, 2H + 2H + 2H, C₃фур-Н, P^RP^SC^R : P^SP^SC^R : P^RP^RC^R), 1.47 - 1.62 (м, 1H + 1H + 1H, C₄фур-Н_B, P^RP^SC^R : P^SP^SC^R : P^RP^RC^R). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ = -35.7 (д, $^3J_{PP}$ 63.7, (P^RP^SC^R)), -36.6 (P^RP^RC^R), -36.3 (P^SP^SC^R), -36.8 (д, $^3J_{PP}$ 63.7, (P^RP^SC^R)).

1-((R)-3,3-диметилбутил-2) 3,6-дифенил 1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.52.

Время реакции 9 часов. Выход смеси изомеров 76 %; Тпл. 92-94°C. Спектральные данные для P^SP^SC^R изомера: ^1H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, ТМС): δ 7.33 - 7.48 (м, 4H, *m*-Ph), 7.05 - 7.15 (м, 4H, *o,n*-Ph), 4.14 (ддд, 2H, $^2J_{HH}$ 13.6, $^2J_{PH} \approx ^3J_{HH}$ 4.4, P-CH_A-N), 3.25 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.6, 2H, P-Н_B-N), 2.48 (д, $^2J_{HH}$ 6.9, 1H, N-CH-), 2.04-2.32 (м, 4H, P-CH₂), 1.04 (д, $^2J_{HH}$ 6.9, 1H, CH₃), 0.79 (с, Bu^t). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C₆D₆): δ -27.7. Спектральные данные для P^RP^RC^R изомера: ^1H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, ТМС): δ 7.33 - 7.48 (м, 4H, *m*-Ph), 7.05 - 7.15 (м, 4H, *o,n*-Ph), 4.04 (ддд, 2H, $^2J_{HH}$ 13.5, $^2J_{PH} \approx ^3J_{HH}$ 3.6, P-CH_A-N), 3.25 (уш.д, $^2J_{HH}$ 13.5, 2H, P-Н_B-N), 2.46 (д, $^2J_{HH}$ 6.9, 1H, N-CH-), 2.04 - 2.32 (м, 4H, P-CH₂), 1.12 (д, $^2J_{HH}$ 6.9, 1H, CH₃), 0.87 (с, Bu^t). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C₆D₆): δ -29.3. Спектральные данные для P^RP^SC^R изомера: ^1H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, ТМС): δ 7.33 - 7.48 (м, 4H, *m*-Ph), 7.05 - 7.15 (м, 4H, *o,n*-Ph), 3.37 (дд, 1H, $^2J_{HH}$ 13.9, $^2J_{PH}$ 13.9, P-CH_A-N), 3.29 (д, 1H, $^2J_{HH}$ 14.1, P-CH_C-N), 3.07 (дд, $^2J_{HH}$ 14.1, $^2J_{PH}$ 6.4, 2H, P-Н_D-N), 2.95 (дд, $^2J_{HH}$ 13.9, $^2J_{PH}$ 6.2, 2H, P-Н_B-N), 2.27 (д, $^2J_{HH}$ 7.2, 1H, N-CH-), 2.04 - 2.32 (м, 4H, P-CH₂), 1.28 (д, $^2J_{HH}$ 7.2, 1H, CH₃), 0.98 (с, Bu^t). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C₆D₆): δ -25.5 (д, $^3J_{PP}$ 20.5), -24.8 (д, $^3J_{PP}$ 20.5). Найдено: С, 70.89; Н, 8.45; N, 3.80; P, 16.72%. Рассчитано для C₂₂H₃₁NP₂ [371]: С, 71.14; Н, 8.41; N, 3.77; P, 16.68 %.

3,6-дифенил-1-(циклопропил)-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.53. Время реакции 6 часов. Выход смеси *RS* (*мезо*) и *RR/SS* (*рау*) (0.6 : 1) 0.29 г, 30%; Тпл. 125-128°C. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, ТМС): δ 7.39 - 7.45 (м, 4H+4H, Ph, *мезо* и *рау*), 7.07 - 7.16 (м, 6H+6H, Ph, *мезо* и *рау*), 3.99 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.5, $^2J_{PH} \sim ^4J_{HH}$ 4.6, P-CH_A-N, *рау*), 3.47 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.7, P-CH_A-N, *мезо*), 3.44 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.5, P-CH_B-N, *рау*), 3.28 (уш.дд, 2H, $^2J_{HH}$ 13.7, $^2J_{PH}$ 1.8, P-CH_B-N, *мезо*), 2.76 - 2.82 (м, 1H, N-CH, *рау*), 2.37 - 2.44

(м, 1Н, N-CH *мезо*), 2.04 - 2.20 (м, 4Н + 4Н, P-CH₂, *мезо* + *рац*), 0.41 - 0.47 (м, 2Н+2Н, CH-CH₂, *мезо* + *рац*), 0.35 - 0.40 (м, 2Н, CH-CH₂, *мезо*) 0.25 - 0.33 (м, 2Н, CH-CH₂, *мезо*). ³¹P{¹H} ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ = -32.6 (*мезо*), -35.9 (*рац*). Масс-спектр, ESI *m/z* (*I*_{отн.} %, ион): 327 [M]⁺. Найдено: С, 69.93; Н, 7.06; N, 4.36; Р, 18.76 %. Рассчитано для C₁₉H₂₃NP₂ [327]: С, 69.71; Н, 7.08; N, 4.28; Р 18.92 %.

3,6-дифенил-1-(пропил)-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.54. Время реакции 8 часов. Выход смеси *мезо*- и *рац*-изомеров (1 : 0.4) 23%; Тпл. 114-117°C. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, TMS): δ 7.33 - 7.40 (м, 4Н+4Н, Ph, *мезо* и *рац*), 7.04 - 7.16 (м, 6Н+6Н, Ph, *мезо* и *рац*), 3.82 (ддд, 2Н, ²J_{НН} 13.6, ²J_{РН} ~ ⁴J_{НН} 4.4, P-CH_А-N, *рац*), 3.27 (дд, 2Н, ²J_{НН} 13.6, ²J_{РН} 4.8, P-CH_Б-N, *рац*, частично перекрывается с сигналом *мезо*-изомера), 3.19 - 3.25 (м, 4Н, P-CH-N, *мезо*), 2.88 (м, 2Н, N-CH₂, *мезо*), 2.67 (дт, ²J_{НН} 12.4, ³J_{НН} 7.2, N-CH₂, *рац*), 1.99-2.16 (м, 4Н + 4Н, P-CH₂, *мезо* + *рац*), 1.45 (дд, 2Н, ³J_{НН} 7.2, ³J_{НН} 7.2, CH₂-CH₂, *мезо*), 1.36 (м, 2Н, ³J_{НН} 7.2, CH₂-CH₂, *рац*), 0.82 (т, 3Н, ³J_{НН} 7.2, CH₂-CH₃, *мезо*), 0.79 (т, 3Н, ³J_{НН} 7.2, CH₂-CH₃, *рац*). ³¹P{¹H} ЯМР (161 МГц, C₆D₆): δ -34.4 (*мезо*), -36.8 (*рац*). Найдено: С, 69.54; Н, 7.66; N, 4.18; Р, 18.76 %. Рассчитано для C₁₉H₂₅NP₂ [329]: С, 69.29; Н, 7.65; N, 4.25; Р, 18.81 %. Из фильтрата выделены кристаллы, обогащенные *рац*-изомером. Соотношение *мезо* : *рац* 0.25 : 1.00.

Общий метод синтеза 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных корандов 2.55 – 2.91

Раствор 1 ммоль бис(гидроксиметилфенилфосфино)алкана и 1 ммоль первичного амина в 10 мл ДМФА (по умолчанию) или толуола нагревали до 80°C в течение 4 – 48 часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры, в некоторых случаях требовалось охлаждение до -10°C, выделялся белый кристаллический продукт, который был отфильтрован и промыт этанолом или диэтиловым эфиром и высушен в вакууме. Прим.: иногда необходимо концентрирование реакционной смеси или полное удаление растворителя перед кристаллизацией.

Синтез 14-членных корандов 2.55 – 2.59 [244, 246 - 249]

1,8-диэтил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.55. Этиламин применялся в реакции в виде коммерчески доступного 0.2 М раствора этиламина в метаноле. Время реакции 2 ч,

промывка осадка диэтиловым эфиром. Выход 26 %; Тпл. 129-130 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.46 - 7.49 (м, 8H, *o*-Ph), 7.04 - 7.05 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.66 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.1, $^2J_{\text{PH}}$ 4.9, 4H, P-CH_{2A}-N), 3.45 (дкв, $^2J_{\text{HH}}$ 13.8, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, 2H, N-CH_A-CH₃), 2.76 (ддм, $^2J_{\text{HH}}$ 14.8, $^2J_{\text{PH}} \sim 12$, 4H, P-CH₂), 2.38 - 2.46 (м, 6H, P-CH_{2B}-N + N-CH_B-CH₃), 2.16 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.8, $^2J_{\text{PH}}$ 12.7, 4H, P-CH₂), 1.10 (т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, 6H, CH₂-CH₃). ^{31}P NMR (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} - 31.6. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 647 (100) [M+O+H]⁺, 663 (29) [M+2O+H]⁺, 693 (15) [M+4O]⁺. Найдено: С, 68.52; Н, 7.36; N, 4.45; P, 19.70 %. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_4$ [630]: С, 68.56; Н, 7.35; N, 4.44; P, 19.65 %.

1,8-диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.56. Время реакции 7 ч, промывка осадка этанолом. Выход 59%; Тпл. 159 - 160 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ_{H} 7.50 - 7.51 (м, 8H, *o*-Ph), 7.02 - 7.06 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.99 - 4.05 (м, 2H, CH-CH₃), 3.64 (ддд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, $^2J_{\text{PH}}$ 4.4, 4H, P-CH_{2A}-N), 2.77 (ддм, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, $^2J_{\text{PH}}$ 11.6, 4H, P-CH₂), 2.55 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, $^2J_{\text{PH}}$ 8.3, 4H, P-CH_{2B}-N), 2.18 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, $^2J_{\text{PH}}$ 12.2, 4H, P-CH₂), 1.23 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9, 6H, CH-CH₃ - *in*), 0.72 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, 6H, CH-CH₃ - *out*). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -31.0. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 675 (73) [M+O+H]⁺, 681(73)[M+Na]⁺, 697(100)[M+K]⁺. Найдено: С, 69.27; Н, 7.67; N, 4.24; P, 18.76 %. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_4$ [658]: С, 69.29; Н, 7.65; N, 4.25; P, 18.81 %.

3,6,10,13-тетрафенил-1,8-дициклогексил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.57. Время реакции 7 ч, промывка осадка этанолом. Выход, 20%; Тпл. = 157-159 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.48 - 7.56 (м, 8H, *o*-Ph), 7.00 - 7.08 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.68 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $^2J_{\text{PH}}$ 5.4, 4H, P-CH_{2A}-N), 3.57-3.64 (м, 2H, Cy), 2.79 - 2.89 (м, 4H, P-CH₂), 2.68 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $^2J_{\text{PH}}$ 19.5, 4H, P-CH_{2B}-N), 2.19 - 2.26 (м, 4H, P-CH₂), 2.01 - 2.08 (м, 2H, Cy), 1.84 - 1.92 (м, 2H, Cy), 1.59-1.71 (м, 6H, Cy), 1.39 - 1.52 (м, 4H, Cy), 1.14 - 1.27 (м, 2H, Cy), 0.96-1.08 (м, 2H, Cy), 0.83 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}} \sim 3$, 1H, Cy), 0.76 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}} \sim 3$, 1H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -31.9. Масс-спектр ESI_{pos} m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 370 (100 [1/2M + H]⁺, 755 (36) [M+O+H]⁺. Найдено: С, 71.51; Н, 7.92; N, 3.75; P, 16.70 %. Рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_4$ [738]: С, 71.53; Н, 7.91; N, 3.79; P, 16.77 %.

1,8-ди(изо-пентил)-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RSSR)-тетрафосфациклотетрадекан 2.58. Время реакции 48 часов. После охлаждения

реакционную смесь упаривали досуха на вакуумном насосе 0.01 мм.рт.ст., затем перетирали полученную смолу в эфире. В результате чего образовался белый кристаллический осадок, который отфильтровывали, и промывали 2 раза по 5мл диэтиловым эфиром. Выход 21%; $T_{пл}$ 135-138 °С. 1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , TMS): δ 7.51 - 7.58 (м, 8H, *o*-Ph), 7.05 - 7.14 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.91 (уш.д., 4H, $^3J_{HH}$ 12.8, P-CH_{2A}-N), 2.91 - 3.00 (м, 4H, P-CH_{2B}-N + 2H N-CH-), 2.30 - 2.40 (м, 4H, P-CH_{2A}-), 2.06 - 2.17 (м, 4H, P-CH_{2B}-), 1.31 - 1.45 (м, 4H, CH-CH₂-CH₃), 1.10 (т, 6H, $^3J_{HH}$ 7.2, CH₂-CH₃), 0.82-0.95 (м, 4H, CH-CH₂-CH₃), 0.74 (т, 6H, $^3J_{HH}$ 7.3, CH₂-CH₃). ^{31}P NMR (162 МГц, C_6D_6): $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (161 МГц, C_6D_6): δ -34.3. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z ($I_{отн.}$, %, ион): 715 (100)[M+H]⁺. Найдено: С, 70.62; Н, 8.14; N, 3.78; Р, 17.35 % Рассчитано для C₄₂H₅₈N₂P₄[714]: С, 70.57; Н, 8.18; N, 3.92; Р, 17.33 %.

1,8-ди(втор-бутил)-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.59. Время реакции 24 ч, промывка осадка диэтиловым эфиром. Осадок представлял собой неразделимую смесь изомеров. Выход 43%; $T_{пл}$ 129-130 °С. Спектральные данные для **2.59a**: 1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , TMS): δ 7.47 - 7.53 (м, 8H, *o*-Ph), 7.01 - 7.08 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.58 - 3.76 (м, 6H, N-CH-, P-CH_{2A}-N), 2.74 - 2.85 (м, 4H, P-CH_{2A}), 2.53 - 2.70 (м, 4H, P-CH_{2B}-N), 2.12 - 2.16 (м, 4H, P-CH_{2B}-), 1.75 - 1.85 (м, 2H, CH-CH₂-CH₃), 1.36 - 1.45 (м, 2H, CH-CH₂-CH₃), 1.06 (т, $^3J_{HH}$ 7.5, 6H, CH₂-CH₃), 0.69 (д, $^3J_{HH}$ 7.5, 6H, CH-CH₃). ^{13}C ЯМР (125.8 МГц, C_6D_6): δ 137.8 (шс, *ipso*-Ph), 132.6 (дд, $^2J_{PC}$ 11.7, J_{PC} 9.8, *o*-Ph), 127.8 - 128.7 (м, *m*-Ph, перекрывается с сигналом растворителя), 56.7 (шс, CH), 56.5 (дд, $^1J_{PC}$ 4.5, $^3J_{PC}$ 2.8, P-CH₂-N), 29.1 (с, CH₂-CH₃), 26.2 (дд, $^1J_{PC}$ 26, J_{PC} 17.7, P-CH₂), 11.9 (с, CH₂-CH₃), 8.3 (с, CH₃). ^{31}P ЯМР (202.5 МГц, C_6D_6): δ_P -31.6. Спектральные данные для **2.59б**: δ 7.47 - 7.53 (м, 8H, *o*-Ph), 7.01-7.08 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.58 - 3.76 (м, 6H, N-CH-, P-CH_{2A}-N), 2.80 (м, 4H, P-CH_{2A}), 2.53 - 2.70 (м, 4H, P-CH_{2B}-N), 2.12 - 2.26 (м, 4H, P-CH_{2B}-), 1.48 - 1.58 (м, 2H, CH-CH₂-CH₃), 1.26 (д, $^3J_{HH}$ 6.8, 6H, CH-CH₃), 0.75 - 0.83 (м, 8H, CH-CH₂-CH₃, CH₂-CH₃). ^{13}C ЯМР (125.8 МГц, C_6D_6): δ 137.8 (шс, *ipso*-Ph), 132.6 (дд, $^2J_{PC}$ 11.7, J_{PC} 9.8, *o*-Ph), 127.8 - 128.7 (м, *m*-Ph, перекрывается с сигналом растворителя), 56.7 (шс, CH), 56.5 (дд, $^1J_{PC}$ 4.5, $^3J_{PC}$ 2.8, P-CH₂-N), 26.2 (дд, $^1J_{PC}$ 26, J_{PC} 17.7, P-CH₂), 20.0 (с, CH₂-CH₃), 18.2 (с, CH₃), 11.7 (с, CH₂-CH₃). ^{31}P ЯМР (202.5 МГц, C_6D_6): δ_P -31.9 м.д. Спектральные данные для **2.59с**: δ 7.47 - 7.53 (м, 8H, *o*-Ph), 7.01 - 7.08 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.58 - 3.76 (м, 6H, N-CH-, P-CH_{2A}-N), 2.74

- 2.85 (м, 4Н, P-CH_{2A}), 2.53 - 2.70 (м, 4Н, P-CH_{2B}-N), 2.12 - 2.26 (м, 4Н, P-CH_{2B}-), 1.48 - 1.58 (м, 2Н, CH-CH₂-CH₃), 1.23 (д, ³J_{HH} 6.8, 6Н, CH-CH₃), 1.07 (т, ³J_{HH} 7.5, 6Н, CH-CH₃), 0.75 - 0.83 (м, 8Н, CH-CH₂-CH₃, CH₂-CH₃), 0.70 (д, ³J_{HH} 7.5, 6Н, CH-CH₃). ¹³C ЯМР (125.8 МГц, C₆D₆): δ 137.8 (шс, *unco*-Ph), 132.6 (дд, ²J_{PC} 11.7, J_{PC} 9.8, *o*-Ph), 127.8 - 128.7 (м, *m*-Ph, перекрывается с сигналом растворителя), 56.7 (шс, CH), 56.5 (дд, ¹J_{PC} 4.5, ³J_{PC} 2.8, P-CH₂-N), 29.1 (с, CH₂-CH₃), 26.2 (дд, ¹J_{PC} 26, J_{PC} 17.7, P-CH₂), 20.2 (с, CH₂-CH₃), 17.9 (с, CH₃), 11.9 (с, CH₂-CH₃), 11.7 (с, CH₂-CH₃). ³¹P ЯМР (202.5 МГц, C₆D₆): δ_P -31.6; -31.8 (³J_{PP} 21.2). Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 703 (100) [M+O+H]⁺, 382(43)[1/2L+O+Na]⁺. Найдено: С, 69.96; Н, 7.93; N, 4.08; Р, 18.04. %. Рассчитано для C₄₀H₅₄N₂P₄ [686]: С, 69.96; Н, 7.93; N, 4.08; Р, 18.04 %.

1,8-(S,S)-ди(втор-бутил)-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.59а*. Время реакции 24 ч. После удаления растворителя и добавления к полученной смоле диэтилового эфира выпадали белые кристаллы, которые отфильтровывали и промывали 2 раза по 5мл диэтилового эфира. Содержание **2.59а*** в кристаллах составило 93 %. Выход 48%; Тпл 127 - 129 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆, TMC): δ 7.47 - 7.53 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.01-7.08 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 3.67 - 3.75 (м, 2Н, N-CH-), 3.63 (ддд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 3.8, P-CH_{2A}-N), 2.80 (ддд, 4Н, ²J_{HH} 14.0, ³J_{HH} 14.0, ²J_{PH} 3.3, P-CH_{2A}-), 2.58 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 18.2, P-CH_{2B}-N), 2.18 (дд, 4Н, ²J_{HH} 14.0, ³J_{HH} 14.0, P-CH_{2B}-), 1.76-1.85 (м, 2Н, CH-CH₂-CH₃), 1.35 - 1.46 (м, 2Н, CH-CH₂-CH₃), 1.06 (т, ³J_{HH} 7.4, 6Н, CH₂-CH₃), 0.69 (д, ³J_{HH} 7.5, 6Н, CH-CH₃). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ_P -31.6. Спектральные данные для **2.59б***: ¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆, TMC): δ 7.47 - 7.53 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.01 - 7.08 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 3.67 - 3.75 (м, 2Н, N-CH-), 3.63 (ддд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 3.8, ⁴J_{PH} 2.7, P-CH_{2A}-N), 2.77 - 2.84 (м, 4Н, P-CH_{2A}), 2.58 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 18.2, P-CH_{2B}-N), 2.15 - 2.22 (м, 4Н, P-CH_{2B}-), 1.48 - 1.58 (м, 2Н, CH-CH₂-CH₃), 1.26 (д, ³J_{HH} 6.8, 6Н, CH-CH₃), 0.52 - 0.84 (м, 8Н, CH-CH₂-CH₃, CH₃). ³¹P ЯМР (202 МГц, C₆D₆): δ_P - 31.9.

Синтез 16-членных корандов 2.60 – 2.80 [260 - 263]

1,9-Дибензил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.60. Время реакции 7 ч. После охлаждения реакцию смесь перемешивали в течение 24 ч. После полного удаления растворителя и добавления к остатку смеси спирта и ДМФА 20 : 1 образовавшийся белый кристаллический осадок

отфильтровали и промыли этанолом. Выход 68 %; Тпл. 149-152 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.44 - 7.51 (м, 8H, *o*-Ph), 7.41(д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, 4H, *o*-Ph в Bn), 7.24 (дд, $^3J_{\text{HH}} \approx ^3J_{\text{HH}} \approx 7.2$, 4H, *m*-Ph в Bn), 7.06 - 7.14 (м, 14H, *m,n*-Ph + *n*-Ph в Bn), 4.61 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.1, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.74 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, $^2J_{\text{PH}}$ 3.8, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.14 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.1, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 2.57 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.5, $^2J_{\text{PH}}$ 12.7, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.22 - 2.34 (м, 6H, P- CH_2 + P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.88 - 1.98 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.76 - 1.86 (м, 4H, P- CH_2). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -36.2. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 846(100.0) $[\text{M} + 4\text{O}]^+$. Найдено: С, 73.64; Н, 6.95; N, 3.58; P, 15.83. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_4$ [782]: С, 73.66; Н, 6.93; N, 3.56; P, 15.85 %.

1,9-Диизопротил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.61. Время реакции 5 ч, промывка осадка этанолом. Выход 68 %; Тпл. 151 - 153 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.48 - 7.56 (м, 8H, *o*-Ph), 7.06-7.20 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.78 - 3.89 (м, 2H, N-CH), 3.40 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $^2J_{\text{PH}}$ 6.9, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.54 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $^2J_{\text{PH}}$ 17.5, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.43 - 2.52 (м, 4H, P- CH_2 , частично перекрывается сигналами P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.30 - 2.41 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.86 - 2.00 (м, 6H, P- CH_2 + $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.09 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 6.6, 6H, CH- CH_3), 0.68 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 6.3, 6H, CH- CH_3). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -36.6. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 750 (100.0) $[\text{M}+4\text{O}]^+$. Найдено: С, 69.98; Н, 7.91; N, 4.05; P, 18.07 %. Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_4$ [686]: С, 69.96; Н, 7.93; N, 4.08; P, 18.04 %.

1,9-Дипропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.62. Время реакции 5 часов. После полного удаления растворителя и добавления к остатку смеси спирта и эфира (1:2) выделился белый кристаллический осадок, который отфильтровывали и промывали 2 раза по 5 мл диэтилового эфира. Выход 29 %; Тпл. 112 - 114 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.45 - 7.56 (м, 8H, *o*-Ph), 7.06 - 7.13 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.09 - 3.17 (м, 4H, N- CH_2), 3.53 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 11.9, $^2J_{\text{PH}}$ 5.4, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.47 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 11.9, $^2J_{\text{PH}}$ 14.0, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.37 - 2.43 (м, 4H, P- CH_2 , частично перекрывается сигналами P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.21 - 2.32 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.86 - 1.98 (м, 6H, P- CH_2 + P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.42 - 1.54 (м, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.91 (т, $^2J_{\text{HH}}$ 7.0, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -36.2. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 750 (100.0) $[\text{M}+4\text{O}]^+$. Найдено: С, 69.95; Н, 7.94; N, 4.10; P, 18.02 %. Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_4$ [686]: С, 69.96; Н, 7.93; N, 4.08; P, 18.04 %.

1,9-Дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.63. Время реакции 5 ч, промывка осадка этанолом. Выход 64 %; Тпл. 170 - 171 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 7.52 - 7.57 (м, 8H, *o*-Ph), 7.05 - 7.20 (м, 12H, *m,n*-Ph), 3.39 - 3.46 (м, 2H, N-CH, частично перекрывается сигналами P-CH₂-N), 3.49 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{PH}}$ 7.0, 4H, P-CH₂-N), 2.71 (дд, $^3J_{\text{HH}}$ 12.6 $^2J_{\text{HH}}$ 17.6, 4H, P-CH₂-N), 2.54 (ддд, 4H, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 12.5$, $^3J_{\text{HH}} \approx 5$, P-CH₂), 2.34 - 2.47 (м, 2H, P-CH₂-CH₂-), 1.90 - 2.04 (м, 6H, P-CH₂ + P-CH₂-CH₂), 0.72 - 1.74 (м, 20H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -36.3. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 830 (100.0) [M + 4O]⁺. Найдено: C, 72.08; H, 8.17; N, 3.63; P, 17.00 %. Рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_4$ [766]: C, 72.04; H, 8.15; N, 3.65; P, 16.16 %.

1,9-Ди(2'-(пиридил-2)этил)-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.64. Время реакции 9 ч. После полного удаления растворителя и добавления к остатку диэтилового эфира выделился белый кристаллический осадок, который отфильтровывали и промывали 2 раза по 5 мл диэтилового эфира. Выход 20 %. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ 8.53 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, 2H, Py), 7.49 - 7.52 (м, 8H, *o*-Ph), 7.07 - 7.18 (м, 14H, *m,n*-Ph + Py), 6.92 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, 2H, Py), 6.68 (дд, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, 2H, Py), 3.70 (дт, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, 2H, CH₂-Py), 3.61 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, $^2J_{\text{PH}}$ 6.2, 4H, P-CH₂-N), 3.04 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 7.8, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, 4H, N-CH₂-CH₂), 2.95 (дт, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, 2H, CH₂-Py), 2.54 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, $^2J_{\text{PH}}$ 15.2, 4H, P-CH₂-N), 2.23 (ддд, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 12.5$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.6, 4H, P-CH₂), 1.98 - 2.13 (м, 2H, P-CH₂-CH₂), 1.81 - 1.91 (м, 4H, P-CH₂), 1.69 - 1.80 (м, 2H, P-CH₂-CH₂). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): δ_{P} -36.0. Масс-спектр MALDI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 876 (100.0) [M + 4O]⁺. Найдено: C, 71.05; H, 7.12; N, 6.57; P, 15.26 %. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_4$ [812]: C, 70.92; H, 6.94; N, 6.89; P, 15.24 %.

1,9-ди((S,S)- α -метилбензил)-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.65. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 20 %, т.пл. 144-146 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77^\circ$ ($c = 0.003$ г/мл, C_6H_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -37.3, -36.0. ^1H ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{H} 1.03 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, CH₃), 1.46 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, CH₃), 1.83 - 1.70 (м, 2H, PCH₂CH₂CH₂P), 2.01 - 1.89 (м, 4H, PCH₂CH₂CH₂P), 2.33 - 2.19 (м, 4H, PCH₂CH₂CH₂P), 2.42 - 2.34 (м, 2H, PCH₂CH₂CH₂P), 2.56 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{HP}}$ 15.0, PCH₂N), 2.74 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{HP}}$ 15.2, PCH₂N), 3.55 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{HP}}$ 6.0, PCH₂N), 3.69 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{HP}}$ 5.7, PCH₂N), 4.80 (м, 1H, C*H), 4.93 (м, 1H,

C*H), 7.00 - 7.18 (уш.м, 18H, *o*-H, *m*-H, *n*-H в C*HPh перекрывается с *m*-H, *n*-H в Ph и C₆H₆), 7.34 (дд, 2H, ³J_{HH} 7.7, ³J_{HH} 7.7, *m*-H в C*HPh), 7.50 - 7.55 (уш.м, 10H, *o*-H в C*HPh перекрывается с *o*-H в Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ 8.5 (с, CH₃), 20.2 (с, CH₃), 25.9 (т, ²J_{CP} 19.9, PCH₂CH₂CH₂P), 31.0 (дд, ¹J_{CP} ≈ ³J_{CP} 14.0, PCH₂CH₂CH₂P), 31.4 (дд, ¹J_{CP} ≈ ³J_{CP} 14.0, PCH₂CH₂CH₂P), 55.7 (д, ¹J_{CP} 7.2, PCH₂N), 56.1 (д, ¹J_{CP} 7.2, PCH₂N), 58.1 (т, ³J_{CP} 7.7, C*H), 59.3 (т, ³J_{CP} 8.0, C*H), 127.2 (с, *n*-C в CH*Ph), 127.3 (с, *n*-C в CH*Ph), 128.0-128.3 (*o*-C в CH*Ph перекрывается с *n*-C в Ph и C₆D₆), 128.3 (уш.д, ³J_{CP} 6.6, *m*-C в Ph перекрывается с C₆D₆), 128.7 (уш.с, ³J_{CP} 6.6, *m*-C в Ph), 129.0 (с, *m*-C в CH*Ph), 129.1 (с, *m*-C в CH*Ph), 132.8 (д, ²J_{CP} 18.8, *o*-C в Ph), 133.1 (д, ²J_{CP} 18.8, *o*-C в Ph), 138.9 (д, ¹J_{CP} 22.1, *unco*-C в Ph), 139.0 (д, ¹J_{CP} 22.6, *unco*-C в Ph), 140.0 (с, *unco*-C в CH*Ph), 144.2 (с, *unco*-C в CH*Ph). Найдено: С, 73.82; Н, 7.18; N, 3.31; Р, 15.32. Рассчитано для: C₅₀H₅₈P₄N₂ [811]: С, 74.06, Н, 7.21, N, 3.45, Р, 15.28 %.

1,9-Ди(трет-бутил)-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекан 2.66. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 35 %, т.пл. 167 - 169°C. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, TMS): δ 7.56 - 7.61 (м, 8H, *m*-Ph), 7.10 - 7.18 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.56 (шд, ²J_{HN} 13.6, 4H, P-CH₂-N), 2.97 (дд, ²J_{HN} 13.6, ²J_{PH} 13.0, 4H, P-CH₂-N), 2.47 - 2.60 (м, 4H, P-CH₂), 2.09 - 2.17 (м, 2H, P-CH₂-CH₂), 2.01 - 2.10 (м, 4H, P-CH₂), 1.90 - 1.96 (м, 2H, P-CH₂-CH₂), 1.01 (с, 18H, Bu^t). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆): δ_P -31.0. Масс-спектр MALDI, *m/z* (*I*_{отн.}, %, ион): 715 (100.0) [M + H]⁺. Найдено: С, 70.89; Н, 8.22; N, 3.77; Р, 17.21. Рассчитано для C₄₂H₅₈N₂P₄ [714]: С, 70.57; Н, 8.18; N, 3.92; Р, 17.33 %. Через некоторое время после приготовления образца появляются сигналы относящиеся к продуктам превращения **2.66**. Спектральные данные для *RSSR*-изомера **2.66**: 0.93 м.д. (CH₃), 3.23 (ддд, ²J_{HN} 13.6 Гц, ²J_{PH} 3.6 Гц) и 3.77 (дд, ²J_{HN} 13.6 Гц, ²J_{PH} ≈ ⁴J_{HN} 3.1 Гц) (P-CH₂-N), для *RS*-изомера 1-аза-3,7-дифосфациклооктана: 0.88 м.д. (CH₃), 2.87 (дд, ²J_{HN} 13.4 Гц, ²J_{PH} 4.6 Гц) и 3.34 (дд, ²J_{HN} 13.4 Гц, ²J_{PH} 21.7 Гц) (P-CH₂-N), для *RR/SS*-изомера 1-аза-3,7-дифосфациклооктана: 0.94 м.д. (CH₃), 4.10-4.27 (м) и 4.48 - 4.62 (м) (P-CH₂-N).

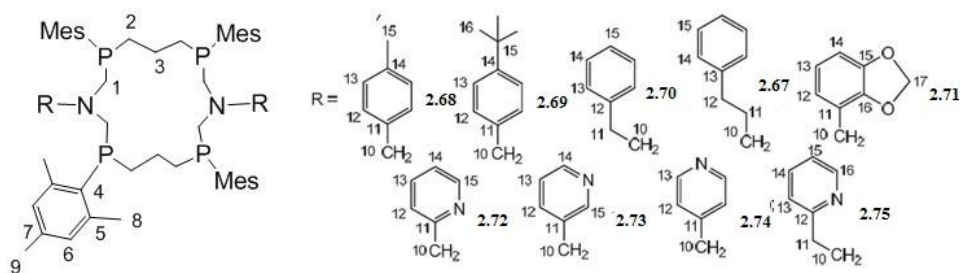


Рисунок 3.2. Нумерация атомов для Р-мезитилзамещенных 16-[P₄N₂]-анов **2.67 – 2.75**.

1,9-Ди(3'-(1'-фенил)пропил)-3,7,11,15-тетрамезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.67. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 61 %, т.пл. 173 - 175°C. δ_H 7.07 - 7.22 (м, 10H, C₁₃H+C₁₄H+C₁₅H), 6.75 (с, 8H, C₆H), 4.08 (уш.д, 4H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁H_B), 3.11 (м, 2H, C₁₀H_B), 2.71 (м, 2H, C₁₀H_A), 2.58 (с, 24H, C₈H), 2.12 - 2.67 (м, 14H, C₂H+C₁H_A+C₁₂H), 2.07 (с, 12H, C₉H), 1.61 - 1.93 (м, 10H, C₂H+C₃H+C₁₁H). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, 303 К) δ_C м.д.: 149.53 (с, C₁₆), 144.52 (д, $^2J_{CP}$ 15.0, C₅), 138.67 (с, C₇), 136.85 (с, C₁₃), 130.90 (д, $^1J_{CP}$ 21.2, C₄), 128.30 - 129.60 (м, C₆+C₁₄+C₁₅), 54.95-60.65 (уш.м, C₁+C₁₀), 28.28 -32.12 (м, C₂+C₃+C₁₁+C₁₂), 23.51 (д, $^3J_{CP}$ 18.8, C₈), 20.80 (д, $^5J_{CP}$ 10, C₉). ^{31}P ЯМР (C₆D₆, 303К) δ_P м.д.: -41.50 (с). Найдено: С, 76.03; Н, 8.82; N, 3.15; Р, 12.08 %. Рассчитано для C₆₄H₈₆P₄N₂ [1007]: С, 76.31; Н, 8.61; N, 2.78; Р, 12.30 %.

1,9-Ди(4'-метилбензил)-3,7,11,15-тетрамезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан (2.68). Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 69 %, т.пл. 171 - 173°C. 1H ЯМР (C₆D₆, 303К) δ_H 7.36 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 7.5, C₁₃H), 7.11(д, 4H, $^3J_{HH}$ 7.5, C₁₂H), 6.75 (с, 8H, C₆H), 4.63 (д, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_B), 4.21 (уш.д., 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_B), 3.16 (д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_A), 2.69 (дд, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, $^2J_{HP}$ 9.91, C₁H_A), 2.59 (с, 24H, C₈H), 2.42 (м, 4H, C₂H), 2.28 (м, 2H, C₂H), 2.17 (с, 6H, C₁₅H), 2.09 (с, 12H, C₉H), 1.97 (м, 4H, C₂H + C₃H), 1.82 (м, 2H, C₃H). ^{13}C NMR (CDCl₃, 303 К) δ_C 144.53 (д, $^2J_{CP}$ 15.3, C₅), 138.69 (с, C₇), 136.70 (с, C₁₁), 136.17 (с, C₁₄), 130.89 (д, $^1J_{CP}$ 20.9, C₄), 128.07 - 130.24 (м, C₆+C₁₂+C₁₃), 55.43 - 59.99 (уш.м., C₁ + C₁₀), 23.58 (д, $^3J_{CP}$ 18.7, C₈), 20.21 - 29.11 (м, C₂+C₃+C₁₅), 20.88 (д, $^5J_{CP}$ 10.2, C₉). ^{31}P NMR (C₆D₆, 303К) δ_P -41.70 (с). Найдено: С, 76.30; Н, 8.70; N, 3.21; Р, 12.18 %. Рассчитано для C₆₂H₈₂P₄N₂ [979]: С, 76.05; Н, 8.44; N, 2.86; Р, 12.65 %.

1,9-Ди(4'-трет-бутилметилбензил)-3,7,11,15-тетрамезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.69.

Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 65 %; т.пл. 191 - 193°C. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 303 К) δ_{H} 7.39 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 8.8, C_{13}H), 7.35 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 8.8, C_{12}H), 6.74 (с, 8Н, C_6H), 4.60 (д, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 4.19 (уш.д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 3.24 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{A}$), 2.76 (м, 4Н, $\text{C}_{11}\text{H}_\text{A}$), 2.58 (с, 24Н, C_8H), 2.08 (с, 12Н, C_9H), 1.94 - 2.41 (м, 12Н, $\text{C}_2\text{H}+\text{C}_3\text{H}$), 1.29 (с, 18Н, C_{16}H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 303 К) δ_{C} 149.56 (с, C_{14}), 144.52 (д, $^2J_{\text{CP}}$ 15.0, C_5), 138.66 (с, C_7), 136.63 (с, C_{11}), 130.92 (д, $^1J_{\text{CP}}$ 21.2, C_4), 128.38 - 129.90 (м, $\text{C}_6+\text{C}_{12}+\text{C}_{13}$), 55.45-59.99 (уш.м, C_1+C_{10}), 34.41 (с, C_{16}), 28.20 - 32.10 (м, $\text{C}_2+\text{C}_3+\text{C}_{15}$), 23.55 (д, $^3J_{\text{CP}}$ 18.7, C_8), 20.87 (д, $^5J_{\text{CP}}$ 10.2, C_9). ^{31}P ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{P} -41.70 (с). Найдено: С, 76.50; Н, 8.62; N, 3.11; P, 11.58 %. Рассчитано для $\text{C}_{68}\text{H}_{94}\text{P}_4\text{N}_2$ [1063]: С, 76.80; Н, 8.91; N, 2.63; P, 11.65 %.

1,9-Ди(2'-фенилэтил)-3,7,11,15-тетраметезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.70. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 47 %; Т.пл. 168 - 170°C. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{H} 7.03 - 7.21 (м, 10Н, $\text{C}_{13}\text{H} + \text{C}_{14}\text{H} + \text{C}_{15}\text{H}$), 6.78 (с, 8Н, C_6H), 4.11 (д, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.0, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 3.27 - 3.44 (м, 2Н, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 2.73 - 2.91 (м, 8Н, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{A}+\text{C}_{11}\text{H}_\text{A}+\text{C}_{11}\text{H}$), 2.63 - 2.73 (м, 4Н, $\text{C}_{11}\text{H}+\text{C}_2\text{H}$), 2.61 (с, 24Н, C_8H), 2.41 - 2.54 (м, 4Н, C_2H), 2.16 - 2.27 (м, 2Н, C_2H), 2.08 (с, 12Н, C_9H), 1.99 - 2.08 (м, 2Н, C_3H), 1.78 - 1.95 (2Н, м, C_3H). ^{31}P ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{P} -43.84 (с). Масс-спектр, ESIpos, (m/z , $I_{\text{отн}}$, %, ион): 979.6 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено: С, 75.81; Н, 8.31; N, 3.20; P, 12.47%. Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{P}_4\text{N}_2$ [979]: С, 76.05; Н, 8.44; N, 2.86; P, 12.65 %.

1,9-Ди-[(бензо[d][1'',3'']диоксо-4'-ил)метил]-3,7,11,15-тетраметезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.71. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 33 %; т.пл. 164-166°C. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{H} 6.98 (с, 2Н, C_{13}H), 6.75 (с, C_6H) 6.78-6.70 (м, $\text{C}_{12}\text{H}+\text{C}_{14}\text{H}$) (общая интенсивность 12Н), 5.38 (уш.д, 4Н, C_{17}H), 4.52 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 4.20 (д, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.8, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{B}$), 3.07 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, $\text{C}_{10}\text{H}_\text{A}$), 2.71 (дд, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.8, $^2J_{\text{PH}}$ 8.8, $\text{C}_{11}\text{H}_\text{A}$), 2.59 (с, 24Н, C_8H), 2.49 - 2.35 (м, 4Н, C_2H), 2.32 - 2.17 (м, 2Н, C_2H), 2.09 (с, 12Н, C_9H), 2.04-1.91 (м, 4Н, $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}$), 1.92 - 1.76 (м, 2Н, C_3H). ^{31}P ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{P} -44.3 (с). Найдено: С, 71.93; Н, 7.78; N, 2.96; P, 11.67 %. Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{P}_4\text{N}_2\text{O}_4$ [1039]: С, 71.66; Н, 7.57; N, 2.70; P, 11.92 %.

1,9-Ди(пиридин-2'-ил)метил-3,7,11,15-тетраметезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.72. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 72 %; т.пл. 187-189°C. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{H} 8.46 (м, 2Н, C_{15}H), 7.55

(д, 2H, $^3J_{HH}$ 7.3, C₁₂H), 7.31 (дд, 2H, $^3J_{HH} \approx ^3J_{HH} \approx 7.3$, C₁₃H), 6.74 (с, 8H, C₆H), 6.73 (м, 2H, C₁₄H), 4.75 (уш.с, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_B), 4.21 (уш.с, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_B), 3.71 (уш.с, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_A), 2.76 (дм, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_A), 2.55 (с, 24H, C₈H), 2.08 (с, 12H, C₉H), 1.92 - 2.37 (м, 12H, C₂H+C₃H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 303K) δ_C 149.56 (с, C₁₅+C₁₁), 144.33 (д, $^2J_{CP}$ 15.0, C₅), 138.66 (с, C₇), 136.63 (с, C₁₃), 130.92 (д, $^1J_{CP}$ 21.2, C₄), 121.27-123.55 (м, C₆+C₁₂+C₁₄), 55.43-59.99 (уш.м, C₁+C₁₀), 28.08-29.53 (м, C₂+C₃), 23.55 (д, $^3J_{CP}$ 19.3, C₈), 20.87 (с, C₉). ³¹P ЯМР (C₆D₆, 303K) δ_P -41.3 (с). Масс-спектр FAB, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %, ион): (%): 883 (13.5) [M-CH₂Py+Na]⁺, 1015 (4.3) [M+Na+K]⁺. Найдено: C, 72.84; H, 8.30; N, 5.71; P, 12.91 %. Рассчитано для C₅₈H₇₆P₄N₄ [953]: C, 73.09; H, 8.04; N, 5.88; P, 13.00 %.

1,9-Ди(пиридин-3'-ил)метил-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.73. Реакция проводилась в толуоле. Время реакции 24 ч. Промывка осадка толуолом. Выход 56 %; т.пл. 174 - 176°C. ¹H ЯМР (C₆D₆, 303K) δ_H 8.59 (м, 2H, C₁₅H), 7.86 (д, 2H, $^3J_{HH}$ 4.4, C₁₄H), 7.31 (дд, 2H, $^3J_{HH}$ 7.3, $^3J_{HH}$ 4.4, C₁₃H), 6.74 (с, 8H, C₆H), 6.64 (м, 2H, C₁₂H), 4.59 (уш.д, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_B), 4.16 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_B), 3.82 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_A), 2.83 (дм, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_A), 2.59 (с, 24H, C₈H), 2.14 (с, 12H, C₉H), 1.86 - 2.28 (м, 12H, C₂H+C₃H). ³¹P ЯМР (C₆D₆, 303K) δ_P -41.7 (с). Найдено: C, 72.70; H, 8.32; N, 6.20; P, 12.64 %. Рассчитано для C₅₈H₇₆P₄N₄ [953]: C, 73.09; H, 8.04; N, 5.88; P, 13.00 %.

1,9-Ди(пиридин-4'-ил)метил-3,7,11,15--(RSSR)-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекан 2.74. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход 72 %; т.пл. 187 - 189°C. ¹H ЯМР (C₆D₆, 303 K) δ_H 8.48 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 4.4, C₁₃H), 7.21 (4H, д $^3J_{HH}$ 4.4, C₁₂H), 6.82 (с, 8H, C₆H), 4.42 (уш.д, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, C₁H_B), 3.94 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_B), 3.12 (уш.д, 2H, $^2J_{HH}$ 13.2, C₁₀H_A), 2.66 (м, 4H, C₁H_A), 2.48 (с, 24H, C₈H), 2.23 (с, 12H, C₉H), 1.91 - 2.38 (м, 12H, C₂H+C₃H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 303K) δ_C 149.47 (с, C₁₃), 149.15 (с, C₁₃), 144.41 (д, $^2J_{CP}$ 15.2, C₅), 139.06 (с, C₇), 130.18 (д, $^1J_{CP}$ 19.2, C₄), 129.56 (с, C₁₁), 121.27-123.55 (м, C₆+C₁₂), 56.59 - 59.94 (уш.д, C₁+C₁₀), 27.98 - 29.31 (м, C₂+C₃), 23.57 (д, $^3J_{CP}$ 18.9, C₈), 20.85 (с, C₉). ³¹P ЯМР (C₆D₆, 303K) δ_P -41.50 (с). Найдено: C, 72.90; H, 8.20; N, 6.11; P, 12.71 %. Рассчитано для C₅₈H₇₆P₄N₄ [953]: C, 73.09; H, 8.04; N, 5.88; P, 13.00 %.

1,9-Ди(2'-(пиридин-2''-ил)этил-3,7,11,15--(RSSR)-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекан 2.75. Время реакции 24 ч. Промывка осадка

ДМФА. Выход 41 %; т.пл. 194-196 °С. ^1H ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{H} 8.46 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 3.6, C_{16}H), 7.10 (м, 2H, C_{14}H), 6.86 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7, C_{13}H), 6.75 (с, 8H, C_6H), 6.64 (м, 2H, C_{15}H), 4.12 (уш.д, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $\text{C}_{10}\text{H}_{\text{B}}$), 3.57 (м, 2H, $\text{C}_{10}\text{H}_{\text{B}}$), 3.05 (м, 2H, $\text{C}_{10}\text{H}_{\text{A}}$), 2.77 (уш.м, 4H, $\text{C}_{10}\text{H}_{\text{A}}$), 2.62 (м, 4H, C_{11}H), 2.59 (с, 24H, C_8H), 2.08 (с, 12H, C_9H), 1.80 - 2.45 (м, 12H, $\text{C}_2\text{H}+\text{C}_3\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 303К) δ_{C} 149.90 (с, C_{16}), 149.58 (с, C_{12}), 143.96 (д, $^2J_{\text{CP}}$ 15.1, C_5), 138.89 (с, C_7), 130.32 (д, $^1J_{\text{CP}}$ 19.2, C_4), 130.18 (с, C_{14}), 121.27 - 124.07 (м, $\text{C}_6+\text{C}_{13}+\text{C}_{15}$), 55.89 - 59.64 (уш.м, C_1+C_{10}), 28.06 - 29.01 (м, $\text{C}_2+\text{C}_3+\text{C}_{11}$), 23.37 (д, $^3J_{\text{CP}}$ 18.9, C_8), 20.69 (с, C_9). ^{31}P ЯМР (C_6D_6 , 303К) δ_{P} -41.8 (с). Найдено: С, 73.08; Н, 8.33; N, 5.98; P, 12.54 %. Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{P}_4\text{N}_4$ [981]: С, 73.45; Н, 8.22; N, 5.71; P, 12.63 %.

1, 9-Ди-(R,S)- α -метилбензил-3, 7, 11, 15-(RSSR)-тетраметзил-1, 9-диаза – 3, 7, 11, 15 – тетрафосфациклогексадекан 2.76. Время реакции 15 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход: 60%, т.пл. 180 - 183 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ (с = 0.001 г/мл $^{-1}$, C_6H_6). ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} = 1.11 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.3, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.58 - 2.10 (м, 12H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.23 (с, 12H, *n*-Me), 2.46 (с, 24H, *o*-Me), 2.81 (м, 4H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 3.80 (м, 4H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.61 (м, 2H, C^*H), 6.81 (с, 8H, *m*-H в *Mes*), 7.23 - 7.38 (м, 10H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} -42.56. Найдено: С, 76.13; Н, 8.48; N, 2.79; P, 12.92. Рассчитано для: $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{P}_4\text{N}_2$ [979]: С, 76.05, Н, 8.44, N, 2.86, P, 12.65%.

1,9-Ди((S,S)-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтил)-3,7,11,15-тетраметзил-1,9-диаза – 3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.77. Время реакции 24 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход: 58%, т.пл. 173 - 175 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 122.5^\circ$ (с = 0.001 г/мл, C_6H_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6H_6 , м.д.): δ_{P} -40.3, -41.9. ^1H ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{H} 1.36 - 2.49 (уш.м, 24H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ перекрывается с H_6 , H_7 , H_8), 2.08 (с, 6H, *n*- CH_3 в *Mes*), 2.09 (с, 6H, *n*- CH_3 в *Mes*), 2.56 (с, 12H, *o*- CH_3 в *Mes*), 2.61 (с, 12H, *o*- CH_3 в *Mes*), 2.73 (уш.м, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, PCH_2N перекрывается с *o*- CH в *Mes*), 3.53 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.8, $^2J_{\text{HP}}$ 6.9, PCH_2N), 4.04 (м, 2H, PCH_2N), 4.30 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, PCH_2N), 4.45 (м, 1H, C^*H), 5.05 (м, 1H C^*H), 6.74 (с, 8H, *m*-H в *Mes*), 6.91-7.23 (уш.м, 8H, $\text{H}_{3,4}$ перекрывается с $\text{H}_{1,2}$ и C_6H_6), 7.60 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3, H_2), 8.30 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7, H_1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{C} 20.4 (с, C_7), 20.9 (с, *n*- CH_3 в *Mes*), 22.4 (с, C_8), 22.6 (с, C_7), 23.9 (д, $^3J_{\text{CP}}$ 18.8, *o*- CH_3^{I} в *Mes* перекрывается с *o*- CH_3^{II} в *Mes*), 24.0 д, $^3J_{\text{CP}}$ 18.3, *o*- CH_3^{II} в *Mes* перекрывается с *o*- CH_3^{I} в *Mes*), 29.4-30.6 (уш.м, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ перекрывается с C_8 и C_6), 53.3 (дм, $^1J_{\text{CP}}$ 9.0, PCH_2N), 54.1 (дм, $^1J_{\text{CP}}$ 9.2, PCH_2N), 58.3 (т, $^3J_{\text{CP}}$ 9.7, C_9), 61.9 (т, $^3J_{\text{CP}}$ 6.2, C_9), 125.8 (с, C_3), 126.2 (с, C_2), 126.3 (с,

C₃), 126.7 (с, C₂), 128.0-128.4 (с, C₁ перекрывается с C₆D₆), 128.9 (с, C₄), 129.0 (с, C₁₀), 129.1 (с, C₄), 130.0 (д, ³J_{CP} 3.3, м-С в Mes), 130.0 (д, ³J_{CP} 3.8, м-С в Mes), 130.3 (с, C₁₀), 131.4 (д, ¹J_{CP} 22.0, *unco*-C^I в Mes перекрывается *unco*-C^{II} в Mes), 131.5 (д, ¹J_{CP} 19.9, *unco*-C^{II} в Mes перекрывается с *unco*-C^I в Mes), 138.7 (д, ⁴J_{CP} 7.7, п-С в Mes), 138.8 (д, ⁴J_{CP} 8.8, п-С в Mes), 139.2 (с, C₅), 139.8 (с, C₅), 144.7 (д, ²J_{CP} 15.0, о-С в Mes), 144.9 (д, ²J_{CP} 15.0, о-С в Mes). Найдено: С, 76.71; Н, 8.36; N, 2.83; P, 12.58. Рассчитано для: C₆₆H₈₆P₄N₂ [1031]: С, 76.86, Н, 8.41, N, 2.72, P, 12.01 %.

1,9-Ди((R,S)-4-метокси-α-метилбензил)-3,7,11,15-тетраМеситил-1,9-диаза – 3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.78. Время реакции 20 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход: 21%, т.пл. 179 - 181 °С. [α]²⁰_D = 0 (с = 0.002 г/мл, C₆H₆). ³¹P{¹H} ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_P -45.4. ¹H ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_H 1.08 (д, 6H, ³J_{HH} 6.7, CH-CH₃), 1.75–2.35 (м, 12H, PCH₂CH₂CH₂P), 2.09 (с, 12H, п-Ме), 2.59 (с, 24H, о-Ме), 3.04 - 3.11 (м, 4H, P-CH₂-N), 3.46 (с, 6H, OMe), 4.04 - 4.11 (м, 4H, P-CH₂-N), 4.72 - 4.77 (м, 2H, C*H), 6.76 (с, 8H, м-Н в Mes), 6.90 (д, 2H, ³J_{HH} 8.6, C₆H₄), 7.08 (д, 2H, ³J_{HH} 8.6, C₆H₄), 7.16 (д, 2H, ³J_{HH} 8.4, C₆H₄, перекрывается с C₆D₆), 7.38 (д, 2H, ³J_{HH} 8.4, C₆H₄). Найдено: С, 74.01; Н, 8.36; N, 2.58; P, 12.03. Рассчитано для: C₆₄H₈₆N₂O₂P₄ [1039]: С, 73.96, Н, 8.34, N, 2.70, P, 11.92. %.

1,9-Ди-((R,R)-α-этилбензил)-3,7,11,15-тетраМеситил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.79. Время реакции 15 ч. Промывка осадка ДМФА. Выход: 34%, т.пл. 144-145 °С. [α]²⁰_D = 73° (с = 0.001 г/мл, C₆H₆). ³¹P{¹H} ЯМР (C₆H₆, м.д.): δ_P -43.5, -42.4. ¹H ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_H 0.68 (т, 3H, ³J_{HH} 7.3, CH₂CH₃), 1.02 (т, 3H, ³J_{HH} 7.0, CH₂CH₃), 1.50 - 2.50 (уш.м, 18H, PCH₂CH₂CH₂P перекрывается с CH₂CH₃ и PCH₂N), 2.09 (с, 6H, п-CH₃ в Mes), 2.11 (с, 6H, п-CH₃ в Mes), 2.58 (с, 12H, о-CH₃ в Mes), 2.67 (с, 12H, о-CH₃ в Mes), 3.20 (дд, 2H, ²J_{HH} 12.8, ²J_{HP} 8.6, PCH₂N), 4.06 (д, 2H, ²J_{HH} 12.8, PCH₂N), 4.10 (д, 2H, ²J_{HH} 13.2Гц, PCH₂N), 4.45 (м, 1H C*H), 4.62 (м, 1H, C*H), 6.78 (с, 8H, м-Н в Mes), 6.99 (дд, 1H, ³J_{HH} 7.3, п-Н перекрывается с м-Н в Ph), 7.06 (дд, 2H, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 7.3, м-Н перекрывается с п-Н в Ph), 7.12 - 7.20 (о-Н и р-Н перекрываются с C₆H₆, 3H), 7.24 (дд, 2H, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 7.3, м-Н в Ph), 7.37 (д, 2H, ³J_{HH} 7.3, о-Н). ¹³C{¹H} ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_C 11.5 (с, CH₂CH₃), 12.0 (с, CH₂CH₃), 19.8 (с, CH₂CH₃), 21.0 (с, п-CH₃ в Mes), 23.9 (д, ³J_{CP} 19.4Гц, о-CH₃ в Mes), 24.1 (д, ³J_{CP} 19.0Гц, о-CH₃), 26.8 (с, CH₂CH₃), 29.3 - 29.9 (уш.м, PCH₂CH₂CH₂P), 52.5 (д, ¹J_{CP} 9.1, PCH₂N), 52.6 (д, ¹J_{CP} 9.1, PCH₂N),

65.7 (т, $^3J_{CP}$ 8.9, C*H), 66.7 (т, $^3J_{CP}$ 8.7, C*H), 126.9 (с, *n*-С в Ph), 127.2 (с, *n*-С в Ph), 127.9 (с, *o*-С в Ph перекрывается с C₆D₆), 128.2 (с, *o*-С в Ph перекрывается с C₆H₆), 129.5 (с, *m*-С в Ph), 129.7 (с, *m*-С в Ph), 130.0 (д, $^3J_{CP}$ 3.3, *m*-С в Mes), 130.0 (д, $^3J_{CP}$ 3.6, *m*-С в Mes), 131.3 (д, $^1J_{CP}$ 20.3, *unco*-С в Mes), 131.4 (д, $^1J_{CP}$ 21.5, *unco*-С в Mes), 138.5 (с, *unco*-С в Ph), 138.7 (уш.с, *n*-С в Mes), 143.0 (с, *unco*-С в Ph), 144.7 (д, $^2J_{CP}$ 14.5Гц, *o*-С в Mes), 144.8 (д, $^2J_{CP}$ 14.5, *o*-С в Mes). Найдено: С, 76.50; Н, 8.48; N, 2.68; Р, 12.50. Рассчитано для: C₆₄H₈₆P₄N₂ [1007]: С, 76.31, Н, 8.61, N, 2.78, Р, 12.30 %.

1,9-Диизопропил-3,7,11,15-тетрапиридил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекан 2.80. Реакцию проводили в толуоле 7 часов. После полного удаления растворителя и добавления к остатку ацетона отфильтровывали белый кристаллический осадок и промыли его диэтиловым эфиром. Выход 32 %, т. пл. 135–140°С. ^1H ЯМР (м. д.): δ_{H} 8.54 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 4.4, 1-Рy), 7.21 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{PH}}$ 2.3, 4-Рy), 6.45 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, 3-Рy), 6.57 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 3.4, 2-Рy), 3.84 - 3.92(м, 2Н, NCH), 3.67 (дд, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 7.7, PCH₂N), 3.03 (дд, 4Н, PCH₂N, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 16.3), 2.46 - 2.58 (м, 8Н, PCH₂ + 2Н, PCH₂CH₂), 2.14 - 2.28 (м, 2Н, PCH₂CH₂), 1.09 (д, 6Н, $^2J_{\text{HH}}$ 6.7, CHCH₃), 0.79 (д, 6Н, $^2J_{\text{HH}}$ 6.3, CHCH₃). ^{31}P ЯМР (м. д.): δ_{P} -30.3 м.д. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 753 (100.0) [$M + 4O$]⁺. Найдено: С, 62.62; Н, 7.28; N, 12.18; Р, 17.93 %; C₄₀H₅₄N₂P₄. Рассчитано для C₃₆H₅₀N₆P₄ [690]: С, 62.60; Н, 7.30; N, 12.17; Р, 17.94 %.

Синтез 18-членных корандов 2.81 – 2.86 [245, 264]

1,10-Ди-бензил-3,8,12,17-(RRRR/SSSS)-тетраМеситил-1,10-диаза-3,8,12,17-тетрафосфациклооктадекан 2.81. Время реакции 24 ч. Выход 47 %; т.пл. 183-185°С. ^1H ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_{H} 2.22 (с, 12Н, *n*-CH₃ в Mes), 1.52 - 2.35 (шм, 16Н, PCH₂CH₂CH₂CH₂P), 2.44 (с, 24Н, *o*-CH₃ в Mes), 2.63 (шм, 4Н, P-CH_{2A}-N), 3.17 (шд, 2Н, N-CH_{2A}-Рy), 3.97 (шд, 2Н, N-CH_{2B}-Рy), 4.42 (шд, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, P-CH_{2B}-N), 6.79 (с, 8Н, *m*-Н в Mes), 7.20 (с, 8Н, *o*-Н в Bn), 7.25 (с, 8Н, *m*-Н в Bn), 8.01 (с, 4Н, *n*-Н в Bn). ^{13}C ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_{C} 20.65 (кв, $^1J_{\text{CH}}$ 126.1, *n*-CH₃ в Mes), 23.47 (к.д, $^1J_{\text{CH}}$ 126.1, $^3J_{\text{PC}}$ 19.4, *o*-CH₃ в Mes), 28.22 (м, $^1J_{\text{CH}}$ 125.3, $^1J_{\text{PC}}$ 27.0, P-CH₂, 29.14 (м, $^1J_{\text{CH}}$ 125.3, $^2J_{\text{PC}}$ 15.9, CH₂), 56.26 (д.т, $^1J_{\text{CH}}$ 137.3, $^1J_{\text{PC}}$ 9.5, P-CH₂-N), 60.75 (ш.т, $^1J_{\text{CH}}$ 124.9, CH₂Ph), 126.79 (д, $^1J_{\text{CH}}$ 159.6, *n*-С в Ph), 127.81 (д, $^1J_{\text{CH}}$ 158.8, *m*-С в Ph), 127.98 (д, $^1J_{\text{CH}}$ 161.3, *o*-С в Ph), 129.64 (д, $^1J_{\text{CH}}$ 150.1, *m*-С в

Mes), 130.67 (д, $^1J_{CP}$ 21.1, *unco*-C в Mes), 138.89 (с, *n*-C в Mes), 139.89 (с, *unco*-C в Ph), 144.52 (д, $^2J_{CP}$ 15.3, *o*-C в Mes). $^{31}P\{H\}$ ЯМР (C_6H_6 , м.д.): δ_P -41.6. Найдено: С, 75.8; Н, 8.4; N, 2.8; P, 12.6 %. Рассчитано для: $C_{62}H_{82}P_4N_2$ [978]; С, 76.0; Н, 8.4; N, 2.9; P, 12.6 %.

1,10-Диизопропил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклооктадекан 2.82. Время реакции 24 ч. Выход 38 %; т.пл. 98 - 100°C. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , ТМС): δ_H 7.49-7.57 (м, 8H, *m*-Ph), 7.10-7.24 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.91 (м, 2H, CH), 3.47 (шд, 4H, $^2J_{HH}$ 13.2, P-CH₂-N), 2.55 (дд, 4H, $^2J_{HH}$ 13.2, $^2J_{PH}$ 16.0, P-CH₂-N), 2.14 - 2.25 (м, 4H, P-CH₂), 1.89 - 1.92 (м, 4H, P-CH₂), 1.67 - 1.77 (м, 8H, P-CH₂-CH₂), 1.08 (д, 6H, $^3J_{HH}$ 6.6, CH₃), 0.70 (д, 6H, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, CH₃). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_P -36.2. Масс-спектр MALDI, *m/z*, (Irel, %): 778 (100.0) [M + 4O]⁺. Найдено: С, 70.67; Н, 8.24; N, 3.69; P, 17.42. Рассчитано для $C_{42}H_{58}N_2P_4$ [714]: С, 70.57; Н, 8.18; N, 3.92; P, 17.33%.

1,10-Дипропил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклооктадекан 2.83. Время реакции 10 ч. Выход 33 %; т.пл. 116 - 118°C. ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_H 7.52 - 7.59 (м, 8H, *m*-Ph), 7.10 - 7.16 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.65 (шд, 4H, $^2J_{HH}$ 12.6, P-CH₂-N), 2.98 - 3.18 (м, 2H, N-CH₂), 2.69 (дд, 4H, $^2J_{HH}$ 12.6, $^2J_{PH}$ 10.0, P-CH₂-N), 2.32 - 2.39 (м, 2H, N-CH₂), 2.02 - 2.09 (м, 4H, P-CH₂), 1.74 - 1.83 (м, 4H, P-CH₂, +8H, P-CH₂-CH₂), 1.35 - 1.44 (м, 4H, CH₃-CH₂), 0.85 (т, 6H, $^3J_{HH}$ 7.2, CH₃). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_P -37.7. Найдено: С, 70.70; Н, 8.28; N, 3.82; P, 17.35. Рассчитано для $C_{42}H_{58}N_2P_4$ [714]: С, 70.57; Н, 8.18; N, 3.92; P, 17.33%.

1,10-Дициклогексил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклооктадекан 2.84. Время реакции 7 ч. Выход 39 %; т.пл. 129 - 132°C. ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_H 7.55 - 7.65 (м, 8H, *m*-Ph), 7.10 - 7.18 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.53 (дд, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, $^2J_{PH}$ 6.8, P-CH₂-N), 3.42 - 3.50 (м, 2H, N-CH), 2.70 (дд, 4H, $^2J_{HH}$ 12.4, $^2J_{PH}$ 17.2, P-CH₂-N), 1.81 - 1.95 (м, 4H, P-CH₂), 1.70 - 1.78 (м, 4H, Cy), 1.64 (д, 4H, $^2J_{HH}$ 13.2, P-CH₂-CH₂), 1.54 (д, 4H, $^2J_{HH}$ 13.2, P-CH₂-CH₂-), 1.29 - 1.40 (м, 6H, Cy), 1.07 - 1.19 (м, 4H, Cy), 0.92 - 1.02 (м, 4H, Cy), 0.75 - 0.84 (м, 2H, Cy). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_P -35.8. Найдено: С, 72.67; Н, 8.38; N, 3.76; P, 15.85. Рассчитано для $C_{48}H_{66}N_2P_4$ [794]: С, 72.52; Н, 8.37; N, 3.52; P, 15.58%.

1,10-Дитретбутил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан 2.85. Время реакции 24 ч. Выход 35 %; т.пл. 132°C. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.35 - 7.40 (м, 8H, *m*-Ph), 6.84 - 6.97 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.74 (ддд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.9, $^2J_{\text{PH}} \approx ^3J_{\text{HH}} \approx 4.1$, 4H, P-CH₂-N), 3.30 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.9, $^2J_{\text{PH}}$ 2.2, 4H, P-CH₂-N), 1.91 - 1.98 (м, 4H, P-CH₂-), 1.71 - 1.79 (м, 8H, P-CH₂-CH₂ + 4H, P-CH₂), 0.92 (с, 18H, *t*-Bu). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -36.1. Найдено: С, 71.09; Н, 8.39; N, 3.72; P, 16.55 %. Рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_4$ [742]: С, 71.14; Н, 8.41; N, 3.77; P, 16.68%. При длительном стоянии (2 суток) в растворе появляются сигналы *RRRR/SSSS* изомера **2.85**. Содержание изомеров в равновесии 1: 0.74. (*RSSR* преобладает). Данные для *RRRR/SSSS-2.85*: ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} = 7.58-7.66 (м, 8H, *m*-Ph), 7.11 - 7.22 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.65 (шд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, 4H, P-CH₂-N), 3.16 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 6.0, 4H, P-CH₂-N), 2.06 - 2.16 (м, 4H, P-CH₂-), 1.71 - 1.75 (м, 8H, P-CH₂-CH₂ + 4H, P-CH₂), 0.98 (с, 18H, *t*-Bu). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -32.1.

1,10-Ди(4'-метилбензил)-3,8,12,17-тетра(пиридин-2-ил)-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан 2.86. Время реакции 24 ч. Выход 31 %; т.пл. 128 - 130°C. ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 8.48 (ддд, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, $^4J_{\text{HH}} \approx ^4J_{\text{HH}} \approx 1.4$, 4H, Py-2), 7.24 - 7.29 (м, 4H, *m*-Ph + 4H, Py-4), 7.01 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, 4H, *o*-Ph), 6.95 (ддд, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{HH}}$ 2.5, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0, 4H, Py-5), 6.55 (дд, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{HH}}$ 4.8, 4H, Py-3), 4.49 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.1, 2H, Tol-CH₂-N), 4.00 (дм, $^2J_{\text{HH}}$ 13.0, $^2J_{\text{PH}}$ 2.0, 4H, P-CH₂-N), 3.59 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.1, 2H, Tol-CH₂-N), 3.33 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 13.0, $^2J_{\text{PH}}$ 7.1, 4H, P-CH₂-N), 2.18 - 2.26 (м, 4H, P-CH₂), 2.12 (с, 6H, CH₃), 2.09 - 2.14 (м, 4H, P-CH₂), 1.90 - 2.01 (м, 8H, P-CH₂-CH₂). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -31.7. Найдено: С, 68.86; Н, 7.09; N, 10.12; P, 14.65. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{P}_4$ [842]: С, 68.40; Н, 6.94; N, 9.97; P, 14.70 %. При длительном стоянии (2 суток) в растворе появляются сигналы *RRRR/SSSS* изомера **2.86**. Содержание изомеров в равновесии 1: 0.43. (*RSSR* преобладает). Данные для *RRRR/SSSS* изомера **86**: ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 8.53 (м, 4H, Py-2), 7.35 (д, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$, Tol + Py), 7.23 (дм, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$, *o*-Tol), 6.97 - 6.98 (м, 4H, Py-5), 6.92 - 6.93 (м, Py-3), 4.70 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.4, 2H, Tol-CH₂-N), 3.50 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, 4H, P-CH₂-N), 3.43 (д, $^2J_{\text{HH}}$ 13.4, 2H, Tol-CH₂-N), 3.14 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.4, $^2J_{\text{PH}} = 11.2$, 4H, P-CH₂-N), 2.18 - 2.26 (м, 4H, P-CH₂-), 2.10 (с, 6H, CH₃), 2.09 - 2.14 (м, 4H, P-CH₂), 1.84 - 1.90 (м, 8H, P-CH₂-CH₂-). ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -29.8.

Синтез 20- и 22-членных корандов 2.87 – 2.93 [245]

1,11-дибензил-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RSSR)-тетрафосфациклоэйкозан 2.87. Время реакции 24 ч. Выход: 51%, т. пл. 189 - 191°C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_P -42.0. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): δ_H 1.48 - 1.58 (шм, 12H, $-(\text{CH}_2)_3-$), 1.83 (м, 4H, PCH_2), 2.02 (м, 4H, PCH_2), 2.24 (с, 12H, $n\text{-CH}_3$ в Mes), 2.46 (с, 24H, $o\text{-CH}_3$ в Mes), 2.71 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, $^2J_{\text{PH}}$ 7.2, PCH_2N), 3.14 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, CH_2Ph), 3.90 (д, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, PCH_2N), 4.32 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, CH_2Ph), 6.82 (с, 8H, $m\text{-H}$ в Mes), 7.17–7.20 (шм, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_C 20.95 (с, $n\text{-CH}_3$), 23.87 (д, $^3J_{\text{CP}}$ 19.0, $o\text{-CH}_3$), 27.32 (д, $^1J_{\text{CP}}$ 14.2, PCH_2), 29.34 (д, $^2J_{\text{CP}}$ 24.0, PCH_2CH_2), 33.91 (т, $^3J_{\text{CP}}$ 14.3, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 56.44 (д, $^1J_{\text{CP}}$ 10.0, PCH_2N), 61.44 (т, $^3J_{\text{CP}}$ 9.2, CH_2Ph), 127.16 (с, $n\text{-C}$ в Ph), 127.82–128.30 ($m\text{-C}$ в Ph, перекрывается с сигналом C_6D_6), 129.74 (шс, $o\text{-C}$ в Ph перекрывается с сигналом C_6D_6), 130.02 (д, $^3J_{\text{CP}}$ 3.8, $m\text{-C}$ в Mes), 131.48 (шд, $^1J_{\text{CP}}$ 20.5, $ipso\text{-C}$ в Mes), 138.77 (с, $n\text{-C}$ в Mes), 140.25 (с, $ipso\text{-C}$ в Ph), 144.73 (д, $^2J_{\text{CP}}$ 14.7, $o\text{-C}$ в Mes). Масс-спектр ESI, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 1024 (24, $[\text{M}+\text{H}+\text{O}]^+$), 1040 (24, $[\text{M}+\text{H}+2\text{O}]^+$), 1043 (44, $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$), 1056 (20, $[\text{M}+\text{H}+3\text{O}]^+$), 1072 (100, $[\text{M}+\text{H}+4\text{O}]^+$), 1094 (68, $[\text{M}+\text{Na}+4\text{O}]^+$). Рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{P}_4$ [1007]: C, 76.3; H, 8.6; N, 2.8; P, 12.3. Найдено: C, 76.2; H, 8.5; N, 2.7; P, 12.2 %.

1,11-ди(4'-пиридил)метил-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RSSR)-тетрафосфациклоэйкозан 2.88. Время реакции 24 ч. Выход: 37 %, т. пл. 195 – 196 °C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, (CDCl_3 , м.д.): δ -42.1. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.), δ 8.49 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.4, Py), 7.23 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.4, Py), 6.86 (с, 8H, $m\text{-H}$ в Mes), 3.95 (уш.д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.1, CH_2Py), 3.87 (д, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, PCH_2N), 3.14 (уш.д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, CH_2Py), 2.75 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 6.9, PCH_2N), 2.46 (с, 24H, $o\text{-CH}_3$ в Mes), 2.22 (с, 12H, $n\text{-CH}_3$ в Mes), 1.83 - 2.07 (м, 8H, PCH_2), 1.49 - 1.62 (шм., 12H, $-(\text{CH}_2)_3-$). Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{P}_4$ [1009]: C, 73.78; H, 8.39; N, 5.55; P, 12.28. Найдено: C, 74.02; H, 8.53; N, 5.56; P, 12.21 %.

1,11-ди(2'-пиридин-2''-ил)этил-(RSSR)-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-тетрафосфациклоэйкозан 2.89). Время реакции 24 ч. Выход 43 %, т. пл. 191 - 193°C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ -42.1. ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 8.52 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, Py), 7.19 (м, 2H, Py), 6.90 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, Py), 6.85 (с, 8H, $m\text{-H}$ в Mes), 6.4 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, Py), 3.73 (дт, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 3.65 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.7, $^2J_{\text{PH}}$ 6.2, $\text{P-CH}_2\text{-N}$), 3.02 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 7.8, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.95 (дт, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6,

CH₂-Py), 2.65 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.7, ²J_{PH} 6.9, PCH₂N), 2.44 (с, 24Н, *o*-CH₃ в Mes), 2.20 (с, 12Н, *n*-CH₃ в Mes), 1.83 - 2.09 (м, 8Н, PCH₂), 1.50 - 1.62 (шм., 12Н, -(CH₂)₃-). Рассчитано для C₆₄H₈₈N₄P₄ [1037]: С, 74.10; Н, 8.55; N, 5.40; P, 11.94. Найдено: С, 74.43; Н, 8.67; N, 5.27; P, 11.65%.

1,11-ди(изопентил)-3,9,13,19-тетра(пиридин-2-ил)-1,11-диаза-3,9,13,19-(RSSR)-тетрафосфациклоэйкозан 2.90. Время реакции 48 ч. Кристаллизация макроцикла после удаления растворителя ДМФА из реакционной смеси и добавления смеси этанол : эфир. Выход 10 %, т. пл. 128 - 132°C. ЯМР ¹H (C₆D₆, м.д.): δ_H 8.57 (д, 4Н, ³J_{HH} 4.8, Py-1), 7.34 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.6, ³J_{PH} 3.6, Py-4), 6.99 (дд, 4Н, ³J_{HH} ≈ ³J_{HH} ≈ 7.6Гц, Py-3), 6.58 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.6, ³J_{HH} 4.8, Py-2), 3.81 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 3.6, PCH₂N), 3.25 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.8, ²J_{PH} 12.8, PCH₂N), 3.07 - 3.17 (м, 2Н, CH-C₂H₅), 2.34 - 2.44 (м, 4Н, PCH₂), 2.15 - 2.23 (м, 4Н, PCH₂), 1.72 - 1.89 (м, 8Н, PCH₂CH₂), 1.53 - 1.65 (м, 4Н, CH₂CH₃), 1.36 - 1.43 (м, 4Н, CH₂CH₃ + 2Н PCH₂CH₂CH₂), 1.11 (т, 6Н, ³J_{HH} 7.1, CH₃) 0.94 - 1.01 (м, 2Н, PCH₂CH₂CH₂), 0.79 (т, 6Н, ³J_{HH} 7.1, CH₃). ³¹P ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_P - 28.8. Масс-спектр ESI, *m/z* (I_{отн}, %): 803 (100.0) [M]⁺. Найдено: С, 65.92; Н, 8.28; N, 10.48; P, 15.53 %. Рассчитано для C₄₄H₆₆N₆P₄ [802]: С, 65.82; Н, 8.29; N, 10.47; P, 15.43 %.

1,12-дибензил-3,10,14,20-тетрафенил-1,12-диаза-3,10,14,20-(RSSR)-тетрафосфациклодокозан 2.91. Время реакции 24 ч. После упаривания растворителя из реакционной смеси была проведена экстракция остатка эфиром, из которого в течение 2 недель выпали белые кристаллы. Выход 32 %, т.пл. 145 - 148°C. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д., TMC): δ_H 7.51 (ддд, 8Н, ³J_{HH} 7.2, ³J_{HH} 7.0, ⁴J_{HH} 1.7, *m*-Ph), 7.33 (д, 4Н, ³J_{HH} 7.3, *o*-Bn), 7.24 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 7.6, *m*-Bn), 7.08 - 7.16 (м, 12Н, *o,n*-Ph + *n*-Bn), 4.60 (д, 2Н, ²J_{HH} 13.1, CH₂Ph), 3.76 (шд, 4Н, ²J_{HH} 12.2, P-CH₂-N), 3.17 (д, 2Н, ²J_{HH} 13.1, CH₂Ph), 2.64 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.2, ²J_{PH} 11.2, P-CH₂-N), 1.97 - 2.05 (м, 4Н, P-CH₂), 1.74 - 1.80 (м, 4Н, P-CH₂), 1.64 - 1.71 (м, 4Н, P-CH₂-CH₂), 1.55 - 1.62 (м, 4Н, P-CH₂-CH₂), 1.44 - 1.49 (м, 8Н, PCH₂CH₂CH₂). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P -36.7. Масс-спектр ESI, *m/z* (I_{отн}, %): 931 (100.0) [M+4O]⁺. Найдено: С, 74.91; Н, 7.91; N, 3.42; P, 14.13. Рассчитано для C₅₄H₆₆N₂P₄ [866]: С, 74.81; Н, 7.67; N, 3.23; P, 14.29 %.

1,12-ди(4'-метилбензил)-3,10,14,20-тетрафенил-1,12-диаза-3,10,14,20-(RSSR)-тетрафосфациклодокозан 2.92. Время реакции 12 ч. После упаривания растворителя из реакционной смеси остаток кристаллизовали из смеси эфир: бензол. Выход 33 %, т.пл.

168 - 169°C. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.57 (ддд, 8H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6, *m*-Ph), 7.33 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, C_6H_4), 7.15 - 7.21 (м, 12H, *o,n*-Ph), 7.13 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, C_6H_4), 4.68 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.0, CH_2Tol), 3.83 (шд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.2, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.24 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.0, CH_2Tol), 2.69 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.2, $^2J_{\text{PH}}$ 11.8, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.21 (с, 6H, CH_3), 2.05 - 2.13 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-}$), 1.81 - 1.89 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-}$), 1.71 - 1.79 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.62 - 1.68 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.49 - 1.56 (м, 8H, P- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -36.5. Найдено: С, 75.23; Н, 7.92; N, 3.16; P, 13.88. Рассчитано для $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{P}_4$ [894]: С, 75.15; Н, 7.88; N, 3.13; P, 13.84 %.

1,12-дициклогексил-3,10,14,20-тетрафенил-1,12-диаза-3,10,14,20-(RSSR)-тетрафосфациклодокозан 2.93. Время реакции 40 ч. После упаривания растворителя из реакционной смеси остаток кристаллизовали из смеси спирт: ацетон: бензол. Выход 35 %, т.пл. 154-157°C. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.61 (ддм, 8H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, *m*-Ph), 7.11 - 7.20 (м, 12H, *o,n*-Ph), 3.57 (дд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{HH}}$ 4.7, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.37 (м, 2H, N-CH), 2.80 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 12.6, $^2J_{\text{PH}}$ 15.0, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.10 - 2.17 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-}$), 1.88 - 1.95 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-}$), 1.83 - 1.88 (м, 2H, Cy), 1.58 - 1.78 (м, 8H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ + 6H Cy), 1.47 - 1.55 (м, 8H, P- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), 1.26 - 1.38 (м, 2H, Cy), 1.04 - 1.13 (м, 2H, Cy), 0.88 - 0.99 (м, 4H, Cy), 0.75 - 0.85 (м, 4H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -35.8. Масс-спектр (ESI), m/z (Иотн, %): 851 (30.0) $[\text{M}]^+$, 915 (100.0) $[\text{M}+4\text{O}]^+$ Найдено: С, 73.45; Н, 8.91; N, 3.36; P, 14.71. Рассчитано для $\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{P}_4$ [850]: С, 73.39; Н, 8.76; N, 3.29; P, 14.56 %.

Реакции конденсации 1,2-бис(гидроксиметил(фенил)фосфанил)этана 2.22 с диаминами. К раствору соединения 2.22 (4 ммоль) в 5 мл толуола был добавлен *мета*-ксилилендиамин, *пара*-ксилилендиамин или 1,2-диаминоэтан (2 ммоль). Реакционную смесь грели при температуре 80 °С в течение 24 часов. После охлаждения реакционные смеси упаривали досуха на вакуумном насосе 0.01 мм. рт. ст., затем пытались перекристаллизовывать из толуола, гексана, эфира, спирта, хлороформа. Разделить реакционные смеси на основе *мета*- или *пара*-ксилилендиамин или выделить какой-либо индивидуальный продукт не удалось. Смесь изомеров **1,3-бис[(3',6'-дифенил-1'-аза-3',6'-дифосфациклопептан-1'-ил)метил]бензола 2.94:** ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): -36.4 - -38.7 м.д. Смесь изомеров **1,4-бис[(3',6'-дифенил-1'-аза-3',6'-**

дифосфациклогептан-1'-ил)метил]бензола **2.95**. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6): -36.3 - - 38.4 м.д.

1,2-бис[3',6'-дифенил-1'-аза-3',6'-дифосфациклогептан-1'-ил]этан 2.96. После обработки упаренной реакционной смеси хлороформом и охлаждения до 0°C выделились кристаллы соединения **2.96а**. Выход 21 %; ^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.36 - 7.43 (м, 8H, *n*-Ph), 7.05 - 7.19 (м, 12H, *o,m*-Ph), 3.85 (дд, 4H, $^1J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 3.9, P-CH_{2A}-N), 3.38 (уш.д, 4H, $^1J_{\text{HH}}$ 13.2, $^2J_{\text{PH}}$ 3.9, P-CH_{2A}-N), 3.09 - 3.16 (уш. дд, 2H, $^1J_{\text{HH}}$ = 12.8, $^2J_{\text{PH}} \approx ^4J_{\text{HH}} \approx 3.9$, N-CH₂₋), 2.73 - 2.81 (м, 2H, $^1J_{\text{HH}}$ 2.8, N-CH₂₋), 1.98 - 2.17 (м, 8H, P-CH₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -36.3.

Эксперимент к части 2.3.

Спектральные характеристики 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов 2.97 – 2.101, полученных в результате превращений 14-членных корандов в растворах. [246, 248]

3,6-дифенил-1-этил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.97. После 7 дней стояния соединения **2.55** в C_6D_6 установилось конформационное равновесие между *рац*- и *мезо*-изомерами 3,6-дифенил-1-этил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана **2.97а** и **2.97б** и соединением **2.55**. Соотношение **2.55** : **2.97а** : **2.97б** соответствует 1 : 19: 3. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.36 - 7.40 (м, 4H+4H, *o*-Ph, **2.97а** + **2.97б**), 7.08 - 7.14 (м, 6H+6H, *m,n*-Ph, **2.97а** + **2.97б**), 3.82 (ддд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.7, $^2J_{\text{PH}} \approx ^4J_{\text{HH}} \approx 4.5$, P-CH₂-N, **2.97б**), 3.20-3.34 (м, 2H + 2H, P-CH₂-N, **2.97а** + **2.97б**), 2.94 (кв, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, N-CH₂-CH₃, **2.97б**), 2.74 (дкв, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ 14.3, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, N-CH_A-CH₃, **2.97б**), 2.64 (дкв, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ 14.3, $^3J_{\text{HH}}$ 7.99, N-CH_B-CH₃, **2.97а**), 2.01 - 2.16 (м, 4H + 4H, P-CH₂, **2.97а** + **2.97б**), 1.03 (т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, 3H, CH₂-CH₃, **2.97а**), 0.98 (т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, 3H, CH₂-CH₃, **2.97б**). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -33.5 (**2.97б**) и -36.5 (**2.97а**). Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн}, %): 316(100)[M+H]⁺, 332(203)[M + O + H]⁺.

1-изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.98. После 42 дней стояния соединения **2.56** в C_6D_6 было достигнуто конформационное равновесие. Соотношение **2.56**: **2.98**: **2.98б** соответствует 6 : 7 : 21 соответственно. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.42-7.46 (м, 4H + 4H, *o*-Ph, **2.98а** + **2.98б**), 7.07 - 7.15 (м,

6H+6H, *m,n*-Ph, **2.98a** + **2.98б**), 3.78 (ддд, ${}^2J_{HH}$ 13.6, ${}^2J_{PH} \approx {}^4J_{HH} \approx 4.4$, 2H, P-CH₂-N, **2.98б**), 3.26 - 3.35 (м, 2H, P-CH₂-N, **2.98б**), 3.28 (ддд, ${}^2J_{HH}$ 13.6, ${}^2J_{PH} \approx {}^4J_{HH} \approx 2.9$, 2H, P-CH₂-N, **2.98б**), 3.04 (м, ${}^3J_{HH}$ 6.7, 1H, CH-CH₃, **2.98a**), 2.97 (ддд, ${}^2J_{HH}$ 13.8, ${}^2J_{PH} + {}^4J_{HH}$ 4.4, 2H, P-CH₂-N, **2.98a**), 2.82 - 2.89 (м, 1H, ${}^3J_{HH}$ 6.7, ${}^3J_{HH} = 6.4$, CH-CH₃, **2.98б**), 2.03-2.22 (м, 4H + 4H, P-CH₂, **2.98a** + **2.98б**), 1.05 (д, 3H, ${}^3J_{HH}$ 6.4, CH-CH₃, **2.98б**), 0.97 (д, 3H+6H, ${}^3J_{HH}$ 6.7, CH₃CH, **2.98a** + **2.98б**). ${}^{31}\text{P}$ ЯМР (162 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P -25.2 (**2.98б**) и -29.0 (**2.98a**).

3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.99. После 5 дней стояния соединения **2.57** в C₆D₆ установлено конформационное равновесие между *мезо*- и *рац*-изомерами соответствующего 3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана **2.99** и соединением **2.57**. Соотношение **2.57** : **2.99a** : **2.99б** соответствует 2 : 73 : 25. ${}^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д., TMS): δ_H 7.44 - 7.50 (м, 4H, *o*-Ph, **2.99б**), 7.39 - 7.43 (м, 4H, *o*-Ph, **2.99a**), 7.11-7.14 (м, 6H, *m,n*-Ph, **2.99б**), 7.06 - 7.10 (м, 6H, *m,n*-Ph, **2.99a**), 3.88 (ддд, 2H, ${}^2J_{HH}$ 13.7, ${}^2J_{PH} \approx {}^4J_{HH} \approx 4.2$, P-CH₂-N, **2.99б**), 3.42 - 3.49 (м, 2H, P-CH₂-N, **2.99a**), 3.37 (уш.д, 2H, ${}^2J_{HH}$ 13.7, P-CH₂-N, **2.99б**), 3.04 (дд, 2H, ${}^2J_{HH}$ 15.6, ${}^2J_{PH}$ 2.5, P-CH₂-N, **2.99a**), 2.74 - 2.82 (м, 1H, Cy, **2.99a**), 2.47-2.52 (м, 1H, Cy, **2.99б**), 2.03-2.21 (м, 4H + 4H, P-CH₂, **2.99б** + **2.99a**, и 2H, Cy, **2.99a**), 1.88-1.96 (м, 2H, Cy, **2.99б**), 1.57 - 1.71 (м, 2H + 2H, Cy, **2.99б** + **2.99a**), 1.40 - 1.49 (м, 1H + 1H, Cy, **2.99б** + **2.99a**), 1.04 - 1.32 (м, 4H + 4H, Cy, **2.99б** + **2.99a**), 0.92 - 1.00 (м, 2H + 2H, Cy, **2.99б** + **2.99a**). ${}^{31}\text{P}$ ЯМР (162 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P -30.0 (**2.99б**) и -26.2 (**2.99a**) Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{rel}, %): 370 (100)[M+H]⁺.

1-изо-пентил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.100. Через 7 дней стояния **2.58** в C₆D₆ было достигнуто конформационное равновесие между *мезо* и *рац* изомерами 1-изо-пентил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана **2.100** и соединением **2.58**. Соотношение **2.58** : **2.100a** : **2.100б** соответствует 2 : 68 : 30. ${}^1\text{H}$ ЯМР (500 МГц, C₆D₆, м.д., TMS): δ_H 7.53-7.56 (м, 4H, *o*-Ph, **2.100a**), 7.46 - 7.52 (м, 4H, *o*-Ph **2.100б**), 7.17 - 7.28 (м, 6H, *m,n*-Ph, **2.100a** + м, 6H, *m,n*-Ph **2.100б**), 3.94 (ддд, 2H, ${}^1J_{HH}$ 14.0, ${}^2J_{PH}$ 3.9, ${}^4J_{HH}$ 2.9, P-CH_{2A}-N, **2.100a**), 3.44 (дд, 2H, ${}^1J_{HH}$ 16.5, ${}^2J_{PH}$ 13.6, P-CH_{2A}-N, **2.100б**), 3.33 (ддд, 2H, ${}^1J_{HH}$ 13.9, ${}^2J_{PH}$ 3.9, ${}^4J_{HH}$ 2.9, P-CH_{2B}-N, **2.100a**), 3.11 (дд, 2H, ${}^1J_{HH}$ 13.6, ${}^2J_{PH}$ 4.5, P-CH_{2B}-N, **2.100б**), 2.43 - 2.52 (м, 1H, N-CH, **2.100a**), 2.15 - 2.42 (м, 4H, P-CH₂, **2.100a** + 4H, P-CH₂, **2.100б**), 1.79 (м, 1H, ${}^3J_{HH}$ 6.9, N-CH, **2.100б**), 1.47 - 1.60 (м, 2H, CH₂-CH₃ **2.100a** + 2H, CH₂-CH₃, **2.100б**), 1.26 - 1.46 (м, 2H, CH₂-CH₃, **2.100a** + 2H, CH₂-CH₃,

2.100б), 1.04 (т, 3H, $^3J_{HH}$ 7.4, CH₂-CH₃, **2.100а** + 6H, CH₂-CH₃, **2.100б**), 0.99 (т, 3H, $^3J_{HH}$ 7.4 CH₂-CH₃, **2.100б**). ^{31}P NMR (162МГц, C₆D₆, м.д.): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161М, C₆D₆, м.д.): δ_P -23.9 (**2.100б**), -27.0 (**2.100а**).

1-(S)-втор-бутил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан 2.101*. После 6 дней стояния **2.59*** в C₆D₆ было достигнуто конформационное равновесие между изомерами **1-(S)-втор-бутил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана 2.101*** (**2.101а*** - P^SP^SC^S, **2.101б*** - P^RP^SC^S, **2.101в*** - P^RP^RC^S) и соединением **2.59***. ^1H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д., TMC): δ_H 7.41-7.47 (м, 4H+4H, *m*-Ph, **2.101*а** + **2.101*в**), 7.35 - 7.41 (м, 4H, *m*-Ph, **2.101б***), 7.07 - 7.18 (м, 6H+6H+6H, *o,n*-Ph, **2.101*б** + **2.101*а** + **2.101*в**), 3.85 (ддд, 2H, $^2J_{HH}$ 13.6, $^3J_{PH}$ 5.3, $^4J_{PH}$ 4.4, P-CH_A-N, **2.101*а**), 3.72 (ддд, 2H, $^2J_{HH}$ 13.8, $^3J_{PH}$ 5.3, $^4J_{PH}$ 4.4, P-CH_A-N, **2.101*в**), 3.32 (дд, 1H, $^2J_{HH}$ 14.0, $^3J_{PH}$ 14.7, P-CH_A-N, **2.101*б**), 3.16 - 3.27 (м, 1H+2H+2H, P-CH_B-N, **2.101*б** + **2.101*а** + **2.101*в**), 2.98 (ддд, 1H, $^2J_{HH}$ 14.0, $^3J_{PH}$ 5.5, $^4J_{PH}$ 1.5, P-CH_B-N, **2.101*б**), 2.90 (ддд, 1H, $^2J_{HH}$ 14.0, $^3J_{PH}$ 5.5, $^4J_{PH}$ 1.5, P-CH-N, **2.101*б**), 2.65 (кв.т, 1H, $^3J_{HH}$ 7.0, $^3J_{HH}$ 6.6, N-CH, **2.101*б**), 2.54 (кв.т., 1H+1H, $^3J_{HH}$ 7.0 $^3J_{HH}$ 6.6, N-CH, **2.101*а** + **2.101*в**), 2.01 - 2.28 (м, 4H+4H+4H, P-CH₂, **2.101*б** + **2.101*а** + **2.101*в**), 1.37 - 1.52 (м, 3H, CH₂-CH₃, **2.101*б** + **2.101*а** + **2.101*в**), 1.11 - 1.22 (м, 3H, CH₂-CH₃, **2.101*б** + **2.101*а** + **2.101*в**), 1.09 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.6, CH-CH₃, **2.101*а**), 0.98 (д, $^3J_{HH}$ 6.6, 3H, CH-CH₃, **2.101*в**), 0.90 (д, $^3J_{HH}$ 6.6, CH₂-CH₃, **2.101*а**), 0.88 (т, 3H, $^3J_{HH}$ 7.3, CH₂-CH₃, **2.101*б**), 0.86 (т, 3H, $^3J_{HH}$ 7.3, CH₂-CH₃, **2.101*в**), 0.81 (т, 3H, $^3J_{HH}$ 7.3, CH₂-CH₃, **2.101*а**). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P -23.9 (д, $^3J_{PP}$ 19.6, (**2.101*б**)), -25.3 (д, $^3J_{PP}$ 19.6, (**2.101*б**)), -27.7 (**2.101*в**), -28.6 (**2.101*а**).

Идентичная картина наблюдается для изомеров соединения **2.101** на основе рацемического амина

Эксперимент к части 2.4 [239, 264]

1-(дифенил)метил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан-3,6-диоксид 2.102. К раствору соединения **2.43** (соотношение *рац*: *мезо* 1: 0.6) (0.1 г, 2.2 ммоль) в 4 мл смеси CH₂Cl₂/ацетон (1:3) по каплям было добавлено 3 мл 3 % раствора перекиси водорода в воде. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре сутки. Растворитель был удален при пониженном давлении 0.1 мм. рт. ст., оставшуюся желтую

смолу кристаллизовали из бензола. Выход 0.1 г, 95%; Тпл 137 - 138 °С. ^1H ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{H} 7.65 - 7.69 (м, 4Н, *m*-Ph, **2.102a**), 7.54 - 7.58 (м, 4Н, *m*-Ph, **2.102b**), 7.13 - 6.99 (м, 16Н + 16Н, Ph, **2.102b** + **2.102a**), 5.48 (с, 1Н, CH-Ph, **2.102a**), 4.91 (с, 1Н, CH-Ph, **2.102b**), 3.63 (дд, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.1, $^2J_{\text{PH}}$ 12.8, P-CH_A-N, **2.102b**), 3.50 (уш.д, $^2J_{\text{HH}}$ 15.3, 2Н, P-CH_A-N, **2.102b**), 3.40 (дд, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.3, $^2J_{\text{PH}}$ 9.5, P-CH_B-N, **2.102a**), 3.02 (уш.д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.1, P-CH_B-N, **2.102b**), 2.75 - 2.87 (м, 2Н, P-CH₂, **2.102a**), 2.43 - 2.59 (м, 2Н, P-CH₂, **2.102a**), 1.96 - 2.10 (м, 2Н, P-CH₂, **2.102b**), 1.74 - 1.92 (м, 2Н, P-CH₂, **2.102a**). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 36.3 (**2.102a**), 34.4 (**2.102b**) (**2.102a** : **2.102b** 1: 0.4). Найдено: С, 71.83; Н, 6.06; N, 2.85; P, 12.59 %. Рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}_2$ [485]: С, 71.74; Н, 6.02; N, 2.89; P 12.76 %. Перекристаллизацией смеси изомеров **2.102a** и **2.102b** из бензола удалось получить кристалл чистого соединения **2.102a**. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): δ_{H} 7.60 - 7.65 (м, 4Н, *m*-PhP), 7.42 - 7.54 (м, 6Н, Ph), 7.12 - 7.34 (м, 7Н, Ph), 7.07 - 7.14 (м, 3Н, Ph), 5.21 (с, 1Н, CH-Ph), 3.47 (уш.д, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, 2Н, P-CH₂-N), 3.38 (дд, $^2J_{\text{HH}}$ 14.7, $^2J_{\text{PH}}$ 10.3, 2Н, P-CH_B-N), 2.87 - 2.92 (м, 2Н, P-CH₂) 2.23 - 2.31 (м, 2Н, P-CH₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{P} 37.0.

1,8-диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-
(тетрафосфациклотетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 2.103. К раствору соединения **2.56** (0.034 г, 0.05 ммоль) в 4 мл толуола присыпали S_8 (0.007 г, 0.21 ммоль) и затем добавили еще 1 мл толуола. Раствор перемешивали в течение суток. Полученный кристаллический осадок отфильтровали, промыли эфиром 3 раза и сушили на масляном насосе при 0.03 мм. рт. ст. Выход 0.026 г (71 %). Т.пл 130 - 137 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., TMC): δ_{H} 7.95-8.04 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.44 - 7.50 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 4.59 (кв, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, 2Н, CH₃CH), 4.08 - 4.33 (м, 4Н, P-CH₂-N), 3.34 - 3.50 (м, 4Н, P-CH₂), 2.86 (уш.д, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 14.4, P-CH₂-N), 2.55 - 2.81 (м, 4Н, P-CH₂), 1.40 (д, 6Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, CH-CH₃), 0.90 (д, 6Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4, CH-CH₃). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 43.51. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 755 (49) $[\text{M-S}]^+$, 787 (100) $[\text{M}]^+$. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_4$ [786]: С, 58.00; Н, 6.40; N, 3.56; P, 15.74; S, 16.30; Найдено: С, 58.04; Н, 6.38; N, 3.54; P, 15.78; S, 16.31 %. Из фильтрата был выделен кристаллический осадок 1-изопропил-3,6-дифенил-1-азадитиофосфорилциклогептана **2.105** в виде смеси двух изомеров **2.105a** (*рац*-изомер) и **2.105b** (*мезо*-изомер). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., TMC): δ_{H} 8.21 - 8.29 (м, 4Н, *o*-Ph, **2.105a**), 7.98 - 8.04 (м, 6Н, *o*-Ph, **2.105b**), 7.21 - 7.26 (м, 6Н, *m,n*-Ph, **2.105a**), 7.17-7.20 (м, 6Н, *m,n*-Ph, **2.105b**), 3.26 (дд, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 14.8, $^2J_{\text{PH}}$ 9.5, P-CH_{2A}-N, **2.105a**), 3.19 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$

14.8, P-CH_{2A}-N, **2.1056**), 3.17 (д, 2H, ²J_{HH} 14.8, P-CH_{2B}-N, **2.105a**), 3.03 (дд, 2H, ²J_{HH} 14.8, ²J_{PH} 6.6, P-CH_{2B}-N, **2.1056**), 2.41 - 2.55 (м, 2H, N-CH, **2.1056**), 2.26 - 2.35 (м, 2H, N-CH, **2.105a**), 1.20 - 1.60 (м, 8H, P-CH₂, **2.1056+2.105a**), 0.87 (уш.д, 6H, ³J_{HH} 7.1, CH-CH₃, **2.1056+2.105a**), 0.59 (д, 3H, ³J_{HH} 6.1, CH-CH₃, **2.1056**), 0.45 (уш.д, 3H, ³J_{HH} 7.1, CH-CH₃, **2.105a**). ³¹P ЯМР (162 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P 46.06 (**2.105a**), 42.85 (**2.1056**).

1,8-дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 2.104. К раствору соединения **2.57** (0.019 г, 0.02 ммоль) в 3 мл толуола присыпали S₈ (0.008 г, 0.09 ммоль) и затем добавили еще 1 мл толуола. Раствор перемешивался в течение суток. Затем полученный кристаллический осадок отфильтровали, промыли эфиром 3 раза и сушили на масляном насосе при 0.03 мм.рт.ст. Выход **2.104** 0.032 г (74%). Т.пл 129 – 132°C. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д., TMC): δ_H 7.82-8.10 (м, 8H, *o*-Ph), 7.23 - 7.28 (м, 8H, *m*-Ph), 7.13 - 7.19 (м, 4H, *n*-Ph), 4.17 - 4.32 (м, 4H + 2H, P-CH₂-N + N-CH), 3.36 - 3.52 (м, 4H, P-CH₂), 2.90 - 3.05 (м, 4H, P-CH₂-N), 2.61-2.85 (м, 4H, P-CH₂), 2.21 - 2.28 (м, 2H, Cy), 1.93 - 2.02 (м, 2H, Cy), 1.65 - 1.87 (м, 6H, Cy), 1.43 - 1.53 (м, 4H, Cy), 1.25 - 1.39 (м, 2H, Cy), 1.05 - 1.68 (м, 2H, Cy), 0.82 - 0.94 (м, 2H, Cy). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_P 43.7. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн}, %) 867(100) [M]⁺. Рассчитано для C₄₄H₅₈N₂P₄S₄ [866]: C, 60.95; H, 6.74; N, 3.23; P, 14.29; S, 14.79. Найдено: C, 60.95; H, 6.74; N, 3.23; P, 14.29; S, 14.79. % Из фильтрата было выделено несколько кристаллов 1-циклогексил-3,6-дифенил-1-азадитиофосфорилциклогептана **2.1066**. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д. TMC): δ_H 8.01-8.07 (м, 8H, *o*-Ph), 7.39 - 7.51 (м, 12H, *m,n*-Ph), 7.82 - 8.10 (м, 8H, *o*-Ph), 4.17 - 4.35 (м, 4H + 2H, P-CH₂-N + N-CH), 3.32 - 3.54 (м, 4H, PCH₂), 2.87 - 3.01 (м, 4H, PCH₂N), 2.62 -2.83 (м, 4H, PCH₂), 2.24 - 2.29 (м, 2H, Cy), 1.89-2.00 (м, 2H, Cy), 1.61-1.85 (м, 6H, Cy), 1.42-1.55 (м, 4H, Cy), 1.21-1.38 (м, 2H, Cy), 1.05-1.66 (м, 2H, Cy), 0.81-0.95 (м, 2H, Cy). ³¹P ЯМР (162 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_P 43.5.

1,10-ди(4'-метилбензил)-3,8,12,17-тетра(пиридин-2-ил)-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклотетрадекан-3,8,12,17-тетраоксид 2.107. Раствор макроцикла **2.86** 0.05 г (0.06 ммоль) в 5 мл сухого толуола без инертной атмосферы хранили на воздухе в течение 2 недель, после чего наблюдалось выпадение белого кристаллического осадка, который отфильтровали, промыли бензолом и сушили в вакууме. Выход 0.04 г (75%), Т.пл. 213 - 215°C. ¹H ЯМР (400 МГц, C₆D₆, м.д., TMC): δ_H 8.68 (д, 4H, ³J_{HH} 4.8, Py-1),

8.07 (дд, 4Н, $^3J_{HH}$ 7.6, $^3J_{HH}$ 4.8, Py-2), 7.78 (ддм, 4Н, $^3J_{HH}$ 7.6, $^3J_{HH}$ 7.6, $^4J_{HH}$ 1.7, $^4J_{PH}$ 3.3, Py-3), 7.34 (дд, 4Н, $^3J_{HH}$ 7.6, $^3J_{PH}$ 8.3, Py-4), 7.21 (д, $^3J_{HH}$ 7.8, 4Н, *m*-C₆H₄), 7.08 (д, $^3J_{HH}$ 7.8, 4Н, *o*-C₆H₄), 4.58 (д, $^2J_{HH}$ 13.0, 2Н, Tol-CH₂-N), 4.03 (дд, 4Н, $^2J_{HH}$ 15.0, $^2J_{PH}$ 7.5, P-CH₂-N), 3.50 (д, 2Н, $^2J_{HH}$ 13.0, Tol-CH₂-N), 2.92 (дд, 4Н, $^2J_{HH}$ 15.0, $^2J_{PH}$ 5.5, P-CH₂-N), 2.30 (с, 6Н, CH₃), 1.83 – 1.98 (м, 12Н, P-CH₂ + P-CH₂CH₂), 1.47 - 1.60 (м, 4Н, P-CH₂CH₂). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P 39.6. Найдено: С, 63.56; Н, 6.54; N, 9.20; P, 13.65 %. Рассчитано для C₄₈H₅₈N₆O₄P₄ [906]: С, 63.58; Н, 6.40; N, 9.27; P, 13.69 %.

Эксперимент к части 2.5.

Комплексы [P₄N₂]-анов с золотом (I) 2.108 – 2.114 [262, 298, 301]

3,6,10,13-Тетра(хлорозолото)-1,8-диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан 2.108. К лиганду **2.56** (0.1 г, 0.15 ммоль) в 4 мл ацетонитрила добавляли (0.2 г, 0.62 ммоль) тетрагидротиофенхлорозолото(I) в 3 мл ацетонитрила. На следующий день выпавший осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, сушили в вакууме. Выход соединения **2.108**: 0.21 г (85 %) . ^1H ЯМР (400 МГц, ДМФА-d₇, м.д., ТМС): δ_H 8.17 (дд, 8Н, $^3J_{PH}$ 12.9, $^3J_{HH}$ 6.9, *o*-Ph), 7.65 (дд, 4Н, $^3J_{HH}$ 7.5, $^3J_{HH}$ 6.9, *n*-Ph), 7.60 (дд, 8Н, $^3J_{HH}$ 7.5, $^3J_{HH}$ 6.9, *m*-Ph), 4.62 - 4.71 (м, 4Н, P-CH₂-N + 2Н, N-CH), 3.33 - 3.41 (м, 4Н, P-CH₂-N), 2.68 - 2.85 (м, 8Н, P-CH₂), 1.49 (д, $^3J_{HH}$ 6.8, CH₃-CH), 1.12 (д, $^3J_{HH}$ 6.4, CH₃-CH). ^{31}P ЯМР (162 МГц, ДМФА-d₇, м.д.): δ_P 19.9. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн.}, %): 1087.5 (100)[M-2Au-3Cl]⁺. Найдено: С, 28.74; Н, 3.12; Cl, 9.01; N, 1.59; P, 7.91 %. Рассчитано для C₃₈H₅₀Au₄Cl₄N₂P₄ [1588]: С, 28.73; Н, 3.17; Au, 49.60; Cl, 8.93; N, 1.76; P, 7.80 %.

3,7,11,15-Тетра(хлорозолото)-1,9-диизопропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.109. К раствору 0.1 г лиганда **2.61** (0.15 ммоль) в 7 мл абсолютного дихлорметана добавили 0.19 г (0.58 ммоль) тетрагидротиофенхлорозолото(I). Реакционная смесь перемешивалась в течение 24 часов при комнатной температуре. Выпавший белый осадок отфильтровали, промыли несколько раз дихлорметаном до исчезновения запаха тетрагидротиофена. Аналитически чистый образец получен перекристаллизацией из смеси ДМФА: толуол. Выход 0.12 г (51 %), Тпл. 207 - 210°C. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМФА-d₇, м.д., ТМС): δ_H 7.91

- 7.96 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.61 - 7.66 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 4.03 - 4.07 (м, 2Н, N-CH, частично перекрывается сигналами P-CH₂-N), 4.02 (ш.д, ²J_{HH} 15.5, 4Н, P-CH₂-N), 3.71 (ш.д, ²J_{HH} 15.5, 4Н, P-CH₂-N), 2.51 - 2.62 (м, 4Н, P-CH₂), 2.40 - 2.49 (м, 2Н, P-CH₂-CH₂-), 2.23 - 2.36 (м, 6Н, P-CH₂ + CH₂-CH₂-CH₂), 1.17 (д, ²J_{HH} 6.8, 6Н, CH-CH₃), 0.84 (д, ²J_{HH} 6.4, 6Н, CH-CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМФА-d₇, м.д.): δ_P 25.1. Масс-спектр ESI, *m/z*, (I_{отн}, %): 1347 (40, [M-AuCl-Cl]⁺), 1115.4 (29, [M-2AuCl-Cl]⁺), 885.3 (100, [M-3AuCl-Cl]⁺). Найдено: С, 29.58; Н, 3.28; N, 1.71; Р, 7.70 %. Рассчитано для C₄₀H₅₄N₂P₄Au₄Cl₄ [1616]: С, 29.70; Н, 3.34; N, 1.73; Р, 7.67 %.

3,7,11,15-Тетра(хлорозолото)-1,9-дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан 2.110. Получен аналогично комплексу **2.109**. Аналитически чистый образец получен перекристаллизацией из ДМФА. Выход 0.09 г (68%), Т. разл 195 - 199 °С. ¹H ЯМР (400МГц, DMF-d₇, м.д., TMS): δ_H 7.90 - 8.00 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.60 - 7.71 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 4.12 - 4.20 (м, 2Н, N-CH) 4.05 (ш.д, ²J_{HH} 15.7, 4Н, P-CH₂-N), 3.78 (ш.д, ²J_{HH} 15.7, 4Н, P-CH₂-N), 2.52 - 2.62 (м, 4Н, P-CH₂), 2.29 - 2.49 (м, 4Н, P-CH₂-CH₂-), 1.74 - 1.84 (м, 4Н, P-CH₂), 0.68 - 1.71 (м, 20Н, Су). ³¹P ЯМР (162МГц, DMF-d₇): δ_P 24.6. Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}(%), ион): 1427.4 (100, [M-AuCl-Cl]⁺), 1375.4 (32, [M-AuCl-3Cl+H₂O]⁺). Найдено: С, 32.56; Н, 3.69; Au, 46.42; Cl, 8.38; N, 1.67; Р, 7.28 %. Рассчитано для: C₄₆H₆₂Au₄Cl₄N₂P₄ [1696]: С, 32.57; Н, 3.68; Au, 46.44; Cl, 8.36; N, 1.65; Р, 7.30 %.

3,8,12,17-Тетра(хлорозолото)-1,10-дициклогексил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклооктадекан 2.111. Получен аналогично комплексу **2.109**. Выход 85%. ¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃, м.д., TMS): δ_H 7.93 (дд, 8Н, ³J_{PH} 12.2, ³J_{HH} 7.3, *o*-Ph), 7.50 - 7.59 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 4.15 - 4.21 (м, 2Н, N-CH), 4.07 (дд, 4Н, ²J_{HH} 13.6, ²J_{PH} 13.6Гц, P-CH₂-N), 3.12 (дд, 4Н, ²J_{HH} 13.6, ²J_{PH} 7.4, P-CH₂-N), 2.69 - 2.77 (м, 4Н, P-CH₂), 2.31 - 2.41 (м, 4Н, P-CH₂), 1.98 - 2.07 (м, 4Н, P-CH₂CH₂), 1.68 - 1.95 (м, 12Н, P-CH₂CH₂ + Су), 1.48 - 1.58 (м, 2Н, Су), 1.36 - 1.45 (м, 4Н, Су), 1.07 - 1.16 (м, 2Н, Су), 0.95 - 1.04 (м, 2Н, Су), 0.79 - 0.91 (м, 2Н, Су). ³¹P ЯМР (162МГц, CDCl₃, м.д.): δ_P 18.7 м.д. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (I_{отн}, %): 1223.5 (100) [M-2AuCl-Cl]⁺. Найдено: С, 33.24; Н, 3.76; Cl, 8.34; N, 1.59; Р, 7.02%. Рассчитано для C₄₈H₆₆Au₄Cl₄N₂P₄ [1724] : С, 33.43; Н, 3.86; Au, 45.68; Cl, 8.22; N, 1.62; Р, 7.18%.

3,8,12,17-Тетра(хлорозолото)-1,10-ди(4'-метилбензил)-3,8,12,17-тетра(пиридин-2-ил)-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан 2.112. Получен аналогично комплексу **2.109**. Выход 78 %. ^1H ЯМР (400МГц, ДМФА- d_7 , м.д., ТМС): δ_{H} 8.83 (шд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, Py), 8.13 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, Py), 8.05 (м, 4Н, Py, перекрывается сигналом растворителя), 7.62 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4, Py), 7.05 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, C_6H_4), 6.99 (дд, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, C_6H_4), 4.38 (дд, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 14.5, $^2J_{\text{PH}}$ 4.5, 4Н, P- CH_2 -N), 4.27 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, Tol- CH_2 -N), 4.04 (д, 2Н, $^2J_{\text{HH}}$ 13.2, Tol- CH_2 -N), 3.98 (шд, 4Н, $^2J_{\text{HH}}$ 14.5, P- CH_2 -N), 2.61 - 2.70 (м, 8Н, P- CH_2), 2.14 (с, 6Н, CH_3), 1.96 - 2.07 (м, 4Н, P- CH_2CH_2), 1.76 - 1.90 (м, 4Н, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -). ^{31}P ЯМР (162МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 18.3. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 1272.5 (100) $[\text{M}-2\text{AuCl}-\text{Cl}]^+$. Найдено: С, 32.84; Н, 3.39; Cl, 7.89; N, 4.82; P, 6.75%. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{N}_6\text{P}_4$ [1773]: С, 32.52; Н, 3.30; Au, 44.45; Cl, 8.00; N, 4.74; P, 6.99%.

[(1,9-Дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRRR/SSSS)-тетрафосфа-циклогексадекан)хлоридизолото (I)]хлорид 2.113. Смесь 0.1 г (0.13 ммоль) лиганда **2.63** и 0.08 г (0.25 ммоль) тетрагидротиофенхлорозолото(I) растворили в CH_3CN . Через сутки смесь отфильтровали от небольшого количества мелкого осадка, фильтрат сконцентрировали, выделившиеся кристаллы промыли дихлорметаном, сушили в вакууме. Выход 0.06 г (38%), Т.разл 173 - 175°C. ^1H ЯМР (400МГц, ДМФА- d_7 , м.д., ТМС): δ_{H} 8.29 (дд, 8Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.1, $^3J_{\text{PH}}$ 12.5, *o*-Ph), 7.76 (т, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, *n*-Ph), 7.71 (дд, 8Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 6.1, *m*-Ph), 4.20 - 4.53 (м, 6Н, P- CH_2 -N +N-CH), 3.15 - 3.26 (м, 4Н, P- CH_2 -N), 2.36 - 2.55 (м, 4Н, P- CH_2), 1.40 - 1.69 (м, 4Н, P- CH_2 + 4Н, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ + 8Н, Cy), 1.27 - 1.35 (м, 4Н, Cy), 0.97 - 1.07 (м, 2Н, Cy), 0.83 - 0.93 (м, 2Н, Cy), 0.43 - 0.58 (м, 4Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162МГц, ДМФА- d_7 , м.д.): δ_{P} 37.9. Масс-спектр ESI, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%), ион): 1195.5 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$). Найдено: С, 44.65; Н, 5.00; N, 2.14; Au, 32.56; Cl, 5.96; P, 10.21 %. Рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1231]: С, 44.84; Н, 5.04; N, 2.27; Au, 32.00; Cl, 5.77; P, 10.07 %.

3,11-Бис(хлорозолото)[3,7,11,15-тетраметизил-3,7,11,15-(RSRS)-тетрафосфа-1,9-(*m*-ксилилен)-1,9-(эндо,эндо)-диазабицикло[7.7.5]хеникозан] 2.114. К раствору криптанда **1.236** (0.09 г, 0.1 ммоль) в 7 мл дихлорметана добавили суспензию хлорида золота (I) (0.045 г, 0.19 ммоль) в 3 мл дихлорметана. Через 12 часов перемешивания растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом и кристаллизовали

диэтиловым эфиром. Осадок отфильтровали, промыли эфиром, сушили в вакууме. Выход 0.07 г (55%). Т.пл. 225 - 227°C. ^1H ЯМР (400МГц, CD_2Cl_2 , м.д. 303 К): δ_{H} 8.45 (уш.с, 1H, C_6H_4), 7.41 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, C_6H_4), 7.18 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, C_6H_4), 7.07 (с, 4H, Mes), 6.80 (д, 4H, $^4J_{\text{PH}}$ 2.3, Mes), 5.15 - 5.24 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.65–3.71 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.56 - 3.63 (4H, м, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.34 - 3.44 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.00 - 3.08 (м, 2H, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.53 - 2.60 (м, 4H, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.33 (с, 18H, Mes), 2.20 (с, 6H, Mes), 2.08 - 2.18 (м, 2H, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.98 - 2.07 (2H, м, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.69 - 1.78 (2H, м, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.63 (12H, с, Mes). ^{31}P ЯМР (162МГц, CD_2Cl_2 , м.д., 303 К): δ_{P} 22.0; -41.3. Масс-спектр, ESI, m/z ($I_{\text{омн}}$ (%), ион): 1070 (100) [M-AuCl-Cl] $^+$, (MALDI): 1070 (100) [M-AuCl-Cl] $^+$, 1086 (52) [M-AuCl-Cl +O] $^+$. Найдено: С, 48.34; Н, 5.41; Cl, 5.23; N, 2.12; P, 9.32%. Расчитано для $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1337]: С, 48.48; Н, 5.42; Cl, 5.30; N, 2.09; P, 9.26%.

3,7,11,15-Тетра(хлорозолото)[3,7,11,15-тетраметзил-3,7,11,15-(RRRR/SSSS)-тетрафосфа-1,9-(м-ксилилен)-1,9-(эндо,эндо)-диазабицикло[7.7.5]хеникозан] 2.115.
 К раствору комплекса 2.114 (0.03 г, 0.02 ммоль) в 3 мл дихлорметана было добавлено тетрагидрофенхлорозолото (0.013 г, 0.04 ммоль). Через 12 часов перемешивания растворитель удалили в вакууме, остаток кристаллизовали диэтиловым эфиром. Осадок отфильтровали, промыли эфиром, сушили в вакууме. Выход 0.036 г (85 %). Т.пл. > 230 °С. ^1H ЯМР (400МГц, CD_2Cl_2 , м.д., 303 К): δ_{H} 7.99 (уш.с, 1H, C_6H_4), 7.47 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, C_6H_4), 7.27 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, C_6H_4), 7.00 (д, 4H, $^4J_{\text{HH}}$ 3.5, Mes), 6.94 (д, 4H, $^4J_{\text{HH}}$ 3.5, Mes), 5.89 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.4, $^2J_{\text{PH}} \approx 5$, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.29 - 5.36 (м, 2H, CH_2Ar , частично перекрывается с сигналом растворителя), 5.15 (дд, 2H, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 14$, P $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.18 (ддд, 2H, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 14$, $^4J_{\text{HH}} \approx 5$, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.99 - 4.10 (м, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.68 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.4, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.62 - 2.72 (м, 4H, P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.29 (с, 6H, Mes), 2.20 (с, 6H, Mes), 2.03 (уш.с, 12H + 8H, Mes + P $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.70 (уш.с, 12H, Mes). ^{31}P NMR (162 МГц, CD_2Cl_2 , м.д., 303 К): δ_{P} 12.9; 8.0. Масс-спектр ESI, m/z ($I_{\text{омн}}$ (%), ион): 1533 (100, [L+3Au+2Cl] $^+$). Найдено: С, 36.33; Н, 4.13; Cl, 7.23; N, 1.11; P, 6.87%. Расчитано для $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_4$ [1802]: С, 35.96; Н, 4.00; Cl, 7.88; N, 1.15; P, 6.88%.

Общая процедура получения комплексов [P₄N₂]-анов с медью(I) 2.116 – 2.133
[298, 302, 303]

К суспензии лиганда (0.1 г) в 5 мл ацетонитрила или пиридина добавлялся один (для **2.116 – 2.122**), два (для **2.123 – 2.131**) или четыре (для **2.132**) эквивалента CuI или Cu(CH₃CN)₄BF₄ в 5 мл ацетонитрила или пиридина. Смесь перемешивалась двое суток, после чего осадок комплекса либо выпадал самопроизвольно, либо требовалось удаление растворителя в вакууме, и последующая кристаллизация из спирта. Осадок фильтровали, промывали и сушили в вакууме.

[(1,8-Диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан)меди(I)]иодид 2.116. Растворитель – пиридин. Растворитель удаляли в вакууме. Выход 58 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.62 - 7.70 (м, 8H, Ph), 7.46 - 7.52 (м, 4H, Ph), 7.34 - 7.41 (м, 8H, Ph), 3.47 (уш. дд, 4H, ²J_{HH} 13.2, ³J_{PH} 6.3, P-CH_{2A}-N), 3.34 (уш. дд, 4H, ²J_{HH} 13.2, ³J_{PH} 6.3, P-CH_{2B}-N), 2.51 - 2.69 (м, 4H + 2H, P-CH₂ + N-CH), 1.58 - 1.63 (м, 4H, P-CH₂), 0.86 (д, ³J_{HH} 6.5, CH₃-CH-CH₃), 0.65(д, ³J_{HH} 6.5, CH₃-CH-CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 9.8. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (I_{отн}, %, ион): 722(100)[M-I]⁺ Найдено: С, 53.72; Н, 5.91; Cu, 7.49; I, 14.95; N, 3.32; P, 14.60 %. Расчитано для C₃₈H₅₀ CuIN₂P₄ [848.5]: С, 53.75; Н, 5.93; Cu, 7.48; I, 14.94; N, 3.30; P, 14.59 %.

[(1,8-Диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфацикло-тетрадекан)меди(I)]тетрафтороборат 2.117. Растворитель – пиридин. Растворитель удаляли в вакууме. Выход 54 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.62 - 7.70 (м, 8H, Ph), 7.46 - 7.52 (м, 4H, Ph), 7.34 - 7.41 (м, 8H, Ph), 3.55 (уш. дд, 8H, ²J_{HH} 13.2, ³J_{PH} 6.3, P-CH₂-N), 2.51 - 2.69 (м, 4H + 2H, P-CH₂ + N-CH), 1.58 - 1.63 (м, 4H, P-CH₂), 0.86 (д, ³J_{HH} 6.5, CH₃-CH-CH₃), 0.65 (д, ³J_{HH} 6.5, CH₃-CH-CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 9.8. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (I_{отн}, %, ион): 722 (100)[M-BF₄]⁺. Найдено: С, 56.43; Н, 6.20; В, 1.32; Cu, 7.88; F, 9.38; N, 3.47; P, 15.31 %. Расчитано для C₃₈H₅₀BCuF₄N₂P₄ [808.5]: С, 56.41; Н, 6.23; В, 1.34; Cu, 7.85; F, 9.39; N, 3.46; P, 15.31 %.

[(1,8-Дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан)меди(I)]иодид 2.118. Растворитель – пиридин. Растворитель удаляли в вакууме. Выход 62 %. ¹H ЯМР (400 МГц, CD₂Cl₂, м.д., ТМС): δ_H

7.74 - 7.56 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.46 - 7.52 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 3.79 (д, $^2J_{HH}$ 14.4, 4Н, P-CH_{2A}-N), 3.67 (д, $^2J_{HH}$ 14.4, 4Н, P-CH_{2B}-N), 3.06 - 3.17(м, 4Н, P-CH₂), 2.29 - 2.36 (м, 2Н, Cy), 2.00 - 2.09 (м, 4Н, P-CH₂), 1.80 - 1.86 (м, 2Н, Cy), 1.70 - 1.78 (м, 4Н, Cy), 1.63 - 1.70 (м, 2Н, Cy), 1.49 - 1.56 (м, 2Н, Cy), 1.30 - 1.41 (м, 4Н, Cy), 1.03 - 1.21 (м, 8Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD₂Cl₂, м.д.): δ_P 9.78. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 801.5 (100) [M - I]⁺. Найдено: С, 57.13; Н, 6.93; N, 3.05; P, 13.71; Cu, 6.74; I, 13.40 %. Рассчитано для C₄₄H₅₈CuIN₂P₄ [928.5]: С, 56.87; Н, 6.84; Cu, 6.84; I, 13.66; N, 3.01; P, 13.33%.

[(1,8-Ди(*втор*-бутил)-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклотетрадекан)меди(I)]иодид 2.119. Растворитель – пиридин. Растворитель удаляли в вакууме. Выход 45 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., TMC): δ_H 7.66 - 7.72(м, 8Н, *o*-Ph), 7.51 (дд, $^3J_{HH}$ 7.5, $^3J_{HH}$ 7.3, 4Н, *n*-Ph), 7.40 (дд, $^3J_{HH}$ 7.5, $^3J_{HH}$ 7.6, 8Н, *m*-Ph), 3.56 (д, 4Н, $^1J_{HH}$ 14.5, P-CH_{2A}-N), 3.53 - 3.59 (м, 2Н, N-CH), 3.43 (д, 4Н, $^1J_{HH}$ 14.52, P-CH_{2B}-N), 2.52 - 2.65 (м, 4Н, P-CH₂), 1.58 - 1.65 (м, 4Н, P-CH₂), 1.32 - 1.43 (м, 2Н, CH-CH₂-), 1.16 - 1.25 (м, 2Н, CH-CH₂-), 1.14 (т, 6Н, $^3J_{HH}$ 7.0, CH₂-CH₃), 0.83 (д, 6Н, $^3J_{HH}$ 6.6, CH-CH₃), ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 11.0. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 749 (100) [M-I]⁺ Найдено: С, 54.76; Н, 6.21; Cu, 7.22; I, 14.49; N, 3.18; P, 14.13 %. Рассчитано для C₄₀H₅₄CuIN₂P₄ [876.5]: С, 54.77; Н, 6.20; Cu, 7.24; I, 14.47; N, 3.19; P, 14.12 %.

[(1,9-Диизопропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклогексадекан)меди(I)] иодид 2.120. Растворитель ацетонитрил. Выход 15 %. ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl₃, м.д.): δ_P -26.7; -17.5. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 749.5 (100, [M-I]⁺). Найдено: С, 54.675; Н, 6.07; Cu, 7.494; I, 14.87; N, 3.33; P, 14.21 %. Рассчитано для C₄₀H₅₄CuIN₂P₄ [876.5]: С, 54.77; Н, 6.20; Cu, 7.24; I, 14.47; N, 3.19; P, 14.12%.

[(1,9-Диизопропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRRR/SSSS)-тетра-фосфациклогексадекан)меди(I)]тетрафтороборат 2.121. Растворитель ацетонитрил. Выход 18 %. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD₂Cl₂, м.д.): δ_P -25.4; -18.5. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 749.5 (100, [M-BF₄]⁺). Найдено: С, 57.67; Н, 6.87; Cu, 7.94; N, 3.32; P, 14.62 %. Рассчитано для C₄₀H₅₄BCuF₄N₂P₄ [836.5]: С, 57.39; Н, 6.50; В, 1.29; Cu, 7.59; F, 9.08; N, 3.35; P, 14.80%.

[(1,9-Дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRRR/SSSS)-тетрафосфациклогексадекан)меди(I)]иодид 2.122. Растворитель ацетонитрил. Выход 13 %. ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{P} -25.2; -17.9. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 830 (100, $[\text{M-I}]^+$). Найдено: С, 57.59; Н, 6.54; Cu, 6.88; I, 13.98; N, 2.87; P, 12.62 %. Рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{CuIN}_2\text{P}_4$ [956.5]: С, 57.71; Н, 6.53; Cu, 6.64; I, 13.26; N, 2.93; P, 12.94 %.

Дийодо(1,8-диизопентил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RSSR)-тетрафосфациклотетрадекан)димедь(I) 2.123. Растворитель ацетонитрил. Растворитель удаляли в вакууме. Выход 52 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , м.д., TMS): δ_{H} 7.78 - 7.84(м, 8H, *m*-Ph), 7.36 - 7.44 (м, 12H, *o,n*-Ph), 4.47 - 3.58 (м, 4H P- $\text{CH}_{2\text{A}}$ -N), 3.55 (уш.д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 14.2, P- CH_2), 2.61 - 2.70 (м, 4H, P- $\text{CH}_{2\text{B}}$ -N), 1.96 - 2.05 (м, 4H, P- CH_2), 1.68 - 1.76 (м, 2H, N-CH), 1.35 - 1.46 (м, 2H, CH- CH_2), 1.04 - 1.14 (м, 2H, CH- CH_2), 0.78 - 0.87 (м, 2H, CH- CH_2), 0.54 - 0.63 (м, 2H, CH- CH_2), 0.25 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.21, $^3J_{\text{HH}}$ 7.55, CH_2 - CH_3), 0.19 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.21, CH_2 - CH_3), ^{31}P ЯМР (162МГц, CD_3CN , м.д.): δ_{P} -31.4. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1097 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$ Найдено: С, 46.02; Н, 5.37; Cu, 11.57; I, 23.14; N, 2.58; P, 11.29 %. Рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1095]: С, 46.04; Н, 5.34; Cu, 11.60; I, 23.16; N, 2.56; P, 11.31 %.

Дийодо(1,9-добензил-3,7,11,15-тетраметзил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRSS)-тетрафосфациклогексадекан)димедь(I) 2.124. Растворитель пиридин. Выход 34 %; т.пл. 191 - 193 °С. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -40.8. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1332 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1206 (60) $[\text{M-I}]^+$. Найдено: С, 54.25; Н, 5.86; N, 2.10; P, 9.28%. Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1330]: С, 54.10; Н, 5.90; Cu, 9.54; N, 2.10; P, 9.30 %. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленной диффузией бензола в раствор **2.124** в пиридине. Из фильтрата после выделения основного продукта выделились кристаллы соединения **дийодо-[бис(1-бензил)-3,7-димезитил-1-аза-3,7-(RS)-дифосфациклооктан]димедь(I) 2.133.** Выход 12 %. ^1H ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_{H} 1.96-3.04 (м, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$), 2.25 (с, 6H, *n*- CH_3 в Mes), 2.53 (с, 12H, *o*- CH_3 в Mes), 4.49 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.1, P- $\text{CH}_{2\text{B}}$ N), 5.04 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.1, P- $\text{CH}_{2\text{A}}$ N), 6.92 (с, 4H, *m*-H в Mes). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6H_6 , м.д.): δ_{P} -36.7. Найдено: С, 54.81; Н, 6.01; Cu, 9.55; I, 19.12; N, 2.06; P, 9.2 %. Рассчитано для: $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{P}_4\text{N}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$ [1330]: С, 54.10; Н, 5.90; Cu, 9.54; I, 19.05; N, 2.10; P, 9.30%.

Диоодо(1,9-диизопропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRSS)-тетрафосфациклогексадекан)димедь(I) 2.125. Растворитель ацетонитрил. Выход 36 %. ^{31}P ЯМР (162МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -31.3. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 749.5 (100) $[\text{M}-\text{Cu}-2\text{I}]^+$. Найдено: С, 44.63; Н, 5.04; Cu, 12.08; I, 24.12; N, 2.78; P, 11.80%. Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1066]: С, 45.00; Н, 5.10; Cu, 11.90; I, 23.77; N, 2.62; P, 11.60%.

Диоодо(1,9-дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRSS)-тетрафосфациклогексадекан)димедь(I) 2.126. Растворитель ацетонитрил. Выход 36 %. ^{31}P ЯМР (162МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} -36.4. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 830.5 (100) $[\text{M}-\text{Cu}-2\text{I}]^+$. Найдено: С, 48.23; Н, 5.22; Cu, 11.08; I, 21.98; N, 2.43; P, 10.80%. Рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1146]: С, 48.14; Н, 5.44; Cu, 11.07; I, 22.11; N, 2.44; P, 10.79 %.

Диоодо(1,10-добензил-3,8,12,17-тетраметил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRSS)-тетрафосфациклооктадекан)димедь(I) 2.127. Растворитель пиридин. Выход 36 %; т.пл. 181-185 °С. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1360 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено: С, 54.87; Н, 5.98; N, 2.10; P, 9.18%. Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [1358]: С, 54.75; Н, 6.08; Cu, 9.34; N, 2.06; P, 9.11%. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием пиридина из насыщенного раствора **2.127**.

Диоодо(1,11-бис(пиридин-4'-ил)метил)-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RRSS)-тетрафосфациклододекан)димедь(I) 2.128. Растворитель пиридин. Выход 37 %; т.пл. 227 - 229 °С. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1390 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_4$ [1388]: С, 53.57; Н, 6.09; Cu, 9.14; N, 4.03; P, 8.91%. Найдено: С, 53.62; Н, 6.05; N, 4.12; P, 8.98%. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием пиридина из насыщенного раствора **2.128**.

Диоодо(1,11-бис(2'-(пиридин-2''-ил)этил)-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RRSS)-тетрафосфациклододекан)димедь(I) 2.129. Растворитель пиридин. Выход 43 %; т.пл. 213 - 215 °С. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1418 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено: С, 54.27; Н, 6.28; N, 4.10; P, 8.78 %. Рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_4$ [1416]: С, 54.20; Н, 6.25; Cu, 8.96; N, 3.95; P, 8.74 %. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием пиридина из насыщенного раствора **2.129**.

μ -Диоодо-(1,11-добензил-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RRSS)-тетрафосфациклододекан)димедь (I) 2.130. Растворитель пиридин. Выход 44 %; т.пл.

232 - 237 °С. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{отн}$, %, ион): 1388 (100) [M+H]⁺. Найдено: С, 55.43; Н, 6.14; N, 2.01; Р, 8.94 %. Рассчитано для C₆₄H₈₆Cu₂I₂N₂P₄ [1386]: 55.37; Н, 6.24; Cu, 9.16; N, 2.02; Р, 8.92%. Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленным упариванием пиридина из насыщенного раствора **2.130**. Единичные кристаллы комплекса **дииодо-(1,11-добензил-3,9,13,19-тетраметил-1,11-диаза-3,9,13,19-(RSRS)-тетрафосфациклододекан)димедь (I) (2.131)** получены медленной диффузией бензола в раствор комплекса **2.130** в пиридине.

Тетраиодо(1,9-(2'-пиридин-2-ил)этил)-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RRSS)-тетрафосфациклогексадекан)тетрамедь(I) 2.132. Растворитель пиридин. Выход 44 %; Т.пл. 235-237 °С. ³¹P{H} ЯМР (C₆H₆, м.д.): δ_P -36.8. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{отн}$, %, ион): 1744 (100) [M+H]⁺. Найдено: С, 41.43; Н, 4.54; N, 3.43; Р, 7.12 %. Рассчитано для C₆₀H₈₀Cu₄I₄N₄P₄ [1742]: С, 41.35; Н, 4.63; Cu, 14.58; N, 3.21; Р, 7.11 %. Кристаллы пригодные для РСА получены медленной диффузией свежеперегнанного ТГФ в раствор комплекса **2.132** в пиридине.

Общая процедура получения комплексов [P₄N₂]-анов с никелем (II) 2.134 – 2.139 [217, 264]

К раствору лиганда (0.15 ммоль) в 3 мл CH₃CN прилили раствор (0.15 ммоль) Ni(CH₃CN)₄(BF₄)₂ или Ni(H₂O)₄(BF₄)₂ в 4 мл CH₃CN. Реакционная смесь приобретала красный цвет. Раствор перемешивался в течение суток. Затем растворитель удаляли в вакууме, полученный осадок промывали эфиром 3 раза, сушили в вакууме.

[(1,8-диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфацикло-тетрадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.134. Получен из Ni(CH₃CN)₄(BF₄)₂. Выход 74 %. Т_{разл} 266 °С. Спектральные данные для RSSR-изомера **2.134а**: ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., TMC): δ_H 7.33 - 7.39 (м, 4H, *n*-Ph), 7.14 - 7.20 (м, 16H, *o,m*-Ph), 3.58 (уш.д, 4H, ³J_{HH} 12.6, P-CH_{2A}-N), 3.16 (уш.д, 4H, ²J_{HH} 12.2, P-CH_{2B}-N), 3.11 - 3.19 (м, 2H, N-CH), 2.37 - 2.51 (м, 8H, P-CH₂), 1.13 (д, 6H, ³J_{HH} 6.6, CH-CH₃). ³¹P NMR (162 МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 47.3. Спектральные данные для RSRS-изомера **2.134б**: ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., TMC): δ_H 7.46 - 7.52 (м, 4H, *n*-Ph), 7.33 - 7.39 (м, 8H, *m*-Ph), 7.14 - 7.20 (м, 8H, *o*-Ph), 3.92 - 3.98 (м, 2H, N-CH), 3.43 (уш.д, 4H, ²J_{HH} 13.2, P-CH_{2A}-N), 3.01 (уш.д, 4H,

$^2J_{HH}$ 12.7, P-CH_{2B}-N), 2.63 - 2.68 (м, 4H, P-CH_{2A}), 2.36 - 2.51 (м, 4H, P-CH_{2B}), 1.11 (д, 6H, $^3J_{HH}$ 6.8, CH-CH₃). ^{31}P NMR (162 МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 48.8. Соотношение изомеров **2.134a** : **2.134b** составляет 1 : 0.15. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{отн}$, %, ион): 717 (100) [M - 2BF₄]⁺. Найдено: С, 51.25; Н, 5.56; В, 2.48; F, 17.16; N, 3.18; Ni, 6.59; P, 13.90 %. Рассчитано для C₃₈H₅₀B₂F₈N₂NiP₄ [891]: С, 51.22; Н, 5.66; В, 2.43; F, 17.06; N, 3.14; Ni, 6.59; P, 13.90 %.

[(1,8-ди(втор-бутил)-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.135. Получен из Ni(CH₃CN)₄(BF₄)₂. Выход 77%. Т. разл 234 °С. Спектральные данные для *RSSR*-изомера **2.135a**: 1H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.27-7.43 (м, 8H, *m*-Ph), 7.11 - 7.21(м, 12H, *o,n*-Ph), 3.67 (д, 2H, $^3J_{HH}$ 12.6, P-CH_{2A}-N), 3.54 (д, 2H, $^3J_{HH}$ 13.0, P-CH_{2B}-N), 3.11 - 3.19 (м, 2H, P-CH_{2B}-N + 2H, N-CH), 2.78 - 2.86 (м, 2H, P-CH_{2Г}-N), 2.38 - 2.54 (м, 8H, P-CH₂), 1.56 - 1.65 (м, 2H, CH-CH₂), 1.33 - 1.40 (м, 2H, CH-CH₂), 1.10 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.7, CH-CH₃), 1.08 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.8, CH-CH₃), 0.89 (т, 6H, $^3J_{HH}$ 7.2, CH₂-CH₃). ^{31}P ЯМР (162 М, CD₃CN, м.д.): δ_P 45.8. Спектральные данные для *RSRS*-изомера **2.135b**: 1H ЯМР (400 МГц, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.44 - 7.55 (м, 12H, *o,n*-Ph), 7.26 - 7.39 (м, 8H, *m*-Ph), 3.86 - 3.96 (м, 2H, P-CH_{2A}-N + 2H, N-CH), 3.15 - 3.28 (м, 2H, P-CH_{2B}-N), 2.78 - 2.89 (м, 2H, P-CH_{2B}-N), 2.64 - 2.73 (м, 2H, P-CH_{2Г}-N), 2.40 - 2.61 (м, 8H, P-CH₂), 1.35 - 1.49 (м, 2H, CH-CH_{2A}), 1.22 - 1.30 (м, 2H, CH-CH₂), 0.99 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.7, CH-CH₃), 0.97 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.7, CH-CH₃), 0.55 - 0.67 (м, 6H, CH₂-CH₃). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 47.0. Соотношение изомеров **2.135a** : **2.135b** составляет 1 : 0.12. Масс-спектр ESI_{pos}, m/z , ($I_{отн}$, %, ион): 779 (100)[M - BF₄ - BF₃ + O]⁺. Найдено: С, 52.29; Н, 5.95; В, 2.30; F, 16.60; N, 3.08; Ni, 6.35; P, 13.48 %. Рассчитано для C₄₀H₅₈B₂F₈N₂NiP₄ [919]: С, 52.27; Н, 5.92; В, 2.35; F, 16.54; N, 3.05; Ni, 6.39; P, 13.48 %.

[(3,6,10,13-тетрафенил-1,8-дициклогексил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.136. Получен из Ni(CH₃CN)₄(BF₄)₂. Выход 69%. Т. пл. 224 - 228 °С. Спектральные данные для *RSSR*-изомера **2.136a**: 1H ЯМР (400 М, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.32 - 7.39 (м, 4H, *n*-Ph), 7.12 - 7.20(м, 16H, *o,m*-Ph), 3.65 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 13.2, P-CH_{2A}-N), 3.43 - 3.55 (м, 2H, N-CH), 3.21 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 12.2, P-CH_{2B}-N), 2.34 - 2.50 (м, 8H, P-CH₂), 1.78 - 1.90 (м, 10H, Cy), 1.23 - 1.44 (м, 10H, Cy). ^{31}P ЯМР (162М, CD₃CN, м.д.): δ_P 48.2. Спектральные данные для *RSSR*-изомера **2.136b**: 1H ЯМР (400МГц, CD₃CN, м.д., ТМС): δ_H 7.32 - 7.39 (м, 4H, *n*-Ph), 7.12 - 7.20 (м, 16H, *m,o*-Ph), 3.85 - 3.96 (м, 2H, N-CH), 3.03 (д, 4H, $^3J_{HH}$ 12.2, P-CH_{2A}-N), 2.70 - 2.79 (м, 4H, P-CH_{2A}),

2.61 - 2.68 (м, 4Н, P-CH_{2B}-N), 2.34 - 2.50 (м, 4Н, P-CH_{2B}), 1.78 - 1.90 (м, 4Н, Cy), 1.59 - 1.69 (м, 8Н, Cy), 1.23 - 1.44 (м, 8Н, Cy). ³¹P ЯМР (162 МГц, CD₃CN, м.д.): δ_P 48.9. Соотношение изомеров **2.136a** : **2.136b** составляет 1 : 0.10. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн.} %, ион): 831(100) [M - BF₄ - BF₃ + O]⁺, 798 (100) [M - 2BF₄]²⁺. Найдено: С, 54.48; Н, 6.00; В, 2.13; F, 15.62; N, 2.84; Ni, 6.04; P, 12.71 %. Рассчитано для C₄₄H₅₈B₂F₈N₂NiP₄ [971]: С, 54.42; Н, 6.02; В, 2.23; F, 15.65; N, 2.88; Ni, 6.04; P, 12.76 %.

[(1,10-Дипропил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.137. Получен из [Ni(H₂O)₄](BF₄)₂. Выход 38 %. ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): δ_H 0.51 (т, 6Н, ³J_{HH} 7.4, CH₃), 0.93 (дкв., 4Н, ³J_{HH} 7.4, ²J_{HH} 13.5, CH₂-CH₃), 2.12 - 2.14 (м, 4Н, P-CH₂-CH₂), 2.51 - 2.77 (м, 8Н, P-CH₂ + 4Н, N-CH₂ + 4Н, P-CH₂-CH₂), 2.81 (д, 4Н, ²J_{HH} 13.9, P-CH₂-N), 3.17 (д, 4Н, ²J_{HH} 13.9, P-CH₂-N), 7.20 (дд, 8Н, ³J_{HH} 7.7, ³J_{HH} 7.6, *m*-Ph), 7.28 - 7.34 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.41 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.4, ³J_{HH} 7.4, *n*-Ph). ³¹P{¹H} ЯМР (CD₃CN, м.д.): δ_P -6.5. Масс-спектр MALDI, *m/z*, (*I*_{отн.} %, ион): 774 [M-2BF₄]⁺. Найдено: С, 53.15; Н, 6.08; Ni, 6.32; N, 2.75; P, 13.21 %. Рассчитано для C₄₂H₅₈B₂F₈NiN₂P₄ [947]: С, 53.26; Н, 6.17; В, 2.28; F, 16.05; N, 2.96; Ni, 6.20; P, 13.08 %.

[(1,10-Дитретбутил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-тетрафосфациклооктадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.138. Получен из [Ni(H₂O)₄](BF₄)₂. Выход 76%. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 0.88 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.99 - 2.25 (м, 8Н, CH₂-CH₂), 2.49 - 2.65 (м, 8Н, P-CH₂), 3.01 (шд, 4Н, ²J_{HH} 13.2, P-CH₂-N), 3.27 (д, 4Н, ²J_{HH} 13.2, P-CH₂-N), 7.09 - 7.15 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.40 - 7.50 (м, 12Н, *m,n*-Ph). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_P -6.1. Найдено: С, 54.23; Н, 6.42; Ni, 6.12; N, 2.73; P, 12.75%. Рассчитано для C₄₄H₆₂B₂F₈NiN₂P₄ [975]: С, 54.19; Н, 6.41; В, 2.22; F, 15.59; N, 2.87; Ni, 6.02; P, 12.70 %.

[(1,10-Ди(4'-метилбензил)-3,8,12,17-тетра(пиридин-2-ил)-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан)никеля(II)]тетрафтороборат 2.139. Получен из Ni(CH₃CN)₄(BF₄)₂. Выход 43 %. ¹H ЯМР (400МГц, ДМФА-d₇, м.д., ТМС): δ_H 8.76 (шс, 4Н, Py), 7.55 - 7.62 (м, 8Н, Py), 7.34 - 7.41 (м, 4Н, Py), 6.88 (д, ³J_{HH} 7.8, C₆H₄), 6.67 (дд, ³J_{HH} 7.8, C₆H₄), 3.43 - 3.77 (м, 4Н, Tol-CH₂-N, перекрываются сигналом воды в растворителе), 3.34 (дд, 4Н, ²J_{HH} 12.4, ²J_{PH} 13.3, 4Н, P-CH₂-N), 3.26 (шд, 4Н, ²J_{HH} 12.4, P-CH₂BN), 2.47 - 2.68 (м, 8Н, P-CH₂), 2.24 - 2.37 (м, 8Н, P-CH₂CH₂), 2.20 (с, 6Н, CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, C₆D₆, м.д.): δ_P 11.3. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн.} %, ион): 902 (100) [M-

$2\text{BF}_4]^+$. Найдено: С, 53.54; Н, 5.46; N, 7.84; P, 11.76%. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{NiP}_4$ [1075]: С, 53.62; Н, 5.44; В, 2.01; F, 14.14; N, 7.82; Ni, 5.46; P, 11.52 %.

Дихлоро[1,8-диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклогексадекан]кобальт(II) 2.140. К суспензии 0.2 г (0.30 ммоль) лиганда **2.56** в 5 мл CH_3CN добавили раствор CoCl_2 0.04 г (0.31 ммоль) в 3 мл CH_3CN . Смесь нагревали до 50°C в течение суток. Растворитель удалили в вакууме, остаток кристаллизовали из эфира. Выход 0.1 г (42 %). Масс-спектр MALDI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 717 (68) $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$, 752.5 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ Найдено: С, 57.59; Н, 6.48; Cl, 9.03; N, 3.33; P, 15.92, Co, 7.42 %. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{P}_4$ [788]: С, 57.88; Н, 6.39; Cl, 8.99; Co, 7.47; N, 3.55; P, 15.71 %.

Общая процедура получения комплексов $[\text{P}_4\text{N}_2]$ -анов с железом (II) 2.141 – 2.144. [314]

Эквимольные количества лиганда и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$ (по ≈ 0.2 ммоль), растворили в 10 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 12 часов. Получившийся раствор сконцентрировали упариванием растворителя в вакууме, остаток кристаллизовали из диэтилового эфира. Осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром, высушили в вакууме.

[Бис(ацетонитрил)-(1,9-диизопропил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан)железа(II)] тетрафтороборат 2.141. Выход 73%, Т.пл. 230°C , ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{H} 0.72 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5, CH_3), 0.94 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5, CH_3), 1.09 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.5, CH_3) 1.96 (с, 6H, CH_3CN), 1.96 - 2.04 (м, 4H, P- CH_2 , частично перекрывается с сигналом растворителя), 2.19 - 2.33 (м, 4H, CH_2) 2.45-2.55 (м, 4H, P- CH_2), 2.67 - 2.76 (м, 4H, P- CH_2), 3.39 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 14.6, P- CH_2 -N), 3.80 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 14.6, P- CH_2 -N), 7.30 - 7.36 (м, 8H, *m*-Ph), 7.43 - 7.53 (м, 12H, *o,n*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 19.3. Масс-спектр MALDI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 761.4 $[\text{M}-\text{BF}_4-\text{BF}_3-2\text{CH}_3\text{CN}]^+$. Найдено: С, 53.23; Н, 5.96; N, 5.51; Fe, 5.89; P, 12.73%. Рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_4\text{P}_4$, [998]: С, 52.94; Н, 6.06; В, 2.17; F, 15.22; Fe, 5.59; N, 5.61; P, 12.41%.

[Бис(ацетонитрил)-(1,9-дициклогексил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан) железа(II)] тетрафтороборат 2.142.

Выход 70 %, Т.пл. 229 - 232°C. ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{H} 0.93 - 1.06 (м, 6H, Cy), 1.19 - 1.28 (м, 2H, Cy), 1.37 - 1.43 (м, 2H, Cy), 1.46 - 1.50 (м, 2H, Cy), 1.55 - 1.61 (м, 2H, Cy), 1.62 - 1.70 (м, 4H, Cy), 1.77 - 1.87 (м, 2H, Cy), 1.96 (с, 6H, CH_3CN), 1.96 - 2.05 (м, 4H, P- CH_2 , перекрывается с сигналом растворителя), 2.23 - 2.32 (м, 4H, CH_2), 2.40 - 2.51 (м, 4H, P- CH_2), 3.34 - 3.53 (м, 2H, N-CH, перекрывается с P- CH_2 -N), 3.42 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 13.8, P- CH_2 -N), 3.90 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 13.8, P- CH_2 -N), 7.30 - 7.39 (м, 8H, *m*-Ph), 7.45 - 7.56 (м, 12H, *o,n*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 18.3. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 881.4 [$\text{M}+\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}-2\text{BF}_4$], 411.2 [$\text{M}-2\text{BF}_4^- - 2\text{CH}_3\text{CN}$] $^{2+}$. Найдено: C, 55.66; H, 6.31; N, 5.14; Fe, 5.09; P, 11.31%. Рассчитано для $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_4\text{P}_4$, [1079]: C, 55.69; H, 6.36; B, 2.00; F, 14.09; Fe, 5.18; N, 5.20; P, 11.49 %.

[Бис(ацетонитрил)-(1,10-дитретбутил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RSSR)-тетрафосфациклооктадекан) железа(II)] тетрафтороборат 2.143. Выход 39 %, Т_{пл} 185 °C. ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{H} 0.65 (с, 18H, *t*-Bu), 1.88 - 2.20 (м, 4H, - CH_2 - CH_2), 1.96 (с, 6H, CH_3CN), 2.38 (шд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.0, P- CH_2), 2.78 (шд, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.0, P- CH_2), 3.26 (д, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.7, P- CH_2 -N), 3.37 (д, 4H, $^2J_{\text{HH}}$ 13.7, P- CH_2 -N), 7.39 (дд, 8H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, *o*-Ph), 7.46 - 7.49 (м, 8H, *m*-Ph), 7.57 (дд, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1, *n*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 16.3. Масс-спектр MALDI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 817.4 [$\text{M}-\text{BF}_4-\text{BF}_3-2\text{CH}_3\text{CN}$] $^+$. Найдено: C, 54.55; H, 6.46; Fe, 14.43; N, 5.76; P, 11.75 %. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_2\text{P}_4$ [1054]: C, 54.68; H, 6.50; B, 2.05; F, 14.41; Fe, 5.30; N, 5.31; P, 11.75 %.

[Бис(ацетонитрил)-(1,9-дитретбутил-3,7,11,15-тетрафенил-1,9-диаза-3,7,11,15-(RSSR)-тетрафосфациклогексадекан)железа(II)] тетрафтороборат 2.144. Выход 26 %, Т_{пл} 196-198 °C. ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{H} 0.84 (с, 18H, *t*-Bu), 1.96 (с, 6H, CH_3CN), 1.96 - 2.05 (м, 4H, P- CH_2 , частично перекрывается с сигналом растворителя), 2.19 - 2.33 (м, 4H, CH_2), 2.43 - 2.58 (м, 4H, P- CH_2), 3.35 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 13.8, P- CH_2 -N), 3.96 (д, 4H, $^2J_{\text{HP}}$ 13.8, P- CH_2 -N), 7.29 - 7.36(м, 8H, *m*-Ph), 7.41 - 7.52(м, 12H, *o,n*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 20.0. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 385.2 [$\text{M}-2\text{BF}_4-2\text{CH}_3\text{CN}$] $^{2+}$. Найдено: C, 53.66; H, 6.21; N, 5.44; Fe, 5.49; P, 12.31 %. Рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_4\text{P}_4$, [1026]: C, 53.83; H, 6.29; B, 2.11; F, 14.81; Fe, 5.44; N, 5.46; P, 12.07 %.

Взаимодействие лиганда 2.61 с FeCl_2 . К смеси 0.1 г (0.15 ммоль) лиганда **2.61** и 0.02 г (0.16 ммоль) FeCl_2 добавили 7 мл ацетонитрила, реакционную смесь перемешивали 24 ч. Образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровали.

Фильтрат упарили, остаток промыли эфиром и высушили. Кристаллизация порошка, полученного из фильтрата, из смеси ацетонитрил-диэтиловый эфир дала единичные кристаллы комплекса **2.145а**. ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{H} 0.72 (шс, 6H, CH_3), 0.95 (шс, 6H, CH_3), 1.74 - 1.82 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.43 - 2.52 (м, 4H, P- CH_2), 2.66 - 2.77 (м, 4H, P- CH_2), 3.02 - 3.14 (м, 2H, N-CH), 3.36 - 3.48 (м, 4H, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.77 - 3.89 (м, P- $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.29 - 7.38 (м, 8H, *m*-Ph), 7.42 - 7.53 (м, 12H, *o,n*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 18.1. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 777 [$\text{M-2CH}_3\text{CN}$] $^+$. Кристаллизация фильтрата из спирта дает единичные кристаллы, содержащие смесь двух комплексов **2.145б** и **2.145г**. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 5.2 (**2.145б**); 32.77, 10.6, 7.74 (ABX₂-система) (**2.145г**). Кристаллизация фильтрата из смеси ацетонитрил-спирт фракцию, содержащую кристаллы **2.145а** и **2.145в**. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): δ_{P} 22.72, 12.40 ($^2J_{\text{AA}}$, 62.43, $^2J_{\text{AB}}$ 95.68, $^2J_{\text{AB}}$, 57.88, $^2J_{\text{BB}}$, 77.90 Гц (**2.145в**).

Дихлоро(1,10-добензил-3,8,12,17-тетрафенил-1,10-диаза-3,8,12,17-(RRSS)-тетрафосфациклооктадекан)дизелесо(II) 2.146. К 0.095 г (0.13 ммоль) лиганда **2.82** добавили 0.032 г (0.26 ммоль) дихлорида железа. Смесь растворили в 5 мл ацетонитрила и перемешивали ночь. После частичного упаривания растворителя и медленной диффузии диэтилового эфира в раствор выпали светло-желтые кристаллы комплекса **2.146**. Выход 0.05 г (45 %). Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 826 (100) [M-4Cl] $^+$. Найдено: С, 52.24; Н, 6.01; Cl, 15.01; Fe, 11.91; N, 2.82; P, 12.78%. Рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_2\text{P}_4$ [968]: С, 52.10; Н, 6.04; Cl, 14.64; Fe, 11.53; N, 2.89; P, 12.79 %.

Комплексы 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с Ni(II) и Pt(II) [226, 236, 239]

Общая методика синтеза цис-комплексов LPtCl₂ (где L = 1-аза-3,6-дифосфациклогептан) 2.147 – 2.149.

Раствор дихлоро(1,5-циклооктадиен)платины(II) (0.2 ммоль) (5 мл) добавляли по каплям к раствору лиганда (0.2 ммоль, 5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение суток. Образовавшийся осадок комплекса был отфильтрован и промыт чистым растворителем, в котором проводился синтез.

Цис-дихлоро-(P,P-1-(3,5-дикарбоксо)фенил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан)платина(II) 2.147. Растворитель – ДМФА. Содержание RS-изомера

в лиганде 80%. Выход: 56 %; Т. пл. > 260 °С. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{H} 2.50 (м, 4H, PCH_2), 4.15 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 14.9, $\text{P-CH}_2^{\text{A}}\text{N}$), 4.80 (д, 2H, $^2J_{\text{HH}}$ 14.9, $\text{P-CH}_2^{\text{B}}\text{N}$), 7.59 - 8.02 (м, 13H, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{H} 37.5 (с, с сателлитами ^{195}Pt , $^1J_{\text{PPt}}$ 3342.2). Найдено: С, 39.32; Н, 2.97; N, 1.72; P 8.03 %. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pt}$ [717]: С, 40.17; Н, 3.21; N, 1.95; P, 8.64 %.

Цис-дихлоро-(1-[(1R)-1-(4'-метоксифенил)этил]-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-

дифосфациклогептан)платина(II) 2.148. Растворитель CH_2Cl_2 . Содержание *RS*-изомера в лиганде 99 %. Выход 55 %; Т. пл. > 260 °С; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17$ (с = 0.01 в ДМСО). ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{H} 7.81 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{HH}}$ 10.5, Ph), 7.69 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{HH}}$ 10.5, Ph), 7.49 - 7.62 (м, 6H, Ph), 7.39 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.8, Ph), 6.94 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.8, Ph), 5.03 (кв, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.3, N-CH), 3.63 - 3.87 (м, 3H + 2H, $\text{P-CH}_2^{\text{A}}\text{-N}$ + P-CH_2), 2.77 - 2.93 (м, 2H, $\text{P-CH}_2^{\text{B}}\text{-N}$), 2.26 - 2.50 (м, 4H, сигналы для протонов P-CH_2 частично перекрываются сигналом растворителя), 1.45 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 6.3, 3H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{P} 26.5 ($^1J_{\text{PtP}}$ 3227), 26.6 ($^1J_{\text{PtP}}$ 3219). Найдено С, 43.26; Н, 4.12; Cl, 10.62; N, 1.89; P, 9.15; Pt, 28.58 %. Рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NOP}_2\text{Pt}$ [687]: С, 43.67, Н, 4.22, Cl, 10.33, N, 2.04, P, 9.01, Pt, 28.38 %.

Цис-дихлоро-([1-(S)- α -метилбензил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфа-

циклогептан)платина(II) 2.149. Растворитель – CH_2Cl_2 . Содержание *RS*-изомера в лиганде 99 %. Выход 63 %; Т. пл. > 260 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21$ (с = 0.02 в ДМСО). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{H} 1.49 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, 3H, CH_3CH), 2.27 - 2.49 (м, 4H, P-CH_2 накладывается на сигнал растворителя), 3.69 - 3.73 (м, 2H, $\text{P-CH}_2^{\text{A}}\text{N}$), 3.87 (ш.д, 2H, $\text{P-CH}_2^{\text{B}}\text{N}$), 5.12 (к, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, 1H, CH_3CH), 7.20 - 7.45 (м, 15H, Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_{H} 27.8 ($^1J_{\text{PPt}}$ 3230); 27.9 ($^1J_{\text{PPt}}$ 3230). Найдено: С, 36.32, Н, 3.97, N, 1.98, P, 9.43 %. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pt}$ [657.43]: С, 36.53, Н, 4.11, N, 2.13, P, 9.44 %

Олигомеры цис-дихлоро-[1-(3,5-дикарбокси)фенил-3,6-дифенил-1-аза-3,7-(RR/SS)-дифосфациклогептан] платины(II) 2.150. В раствор *рац*-изомера **2.37** 0.17 г (0.3 ммоль) в 5 мл ДМФА добавили по каплям раствор $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ 0.14 г (0.3 ммоль) в 10 мл ДМФА. Выпавший при охлаждении до 0°С белый кристаллический осадок отфильтровали и промыли этанолом. Выход: 0.13 г (48.1 %); т. пл. > 260°С. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР

(ДМФА, м.д.): 1.2 ш.с. ($^1J_{PPt} \approx 3519.0$). Найдено: С, 39.46; Н, 2.88; N, 1.78; P, 8.12 %.
 Рассчитано для $[C_{24}H_{23}Cl_2NO_4P_2Pt]_n$ [717]: С, 40.17; Н, 3.21; N, 1.95; P, 8.64 %.

Взаимодействие соединения **2.43** с $Pt(COD)Cl_2$. Синтез комплексов **2.151** – **2.153**.

Протокол 1. Раствор дихлоро(циклооктадиена)платины(II) (0.08г, 0.2 ммоль) в CH_2Cl_2 (5 мл) был по каплям добавлен к раствору смеси изомеров **2.43** (0.19 г, 0.4 ммоль), содержащую 56% *рац*-изомера и 44 % *мезо*-изомера) в 5 мл CH_2Cl_2 . $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CH_2Cl_2 , м.д.): δ_p 24.8 ($^1J_{PPt}$ 2411.8) (**2.151a**), 22.1 ($^1J_{PPt}$ 2440) (**2.151b**), 1.95 (уш, $^1J_{PPt} \approx 3200$ Гц) (**2.152**), соотношение интенсивностей 1 : 0.3 : 0.8. Затем к реакционной смеси добавляли $Pt(COD)Cl_2$ (0.08 г, 0.2 ммоль) и смесь перемешивалась в течение 2 часов. Образовавшийся осадок был отфильтрован и перекристаллизован из ДМСО, представляя собой аналитически чистый продукт: **цис**-дихлоро-(1-[дифенилметил]-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(*RS*)-дифосфациклогептан)платину(II) **2.153**. Выход 0.10 г (34 %), $T_{пл} > 260$ °С. 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_H 7.71 (уш.д, 4H, $^3J_{HH}$ 7.8, *m*-Ph), 7.44 - 7.52 (м, 4H, *m*-Ph-CH), 7.40 - 7.43 (м, 10H, *o,n*-Ph + *o*-Ph-CH), 7.30 - 7.34 (м, 2H, *n*-Ph-CH), 7.19 (с, 1H, CH-Ph), 3.96 (уш.д, $^2J_{HH}$ 14.7, P-CH_A-N), 3.56 (уш.д, $^2J_{HH}$ 14.7, 2H, P-CH_B-N), 2.96 - 3.09 (м, 2H, P-CH₂), 2.32 - 2.54 (м, 2H, P-CH₂, перекрывается сигналом растворителя). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , м.д.): δ_p 24.7 ($^1J_{PPt}$ 3194). Найдено: С, 48.32; Н, 3.97; N, 1.92; Cl, 10.1, P 8.70 %. Рассчитано для $C_{29}H_{29}Cl_2NP_2Pt$ [719]: С, 48.40; Н, 4.03; N, 1.95; Cl, 9.9, P, 8.62.

Протокол 2. Раствор дихлоро(циклооктадиена)платины(II) (0.03 г, 0.08 ммоль) CH_2Cl_2 (2 мл) был добавлен к раствору смеси изомеров **2.43** (0.08 г, 0.18 ммоль), содержащий 56% *рац*-изомера и 44 % *мезо*-изомера. Количество соли металла было рассчитано только для комплексообразования *мезо*-изомера. $Pt(COD)Cl_2$ добавлялась эквивалентными порциями (0.007 г, 0.02 ммоль) пять раз (в общем 0.035 г, 0.1 ммоль) каждые 4 дня. Через 20 дней растворитель был удален при низком давлении с образованием желтого смолистого вещества, состоящего из смеси соединений **2.151a**, **2.151b** и оксида **2.102a**. 1H ЯМР для смеси **2.151a** и **2.151b** ($CDCl_3$, м.д.): δ_H 6.86 - 7.56 (м, 20H, Ph), 4.77 (с, 1H, CH-Ph), 4.38 (шд, $^2J_{HH}$ 11.2, 2H, P-CH_a-N), 3.36 (шд, $^2J_{HH}$ 11.2, 2H,

P-CH_B-N), 2.53 - 2.73 (м, 4Н, P-CH₂). ³¹P {¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 36.3 м.д (**2.102a**), 25.8 (¹J_{PtP} 2406) (**2.151a**), 24.0 (¹J_{PtP} 2428) (**2.151b**). Затем к реакционной смеси была добавлена порция дихлоро(циклооктадиен)платины(II) (0.06г, 0.16 ммоль), смесь перемешивалась в течение 2х часов. Образовавшийся осадок был отфильтрован и перекристаллизован из ДМСО с образованием индивидуального соединения **2.153**. Выход 0.10 г (78 %).

Бис-(3,6-дифенил-1-(1-гидроксиэтил)-1-аза-3,6-(RS)-дифосфацикло-гептан}платины(II) дихлорид 2.155. Синтез проводился аналогично синтезу **2.151** по протоколу 2. Смесь изомеров **2.49** содержала 79 % *рац*-изомера и 21 % *мезо*-изомера. После удаления растворителя и кристаллизации из бензола был выделен осадок комплекса **2.155**. Выход 82%. ¹H ЯМР (CD₃OD, м.д.): δ_H 7.65 - 7.70 (м, 4Н, м-Ph), 7.55 (дд, 2Н, ³J_{HH} 7.7, ³J_{HH} 7.3, *n*-Ph), 7.43 (дд, 4Н, ³J_{HH} 7.7, ³J_{PH} 7.6, *o*-Ph), 4.49 (шд, 2Н, ²J_{HH} 13.7, P-CH_A-N), 4.19 (шд, 2Н, ²J_{HH} 13.7, P-CH_B-N), 3.43 (т, 1Н, ³J_{HH} 5.7, N-CH₂), 2.77 - 2.89 (м, 4Н, CH₂-OH + P-CH₂), 2.74 (т, 1Н, ³J_{HH} 5.8, N-CH₂), 2.30 - 2.46 (м, 4Н, CH₂-OH + P-CH₂). ³¹P{¹H} ЯМР (CD₃OD, м.д.): δ_H 38.8 (¹J_{PtP} 2182). Найдено: С, 46.82; Н, 4.95; N, 2.98; Cl, 7.71, P 13.21 %. Рассчитано для соединения C₃₆H₄₆Cl₂NO₂P₄Pt [925]: С, 46.70; Н, 4.97; N, 3.03; Cl, 7.68, P, 13.41 %.

Разделение стереоизомеров **2.44** путем комплексообразования с Pt(II).

Раствор дихлоро(1,5-циклооктадиена)платины(II) (0.07 г, 0.2 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл) был добавлен по каплям к раствору соединения **2.44** (0.27 г, 0.7 ммоль), содержащего изомеры **2.44-RSR** : **2.44-RRR** : **2.44-SSR** = 55 : 30 : 15) в CH₂Cl₂ (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. ³¹P{¹H} ЯМР спектр реакционной смеси (161 МГц, CH₂Cl₂): δ 26.6 (¹J_{PtP} 2378), -33.5, -35.0 м.д. Растворитель был упарен на вакууме, остаток кристаллизовали из этанола. Образовавшийся порошок (0.1 г), представляющий собой смесь изомеров **2.44-RRR** (63%) и **2.44-SSR** (37 %), отфильтровывали и промывали этанолом. Фильтрат был упарен в вакууме, остаток кристаллизовали диэтиловым эфиром и высушили в вакууме. Выход **бис-(3,6-дифенил-1-[(1R)-1-фенилпропил]-1-аза-3,6-(RS)-дифосфацикло-гептан)платины(II)дихлорида 2.154**: 0.13 г (45 %); Тпл.> 260 °С. ¹H ЯМР (400 МГц,

CDCl_3 , м.д., ТМС): δ_{H} 6.96 - 7.35 (м, 30H, Ph), 4.22 - 4.33 (м, 2H, P-CH_{2A}-N), 3.72 (ддд, $^2J_{\text{HH}}$ 10.6, $^3J_{\text{HH}}$ 4.1, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, 2H, P-CH_{2B}-N), 3.16 - 3.37 (м, 6H, P-CH₂), 1.98 - 2.40 (м, 2H + 8H, P-CH₂), 1.82 - 1.89 (м, 2H, CH₂), 0.77 (т, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, 6H, CH₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl_3 , м.д.): δ_{P} 26.6 ($^1J_{\text{PP}}$ 2378). Найдено С, 55.37; Н, 5.34; Cl, 7.00; N, 2.65; P, 11.02 %. Рассчитано для $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1076.91): С, 55.7; Н, 5.39; Cl, 6.60; N, 2.60; P, 11.52 %.

Получение комплексов 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов из [14-Р₄Н₂]-анов

Бис-(1-изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан)]-платины(II) дихлорид 2.156. К раствору лиганда **2.56** 0.16 г (0.24 ммоль) в 5 мл CH_3CN был добавлен раствор 0.09 г (0.24 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 2 мл CH_3CN . Реакционную смесь перемешивали в течение 7 часов. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР реакционной смеси: 25.6 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2370), 21.5 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2424), 41.9 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2310). После удаления части растворителя осадок отфильтровали и промыли 2 раза по 5 мл диэтилового эфира. Выход комплекса [диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадекан]платины(II) дихлорида **2.157** 0.02 г, 9 %; Тпл. 162 - 165°C. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.00 - 7.60 (м, 20H, *o*-Ph), 4.01 - 4.38 (м, 4H, P-CH_{2A}-N), 3.32 - 3.35 (м, 2H, N-CH), 3.10 - 3.26 (м, 4H, P-CH₂), 2.65 - 2.94 (м, 4H, P-CH_{2B}-N), 2.32 - 2.58 (м, 4H, P-CH₂), 1.38 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, 6H, CH-CH₃), 0.68 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 6.9, 6H, CH-CH₃). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 40.97 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2310). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 850 (100) $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$. Найдено: С, 49.38; Н, 5.44; Cl, 7.68; N, 3.01; P, 13.43; Pt, 21.07 %. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ [923]: С, 49.36; Н, 5.45; Cl, 7.67; N, 3.03; P, 13.40 Pt 21.10 %. Из фильтрата был выделен порошок комплекса **2.156**. Выход 0.15 г (68%). ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.73 - 7.80 (м, 4H, *o*-Ph), 7.07 - 7.19 (м, 6H, *m,n*-Ph), 3.84 - 3.94 (м, 2H, P-CH₂-N), 3.29 - 3.41 (м, 2H, P-CH₂-N), 3.08 - 3.11 (м, 1H, CH₃CH), 2.81 - 2.85 (м, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, CH₃CH), 2.03 - 2.22 (м, 4H, P-CH₂), 0.71 (д, 3H, CH₃CH), 0.60 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, CH₃CH). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 27.0 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2376), 25.3 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2430), Найдено: С, 49.43; Н, 5.42; Cl, 7.52; N, 3.04; P, 13.39; Pt, 21.13 %. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ [923]: С, 49.36; Н, 5.45; Cl, 7.67; N, 3.03; P, 13.40; Pt 21.10 %.

Дихлоро[3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан] платина(II) (2.160). К раствору лиганда **2.57** 0.1 г (0.14 ммоль) в 4 мл CH_3CN был

добавлен $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 0.05 г (0.14 ммоль) в 2 мл CH_3CN . Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР реакционной смеси: 25.0 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2380), 26.3 ($^1J_{\text{PPt}} = 2330$, и 41.6 ($^1J_{\text{PPt}}$ 2320). К реакционной смеси добавили еще 0.05 г (0.14 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Через 15 минут после перемешивания светло-желтый осадок отфильтровали и промыли 2 раза по 5 мл эфира. Выход **2.160** 0.09 г, 64 %; ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.44 - 7.51 (м, 4Н, *o*-Ph), 7.14 - 7.16 (м, 6Н, *m,n*-Ph), 3.73 - 3.89 (м, 4Н, P- CH_2 -N), 2.46 - 2.53 (м, 1Н, Cy), 2.05 - 2.24 (м, 4Н+ 2Н, P- CH_2 + Cy), 1.87 - 1.94 (м, 2Н, Cy), 1.55 - 1.69 (м, 2Н, Cy), 1.43 - 1.49 (м, 1Н, Cy), 1.14 - 1.32 (м, 4Н, Cy), 0.95 - 1.01 (м, 2Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 26.6 ($^1J_{\text{PPt}}$ 3327). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 597 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Найдено С, 41.56; Н, 4.62; Cl, 11.18; N, 2.23; P, 9.73, Pt, 30.68 %. Рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NP}_4\text{Pt}$ [634]: С, 41.59; Н, 4.60; Cl, 11.16; N, 2.20; P, 9.75, Pt, 30.70 5 %. Из фильтрата после упаривания и промывания эфиром был выделен **[(3,6,10,13-тетрафенил-1,8-дициклогексил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфацикло-тетрадекан)платины(II)]дихлорид 2.159**. Выход 0.02 г, 14 %; Тпл. 154 - 161°C. ^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , м.д., ТМС): δ_{H} 7.44 - 7.60 (м, 8Н, *o*-Ph), 7.35 - 7.41 (м, 12Н, *m,n*-Ph), 4.35 - 4.45 (м, 4Н, P- $\text{CH}_{2\text{A}}$ -N), 4.01 - 4.20 (м, 4Н, P- CH_2), 3.60 - 3.65 (м, 2Н, Cy), 2.16 - 2.96 (м, 4Н, P- $\text{CH}_{2\text{B}}$ -N), 2.15 - 2.55 (м, 4Н, P- CH_2), 2.07 - 2.11 (м, 2Н, Cy), 1.82 - 1.89 (м, 2Н, Cy), 1.58 - 1.72 (м, 6Н, Cy), 1.42 - 1.50 (м, 4Н, Cy), 1.16 - 1.26 (м, 2Н, Cy), 0.95 - 1.07 (м, 2Н, Cy), 0.72 - 0.90 (м, 2Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 41.6. ($^1J_{\text{PPt}}$ 2295). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 933 (100) $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$. Найдено: С, 52.57; Н, 5.85; Cl, 7.03; N, 2.81; P, 12.32, Pt, 19.42 %. Рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ [1004]: С, 52.59; Н, 5.82; Cl, 7.06; N, 2.79; P, 12.33, Pt, 19.4 %.

[Бис(1-изопропил-1-аза-3,6,-дифенил-3,6-дифосфациклогептан)никеля(II)] тетрафтороборат 2.161. К смеси **2.98а** и **2.98б**, полученной через двое суток стояния 0.1 г (0.15 ммоль) макроцикла **2.56** в 5 мл CHCl_3 , прилили раствор 0.064 г (0.17 ммоль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ в 4 мл CHCl_3 . Реакционная смесь приобрела красный цвет. Раствор перемешивался в течение суток. Затем растворитель удаляли в вакууме, полученный осадок промывали эфиром 3 раза. Выход 88 %. ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 37.0 (**2.161а**); 39.4 (**2.161б**). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 717 (100) $[\text{M}-2\text{BF}_4]^+$. Найдено: С, 51.04; Н, 5.53; В, 2.32; N, 3.10; Ni, 6.87; P, 14.02 %. Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{NiP}_4$ [891]: С, 51.22; Н, 5.66; В, 2.43; F, 17.06; N, 3.14; Ni, 6.59; P, 13.90 %.

[Бис(3,6-дифенил-1-дициклогексил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)никеля(II)] тетрафтороборат 2.162. Получен аналогично комплексу **2.161** из лиганда **2.57**. Выход 85 %. ^{31}P ЯМР (162МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 36.6 (**2.162a**); 37.2 (**2.162b**). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 831(100) $[\text{M-BF}_4\text{-BF}_3\text{+O}]^+$, 398 (100) $[\text{M-2BF}_4]^{2+}$. Найдено: С, 54.23; Н, 5.83; В, 2.79; N, 2.65; Ni, 6.12; P, 12.93 %. Рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{NiP}_4$ [970]: С, 54.42; Н, 6.02; В, 2.23; F, 15.65; N, 2.88; Ni, 6.04; P, 12.76 %.

[Бис(1-втор-бутил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)никеля(II)] тетрафтороборат (2.163). Получен аналогично комплексу **2.161** из лиганда **2.59**. Выход 91%. ^{31}P ЯМР (162МГц, C_6D_6 , м.д.): δ_{P} 37.1 (**2.163a**) и 37.8 (**2.163b**). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 779 (100) $[\text{M-BF}_4\text{-BF}_3\text{+O}]^+$. Найдено: С, 52.24; Н, 5.57; В, 2.21; N, 2.99; Ni, 6.89; P, 13.65 %. Рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{NiP}_4$ [918]: С, 52.27; Н, 5.92; В, 2.35; F, 16.54; N, 3.05; Ni, 6.39; P, 13.48 %.

Синтез комплексов золота с 28- и 36-членами циклофанами. [224]

$1^3,1^7,5^3,5^7$ -тетра(хлорозолото)- $\{1^3,1^7,5^3,5^7$ -тетра[2-(пиридин-2'-ил)этил]-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан}

2.164. К раствору **2.5** (0.063 г, 0.06 ммоль) в 3 мл хлороформа прилили раствор $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ (0.08 г, 0.24 ммоль) в 5 мл хлороформа. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов с защитой от света. Образовавшийся осадок был промыт хлороформом и высушен под вакуумом. Аналитически чистый образец получен перекристаллизацией из ДМФА с защитой от света. Выход 0.061 г (51 %). ^1H ЯМР (400МГц, DMF-d_7 , м.д., 303 К): δ_{H} 8.59 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.1, C_3H), 7.76 (ддд, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.9, C_5H), 7.39 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, C_6H), 7.27 (д, 8H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6, C_9H), 7.26 - 7.30 (м, 4H, C_4H , частично перекрывается с C_9H), 6.95 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6, C_8H), 4.56 (дд, 8H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.8, $^2J_{\text{PH}}$ 5.3, C^1H_A), 4.46 (д, 8H, $^2J_{\text{HH}}$ 15.8, $^2J_{\text{PH}}$ 5.3, C^1H_B), 3.91 (с, 4H, C_{11}H), 3.16 - 3.24 (м, 8H, C_{12}H), 2.64 - 2.71 (м, 8H, C_{13}H). ^{31}P ЯМР (162МГц, DMF-d_7 , м.д., 303К): δ_{P} 10.96. Масс-спектр ESI , m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1943 (100.0) $[\text{M-Cl}]^+$, 1987 (85.0) $[\text{M-Cl+2Na}^+]^+$, 2031 (40.0) $[\text{M-Cl+2Na+K}]^+$. Найдено: С, 37.63; Н, 3.74; N, 5.81; P, 6.69 %. Рассчитано для $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{P}_4\text{Au}_4\text{Cl}_4$ [1978]: С, 37.63; Н, 3.46; N, 5.66; P, 6.26%.

$1^3,1^7,5^3,5^7$ -тетра(хлорозолото)-{ $1^3,1^7,5^3,5^7$ -тетра(2-(пиридин-2'-ил)этил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктано)-2,4,6,8-(1,4)-тетрабензена-циклооктафан} 2.165. Получен аналогично комплексу **2.164** из **2.6**. Выход 43%. ^1H ЯМР (400М, ДМФ- d_7 , м.д., 303 К): δ_{H} 8.59 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, C_3H), 7.76 (ддд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6, C_5H), 7.41 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6, C_9H), 7.39 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, C_6H), 7.27 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, C_4H), 7.09 (д, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6, C_8H), 4.60 (дд, 8Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.4, $^2J_{\text{PH}}$ 5.3, $\text{C}_1\text{H}_\text{A}$), 4.52 (д, 8Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.4, $^2J_{\text{PH}}$ 5.3, $\text{C}_1\text{H}_\text{B}$), 3.15 - 3.25 (м, 8Н, C_{12}H), 2.64 - 2.73 (м, 8Н, C_{13}H). ^{31}P ЯМР (162М, ДМФ- d_7 , м.д., 303 К): δ_{P} 10.95. Масс-спектр ESI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1979 (100.0) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 2023 (35.0) $[\text{M} - \text{Cl} + 2\text{Na}]^+$. Найдено: С, 36.08; Н, 3.57; N, 5.45; P, 6.09; S, 3.76 %. Рассчитано для $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{P}_4\text{S}_2\text{Au}_4\text{Cl}_4$ [2014]: С, 35.77; Н, 3.20; N, 5.56; P, 6.15; S, 3.18%.

$1^3,1^7,7^3,7^7$ -тетра(хлорозолото)-{ $1^3,1^7,7^3,7^7$ -тетраметил-3,5,9,11-тетраокса-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктано)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензена-циклододекафан} (2.166). К раствору **1.231** (0.0055 г, 0.0043 ммоль) в 5 мл дегазированного хлороформа присыпали $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ (0.0054 г, 0.0168 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч, растворитель удалили в вакууме, остаток кристаллизовали из диэтилового эфира. Выход 0.004 г (48 %). ^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3 , м.д., 303К): δ_{H} 7.40 (м, 2Н, C_{14}H), 7.28 (д, 8Н, $^3J_{\text{HH}}$ 9.2, C_{10}H), 7.00 (д, 8Н, $^3J_{\text{HH}}$ 9.2, C_9H), 6.94 (дд, 4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^3J_{\text{HH}}$ 2.2, C_{13}H), 6.89 (ш.с., 2Н, C_{15}H), 6.82 (ш.с., 8Н, C_{4+6}H), 4.57 (ш.д, 8Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.8, $\text{C}_1\text{H}_\text{A}$), 4.24 (ш.д, 8Н, $^2J_{\text{HH}}$ 15.8, $\text{C}_1\text{H}_\text{B}$), 2.30 (ш.с, 24Н, $\text{C}_3 + \text{C}_{7\text{Met}}\text{H}$), 2.26 (с, 12Н, $\text{C}_{5\text{Met}}\text{H}$). ^{31}P ЯМР (162МГц, CDCl_3 , м.д., 303К): δ_{P} 8.50 (с). Масс-спектр MALDI, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 2183 (100.0) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 2242 (25.0) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 2283 (40.0) $[\text{M} + \text{Na} + \text{K} + 2\text{H}]^+$. Найдено: С, 43.08; Н, 3.57; N, 2.45; P, 5.79%. Рассчитано для: $\text{C}_{80}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_4\text{Au}_4\text{Cl}_4$ [2219]: С, 43.30; Н, 3.82; N, 2.52; P, 5.58%.

Общая процедура синтеза комплексов меди с 28- и 36-членными циклофанами.

К раствору лиганда в 25 мл ДМФА в горячей масляной бане (90-100°C), добавили два эквивалента иодида меди (I) и перемешивали при нагревании до 100°C 42 ч. После охлаждения осадок отфильтровали, промыли ДМФА, сушили в вакууме.

Бис(иодомедь)-{1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(пиридин-2-ил)-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктано)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан} (2.167а) и [1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(пиридин-2-ил)-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктано)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан]- μ -иодо-димедь(I)] иодид (2.167б). Выход смеси **2.167а и **2.167б** 63%. После перекристаллизации из ДМФА и промывки ацетоном выделились кристаллы, обогащенные **2.167а**. ¹H ЯМР **2.167а** (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.84 (ш.д, 4Н, ³J_{HH} 4.9, C₃H), 7.90 (дд, 4Н, ³J_{HH} \approx ³J_{HH} \approx 8.0, C₅H), 7.64-7.71 (м, 4Н, C₆H), 7.50-7.55 (м, 4Н, C₄H), 7.13 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.8, C₉H), 6.73 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.8, C₈H), 4.81 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 14.5, C_{1H_A}), 4.69 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 14.5, C_{1H_B}), 3.57 (с, 4Н, C₁₁H). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_P -29.42. Масс-спектр ESI, *m/z*, (*I*_{отн.}, %, ион): 1191 (100.0) [M-I]⁺, 1090 (17) [M-2I+Na+H]⁺. Найдено: С, 48.57; Н, 3.19; N, 8.38; P, 9.30 %. Рассчитано для C₅₄H₅₂N₈P₄Cu₂I₂ [1318]: С, 49.22; Н, 3.98; N, 8.50; P, 9.40%. Фильтрат упарили в 2 раза, выпавший осадок промыли ацетоном 2 раза, просушили. ¹H ЯМР **2.167б** (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.81 (ш.д, 4Н, ³J_{HH} 5.5, C³H), 7.82 - 7.87 (м, 4Н, C⁵H), 7.58 - 7.63 (м, 4Н, C⁶H), 7.47 (дд, 4Н, ³J_{HH} 5.2, ³J_{HH} 6.6, C⁴H), 7.11 (д, 8Н, ³J_{HH} 9.3, C⁹H), 6.81 (д, 8Н, ³J_{HH} 9.3, C⁸H), 4.86 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 15.6, C^{1H_A}), 4.63 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 15.6, C^{1H_B}), 3.62 (м, 4Н, C¹¹H). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_P -30.93.**

Бис(иодомедь)-{1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(пиридин-2-ил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)-2,4,6,8-(1,4)-тетрабензенациклооктафан} (2.168а) и {[1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(пиридин-2-ил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан]- μ -иодо-димедь(I)} иодид (2.168б). Выход смеси **2.168а и **2.168б** 58%. ¹H ЯМР **2.168а** (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.82 (ш.д, 4Н, ³J_{HH} 5.3, C₃H), 7.90 (ш.дд, 4Н, ³J_{HH} \approx ³J_{HH} \approx 7.1, C₅H), 7.73 - 7.82 (м, 4Н, C₆H), 7.47 - 7.50 (4Н, м, C₄H), 7.46 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.0, C₉H), 6.84 (д, 8Н, ³J_{HH} 8.0, C₈H), 4.80 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 15.2, C_{1H_A}), 4.69 (ш.д, 8Н, ²J_{HH} 15.2, C_{1H_B}). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМФА-d₇, м.д., 303К): δ_P -27.30. Масс-спектр ESI, *m/z*, (*I*_{отн.}, %, ион): 1227 (100.0) [M-I+H]⁺, 1191 (43) [M-2I+O+ДМСО]⁺, 1147 (30) [M-2I+2Na+H]⁺, 1126 (90) [M-2I+Na+H]⁺. Найдено: С, 46.57; Н, 3.19; N, 8.38; P, 9.30; S, 4.28%. Рассчитано для C₅₂H₄₈N₈P₄S₂Cu₂I₂ [1354]: С, 46.13; Н, 3.57; N, 8.28; P, 9.15; S, 4.74%. Спектральные данные для **2.168б**: ¹H ЯМР (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К) δ_H 8.80 (д, 4Н, ³J_{HH} 5.2, C³H), 7.89 (ш.дд, 4Н, ³J_{HH} \approx ³J_{HH} \approx 8.1, C⁵H), 7.80 - 7.85 (м, 4Н, C₆H), 7.49 (д, 8Н, ³J_{HH} 9.0, C₉H), 7.48 (дд, 4Н, ³J_{HH} 5.2, C₄H**

частично перекрывается с C₉H), 6.84 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 9.0, C₈H), 4.74 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 15.2, C₁H_a), 4.63 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 15.2, C¹H_b). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМФА-d₇, м.д., 303К): δ_p -27.70.

Бис(иодомедь)-{1³,1⁷,5³,5⁷-тетра[2-(пиридин-2'-ил)этил]-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8(1,4)-тетрабензенациклооктафан} 2.169. Реакция проводилась без нагревания. Выход 79 %. Т.пл 192 - 196°C. ¹H ЯМР (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.20 (шс, 4H, C₃H), 7.45 (шс, 4H, C₅H), 7.35 (шс, 4H, C₆H), 6.97 - 7.08 (шм, 12H, C₉H+C₄H), 6.52 (шс, 8H, C₈H), 4.36 (шд, 8H, ²J_{HH} 15.9, C₁H_A), 4.28 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 15.9, C₁H_B), 3.52 (шс, 4H, C₁₁H), 3.04 (шс, 8H, C₁₂H), 2.12 (шс, 8H, C₁₃H). ³¹P ЯМР (162 МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_p 39.53. Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z*, (I_{отн}, %, ион): 1303 (100.0) [M-I]⁺, 1202 (35.0) [M-I+Na+H]⁺. Найдено: С, 52.43; Н, 4.74; N, 7.81; Р, 8.69 %. Рассчитано для C₆₂H₆₈N₈P₄Cu₂I₂ [1430]: С 52.07; Н 4.79; N 7.84; Р 8.66 %.

Бис(иодомедь)-{1³,1⁷,5³,5⁷-тетра(2-(пиридин-2'-ил)этил)-3,7-дитиа-1,5(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8-(1,4)-тетрабензенациклооктафан} 2.170. Выход 70%. ¹H ЯМР (400МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.41 (шс, 4H, C₃H), 7.74 (ш.с, 4H, C₅H), 7.28 - 7.40 (ш.м, 16H, C₆H+C₉H+C₄H), 6.58 (ш.с, 8H, C⁸H), 4.25 (ш.с, 8H, C¹H_A), 4.17 (ш.с, 8H, C₁H_B), 2.96 (ш.с, 8H, C₁₂H), 2.05 (ш.с, 8H, C₁₃H). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМФА-d₇, м.д., 303К): δ_p 30.06. Масс-спектр MALDI-TOF, *m/z*, (I_{отн}, %, ион): 1339 (100.0) [M-I]⁺, 1238 (40.0) [M-I+Na+H]⁺. Найдено: С, 49.08; Н, 4.57; N, 7.45; Р, 8.29; S, 4.76%. Рассчитано для C₆₀H₆₄N₈P₄S₂Cu₂I₂ [1466]: С, 49.15; Н, 4.40; N, 7.64; Р, 8.45; S, 4.37%.

{μ-1³,1⁷-μ-7³,7⁷-1³,1⁷,7³,7⁷-тетра((2-(пиридин-2'-ил)этил)-3,5,9,11-тетраокса-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,6,8,12(1,4),4,10(1,3)-гексабензенациклододекафан}- бис[ди-μ-иодо-димедь] 2.171. Фильтрат после отделения осадка был сконцентрирован в вакууме в 2 раза, после чего выделившийся светло-желтый осадок был отфильтрован, промыт последовательно ДМФА и ацетоном, высушен под вакуумом. Выход 38 %. ¹H ЯМР (600МГц, ДМСО-d₆, м.д., 303К): δ_H 8.46 (ш.с, 4H, C₃H), 7.91 (ш.с, 4H, C₅H), 7.59 (ш.д, 4H, ³J_{HH} 6.8, C₆H), 7.33 (ш.с, 4H, C₄H), 7.11 (т., 2H, ³J_{HH} 8.4, C₁₃H), 6.67 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 7.8, C₉H), 6.54 (ш.д, 10H, ³J_{HH} 7.8, C₈ + C₁₄H), 6.43 (ш.д, 4H, ³J_{HH} 8.4, C₁₂H), 4.53 (ш.д, 8H, ²J_{PH} 15.6, C_{1a}H), 4.46 (ш.д, 8H, ²J_{PH} 15.6, C₁₆H), 3.22 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 22.8, C₁₅H), 2.14 (ш.с, 8H, C₁₆H). ³¹P ЯМР (162МГц, ДМСО-d₆,

м.д., 303К) δ_P -43.76. Найдено: С, 42.54; Н, 2.89; N, 5.82; Р, 6.17%. Рассчитано для $C_{72}H_{72}N_8P_4O_4Cu_4I_4$ [1998]: С, 43.24; Н, 3.60; N, 5.60; Р, 6.21%.

Общая процедура синтеза комплексов платины (II), палладия (II), молибдена (0) и вольфрама (0) с 36-, 38- и 46-членами циклофанами. [216, 323, 329]

К суспензии лиганда (ок. 0.1 ммоль) в 10-15 мл хлороформа прибавили раствор двух эквивалентов (циклооктадиен)дихлороплатины (II) или –палладия (II) в 5-7 мл хлороформа. Реакционная смесь перемешивалась 12 часов, после ее концентрирования в вакууме и охлаждении выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли ацетонитрилом и эфиром и высушили в вакууме.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(*l*-ментил)-3,5,9,11,-тетраокса-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,6,8,12(1,4),4,10(1,3)-гексабензенациклододекафан]бис(дихлороплатина) (II) (2.172). Выход 45 %, т.пл. > 200 °С (разл). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 0.80 - 1.04 (м, 36H, CH₃_{ment}), 1.10 - 1.30 (м, 8H, CH_{ment}), 1.45 - 1.63 (м, 8H, CH_{ment}), 1.69 - 1.83 (м, 10H, CH_{ment}), 1.87 - 2.02 (м, 6H, CH_{ment}), 2.29 - 2.45 (м, 4H, CH_{ment}), 3.42 (м, 4H, CHMe₂_{ment}), 3.69 - 3.88 (м, 12H, C₁₊₁·H_A + C₂₊₂·H_A+ C₁₊₁·H_B), 3.93 (ш.д, 4H, ²J_{HH} 13.7, C₂₊₂·H_B), 6.28 (ш.с, 2H, C₈H), 6.82 - 7.00 (м, 20H, C₄H + C₅H + C₉H), 7.18 (шт, 2H, ³J_{HH} 7.8, C₁₀H). ³¹P ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P -6.10 (ш.с, ¹J_{PP} 3149.5). [a]_D²⁰ = -64.0 град см² г⁻¹ (CH₂Cl₂) Найдено: С, 52.53; Н, 6.38; N, 3.01; Р 6.61; Cl 7.97%. Рассчитано для C₈₄H₁₁₆N₄O₄P₄Pt₂Cl₄ [1900]: С, 53.05; Н, 6.11; N, 2.95; Р 6.53; Cl 7.47%.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(*l*-ментил)-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан]бис(дихлороплатина) (II) 2.173. Выход 59 %, Т.пл. > 200°С (разл). [a]_D²⁰ = -16.4 град см² г⁻¹ (CH₂Cl₂). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 0.78 - 0.98 (м, 36H, CH₃_{ment}), 0.98 - 1.29 (м, 4H, CH_{ment}), 1.40 - 2.05 (м, CH_{ment}), 1.67 (ш.с, C₇(CH₃)) (суммарная интенсивность 40H), 2.42 (м, 4H, CH_{ment}), 3.32 (м, 4H, CHMe₂_{ment}), 3.62 - 4.07 (м, 16H, P-CH₂-N), 6.83 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 7.3, C⁴H), 7.04 (ш.с, 8H, C₉H), 7.18 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 7.3, C₅H). ³¹P ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P -5.98 (¹J_{PP} 3146.6). Найдено: С, 57.01; Н, 6.72; N, 3.01; Р 6.11; Cl 6.97%. Рассчитано для C₉₆H₁₄₀N₄P₄Pt₂Cl₄ [2004]: С, 57.49; Н, 6.98; N, 2.79; Р 6.18; Cl 7.08%.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(*l*-ментил)-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан]бис-(дихлоропалладий) (II) 2.174. Выход 65 %; Т.пл. > 200 °С (разл). $[\alpha]_D^{20} = -4.8$ град см² г⁻¹ (CH₂Cl₂). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 0.75 - 0.99 (м, 36H, CH₃_{ment}), 1.10 - 1.28 (м, 4 H, CH_{ment}), 1.43 - 1.89 (м, CH_{ment}), 1.67 (ш.с, C₇(CH₃)) (суммарная интенсивность 40 H), 2.44 (м, 4H, CH_{ment}), 3.49 (м, 4H, CHMe₂_{ment}), 3.59 (ш.д, 4H, ²J_{HH} 14.2, C_{1+1'}H_A), 3.65 - 3.84 (м, 8H, C_{1+1'}H_B+ C_{2+2'}H_A), 3.91 (ш.д, 4H, ²J_{HH} 13.7, C_{2+2'}H_B), 6.85 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 7.3, C₄H); 7.04 (ш.с, 8H, C₉H); 7.18 (ш.д, 8H, ³J_{HH} 7.8, C₅H). ³¹P ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P 13.48. Найдено: С, 62.51; Н, 7.72; N, 3.31; P 6.65; Cl 7.97%. Рассчитано для C₉₆H₁₄₀N₄P₄Pd₂Cl₄ [1826]: С, 63.09; Н, 7.67; N, 3.07; P 6.79; Cl 7.78%.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетраметил-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан]бис-(дихлороплатина) (II) 2.175. Выход 65 %, Т.пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 1.60 (с, 24H, C₇(CH₃)), 2.30 (с, 12H, *n*-CH₃), 2.64 (с, 24H, *o*-CH₃), 4.07 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 13.5, P-CH-N), 4.21 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 13.5, P-CH_a-N), 6.93 (ш.с, 8H, *m*-C₆H₂), 7.04 (с, 8H, C₉H), 7.07 (д, 8H, ³J_{HH} 8.8, C₄H), 7.19 (д, 8H, ³J_{HH} 8.8, C₅H). ³¹P ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P 0.67 (¹J_{PtP} 3070.3). Найдено: С, 57.22; Н, 5.78; N, 3.06; P 6.21; Cl 7.07 %. Рассчитано для C₉₂H₁₀₈N₄P₄Pt₂Cl₄ [1924]: С, 57.38; Н, 5.61; N, 2.91; P 6.45; Cl 7.38 %.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(2',4',6'-триизопропилфенил)-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан]бис(дихлороплатина) (II) 2.176. Остаток после удаления растворителя из реакционной смеси кристаллизовали из гексана. Выход 40 %. ³¹P ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): $\delta_P = 0.30$ (¹J_{PtP}=3093.4). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P 7.15 (д, 8H, ³J_{HH} 8.7, H(10)), 7.08 (ш.с, 8H, H_{4,6}), 6.98 (с, H₁₄), 6.97 (д, ³J_{HH} 8.7, H₁₀) (суммарная интенсивность 16H), 4.21 (ш.д, 8H, ²J_{HH} 13.2, H_{1A}), 4.11 (ш.д, 8H, H_{1B}), 3.31 (м, 4H, C₃CHMe₂), 2.89 (м, 4H, C₅CHMe₂), 1.60 (м, C₇CHMe₂), 1.57 (с, Me₁₂) (суммарная интенсивность 28H), 1.35 (д, 24H, ³J_{HH} 6.3, C₃CHMe₂), 1.26 (д, 24H, ³J_{HH} 6.3, C₇CHMe₂), 1.22 (д, 12H, ³J_{HH} 6.8, C₅CHMe₂). Найдено: С, 61.62; Н, 7.02; N, 2.31; P 5.65; Cl 6.35%. Рассчитано для C₁₁₆H₁₅₆N₄P₄Pt₂Cl₄ [2262]: С, 61.58; Н, 6.95; N, 2.48; P 5.48; Cl 6.27%.

{1³,1⁷,8³,8⁷-Тетра-(*l*-ментил)-3,6,10,13-тетраокса-1,8(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,5,7,9,11,12,14(1,4)-октабензенациклотетрадекафан}бис(дихлороплатина)(II) 2.177. Выход 84%, Т.пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 0.70 - 1.05 (м, H_{ment}+H_{18,19}), 0.92 (д, H₁₇, ³J_{HH} 6.2) (суммарная интенсивность 52 H), 1.40 - 1.59 (м, 12H, H_{ment}), 1.70 - 1.81 (м, 8H, H_{ment}), 1.97-2.10 (м, 4H, H₁₆), 3.60 - 3.88 (м, 16H, H_{1,1'}), 7.00 - 7.06 (м, 24H, H_{3,4,7}), 7.49 (д, 8H, H₈, ³J_{HH} 8.5). ³¹P {¹H} ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_P -5.72 (с, ¹J_{PP} 3178.8). [α]_D²⁰ = -44 (с = 0,3243, CH₂Cl₂). Найдено: С, 55.81; Н, 5.88; N, 2.61; Р, 6.23; Cl, 6.75%. Рассчитано для C₉₆H₁₂₄N₄O₄P₄Pt₂Cl₄ [2054]: С, 56.14; Н, 6.09; N, 2.73; Р, 6.03; Cl, 6.90%.

{1³,1⁷,8³,8⁷-тетра-(*l*-ментил)-3,6,10,13-тетраокса-1,8(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфацикло-октана)-2,4,5,7,9,11,12,14(1,4)-октабензенациклотетрадекафан}бис(дихлоропалладий) (II) 2.178. Выход 78 %. Т.пл. > 300 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 0.70 - 1.00 (м, H_{ment}), 0.97 (д, H₁₇, ³J_{HH} 6.2) (суммарная интенсивность 56H), 1.02 - 1.25 (м, 4H, H_{ment}), 1.45 - 1.60 (м, 4H, H_{ment}), 1.61 - 1.79 (м, 8H, H_{ment}), 1.90 - 2.05 (м, 4H, H₁₆), 3.39 - 3.82 (м, 16H, H_{1,1'}), 6.97 - 7.10 (м, 24H, H_{3,4,7}), 7.50 (д, 8H, H₈, ³J_{HH} 8.9). ³¹P ЯМР (CDCl₃): δ_P 16.51. [α]_D²⁰ = -55 (с = 0.3629, CH₂Cl₂). Найдено: С, 60.97; Н, 6.34; N, 2.72; Р, 6.86; Cl, 7.22%. Рассчитано для C₉₆H₁₂₄N₄O₄P₄Pd₂Cl₄ [1877]: С, 61.44; Н, 6.66; N, 2.99; Р, 6.60; Cl, 7.56%

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(*l*-ментил)-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан] бис(тетракарбонилвольфрам) (0) 2.179. Смесь 0.1 г (0.068 ммоль) лиганда **1.153a** и 7 мл 0.04 М раствора W(THF)(CO)₅ в 25 мл абсолютированного ТГФ нагревали до 50°C в течение 38 ч, затем все летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали из ацетонитрила, промывали ацетонитрилом и ацетоном, сушили в вакууме. Выход 0.084 г (59 %). ¹H ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_H 7.22 (с, 8H, H₁₄), 7.21 (д, 8H, ³J_{HH} 8.6, H₁₀), 6.94 (д, 8H, ³J_{HH} 8.6Гц, H₉), 3.66 (ш.д, 4H, ²J_{HH} 12.2Гц, H_{1A}), 3.41-3.59 (м, 12H, H_{1B}+H_{1'}), 2.03-2.13 (м, 8H, H_{pr}+H_{ment}), 1.68-1.76 (м, 4H, H_{ment}), 1.45-1.67 (м, H_{ment}), 1.57 (с, Me₁₂) (суммарная интенсивность 32H), 1.30-1.43 (м, 4H, H_{ment}), 1.18-1.29 (м, 4H, H_{ment}), 1.01-1.12 (м, H_{ment}), 1.10 (д, ³J_{HH} = 6.4Гц, H_{pr}) (суммарная интенсивность 16H), 0.80-0.95 (м, 8H, H_{ment}), 0.75 (д, 12H, ³J_{HH} = 5.9Гц, H_{met}), 0.62 (д, 12H, ³J_{HH} = 6.4Гц, H_{pr}). ³¹P ЯМР (C₆D₆, м.д.): δ_P = 6.72 (¹J_{PW} = 204.4Гц). ИК (KBr, ν, см⁻¹): 1888 (C≡O), 1912(C≡O), 1936(C≡O), 2011(C≡O).

Найдено: С, 60.72; Н, 6.56; N, 2.78; Р, 6.15%. Рассчитано для $C_{104}H_{140}N_4P_4O_8W_2$ [2066]: С, 60.41; Н, 6.78; N, 2.71; Р, 6.00%.

{1³,1⁷,8³,8⁷-тетра-(*l*-ментил)-3,6,10,13-тетраокса-1,8(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,5,7,9,11,12,14(1,4)-октабензенациклотетрадекафан}бис(тетракарбонилвольфрам) (0) 2.180. Получен аналогично комплексу 2.179. Время реакции составило 100 ч. До удаления растворителя реакцию смесь отфильтровали от темной пыли. Выход 35 %, Т.пл. > 300 °С. ¹Н ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_H 0.61 (д, 12 Н, H_{18} , $^3J_{HH}$ 6.4), 0.78-0.90 (м, H_{ment}), 0.82 (д, H_{19} , $^3J_{HH}$ 5.9) (суммарная интенсивность 16Н), 1.12 (д, 12Н, H_{17} , $^3J_{HH}$ 5.9), 1.17 - 1.29 (м, 4Н, H_{ment}), 1.31 - 1.41 (м, 4Н, H_{ment}), 1.42 - 1.51 (м, 4Н, H_{ment}), 1.58 - 1.75 (м, 16Н, H_{ment}), 2.01 - 2.13 (м, 8Н, $H_{ment} + H_{16}$), 3.44 - 3.58 (м, 12Н, $H_{1B} + H_{1'}$), 3.64 (ш.д, 4Н, H_{1A} , $^2J_{HH}$ 11.2), 6.99 (д, 8Н, H_3 , $^3J_{HH}$ 8.8), 7.06 (д, 8Н, H_4 , $^3J_{HH}$ 8.8), 7.10 (д, 8Н, H_7 , $^3J_{HH}$ 8.8), 7.34 (д, 8Н, H_8 , $^3J_{HH}$ 8.8). ³¹Р ЯМР (C_6D_6 , м.д.): δ_P 6.95 ($^1J_{WP}$ 204.4Гц); $[a]_D^{20} = -41$ ($c=0.2854$, C_6H_6). Найдено: С, 58.86; Н, 6.04; N, 2.53; Р, 5.64%. Рассчитано для $C_{104}H_{124}N_4O_{12}P_4W_2$ [2114]: С, 59.10; Н, 5.91; N, 2.65; Р, 5.86%.

[1³,1⁷,7³,7⁷-тетра(*l*-ментил)-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-1,7(1,5)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана)-2,4,6,8,10,12(1,4)-гексабензенациклододекафан]бис(тетракарбонилмолибден) (0) 2.181. Смесь 0.1 г (0.068 ммоль) 1.153а и 0.04 г (0.13 ммоль) $Mo(NBD)(CO)_4$ в 10 мл $CHCl_3$ перемешивали в течение 2 дней, затем упаривали, остаток кристаллизовали из ацетонитрила и промывали горячим ацетонитрилом. Выход 0.054 г (43 %). ¹Н ЯМР ($CDCl_3$, м.д.): 7.12 (с, 8Н, H_{14}), 7.11 (д, 8Н, $^3J_{HH}$ 8.8, H_{10}), 6.87 (д, 8Н, $^3J_{HH}$ 8.8, H_9), 3.46 - 3.64 (м, 16Н, $H_1 + H_{1'}$), 1.87 - 1.96 (м, 4Н, H_{pr}), 1.71 - 1.85 (м, 20Н, H_{ment}), 1.68 - 1.76 (м, 4Н, H_{ment}), 1.64 (с, 12Н, Me_{12A}), 1.63 (с, 12Н, Me_{12B}) (суммарная интенсивность 24Н), 1.29 - 1.43 (м, 8Н, H_{ment}), 1.08 - 1.21 (м, 8Н, H_{ment}), 1.04 (д, 12Н, $^3J_{HH}$ 6.8, H_{pr}), 0.94 (д, 12Н, $^3J_{HH}$ 6.3, H_{met}), 0.73 (д, 12Н, $^3J_{HH}$ 6.8, H_{pr}). ³¹Р ЯМР: ($CDCl_3$, м.д.) δ_P 28.55. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1894 ($C\equiv O$), 1920($C\equiv O$), 2015($C\equiv O$). Найдено: С, 66.51; Н, 7.72; N, 2.71; Р 6.65%. Рассчитано для $C_{104}H_{140}N_4P_4O_8Mo_2$ [1890]: С, 66.03; Н, 7.41; N, 2.96; Р 6.56%.

Заключение.

В настоящей работе впервые установлено, что макроциклические аминотетрафосфины в растворах существуют в виде динамической системы (ДС) взаимопревращающихся циклических и макроциклических изомеров. Применение принципов динамической ковалентной химии, сформулированных ранее для получения сложных макрогетероциклических соединений, содержащих в качестве гетероатомов кислород, азот и серу, позволило разработать эффективные методы синтеза фосфорсодержащих макроциклов и заложить основы для их использования в координационной химии. В результате проведенного исследования нами получена фундаментальная информация о методах синтеза, химическом поведении и комплексообразующих свойствах макроциклических полифосфиновых P,N-лигандов различного пространственного строения. Разработанные методы синтеза макроциклических корандов и циклофанов, основанные на управлении ДС, являются универсальными и открывают путь к рядам макроциклических P,N-лигандов как за счет изменения размера цикла и изомерного состава, так и за счет вариации заместителей при гетероатомах, тем самым придавая лигандам и их производным практически полезные свойства. Представленная информация о структуре, конфигурации атомов фосфора и конформации тетрафосфиновых лигандов является общей для любых алициклических полифосфиновых макроциклических лигандов, что позволяет прогнозировать структуру и свойства других еще не полученных полифосфорных соединений. Данные о химических свойствах полученных циклических и макроциклических соединений могут быть применимы как для модификации самих лигандов, так и для целенаправленного синтеза новых металлокомплексов с другими ионами переходных металлов. Обнаруженная способность макроциклических аминотетрафосфинов к превращениям в растворах, сопровождающимся формированием ДС, состоящей из разных стереоизомеров и/или циклов меньшего размера, в совокупности с продемонстрированными возможностями управления динамической системой с помощью ионов переходных металлов, открывает перспективы использования этих объектов в качестве «умных» лигандов. В частности, позволяет синтезировать комплексы каталитически активных металлов со среднециклическими 1-аза-3,6-

дифосфациклопептанами, недоступными классическим способом, для которых работами DuVois показана высокая каталитическая активность в реакциях электрохимического синтеза водорода и окисления спиртов. Как синтетический потенциал координационных соединений на основе макроциклических аминотилфосфинов, так и области их применения еще не исследованы, что открывает новые перспективы их дальнейшего изучения.

Разработанные в результате работы научные основы управления ДС, формирующейся циклическими аминотилфосфинами в растворе, открывают новые пути конструирования адаптивных материалов будущего, которые способны изменять (настраивать) свои характеристики под воздействием внешних стимулов или условий их использования. Это служит основой будущих поколений материалов для микро- и наноэлектроники и материалов биомедицинского назначения, а также новых катализаторов.

Выводы.

1. Разработана общая методология стереоселективного синтеза макроциклов различного строения и размера (14-, 16-, 18-, 20-, 22-членных корандов и 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов), содержащих аминометилфосфиновые фрагменты, основанная на динамической ковалентной самосборке в реакциях конденсации в системах Р-Н фосфин или бис-фосфин – формальдегид –N-N-амин или диамин.
2. Впервые выявлены факторы, влияющие на ковалентную самосборку Р,N-циклофанов в реакции конденсации в системах «первичный фосфин—формальдегид—диамин»: увеличение длины спейсера в исходном диамине и/или введение пиридилсодержащих заместителей к атомам фосфора приводит к снижению селективности образования и выхода целевых макроциклов.
3. Впервые показано, что в реакциях конденсации в системах «1,n-бис-(R)фосфино)алкан - формальдегид – первичный амин» формируются динамические системы (ДС), содержащие взаимопревращающиеся циклические и макроциклические аминометилфосфины, и выявлена тенденция увеличения селективности выделения макроциклических диазатетрафосфациклоалканов с увеличением числа метиленовых фрагментов между атомами фосфора в исходном бис-(R)фосфино)алкане и с ростом основности первичного амина.
4. Показано, что конфигурация атомов фосфора макрогетероцикла в макроциклических диазатетрафосфациклоалканах контролируется количеством метиленовых групп и конформацией алкиленовых фрагментов между атомами фосфора. Так, в большинстве случаев, когда в макроцикле реализуется зигзагообразная конформация алкиленовых фрагментов, справедливо правило «четности», следуя которому в случае четного количества метиленовых фрагментов реализуется конфигурация атомов фосфора *RRRR/SSSS*, а в случае нечетного – *RSSR*. При реализации твист-конформации алкиленовых фрагментов формируется макроцикл с *RSSR*-конфигурацией атомов фосфора даже с четным количеством метиленовых групп.

5. Впервые показано, что циклические и макроциклические аминотилфосфины в растворах в условиях кислотного катализа за счет лабильного P-CH₂-N-фрагмента обратимо превращаются в другие стереоизомеры и/или циклы меньшего размера, тем самым формируют динамические системы. Выявлены факторы (снижение pH, увеличение концентраций и температуры растворов), ускоряющие установление равновесия динамической системы. Предложен механизм превращений, включающий обратимый протон-индуцированный разрыв связи C-N с образованием метиленфосфониевого катиона.
6. Разработаны методы селективного синтеза моно-, би- и тетраядерных комплексов макроциклических диазатетрафосфациклоалканов с переходными металлами с отличающимися координационными числами и геометрией координационного полиэдра (Cu(I), Au(I), Ni(II), Pt(II), Co(II), Fe(II))
7. Впервые продемонстрирована возможность управления динамической системой взаимопревращающихся циклических и макроциклических аминотилфосфинов за счет образования устойчивых комплексов с ионами переходных металлов. Способность иона металла «выбирать» подходящий лиганд из ДС и возможность лиганда «подстраиваться» под требования иона металла за счет достаточно быстрых обратимых превращений в растворах была использована для селективного синтеза комплексов с заданными размерами и конфигурацией атомов фосфора циклического лиганда.
8. Показано, что *RRRR/SSSS*-изомеры образуют стабильные моноядерные тетраэдрические и октаэдрические *цис*-комплексы, тогда как *RSSR*-изомеры дают моноядерные плоско-квадратные и октаэдрические *транс*-комплексы. Образование биядерных бис-хелатных комплексов практически всегда сопровождается изомерией макроциклического лиганда в *RRSS* или *RSRS* изомер.
9. Предложен новый протокол синтеза металлокомплексов, основанный на постепенном добавлении металла-комплексообразователя к ДС циклических лигандов, приводящем к количественному стерео- и региоселективному превращению лиганда и образованию единственного продукта.
10. Впервые для 28-, 36-, 38- и 46-членных P,N-содержащих циклофанов установлено, что способность диазидифосфациклооктановых звеньев изменять свою конформацию в результате комплексообразования влияет на структуру

образующихся комплексов. Так, с ионами металлов, требующих изменения конформации диазидифосфациклооктана на «кресло-ванна» (Pt(II), Pd(II), W(0) и Mo(0)) 36-, 38- и 46-членные циклофаны образуют биядерные бис-Р,Р-хелатные комплексы, в которых металл ион располагается вне полости циклофана. С ионами металлов, не требующих изменения конформации структурообразующих аминотилфосфиновых фрагментов (медь(I), золото(I)) 28- и 36-членные циклофаны образуют биядерные и тетраядерные комплексы соответственно, в которых атомы металла расположены в полости макроцикла.

Список использованной литературы

1. Pedersen, C.J. The discovery of crown ethers / C.J. Pedersen // *Science*. – 1988. – Vol.241.- №4865. – P.536-540.
2. Хираока, М. Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 336 стр.
3. Сид, Дж.В. Супрамолекулярная химия: в 2 т. / Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд., - М.: ИКЦ «Академкнига», - 2007; Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry* / John Wiley and Sons. Ltd. -2000.
4. Gloe, K. *Macrocyclic chemistry* / K. Gloe. – Springer. – Dordrecht, Netherlands. - 2005. – P.450.
5. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы / Ж.-М. Лен. - Новосибирск: Наука, 1998. - 334 с.
6. Caminade, A-M. Synthesis of phosphorus-containing macrocycles and cryptands / A-M.Caminade, J.P. Majoral // *Chem. Rev.* - 1994. – Vol.94. - P.1183-1213.
7. Pabel, M. Macro- and spiro-heterocycles. Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain / M. Pabel, S.B. Wild, F. Mathey // *Pergamon In.* - 2001. – Sec.6.1 – P.631-669.
8. Pamies, O. Rhodium cationic complexes using macrocyclic diphosphines as chiral ligands: Application in asymmetric hydroformylation / O. Pamies, G. Net, M. Widhalm, A. Ruiz, C. Claver // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - Vol.587. - №1. - P.136-143.
9. Savage, P.B. Anion and ion pair complexation by a macrocyclic phosphinoyl disulfide / P.B. Savage, S.K. Holmgren, S.H. Gellman // *J. Am. Chem. Soc.* -1994. - Vol.116. - №9. - P.4069-4070.
10. Rowan, S.J. *Dynamic Covalent Chemistry* / S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G.R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. –Vol.41. – P. 898 – 952
11. Karasik, A.A. An effective strategy of P,N-containing macrocycle design / A.A. Karasik, A.S. Balueva, O.G. Sinyashin // *Comptes Rendus Chimie*. – 2010. – Vol.13. – №.8-9. – P.1151-1167.
12. Karasik, A. A. Phosphorus Based Macrocyclic Ligands: Synthesis and Applications. / In *Catalysis by metal complexes*. Vol. 37. Phosphorus Compounds: Advanced Tools in

- Catalysis and Material Sciences / A. A. Karasik, O.G. Sinyashin // L. Gonsalvi, M. Peruzzini, Eds. - Dordrecht: Springer Netherlands. – 2011. - Ch.12. - P.375-444.
13. Balueva, A. S. Phosphines: preparation, reactivity and applications. / in Organophosphorus Chemistry. Vol. 47 / A. S. Balueva, E. I. Musina, A. A. Karasik // D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby, Eds. - The Royal Society of Chemistry. – 2018. - P. 1 - 49
14. Musina, E. I. Phosphines: preparation, reactivity and applications. / in Organophosphorus Chemistry. Vol. 48 / E. I. Musina, A. S. Balueva, A. A. Karasik // D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby, Eds. - The Royal Society of Chemistry. – 2019. - P. 1 – 63
15. Horner, L. Organophosphorus compounds. 81. Synthesis of multimember oligophosphacycloalkanes / L. Horner, H. Kunz, P. Walach // Phosphorus – 1975. – Vol.6. №1. – P.63-64.
16. Horner, L. Organophosphorus compounds, 87. Synthesis and reactions of cyclic phosphonium salts with 2 phosphorus atoms in 7,8,9,10 and 11 rings and 4 phosphorus atoms in 16, 18 and 20 rings / L. Horner, P. Walach, H. Kunz, // Phosphorus Sulfur Relat. Elem. – 1978. – Vol.5. - №2. – P.171-184.
17. Ciampolini, M. New phosphorus-containing macrocyclic sexidentate ligands: two isomers of 4,7,13,16-tetraphenyl-1,10-dioxa-4,7,13,16-tetraphosphacyclo-octadecane and crystal structures of their cobalt bis-(tetraphenylborate) complexes / M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nardi, F. Zanobini // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980. – №4. - P.177-178.
18. Ciampolini, M. Synthesis and characterization of the five diastereoisomers of the first crown ether type phosphorus-containing macrocycle: configurational and coordinative interdependence / M. Ciampolini, P. Dapporto, A. Dei, N. Nardi, F. Zanobini // Inorg. Chem. – 1982. – Vol.21. - №2. - P.489-495.
19. Ciampolini, M. Novel phosphorus-containing macrocyclic sexidentate ligands: Synthesis of (4R*,7R*13S*,16S*)-4,7,13,16-tetraphenyl-1,10-dithia-4,7,13,16-tetraphosphacyclo-octadecane and crystal structure of its nickel dibromide dihydrate complex / M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nardi, F. Zanobini // Inorg. Chim. Acta. – 1980. – Vol.45. – P.L239-L240.

20. Ciampolini, M. Sexidentate phosphorus-containing macrocyclic ligands. Synthesis of 1,10-dipropyl-4,7,13,16-tetraphenyl-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraphosphacyclooctadecane / M. Ciampolini, N. Nardi, F. Zanobini, R. Cini, P. L. Orioli, // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – Vol.76. – P.L17-L19.
21. Mason, L. J. Lithium bis(2-phenylphosphidoethyl)phenylphosphine: A reactive phosphorus intermediate / L. J. Mason, A. J. Moore, A. Carr, M. L. Helm // *Heteroatom Chem.* – 2007. – Vol.18. – №6. – P.675-678.
22. Lowry, D. J.; Helm, M. L. Synthesis of 1,4,7-triphenyl-1,4,7-triphosphacyclononane: The first metal-free synthesis of a [9]-aneP(3)R(3) ring / D. J. Lowry, M. L. Helm // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol.49. – №11. – P.4732-4734.
23. Wei, L. Aza- and oxaphosphands. A new class of hard/soft binucleating phosphine macrocycles. / L. Wei, A. Bell, S. Warner, I.D. Williams, S.J. Lippard // *J. Am. Chem. Soc.* - 1986. – Vol.108. – №26. - P.8302-8303.
24. Kyba E.P. Polyphosphino macrocyclic ligand systems / E.P. Kyba, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A.M. Meredith // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - Vol.99. - №24. - P.8053-8054.
25. Kyba, E.P. Tetradentate 14-Membered tert-Phosphino-Containing Macrocycles / E.P. Kyba, R.E. Davis, C.W. Hudson, A.M. John, S.B. Brown, M.J. McPhaul, L.-K. Liu, A.C. Glover // *J. Am. Chem. Soc.* - 1981. - Vol. 103. - №13. - P. 3868-3875.
26. Davis, R. E. Properties and structure of a tetrakis(tert-phosphino) macrocycle / R. E. Davis, C. W. Hudson, E. P. Kyba // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol.100. - №11. – P.3642-3643.
27. Kyba E.P. Triligating 11-membered rings containing tert-phosphino sites. Synthesis and structure / E.P. Kyba, A.M. John, S.B. Brown, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R.E. Davis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1980. - Vol.102. - №1. - P.139-147.
28. Kyba, E. P. High-Dilution Syntheses of 14-Membered Tetradentate Macrocycles Incorporating the Diars Moiety / E. P. Kyba, S.-S.P. Chou // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol.46. - №5. – P.860-863.
29. Kyba, E.P. Phosphino macrocycles. 140. Synthesis of unusual phosphine ligands. Use of the 1-naphthylmethyl moiety as a P-H protecting group in the synthesis of a phosphino macrocycle that contains a secondary-phosphino ligating site / E.P. Kyba, S.T. Liu, // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol.24. - №11. P.1613-1616.

30. Vincens, M. Synthesis of macrocyclic phosphine tetraoxides from the corresponding bisphosphonium bis oxides / M. Vincens, J.T. Grimaldo-Moron, M. Vidal // *Tetrahedron*. – 1991. - Vol.47. - №3. – P.403-410.
31. Daebritz F. New conformational flexible phosphane and phosphane oxide macrobicycles / F. Daebritz, G. Theumer, M. Gruner, I. Bauer // *Tetrahedron*. – 2009. – Vol.65. - №15. – P.2995-3002.
32. Kyba E.P. Synthesis of 14-membered phosphorus-sulfur P₂S₂ and P₃S macrocycles which contain the 1-thio-2-(phenylphosphino)benzene moiety. Determination of stereochemistries of the free ligands and of a platinum(II) complex. / E.P. Kyba, C.N. Clubb, S.B. Larson, V.J. Schueler, R.E. Davis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. -Vol. 107. - №7. – P.2141-2148.
33. L'Esperance, R.P. *In*-Cyclophanes containing second-row elements poised above aromatic rings / R.P. L'Esperance, A.P. West, D. Van Engen, R.A. Pascal // *J. Am. Chem. Soc.* - 1991. - Vol.113. - №7. - P.2672-2676.
34. West, A.P. Synthesis, molecular structure, and properties of *in*-phosphaphanes with substituted basal aromatic rings / A.P. West, N. Smyth, C.M. Kraml, D.M. Ho, R.A. Pascal, // *J. Org. Chem.* - 1993. - Vol.58. - №13. - P.3502-3506.
35. Bolm, C. Synthesis of a C₃-symmetric Phospha[2.2.2]cyclophane / C. Bolm, K.B. Sharpless // *Tetrahedron Lett.* - 1988. - Vol.29. - №40. - P.5101-5104.
36. Chen, Y.T. Interconversion and Reactions of *In*- and *Out*-Isomers of a Triarylphosphine-Containing Cyclophane / Y.T. Chen, K.K. Baldridge, D.M. Ho, R.A. Pascal // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - Vol.121. №51. - P.12082-12087.
37. Pascal, R. A. Chiral Polyaryl Cyclophanes / R. A. Pascal, A. Dudnikov, L.A. Love, X. Geng, K.J. Dougherty, J.T. Mague, C.M. Kraml, N. Byrne // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol.2017. - №28. – P.4194-4200.
38. Zong, J. Congested *in,in*-Diphosphine / J. Zong, J.T. Mague, C.M. Kraml, R.A. Pascal // *Org. Lett.* – 2013. – Vol.15. - №9. - P.2179-2181.
39. Xiao, Y. Multiple Isomers of a Small, Strained Phosphaphane / Y. Xiao, J.T. Mague, R.A. Pascal // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – Vol.2018. - №41. – P.5706-5710.
40. Zong, J. Sterically congested macrobicycles with heteroatomic bridgehead functionality / J. Zong, J.T. Mague, E.C. Welch, I.M.K. Eckert, R.A. Pascal // *Tetrahedron*. – 2013. – Vol.69. - №48. - P.10316-10321.

41. Venkataramu, S.D. A novel carbon-phosphorus polycation heterocycle / S.D. Venkataramu, M. El-Deek, K.D. Berlin // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – Vol.17. - №38 – P.3365-3368.
42. Widhalm, M. Synthesis and X-ray structure of binaphthyl-based macrocyclic diphosphines and their nickel (II) and palladium (II) complexes / M. Widhalm, C. Kratky // *Chem. Ber.* – 1992. - Vol.125. - №3. – P.679-689.
43. Widhalm, M. Synthesis and NMR Spectroscopic Investigation of a Macrocyclic Diphosphine Ligand and its Nickel(II) and Palladium(II) complexes / M. Widhalm, H. Kalchhauser, H. Kählig // *Helv. Chim. Acta.* - 1994. – Vol.77. - №1. – P.409–418.
44. Widhalm, M. Axialchiral macrocyclic diphosphines / M. Widhalm // *Monatsh. Chem.* - 1990. - Vol.121. - №12. - P.1053-1057.
45. Widhalm, M. Synthesis and stereochemistry of chiral macrocycles including a 1,2-bis(phenylphosphanyl)benzene unit / M. Widhalm, G. Klitschar // *Chem. Ber.* -1994. – Vol.127. - №8. – P.1411-1426.
46. Widhalm, M. Relative and absolute configurations of diastereomeric macrocyclic diphosphine ligands and their Ni(II) complexes / M. Widhalm, G. Klitschar // *Tetrahedron: Asymmetry.* - 1994. – Vol.5. - №2. – P.189-192.
47. Yan, Y-Y. Synthesis and application of macrocyclic binaphthyl ligands with extended chiral bias / Y-Y. Yan, M. Widhalm // *Tetrahedron: Asymmetry* - 1998. – Vol.9. - №20. – P.3607-3610.
48. Widhalm, M. Macrocyclic diphosphine ligands in asymmetric carbon-carbon bond-forming reactions / M. Widhalm, P. Wimmer, G. Klitschar // *J. Organomet. Chem.* - 1996. – Vol.523. - №2. – P.167-178.
49. Vincens, M. Synthèse de nouveaux sels de tetraphosphonium macrocycliques / M. Vincens, J.T. Grimaldo Moron, R. Pasqualini, M. Vidal // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol.28. - №12. – P.1259-1262.
50. Toulhoat, C. Polyoxydes de polyphosphines macrocycliques P-alkyles / C. Toulhoat, M. Vincens, M. Vidal // *Bull. Soc. Chim. Fr.* - 1993. – Vol.130 - №5. – P.647-654.
51. Vincens, M. Synthèse de nouveaux oxydes de tetraphosphines macrocycliques / M. Vincens, F. Gong-Cheng, C. Toulhoat, J.T. Grimaldo-Moron, M. Vidal // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – Vol.29. - №48. – P.6247-6248.

52. Li, G.Q. Synthesis and characterization of a tetrakisphosphine macrocyclic ligand and its manganese(II) complexes. / G.Q. Li, R. Govind // *Inorg. Chim. Acta.* - 1995. –Vol.231. -№1-2. – P.225-228.
53. Scott, L.T. Novel Heterocycles Comprising Alternating Phosphorus Atoms and Alkyne Units / L.T. Scott, M. Unno // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - Vol.112. - №21. - P.7823-7825.
54. Laporte, F. Tetrakisphosphorus macrocycles from phosphole tetramers. / F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. –Vol.116. - №8. –P.3306-3311.
55. Mercier, F. The use of a ten-membered tetrakisphosphole macrocycle to increase the lifetime of a palladium catalyst. / F. Mercier, F. Laporte, L. Ricard, F. Mathey, M. Schröder, M. Regitz // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1997. – Vol.36. - №21. –P.2364-2366.
56. Deschamps, E. Synthesis and X-ray crystal structural analysis of a tetrakisphosphole macrocycle / E. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. - №15. – P.1561-1561.
57. Mézailles, N. Gold(I) and gold(0) complexes of phosphinine-based macrocycles. / N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. – Vol.38. - №21. – P.3194-3197.
58. Ferro, V.R. The donating and accepting properties of *ortho*-Si(CH₃)₃ phosphinine macrocycles / V.R. Ferro, S. Omar, R.H. Gonzalez-Jonte, J.M. García de la Vega // *Heteroat. Chem.* - 2003. – Vol.14. - №2. – P.160-169.
59. Avarvari, N. Silicalix-[n]-phosphaarenes: Macrocyclic ligands based on dicoordinate phosphorus centers / N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P.L. Floch, F. Mathey // *Science.* – 1998. – Vol.280. - №5369. – P.1587-1589.
60. Avarvari, N. Synthesis and X-ray crystal structures of silicalix[n]phosphinines: the first sp²-based phosphorus macrocycles / N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch // *Chem. Eur. J.* – 1999. – Vol.5. - №9. – P.2109-2118.
61. Mézailles, N. Mixed phosphinine-ether macrocycles / N. Mézailles, N. Maigrot, S. Hamon, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol.66. - №3. – P.1054-1056.

62. Sun, Y. Phenylphosphinacalix[3]trifuran: synthesis, coordination and application in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in water / Y. Sun, M.-Q. Yan, Y. Liu, Z.-Y. Lian, T. Meng, S.-H. Liu, J. Chen, G.-A. Yu // RSC Adv. – 2015. – Vol.5. -№87. – P.71437-71440.
63. Morisaki, Y. Synthesis of oligomers including eight P-chiral centers and the construction of the 12-phosphacrown-4 skeleton / Y. Morisaki, Y. Ouchi, T. Fukui, K. Naka, Y. Chujo // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol.46. - №41. – P.7011-7014.
64. Cabbines, D.K. Macrocyclic effect on stability of copper(II) tetramine complexes / D.K. Cabbines, D.W. Margerum // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol.91. - №23. – P.6540–6541
65. Melson, G.A. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds / G.A. Melson, // New York: Plenum Press. - 1979. - P.166.
66. Diel, B.N. Metal-Templated Synthesis of a Macrocyclic Triphosphine-Molybdenum Complexes, *fac*-(CO)₃Mo(PHC₃H₆)₃ / B.N. Diel, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman // J. Am. Chem. Soc. -1982. - Vol.104. - №17. - P.4700-4701.
67. Edwards, P.G. Primary alkenyl phosphine complexes of chromium and molybdenum; synthesis and characterisation of tricarbonyl(1,5,9-triphosphacyclododecane)chromium(0) / P.G. Edwards, J.S. Fleming, S.S. Liyanage, S.J. Coles, M.B. Hursthouse // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1996. - №9 - P. 1801-1807.
68. Edwards, P.G. Pendant functionalised triphosphamacrocycles / P.G. Edwards, F. Ingold, S.S. Liyanage, P.D. Newman, W-K. Wong, Y. Chen // Eur J. Inorg. Chem. - 2001. – №11. – P.2865-2869.
69. Jones, D.J. The template synthesis of triaryl functionalised 1,5,9-triphosphacyclododecane on molybdenum using organocopper reagents. / D.J. Jones, P.G. Edwards, R.P. Tooze, T. Albers // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1999. - №7. - P.1045–1046.
70. Coles, S.J. 1,5,9-Triphosphacyclododecane complexes of molybdenum and tungsten. Crystal structure of tricarbonyl[1,5,9-tris(isopropyl)-1,5,9-triphosphacyclododecane]-molybdenum(0) / S.J. Coles, P.G. Edwards, J.S. Fleming, M.B. Hursthouse // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1995. - №7. - P.1139-1145.

71. Edwards, P.G. Chromium and molybdenum complexes of tertiary alkyl and pendant donor triphosphamacrocycles / P.G. Edwards, J.S. Fleming, S.S. Liyanage // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1997. - №2 - P.193–197.
72. Coles, S.J. Triphosphorus macrocycle complexes of divalent group 6 transition metals. Crystal structure of bromotricarbonyl-[1,5,9-tris(isopropyl)-1,5,9-triphosphacyclododecane]-molybdenum(II) tetraphenylborate. / S.J. Coles, P.G. Edwards, J.S. Fleming, M.B. Hursthouse // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1995. №24. – P.4091-4097.
73. Coles S.J. The liberation, characterisation and X-ray crystal structure of 1,5,9-triphospha-1,5,9-tris(2-propyl)cyclododecane. / S.J. Coles, P.G. Edwards, J.S. Fleming, M.B. Hursthouse, Liyanage S.S. // *Chem. Commun.* - 1996. - №3. – P.293-294.
74. Edwards, P.G. Stereoselective Synthesis of 1,5,9-Triphosphacyclododecane and Tertiary Derivatives / P.G. Edwards, J.S. Fleming, S.S. Liyanage // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol.35. - №16. – P.4563-4568.
75. Diel, B.N. Metal-templated synthesis of macrocyclic (triphosphine)molybdenum complexes / B.N. Diel, P.F. Brandt, R.C. Haltiwanger, M.L.J. Hackney, A.D. Norman // *Inorg. Chem.* - 1989. - Vol. 28. - №14. - P.2811-2816.
76. Edwards, P.G. Template synthesis of 1,4,7-triphosphacyclononanes / P.G. Edwards, R. Haigh, D. Li, P.D. Newman // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128. - №11. -P. 3818-3830.
77. Battle, A.R. Synthesis and characterization of Iron (II) complexes of 10- and 11-membered triphosphamacrocycles / A.R. Battle, P.G. Edwards, R. Haigh, D.E. Hibbs, D. Li, S.M. Liddiard, P.D. Newman // *Organometallics.* - 2007. - Vol.26. - №2. - P.377-386.
78. Edwards, P.G. A new nine-membered triphosphorus macrocycle / P.G. Edwards, M.L. Whatton, R. Haigh // *Organometallics.* - 2000. - Vol.19. - №14. - P.2652-2654.
79. Edwards, P.G. Template synthesis of 9-membered triphospha-macrocycles with rigid o-phenylene backbone functions / P.G. Edwards, M.L. Whatton // *Dalton Trans.* - 2006. - №3. - P.442–450.
80. Price, A.J. A new template for the synthesis of triphosphorus macrocycles / A.J. Price, P.G. Edwards // *Chem. Commun.* - 2000. - №11. – P.899–900.

81. Bauer E.B. Olefin metatheses in metal coordination spheres: novel trans-spanning bidentate and facially-spanning tridentate macrocyclic phosphine complexes / E.B. Bauer, J. Ruwwe, F. Hampel, S. Szafert, J.A. Gladysz, J.M. Martín-Alvarez, T.B. Peters, J.C. Bohling, T. Lis // *Chem. Commun.* - 2000. - №22. – P.2261–2262.
82. Steigleder, E. Partially Shielded $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Rotors: Syntheses, Structures, and Dynamic Properties of Complexes with Doubly trans Spanning Diphosphines, trans- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PhP}((\text{CH}_2)_n)_2\text{PPh})$ / E. Steigleder, T. Shima, G.M. Lang, A. Ehnbohm, F. Hampel, J.A. Gladysz // *Organometallics*. – 2017. – Vol.36. - №15. – P.2891-2901.
83. Albers, T. Template synthesis of benzannulated triphosphacyclononanes - a new class of phosphacrowns via template assisted nucleophilic P–C bond formation / T. Albers, P.G. Edwards // *Chem. Commun.* - 2007. - №8. - P.858–860.
84. Edwards, P.G. Peripheral Methyl Activation in η^4 -1,2,3,4-Tetramethylcyclobutadienylcobalt Complexes: Template Synthesis and Subsequent Reactivity of Triphosphamacrocycles / P.G. Edwards, B.M. Kariuki, P.D. Newman, W. Zhang // *Organometallics*. – 2014. – Vol.33. - №19. - P.5440–5447
85. Kaufhold, O. Metal template controlled formation of [11]ane- P_2CNHC macrocycles / O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P.G. Edwards, P.D. Newman, F.E. Hahn // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. – Vol.131. - №1. – P.306–317.
86. Kaufhold, O. Template controlled synthesis of a coordinated [11]ane- P_2CNHC macrocycle / O. Kaufhold, A. Stasch, P.G. Edwards, F.E. Hahn, // *Chem. Commun.* - 2007. - №18. – P.1822–1824.
87. Edwards, P.G. Synthesis and coordination chemistry of macrocyclic ligands featuring NHC donor groups / P.G. Edwards, F.E. Hahn // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol.40. - №40. – P.10278-10288.
88. Blase, V. Template synthesis of a macrocycle with a mixed NHC/phosphine donor set / V. Blase, T. Pape, F.E. Hahn // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol.696. - №21. – P.3337-3342.
89. Flores-Figueroa, A. Synthesis of a Ruthenium(II) Complex Containing an [11]ane- P_2CNHC (NHC = Imidazolidin-2-ylidene) Macrocycle / A. Flores-Figueroa, O. Kaufhold, A. Hepp, R. Fröhlich, F.E. Hahn // *Organometallics*. – 2009. – Vol.28. - №21. – P.6362-6369.

90. Flores-Figueroa, A. Template-controlled formation of an [11]ane-P₂CNHC macrocyclic ligand at an iron(II) template / A. Flores-Figueroa, T. Pape, J.J. Weigand, F.E. Hahn // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – №19. – P.2907-2910.
91. Flores-Figueroa A. Template-controlled synthesis of a planar [16]ane-P₂CNHC₂ macrocycle. / A. Flores-Figueroa, T. Pape, K-O. Feldmann, F.E. Hahn // *Chem. Commun.* - 2010. – Vol.46. - №2. – P.324–326.
92. Edwards, P.G. Iron complexes of facially capping triphosphorus macrocycles / P.G. Edwards, A.K.M. Malik, L.-L. Ooi, A.J. Price // *Dalton Trans.* - 2006. - №3. – P.433–441.
93. Edwards, P.G. Triphosphamacrocycle complexes of rhodium(III), iron(II) and ruthenium(II); crystal structure of trichloro[1,5,9-tris(2-propyl)-1,5,9-triphosphacyclododecane]rhodium(III) / P.G. Edwards, J.S. Fleming, S.J. Coles, M.B. Hursthouse // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. - №18. - P.3201–3206
94. Baker, R.J. Manganese and rhenium triphosphorus macrocycle complexes and reactions with alkenes / R.J. Baker, P.G. Edwards, J. Gracia-Mora, F. Ingold, A.K.M. Malik // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 2002. - №21. - P.3985–3992.
95. Baker, R.J. Early transition metal complexes of triphosphorus macrocycles / R.J. Baker, P.C. Davies, P.G. Edwards, R.D. Farley, S.S. Liyanage, D.M. Murphy, B. Yong // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2002. - №8. - P.1975–1984.
96. Baker, R.J. Transition metal complexes of triphosphorus macrocycles: a new class of homogeneous olefin polymerisation catalysts / R.J. Baker, P.G. Edwards // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 2002. - №15. - P.2960–2965.
97. Edwards, P. G. Unique ligand imposed distortions in a nickel(II) 1,5,9-triphosphacyclododecane complex / P.G. Edwards, F. Ingold, S.J. Coles, M.B. Hursthouse // *Chem. Commun.* – 1998. - №5. – P.545-546.
98. Baker, R.J. Low valent carbonylvandium complexes of the triphosphorus macrocycle 12[ane]P₃Et₃. / R.J. Baker, P.G. Edwards, R.D. Farley, D.M. Murphy, J.A. Platts, K.E. Voss // *Dalton Trans.* - 2003. - №5. – P.944–948.
99. Bayler, A. Trimethyl-palladium(IV) and -platinum(IV) complexes containing phosphine donor ligands, including studies of 1,5,9-triethyl-1,5,9-triphosphacyclododecane and X-ray structural studies of palladium(II) and palladium(IV) complexes. / A. Bayler, A.J.

- Canty, P.G. Edwards, B.W. Skelton, A.H. White // Dalton Trans. - 2000. - №19. - P.3325–3330.
- 100.Kyba, E.P. Structural characterization of tridentate 11-membered phosphino macrocyclic complexes of transition metals. Examples of octahedral, square-pyramidal and tetrahedral geometries / E.P. Kyba, R.E. Davis, S.T. Liu, K.A. Hassett, S.B. Larson // Inorg. Chem. - 1985. - Vol.24. - №26. - P.4629-4634.
- 101.Kyba, E.P. Group 6 Transition-Metal Complexes of Two Macrocycles Containing Tertiary-Phosphino and -Amino Ligating Sites / E.P. Kyba, S.B. Brown // Inorg. Chem. - 1980. – Vol.19. - №7. – P.2159-2162.
- 102.Kyba, E.P. (Tertiary phosphinoamacrocycle)cobalt(II) Halide Coordination Chemistry. Identification and Interconversion of Four Types of Complexes / E.P. Kyba, D.C. Alexander, A. Höhn // Organometallics. – 1982. – Vol.1. - №12. – P.1619-1623.
- 103.Mizuta, T. Structure and properties of the macrocyclic tridentate ferrocenylphosphine ligand (-PhPC₅H₄FeC₅H₄-)₃. / T. Mizuta, T. Aotani, Y. Imamura, K. Kubo, K. Miyoshi // Organometallics. - 2008. – Vol. 27. - №11. –P.2457–2463.
- 104.Saunders, A.J. Facile self-assembly of the first diphosphametacyclophane / A.J. Saunders, I.R. Crossley, M.P. Colesz, S. M. Roe // Chem. Commun. - 2012. – Vol.48. - №46. – P.5766-5768
- 105.Brauer, D. J. Reaktionen koordinierter Liganden, XIV. Synthese eines vierzähligen Phosphor-Makrocyclus im Palladium(II)-Templat / D.J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W.S. Sheldrick, // Chem. Ber. – 1986. – Vol.119. - №1. – P.349-365.
- 106.Mizuta, T. Palladium(II) and platinum(II) complexes of a tetraphosphamacrocycle. X-ray crystal structures of phosphorus analogs of a (tetramethylcyclam)metal complex / T. Mizuta, A. Okano, T. Sasaki, H. Nakazawa, K. Miyoshi // Inorg. Chem. – 1997. – Vol.36. - №2. – P.200-203.
- 107.Toulhoat, C. Macrocyclic organophosphorus complexes of palladium(II), P-alkylated with saturated and unsaturated bridges / C. Toulhoat, M. Vidal, M. Vincens // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 1992. – Vol.71. - №1-4. – P.127-138.
- 108.Lambert, B. Synthesis of macrocyclic polyphosphine oxides and phosphines by template cyclisation and demetallation / B. Lambert, J.F. Desreux, // Synthesis. – 2000. - №12. – P.1668-1670.

109. Nell, B.P. Synthesis of tetraphosphine macrocycles using copper(I) templates / B.P. Nell, C.D. Swor, E.A. Henle, L.N. Zakharov, N.I. Rinehart, A. Nathan, D.R. Tyler // Dalton Trans. – 2016. – Vol.45. - №19. – P.8253–8264
110. Bartsch, R. Reactions of coordinated ligands. 12. Single-stage template syntheses of tetradentate macrocyclic phosphine complexes / R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer // J. Inorg. Chem. - 1983. - Vol.22. - № 24. - P.3624-3632.
111. Bartsch, R. Reactions of coordinated ligands. 13. Template synthesis of 14- to 16-membered tetraphospacycloalkanes using bis(tertiary phosphines) with protected carbonyl groups in the alkyl side chains / R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer // J. Inorg. Chem. - 1984. – Vol.23. - №21. – P.3304-3309.
112. De Donno, T.A. Studies of a fifteen-membered tetraphosphorus macrocyclic ligand / T.A. De Donno, W. Rosen // Inorg. Chem. - 1978. – Vol.17. - №12. – P.3714-3716.
113. De Donno, T.A. Preparation of a Tetraphosphine Macrocyclic Ligand / De T.A. Donno, W. Rosen // J. Am. Chem. Soc. - 1977. – Vol.99. – №24. – P.8051-8052.
114. Brauer, D. J. Template synthesis of macrocyclic multiphosphane ligands with functional groups / D.J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, // Angew. Chem. – 1988. – Vol.100. - №3. - 432-434.
115. Brauer, D. J. Reaktionen koordinierter Liganden, XVIII. Templatsynthesen und Peripheriereaktionen makrocyclischer Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen / D.J. Brauer, F. Dörrenbach, T. Lebbe, O. Stelzer, // Chem. Ber. – 1992. – Vol.125. - №8. – P.1785-1794.
116. Harnisch, J.A. Gold and platinum benzenehexathiolate complexes as large templates for the synthesis of 12-coordinate polyphosphine macrocycles / J.A. Harnisch, R.J. Angelici // J. Inorg. Chim. Acta. – 2000. - Vol.300-302. - P.273–279.
117. Kyba, E. P. Phosphinomacrocycles. 16. Complexation of the nickel(II) triad with 14-membered macrocyclic $P_{4-n}S_n$ ($n = 2, 1, 0$) ligands. Study of the effects on coordination of the relative configuration at the phosphines and the number and placement of thioether sites / E.P. Kyba, R.E. Davis, M.A. Fox, C.N. Clubb, S.T. Liu, G.A. Reitz, V.J. Scheuler, R.P. Kashyap // Inorg. Chem. – 1987. – Vol.26. - №11. – P.1647-1658.
118. Balueva, A.S. Platinum and palladium complexes of 36- and 38-membered cage macrocyclic aminomethylphosphines / A.S. Balueva, D.V. Kulikov, A.A. Karasik, S.N. Ignat'eva, O.G. Sinyashin // International Conference on Organometallic and

- Coordination Chemistry ICOMCC. - September 2-8, 2008. - N.Novgorod, Russia. - Book of abstract. – P.4.
119. Braunstein, P. Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems / P. Braunstein, F. Naud, // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol.40. - №4. – P.680-699.
120. Ekici, S. A strategy for the synthesis of phosphorus-containing macrocycles–ligands for exceptional coordination geometries / S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2003. - Vol.42. - №4. – P.435-438.
121. Ekici, S. Kinetically Controlled Protonation of a Cyclic Phosphamethanide Complex to a PH-Phosphonium Ylide / S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - Vol.41. - №18. – P.3367–3371.
122. Fryzuk, M.D. Facile P₂N₂ macrocycle formation promoted by lithium templating. The X-ray crystal structures of *syn*-Li₂(thf)(P₂N₂) and *anti*-Li₂(thf)₂(P₂N₂) [P₂N₂ = PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh] / M.D. Fryzuk, J.B. Love, S. Rettig // *Chem. Commun.* - 1996. - №24. – P.2783–2784.
123. Scanlon, L.G. Synthesis and characterization of the macrocyclic complexes [Ni(Me)₂[14]dienatoN₂P₂)]PF₆ and [Ni(Me)₂[16]dieneN₂P₂)](PF₆)₂. Crystal structure of Ni(Me)₂[16]dieneN₂P₂)](PF₆)₂ · 0.5H₂O. / L.G. Scanlon, Y.Y. Tsao, K. Toman, S.C. Cummings, D.W. Meek // *Inorg. Chem.* - 1982. - Vol.21. - №3. – P.1215-1221.
124. Fryzuk, M.D. Synthesis and characterization of Group 13 hydrides and metal-metal bonded dimers stabilized by the macrocyclic bis(amidophosphine) ligand [P₂N₂][([P₂N₂]-[PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh])] / M.D. Fryzuk, G.R. Giesbrecht, S.J. Rettig, G.P.A. Yap // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - Vol.591. - №1-2. – P.63–70.
125. Fryzuk, M.D. Pyramidal inversion at phosphorus facilitated by the presence of proximate lewis acids. Coordination chemistry of group 13 elements with the macrocyclic bis(amidophosphine) ligand [P₂N₂] ([P₂N₂]) [PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh)]. / M.D. Fryzuk, G.R. Giesbrecht, S. Rettig // *Inorg. Chem.* - 1998. - Vol.37. - №26. – P.6928–6934.
126. Fryzuk, M.D. Macrocyclic complexes of niobium(III): synthesis, structure, and magnetic behavior of mononuclear and dinuclear species that incorporate the [P₂N₂] system. / M.D. Fryzuk, C.M. Kozak, M.R. Bowdridge, W. Jin, D. Tung, B.O. Patrick, S.J. Rettig // *Organometallics.* - 2001. - Vol.20. - №17. – P.3752-3761

127. Fryzuk, M.D. Synthesis and structure of zirconium(IV) complexes stabilized by the bis(amido-phosphine)macrocycle $[P_2N_2]\{[P_2N_2]=PhP(CH_2SiMe_2NSiMe_2CH_2)_2PPh\}$ / M.D. Fryzuk, J.B. Love, S. Rettig // *Organometallics*. - 1998. - Vol.17. - №5. - P.846-853.
128. Fryzuk, M.D. Cyclohexadienyl niobium complexes and arene hydrogenation catalysis / M.D. Fryzuk, C.M. Kozak, M.R. Bowdridge, B.O. Patrick // *Organometallics*. - 2002. - Vol.21. - №23. - P.5047-5054.
129. Fryzuk, M.D. Nitride formation by thermolysis of a kinetically stable niobium dinitrogen complex / M.D. Fryzuk, C.M. Kozak, M.R. Bowdridge, B.O. Patrick, S.J. Rettig // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - Vol.124. - №28. - P.8389-8397.
130. Fryzuk, M.D. Transformation of coordinated dinitrogen by reaction with dihydrogen and primary silanes / M.D. Fryzuk, J.B. Love, S. Rettig, V.G. Young // *Science*. - 1997. - Vol. 275. - №5305. - P.1445-1447.
131. Morello, L. Side-on bound dinitrogen complex of zirconium supported by a P_2N_2 macrocyclic ligand. / L. Morello, M.J. Ferreira, B.O. Patrick, M.D. Fryzuk // *Inorg. Chem.* - 2008. - Vol.47. - №4. - P.1319-1323.
132. Basch, H. Theoretical predictions and single-crystal neutron diffraction and inelastic neutron scattering studies on the reaction of dihydrogen with the dinuclear dinitrogen complex of zirconium $[P_2N_2]Zr(P_2N_2)Zr[P_2N_2]P_2N_2) PhP(CH_2SiMe_2NSiMe_2CH_2)_2PPh$. / H. Basch, D.G. Musaev, K. Morokuma, M.D. Fryzuk, J.B. Love, W.W. Seidel, A. Albinati, T.F. Koetzle, W.T. Klooster, S.A. Mason, J. Eckert // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - Vol.121. - №3. - P.523-528
133. Morello, L. Carbon-nitrogen bond formation via the reaction of terminal alkynes with a dinuclear side-on dinitrogen complex / L. Morello, J.B. Love, B.O. Patrick, M.D. Fryzuk // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - Vol.126. - №31. - P.9480-9481.
134. Ohki, Y. Dinitrogen activation by group 4 metal complexes / Y. Ohki, M.D. Fryzuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2007. - Vol.46. - №18. - P.3180-3183.
135. Fryzuk, M.D. Phosphorus Phenyl-Group Activation by Reduced Zirconium and Niobium Complexes Stabilized by the $[P_2N_2]$ Macrocycle / M.D. Fryzuk, C.M. Kozak, P. Mehrkhodavandi, L. Morello, B.O. Patrick, S.J. Rettig // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - Vol.124. - №4. - P.516-517.

136. Seidel, W.W. Activation of white phosphorus by reduction in the presence of a zirconium diamidodiphosphine macrocycle: formation of a bridging square-planar cyclo-P₄ unit. / W.W. Seidel, O.T. Summerscales, B.O. Patrick, M.D. Fryzuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2009. - Vol.48. - №1. – P.115–117.
137. Fox, M.A. Electrochemical behavior of metal tricarbonyl complexes of several tridentate macrocycles containing soft (P, S) ligating sites. / M.A. Fox, K.A. Campbell, E.P. Kyba // *Inorg. Chem.* - 1981. – Vol.20. - №12. - P.4163-4165.
138. Liu, C.Y. Coordination of an amino-phosphino macrocycle with (η^5 -cyclopentadienyl)- and (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-iron complexes / C.Y. Liu, M.C. Cheng, S.M. Peng, S.T. Liu // *J. Organomet. Chem.* - 1994. - Vol.468. - №1-2. – P.199–203.
139. Bigler, R. Chiral Macrocyclic N₂P₂ Ligands and Iron(II): A Marriage of Interest / R. Bigler, E. Otth, A. Mezzetti // *Organometallics.* – 2014. – Vol.33. - №15. - P.4086–4099.
140. Bigler, R. Iron(II)/(NH)₂P₂ Macrocycles: Modular, Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation Catalysts / Raphael Bigler, Raffael Huber, Marco Stöckli, and Antonio Mezzetti // *ACS Catal.* – 2016. – Vol.6. - №10. - P.6455-6464
141. Bigler, R. Iron Chemistry Made Easy: Chiral N₂P₂ Ligands for Asymmetric Catalysis / R. Bigler, R. Huber, A. Mezzetti // *Synlett* – 2016. – Vol.27. - №6. – P.831-847.
142. Bigler, R. Isonitrile Iron(II) Complexes with Chiral N₂P₂ Macrocycles in the Enantioselective Transfer Hydrogenation of Ketones / R. Bigler, A. Mezzetti // *Org. Lett.* – 2014. – Vol.16. - №24. - P.6460–6463
143. Bigler, R. Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation of Ketones with Chiral (NH)₂P₂ Macrocyclic Iron(II) Complexes / R. Bigler, R. Huber, A. Mezzetti // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol.54. - №17. – P.5171–5174
144. De Luca, L. Base-Free Asymmetric Transfer Hydrogenation of 1,2-Di- and Monoketones Catalyzed by a(NH)₂P₂-Macrocyclic Iron(II) Hydride / A. Mezzetti // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol.56. - №39. – P.11949–11953
145. Li, Y.-Y. Iron-, Cobalt-, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones / Y.-Y. Li, S.-L. Yu, W.-Y. Shen, J.-X. Gao // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Vol.48. - №9. – P.2587–2598.

146. Yu, S. L. Iron-Catalyzed Highly Enantioselective Reduction of Aromatic Ketones with Chiral P₂N₄-Type Macrocycles / S.L. Yu, W.Y. Shen, Y.Y. Li, Z.R. Dong, Y.Q. Xu, Q. Li, J.N. Zhang, J.X. Gao, // *Adv. Synth. Catal.* – 2012. – Vol.354. - №5. – P.818–822.
147. Misal Castro, L.C. When iron met phosphines: a happy marriage for reduction catalysis / L.C. Misal Castro, H. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel // *Green Chem.* – 2015. – Vol.17. - №4. – P.2283-2303.
148. Li, Y. Iron Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Ketones / Y. Li, S Yu, X. Wu, J. Xiao, W. Shen, Z. Dong, J. Gao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol.136. - №10. – P.4031-4039.
149. Ciampolini, M. Synthesis and characterisation of the five diastereoisomers of 4,7,13,16-tetraphenyl-1,10-dithia-4,7,13,16-tetraphosphacyclooctadecane: Crystal structure of the nickel bromide complex of the β -isomer. / M. Ciampolini, N. Nardi, P. Dapporto, P. Innocenti, F. Zanobini // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1984. - №4. – P. 575-579.
150. Ciampolini, M. Synthesis and Characterization of Some Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes of Three Diastereoisomers of the Phosphorus-Containing Macrocyclic 4,7,13,16-Tetraphenyl-1,10-dioxo-4,7,13,16-tetraphosphacyclooctadecane / M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nard, F. Zanobini // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol.22. - №1. – P.13-17
151. Matano, Y. Phosphole-containing hybrid calixpyrroles: new multifunctional macrocyclic ligands for platinum(II) ions / Y. Matano, T. Nakabuchi, T. Miyajima, H. Imahori // *Organometallics.* - 2006. – Vol.25. - №13. – P.3105-3107.
152. Nakabuchi, T. Synthesis, structures, and coordinating properties of phosphole-containing hybrid calixpyrroles / T. Nakabuchi, Y. Matano, H. Imahori // *Organometallics.* - 2008. – Vol. 27. - №13. – P.3142–3152.
153. Matano, Y. Phosphorus-containing hybrid calixphyrins: promising mixed-donor ligands for visible and efficient palladium catalysts / Y. Matano, T. Miyajima, T. Nakabuchi, H. Imahori, N. Ochi, S. Sakaki // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. – Vol.128. - №36. – P.11760-11761.
154. Matano, Y. Meso-substituent effects on redox properties of the 5,10-porphodimethene-type P,S,N₂-hybrid calixphyrins and their metal complexes / Y. Matano, M. Fujita, T. Miyajima, H. Imahori // *Organometallics.* - 2009. – Vol.28. - №21. – P.6213-6217.

155. Matano, Y. Syntheses, structures, and coordination chemistry of phosphole-containing hybrid calixphyrins: promising macrocyclic P,N₂,X-mixed donor ligands for designing reactive transition-metal complexes / Y. Matano, T. Miyajima, N. Ochi, T. Nakabuchi, M. Shiro, Y. Nakao, S. Sakaki, H. Imahori // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. – Vol.130. - №3. – P.990-1002.
156. Matano, Y. Synthesis of a phosphorus-containing hybrid porphyrin / Y. Matano, T. Nakabuchi, T. Miyajima, H. Imahori, H. Nakano // *Org. Lett.* - 2006. – Vol.8. - №25. – P.5713-5716.
157. Matano, Y. Monophosphaporphyrins: oxidative π -extension at the peripherally fused carbocycle of the phosphaporphyrin ring / Y. Matano, M. Nakashima, T. Nakabuchi, H. Imahori, S. Fujishige, H. Nakano // *Org. Lett.* - 2008. – Vol.10. - №4. – P.553-556.
158. Matano, Y. Redox-coupled complexation of 23-phospha-21-thiaporphyrin with group 10 metals: a convenient access to stable core-modified isophlorin-metal complexes / Y. Matano, T. Nakabuchi, S. Fujishige, H. Nakano, H. Imahori // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. – Vol.130. - №49. – P.16446–16447.
159. Mock, M.T. Dinitrogen Reduction by a Chromium(0) Complex Supported by a 16-Membered Phosphorus Macrocyclic / M.T. Mock, S. Chen, M. O'Hagan, R. Rousseau, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol.135. - №31. – P.11493–11496
160. Mock, M.T. Protonation Studies of a Mono-Dinitrogen Complex of Chromium Supported by a 12-Membered Phosphorus Macrocyclic Containing Pendant Amines / M.T. Mock, A.W. Pierpont, J.D. Egbert, M. O'Hagan, S. Chen, R.M. Bullock, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, R. Rousseau // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol.54. - №10. – P.4827–4839.
161. Hoehn, A. Phospha-capped cobalt(III) cage molecules: synthesis, properties and structure / A. Hoehn, R.J. Geue, A.M. Sargeson, A.C. Willis // *Chem. Commun.* - 1989. - №21. – P.1644-1645.
162. Parks, J.E. Three-dimensional macrocyclic encapsulation reactions. I. Synthesis of six-coordinate complexes with nonoctahedral stereochemistry / J.E. Parks, B.E. Wagner, R.H. Holm // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. – Vol.92. - №11. – P.3500-3502.

163. Shima, T. Molecular Gyroscopes: $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ and $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\}^+$ Rotators Encased in Three-Spoke Stators; Facile Assembly by Alkene Metatheses / T. Shima, F. Hampel, J.A. Gladysz // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2004. - Vol.43. - №41 - P.5537–5540.
164. Lang, G.M. Gyroscope-Like Complexes Based on Dibrigehead Diphosphine Cages That Are Accessed by Three-Fold Intramolecular Ring Closing Metatheses and Encase $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$, and $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{H})^+$ Rotators / G.M. Lang, T. Shima, L. Wang, K.J. Cluff, K. Skopek, F. Hampel, J. Blümel, J.A. Gladysz // *J. Am. Chem. Soc.* - 2016. - Vol.138. - №24. - P.7649–7663.
165. Lang, G.M. Synthesis, reactivity, structures, and dynamic properties of gyroscope like iron complexes with dibrigehead diphosphine cages: pre- vs. post-metathesis substitutions as routes to adducts with neutral dipolar $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{X})$ rotors / G.M. Lang, D. Skaper, F. Hampelband, J.A. Gladysz // *Dalton Trans.* 2016. - Vol.45. - №41. - P.16190-16204.
166. Fiedler, T. Gyroscope like molecules consisting of trigonal or square planar osmium rotators within three-spoked dibrigehead diphosphine stators: syntheses, substitution reactions, structures, and dynamic properties / T. Fiedler, N. Bhuvanesh, F. Hampel, J.H. Reibenspies, J.A. Gladysz, // *Dalton Trans.* - 2016. - Vol.45. - №16. - P.7131–7147.
167. Nawara, A.J. Gyroscope-like molecules consisting of $\text{PdX}_2/\text{PtX}_2$ rotators encased in three-spoke stators: synthesis via alkene metathesis, and facile substitution and demetalation / A.J. Nawara, T. Shima, F. Hampel, J.A. Gladysz // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol.128. - №15. - P.4962-4963.
168. Nawara-Hultsch, A.J. Gyroscope-Like Molecules Consisting of $\text{PdX}_2/\text{PtX}_2$ Rotators within Three-Spoke Dibrigehead Diphosphine Stators: Syntheses, Substitution Reactions, Structures, and Dynamic Properties / A.J. Nawara-Hultsch, M. Stollenz, M. Barbasiewicz, S. Szafert, T. Lis, F. Hampel, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz // *Chem. Eur. J.* - 2014. - Vol.20. - №16. - P.4617 – 4637
169. Kharel, S. Syntheses, Structures, and Thermal Properties of Gyroscope-like Complexes Consisting of PtCl_2 Rotators Encased in Macrocyclic Dibrigehead Diphosphines $\text{P}((\text{CH}_2)_n)_3\text{P}$ with Extended Methylene Chains ($n = 20/22/30$) and Isomers thereof / S. Kharel, H. Joshi, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz // *Organometallics.* - 2018. - Vol.37. - №18. - P.2991–3000

170. Hess, G.D. Octahedral gyroscope-like molecules with $M(\text{CO})_3(\text{X})$ rotators encased in three-spoked diphosphine stators: syntheses by alkene metathesis/hydrogenation sequences, structures, dynamic properties, and reactivities. / G.D. Hess, F. Hampel, J.A. Gladysz // *Organometallics*. - 2007. - Vol.26. - №21 - P.5129-5131.
171. Hess, G. D. Octahedral Gyroscope-like Molecules Consisting of Rhenium Rotators within Cage-like Dibrigehead Diphosphine Stators: Syntheses, Substitution Reactions, Structures, and Dynamic Properties / G.D. Hess, T. Fiedler, F. Hampel, J.A. Gladysz // *Inorg. Chem.* - 2017. - Vol.56. - №13. - P.7454-7469.
172. Skopek, K. Syntheses of gyroscope-like molecules *via* three-fold ring closing metatheses of bis(phosphine) complexes *trans*- $\text{LyM}(\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_3)_2$, and extensions to bis(phosphite) complexes *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_3)_2$. / K. Skopek, J.A. Gladysz // *J. Organomet. Chem.* - 2008. - Vol. 693. - №5. - P.857-866.
173. Joshi, H. Three Fold Intramolecular Ring Closing Alkene Metatheses of Square Planar Complexes with *cis* Phosphorus Donor Ligands $\text{P}(\text{X}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ ($\text{X} = \text{-}$, $m = 5-10$; $\text{X} = \text{O}$, $m = 3-5$): Syntheses, Structures, and Thermal Properties of Macrocyclic Dibrigehead Diphosphorus Complexes / H. Joshi, S. Kharel, A. Ehnbohm, K. Skopek, G.D. Hess, T. Fiedler, F. Hampel, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz // *J. Am. Chem. Soc.* - 2018. - Vol.140. - №27. - P.8463-8478.
174. Stollenz, M. Dibrigehead Diphosphines that Turn Themselves Inside Out / M. Stollenz, M. Barbasiewicz, A.J. Nawara-Hultsch, T. Fiedler, R.M. Laddusaw, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz, // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2011. - Vol.50. - №29. - P.6647-6651
175. Kharel, S. Homeomorphic Isomerization as a Design Element in Container Molecules; Binding, Displacement, and Selective Transport of MCl_2 Species ($\text{M} = \text{Pt, Pd, Ni}$) / S. Kharel, H. Joshi, S. Bierschenk, M. Stollenz, D. Taher, N. Bhuvanesh, J.A. Gladysz // *J. Am. Chem. Soc.* - 2017. - Vol.139. - №6 - P.2172-2175.
176. Stollenz, M. Syntheses and Structures of Digold Complexes of Macrobicyclic Dibrigehead Diphosphines That Can Turn Themselves Inside Out / M. Stollenz, N. Bhuvanesh, J.H. Reibenspies, J.A. Gladysz // *Organometallics*. - 2011. - Vol.30. - №24. - P.6510-6513.
177. Stollenz, M. Steric control of the in/out sense of bridgehead substituents in macrobicyclic compounds: isolation of new “crossed chain” variants of *in/out* isomers

- / M. Stollenz, D. Taher, N. Bhuvanesh, J. H. Reibenspies, Z. Baranova, J.A. Gladysz // Chem. Commun. - 2015. – Vol.51. №89. – P.16053-16056.
- 178.Izzet, G. First Insights into the Electronic Properties of a Cu(II) Center Embedded in the PN₃ Cap of a Calix[6]arene-Based Ligand. / G. Izzet, X. Zeng, D. Over, B. Douziech, J. Zeitouny, M. Giorgi, I. Jabin, Y. Le Mest, O. Reinaud // Inorg. Chem. - 2007. – Vol.46. - №2. – P.375-377.
- 179.Lehn, J.M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry / J.M. Lehn // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol.36. - №2. - P.151–160.
- 180.Lehn J.-M. Constitutional dynamic chemistry: bridge from supramolecular chemistry to adaptive chemistry. In: Barboiu M. (eds) Constitutional Dynamic Chemistry. Topics in Current Chemistry, vol 322. / J.-M. Lehn // Springer, Berlin, Heidelberg. – 2012. – P.32.
- 181.Jin, Y. Recent advances in dynamic covalent chemistry / Y. Jin, C. Yu, R.J. Denman, W. Zhang // Chem. Soc. Rev. – 2013 – Vol.42. - №16. – P.6634-6654.
- 182.Schaufelberger, F. Principles of Dynamic Covalent Chemistry. In: Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications (Eds.: W. Zhang, Y. Jin) / F. Schaufelberger, B.J.J. Timmer, O. Ramström. // John Wiley & Sons, Ltd. – Chichester. – 2017. – P.1-30.
- 183.Jin, Y. Dynamic covalent chemistry approaches toward macrocycles, molecular cages, and polymers. / Y. Jin, Q. Wang, Ph. Taynton, W. Zhang // Acc. Chem. Res. – 2014. – Vol.47. – P. 1575 – 1586
- 184.Cougnons, F.B.L. Evolution of Dynamic Combinatorial Chemistry / F.B.L. Cougnons, J. K.M. Sanders // Acc. Chem. Res. – 2012. – Vol.45. - №12. – P.2211–2221.
- 185.Balueva, A.S. Cyclo-bis{1-[p-(p-phenylenomethyl)phenyl]-3,7-diphenyl-1,5,3,7-diazadiphosphacyclooctane} as the first representative of a new type of nitrogen-containing macroheterocyclic phosphines / A.S. Balueva, R.M. Kuznetsov, I.A. Litvinov, A.T. Gubaidullin, G.N. Nikonov // Mendeleev Commun. - 2000. - №3. - P.120-121.
- 186.Swiegers, G.F. New self-assembled structural motifs in Coordination Chemistry / G.F.Swiegers, T.J. Malefetse // Chem.Rev. – 2000. – Vol.100. – №9. – P.3483-3537.

187. Greig, L. Applying biological principles to the assembly and selection of synthetic superstructures / L. Greig, D. Philp // *Chem. Soc. Rev.* - 2001. - Vol. 30. - №5. - P. 287-302.
188. Balueva, A.S. Self-assembly of novel macrocyclic aminomethylphosphines with hydrophobic intramolecular cavities / A.S. Balueva, R.M. Kuznetsov, S.N. Ignat'eva, A.A. Karasik, A.T. Gubaidullin, I.A. Litvinov, O.G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Dalton Trans.* - 2004. - №3. - P. 442-447.
189. Kulikov, D.V. The first representative of a 36-membered P,N,O-containing cyclophane / D.V. Kulikov, A.A. Karasik, A.S. Balueva, O.N. Kataeva, I.A. Litvinov, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* - 2007. - Vol. 17. - №4. - P. 195-196.
190. Karasik, A.A. A P,N-containing cyclophane with a large helical hydrophobic cavity: a prospective precursor for the design of a molecular reactor / A.A. Karasik, D.V. Kulikov, A.S. Balueva, S.N. Ignat'eva, O.N. Kataeva, P. Lönnecke, A.V. Kozlov, S.K. Latypov, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* - 2009. - №3. - P. 490-494.
191. Latypov, Sh.K. Structure, Conformation, and Dynamics of P,N-Containing Cyclophanes in Solution / Sh.K. Latypov, A.V. Kozlov, E. Hey-Hawkins, A.S. Balueva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *J. Phys. Chem. A.* - 2010. - Vol. 114. - №7. - P. 2588-2596.
192. Zhelezina, Yu.A. Host-Guest Complexes of P,N-containing Cyclophanes with Heteroaromatic Ammonium Salts in Solutions / Yu.A. Zhelezina, A.S. Balueva, S.N. Ignatieva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* - 2013. - V. 188. - № 1-3. - P. 19-20.
193. Кузнецов Р.М. Синтез новых макроциклических аминометилфосфинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и его производных. / Р.М. Кузнецов, А.С. Балуева, И.А. Литвинов, А.Т. Губайдуллин, Г.Н. Никонов, А.А. Карасик, О.Г. Сияшин // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2002. - №1. - С. 142-147.
194. Karasik, A.A. An effective methodology of P,N-macrocycles design / A.A. Karasik, A.S. Balueva, R.N. Naumov, D.V. Kulikov, Yu.S. Spiridonova, O.G. Sinyashin, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* - 2008. - Vol. 183. - №2-3. - P. 583-585.
195. Kulikov, D.V. Novel 36- and 38-Membered P,N-Containing Cyclophanes with Large Hydrophobic Cavities / D.V. Kulikov, A.S. Balueva, A.A. Karasik, A.V. Kozlov, Sh.K.

- Latypov, O.N. Kataeva, P. Lonneck, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* - 2008. - Vol.183. - №2-3. - P.667-668.
- 196.Sinyashin, O.G. New synthetic approaches to chiral cyclic and macrocyclic phosphine ligands / O.G. Sinyashin, A.A. Karasik, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2008. – Vol.183. - №2-3. – P.445-448
- 197.Karasik, A.A. Novel P,N-Containing Cyclophane with a Chiral Hydrophobic Cavity / A.A. Karasik, D.V. Kulikov, R.M. Kuznetsov, A.S. Balueva, A.A. Akhmetgaliev, O.N. Kataeva, P. Lönnecke, O.R. Sharapov, Yu.A. Zhelezina, S.N. Ignat'eva, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Macrocyclic Comp.* – 2011. – Vol.4. - №4. – P.324-330.
- 198.Balueva A.S. Synthesis of 13,17,53,57-tetraphenyl-13,17,53,57-tetrathio-3,7-dithia-1,5(1,5)-di(1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctana)-2,4,6,8(1,4)-tetrabenzenacyclooctaphane with a conical-like intramolecular cavity / A.S. Balueva, D.V. Kulikov, R.M. Kuznetsov, A.T. Gubaidullin, L. Ricard, S.A. Katsyuba, T.P. Gryaznova, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *J. Incl. Phen. Macrocyclic Comp.* - 2008. – Vol. 60. - №3-4. – P.321-328.
- 199.Игнат'ева С.Н. Синтез новых парациклофанов с линейными P,N-содержащими спейсерами / С.Н. Игнат'ева, А.С. Балуева, А.А. Карасик, Д.В. Куликов, А.В. Козлов, Ш.К. Латыпов, П. Лённеке, Е. Хей-Хокинс, О.Г. Синяшин // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2007. -№9. – С.1765-1774; Ignat'eva, S.N. Synthesis of novel paracyclophanes with linear P,N-containing spacers / Ignat'eva S.N., Balueva A.S., Karasik A.A. et al // *Russ. Chem. Bull.* - 2007. - Vol.56. - №9. - P.1828.
- 200.Naumov, R.N. Unexpected formation of a novel macrocyclic tetraphosphine: (RSSR)-1,9-dibenzyl-3,7,11,15-tetramesityl-1,9-diaza-3,7,11,15-tetraphosphacyclohexadecane / R.N. Naumov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin P. Loennecke, E. Hey-Hawkins // *Dalton Trans.* – 2004. - №3. – P.357-358.
- 201.Naumov, R.N. Stereoselective synthesis and interconversions of 1,9-diaza-3,7,11,15-tetraphosphacyclohexadecanes / R.N. Naumov, A.A. Karasik, A.V. Kozlov, Sh.K. Latypov, D.B. Krivolapov, A.B. Dobrynin, I.A. Litvinov, O.N. Kataeva, O.G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elements* - 2008. – Vol.183/ - №2-3. – P.456-459.
- 202.Naumov, R.N. Synthesis of novel chiral macrocyclic tetraphosphine – 1,9-di-R,R (and S,S)- α -methylbenzyl-3,7,11,15-tetramesityl-1,9-diaza-3,7,11,15-(RSSR)-

- tetraphosphacyclohexadecane / R.N. Naumov, A.A. Karasik, K.B. Kanunnikov, A.V. Kozlov, Sh.K. Latypov, K.V. Domasevitch, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* - 2008. – Vol.18. - №2. – P.80-81.
203. Karasik, A.A. Synthesis, molecular structure and coordination chemistry of the first 1-aza-3,7-diphosphacyclooctanes / A.A. Karasik, R.N. Naumov, Y.S. Spiridonova, O.G. Sinyashin, P. Loennecke, E. Hey-Hawkins // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2007. – Vol.633. - №2. – P.205-210
204. Naumov, R.N. The first example of stereoselective self-assembly of a cryptand containing four asymmetric intracyclic phosphane groups / R.N. Naumov, A.V. Kozlov, K.B. Kanunnikov, S. Gomez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, Sh.K. Latypov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Tetrahedron Lett.* - 2010. – Vol.51. - №7. – P.1034-1037.
205. Mizuta, T. Photolytic ring-opening polymerization of phosphorus-bridged [1]ferrocenophane coordinating to an organometallic fragment / T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi // *Organometallics.* – 2000. Vol.19. - №24. – P.5005-5009.
206. Вацуро, К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. - М.: Химия, 1976. - 266 с.
207. Бартон, Д. Общая органическая химия: в 12 т. Т. 3. Азотсодержащие соединения / Д. Бартон, У.Д. Оллис. - М.: Химия, 1982. - 736 с.
208. Ерастов, О.А. Функционально-замещенные третичные фосфины / О.А. Ерастов, Г.Н. Никонов // *Усп. хим.* – 1984. – Т.53. - №4. – С.625–650; Erastov, O.A. Tertiary Phosphines with Functional-group Substituents / O.A. Erastov, G.N. Nikonov // *Russ. Chem. Rev.* – 1984. – Vol.53. - №4. – P.369–382.
209. Ерастов, О.А. Функциональнозамещенные фосфины и их производные / О.А. Ерастов, Г.Н. Никонов. - М.: Наука, 1986. - 326 с.
210. Арбузов, Б.А. Синтез N, N-дизамещенных 5-фенил-1,3,5-диазафосфоринанов и ди(аминометил)фенилфосфинов / Б.А. Арбузов, О.А. Ерастов, Г.Н. Никонов // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – 1979. - №12. – С.2771-2773.
211. Maerkl, G. 1,5-Diaza-3,7-diphosphacyclooctanes / G. Maerkl, G.Y. Jin, Ch. Schoerner // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – Vol.21. - №15. – P.1409-1412
212. Арбузов, Б.А. Синтез и строение 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов / Б.А. Арбузов, О.А. Ерастов, Г.Н. Никонов, Р.П. Аршинова, И.П. Романова, Р.А. Кадыров // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* - 1983. - №8. - С.1846-1850; Arbuzov, B. A.

- Synthesis and structure of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes / B.A. Arbuzov, O.A. Erastov, G.N. Nikonov, R.P. Arshinova, I.P. Romanova, R.A. Kadyrov // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* – 1983. - №8. – P.1846-1850.
- 213.Maerkl, G. 1,2-Diaza-4-phosphacyclopentanes, 1,5-diaza-3,7-diphosphabicyclo[3.3.0]octane, N,N'-[bisphosphinomethylene]-N,N'-dimethylhydrazine, and 1,3-diaza-5-phosphacyclohexane / G. Maerkl, G.Y. Jin // *Tetrahedron Lett.* – 1981. – Vol.22. - №3. – P.229-232.
- 214.Frank, A. Aniline derivatives of tetrakis(hydromethyl)phosphonium chloride / A. Frank, G. Drake // *J.Org.Chem.* 1972. – Vol.37. - №17. – P.2752-2755.
- 215.Balueva, A. S. Optically Active Cage P,N-Containing Cyclophanes Based on L-Menthylphosphine and Their Platinum (II) and Palladium (II) Complexes / A.S. Balueva, S.N. Ignatieva, A.A. Karasik, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* - 2011. - Vol.186. - №4. – P.891-893.
- 216.Николаева, Ю.А. Синтез первых представителей 46-членных P, N, O-содержащих циклофанов и их комплексов с переходными металлами / Ю. А. Николаева, А. С. Балуева, С. Н. Игнатьева, Э. И. Мусина, А. А. Карасик // *Изв. АН. Сер. Хим.* - 2016. - №5. - с.1319-1324; Nikolaeva, Y.A. Synthesis of first representatives of 46-membered P,N,O-containing cyclophanes and their transition metal complexes / Y.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, S.N. Ignat'eva, E.I. Musina, A.A. Karasik // *Russ. Chem. Bull.* - 2016. - Vol.65. - №5. - P.1319-1324.
- 217.Karasik, A.A. Cyclic aminomethylphosphines as ligands. Rational design and unpredicted findings / A.A. Karasik, E.I. Musina, A.S. Balueva, I.D. Strel'nik, O.G. Sinyashin // *Pure Appl. Chem.* - 2017. – Vol.89. - №3. – P.293-309.
- 218.Karasik, A.A. Synthesis, structure, and transition metal complexes of amphiphilic 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes / A.A. Karasik, R.N. Naumov, A.S. Balueva, Yu.S. Spiridonova, O.N. Golodkov, H.V. Novikova, G.P. Belov, S.A. Katsyuba, E.E. Vandyukova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Heteroatom. Chem.* - 2006. - Vol.17. – №6. – P.499-513.
- 219.Ignatieva, S.N. First Representative of Optically Active P-l-Menthyl-Substituted (Aminomethyl)phosphine and Its Borane and Metal Complexes / S.N. Ignatieva, A.S. Balueva, A.A. Karasik, S.K. Latypov, A.G. Nikonova, O.E. Naumova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Inorg. Chem.* - 2010. – Vol.49. - №12. – P.5407-5412.

220. Spiegel, G.U. Synthese und Reaktionen von 2-Pyridylphosphan, 2-C₅NH₄-PH₂ / G. U. Spiegel, O. Stelzer // Chem. Ber. - 1990. – Vol.123. - №5. – P.989-993.
221. Spiegel, G.U. PH-funktionelle Phosphane mit α - und β -ständigen 2-Pyridylsubstituenten 2-C₅H₄N-[CH₂]_n-PRH (R = H, iPr, tBu, Ph, 2-C₅H₄N-[CH₂]_n, n = 1, 2) / G. U. Spiegel, O. Stelzer // Z. Naturforsch. B. -1987. – Vol.42. - №5. - P.579–588.
222. Musina, E.I. New Functional Cyclic Aminomethylphosphine Ligands for the Construction of Catalysts for Electrochemical Hydrogen Transformations / E.I. Musina, V.V. Khrizanforova, I.D. Strel'nik, M.I. Valitov, Yu.S. Spiridonova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, M.K. Kadirov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Yu.H. Budnikova, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // Chem. Eur. J. - 2014. – Vol.20. - №11. – P.3169-3182.
223. Nikolaeva, Yu. A. New P,N-Containing Cyclophanes with Exocyclic Pyridyl-Containing Substituents on Phosphorus Atoms / Yu.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // Macroheterocycles. – 2015. – Vol.8. - № 4. – P.402-408.
224. Nikolaeva, Yu. A. The first representatives of tetranuclear gold(I) complexes of P,N-containing cyclophanes / Yu.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, A.A. Khafizov, I.D. Strel'nik, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, I.A. Litvinov, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // Dalton. Trans. – 2018. – Vol.47. - №23. – P.7715-7720
225. Strel'nik, I.D. The Assembly of Unique Hexanuclear Copper(I) Complexes with Effective White Luminescence / I.D. Strel'nik, I.R. Dayanova, I.E. Kolesnikov, R.R. Fayzullin, I.A. Litvinov, A.I. Samigullina, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, E.I. Musina, A.A. Karasik // Inorg. Chem. – 2019. – Vol.58. - №2. – P.1048-1057
226. Karasik, A.A. 1,3,6-Azadiphosphacycloheptanes: A Novel Type of Heterocyclic Diphosphines / A.A. Karasik, A.S. Balueva, E.I. Moussina, R.N. Naumov, A.B. Dobrynin, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, O.G. Sinyashin // Heteroatom Chem. – 2008. – Vol.19. - №2. – P.125-132.
227. Dickson, R.S. Further Improvements in the Preparation of Disubstituted Phosphines PhHP(CH₂)_nPhPh, n = 2, 3, and Their tetracarbonyl tungsten Complexes: Analysis of Their Multinuclear NMR Spectra / R.S. Dickson, P.S. Elmes, W.R. Jackson, // Organometallics. – 1999. – Vol.18. - №15. – P.2912-2914

228. Трофимов, Б.А. Основность насыщенных растворов гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде / Б.А. Трофимов, А.М. Васильцов, С.В. Амосова // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1986 - № 4 – С.751-756; Trofimov B.A. Basicity of saturated solutions of alkali metal hydroxides in dimethylsulfoxide / Trofimov B.A., Vasil'tsov A.M., Amosova S.V. // Bull. Acad. Sciences USSR. Div. Chem. Sci. - 1986. Vol.35. - №4. - P.682-686.
229. Yuan, Y. Dimethyl sulfoxide/potassium hydroxide: a superbases for the transition metal-free preparation of cross-coupling products / Y. Yuan, I. Thom, S.H. Kim, D. Chen, A. Beyer, J. Bonnamour, E. Zuidema, S. Chang, C. Bolm // Adv. Synth. Catal. – 2010. – Vol.352. - №17. – P.2892-2898
230. Anderson, B.J. Effect of Linker Length on Selectivity and Cooperative Reactivity in Platinum-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Bis(phenylphosphino)alkanes / B.J. Anderson, S.C. Reynolds, M.A. Guino-o, Z. Xu, D.S. Glueck // ACS Catalysis. – 2016. Vol.6. - №12. – P.8106-8114
231. Fesenko, T.I. Synthesis of Bis(2-pyridylphosphino)alkanes in superbasic medium and their hydroxymethyl derivatives / A.V. Shamsieva, E.I. Musina, I.D. Strel'nik, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2013. – Vol.188. - №1-3. – P.63–65.
232. Стрельник, И.Д. Особенности взаимодействия мезитилфосфина с дихлорметаном в сверхосновной среде / И.Д. Стрельник, Т.И. Фесенко, А.В. Шамсиева, Э.И. Мусина, Д.Б. Криволапов, Р.Р. Мусин // Вестник Казанского технологического университета - 2012. – Т.15. - №10. - С.40-42.
233. Kurz, S. Synthesis and molecular structure of Mes(H)P-P(H)Mes (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) / S. Kurz, H. Oesen, J. Sieler, E. Hey-Hawkins // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 1996. - №117. – P.189-196.
234. Карасик, А.А. Синтез 1-R-3,5-дифенил-1,3,5-азадифосфоринанов и комплексов платины (II) и палладия (II) на их основе / А.А. Карасик, С.В. Бобров, А.И. Ахметзянов, Р.Н. Наумов, Г.Н. Никонов, О.Г. Синяшин // Коорд. Хим. 1998. - Т.24. - №7. – С.530-535; Karasik, A.A. Syntheses of 1-(R)-3,5-diphenyl-1,3,5-azadiphosphorinanes and platinum(II) and palladium(II) complexes on their basis / A.A.

- Karasik, S.V. Bobrov, A.I. Akhmetzyanov, R.N. Naumov, G.N. Nikonov, O.G. Sinyashin // *Russ. J. Coord. Chem.* - 1998. Vol.24. - № 7. - P.495-500.
235. Мусина Э.И. Синтез новых 1,3,5-азадифосфоринанов на основе алифатических аминов / Э.И. Мусина, Л.И. Мусин, И.А. Литвинов, А.А. Карасик / *ЖОХ.* – 2020 - Т.90. – №2 – С. 244-249
236. Musina, E.I. Synthesis and Stereoselective Interconversion of Chiral 1-Aza-3,6-diphosphacycloheptanes / E.I. Musina, A.A. Karasik, A.S. Balueva, I.D. Strel'nik, T.I. Fesenko, A.V. Dobrynin, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, O.N. Kataeva, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. - №11. - P.1857–1866.
237. Фесенко, Т.И. Синтез 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с пиридилалкильными заместителями при атоме азота / Т.И. Фесенко, И.Д. Стрельник, Э.И. Мусина, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2012. - №9. – С.1776-1781; Fesenko, T.I. Synthesis of 1-(pyridylalkyl)-1-aza-3,6-diphosphacycloheptanes / T.I. Fesenko, I.D. Strel'nik, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Russ. Chem. Bull.* - 2012. Vol.61. - №9. - P.1792-1797.
238. Musina, E.I. Heterocyclic Phosphines with P-C-X Fragments (X = O, N, P) / E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, G.N. Nikonov // *Adv. Heterocyclic Chem.* – 2015. – Vol.117. - P.83–130.
239. Musina, E.I. Influence of the rac-meso isomerization of seven-membered cyclic bisphosphines on the predominant formation of chelate complexes / E.I. Musina, T.I. Wittmann, I.D. Strel'nik, O.E. Naumova, A.A. Karasik, D.B. Krivolapov, D.R. Islamov, O.N. Kataeva, O.G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Polyhedron.* – 2015. – Vol.100. – P.344-350.
240. Самитов, Ю.Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Том 1. Карбо- и гетероциклические соединения / Ю.Ю. Самитов. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978. - 204 с.
241. Eliel, E.L. Basic Organic Stereochemistry / E.L. Eliel, S.H. Wilen, M.P. Doyle // New York : Wiley-Interscience, 2001. – 702 p.
242. Katritzky, A.R. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. 1st Edition / A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor. - Amsterdam: Elsevier, 2008. – 2500 p.

243. Yan, Y. Kinetic trapping – a strategy for directing the self-assembly of unique functional nanostructures / Y. Yan, J. Huang, B.Z. Tang // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol.52. - №80. – P.11870–11884.
244. Musina, E.I. First example of 14-membered cyclic aminomethylphosphine / E.I. Musina, A.A. Karasik, I.D. Strel'nik, O.G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2011 - Vol.186. – №4. – P.761-763
245. Naumov, R.N. Alternating stereoselective self-assembly of SSSS/RRRR or RSSR isomers of tetrakisphosphines in the row of 14-, 16-, 18- and 20-membered macrocycles / R.N. Naumov, E.I. Musina, K.B. Kanunnikov, T.I. Fesenko, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol.43. - №33. – P.12784–12789
246. Musina, E.I. Synthesis and unique reversible splitting of 14-membered cyclic aminomethylphosphines on to 7-membered heterocycles / E.I. Musina, T.I. Fesenko, I.D. Strel'nik, F.M. Polyancev, Sh.K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* - 2015. – Vol.44. – №30. – P.13565-13572.
247. Wittmann, T.I. Novel chiral 14-membered aminomethylphosphines / T.I. Wittmann, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2016. – Vol.191. – №11-12. – P.1533-1534
248. Wittmann, T.I. Covalent self-assembly of the specific RSSR isomer of 14-membered tetrakisphosphine / T.I. Wittmann, E.I. Musina, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, S.A. Kondrashova, Sh.K. Latypov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol.46. - №37. – P.12417-12420
249. Musina, E. Self-assembly of chiral 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes via dynamic transformation of 7- and 14-membered aminomethylphosphines / E. Musina, T. Wittmann, Sh. Latypov, S. Kondrashova, P. Lönnecke, I. Litvinov, E. Hey-Hawkins, A. Karasik // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2019. - №26. – P.3053–3060
250. Derome, A.E. *NMR Techniques for Chemistry Research* / A.E. Derome. - U.K.: Pergamon, 1988. – 280 p.
251. Atta-ur-Rahman. *One and Two Dimensional NMR Spectroscopy* / Atta-ur-Rahman. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 578 p.

252. Price, W.S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory / W.S. Price // *Concepts Magn. Reson.* – 1997. – Vol. 9. - №5. – P.299–336.
253. Price, W.S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance As a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects / W.S. Price // *Concepts Magn. Reson.* – 1998. – Vol.10. – №4. – P.197– 237.
254. Johnson, C.S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications / C.S. Johnson. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 1999. – Vol.34. - №3,4. – P.203–256
255. Stott, K. Excitation sculpting in high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: application to selective NOE experiments / K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T.L. Hwang, A.J. Shaka // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol.117. - №14. – P.4199–4200.
256. Харламов, С. В. Современная диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР в химии супрамолекулярных систем: возможности и ограничения / С. В. Харламов, Ш. К. Латыпов. // *Успехи химии.* – 2010. – Т.79. - №8. – С.699-719; Kharlamov, S.V. Modern diffusion-ordered NMR spectroscopy in chemistry of supramolecular systems: The scope and limitations / Kharlamov S.V., Latypov S.K. // *Russ. Chem. Rev.* - 2010. - Vol.79. - №8. - P.635-653.
257. Cremer, D. Calculation of puckered rings with analytical gradients / D. Cremer. – *J. Phys. Chem.* – 1990. – V.94. – N.14. - 5502-5509
258. Wiese, S. Hydrogen Production Using Nickel Electrocatalysts with Pendant Amines: Ligand Effects on Rates and Overpotentials / S. Wiese, U.J. Kilgore, M.-H. Ho, S. Raagei, D.L. DuBois, R.M. Bullock, Monte L.H. // *ACS Catal.* – 2013. – Vol.3 - №11. – P.2527-2535
259. Наумов, Р.Н. Синтез новых гетероциклических ди- и тетрафосфинов и их комплексов с переходными металлами VII, VIII групп: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.08 / Наумов Роман Николаевич. – Казань, 2006. – 159 с.
260. Виттманн, Т.И. Синтез 16-членного P₄N₂-макроцикла с пиридилными заместителями при атомах фосфора / Т.И. Виттманн, Э.И. Мусина, И.А. Литвинов, А.А. Карасик, О.Г. Сияшин // *Журнал общей химии.* – 2018. - Т.88. - №11. – С.1927-1930; Synthesis of a 16-Membered P₄N₂ Macrocycle with Pyridyl-

- Substituted Phosphorus Atoms / T. I. Wittmann, E. I. Musina, I. A. Litvinov, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // *Russ. J. General Chem.* – 2018. – Vol.88. – №11. P.2449–2452.
261. Musina, E.I. Chiral [16]-ane P_4N_2 macrocycles: stereoselective synthesis and unexpected intermolecular exchange of endocyclic fragments / E.I. Musina, R.N. Naumov, K.B. Kanunnikov, A.B. Dobrynin, S. Gomez-Ruiz, P. Loennecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* – 2018. – Vol.47. – №47. – P.16977–16984.
262. Мусина, Э. И. Новые представители 16-членных аминотилфосфинов с алкильными заместителями при атоме азота и их комплексы с золотом (I) / Э.И. Мусина, Т.И. Виттманн, Л.И. Мусин, П. Леннеке, Е. Хей-Хокинс, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин // *Изв. АН Сер. хим.* – 2018. – №2. – С.328 – 335; Musina, E.I. Novel representatives of 16-membered aminomethylphosphines with alkyl substituents at nitrogen and their gold(I) complexes / E.I. Musina, T.I. Wittmann, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – Vol.67. – №2. – P.328-335.
263. Karasik, A.A., Synthesis of new examples of corands with 16-membered P,N-containing core ring / A.A. Karasik, R.N. Naumov, K.B. Kanunnikov, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, P. Lönnecke, A.S. Balueva, E.I. Musina, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // *Macroheterocycles.* – 2014. – Vol.7. – № 2. – P.181-188
264. Musin, L.I. New 18-membered tetrakisphosphine macrocycle and its derivatives / L.I. Musin, E.I. Musina, D.B. Kryvolapov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – Vol.191. – №11-12. – P.1591-1592
265. Rauk, A. Semiempirical calculation of barriers to pyramidal inversion for first- and second-row elements / A. Rauk, J.D. Andose, W.G. Frick, R. Tang, K. Mislow // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol.93. – №24. – P.6507-6515
266. Baechler, R.D. Effect of structure on the rate of pyramidal inversion of acyclic phosphines / R.D. Baechler, K. Mislow // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol.92. – №10. – P.3090-3093.
267. Swor, C.D. Reactions of coordinated hydroxymethylphosphines with NH-functional amines: the phosphorus lone pair is crucial for the phosphorus Mannich reaction / C.D.

- Swor, K.R. Hanson, L.N. Zakharov, D.R. Tyler // Dalton Trans. – 2011. Vol.40. - №34. – P.8604 - 8610.
268. Karasik, A.A. Novel biomimetic cyclic P,N-ligands. Lability of P-CH₂-N fragment problem or advantage? / A.A. Karasik, E.I. Musina, A.S. Balueva, O.G. Sinyashin. // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Rel. El. – 2013 - V. 188. – N 1-3 – P. 27-28.
269. Баймухаметов, Ф.З. Синтез новых фосфинов и P-гетероциклов на основе фосфонатов, содержащих аллильную группу / Ф.З. Баймухаметов, В.Ф. Желтухин, Г.Н. Никонов, А.С. Балуева // Журнал общей химии. - 2002. - Т.72. - №11. - С.1858-1863; Baimukhametov, F.Z. Synthesis of new phosphines and P-heterocycles from phosphonates containing allyl group / F.Z. Baimukhametov, V.F. Zheltukhin, G.N. Nikonov, A.S. Balueva // Russ. J. General Chem. – 2002. – Vol.72. - №11. – P.1754-1759.
270. Молодых, Ж.В. Противомикробная активность некоторых производных фосфина и фенилфосфина / Молодых Ж.В., Анисимова Н.Н., Кудрина М.А., Лосева М.С., Никонов Г.Н., Ерастов О.А. // Химико-фармацевтический журнал. - 1983. - Т.17. - №3. - С.313-318; Molodykh, Zh.V. Antimicrobial activity of several phosphine and phenylphosphine derivatives / Zh.V. Molodykh, N.N. Anisimova, M.A. Kudrina, M.S. Loseva, G.N. Nikonov, O.A. Erastov // Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal – 1983. – Vol.17. - №3. – P.313-318.
271. Арбузов, Б.А. 1,5-ди-N-толил-3,7-дифенил-3,7-дитио-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан / Б.А. Арбузов, О.А. Ерастов, Г.Н. Никонов, Д.С. Юфит, Ю.Т. Стручков // Доклады АН СССР. - 1982. - Т.267. - №3. - С.650-654; Arbuzov, B.A. 1,5-Di-p-tolyl-3,7-diphenyl-3,7-dithio-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane / B.A. Arbuzov, O.A. Erastov, G.N. Nikonov, D.S. Yufit, Yu.T. Struchkov // Doklady Akademii Nauk SSSR [Phys. Chem.]. - 1982 – Vol.267. - №3. – P.650-654.
272. Curtis, C.J. [Ni(Et₂PCH₂NMeCH₂PEt₂)₂]²⁺ as a Functional Model for Hydrogenases / C.J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W.W. Ellis, B.C. Noll, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // Inorg. Chem. – 2003. – Vol.42. - №1. – P.216–227.
273. Wilson, A.D. Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-Based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays / A.D. Wilson, R.H. Newell, M.J. McNevin, J.T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol.128. - №1. – P.358–366.

274. Rakowski DuBois, M. The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H₂ production and oxidation / M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. - Vol.38. - №1. - P.62–72.
275. DuBois, D.L. Development of Molecular Electrocatalysts for Energy Storage / D.L. DuBois // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol.53 - №8. – P.3935–3960.
276. Bullock, R.M. Molecular Electrocatalysts for Oxidation of Hydrogen Using Earth-Abundant Metals: Shoving Protons Around with Proton Relays / R.M. Bullock, M.L. Helm // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Vol.48. - №7. – P.2017–2026.
277. Dutta, A. Designing electrochemically reversible H₂ oxidation and production catalysts / A. Dutta, A.M. Appel, W.J. Shaw // *Nat. Rev. Chem.* – 2018. – Vol.2. - №9. – P.244–252.
278. Klug, C.M. Reversing the Tradeoff between Rate and Overpotential in Molecular Electrocatalysts for H₂ Production / C.M. Klug, A.J.P. Cardenas, R.M. Bullock, M. O'Hagan, E.S. Wiedner // *ACS Catal.* – 2018. – Vol.8. - №4. – P.3286–3296.
279. Virca, C.N. Effect of ligand modification on the mechanism of electrocatalytic hydrogen production by Ni(pyridinethiolate)₃- derivatives / C.N. Virca, J.R. Lohmolder, J.B. Tsang, M.M. Davis, T.M. McCormick // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – Vol.122. - №11. – P.3057–3065.
280. Shook, R.L. Role of the Secondary Coordination Sphere in Metal-Mediated Dioxygen Activation / R.L. Shook, A.S. Borovik // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol.49. - №8. – P.3646–3660.
281. Dogutan, D.K. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman β-Octafluoro Corroles / D.K. Dogutan, R. McGuire, D.G. Nocera // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol.133. - №24. – P.9178–9180.
282. Bhunia, S. Rational Design of Mononuclear Iron Porphyrins for Facile and Selective 4e⁻/4H⁺ O₂ Reduction: Activation of O-O Bond by 2nd Sphere Hydrogen Bonding / S. Bhunia, A. Rana, P. Roy, D.J. Martin, M.L. Pegis, B. Roy, A. Dey // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol.140. - №30. – P.9444–9457.
283. Hoffert, W.A. Incorporation of Hydrogen-Bonding Functionalities into the Second Coordination Sphere of Iron-Based Water-Oxidation Catalysts / W.A. Hoffert, M.T. Mock, A.M. Appel, J.Y. Yang // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol.2013. - №22-23. – P.3846–3857.

284. Steffey, B.D. Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by a Dinuclear Palladium Complex Containing a Bridging Hexaphosphine Ligand: Evidence for Cooperativity / B.D. Steffey, C.J. Curtis, D.L. DuBois // *Organometallics*. – 1995. – Vol.14. - №10. – P.4937–4943.
285. Herring, A.M. Synthesis and Characterization of Water-Soluble [Pd(triphosphine)(CH₃CN)](BF₄)₂ Complexes for CO₂ Reduction / A.M. Herring, B.D. Steffey, A. Miedaner, S.A. Wander, D.L. DuBois // *Inorg. Chem.* – 1995. – Vol.34. - №9. – P.1100–1109.
286. Azcarate, I. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion / I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol.138. - №51. – P.16639–16644.
287. Costentin, C. A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst / C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.M. Savéant // *Science*. – 2012. – Vol.338. - №6103. – P.90–94.
288. Nichols, E.M. Positional effects of second-sphere amide pendants on electrochemical CO₂ reduction catalyzed by iron porphyrins / E.M. Nichols, J.S. Derrick, S.K. Nistanaki, P.T. Smith, C.J. Chang. // *Chem. Sci.* – 2018. – Vol.9. - №11. – P.2952–2960.
289. Chapovetsky, A. Pendant Hydrogen-Bond Donors in Cobalt Catalysts Independently Enhance CO₂ Reduction / A. Chapovetsky, M. Welborn, J.M. Luna, R. Haiges, T.F. Miller, S.C. Marinescu // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – Vol.4. - №3. – P.397–404.
290. Galan, B.R. Electrocatalytic Oxidation of Formate by [Ni(PR₂NR'₂)₂(CH₃CN)]²⁺ Complexes // B.R. Galan, J. Schöffel, J.C. Linehan, C. Seu, A.M. Appel, J.A.S. Roberts, M.L. Helm, U.J. Kilgore, J.Y. Yang, D.L. DuBois, C.P. Kubiak // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol.133. - №32. – P.12767–12779.
291. Seu, C.S. Formate oxidation via β-deprotonation in [Ni(PR₂NR'₂)₂(CH₃CN)]²⁺ complexes / C.S. Seu, A.M. Appel, M.D. Doud, D.L. DuBois, C.P. Kubiak // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol.5. - №4. – P.6480–6490.
292. Weiss, C.J. Nickel phosphine catalysts with pendant amines for electrocatalytic oxidation of alcohols / C.J. Weiss, E.S. Wiedner, J.A.S. Roberts, A.M. Appel // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol.51. - №28. – P.6172–6174.

293. Weiss, C.J. Catalytic Oxidation of Alcohol via Nickel Phosphine Complexes with Pendant Amines / C.J. Weiss, P. Das, D.L. Miller, M.L. Helm, A.M. Appel // *ACS Catal.* – 2014. – Vol.4. - №9. – P.2951–2958.
294. Dahl, E.W. Second sphere ligand modifications enable a recyclable catalyst for oxidant-free alcohol oxidation to carboxylates / E.W. Dahl, T. Louis-Goff, N.K. Szymczak // *Chem. Commun.* – 2017. – Vol.53. - №14. – P.2287–2289.
295. Ford, C.L. A bioinspired iron catalyst for nitrate and perchlorate reduction / C.L. Ford, Y.J. Park, E.M. Matson, Z. Gordon, A.R. Fout // *Science.* – 2016. – Vol.354. - №613. – P.741–743.
296. Moore, C.M. Nitrite reduction by copper through ligand-mediated proton and electron transfer / C.M. Moore, N. K. Szymczak // *Chem. Sci.* – 2015. - Vol.6. - №6. – P.3373–3377.
297. Karasik, A. A. Chelating cyclic aminomethylphosphines and their transition metal complexes as a promising basis of bioinspired mimetic catalysts. / A.A. Karasik, A.S. Balueva, E.I. Musina, O.G. Sinyashin. // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – N. 8. – P. 237-248
298. Musina, E.I. Macrocyclic tetraphosphine corands and their complexes. / Musina E.I., Wittmann T.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Rel. Elem.* -2016. –V.191. – N.11-12. – P.1444-1446
299. Strel'nik, I.D. Rearrangement of two 8-membered 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane rings into 16-membered P_4N_4 ligand on the gold(I) template / I.D. Strel'nik, I.R. Dayanova, T.M. Poryvaev, T.P. Gerasimova, I.A. Litvinov, S.A. Katsyuba, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* – 2020. – P.40 - 42.
300. Baenziger, N.C. Chloro(triphenylphosphine)gold(I) / N.C. Baenziger, W.E. Bennett, D.M. Soboroff // *Acta Cryst.* – 1976. – Vol.B32. - №3. – P.962.
301. Musina, E.I. First Representatives of AuI Complexes of P,N-Containing Bicyclo[7.7.5]hencosane / E.I. Musina, A.V. Shamsieva, D.B. Krivolapov, L.I. Musin, A.A. Karasik // *Macroheterocycles.* – 2016. – Vol.9. - №1. – P.46-49.
302. Musina, E.I. Macrocyclic tetrakis-phosphines and their copper(I) complexes / E.I. Musina, T.I. Wittmann, A.B. Dobrynin, P. Lonneck, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – Vol.89. - №3. – P.331–339.

303. Fesenko, T.I. Cu(I) Complexes of 14-Membered Cyclic Tetraphosphines / T.I. Fesenko, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2015. - Vol.190. – №5-6. – P.824–826.
304. Latypov, Sh.K. Structure and Dynamics of P,N-Containing Heterocycles and Their Metal Complexes in Solution / Sh.K. Latypov, A.G. Strel'nik, S.N. Ignatieva, E. Hey-Hawkins, A.S. Balueva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *J. Phys. Chem. A* - 2012. – Vol.116. - №12. – P.3182-3193.
305. Karasik, A.A. Molecular and crystal structure of [1,5-di(p-tolyl)-3,7-diphenyl-1,5,3,7-diazadiphosphacyclooctane]iodo(pyridine)copper(I) / A.A. Karasik, G.N. Nikonov, A.S. Dokuchaev, I.A. Litvinov // *Koordinatsionnaya Khimiya* – 1994. – Vol.20. - №4. – P.300-303; Карасик, А.А. Молекулярная и кристаллическая структура [1,5-ди(п-толил)-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфа-циклооктан](пиридин)иодомеди (I) / А.А. Карасик, Г.Н. Никонов, А.С. Докучаев, И.А. Литвинов // *Координационная химия.* – 1994. - Т.20. - № 4. – С.300-303.
306. Strel'nik, I.D. Unpredicted concurrency between P,P-chelate and P,P-bridge coordination modes of 1,5-diR-3,7-di(pyridine-2-yl)-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands in copper(I) complexes / I.D. Strel'nik, I.R. Dayanova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Polyhedron.* – 2018. – V.139. – P.1-6.
307. Bacon, J. Quadrupole relaxation for a spin $I = 3/2$. The ^{19}F N.M.R. (nuclear magnetic resonance) spectra of BF_3 and ClO_3F / J. Bacon, R.J. Gillespie, J.W. Quail // *Can. J. Chem.* – 1963. – Vol.41. - №12. – P.3063–3069.
308. Marker, A. Quadrupole relaxation in tetrahedral copper(I)-phosphite complexes: copper-63 and phosphorus-31 NMR studies / A. Marker, M.J. Gunter // *J. Magn. Reson.* – 1982. – Vol.47. - №1. – P.118–132.
309. Comba, P. Solid-state and solution structural properties of copper(I) compounds with bidentate phosphine ligands / P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. - №5. – P.777-783.
310. Schulte, P. Metallorganische Verbindungen des Kupfers. XVIII Zur Reaktion der Alkin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\text{S-Alkin})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; S-Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) mit den Phosphanen PMe_3 und

- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{dppe})$ / P. Schulte, G. Groger, U. Behrens // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – Vol.626. - №3. – P.679-686.
311. Hubin, T.J. Copper(I) and copper(II) complexes of an ethylene cross-bridged cyclam / T.J. Hubin, N.W. Alcock, D.H. Busch // *Acta Cryst.* - 2000. - C56. - №1. – P.37-39.
312. Orpen, A.G. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals / A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1989. - №12. – P.S1—S83.
313. Allen, F.H. 3D search and research using the Cambridge Structural Database./ F.H. Allen, O. Kennard // *Chem. Des. Autom. News.* – 1993. – Vol.8. – P.31–37.
314. Wittmann, T. I. Intracyclic iron(II) complexes based on 16-membered P4N2corands./ T. I. Wittmann, E. I. Musina, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Rel. El.* – 2019 - Vol. 194 - N. 4 – 6, P. 438-439
315. Jacobsen, G.M. Syntheses and Structural Characterizations of Iron(II) Complexes Containing Cyclic Diphosphine Ligands with Positioned Pendant Nitrogen Bases / G.M. Jacobsen, R.K. Shoemaker, M.J. McNevin, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, // *Organometallics* – 2007. Vol.26. - №20. – P.5003-5009.
316. Liu, T. An iron complex with pendent amines as a molecular electrocatalyst for oxidation of hydrogen / T. Liu, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *Nature Chemistry.* – 2013. – Vol.5. – P.228.
317. Garrou, P.E. Ring contributions to the phosphorus-31 chemical shifts of transition metal-phosphorus chelate complexes / P.E. Garrou // *Chem. Rev.* – 1981. – Vol.81. - №3. – P.229–266.
318. Engelhardt, L.M. Crystal structures of Bis[(ethane-1,2-diyl)bis(diphenylphosphine)]-palladium(II) and -platinum(II) dichloride dichloromethane and Dichloro[(ethane-1,2-diyl)bis(diphenylphosphine)]platinum(II) dichloromethane / L.M. Engelhardt, J.M. Patrick, C.L. Raston, P. Twiss, A.H. White // *Australian J. Chem.* – 1984. – Vol.37. - №11. – P.2193 – 2200.
319. Deacon, G.B. The Synthesis by Decarboxylation Reactions and Crystal Structures of 1,n-Bis(diphenylphosphino)alkane(pentafluorophenyl)-platinum(II) Complexes / G.B. Deacon, P.W. Elliott, A.P. Erven, G. Meyer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol.631. - №5. - P.843-850.

320. SchmiDBAur, H. Synthese und Eigenschaften offenkettiger und cyclischer $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -Diphosphaalkane $RR'P-CH_2-PR'RH$ / H. SchmiDBAur, S. Schnatterer // Chem. Ber. – 1986. – Vol.119. - №9. – P.2832–2842.
321. Mason, L.J. Group 10 metal complexes of a cyclic diphosphine: The crystal structures of bis(cis-P,P'-diphenyl-1,4-diphospha-cyclohexane)M(II) chloride, M = palladium, platinum / L.J. Mason, E.M. Perrault, S.M. Miller, M.L. Helm // Inorg. Chem. Commun. 2006. - Vol.9. - №9. – P.946-948.
322. Latypov, Sh. Conformational Analysis of P,N-Containing Eight-Membered Heterocycles and Their Pt/Ni Complexes in Solution / Sh. Latypov, A. Strelnik, A. Balueva, Y. Spiridonova, A. Karasik, O. Sinyashin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. - Vol.2016. - №7. – P.1068-1084.
323. Балуева, А.С. Комплексы фосфорсодержащих циклофанов и криптанов с металлами, анионами и органическими субстратами. / А.С. Балуева, Э.И. Мусина, Ю.А. Николаева, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин. / Журнал органической химии. – 2019. – Т.55. - № 11. - С. 1660–1679; Balueva A.S., Musina E.I., Nikolaeva Yu.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Complexes of phosphorus-containing cyclophanes and cryptands with metals, anions, and organic substrates // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 55. - Is. 11. – P. 1642 - 1660.
324. Strelnik, I.D. A stimuli-responsive Au(I) complex based on an aminomethylphosphine template: synthesis, crystalline phases and luminescence properties / I.D. Strelnik, V.V. Gurzhiy, V.V. Sizov, E.I. Musina, A.A. Karasik, S.P. Tunik, E.V. Grachova // CrystEngComm - 2016 – Vol.18. - №39. – P.7629-7635.
325. Shamsutdinova, N.A. “Host–guest” binding of a luminescent dinuclear Au(I) complex based on cyclic diphosphine with organic substrates as a reason for luminescence tuneability / N.A. Shamsutdinova, I.D. Strelnik, E.I. Musina, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, V.M. Babaev, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, A.R. Mustafina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // New J. Chem. - 2016. – Vol.40. - №11. - P.9853-9861.
326. Strelnik, I.D. Pyridyl Containing 1,5-Diaza-3,7-diphosphacyclooctanes as Bridging Ligands for Dinuclear Copper(I) Complexes / I.D. Strelnik, E.I. Musina, S.N. Ignatieva, A.S. Balueva, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, D.B. Krivolapov, A.B. Dobrynin, Ch. Bannwarth, S. Grimme, I.E. Kolesnikov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2017. - Vol.643. - №14. - P.895-902.

327. Карасик, А.А. Молекулярная и кристаллическая структура [1,5-ди(п-толил)-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан](пиридин)иодомеди (I) / А.А. Карасик, Г.Н. Никонов, А.С. Докучаев, И.А. Литвинов // Координационная химия. – 1994. – Т.20. – № 4. – С.300-303.
328. Kane, J.C. Synthesis and structural studies of molybdenum and palladium complexes of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands / J.C. Kane, E.H. Wong, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold // Polyhedron. – 1999. – Vol.18. – №8,9 – P.1183-1188.
329. Nikolaeva, Y.A. Tetracarbonyltungsten (0) and -molybdenum (0) complexes of P,N-containing cyclophanes / Nikolaeva Y.A., Balueva A.S. Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2016. – Vol.191.- №11-12. – P.1581-1582.
330. Karasik, A.A. Novel chiral 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands and their transition metal complexes / A.A. Karasik, R.N. Naumov, O.G. Sinyashin, G.P. Belov, H.V. Novikova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // Dalton Trans. – 2003. – №11. – P.2209-2214.
331. Кормачев, В.В. Препаративная химия фосфора / В.В. Кормачев, М.С. Федосеев. – Пермь : УрО РАН, 1992. – 226 с.
332. Marinetti, A. Synthesis and α -alkylation of 1-menthylphosphetane sulfide / A. Marinetti, F.X. Buzin, L. Ricard // Tetrahedron – 1997. – Vol.53. – №12. – P.4363-4370.
333. Mastalerz, P. Some derivatives of (P,P'-diphenyl ethylene)-diphosphinic acid / P. Mastalerz // Roczniki Chem. – 1965. – Vol.39. – №1. – P.33–37.
334. Langhans, K.P. Linear oligophosphaalkanes. XIX. Partial alkylation of phenylphosphine with dihalomethanes CH_2X_2 (X = Cl, Br) - facile synthesis of methylenebis(phenylphosphine), $(\text{PhPH})_2\text{CH}_2$ / Langhans, K.P. Stelzer, O. // Chem. Ber. – 1987. – Vol.120. – №10. – P.1707-1712.
335. Shatunov, V.V. The synthesis and deep purification of GaEt_3 . Reversible complexation of adducts MAlk_3 (M = Al, Ga, In; Alk = Me, Et) with phenylphosphines / V.V. Shatunov, A.A. Korlyukov, A.V. Lebedev, V.D. Sheludyakov, B.I. Kozyrkin, V.Y. Orlov // J. Organomet. Chem. – 2011. – Vol.696. – №10. – P.2238–2251.