

УДК 547.89

## СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ

*Цветков Е. Н., Бовин А. Н., Сюнджюкова В. Х.*

В обзоре рассмотрены вопросы синтеза и комплексообразующей способности макроциклических соединений, содержащих в цикле атомы фосфора различной степени координации (от трех до пяти), а также макро-гетероциклов с фосфорсодержащими боковыми цепями (лариатных соединений). Введение фосфорильной группы в макроцикл приводит к снижению устойчивости комплексов макроциклических соединений с щелочными металлами и падению селективности по сравнению с аналогичными краун-эфирами. Исключение составляет лишь катион лития в случае макроциклических окисей фосфинов. Перспективными являются лариатные макроциклы: фосфорный фрагмент обеспечивает эффективное дополнительное связывание катиона, придавая комплексу высокую стабильность.

Библиография — 191 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1353
II. Макроциклические соединения трехкоординационного фосфора . . . . .	1354
III. Макроциклические соединения четырехкоординационного фосфора . . . . .	1366
IV. Макроциклические соединения пентакоординационного фосфора . . . . .	1384
V. Комплексообразующие свойства фосфорсодержащих макроциклов . . . . .	1385

### I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Педерсоном [1] в 1967 г. комплексообразующих свойств макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов оказалось революционизирующее влияние на органический синтез, которое можно сравнить лишь с влиянием другого крупного события в органической химии — открытием метода синтеза в двухфазных системах с использованием катализаторов межфазного переноса [2]. Открытие краун-эфиров вызвало мощную волну работ не только по использованию явления комплексообразования в различных областях химии, но и по синтезу новых макроциклических комплексообразователей. Несмотря на то, что сам принцип макроциклического связывания металла был известен до краун-эфиров как в области природных соединений (порфириновые, корриновые комплексы [3—7], циклопептиды, циклодесипептиды [8]), так и среди синтетических комплексообразователей (фталоцианиновые красители [9, 10], некоторые другие азотистые макроциклы [11]), только открытие краун-эфиров сделало этот принцип руководящим в поиске новых комплексообразующих соединений. Принцип «клешни», который до недавнего времени господствовал в построении новых комплексообразователей, был отодвинут на второй план.

На основе нового подхода возникло широкое направление по синтезу макроциклических комплексообразующих веществ, которое захватывает в свое русло все новые и новые элементы, в том числе и фосфор. Первые работы по целенаправленному синтезу фосфорсодержащих макроциклических соединений появились в 1974 г. во Франции и в США. Отечественные исследования по этой проблеме начали публиковаться с 1976 г. С самого начала в исследованиях по синтезу и изучению фосфорсодержащих макроциклов определились два почти независимых направления: 1) получение макроциклических соединений трехвалентного

фосфора, в основном, фосфинов и 2) синтез фосфорильных макроциклов. Первая линия генетически связана с химией лигандов для переходных металлов (фосфинов и полифосфинов), вторая — с химией фосфорильных экстрагентов.

Изложение материала в обзоре построено в соответствии с этим разделением на направления: вначале описаны макроциклические соединения с атомом трехвалентного фосфора, затем фосфорильные и тиофосфорильные макроциклы, соединения пентакоординированного фосфора; в заключение приведены данные по комплексообразующей способности фосфорсодержащих макроциклов.

В отличие от опубликованных обзоров, посвященных синтезу фосфорсодержащих макроциклов [12] и комплексообразующим свойствам некоторых из них [13], целью настоящего сообщения является исчерпывающее изложение литературы и анализ перспективности отдельных направлений в области фосфорсодержащих макроциклических соединений.

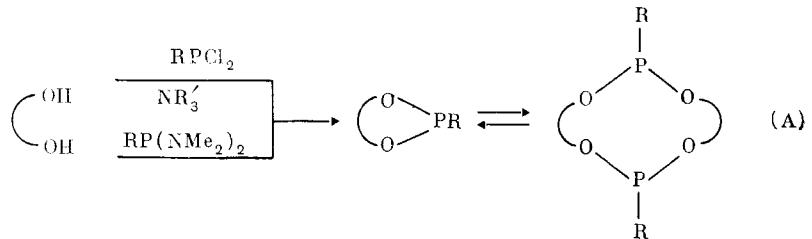
## II. МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

Несмотря на то, что первые 10-членные фосфорсодержащие макроциклы фосфитного типа (кислые и нейтральные) были получены еще в конце 40-х гг. [14], т. е. задолго до открытия краун-эфиров, направленный поиск в этой области был начат лишь в 70-х гг. Большинство макроциклических эфиров кислот трехвалентного фосфора относится к фосфонитам. Самостоятельного значения эти соединения не получили в силу своей нестабильности, однако они стали исходными веществами для синтеза макроциклических фосфонатов и, особенно, тиофосфонатов, которые устойчивы.

### 1. Макроциклические фосфониты

Основным способом получения макроциклических фосфонитов (метод (A)) является димеризация или олигомеризация циклических фосфонитов (размер цикла — от пяти до восьми атомов). Способность подобных соединений к олигомеризации неоднократно отмечалась в литературе [15—18], однако лишь в последнее время предпринято подробное изучение олигомеризации циклических фосфонитов и их производных как метода синтеза фосфорсодержащих макроциклов [19—29].

Циклические фосфониты, получаемые взаимодействием диола с алкилдихлорфосфином или алкилдиамидофосфонитом в эфире, самопроизвольно димеризуются и олигомеризуются:



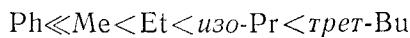
Олигомеризация является обратимой. Равновесие сдвигается в сторону исходного соединения при нагревании (перегонке) или разбавлении раствора. В связи с этим макроциклические фосфониты (I), (IIа—в), (IIIа—ж), (IV), (V), приведенные в табл. 1, изучены, в основном, только методом ЯМР. Продукты присоединения серы — соответствующие тионфосфонаты — уже являются устойчивыми соединениями (они будут рассмотрены в гл. III).

Скорость димеризации зависит от строения фосфонита. Наиболее легко димеризуются диоксафосфоланы, за ними — диоксафосфоринаны и диоксафосфепаны [25]. Для диоксафосфоринанов показано, что олигомеризация ускоряется в следующем ряду заместителей при атоме фос-

Таблица 1  
Макроциклические фосфониты

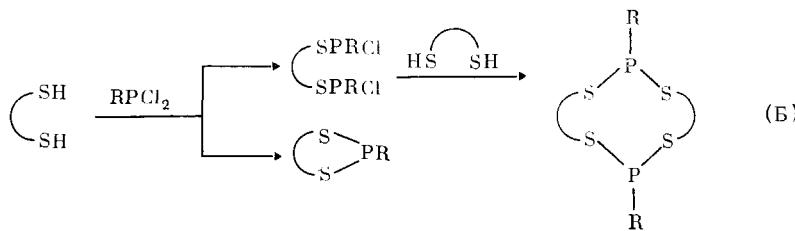
Соединение	Формула	Заместители	Ссылки
(Ia—e)		$n=2$ , $X=O$ , $R=Me$ (a), $Ph$ (б) циклогексил (в), <i>трет</i> -Bu (г) $X=NMe$ , $R=Ph$ (д) $n=4$ , $X=O$ , $R=$ <i>трет</i> -Bu (е)	[19, 20] [20] [21] [25]
(IIa—д)		$A=CMe_2$ , $X=O$ , $R=Me$ (а) $Et$ (б), <i>изо</i> - $Pr$ (в) $A=CH_2$ , $X=S$ , $R=Me$ (г) <i>трет</i> - $Bu$ (д)	[22] [23] [23] [24]
(IIIa—и)		$A=CH_2$ , $X=O$ , $R=Me$ (а) $A=CMe_2$ , $X=O$ , $R=Me$ (б) $A=S$ , $X=O$ , $R=Me$ (в) $A=O$ , $X=O$ , $R=Me$ (г), $Ph$ (д) $A=NMe$ , $X=O$ , $R=Me$ (е) $A=N-Bu$ - <i>трет</i> , $X=O$ , $R=Ph$ (ж) $A=S$ , $X=S$ , $R=Me$ (з), <i>трет</i> - $Bu$ (и)	[29] [23, 29] [23, 29] [23, 26] [29] [30] [26, 27]
(IV)		—	[22]
(V)		—	[28]

фора [25]:



Димеризация не имеет места в тех случаях [23], когда таким заместителям является электроотрицательный атом или группа атомов с неподеленными парами электронов (F, Cl, OMe, OPh, NMe<sub>2</sub>). Не олигомеризуются также дитиа- и диазафосфоланы, дитиа- и диазафосфораны [21, 23, 24]<sup>1</sup>. Оксазафосфоланы олигомеризуются [21]; процесс, очевидно, протекает путем разрыва связи P—O. Несмотря на то, что дитиафосфоланы не димеризуются, взаимодействие алкилдихлорфосфина с дитиолом приводит не только к циклическим дитиофосфонитам, но и к их димерам [23, 24, 27]. Последние образуются, как показано, через промежуточные метастабильные *бис*-хлориды:

<sup>1</sup> Закономерности влияния строения циклических соединений на их склонность к димеризации рассмотрены [31] с точки зрения концепции разрыхляющих орбиталей.

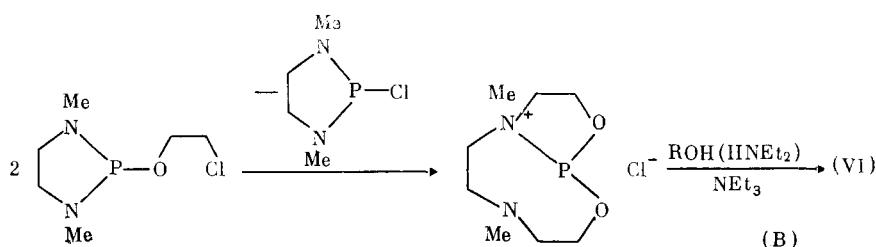


Этим способом (метод (Б)) получены макроциклы (II<sub>г</sub>, д) и (III<sub>з</sub>, и). Замена внутрициклических атомов кислорода на серу делает димеры стабильными настолько, что удается выделить их *цис*- и *транс*-изомеры с помощью колоночной хроматографии (соединение (II<sub>д</sub>) и (III<sub>з</sub>, и)). Нагревание и/или разбавление раствора одного из изомеров димера приводит к образованию второго изомера и мономера.

Соотношение образующихся при димеризации диастереоизомеров 10- и 12-членных макроциклов определяется объемом заместителя при атоме фосфора: макроцикл (I<sub>г</sub>), например, образуется только в виде *транс*-изомера. Для 16-членных макроциклов (III<sub>з</sub>, и) соотношение изомеров становится уже статистическим. При олигомеризации 2,5,5-три-метил-1,3,2-диоксафосфоринана в концентрированных растворах (~50%) [22] наряду с димерами (II<sub>а</sub>) были выделены соответствующие *цис*- и *транс*-тримеры (IV). Нужно отметить, что во всех случаях олигомеризации образуются также полимерные соединения неизвестной структуры (циклической или линейной). Их молекулярная масса колеблется от 2000 до 15 000 (установлено после присоединения серы).

## 2. Макроциклические фосфиты

Для макроциклических фосфитов не создано достаточно общего метода синтеза. Имеются лишь отдельные примеры получения тех или иных макроциклов. Так, диазафосфоланы, которые, как указывалось выше, не способны олигомеризоваться, удается, тем не менее, использовать [32] для получения макроциклических фосфитов при наличии в молекуле  $\beta$ -хлорэтоксильного радикала (метод (В)). Такой диазафосфолан количественно и самопроизвольно превращается в аммониевую соль, обмен атома хлора в которой на алкооксильную [32, 33] или аминогруппу [34] приводит к образованию 11-членных макроциклов (VI) (табл. 2):



Кватернизация ускоряется в полярных растворителях (ацетонитрил). Комплексы макроцикла (VI) с пентакарбонилами молибдена или вольфрама легко взаимодействуют с арил- или алкиллитиевыми реагентами [34], образуя бензоилат- или ацилат-литиевые комплексы, которые являются стабильными благодаря макроциклической природе:

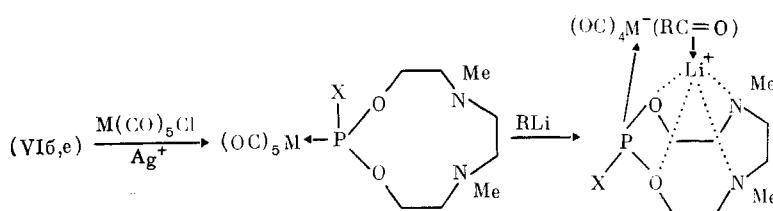
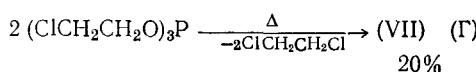


Таблица 2  
Макроциклические фосфиты

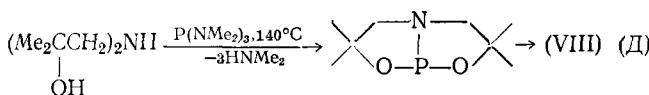
Соединение	Формула	X	Ссылки
(VIa—e)		OMe (a), OEt (б), OCH(Me)Et (в) Me OCH(Me)Pr (г), O— (д) NEt2 (е)	[32, 33] [33] [34]
(VII)		OCH2CH2Cl	[35]
(VIII)		—	[36]
(IXa, б)		CH2CH2 (а), o-C6H4 (б)	[37]

Полученные на основе макроцикла (VIa—д) комплексы с родием состоява RhCl(CO)·L и RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·L являются перспективными катализаторами гидроформилирования олефинов [33].

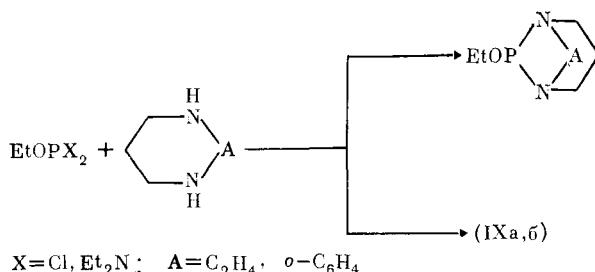
Другим способом получения (метод (Г)) макроциклических фосфитов является конденсация двух молекул три(β-хлорэтил)фосфита с выделением дихлорэтана и образованием димерного фосфита (VII) (табл. 2), который вполне стабилен [35]:



В отличие от моноциклических моноамидофосфитов, которые не димеризуются [23], бициклический диалкиламидофосфит, полученный [36] из ди(β-оксиялкил)амина и *tris*(диметиламидо)фосфита при нагревании необратимо и стереоселективно превращается в димер (VIII) (метод (Д)) (табл. 2), строение которого установлено рентгеноструктурным анализом:



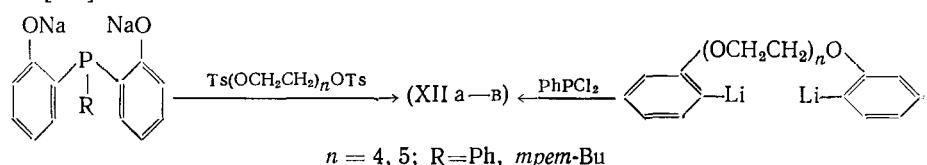
По-видимому, по той же причине взаимодействие этилдихлор- или этилдиамидофосфита с циклическими диаминами приводит не к ожидаемому продукту, а к его димеру (IX) [37]:



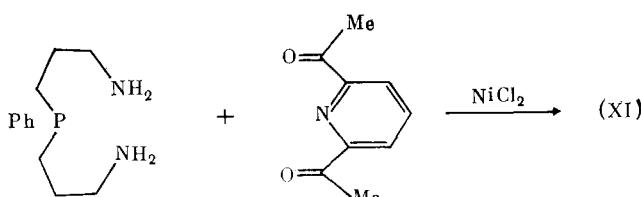
### 3. Макроциклические фосфины

Область макроциклических фосфиных и полифосфиных является, вероятно, наиболее разработанным разделом химии фосфорсодержащих макроциклов. В настоящее время известно более сорока свободных макроциклических лигандов фосфинового типа, содержащих от одного до четырех атомов фосфора, часто наряду с другими гетероатомами (азота, кислорода, серы, мышьяка). Ряд макроциклических фосфиных получены только в виде комплексных соединений с переходными металлами. От комплексов подобного типа ожидают необычных катализических свойств. Интересна стабилизирующая способность макроциклических фосфиных по отношению к низшим валентным состояниям переходных металлов.

Содержащие один атом фосфора краун-эфиры (Ха—в) (табл. 3) получены как алкилированием дифенолята фосфорсодержащего *бис*-фенола дитозилатами олигоэтиленгликолей, так и взаимодействием фенилдихлорфосфина с *бис*-литийорганическими производными полиэфиров [38]:

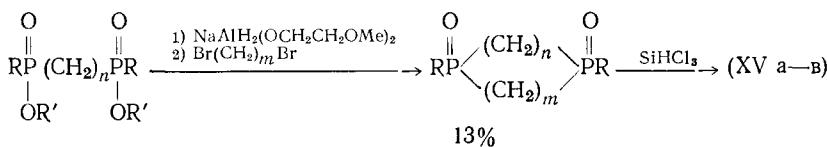


Взаимодействием дикетонов с фосфинсодержащими диаминами синтезирован целый ряд макроциклов в виде металлокомплексов. Так, на основе диацетилпиридина в присутствии  $\text{NiCl}_2$  получено соединение (XI) (табл. 3) [39]:

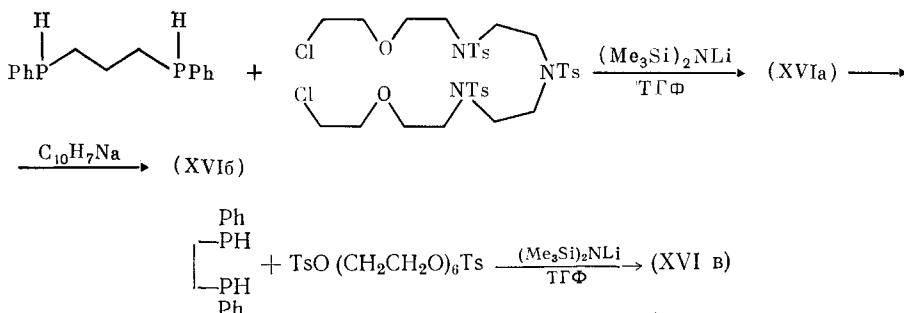


Восстановлением его борогидридом натрия получен макроцикл (XII) (табл. 3). Аналогично из диаминодифосфинов и диацетилпиридина в присутствии  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  или  $\text{AgClO}_4$  синтезированы комплексные соединения пентадентатного макроцикла (XIII) [40], а из ацетилацетона в присутствии  $\text{NiCl}_2$  — тетрадентатные комплексы (XIVа, б) [41, 42] (табл. 3). Для макроцикла (XIVб) рентгеноструктурным анализом установлена *мезо*-структура.

Восстановлением полиметилен-*бис*-фосфинатов *бис*(2-метоксиэтокси)алюмогидридом натрия с последующим алкилированием их (без выделения) дигромалканами в условиях высокого разбавления ( $10^{-3}$  М) синтезированы [43] макроциклические *бис*-окиси *бис*-фосфинов, восстановлением которых получены соответствующие *бис*-фосфины (XVa—в), выделенные в виде *цикло*- и *транс*-изомеров (табл. 3):

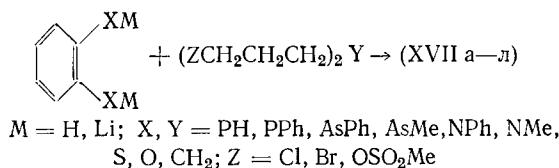


Алкилированием в условиях высокого разбавления 1,2-этилен- и 1,3-пропилендиfosфидов лития, генерируемых в растворе,  $\alpha,\omega$ -дихлор-производными полиаминоэфиров и дитозилатами полиэфирных диолов получены фосфинокраун-эфиры (XVIa–b) (табл. 3) [44]:



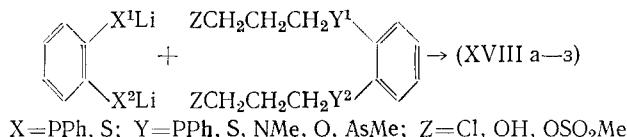
*син-* и *анти*-Изомеры макроцикла (XVIa) выделены через их комплексы с  $\text{NiCl}_2$ . Их детозилирование с помощью нафтилилнатрия протекает без изомеризации. Для *анти*-изомера (XVIb) получен комплекс  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{L}$ , а для макроцикла (XVIb) —  $\text{NiCl}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{L}$  и  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{L}$  [44].

В условиях высокого разбавления синтезирован также ряд 11-членных макроциклических фосфинов (XVIIa–l) (табл. 3), содержащих от одного до трех атомов фосфора в цикле наряду с другими гетероатомами [45–53].



Исследование пространственной структуры соединений (XVIIa, г, д, ж) установило *цикло*-ориентацию фенильных заместителей при атомах фосфора. Изомеры с *транс*-конфигурацией не были обнаружены даже после нагревания в условиях, способствующих инверсии третичных фосфинов (ксилол, 135°C, 1 ч). Для макроциклов (XVIIa, г, д) получены карбонилсодержащие комплексы с рядом переходных металлов (Cr, Mo, W) [49, 50, 54], комплексы с  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  [50, 54] и определена структура некоторых из них [50, 54]. Исследованы электрохимические свойства карбонильных комплексов макроциклов (XVIIa, д) [55]. Для макроциклов (XVIIз, и) возможны три пространственных изомера, однако соединение (XVIIз) существует только в двух изомерных *мезо*-формах, а для макроцикла (XVIIи) выделен лишь один изомер.

В условиях высокого разбавления получены [46, 51, 56] также и тетрадентатные макроциклы (XVIIIa–z) (табл. 3), содержащие в кольце атомы фосфора, азота, мышьяка, кислорода и серы:



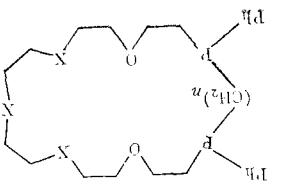
Исходным соединением в синтезе соединений (XVIIIe–z) (табл. 3) служил 2-(фенилфосфино)тиофенол [56]. Для макроциклов (XVIIIa, e–z)

Таблица 3

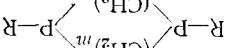
## Макроциклические фосфины

Соединение	Формула	M, R, X, Y, m, n	Выход, %	Ссылки
(X a—b)		$n=3, R=Ph$ (a) $n=4, R=Ph$ (б) $n=3, R=tert-Bu$ (в)	11 11 29	[38] [38] [38]
(XI a—б)		$X=Br, Y=PF_6$ (a) $X=I, Y=PF_6$ (б) $X=Y=PF_6$ (в)	— — —	[39] [39] [39]
(XIIa, б)		$X=Y=PF_6$ (а) $X=I, Y=PF_6$ (б)	— —	[39] [39]

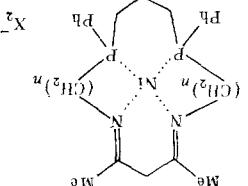
(XVIa--b)



(XVa--3)



(XIVa, 6)



$n=2$ ,  $X=O$  (a)  
 $n=3$ ,  $X=NH$  (b)

$n=2$ ,  $X=O$  (a)  
 $n=3$ ,  $X=NH$  (b)

$R=Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (3)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (4)  
 $m=4$ ,  $n=4$  (5)  
 $m=2$ ,  $n=5$  (6)  
 $m=3$ ,  $n=4$  (7)  
 $m=10$ ,  $n=12$  (8)  
 $m=8$ ,  $n=10$  (9)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=3$ ,  $n=4$  (10)  
 $m=2$ ,  $n=5$  (11)  
 $m=3$ ,  $n=4$  (12)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (13)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (14)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (15)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (16)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (17)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (18)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (19)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (20)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (21)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (22)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (23)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (24)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (25)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (26)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (27)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (28)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (29)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (30)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (31)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (32)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (33)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (34)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (35)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (36)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (37)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (38)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (39)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (40)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (41)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (42)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (43)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (44)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (45)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (46)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (47)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (48)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (49)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (50)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (51)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (52)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (53)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (54)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (55)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (56)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (57)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (58)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (59)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (60)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (61)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (62)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (63)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (64)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (65)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (66)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (67)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (68)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (69)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (70)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (71)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (72)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (73)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (74)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (75)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (76)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (77)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (78)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (79)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (80)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (81)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (82)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (83)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (84)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (85)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (86)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (87)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (88)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (89)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (90)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (91)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (92)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (93)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (94)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (95)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (96)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (97)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (98)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (99)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (100)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (101)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (102)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (103)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (104)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (105)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (106)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (107)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (108)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (109)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (110)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (111)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (112)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (113)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (114)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (115)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (116)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (117)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (118)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (119)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (120)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (121)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (122)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (123)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (124)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (125)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (126)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (127)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (128)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (129)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (130)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (131)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (132)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (133)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (134)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (135)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (136)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (137)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (138)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (139)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (140)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (141)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (142)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (143)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (144)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (145)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (146)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (147)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (148)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (149)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (150)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (151)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (152)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (153)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (154)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (155)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (156)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (157)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (158)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (159)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (160)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (161)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (162)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (163)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (164)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (165)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (166)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (167)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (168)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (169)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (170)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (171)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (172)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (173)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (174)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (175)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (176)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (177)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (178)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (179)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (180)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (181)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (182)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (183)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (184)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (185)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (186)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (187)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (188)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (189)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (190)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (191)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (192)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (193)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (194)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (195)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (196)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (197)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (198)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (199)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (200)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (201)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (202)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (203)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (204)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (205)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (206)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (207)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (208)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (209)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (210)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (211)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (212)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (213)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (214)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (215)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (216)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (217)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (218)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (219)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (220)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (221)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (222)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (223)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (224)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (225)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (226)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (227)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (228)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (229)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (230)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (231)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (232)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (233)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (234)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (235)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (236)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (237)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (238)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (239)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (240)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (241)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (242)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (243)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (244)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (245)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (246)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (247)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (248)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (249)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (250)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (251)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (252)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (253)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (254)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (255)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (256)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (257)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (258)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (259)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (260)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (261)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (262)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (263)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (264)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (265)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (266)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (267)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (268)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (269)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (270)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (271)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (272)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (273)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (274)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (275)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (276)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (277)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (278)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (279)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (280)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (281)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (282)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (283)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (284)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (285)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (286)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (287)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (288)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (289)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (290)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (291)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (292)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (293)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (294)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (295)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (296)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (297)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (298)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (299)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (300)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (301)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (302)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (303)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (304)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (305)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (306)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (307)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (308)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (309)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (310)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (311)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (312)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (313)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (314)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (315)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (316)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (317)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (318)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (319)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (320)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (321)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (322)  
 $m=5$ ,  $n=6$  (323)  
 $m=4$ ,  $n=5$  (324)

$R=CH_2Ph$ ,  $m=4$ ,  $n=4$  (325)  
 $m=5$ , <math

Таблица 3 (продолжение)

Соединение	Формула	M, R, X, Y, m, n	Выход, %	Ссылки
(XVIIa—л)		$X=Y=PPh$ (а) $X=PPh, Y=S$ (б) $X=PPh, Y=O$ (в) $X=PPh, Y=NPh$ (г) $X=PPh, Y=NMe$ (д) $X=PPh, Y=CH_2$ (е) $X=S, Y=PPh$ (ж) $X=AsMe, Y=PPh$ (з) $X=PPh, Y=AsPh$ (и) $X=PH, Y=S$ (к) $X=PH, Y=NMe$ (л)	34 51 32 56 42 33 42 14 28 90 90	[45, 47] [45, 47] [45, 47] [45, 47] [45, 47] [45, 47] [45, 47] [48, 52] [48, 52] [53] [53]
(XVIIIa—з)		$X^1=X^2=Y^1=Y^2=PPh$ (а) $X^1=X^2=PPh, Y^1=Y^2=S$ (б) $X^1=X^2=PPh, Y^1=Y^2=NMe$ (в) $X^1=X^2=PPh, Y^1=Y^2=O$ (г) $X^1=X^2=PPh, Y^1=Y^2=AsMe$ (д) $X^1=Y^1=PPh, X^2=Y^2=S$ (е) $X^1=Y^2=PPh, X^2=Y^1=S$ (ж) $X^1=Y^1=Y^2=PPh, X^2=S$ (з)	11,25 45 18 38 20 — — —	[45, 46, 51] [45, 46, 51] [45, 46, 51] [45, 46, 51] [45, 46, 51] [52] [52] [52]
(XIX)		—	85	[58]

Таблица 3 (продолжение)

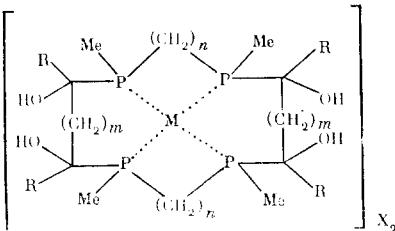
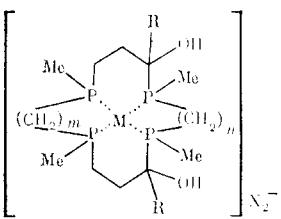
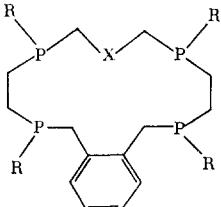
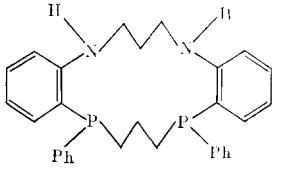
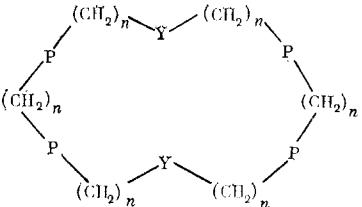
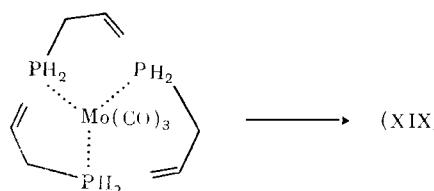
(XXa-д)		$m=4, n=2, R=H, M=Pd, X=Cl$ (а) $R=Me, M=Ni, X=Br$ (б) $R=Me, M=Pd, X=Cl$ (в) $m=0, n=3, R=Me, M=Pd, X=Cl$ (г) $R=Ph, M=Pd, X=Cl$ (д)	91 89 20,70 92 71	[59,60] [59,60] [59,60] [59,60] [59,60]
(XXIa-e)		$X=Cl, R=H, m=2, n=2, M=Ni, Pd$ (а) $n=3, M=Ni, Pd$ (б) $X=Cl, R=Me, m=2, n=2, M=Pd, Pt$ (в) $m=2, n=3, M=Ni, Pd, Pt$ (г) $X=Cl, R=Me, m=3, n=2, M=Pd$ (д) $m=3, n=3, M=Pd$ (е)	91-95 91-95 91-95 91-95 91-95 91-95	[61] [61] [61] [61] [61] [61]
(XXIIa, б)		$X=CH_2, R=Ph$ (а) $X=o-C_6H_4, R=Me$ (б)	50 27	[62,63] [64]
9*				
(XXIII)		—	—	[66]

Таблица 3 (окончание)

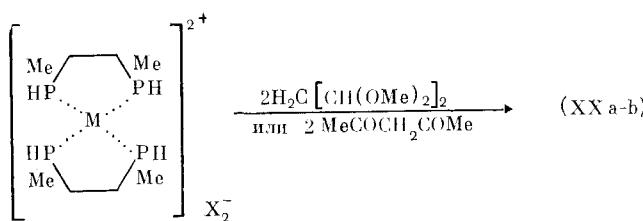
Соединение	Формула	M, R, X, Y, m, n	Выход, %	Ссылки
(XXIVa-r)		$n=2, Y=O$ (a) $Y=S$ (б) $Y=NPr$ (в) $n=3, Y=S$ (г)	12 14 — 13	[67, 69] [68, 72] [71] [78]
(XXVa—b)	$\begin{array}{c} \text{PhCH}_2-\text{P}-(\text{CH}_2)_m-\text{P}-\text{CH}_2\text{Ph} \\   \qquad   \\ (\text{CH}_2)_n \qquad (\text{CH}_2)_n \\ \text{PhCH}_2-\text{P}-(\text{CH}_2)_m-\text{P}-\text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$	$m=3, n=3$ (а) $m=3, n=4$ (б) $m=4, n=4$ (в)	85 77 89	[79, 80] [79, 80] [79, 80]

выделены *цис*- и *транс*-изомеры, а для соединений (XVIIIe–z) также установлена и структура [56]. 11- и 14-Членные лиганды образуют четыре различных типа комплексов с галогенидами кобальта в зависимости от условий реакции и структуры макроцикла [57].

Ряд полифосфиновых макроциклов в виде комплексных соединений или в виде свободных лигандов получен методом матричной циклизации, т. е. циклизацией фосфиновых лигандов, уже связанных в комплекс. Так, молибдентрикарбонильный комплекс, содержащий три молекулы аллилфосфина, за счет внутримолекулярного межлигандного свободнорадикального присоединения фосфиногрупп по кратным связям образует с высоким выходом комплекс с трифосфиновым макроциклом (XIX) (табл. 3) [58]:

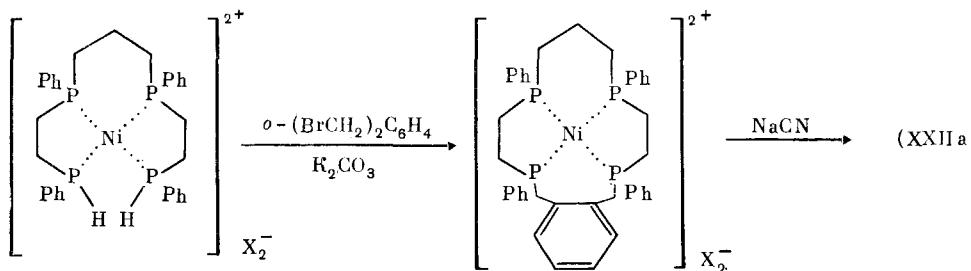


Аналогично взаимодействием дифосфиновых комплексов никеля(II) и палладия(II) с ацеталем малонового диальдегида или с ацетилацетоном получены тетрадентатные 14-членные циклоаддукты (XXa–в) (табл. 3) [59, 60]:



При этом макроциклические комплексы (XXб, в) получены в виде двух изомеров. Подобным методом синтезированы также комплексы (XXг, д) [59, 60] и (XXIa–е) (табл. 3) [61].

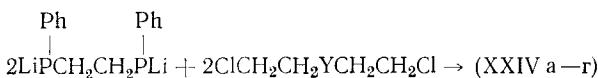
Алкилированием никелевого комплекса тетрафосфинового лиганда *o*-ксилилендибромидом в присутствии  $K_2CO_3$  синтезировано макроциклическое комплексное соединение, из которого макроциклический тетрафосфин (XXIIa) (табл. 3) выделен действием  $NaCN$  [62, 63]:



Аналогичным путем из 1,4-*bis*(метилфосфино)этана и *o*-ксилилендихлорида при использовании в качестве матрицы  $K_2PdCl_4$  получен макроцикл (XXIIб) [64]. На его основе синтезированы комплексы состава  $PdCl_2 \cdot L$  и  $NiBr_2 \cdot L$  [64]. Алкилирование аминогрупп никелевого мезокомплекса 1,3-*bis*[(*o*-аминофенил)фенилфосфино]пропана [65] по-

зволило получить тетрадентатный лиганд (ХХІІІ) (табл. 3) [66]. Циклическая природа и *мезо*-конфигурация лиганда доказаны рентгеноструктурным анализом.

Синтез 18-членных макроциклических фосфинов (ХХІІІа–г) (табл. 3) осуществлен алкилированием дилитиевого производного 1,2-*бис*(фенилфосфино)этана соответствующими дигалогенидами, содержащими в качестве гетерофрагмента (Y) атомы кислорода, серы или пропилиминогруппу [67–75]:



Методами ионообменной хроматографии и фракционной кристаллизации металлокомплексов макроциклов авторами были выделены все пять возможных изомеров. Полученные диастереоизомеры проявляют различную дентатность (от 4 до 6). Их строение было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа комплексов тетрафосфинов (ХХІІІ) с катионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  [69–78].

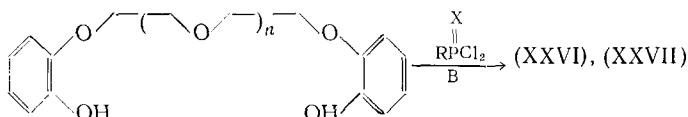
В работах Хорнера [79, 80] предложен способ синтеза олигофосфациклоалканов (ХVг–з), (ХХІІІа–в) (табл. 3), содержащих 2 или 4 атома фосфора, основанный на восстановлении макроциклических бензилфосфониевых солей алюмогидридом лития. Синтез самих фосфониевых солей рассмотрен в гл. IV.

### III. МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

#### 1. Макроциклические фосфонаты, тио- и имидофосфонаты, фосфаты

##### а) Макроциклы с одним атомом фосфора

Исследования по целенаправленному синтезу и физико-химическому изучению монофосфорсодержащих макроциклов впервые были начаты в СССР. Результаты этих работ публикуются с 1976 г. Макроциклические соединения (табл. 4) получены взаимодействием дихлорангидридов кислот фосфора с полиэфирными *бис*-фенолами [81–90]:



В качестве фосфорного компонента в синтезе соединения (ХХVІІІ) использовался метил-ди( $\beta$ -хлорэтил)фосфонат [84, 91]. Наряду с монофосфорсодержащими макроциклами (табл. 4) в ряде случаев были выделены и соответствующие димеры (3–18%) (табл. 5, соединения (ХХVІІІа–д)), образование которых способствует использование аprotонного растворителя (ацетонитрила) [82]. Применение вместо триэтиламина соответствующих *бис*-фенолятов повышает выход примерно на 10% [83]. Макроциклы (ХХVІІ) и (ХХVІІІ) могут быть получены лишь последним способом вследствие невысокой реакционной способности фосфорсодержащего фрагмента [91, 92]. В синтезе соединений (ХХVІ, г) применялась добавка  $\text{LiClO}_4$  в качестве матрицы. Использование *бис*-фенолята калия ( $n=1$ ), а не *бис*-фенолята натрия ( $n=2$ ), в реакции с метилдихлортиофосфонатом изменяет направление процесса — вместо мономерного продукта (ХХVІе) образуется смесь изомерных димеров (ХХVІІд) (табл. 5) [83]. Макроциклы

Таблица 4

Макроциклы с одним атомом четырехкоординационного фосфора

Соединение	Формула	X, R	Выход, %	Ссылки
(XXVIa–и)		X=O R=Me (а) R=изо-Би (б) R=Ph (в) R=OPh (г) R=N=PPh <sub>3</sub> (д) X=S, R=Me (е) R=Ph (ж) X=NSO <sub>2</sub> Ph, R=Ph (з) X=NSO <sub>2</sub> Ph, R=N=PPh <sub>3</sub> (и)	17 5 5 7 22 53 17 32 12	[81, 82, 84] [83] [84] [84] [86, 87] [84, 85] [85] [86] [86]
(XXVIIa–ж)		X=O, R=Me (а) R=Et (б) R=Ph (в) R=OPh (г) R=адамантил (д) X=S, R=Me (е) R=Ph (ж)	52 51 12 14 — 46 24	[90] [90] [88] [88] [89] [88] [88]
(XXVIII)		R=Me	40	[84, 91]
(XXIX)		—	—	[94]
(XXX)		—	—	[468]

(XXVIIa, б, д) получены методом высокого разбавления. Интересно отметить, что при использовании в синтезе соединения (XXVIII) вместо бис-фенолята натрия бис-фенолятов лития и калия выход снижался с 40 до 3–5 %. Это связано, как считают авторы, с матричным эффектом катиона  $\text{Na}^+$ .

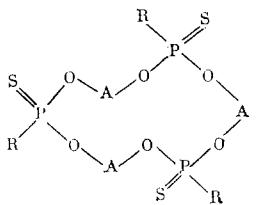
Макроцикл (XXVIд) представляет собой смесь трех полиморфных модификаций, имеющих различную температуру плавления. Их строение было изучено методом ИК-спектроскопии [87]. С помощью масс-спектрометрии (метод полевой десорбции) исследовались макроциклы (XXVIa, в) [93].

Таблица 5

## Макроциклы с двумя и более атомами четырехкоординационного фосфора

Соединение	Формула макроцикла	X, Y, R, A	Ссылки
(XXXIa—ж)		X=O, Y=O, R=H (а) X=O, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CH <sup>1</sup> R <sup>2</sup> (б), где R <sup>1</sup> =COOAlk, CN, CONH <sub>2</sub> COO R <sup>2</sup> =H, Alk X=S, Y=O, R=Me (в), циклогексил (г) R=Ph (д), <i>mpem</i> -Bu (е) X=S, Y=NMe, R=Ph (ж) X=Y=O, A=CMe <sub>2</sub> , R=Me (а), Et (б), <i>изо</i> -Pr (в) X=Y=S, A=CH <sub>2</sub> , R=Me (г), <i>mpem</i> -Bu (д) X=S, Y=O, A=CH <sub>2</sub> , R= <i>mpem</i> -Bu (е) X=Y=O, A=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , R= <i>mpem</i> -Bu (ж) X=Y=O, A=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , R=Me (з)	[14, 35] [96]  [20] [19, 20] [21] [22, 23] [23, 24] [24] [25] [23]
(XXXIIa—з)		A X=S, Y=O, R=H (а) X=S, Y=O, R=Me (б) X=S, Y=O, R=Ph (в) X=S, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (г) X=S, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (д) X=S, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (е) X=S, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (ж) X=S, Y=O, R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (з)	[37]
(XXXIIIa, б)		A=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (а), <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (б)	[37]
(XXXIVa—к)		X=Z=S, Y=O, R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me (а), Ph (б) X=S, Y=Z=O, R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me (в), Ph (г) X=O, Y=Z=S, R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me (д), <i>mpem</i> -Bu (е) X=Y=Z=S, R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me (ж), <i>mpem</i> -Bu (з) X=S, Y=O, Z-NMe, R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me (и) X=S, Y=Z=O, R <sup>1</sup> Me, R <sup>2</sup> =Ph (к)	[23] [23, 26] [27, 97] [27, 97] [29] [29]

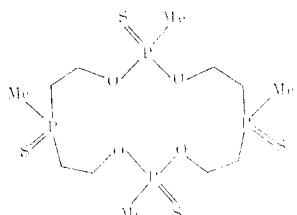
(XXXVa,6)



A=CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R=Me (a)  
A=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R=Me (6)

[22]  
[23,29]

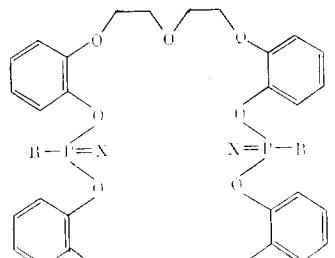
(XXXVI)



—

[28]

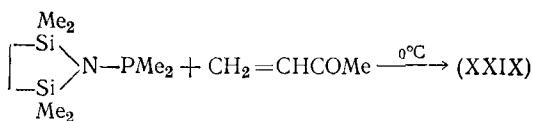
(XXXVIIa—d)



X=O, R=Me (a)  
X=O, R=Et (6), OEt (b)  
X=O, R=OPh (r)  
X=S, R=Me (d)

[82,84]  
[83]  
[84,93]  
[83,93]

10-Членный макроцикл (XXIX) (табл. 4) получен присоединением метилвинилкетона к циклическому дисилиламиофосфиниту [94]:



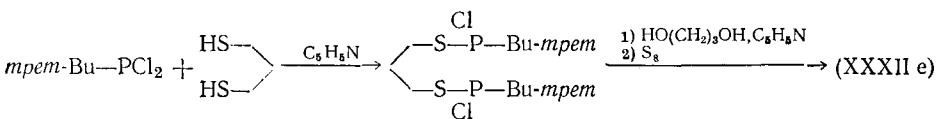
Медленное добавление метилвинилкетона в реакционную среду приводит, в основном, к образованию *Z*-изомера, который, в свою очередь, медленно превращается в *E*-изомер.

### б) Макроциклы с двумя и более атомами фосфора

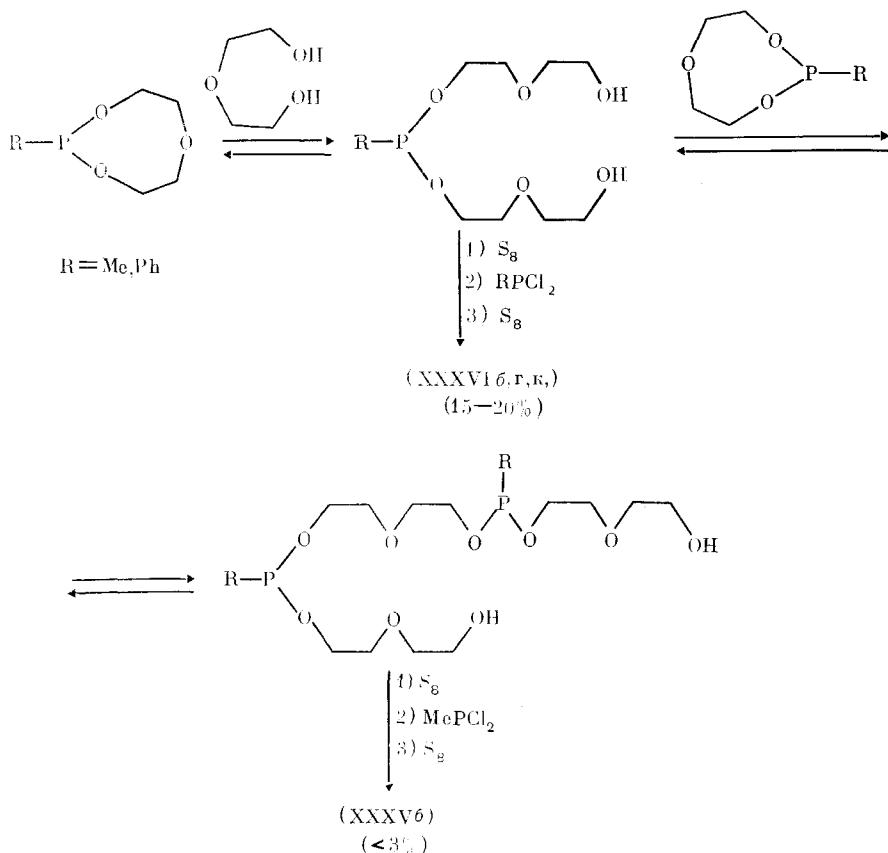
10-Членный циклический кислый *bis*-фосфит или дигидро-*bis*-фосфонат (XXXIa) (табл. 5) получен задолго до возникновения интереса к макроциклическим комплексообразователям, при попытке синтеза кислого этиленфосфита. Позднее было показано [95], что кислые циклические фосфиты, так же как и циклические фосфониты, олигомеризуются, причем этот процесс замедляется при переходе от незамещенного кислого этиленфосфита к замещенному и далее к кислому триметиленфосфиту. Реакция ускоряется в присутствии кислот и оснований. Очевидно, поэтому взаимодействие треххлористого фосфора с этиленгликолем приводит [14] не к ожидаемому этиленфосфиту, а к его димеру (XXXIa), который был получен также [35] конденсацией двух молекул ди( $\beta$ -оксиэтил)фосфита (аналогично методу (Г) синтеза макроциклического фосфита (VII) (табл. 2)). Взаимодействие дифосфита (XXXIa) с  $\alpha,\beta$ -непредельными соединениями позволило получить макроциклы (XXXIb) с различными боковыми цепочками (табл. 5), которые нашли применение в качестве антипиренов для синтетических смол [96].

Основным методом синтеза макроциклических фосфонатов и тиофосфонатов с двумя и более атомами фосфора в цикле является окисление соответствующих фосфонитов или присоединение к ним серы. Как уже указывалось в предыдущей главе, макроциклы с трехвалентным фосфором являются неустойчивыми и выделяются почти всегда в виде фосфонатов или тиофосфонатов. Таким способом были синтезированы макроциклы (XXXIb–ж), (XXXII)–(XXXIV), (XXXVa), (XXXVI) (табл. 5).

Устойчивость *bis*-хлорида, образующегося в ходе синтеза макроциклических фосфонитов (метод (Б)), позволила ввести его в реакцию с диолом и получить после окисления димер смешанного типа (XXXIIe) [24]:

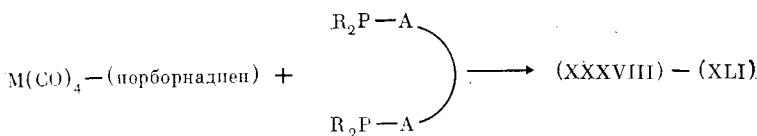


Уже отмеченная легкость размыкания фосфонитного цикла использована для синтеза макроциклических тиофосфонатов (XXXIVb, г, к) и (XXXVb). Взаимодействие диэтиленгликоля с 8-членным циклическим фосфонитом приводит к промежуточному диолу, который способен реагировать со следующей молекулой фосфонита. Окисление фосфорсодержащих полигликолей серой, взаимодействие затем с алкил- или арилдихлорфосфином и повторное присоединение серы позволяют получать макроциклы, содержащие 2–3 атома фосфора [23, 29]:



Соединения (XXXII $\gamma$ , д), (XXXIV $\delta$ -з) подробно изучены с помощью ЯМР-спектроскопии [97]. Строение *цик*-изомеров макроциклов (XXXII $\alpha$ ) и (XXXIV $\beta$ ) подтверждено рентгеноструктурным анализом [98, 99]. Изучены комплексообразующие свойства соединений (XXXIV $\delta$ , е) по отношению к уранилнитрату и  $\text{SnCl}_4$  [27]. Из макроциклических димеров (XXXVII $\alpha$ -д) (табл. 5) наиболее подробно изучено соединение (XXXVII $\alpha$ ). Были выделены три изомера этого макроцикла. Одним из факторов, обусловливающих изомерию, как считают авторы, является пространственная направленность фосфорильных групп по отношению к полиэфирному кольцу. Соединение (XXXVII $\alpha$ ) изучено с помощью масс-спектрометрии [93] и ПМР-спектроскопии с применением лантанидных сдвигающих реагентов [100].

Гетероядерные макроциклы (XXXVIII)-(XLI), содержащие в кольце атом переходного металла (табл. 6), получены из полиэфирных *бис*-фосфитов, *бис*-фосфинитов и *бис*-амидофосфинитов взаимодействием с норборнадиеновыми комплексами тетракарбонилов молибдена, хрома, вольфрама в условиях высокого разбавления (выходы 5-70%) [101-103]:



M = Mo, Cr, W; A = O, NH, NMe; R = Alk, Ar; O-Alk, OAr, NR<sub>2</sub>

Полученные макроциклы эффективно взаимодействуют с катионами щелочных металлов и образуют стабильные продукты реакции с ли-

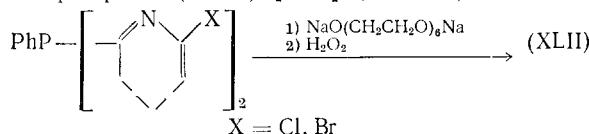
## Фосфорсодержащие макроциклы на основе тетракарбонилов металлов

Соединение	Формула	M, n, X, R	Ссылки
(XXXVIIIa—b)		M=Mo, Cr, W; n=1 (a), 3 (б), 4 (б)	[101]
(XXXIXa,б)		n=2, X=H2, R=CH2CH2OMe (a) n=3, X=O, R=H (б)	[102] [103]
(XL a—3)		X=Y=O, R=Et (a), Ph (б), R2=OCH2CH2O (б) o-O2C6H4 (г), NMeCH2CH2NMe (д) X=Y=NMe, R=Et (е), Ph (ж) X=NH, V=NMe, R=Ph (з)	[101,103] [101,103] [101,103] [103]
(XLla—e)		X=O, n=2, R=Ph (а); R2=OCH2CH2O (б) o-O2C6H4 (г), NMeCH2CH2NMe (д) X=NMe, n=2 (а), 3 (е)	[103] [101]

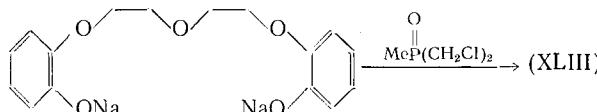
тийорганическими соединениями за счет внутримолекулярной координации лития с полиэфирным кольцом. Последние при гидролизе способны давать устойчивые оксикарбены [104].

## 2. Макроциклические окиси фосфинов и их аналоги

Среди фосфорилсодержащих комплексообразователей окиси фосфинов являются одними из наиболее эффективных [105]. Именно поэтому макроциклические окиси фосфинов, содержащие наряду с фосфором другие гетероатомы (O, N) привлекли особое внимание. Так, взаимодействием ди(галогенпиридили)фосфина с полигликолятом натрия и последующим окислением полученного макроциклического фосфина синтезирована окись фосфина (XLII) [106] (табл. 7):

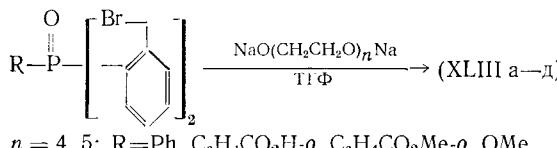


В условиях, аналогичных синтезу фосфонатного макроцикла (XXVIII) (табл. 4), из бис-фенолита Na и окиси метил-бис(хлорметил)fosфина получен макроцикл (XLIII) (табл. 7) [107]:



Окислением макроциклических фосфинов (XIIa–b) (табл. 3) синтезированы соответствующие окиси фосфинов (XLIVa–b) (табл. 7).

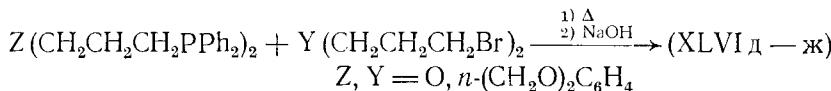
Взаимодействие бис(o-бромметилфенил)замещенных окисей фосфинов и фосфиновых кислот с полигликолятами натрия в условиях высокого разбавления получены макроциклы (XLIVг-з) (табл. 7) [108]:



В тех же условиях при использовании этиленгликоля синтезирована бис-окись бис-фосфина (XLV) (табл. 7) в виде двух изомеров (по-видимому, *син-* и *анти*-). Указанная работа [108] сыграла большую роль в выяснении влияния фосфорильной группы на комплексообразующую способность макроциклов по сравнению с другими координационными центрами.

Синтез *бис*-окисей *бис*-фосфинов (XLVI $\beta$ – $\gamma$ ) (табл. 7) [43], восстановлением которых получены *бис*-фосфиды (XVa– $\nu$ ) (табл. 3), описан в том же разделе. Выделенные после реакции пары изомеров каждого макроцикла имеют, по-видимому, *цикло*- и *транс*-конфигурацию.

Транс-изомер (XLVIa) оказался первым фосфорсодержащим макроциклом, для которого был проведен рентгеноструктурный анализ [109]. Более сложные по строению макроциклы (XLVIId–ж) синтезированы из ациклического *bis*-фосфина и соответствующего дибромида через циклические *bis*-фосфониевые соли (см. гл. IV) с помощью щелочного расщепления последних [110, 111]:

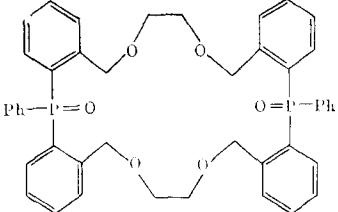
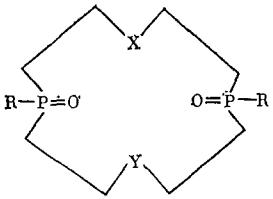
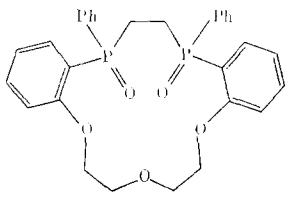
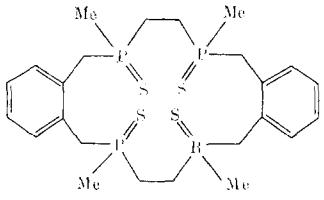


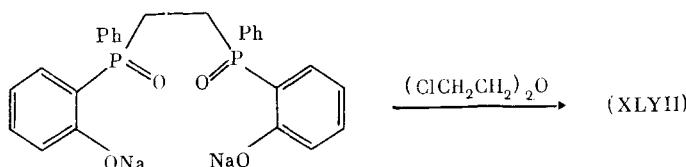
Алкилированием динатриевой соли *бис*[фенил(*o*-оксифенил)fosфинил]этана хлорексом синтезирована макроциклическая *бис*-окись *бис*-фосфина (XLVII) (табл. 7) [112]:

Таблица 7

## Макроциклические окиси фосфинов и их аналоги

Соединение	Формула	R, X, Y, m, n	Выход, %	Ссылки
(XLII)		—	47	[106]
(XLIII)		—	15	[107]
(XLIVa—3)		$m=0, n=2, R=Ph$ (а) $n=3, R=mpem-Bu$ (б), $Ph$ (б) $m=4, n=1, R=Ph$ (г) $n=2, R=Ph$ (д) $n=1, R=C_6H_4CO_2H\text{-}o$ (е) $n=1, R=C_6H_4CO_2Me\text{-}o$ (ж) $n=1, R=OMe$ (з)	— 69 67 18 — 23	[38] [38] [108] [108] [108] [108]

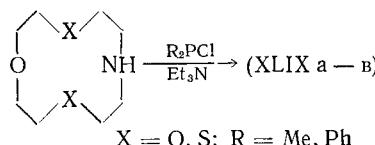
(XLV)		—	19, 22	[108]
(XLVIa—ж)		<p>R=Ph, X=Y=отсутствует (а)  R=<i>u30</i>-Pr, X=Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (б)  X=Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (в)  X=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (г)  R=Ph, X=Y=CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> (д)  X=Y=<i>n</i>-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (е)  X=CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, Y=<i>n</i>-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (ж)</p>	— 13 13 13 — — —	[109] [43] [43] [43] [110, 111] [110, 111] [110, 111]
(XLVII)		—	44	[112]
(XLVIII)		—	47	[64]



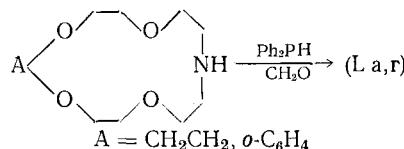
Присоединением серы к тетрафосфину (XXIIб) (табл. 3) получен макроцикл (XLVIII) (табл. 7) [64].

### 3. Макроциклы с внециклическими фосфорсодержащими группировками

В последнее время большое внимание уделяется изучению краун-эфиров, модифицированных различными боковыми комплексообразующими группировками. Макроциклы, содержащие дополнительные полиэфирные группы, названы лариатными (или лассообразными) эфирами [113]. Подобные фосфорсодержащие соединения (табл. 8) получают модификацией обычных краун-эфиров. Так, макроциклические амидофосфиниты (XLIXa–в) синтезированы взаимодействием азакраун-эфиров с диалкил- и диарилхлорфосфинами [114, 115]:

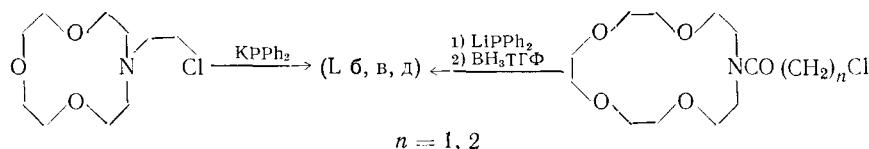


Макроциклы (La, г) (табл. 8) [115, 116] с фосфинометильными боковыми группами с высоким выходом получены модифицированной реакцией Манниха:



Аналогично из 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана получен макроцикл (LI) (табл. 8) с четырьмя лариатными фосфиновыми группировками [117]. Лариатные фосфиновые лиганды образуют комплексы как с переходными, так и щелочными металлами: для макроциклов (XLIXa, б), (La) получены комплексы с соединениями Pd, Rh, Ir, Fe(O), Cu(I), а для лигандов (XLIXb) и (La) — с LiPF<sub>6</sub> и NaPF<sub>6</sub> соответственно.

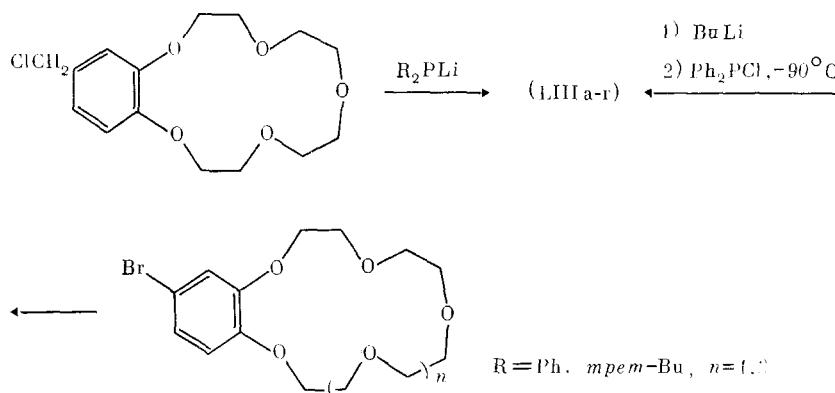
Макроциклы (Lб, в, д), в которых фосфиновые группы удалены от полиэфирного кольца на 2–3 метиленовых звена, получены алкилированием дифенилфосфида лития (калия)  $\omega$ -хлоралкильными производными азакраун-эфиров [115, 118]:



Подобным образом взаимодействием  $N,N'$ -*bis*-( $\omega$ -хлоралкильных) производных диазакраунов и диазатиакраунов с дифенилфосфидаом калия, генерируемым в растворе из  $PPh_3$  и калия, синтезированы макроциклы (LIIa–д) (табл. 8) [118, 119]. Соединения (LIIa–г) способны взаимодействовать как с «жесткими» катионами щелочных и щелочноzemельных металлов, так и с «мягкими» катионами переходных металлов за счет фосфиновых группировок. При этом первичная координация катиона с полиэфирным кольцом и атомами кислорода в лариатных группах обеспечивает *cis*-конфигурацию *bis*-фосфинового участка при

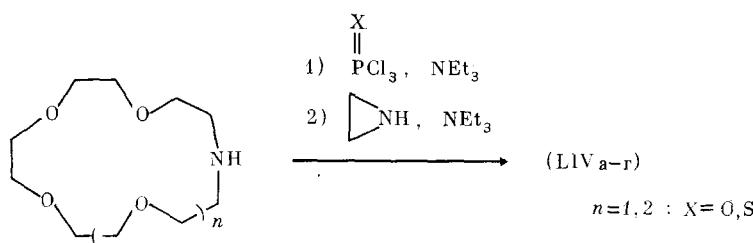
вторичной координации с катионом переходного металла. Так, для макроцикла (LIIг) получен гетероядерный комплекс с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ , а для макроцикла (LIIб) — комплекс с  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Rh}(\text{nbd})_2^+\text{ClO}_4^-$ , где nbd — бицикло[2.2.1]гепта-2,5-днен [119].

Макроциклы (LIIIа–г) (табл. 8) — бензокраун-эфиры, содержащие фосфиногруппу в бензольном кольце — синтезированы на основе соответствующих хлорметил- и бромпроизводных [120, 121].



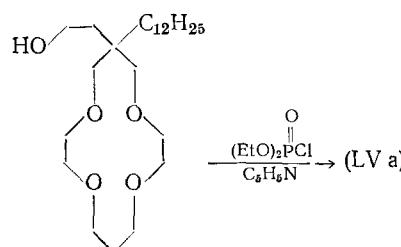
Получены комплексы этих макроциклов с рядом солей родия, иридия, палладия, платины. Комплексы лигандов (LIIb, г) *транс*- $\text{PdCl}_2 \cdot \text{L}_2$  и *транс*- $\text{PdBr}_2 \cdot \text{L}_2$ , как было показано [121], не только являются катализаторами восстановления, но и выполняют роль межфазного катализатора в двухфазном восстановлении хлорметилнафталина солями муравьиной кислоты. При этом в случае  $\text{HCO}_2\text{K}$  комплекс лиганда (LIIг) (аналога 18-краун-6) является более активным.

Макроциклические триамиды фосфорной и тиофосфорной кислот (LIVa–г) (табл. 8), обладающие противоопухолевой активностью, получены фосфорилированиемmonoазакраун-эфиров с помощью  $\text{POCl}_3$  (или  $\text{PSCl}_3$ ) с последующей обработкой азиридином [122]:



Для всех соединений (LIVa–г) выделены кристаллические комплексы с  $\text{NaBPh}_4$ , которые изучены методом спектроскопии  $^{23}\text{Na}$  ЯМР.

С целью увеличения литиевой селективности 14-крауна-4 получены его различные ларинатные производные [123], в том числе макроцикл (LVa) (табл. 8):



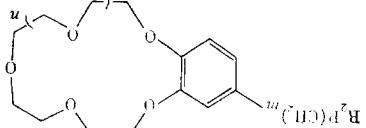
Синтезированные в качестве экстрагентов щелочных металлов моноэтиловые эфиры краун-эфирзамещенных фосфоновых кислот (LVb–д) [124] получены на основе ди(*трет*-бутилбензо)-14-краун-4

Таблица 8

## Макроциклы с внециклическими фосфорсодержащими группировками

Соединение	Формула	A, X, Y, R, m, n	Выход (после введения фосфора)	Ссылки
(XLIa—b)		X=S, R=Me (a), Ph (б) X=O, R=Ph (б)	— 99	[114] [115]
(La—г)		$m=1, A=CH_2CH_2, n=1$ (а) $n=2$ (б) $n=3$ (в) $m=1, A=o-C_6H_4, n=1$ (г) $m=0, n=2$ (д)	98 61 34 92 41	[115, 116] [115] [115] [115] [118]
(LI)		—	70	[117]
(LIIa—д)		X=S, n=1, Y—отсутствует (а) Y=CH2OCH2 (б) X=O, n=1, Y—отсутствует (в) Y=CH2OCH2 (г) X=O, n=2, Y=CH2 (д)	63 75 44 45 45	[118, 119] [118, 119] [118, 119] [118, 119] [118, 119]

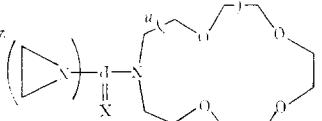
(LIIIA-r)



$m=1, n=1, R=Ph$ (a)	75	76	(120)
$R=mpem-Bu$ (6)	92	92	(121)

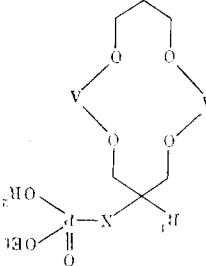
$m=0, R=Ph, n=1$ (b)	75	76	(121)
$n=2$ (r)			

(LIVa-r)

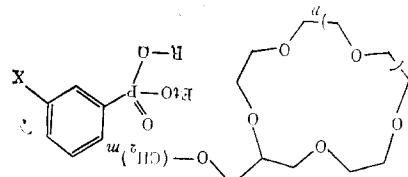


$n=0, X=O$ (a)	44	45	(122)
$n=1, X=S$ (b)	63	64	(122)
$n=0, X=O$ (6)	63	64	(122)
$n=1, X=S$ (r)	63	64	(122)

(LVa-a)



$A=CH_2CH_2, X=CH_2O, R_1=CH_2CH_2O, R_2=Et$ (a)	16	16	(123)
$A=o-C_6H_4(Bu-mpem), R_1=H, X=O(CH_2)_n, R_2=Et$ (a)	42	42	(124)
$R_2=H, Et, n=1$ (6)	42	42	(124)
$n=2$ (b)	87	87	(124)
$n=3$ (r)	61	61	(124)
$n=4$ (r)	77	77	(124)

(LVIIa- $\alpha$ )

$m=0, X=C_{10}H_{21}, R=H, Et, n=1$ (6)	36	71	(125)
$n=1$ (b)	61	61	(125)
$n=2$ (b)	61	61	(125)
$n=3$ (r)	69	69	(125)
$n=4$ (r)	71	71	(125)

Таблица 8 (продолжение)

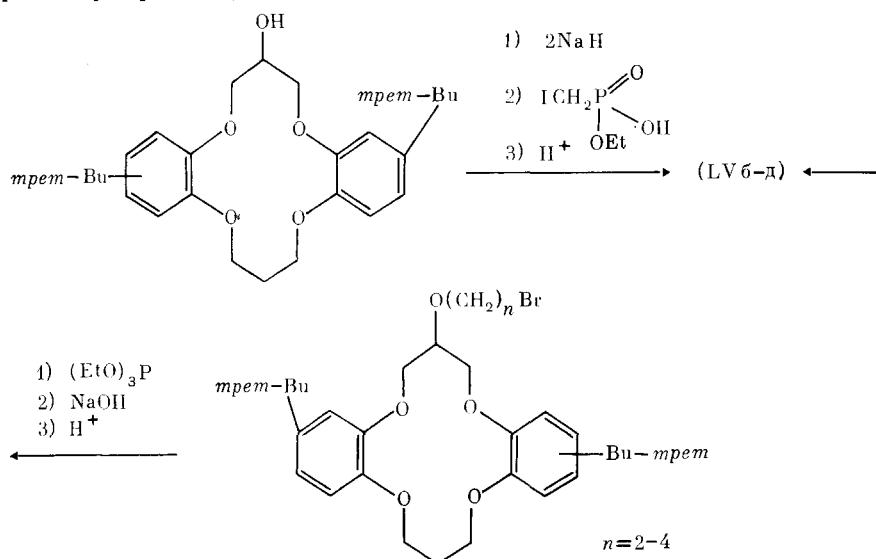
Соединение	Формула	А, X, Y, R, m, n	Выход (после введения фосфора)	Ссылки
(LVIIa—b)		A=(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , n=1 (a) A=CH=CH-CH=CH, n=2 (b) n=3 (b)	84 90 97	[127] [127] [127]
(LVIII)		—	54	[128]
(LIXa—b)		R=Et (a) R=Pr (b) R=isop-Pr (b)	67 80 71	[129] [129] [129]

(LXa-д)		$\text{A}=\text{CONH}, \text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{OH}$ (а) $\text{A}-\text{отсутствует}, \text{X}=\text{O}, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{OEt}$ (б) $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OBu}$ (в) $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OPh}$ (г) $\text{X}=\text{S}, \text{R}^1=\text{Me}, \text{R}^2=\text{Ph}$ (д)	— 71, 24 85 53, 30 72	[161] [130] [130] [130] [130]
(LXIa, б)		$\text{R}=\text{Ph}$ (а) $\text{R}=\text{OH}$ (б)	— 58	[131] [132, 133]
(LXIIa-б)		$\text{R}=\text{Ph}, m=2, n=2$ (а) $\text{R}=\text{OH}, m=1, n=2$ (б) $n=3$ (в)	63 65 85	[138] [134] [135]

Таблица 8 (окончание)

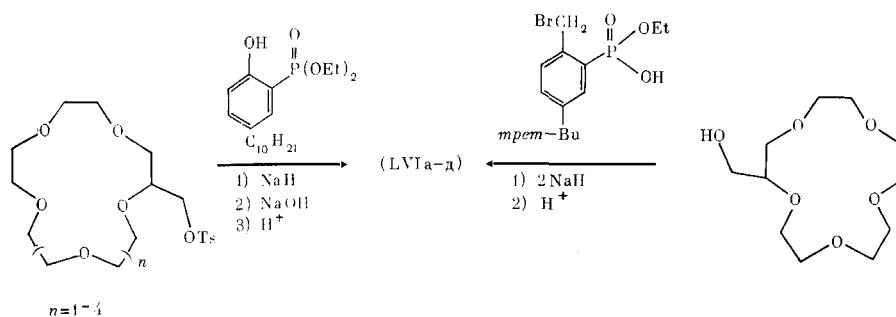
Соединение	Формула	A, X, Y, R, m, n	Выход (после введения фосфора)	Ссылки
(LXIIIa, б)		$n=1$ (а) $n=2$ (б)	— 74	[136] [136]
(LXIVa—г)		A=CH2, R=OH (а) R=H (б) A=CH2CH2, R=OH (в) A=CH2CH2O, R=OH (г)	84 74 75 69	[136, 137] [137] [137] [137]
(LXVa—в)		$m=2, 4, 6, 8, 10$ ; $n=k=2$ (а); $n=2$ , $k=1$ (б); $n=k=1$ (в)	—	[139]

алкилированием его оксипроизводного с помощью  $\text{ICH}_2\text{PO}(\text{OEt})\text{ONa}$  (LV $\delta$ ), либо взаимодействием  $\omega$ -бромалкоксипроизводного краун-эфира с триэтилфосфитом (LV $\delta$ – $\delta$ ):



Получить соединение (LV $\delta$ ) алкилированием (по аналогии с (LV $\delta$ )) с помощью  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$  или присоединением диэтилвинилфосфоната не удалось.

Макроциклические экстрагенты (LV $\delta$ – $\delta$ ) (табл. 8), содержащие лиофильную фосфонатную группировку, синтезированы из оксиметильного производного соответствующего краун-эфира и эфиров *o*-бромметил- и *o*-оксиарилфосфоновых кислот [125, 126]:



Реакцией бис(хлорметильных) производных октагидробинафтил-17-крауна-5, бинафтил-20-крауна-6 и бинафтил-23-крауна-7 с триэтилфосфитом получены макроциклы (LVIIa– $\delta$ ) (табл. 8) [127]. Аналогичным путем из бис-[4,5-ди(бромметил)бензо]-18-крауна-6 синтезирован макроцикл (LVIII) (табл. 8) [128], а из дигромбензо-18-крауна-6 в присутствии галогенидов никеля — бис-фосфонаты (LIXa– $\delta$ ) (табл. 8) [129].

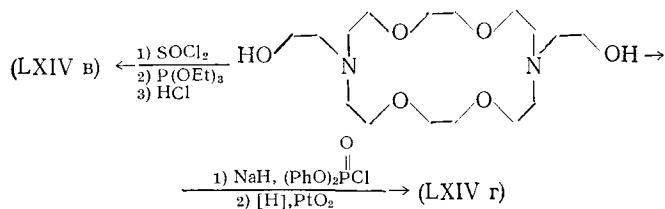
Фосфорилированием 4,4'-диамино-дibenzo-18-крауна-6 получены макроциклические бис-амиды (LXa– $\delta$ ) (табл. 8) [130], причем для соединений (LXb,  $\delta$ ) выделены две полиморфные модификации.

Целый ряд азакраунов и цикламов реакций с параформом (формалином) и фосфористой кислотой или ее аналогами был превращен в ла-риатные производные с нейтральными и кислотными фосфинилметильными группировками (табл. 8) — макроциклы (LXIa,  $\delta$ ) [131–133], (LXIIa,  $\delta$ ) [134, 135], (LXIIIa,  $\delta$ ) [136], (LXIVa,  $\delta$ ) [136, 137].

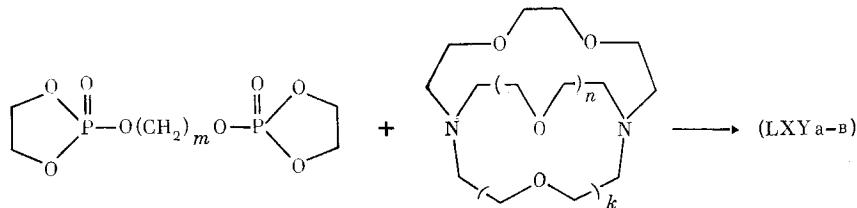
Присоединением окиси дифенилвинилфосфина к 1,4,7,10-тетраазациклододекану синтезирован [138] октадентатный лиганд (LXIIa).

На основе  $\text{N},\text{N}'$ -бис-( $\beta$ -оксиэтильного) производного диаза-18-крауна-6 получены макроциклы с кислотными фосфонатными (LXIVb) и

фосфатными (LXIVг) группировками [137]:



Взаимодействием бис-этиленциклофосфатов с различными криптандами получены олигомеры (LXVa—в) (табл. 8) [139], способные экстрагировать катионы щелочных металлов в органическую fazу:

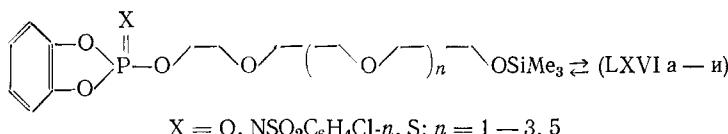


$$m=2, 4, 6, 8, 10 \quad \quad n=1, 2 \quad \quad k=1, 2$$

Их избирательность определяется размером криптанда, а эффективность возрастает с удлинением алкиленового звена ( $m$ ).

#### IV. МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕНТАКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

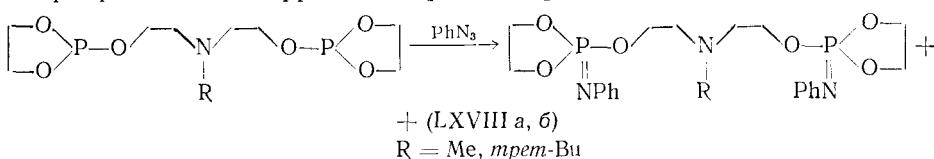
Синтезирован ряд макроциклических соединений пентакоординационного фосфора (табл. 9). Атом фосфора здесь играет лишь роль структурного звена, определяя в ряде случаев конформацию полизифирного кольца. Такого рода соединения были получены с помощью обратимой внутримолекулярной циклизации пирокатехинфосфатов или их аналогов, содержащих полиэтиленгликоловую цепочку с триметицильной группой на конце [140, 141]:



Аналогичным образом получены и макроциклы (LXVIIa–b) (табл. 9).

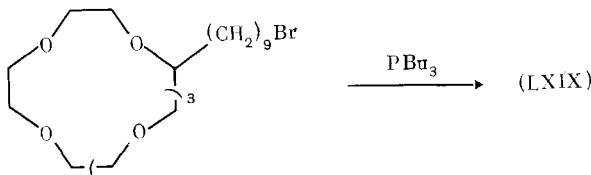
Равновесие циклизации, изученное с помощью ЯМР-спектроскопии, сдвигается в сторону макроциклического спироfosфорана при повышении температуры или увеличении полярности растворителя. Добавление пиридина особенно стабилизирует молекулу макроцикла, как полагают авторы, за счет координации с атомом фосфора. Однако такая координация не приводит к заметному сильнопольному сдвигу сигнала в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  [141]. Склонность к циклизации уменьшается с удлинением полизэфирной цепи, а также при снижении ее конформационной гибкости (введение циклогексанового или бензольного кольца). Вследствие меньшего сродства кремния к азоту по сравнению с кислородом в случае N-триметилсилильных производных (LXVII, е, и) равновесие сильно сдвинуто в сторону линейной формы. В случае тиофосфоранов (LXVII, д, з) вслед за медленной циклизацией происходит обратимая диссоциация связи P—ОС макроцикла. Равновесие этого процесса сдвинуто в сторону квазифосфониевой структуры. Согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , в равновесной смеси содержатся также, как полагают авторы, димерные линейные и циклические фосфораны в количестве 1—5%.

Присоединение фенилазида к *бис*-диоксафосфолановому фосфиту приводит не только к *бис*-иминофосфорильному соединению, но и к продукту его циклизации (LXVIIa, б) (табл. 9) за счет образования диазидофосфетидинового фрагмента [142, 143]:



В настоящем разделе приведены данные не только о соединениях пентакоординционного фосфора, но и о фосфониевых солях. Некоторые из них уже обсуждались в гл. II и III.

Макроцикл (LXIX) (табл. 9), имеющий экзоциклическую фосфониевую группировку, получен взаимодействием  $\omega$ -бромононии-18-крауна-6 с трибутилфосфином [144]:

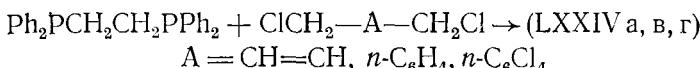


Соединение (LXIX) может осуществлять межфазный катализ как в системе жидкость – жидкость за счет фосфониевого фрагмента, так и твердо-жидкостный межфазный катализ благодаря краун-эфирному фрагменту. Однако оба катализитических центра (в реакции обмена галогена на цианогруппу) действуют независимо друг от друга, без синергизма [144].

Макроциклические *бис*-фосфоновые соли (LXX) [145], (LXXIa–b) [110, 111] (табл. 9) получены алкилированием *бис*-фосфинов соответствующими дигалогенидами в условиях высокого разбавления.

Бис- и тетракис-Фосфониевые соли (LXXIIa–d) и (LXXIIIa–g) (табл. 9) синтезированы реакцией  $\alpha, \omega$ -алкан-бис-фосфинов с  $\alpha, \omega$ -дигалогеналканами и взаимодействием ди( $\omega, \omega'$ -галогеналкил)бис-фосфониевых солей с алкилендифосфинами соответственно [79, 80]. Применение высокого разбавления не приводит к увеличению выхода макроциклов.

С необычно высоким выходом (80–98%) синтезированы макроциклические фосфониевые соли (LXXIVa, в, г) (табл. 9) из бис(дифенилфосфино)этана и *n*-ди(хлорметил)аренов [146] или 1,4-дихлорбутсена-2 [147] в условиях высокого разбавления ( $10^{-2}$  М) при длительном кипячении в толуоле (96 ч):



Соединение (LXXIVa), по-видимому, *E*-изомер, образуется независимо от того, *цис*- или *транс*-изомер дихлорбутена используется в реакции. При его катализитическом гидрировании получен макроцикл (LXXIVб).

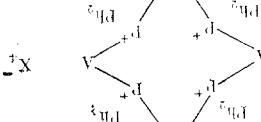
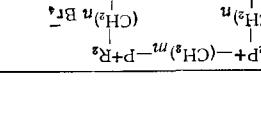
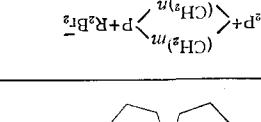
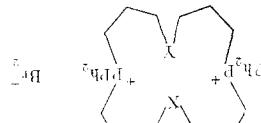
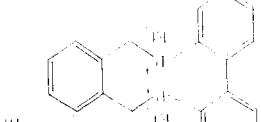
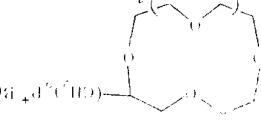
## V. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ

В этом разделе рассмотрены, в основном, комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов. Данные по комплексообразованию фосфиновых макроциклов с переходными металлами приведены выше вместе с работами по их синтезу.

Таблица 9

## Макроциклы, содержащие атом пентакоординационного фосфора

Соединение	Формула	A, X, Y, R, m, n	Выход, %	Ссылки
(LXVI a—и)		$n = 1$ , X=O (a), S (б), $\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -n (в) $n = 3$ , X=O (г), S (д), $\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -n (е) $n = 5$ , X=O (ж), S (з), $\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -n (и)	—	[140, 141] [140, 141] [140, 141]
(LXVII a—б)		A = $\text{CH}_2\text{CH}_2$ (а), <i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4$ (б),	—	[141]
(LXVIIa, б)		R = Me (а) R = <i>m</i> - <i>p</i> - <i>tert</i> -Bu (б)	23	[142] [143]

$(LXXIV \text{ a--r})$	$X = Cl, A = CH=CH$ (a) $X = Cl, A = CH_2CH_2$ (6) $X = Cl, A = n-C_6H_4$ (b)	$A = n-C_6H_4Cl_4$ (r) $A = n-C_6H_4$ (b)		98 95 90 85 80	[146] [147] [147] [146] [146]
$(LXXXIII \text{ a--r})$	$R_p^+-(CH_2)_m-P+R_s$ $(CH_2)_n$ $R_p^+-(CH_2)_m-P+R_s Br^-$ $(CH_2)_n$ $R_p^+-(CH_2)_m-P+R_s Br^-$	$R=Ph, m = n = 3$ (a) $m = 3, n = 4$ (6) $R=CH_2Ph, m = n = 3$ (r) $m = 4, n = 4$ (b)		11 20 3 20 3	[79, 80] [79, 80] [79, 80] [79, 80] [79, 80]
$(LXXXII \text{ a--r})$	$R_p^+-(CH_2)_m-P+R_s Br^-$	$R=Ph, m = 3, n = 4$ (a) $m = 2, n = 5$ (6) $m = 4, n = 4$ (b) $R=CH_2Ph, m = 4, n = 4$ (r) $m = 4, n = 5$ (b)		12 10 28 29 31	[79, 80] [79, 80] [79, 80] [79, 80] [79, 80]
$(LXXI \text{ a--b})$	$X=O, Y=n-O_2C_6H_4$ (b) $X=Y=O$ (a) $X=Y=n-O_2C_6H_4$ (6)		35 33 16 40	[110, 111] [110, 111] [110, 111] [110, 111]	
$(LXX)$	—		—	[145]	[145]
$(LIX)$	—		—	[144]	[144]

## 1. Комплексообразующие свойства макроциклов, содержащих атом трехвалентного фосфора

Полиэфирные макроциклы, содержащие атом трехвалентного фосфора, который не способен эффективно взаимодействовать с катионами щелочных металлов, по своим комплексообразующим свойствам напоминают краун-эфиры, имеющие такой же размер макроциклического кольца. Константы устойчивости, селективность подобны для этих типов веществ. Например, соединения (VIa, б) (табл. 2) эффективно взаимодействуют с  $\text{Li}^+$ :  $K_y > 300 \text{ M}^{-1}$  (ацетонитрил), в то время как в случае  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  константа устойчивости снижается соответственно до 8 и 5  $\text{M}^{-1}$  [148]. Такие же малоустойчивые комплексы с  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  образуют макроциклы (Ха) (табл. 3) и (XLIIa) (табл. 6). Однако соединение (Хв) (табл. 3), отличающееся от (Ха) заместителем при атоме фосфора (*трет*-Ви вместо Ph), уже способно взаимодействовать с  $\text{NaPF}_6$ .

## 2. Комплексообразующие свойства макроциклов, содержащих атом четырехкоординационного фосфора

Синтез фосфорилсодержащих макроциклов обусловлен стремлением повысить эффективность макроциклических лигандов путем введения в цикл фосфорильной группы, обладающей высокой комплексообразующей способностью. Наиболее детально эффект введения фосфоросодержащих фрагментов был изучен Крамом с соавт. [108]. Полученные ими данные (табл. 10) указывают на то, что введение фосфорильного фрагмента приводит к снижению устойчивости комплексов макроциклов с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , а также падению селективности по сравнению с аналогичными краун-эфирами. Исключение в случае окисей фосфинов (XLIVг-ж), (XLV) составляет лишь литий. Снижение эффективности лиганда при введении фосфорилсодержащего фрагмента в цикл объясняется, по-видимому, особенностью конформационного строения макроциклов, препятствующего кооперативному взаимодействию всех атомов кислорода с катионом металла—фосфорильная группа ориентирована в сторону от полиэфирного фрагмента. В то же время введение лариатных карбоксильных групп в *o*-положение к фосфорильной группе (соединения (XLIVe, ж)) стабилизирует образующийся комплекс. Интересно отметить, что использование в полиэфирном кольце остатка мочевины (макроцикл (LXXV), табл. 10) приводит, как и в случае фосфорильной группы, к падению селективности и констант устойчивости.

Результаты по изучению комплексообразования макроциклов (XXVI), (XXVIII), (XLVII), (XXXVIIa) (табл. 11), полученные Яцимирским и Кабачником с соавт. [149–152], согласуются с закономерностями, продемонстрированными Крамом [108]. Перечисленные соединения, так же как и макроциклическая окись фосфина (XLIII) (табл. 11) [107], уступают краун-эфирам в эффективности и селективности взаимодействия с щелочными металлами. При этом «макроциклический эффект» для  $\text{Li}^+$ , в отличие от других катионов, является незначительным, как это видно из сравнения лиганда (XLVII) с его ациклическим аналогом (LXXVII). Низкая эффективность фосфоросодержащих краун-эфиров обусловлена неблагоприятной ориентацией фосфорильной (или тиофосфорильной) группы в сторону от полиэфирного кольца. Такая конформация является наиболее энергетически выгодной для макроциклов (XXVIa) [153, 154], (XXVIII) [155], (XXVIe) (табл. 4) [156].

Основной вклад в устойчивость комплекса вносят фосфорильные группы. Их решающая роль в комплексообразовании доказана с помощью ЯМР-спектроскопии для соединений (XXVIII) [152, 153], (XLIII) [157], ИК- и КР-спектроскопии — для лигандов (XXVIa) [89, 158], (XXVIId) (табл. 4) [89, 159]. В соединениях (XLIII), (XXVIII), наряду с фосфорильной группой, в координации с катионом принимает участие атом кислорода, находящийся на противоположной стороне макроцикла. Этот вывод сделан на основании градиентов хи-

Таблица 10

Константы устойчивости комплексов ( $K_y \times 10^{-3}$ , М) фосфорсодержащих краун-эфиров нейтрального типа и их аналогов с пикратами щелочных металлов в  $\text{CDCl}_3$ , 24–26°C [108]

Соединение	Формула	R, n	Катионы				
			Li	Na	K	Rb	Cs
(XLIV г–3)		R=Ph, n = 1 (г)	25,6	189	815	409	32,3
		R=Ph, n = 2 (д)	41	117	961	1040	1900
		R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ -o, n = 1 (е)	75	599	1500	372	113
		R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ -o, n = 1 (ж)	38	466	3100	461	882
		R=OMe, n = 1 (з)	40	63,9	233	64,6	18
(XLV)		—	80	103	50	45	7,5
(LXXV)		—	71	67	240	220	150
(LXXVI)	2,3-нафто-18-краун-6	—	22,5	1220	85 990	11 300	1250

Таблица 11

Логарифмы констант устойчивости комплексов фосфорсодержащих краун-эфиров с катионами щелочных металлов ( $\lg \beta$ )

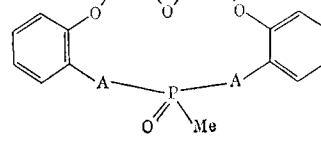
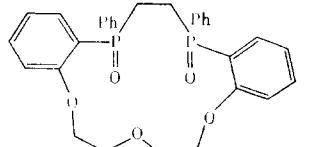
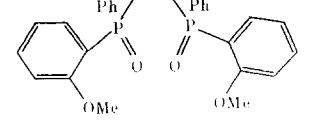
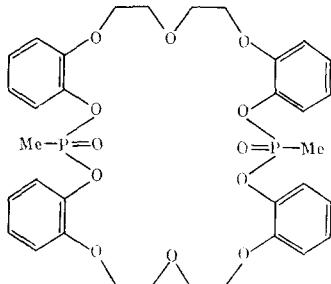
Соединение	Формула	A	Катионы				Анион	Растворитель	Ссылки
			Li	Na	K	Cs			
(XXVI a) (XXVIII) (XXVIII) (XLIII)		O OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O CH <sub>2</sub> O	1,2	—	—	—	Cl ClO <sub>4</sub> пикрат 2,4-динитрофенолят	MeCN ацетон ТГФ/ДХЭ ТГФ/CHCl <sub>3</sub>	[149] [152] [151] [107]
			2,25	2,36	—	—			
			3,36	4,23	—	—			
			3,26	3,29	3,29	2,56			
(XLVII)		—	2,30 2,70 2,81 3,12	2,13 — 3,42 2,64	2,04 — 2,85 1,78	2,02 — 2,26 —	ацетат Cl I ClO <sub>4</sub>	EtOH/CHCl <sub>3</sub> MeCN MeCN MeCN	[150] [150] [150] [150]
(LXXVII)		—	1,64 3,08 3,18	1,59 2,46 2,01	1,56 1,88 0,3	1,51 0,4 —	ацетат I ClO <sub>4</sub>	EtOH/CHCl <sub>3</sub> MeCN/CHCl <sub>3</sub> MeCN/CHCl <sub>3</sub>	[150] [150] [150]

Таблица 11 (окончание)

Соединение	Формула	A	Катионы				Анион	Растворитель	Ссылки
			Li	Na	K	Cs			
(XXXVII a)		—	1,9	1,7	1,0	0,3	ацетат Cl I	EtOH/CHCl <sub>3</sub> MeCN/CHCl <sub>3</sub> MeCN/CHCl <sub>3</sub>	[149] [149] [149]
			3,0	—	—	—			
			2,7	—	—	—			
(LXXVIII)	Дибензо-18-краун-6	—	3,48 4,06	3,97 5,60	4,51 4,66	3,47 3,3	Cl 2,4-динитрофенолят	EtOH/CHCl <sub>3</sub> ТГФ/CHCl <sub>3</sub>	[170] [138]

мических сдвигов в спектрах ПМР в присутствии динитрофенолята Li для (XLIII) [157] и  $\text{NaClO}_4$  для (XXVIII) [152], а также при взаимодействии со сдвигающими реагентами.

Увеличению полости макроцикла при переходе от лиганда (XLIII) к (XXVIII) при одинаковом числе активных донорных центров соответствует возрастание примерно на порядок величины  $\lg \beta$  для  $\text{Na}^+$  (табл. 11). Соединения (XXVIIa–ж) (табл. 4) также более эффективно взаимодействуют с  $\text{Na}^+$ , чем с  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  [90]. В то же время изучение ионофорных свойств лиганда (XXVIIд) на бислойных липидных мембранах [89] обнаружило его высокую  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ -избирательность. Предполагается, что в этом случае образуется устойчивый комплекс сэндвичевого типа, аналогичный кальциевому комплексу состава 2:1, в котором с катионом координируют два фосфорильных и четыре «анизольных» атома кислорода [159, 160]. При этом расчетный радиус образуемой полости соответствует кристаллографическому радиусу иона  $\text{K}^+$  [89]. В отличие от лиганда (XXVIIд), соединения (XXVIIa) и (XXVIII) образуют кальциевые комплексы состава 1:1 и 1:2 соответственно [160], в которых катион не экранирован, вследствие чего они не обладают ионоформной активностью [89, 161].

Методом растворимости определены константы устойчивости комплексов лигандов (XLVII) [162] и (XXVIIa–ж) [90] с солями кальция и магния. Тиофосфорильные макроциклы (XXVIIe, ж) являются более слабыми комплексообразователями щелочных и щелочноземельных металлов, чем их фосфорильные аналоги (XXVIIa, в), однако, так же как и соединения (XXVIIe, ж) образуют устойчивые комплексы с  $\text{Ag}^+$  [85] и являются эффективными переносчиками пикрата серебра через жидкостную дихлорэтановую мембрану [163].

Макроциклы (XXVIIa, е) [158], (XXXVIIa) [164], (XLVII) [165] способны эффективно взаимодействовать с солями переходных металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), а также транспортировать их через жидкостную мембрану, как, например, макроцикл (XXVIIa) (перенос  $\text{FeCl}_3$  через дихлорэтан) [166].

Макроцикл (XXX) (табл. 4), ионофор кислотного типа, при  $\text{pH} 1,5$  эффективно переносит  $\text{K}^+$ , а в обратном направлении –  $\text{H}^+$  [167].

### 3. Комплексообразующие свойства макроциклов, содержащих лариатные фосфорильные группы

Наиболее перспективными из фосфорсодержащих макроциклов в настоящее время представляются, по-видимому, краун-эфиры или их аналоги с фосфорильными группами в боковой цепи (лариатные соединения). Фосфорсодержащий фрагмент в этом случае не искажает существенно конформацию макроцикла и, следовательно, не нарушает эффекта кооперативного взаимодействия донорных атомов кольца с катионом. Одновременно фосфорильная группа способна обеспечить дополнительное связывание катиона, придавая комплексу высокую стабильность. Так, введение в бинафтильный остаток краун-эфира двух фосфонатных групп приводит к существенному увеличению констант связывания, как это видно из сравнения соединений (LVIIб, в) с (LXXIX) (табл. 12). Такому скачку  $K_y$  соответствуют значения  $-\Delta G$  12,4 ккал/моль для лиганда (LVIIб) при связывании с  $\text{Na}^+$  и 12,2 ккал/моль – для (LVIIв) при комплексообразовании с  $\text{Rb}^+$  [127]. Следует подчеркнуть, что макроцикл (LVIIб) образует самый устойчивый комплекс с  $\text{K}^+$  среди краун-эфиров, содержащих 1,1'-бинафтильный остаток [168]. В калиевом комплексе макроцикла (LVIIб) состава  $\text{L}\cdot\text{KSCN}\cdot\text{CHCl}_3$ , как показал рентгеноструктурный анализ [169], катион расположен в центре полиэфирного кольца, а два атома кислорода  $\text{P}=\text{O}$ -групп координируют с ним, находясь на оси, перпендикулярной плоскости полиэфирного кольца и проходящей через его центр. Расстояния ( $\text{O}_{\text{оф}}\dots\text{K}^+$ ) и ( $\text{O}_{\text{р=о}}\dots\text{K}^+$ ) соответственно равны 2,76 и 2,70 Å, тогда как

Таблица 12

Константы устойчивости комплексов фосфонатных лариатов нейтрального типа с пикратами щелочных металлов ( $K_y \times 10^{-3}$ , М) в  $\text{CDCl}_3$  [127]

Соединение	Формула	n	Катионы				
			Li	Na	K	Rb	Cs
(LVIIб)		1	136	$1,16 \cdot 10^6$	$8,39 \cdot 10^5$	19 500	2520
(LVIIв)		2	320	830	$5,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	23 200
(LXXIX)		—	228	1730	$4,28 \cdot 10^4$	4700	576
(LXIIa)		—	33	620	12	4,5	2,75

в большинстве краун-эфирных комплексов оно несколько превышает 2,8 Å [169].

В отличие от соединений (LVIIб, в), макроцикл (LVIIа), который, согласно теоретическим расчетам, должен быть идеальным комплексообразователем  $\text{Na}^+$ , лишь слабо взаимодействует с катионами щелочных металлов (табл. 12), хотя и обладает ярко выраженной селективностью. Введение четырех дифенилфосфинилметильных групп в *мета*-положения к полиэфирному кольцу в дibenzo-18-крауне-6 (соединение (LVIII), табл. 13) приводит к снижению селективности по отношению к  $\text{K}^+$  (ср. табл. 11). Однако четыре дополнительных центра, отличные от эфирных атомов кислорода в макроцикле, позволяют получать биметаллические комплексы, такие, как например  $(\text{CoCl}_2)_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{L}$  [170], в котором катион калия находится в полости макроцикла, а фосфорильные группы координируют с атомами кобальта.

Для лариатного соединения (LXIа), построенного на основе триазациклонона и несущего фосфиноксидные боковые цепочки (табл. 13), получены высокоустойчивые комплексы с иодидами магния и кальция —  $(\text{MgI}_2)_3 \text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaLi}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [171], которые не разлагаются при нагревании до 200° С. Из анализа ПМР-спектров комплексов был сделан вывод, что в комплексе с  $\text{Mg}^{2+}$  все атомы азота лиганда участвуют в координации с металлом, в то время как в комплексе с  $\text{Ca}^{2+}$  только один атом азота взаимодействует с катионом. О различной прочности комплексов свидетельствуют и значения  $\lg K$  для  $\text{MgI}_2$  и  $\text{CaI}_2$  — 2,8 и 2,4 соответственно (ацетонитрил —  $\text{CHCl}_3$ , 1 : 1) [171]. Изучение комплексообразования с щелочными металлами показало, что макроцикл (LXIа) образует высокоустойчивый комплекс с  $\text{Li}^+ : \lg \beta = 5,6$  (ТГФ —  $\text{CHCl}_3$ , 4 : 1) [131]. Более высокая литиевая селективность по сравнению с его простейшими аналогами, например, с соединением (LXXX) (табл. 13), обусловлена, как считают авторы, гибкостью молекулы лариата, позволяющей принимать наиболее энергетически выгодную конформацию. Линейность зависимости  $\lg \beta$  от  $1/r$  (где  $r$  — ионный радиус катиона) свидетельствует об ион-дипольном характере взаимодействия, т. е. основной вклад в изменение свободной энергии вносит электростатическое взаимодействие катиона с полярными группами лиганда [131].

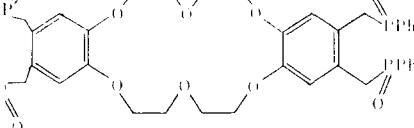
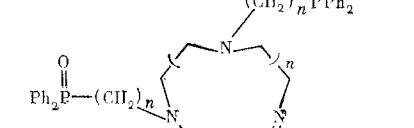
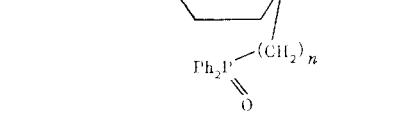
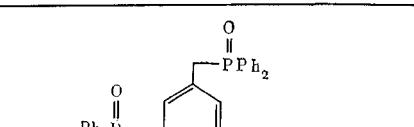
Фосфинилэтилированный тетраазациклогодекан (LXIа) (табл. 13), в отличие от макроцикла (LXIа), преимущественно взаимодействует с  $\text{Na}^+$  и по эффективности и  $\text{Na}/\text{K}$ -селективности существенно превосходит дibenzo-18-краун-6 (табл. 11) [138]. Как для соединения (LXIа) [172, 173], так и для макроцикла (LXIа) [173] получены комплексы с солями кобальта.

Кислотный аналог соединения (LXIа) макроцикл (LXIб) (табл. 8) не образует в воде устойчивых комплексов с катионами щелочных металлов, однако эффективно и селективно взаимодействует с двухзарядными катионами малого радиуса [132, 133]. Так, разница в константах устойчивости комплексов с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  составляет около пяти порядков ( $\lg K$  для комплекса  $\text{ML}$  равны соответственно 11,01 и 6,38). Высокая селективность наблюдается и в ряду переходных металлов 2-й подгруппы II группы: образуемый лигандом комплекс с  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r=0,74$  Å) является наиболее устойчивым из известных для цинка ( $\lg K=24,9$  для комплекса  $\text{ML}$ ). Для  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r=0,97$  Å) константа устойчивости уже на пять порядков ниже. Очень прочный комплекс образуется и с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0,64$  Å):  $\lg K=29,6$  для состава  $\text{ML}$ . По данным рентгеноструктурного анализа [174] катион  $\text{Fe}^{3+}$  в комплексе расположен во внутренней полости лиганда, образованной боковыми группами, и взаимодействует со всеми его донорными центрами. Образуемая при этом конформация «скрученной корзины» по энергии отличается от конформации в свободном состоянии лишь на ~5 кДж/моль [175].

Тетрафосфоновая кислота (LXIб) (табл. 8), цикл которой увеличен на одно аминоэтиленовое звено, имеет совершенно иной спектр взаимодействия с катионами [134]: если для катионов с ионным радиусом  $\leq 0,7$  Å более устойчивы комплексы лиганда (LXIб), то катионы с ра-

Таблица 13

Логарифмы констант устойчивости ( $\lg \beta$ ) комплексов фосфорсодержащих лигандов нейтрального типа и их аналогов с катионами щелочных металлов

Соединение	Формула	n	Катионы				Анион	Растворитель	Ссылки
			Li	Na	K	Cs			
(LVIII)		—	3,09	3,86	3,95	3,47	Cl	EtOH/CHCl <sub>3</sub>	[170]
(LXIa)		4	5,6	4,5	3,2	2,2	2,4-динитрофенолят	TГФ/CHCl <sub>3</sub>	[131]
(LXIIa)		2	5,91	6,29	5,04	3,6	2,4-динитрофенолят	TГФ/CHCl <sub>3</sub>	[138]
(LXXX)		—	5,1	4,4	4,0	3,3	2,4-динитрофенолят	TГФ/CHCl <sub>3</sub>	[131]

диусом  $>0,8$  Å образуют более прочные комплексы с лигандом (LXIIб). Например, макроцикл (LXIIб) образует с  $\text{Ca}^{2+}$  более устойчивый комплекс, чем с  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\lg K$  для комплекса  $\text{ML}$  составляют 10,3 и 7,3 соответственно). Лицанд (LXIIб) является селективным комплексообразователем  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , однако по отношению ко всему ряду катионов, включая щелочноземельные металлы, значительно уступает карбоксилодержащему аналогу — 1,4,7,10-тетракис(карбоксиметил)-1,4,7,10-тетраазациклогодекану, а также макроциклу (LXIб), и близок к малоселективному комплексону ЭДТА. Низкая селективность соединения (LXIIб), как показывают расчеты (метод атом-атомных потенциальных функций) [175, 176], объясняется достаточными конформационными возможностями для образования 6- и 5-координационных комплексов с различными катионами. Максимальная дентатность — 8 — не реализуется из-за взаимного отталкивания фосфинильных групп. Макроцикл (LXIIб) так же, как и соединение (LXIб), образует малостабильные комплексы с катионами щелочных металлов, причем устойчивость снижается в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Для катиона  $\text{K}^+$   $\lg K < 1$  [134].

«Расширение» цикла лиганда (LXIIб) на два метиленовых звена (соединение (LXIIв), табл. 8) и, следовательно, увеличение его конформационной подвижности приводит к резкому снижению (на 6–8 порядков) устойчивости комплексов со всеми катионами [135]. Для щелочноземельных металлов, например  $\lg K < 2$  (для комплекса  $\text{ML}$ ). Карбоксилодержащий аналог соединения (LXIIв) — 1,5,8,12-тетракис(карбоксиметил)-1,5,8,12-тетраазациклотетрадекан — лишь незначительно уступает ему в эффективности, однако разница в значениях  $\lg K$  для обоих лигандов в случае  $\text{Cu}^{2+}$  достигает восьми порядков. Высокой избирательности соединения (LXIIв) к иону  $\text{Cu}^{2+}$  (для  $\text{Cu}^{2+}$   $\lg K = 26,6$ , для  $\text{Ni}^{2+}$   $\lg K = 15,6$ ), по-видимому, благоприятствует устойчивая конформация, найденная методом атом-атомных потенциальных функций. Атомы N в ней образуют плоский квадрат, а фосфоновые группы в апикальном положении могут дополнительно стабилизировать комплекс.

N-Диоксифосфинилметилированные азакраун-эфиры (LXIIIа, б), (LXIVа) (табл. 8), в отличие от лигандов (LXIб), (LXIIб, в), образуют более прочные комплексы с  $\text{Na}^+$ :  $K_{\text{Na}^+} = 20—40$  [136]. Наличие хотя бы одной фосфонатной группы необходимо для образования устойчивого комплекса, так как незамещенные моноаза- и диаза-краун-эфиры не взаимодействуют с  $\text{Na}^+$ . Наиболее эффективны макроциклы с пятью гетероатомами в кольце [(LXIIIа)]. Это особенно характерно для карбоксильных аналогов соединения (LXIVа).

Макроцикл (LXIVа) и его аналоги с карбоксильными и фосфонитными группами ((LXIVб), табл. 8) оказались перспективными солюбилизаторами сульфата бария [137]. Их эффективность по отношению к [2, 2, 2]криптанду составляет 65, 65 и 19% соответственно. Использование более длинных фосфонатильных и карбоксилильных цепочек или других полярных групп ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ) приводит к резкому снижению растворимости комплексов с  $\text{Ba}^{2+}$ .

Введение лариантной фосфорилодержащей группировки (макроцикл (LVа), табл. 8) либо амидогруппы в 14-краун-4 приводит к увеличению его литиевой избирательности [123]. При этом коэффициенты селективности в полимерной мембране достигают 182 ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ ) и 288 ( $\text{Li}^+/\text{K}^+$ ). Сложноэфирная и 8-оксихинолиновая группировки, наоборот, ухудшают селективные свойства краун-эфира.

Целый ряд краун-эфирзамещенных фосфоновых кислот изучен в качестве экстрагентов катионов щелочных металлов [124—126]. Так, среди фосфинилалкоксильных производных бис(трет-бутилбензо)-14-краун-4 (LVб—д) (табл. 8) найден высокоселективный экстрагент  $\text{Na}^+$  — лиганд (LVв) [124]. Дальнейшее удлинение алкильной цепочки между полиэфирным кольцом и заряженной фосфонатной группой приводит к потере селективности и снижению эффективности экстрагента (соединения (LVг, д)). Как показано на моделях, длина лариантной группировки в соединении (LVв) является оптимальной для дополнительной стаби-

Таблица 14

Конкурирующая экстракция хлоридов щелочных металлов из 0,25 М водных растворов в 0,05 М раствор лиганда в  $\text{CHCl}_3$  (в %) при pH 9 [125]

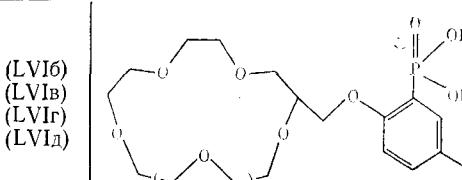
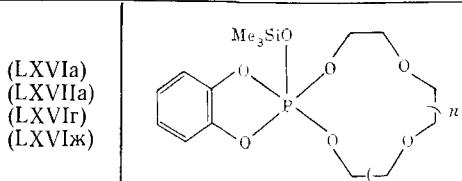
Соединение	Формула	<i>n</i>	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
(LVI $\beta$ )		1	5	50	21	14	5
(LVI $\beta$ )		2	—	—	57	24	5
(LVI $\gamma$ )		3	10	12	47	31	30
(LVI $\delta$ )		4	11	22	23	18	20

Таблица 15

Растворимость хлоридов щелочных металлов (мол. % по отношению к лиганду) в 0,1 М растворах макроциклов в дихлорэтане (20°C) [141]

Соединение	Формула	<i>n</i>	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
(LXVI $\alpha$ )		1	25,2	1,9	0,4	—	—
(LXVII $\alpha$ )		2	34,4	0,6	0,5	—	—
(LXVI $\gamma$ )		3	43,9	0,6	0,5	—	—
(LXVI $\delta$ )		5	52,1	3,4	3,3	3,7	1,7
(LXXXI)	18-краун-6		2,7	2,7	17,3	—	—

лизации натриевого комплекса. Макроциклы (LVI $\beta$ — $\delta$ ) (табл. 14) [125], содержащие липофильную фосфонатную группировку, извлекают катионы в соответствии с размерами их полиэфирного кольца. Например, макроцикл (LVI $\beta$ ), построенный на основе 15-крауна-5, преимущественно экстрагирует  $\text{Na}^+$ . Аналогично ведет себя и соединение (LVI $\alpha$ ) (табл. 8), для которого образование высокоустойчивого натриевого комплекса было доказано с помощью ПМР-спектроскопии [126]. Основным преимуществом изученных фосфорсодержащих экстрагентов по сравнению с их карбоксильными аналогами является их более высокая эффективность, а также способность извлекать катионы при низких значениях pH (до pH 2).

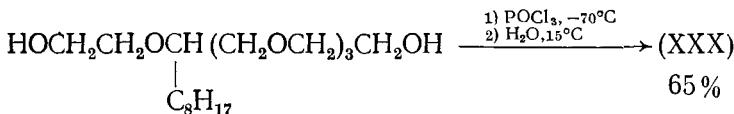
#### 4. Комплексообразующие свойства макроциклов, содержащих атом пентакоординированного фосфора

Для макроциклов (LVI $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), (LXVII $\alpha$ ) (табл. 15), содержащих фосфоранильную группировку, изучено комплексообразование с хлоридами щелочных металлов методом растворимости [141]. В отличие от соединения (LXVI) ( $n=0$ ), которое вследствие небольшого размера цикла комплексообразующими свойствами не обладает, макроциклы (LXVI $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) и (LXVII $\alpha$ ) избирательно и эффективно взаимодействуют с  $\text{Li}^+$ , значительно превосходя в этом отношении 18-краун-6. С ростом размера кольца и увеличением числа эфирных атомов кислорода при переходе от (LXVI $\alpha$ ) к (LXVI $\delta$ ) эффективность комплексообразования с  $\text{LiCl}$  увеличивается. В то же время взаимодействие с катионами большего радиуса ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) выражено слабо, даже для 23-членного макроцикла. Избирательность по отношению к  $\text{Li}^+$ , особенно для соединений (LXVI $\alpha$ ,  $\gamma$ ) и (LXVII $\alpha$ ), авторы объясняют тем, что тригонально-бипирамидальная конфигурация атома фосфора задает конформационно лабильному циклу такую геометрию, при которой донорные атомы кисло-

рода не находятся в одной плоскости, и размер образованной ими полости соответствует только катиону лития. Недостатком фосфорановых макроциклов является их гидролитическая неустойчивость.

\* \* \*

Во время подготовки рукописи к печати появились новые работы по синтезу и комплексообразующим свойствам фосфорсодержащих макроциклов. Так, макроциклы с Р(III) были получены переамидированием амидов  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  или  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  полиэфирными *бис*-аминами, содержащими в качестве концевых групп фрагменты *o*-аминофенола или 2-метокси-3-аминобензилового спирта. Окислением или присоединением серы они были превращены в соответствующие макроциклы с Р(IV) [177]. Методом матричной циклизации из фосфинового комплекса  $\text{PhP}[(\text{CH}_2)_3\text{PhMe}]_2 \cdot \text{NiBr}_2$  и амида  $\text{Et}_2\text{NP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  синтезирован (ср. с лигандом (XIX), табл. 3) с высоким выходом тетра-Р(III)-макроцикл в виде Ni-комплекса, который далее был окислен в Р(IV)-производное [178]. 22-Членный *бис*-фосфонатный макроцикл получен [179] с выходом 6—8% из  $\text{O},\text{O}'$ -*бис*-( $\beta$ -оксиэтил)пирокатехина и  $\text{MeP}(\text{O})\text{Cl}_2$  тем же методом, что и соединения (XXXVIIa—д) (табл. 5). Устойчивость его комплексов с щелочными металлами изменяется в порядке:  $\text{Na} > \text{Li} \gg \text{K}$ . Модифицированным методом растворимости в среде  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\% \text{MeCN})$  изучены комплексообразующие свойства макроциклов (XXVIa, в), (XXVIIa, в), (XXVIII), (XXXVIIa) по отношению к катионам Li, Na, K, Mg, Ca [180]. Исследована экстракция Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba и других металлов [181] хлороформными растворами макроциклов (XXVIa, e), (XXVIIa, d, e), (XXXVIId). В отличие от фосфонатных краун-эфиров, которые экстракционными свойствами не обладают, тионфосфонаты (XXVIe), (XXVIIe), (XXXVIId) незначительно экстрагируют Ag, Hg и Pd при pH 1—5 и количественно — из концентрированных растворов кислот. Фосфатные ионофоры кислотного типа — соединение (XXX) (табл. 4) и 5 его аналогов — получены взаимодействием олигоэтиленгликолей с  $\text{POCl}_3$  в условиях высокого разбавления ( $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) с последующим гидролизом образующегося циклического монохлорфосфата [182] (показано на примере (XXX)):



Полученные краун-эфиры в широком интервале pH транспортируют катионы щелочных металлов, а в некоторых случаях —  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

Развиваются исследования в области лариатных макроциклов. Так, присоединением диалкилфосфитов к 1,4-нафтохинонсодержащему краун-эфиру синтезированы О-фосфорилированные макроциклы [183], а алкилированием (О-этил)иодметилфосфонатом Na алкоголята оксипроизводного *симв*-дibenzo-16-краун-5 получен фосфонатный лариатный эфир [184], который обладает более выраженной Na/K-селективностью, чем его карбоксильный аналог (при одинаковой устойчивости их калиевых комплексов). Для соединений (LVIb—д) (табл. 14), а также для их вновь синтезированных аналогов, изучены ионофорные свойства [185]. Показано как изменяется конкурирующий транспорт катионов щелочных металлов через хлороформную мембрану в зависимости от строения остатка краун-эфира и положения липофильного заместителя в бензольном кольце. Эффективный транспорт  $\text{Li}^+$ , который осуществляется модельное соединение — моноэтиловый эфир 2-циклогексилметокси-4-декилфенилфосфоновой кислоты — свидетельствует о том, что основную роль в переносе макроциклическими ионофорами катиона Li играет заряженная фосфонатная группа. Выделены и изучены комплексы макроцикла (LXIIa) (табл. 8) состава  $\text{Ni}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_4$  и  $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$  [186]. Для

полученного реакцией Моедритцера — Ирани макроцикла (LXIIб) изучено комплексообразование с РЗЭ. [187]. Устойчивость комплексов тетрафосфонатного лиганда существенно выше, чем его карбоксилсодержащего аналога. Термодинамически стабильный хелат макроцикла (LXIIб) с Dy(III) предложен в качестве  $^{23}\text{Na}$  сдвигающего реагента [188].

Разработаны методы синтеза фосфорановых макроциклов. Подобные соединения с двумя и более атомами фосфора могут быть получены взаимодействием дисилиловых эфиров  $\alpha,\omega$ -алкандиолов с  $\text{PhPF}_4$  [189] либо самих диолов с  $\text{Ph}_3\text{P}$  в присутствии динизопропилазодикарбонилата [190, 191].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pedersen C. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7017.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980.
3. Хембрайт П. //Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1207.
4. Вудворд Р. //Там же. 1974. Т. 43. С. 727.
5. Генохова Н. С., Мелентьева Т. А., Березовский В. М. //Там же. 1980. Т. 49. С. 2132.
6. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978.
7. Эшемозер Л. //Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1524.
8. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкраб А. М. Мембраноактивные комплексы. М.: Наука, 1974.
9. Кролик Л. Г., Виткина Б. Д. //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1966. Т. 11. С. 60.
10. Zeile K. //Angew. Chem. 1956. В. 68. S. 193.
11. Дзиомко В. М. //Химия гетероциклических соединений. 1982. С. 3.
12. Марковский Л. Н., Кальченко В. И. //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 528.
13. Синявская Э. И. //Координационная химия. 1986. Т. 12. С. 1155.
14. Cook H. G., Ilett J. D., Saunders B. C. et al. //J. Chem. Soc. 1949. P. 2921.
15. Bentruide W. G., Yee K. C., Bertrand R. D., Grant D. M. //J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 797.
16. Mikaiyama T., Fujisawa T., Tamura Y., Yokota Y. //J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2572.
17. Greenhalgh R., Newbery J. E., Woodcock R., Hudson R. F. //Chem. Commun. 1969. P. 22.
18. Пудовик А. Н., Евстафьев Г. И. //Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6. С. 2139.
19. Dutasta J.-P., Guimaraes A. C., Martin J., Robert J. B. //Tetrahedron Lett. 1975. P. 1519.
20. Dutasta J.-P., Grand A., Guimaraes A. C., Robert J. B. //Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 197.
21. Robert J. B., Weichmann H. //J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3031.
22. Albrand J. P., Dutasta J.-P., Robert J. B. //J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4584.
23. Dutasta J.-P., Martin J., Robert J. B. //Heterocycles. 1980. V. 14. P. 1631.
24. Dutasta J.-P., Martin J., Robert J. B. //J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1662.
25. Dutasta J.-P., Guimaraes A. C., Robert J. B. //Tetrahedron Lett. 1977. P. 801.
26. Dutasta J.-P., Robert J. B. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1925.
27. Martin J., Robert J. B. //Nouveau J. Chim. 1980. V. 4. P. 515.
28. Dutasta J.-P., Jurkschat K., Robert J. B. //Tetrahedron Lett. 1981. P. 2549.
29. Dutasta J.-P. //J. Chem. Res. S. 1986. P. 22.
30. Osman F. H., Abdel-Gawad M. M., Abbasi M. M. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 1189.
31. Цветков Е. Н., Коркин А. А. //Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 159.
32. Sliwa H., Picavet J. P. //Tetrahedron Lett. 1977. P. 1583.
33. Vaccher C., Mortreux A., Petit F. et al. //Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3613.
34. Powell J., Ng K. S., Ng W. W., Nyburg S. C. //J. Organometal. Chem. 1983. V. 243. P. C1.
35. Oswald A. A. //Can. J. Chem. 1959. V. 37. P. 1498.
36. Bonningue C., Houalla D., Wolf R., Jaud J. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1983. P. 773.
37. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Смирнова Е. И., Филимонов В. Ф. //Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2806.
38. Van Zon A., Torny G. J., Frijns J. H. G. //Rec. Trav. Chim. 1983. V. 102. P. 326.
39. Riker-Nappier J., Meek P. W. //Chem. Commun. 1974. P. 442.
40. Cabral J. D. O., Cabral M. F., Drew M. G. B. et al. //Inorg. chim. acta. 1977. V. 25. P. L77.
41. Scanlon L. G., Tsao Y.-Y., Cummings S. C. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6849.
42. Scanlon L. G., Tsao Y.-Y., Toman K. et al. //Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1215.
43. Chan T. H., Ong B. S. //J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 1748.
44. Wei L., Bell A., Warner S. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8302.
45. Kyba E. P., Hudson C. W., McPhaul M. J., John A. M. //Ibid. 1977. V. 99. P. 8053.
46. Davis R. E., Hudson C. W., Kyba E. P. //Ibid. 1978. V. 100. P. 3642.
47. Kyba E. P., John A. M., Brown S. B. et al. //Ibid. 1980. V. 102. P. 139.

48. Kyba E. P., Shou S.-S. P.//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 7012.
49. Kyba E. P., Brown S. B.//*Inorg. Chem.* 1980. V. 19. P. 2159.
50. Davis R. E., Kyba E. P., John A. M., Yep J. M.//*Ibid.* 1980. V. 19. P. 2540.
51. Kyba E. P., Davis R. E., Hudson C. W. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 3868.
52. Kyba E. P., Shou S.-S. P.//*J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 860.
53. Kyba E. P., Heumüller H. H.//*ACS Symp. Ser.* 1981. V. 171. P. 473.
54. Kyba E. P., Davis R. E., Liu S.-T. et al.//*Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 4629.
55. Fox M. A., Campell K. A., Kyba E. P.//*Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 4163.
56. Kyba E. P., Clubb C. N., Larson S. B. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 2141.
57. Kyba E. P., Alexander D. C., Höhn A.//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 1619.
58. Diel B. N., Haltiwanger R. C., Norman A. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 4700.
59. Bartsch R., Hietkamp S., Morton S., Stelzer O.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1982. V. 21. P. 375.
60. Bartsch R., Hietkamp S., Morton S. et al.//*Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 3624.
61. Bartsch R., Hietkamp S., Peters H., Stelzer O.//*Ibid.* 1984. V. 23. P. 3304.
62. Del Donno T. A., Rosen W.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 8051.
63. Del Donno T. A., Rosen W.//*Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 3714.
64. Brauer D. J., Gol F., Hietkamp S. et al.//*Chem. Ber.* 1986. B. 119. S. 349.
65. Ansell C. W. G., Cooper M. K., Dancey K. P. et al.//*Chem. Commun.* 1985. P. 437.
66. Ansell C. W. G., Cooper M. K., Dancey K. P. et al.//*Ibid.* 1985. P. 439.
67. Ciampolini M., Dapporto P., Nardi N., Zanobini F.//*Ibid.* 1980. P. 177.
68. Ciampolini M., Dapporto P., Nardi N., Zanobini F.//*Inorg. chim. acta.* 1980. V. 45. P. 1239.
69. Ciampolini M., Dapporto P., Dei A. et al.//*Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 489.
70. Ciampolini M., Dapporto P., Nardi N., Zanobini F.//*Ibid.* 1983. V. 22. P. 13.
71. Ciampolini M., Nardi N., Zanobini F. et al.//*Inorg. chim. acta.* 1983. V. 76. P. L17.
72. Ciampolini M., Nardi N., Dapporto P. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 575.
73. Dapporto P., Ciampolini M., Nardi N., Zanobini F.//*Inorg. chim. acta.* 1983. V. 76. P. L153.
74. Mangani S., Orioli P., Ciampolini M. et al.//*Ibid.* 1984. V. 85. P. L65.
75. Mealli C., Salat M., Zanobini F. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985. P. 479.
76. Ciampolini M., Nardi N., Dapporto P., Zanobini F.//*Ibid.* 1984. P. 995.
77. Ciampolini M.//*Pure Appl. Chem.* 1986. V. 58. P. 1429.
78. Ciampolini M., Nardi N., Orioli P. L. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985. P. 2265.
79. Horner L., Kunz H., Walach P.//*Phosphorus.* 1975. V. 6. P. 63.
80. Horner L., Walach P., Kunz H.//*Phosphorus and Sulfur.* 1978. V. 5. P. 171.
81. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., Штепанек А. С. и др.//*Теорет. и эксперим. химия.* 1976. Т. 12. С. 421.
82. Кудря Т. Н., Штепанек А. С., Кирсанов А. В.//*Журн. общ. химии.* 1978. Т. 48. С. 927.
83. Кудря Т. Н., Чайковская А. А., Головатый В. Г. и др.//*Фосфорорганические соединения и полимеры. Чебоксары: ЧГУ,* 1983. С. 13.
84. Кирсанов А. В., Кудря Т. Н., Балина Л. В., Штепанек А. С.//*Докл. АН СССР.* 1979. Т. 247. С. 613.
85. Яцимирский К. Б., Бидзилия В. А., Таланова Г. Г. и др.//*Теорет. и эксперим. химия.* 1983. Т. 19. С. 500.
86. Кирсанов А. В., Засорина В. А., Штепанек А. С., Пинчук А. М.//*Докл. АН СССР.* 1981. Т. 259. С. 1112.
87. Пинчук А. М., Засорина В. А., Штепанек А. С. и др.//*Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. С. 2012.
88. Кудря Т. Н., Чайковская А. А., Рожкова З. З., Пинчук А. М.//*Там же.* 1982. Т. 52. С. 1092.
89. Лукоянов Н. В., Раевский О. А., Штепанек А. С., Кудря Т. Н.//*Биол. мембранны.* 1984. Т. 1. С. 379.
90. Чайковская А. А., Кудря Т. Н., Пинчук А. М.//*Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. С. 671.
91. Кирсанов А. В., Кудря Т. Н., Штепанек А. С.//*Там же.* 1980. Т. 50. С. 2452.
92. Штепанек А. С., Кудря Т. Н.//*Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.*, 1980. С. 130.
93. Яцимирский К. Б., Король Э. Н., Головатый В. Г. и др.//*Докл. АН СССР.* 1979. Т. 244. С. 1359.
94. Morton D. W., Neilson R. H.//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 289.
95. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С., Миклашевский А. В. и др.//*Журн. орган. химии.* 1975. Т. 11. С. 2206.
96. Заявка 95 295 Япония//С. А. 1984. V. 101. 152084.
97. Martin J., Robert J. B.//*Org. Magn. Resonance.* 1981. V. 15. P. 87.
98. Dutasta J.-P., Grand A., Robert J. B.//*Acta Cryst. B.* 1978. V. 34. P. 3820.
99. Grand A., Martin J.//*Ibid.* 1982. V. 38. P. 3052.
100. Яцимирский К. Б., Бидзилия В. А., Головкова Л. П., Штепанек А. С.//*Докл. АН СССР.* 1979. Т. 244. С. 1142.
101. Powell J., Kuksis A., May C. J. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 5941.
102. Powell J., Nyburg S. C., Smith S. J.//*Inorg. chim. acta.* 1983. V. 76. P. L75.

103. Powell J., Gregg M., Kuksis A., Meindl P.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1064.
104. Powell J., Farrar D. H., Smith S. J.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 85. P. L23.
105. De Bolster M. W. G., Groeneweld W. L.//Top. Phosphorus Chem. 1976. V. 8. P. 273.
106. Newkome G. R., Hager D. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5567.
107. Цветков Е. Н., Крон Т. Е., Синявская Э. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2456.
108. Kaplan L. J., Weisman G. R., Cram D. J.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2226.
109. Drager M.//Chem. Ber. 1974. B. 107. S. 3246.
110. Christol H., Cristau H.-J., Fallouh F., Hullot P.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 2591.
111. Cristau H.-J., Chiche L., Fallouh F. et al.//Nouveau J. Chim. 1984. V. 8. P. 191.
112. Бодрин Г. В., Поликарпов Ю. М., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1930.
113. Gokel G. W., Korzeniowski S. H.//Macrocyclic Polyether Syntheses. Berlin: Springer Verlag, 1982. P. 39.
114. Powell J., May C. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2636.
115. McLain S. J.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3124.
116. McLain S. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6355.
117. Hope H., Viggiano M., Moezzi B., Power P. P.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 2550.
118. Carroy A., Langick C. R., Lehn J.-M. et al.//Hely. chim. acta. 1986. V. 69. P. 580.
119. Boyce B. A., Carroy A., Lehn J. M., Parker D.//J. Chem. Commun. 1984. P. 1546.
120. Hyde E. M., Shaw B. L., Shepherd I.//Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. P. 1696.
121. Okano T., Iwahara M., Suzuki T. et al.//Chem. Lett. 1986. P. 1467.
122. Sosnovsky G., Lukszo J., Rao N. U.//J. Med. Chem. 1986. V. 29. P. 1250.
123. Kimura K., Yano H., Kitazawa S., Shono T.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 1945.
124. Pugia M. J., Ndip G., Lee H. K. et al.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2723.
125. Koszuk J. F., Czech B. P., Walkowiak W. et al.//Chem. Commun. 1984. P. 1504.
126. Robison T. W., Bartsch R. A.//Ibid. 1985. P. 990.
127. Helgeson R. C., Weisman G. R., Toner J. L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4928.
128. Бодрин Г. В., Кабачник М. И., Кочеткова Н. Е. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1841.
129. Марковский Л. Н., Кальченко В. И., Атамась Л. И.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 2419.
130. Кудря Т. Н., Точилкина Л. М., Казаченко В. П. и др.//Там же. 1985. Т. 55. С. 2021.
131. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др.//Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. С. 884.
132. Поликарпов Ю. М., Щербаков Б. К., Бельский Ф. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1669.
133. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Поликарпов Ю. М. и др.//Там же. 1984. С. 835.
134. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Бельский Ф. И., Писарева С. А.//Там же. 1984. С. 844.
135. Писарева С. А., Бельский Ф. И., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Там же. 1987. С. 413.
136. Tagaki M., Nita K., Takagi M., Ueno K.//Chem. Lett. 1982. P. 571.
137. De Jong F., Van Zon A., Reinhoudt D. N. et al.//Rec. trav. chim. 1983. V. 102. P. 164.
138. Синявская Э. И., Цымбал Л. В., Яцимирский К. Б. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 176.
139. Sugiyama K.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 679.
140. Марковский Л. Н., Кальченко В. И., Синица А. Д. и др.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1981. С. 56.
141. Кальченко В. И., Атамась Л. И., Серегучев Ю. А., Марковский Л. Н.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1754.
142. Osman F. H., Kamel M. M., El-Kateb A. A., Shabana R.//Chem. and Ind. 1984. P. 302.
143. Osman F. H., El-Hamouli W. S., Abdel-Gawad M. M., Abbasi M. M.//Phosphorus and Sulfur. 1982. V. 14. P. 1.
144. Czech B. P., Pugia M. J., Bartsch R. A.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 5439.
145. Allen D. W., Millar I. T., Mann F. G.//J. Chem. Soc. C. 1967. P. 1869.
146. Venkataramu S. D., El-Deek M., Berlin K. D.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 3365.
147. Vincens M., Grimaldo Moron J. T., Pasqualini R., Vidal M.//Ibid. 1987. V. 28. P. 1259.
148. Grandjean J., Laszlo P., Picavet J. P., Sliwa H.//Ibid. 1978. P. 1861.
149. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Кудря Т. Н.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. С. 100.
150. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др.//Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. С. 2355.
151. Бидзила В. А., Головкова Л. П., Яцимирский К. Б.//Там же. 1981. Т. 26. С. 1235.
152. Бидзила В. А., Головкова Л. П., Яцимирский К. Б. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 65.
153. Яцимирский К. Б., Бидзила В. А.//Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. С. 63.
154. Раевский О. А., Умарова И. О., Ткачев В. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2003.
155. Ткачев В. В., Атовян Л. О., Умарова И. О. и др.//Там же. 1985. С. 1175.
156. Малиновский С. Т., Симонов Ю. А., Кудря Т. Н. и др.//Журн. структ. химии. 1984. Т. 25. С. 130.

157. Крон Т. Е., Новиков Н. А., Синявская Э. И., Цветков Е. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 810.
158. Раевский О. А., Солотнов А. Ф., Штепанек А. С., Кудря Т. Н.//Там же. 1984. С. 797.
159. Раевский О. А., Ткачев В. В., Атовян Л. О. и др.//Там же. 1984. С. 2028.
160. Раевский О. А., Зубарева В. Е., Солотнов А. Ф. и др.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1054.
161. Лукоянов Н. В., Ванькин Г. И., Журавлева Л. В. и др.//Биол. мембранны. 1985. Т. 2. С. 71.
162. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др.//Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 1788.
163. Яцимирский К. Б., Таланова Г. Г., Чайковская А. А.//Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 600.
164. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Штепанек А. С.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 404.
165. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Константиновская М. А. и др.//Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 1586.
166. Яцимирский К. Б., Таланова Г. Г., Рыбак-Акимова Е. В. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 174.
167. Izatt R. M., Lindh G. C., Bruening R. L. et al.//Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1453.
168. Cram D. J., Trueblood K. N.//Top. Current Chem. 1981. V. 98. P. 87.
169. Knobler C. B., Maverick E. F., Trueblood K. N. et al.//Acta Cryst. C. 1986. V. 42. P. 156.
170. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др.//Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 976.
171. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Цымбал Л. В. и др.//Там же. 1984. Т. 29. С. 888.
172. Константиновская М. А., Синявская Э. И., Яцимирский К. Б. и др.//Там же. 1985. Т. 30. С. 2571.
173. Синявская Э. И., Константиновская М. А., Яцимирский К. Б.//Там же. 1987. Т. 32. С. 1123.
174. Антипин М. Ю., Баранов А. П., Кабачник М. И. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 130.
175. Кабачник М. И., Дашевский В. Г., Медведь Т. Я., Баранов А. П.//Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 660.
176. Кабачник М. И., Баранов А. П., Медведь Т. Я.//Там же. 1986. Т. 22. С. 655.
177. Dutasta J. P., Simon P.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 3577.
178. Brauer D. J., Lebbe T., Stelzer O.//Angew. Chem. 1988. V. 100. P. 432.
179. Пинчук А. М., Подгорный А. В., Засорина В. А. и др.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1987. С. 53.
180. Чайковская А. А., Кудря Т. Н., Пинчук А. М.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2667.
181. Рыбакова Е. В., Ионов В. П., Золотов Ю. А. и др.//Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 2223.
182. Bradshaw J. S., Huszthy P., Izatt R. M.//J. Heterocyclic Chem. 1986. V. 23. P. 1673.
183. Колесников В. Т., Картофлицкая А. П., Чуяко Л. С. и др.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 1568.
184. Adamic R. J., Lloyd B. A., Eyring E. M. et al.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6571.
185. Walkowiak W., Brown P. R., Shukla J. P., Bartsch R. A.//J. Membrane Sci. 1987. V. 32. P. 59.
186. Синявская Э. И., Цымбал Л. В.//Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 2464.
187. Sherry A. D., Geraldes C. F. G. C., Cacheris W. P.//Inorg. chim. acta. 1987. V. 139. P. 137.
188. Sherry A. D., Malloy C. R., Jeffrey F. M. H. et al.//J. Magn. Res. 1988. V. 76. P. 528.
189. Robert D., Gawad H. A., Riess J. G.//Bull. Soc. chim. France. 1987. P. 511.
190. Von Itzstein M., Jenkins I. D.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 437.
191. Von Itzstein M., Jenkins I. D.//Ibid. 1987. P. 2057.

Институт физиологически  
активных веществ АН СССР,  
Черноголовка