

Координационная химия гидрофосфорановых соединений

К.Н.Гаврилов, И.С.Михель

Рязанский государственный педагогический университет им. С.А.Есенина

390000 Рязань, ул. Свободы, 46, факс (091–2)44–4390

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095)135–5328

Суммированы и обсуждены итоги исследования гидрофосфорановых соединений как лигандов для металлокомплексного синтеза и катализа. Рассмотрены основные типы координации гидрофосфоранов, строение их металлопроизводных, возможный механизм комплексообразования. Показаны перспективы использования гидрофосфоранов в современном координационном дизайне.

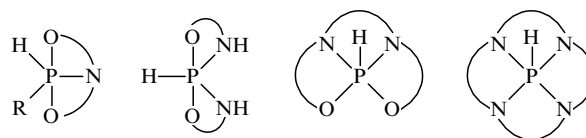
Библиография — 102 ссылки.

Оглавление

I. Введение	242
II. Комплексообразование бициклических гидрофосфоранов	243
III. Комплексообразование трициклических гидрофосфоранов	253
IV. Комплексообразование тетрациклических гидрофосфоранов	254
V. Заключение	262

I. Введение

Современный арсенал фосфорсодержащих лигандов характеризуется исключительным разнообразием и во многом определяет прогресс в области металлокомплексного дизайна. Многие фосфорсодержащие лиганды участвуют в построении десятков, а то и сотен координационных соединений. Так, в Кембриджском банке кристаллографических данных содержится информация о строении 720 комплексов на основе одного из простейших фосфорорганических соединений — трифенилфосфина,¹ и это не предел, так как регулярно выходят новые работы. Вот уже более тридцати лет не ослабевает интерес к самому, пожалуй, популярному P,N-бидентатному лиганду — 2-дифенилфосфинопиридину. Укажем также на блестящую плеяду сложных хиральных систем, нашедших применение в асимметрическом катализе.^{2,3} В целом поток информации о координационных соединениях фосфора принял в последнее время лавинообразный характер. Но даже на этом фоне выделяется происшедшее в конце 1970-х годов знаменательное событие — введение в практику металлокомплексного синтеза принципиально нового класса фосфорсодержащих лигандов — гидрофосфоранов.



На первый взгляд, в структуре гидрофосфоранов отсутствуют потенциальные донорные центры — атом фосфора в них не располагает неподеленной электронной парой (НЭП), а НЭП атомов азота или кислорода должны находиться в $\pi\pi$ – $d\pi$ -сопряжении с d -орбиталями атома фосфора. Однако именно эти соединения являются самыми вариabельными фосфорсодержащими лигандами, способными к P-, N-, P,N-, P,O- и N,N-координации. Более того, многие новые металлокомплексы были получены именно при изучении реакционной способности гидрофосфоранов (ГФ), при этом была синтезирована целая серия необычных координационных полиэдров. Любая реакция комплексообразования с участием ГФ представляется нетривиальным явлением в координационной химии как с точки зрения ее продуктов, так и исходных соединений. Действительно, ГФ с полным основанием можно назвать парадоксальными лигандами: формально не способные связывать кислоты Льюиса, они демонстрируют широчайший спектр координационных возможностей.

Сегодня ГФ представляют собой самостоятельный, уникальный класс фосфорсодержащих лигандов. Такое положение они заняли благодаря целенаправленным усилиям двух ведущих исследовательских коллективов: французской школы под руководством профессора Райса, стоявшей у истоков координационной химии ГФ, и американской — под руководством профессора Латтмана.

Реакционная способность ГФ с позиций фосфорорганической химии изучена достаточно подробно и на эту тему опубликовано несколько обстоятельных обзоров (см., например,⁴). Однако с момента их опубликования появилось много новых данных о комплексообразовании ГФ, и кроме того

К.Н.Гаврилов. Кандидат химических наук, доцент кафедры химии РГПУ им. С.А.Есенина. Телефон (0912)77–0162. Область научных интересов: координационная химия би- и полифункциональных фосфорсодержащих лигандов.

И.С.Михель. Аспирант лаборатории асимметрического катализа ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского. Телефон (095)938–3503. Область научных интересов: координационная химия P,N-бидентатных лигандов; асимметрическое кросс-сочетание производных нафталина.

Дата поступления 28 июля 1995 г.

приведенные там сведения по химии ГФ либо немногочисленны,^{5,6} либо призваны проиллюстрировать лишь некоторые фундаментальные концепции: взаимосвязь металлоорганической и координационной химии,⁷ закономерности фосфоранидной координации,⁸ особенности комплексообразования систем со связью фосфор–азот,⁹ структурные характеристики металлизированных фосфоранов.¹⁰ Настоящий обзор — это первая попытка систематического рассмотрения координационных свойств ГФ, их роли и места в ряду фосфорсодержащих лигандов. Мы постарались сопоставить реакционную способность различных групп ГФ, выделить внутри каждой группы основные типы связывания с центральным атомом, обсудить некоторые спектральные закономерности (прежде всего данные ЯМР ³¹P и ИК-спектроскопии, присущие металлопроизводным ГФ, указать на перспективы применения ГФ в современном координационном дизайне.

Материал настоящего обзора разбит на разделы в соответствии с числом и характером сочленения фосфоциклов в исходных ГФ: вначале рассмотрены бициклические (конденсированные и спиро-), затем три- и тетрациклические системы.

II. Комплексообразование бициклических гидрофосфоранов

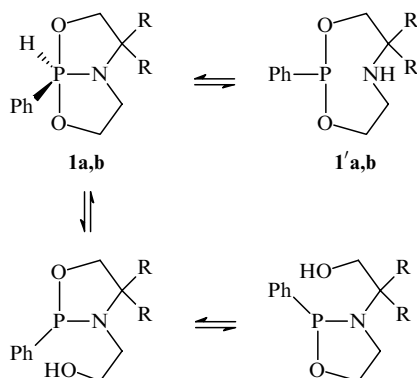
1. Процессы с участием бициклических аминоксифосфоранов с конденсированными циклами

В настоящее время известны комплексы бициклических аминоксифосфоранов (БАФ) с конденсированными циклами с Rh, Pd, Ru, Mo, W, Fe, Co. При компоновке материала этой части обзора учитывалась в первую очередь природа центрального атома металла. Предпринята попытка рельефно показать основные типы координации обсуждаемых лигандов и по возможности отразить историю развития рассматриваемой области химии ГФ. Именно в силу последнего обстоятельства обсуждение начато с соединений платиново-й группы.

а. Родиевые комплексы бициклических аминоксифосфоранов

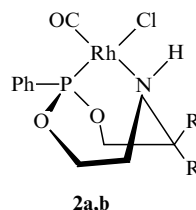
В 1978 г. опубликовано сообщение¹¹ по координации БАФ, которые исторически оказались первой группой лигандов принципиально нового класса.

В работе¹¹ была приведена общая схема возможного таутомерного равновесия БАФ, и хотя спектрально в растворе обнаружены только формы с пятикоординационным фосфором **1a,b**, присутствие двух донорных центров — атомов фосфора и азота в потенциальных фосфоановых таутомерах **1'a,b** — побудило авторов ввести БАФ в реакцию комплексообразования.



R = H (a) (Phoran), Me (b)

Оказалось, что соединения **1a,b** быстро и в мягких условиях реагируют с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (P:Rh = 1:1) с образованием соединений **2a,b** с выходами более 95%.



Параметр	Соединение	
	2a	2b
$\nu(\text{NH})$, cm^{-1}	3195	3178
$\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	1991	1985
$\nu(\text{RhCl})$, cm^{-1}	290	285
δ_{P} , м.д.	162.0	160.8
$^1J(\text{P,Rh})$, Гц	190.5	197

Отметим, что приведенные для комплексов **2a,b** ИК- и ЯМР ³¹P-спектральные параметры (особенно величины $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{RhCl})$ и КССВ $^1J(\text{P,Rh})$) типичны (с учетом природы фосфорного центра) для моноядерных хлорокарбонильных соединений родия(I) с различными хелатирующими P,N-бидентатными лигандами.^{12–14} В то же время химическое поведение комплексов **2a,b** заметно отличается от родиевых комплексов с тривиальными фосфорсодержащими лигандами. Так, не наблюдается образование комплекса состава 2:1 при взаимодействии **1a,b** с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ при мольном отношении P:Rh = 2:1. Реакцией **2b** с избытком трифенилфосфина получается *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ и вытесняется P,N-бидентатный лиганд, но не в виде фосфоановой формы **1'b**, а в виде исходной пятикоординационной структуры **1b**.

Рентгеноструктурное исследование комплексов **2a,b** (рис. 1)¹⁵ обнаружило типичные для хелатных хлорокарбонильных родиевых соединений с P,N-бидентатными лигандами расстояния от атома родия до его ближайших соседей, а также нормальные внутримолекулярные водородные связи $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$. Атомы фосфора и азота удалены друг от друга на расстояния 2.793 и 2.788 Å (соответственно для **2a** и **2b**), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.4 Å). Это указывает на внутримолекулярное аттрактивное взаимодействие P $\cdots$ N.

Известны также этиленсодержащие аналоги **2a,b**, образующиеся при взаимодействии **1a,b** с $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ при мольном отношении P:Rh = 1:1. Та же реакция, но при мольном отношении P:Rh = 2:1 приводит к катионным комплексам $[\text{RhL}_2]^+\text{Cl}^-$ (L — бициклический аминоксифосфоран) с *cis*-конфигурацией атомов фосфора. Отметим наличие водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-\cdots\text{H}-\text{N}$ между азотными центрами координированных фосфоциклов и противоионом.

В дальнейшем^{16,17} было изучено взаимодействие $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с серией новых БАФ (**3a–f**).

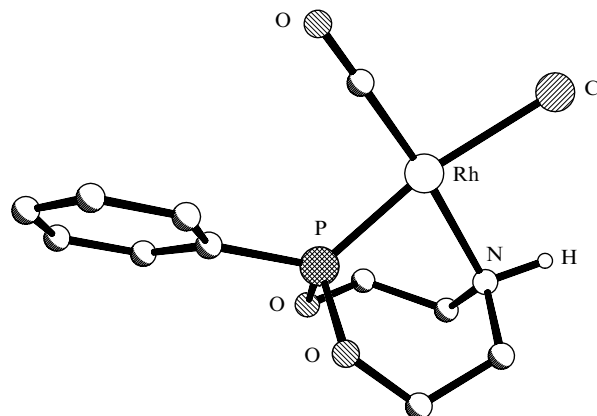
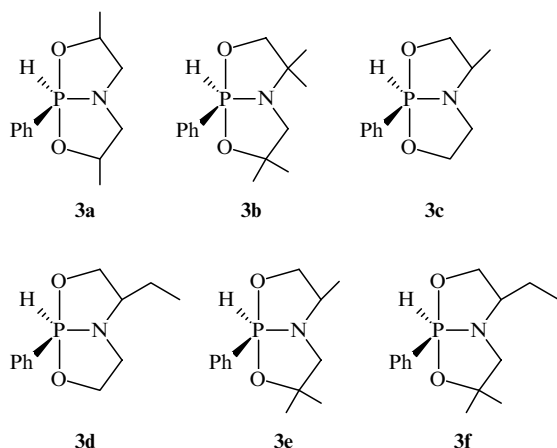


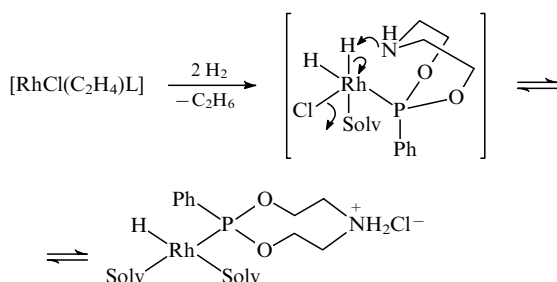
Рис. 1. Строение комплекса **2a**.



Соединения **3c–f** синтезированы в гомохиральной форме, исходя из L-аланинола или D-этилаланинола. Полученные на базе **3a–f** родиевые комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$ изоструктурны упомянутым выше комплексам **2a,b**, что следует из их ЯМР ^{31}P и ИК-спектров: δ_{P} 161–147 м.д., $^1J(\text{P,Rh})$ 190–180 Гц; $\nu(\text{CO})$ 2003–1995 cm^{-1} , $\nu(\text{RhCl})$ 300–280 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3203–3190 cm^{-1} . Путем фракционной кристаллизации из ацетонитрильного раствора был выделен один из возможных диастереомеров комплекса на основе фосфорана **3c**, использованный как катализатор энантиоселективного гидрирования (Z)- α -ацетамидокоричной кислоты с химическим выходом 92% и оптическим выходом 18%.

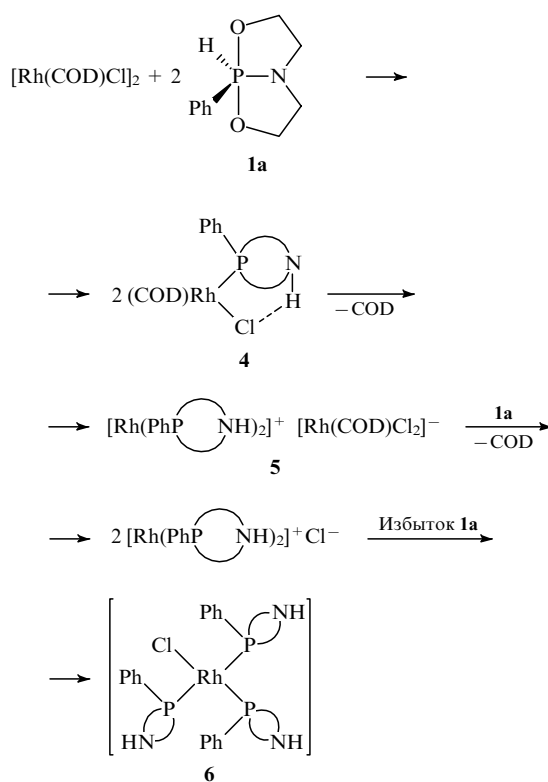
О катализе с участием родиевых комплексов на основе БАФ следует сказать особо. Все они относятся к координационным системам типа металл в «колыбели», образованной P,N-бидентатно связанным фосфоаном. При этом более лабильный азотный центр представлен гидрофильной группой NH, способной связывать протон в ходе каталитического цикла. Связывание протона сопровождается открытием координационной вакансии у центрального атома. Эти структурные особенности позволяют рассматривать родиевые производные БАФ в качестве перспективных металлокомплексных катализаторов. Было предпринято несколько попыток каталитического использования таких соединений. В частности, в процессе гидроформилирования гексена-1 комплекс **2b** в сопоставимых условиях обеспечивает большую конверсию, чем $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (соответственно 85 и 52%).¹⁶ Катионные системы $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$, полученные из **2a,b** и AgPF_6 в среде ацетонитрила, катализируют гидрирование (Z)- α -ацетамидокоричной кислоты до N-ацетилфенилаланина,¹⁸ выход продукта не указан.

Подробно изучено гидрирование гексена-1 в присутствии этиленового комплекса $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}]$ (см.¹⁹). Показано, что его активность при гидрировании и изомеризации несколько превосходит активность известного катализатора Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, особенно это относится к процессу изомеризации. Это обстоятельство обусловлено ролью азотного центра в каталитическом цикле, так как образующийся с его участием моногидридный комплекс и является истинным катализатором изомеризации олефина.



В целом изучение каталитической способности родиевых производных БАФ имеет фрагментарный и ограниченный характер. Так, в свете последних достижений асимметрического катализа³ очевидно, что гидрирование прохиральных предшественников аминокислот — далеко не единственная сфера применения родиевых комплексов с P,N-бидентатными оптически активными лигандами. Видимо, существенно большей асимметризирующей активности от этого катализатора можно ожидать, например, в процессах гидроформилирования и изомеризации. Ясно одно — поиск достойного места БАФ в современном металлокомплексном катализе (особенно энантиоселективном) только начал и требует дальнейших усилий.

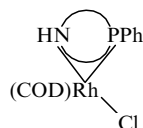
В связи с этим очень интересной представляется работа по взаимодействию **1a** (Phoran) с $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD — 1,5-циклооктадиен) — известным предшественником активных каталитических систем.²⁰ Контроль за ходом реакции осуществлялся методами ИК-, ЯМР ^{31}P и УФ-спектроскопии.



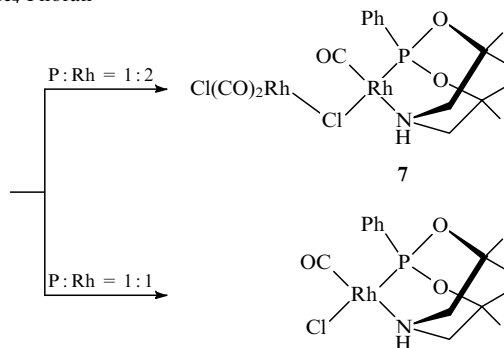
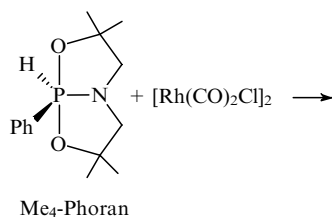
Первоначально образующийся комплекс **4** с P-монодентатно координированным фосфоаном далее трансформируется в необычный ионный аддукт **5** с *цис*-расположением атомов фосфора в катионе, охарактеризованный рентгеноструктурно. Полоса поглощения $\nu(\text{NH})$ монокристаллического комплекса **5** лежит в области 3190 cm^{-1} , при этом обнаружена только одна водородная связь $\text{N} \cdots \text{Cl}$. Интересно, что было выделено еще две формы соединения **5**, характеризующиеся частотами $\nu(\text{NH})$ 3205 и 3215 cm^{-1} . По мнению авторов, различие в частотах поглощения $\nu(\text{NH})$ обусловлено различной ориентацией катиона и аниона в кристаллах этих форм.

Принципиальным является указание на P-монодентатное связывание фосфоана в комплексах **4** и **6**. Однако столь важный вывод представляется недостаточно обоснованным. Во-первых, эти соединения не были выделены из реакционной смеси. Во-вторых, приведенных спектральных данных явно недостаточно для строгого доказательства их строения. Так, структура **6** постулирована только по результатам УФ-спектроскопии. Для комплекса **4** можно предложить струк-

туру с координационным числом (КЧ) родия, равным пяти и, соответственно, с апикальной координацией аминогруппы. Такая структура не противоречит спектральным параметрам этого комплекса: δ_{P} 140.0 м.д., $^1J(\text{P}, \text{Rh})$ 210 Гц; $\nu(\text{NH})$ 3140 см^{-1} , λ_{max} 404 нм. Действительно, столь низкая частота $\nu(\text{NH})$ указывает, скорее, на прямую координацию азотного центра с родием, чем на водородную связь $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ с участием некоординированной аминогруппы.

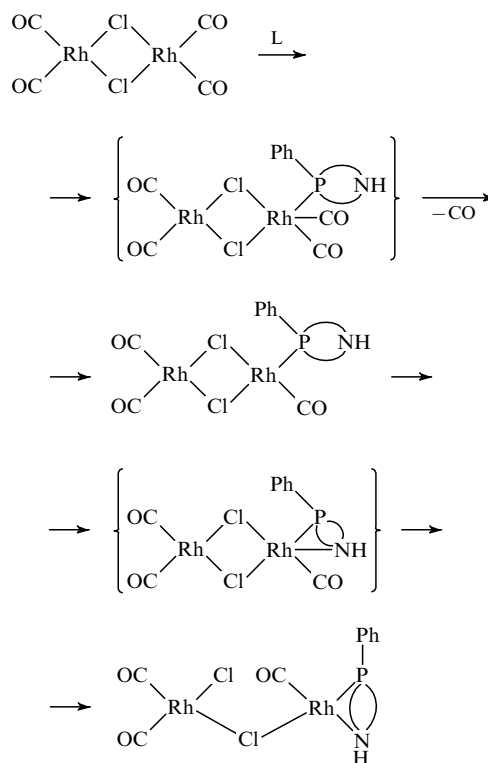


Значительное внимание было уделено детальному изучению реакции БАФ с другим популярным в металлокомплексном синтезе и катализе родиевым катализатором — $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Мы уже упоминали о серии хелатных хлорокарбонильных родиевых комплексов, полученных в результате взаимодействия различных БАФ с таким предшественником. В ходе детального исследования этого процесса с участием таких БАФ, как Phoran²¹ и особенно $\text{Me}_4\text{-Phoran}$,²² было сделано важное открытие: были неожиданно получены стабильные биядерные комплексы родия(I) **7** с одним хлоридным мостиком.



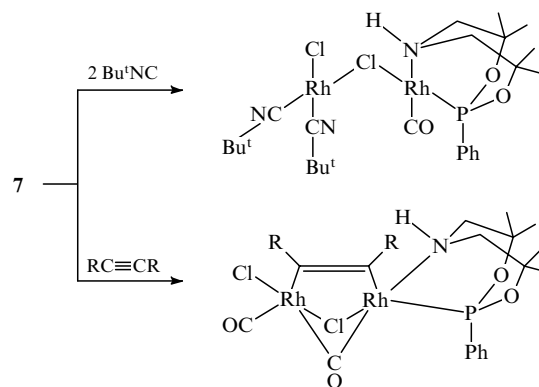
Соединение **7** охарактеризовано методами ЯМР ^1H , ^{31}P , ИК-спектроскопии, полевой десорбционной масс-спектрометрии и РСА. Между азотным центром и хлоридным лигандом фрагмента $[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{Rh}]$ обнаружена внутримолекулярная водородная связь $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$. Расстояние между атомами фосфора и азота, равное 2.705 Å, заметно меньше, чем в комплексах **2a, b**, что указывает на более выраженное в случае комплекса **7** аттрактивное взаимодействие $\text{N} \cdots \text{P}$. Дальнейшая реакция между комплексом **7** и $\text{Me}_4\text{-Phoran}$ приводит к мономерному комплексу. Интересно, что координация незамещенного Phoran не столь селективна, так как при мольном отношении $\text{P}:\text{Rh} = 1:2$ образуется смесь продуктов — уже известного **2a** и аналога **7** $[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{CO})(\text{Phoran})]$, попытки препаративного разделения которой не увенчались успехом.

Предложена общая схема процесса взаимодействия БАФ (L) с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.



При этом диродиевый комплекс с одним хлоридным мостиком является стабильным интермедиатом на пути к хелатным мономерным соединениям.

Изучение реакционной способности комплекса **7** выявило значительную стабильность хлоридного мостика:²³ столь активные соединения, как O_2 , CO , CO_2 , CS_2 , CH_3I , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ не взаимодействуют с **7** даже в условиях термической или фотохимической активации. Только Bu^tNC или активированные алкины способны модифицировать структуру необычного биядерного комплекса.



$\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Bu}, \text{CF}_3$

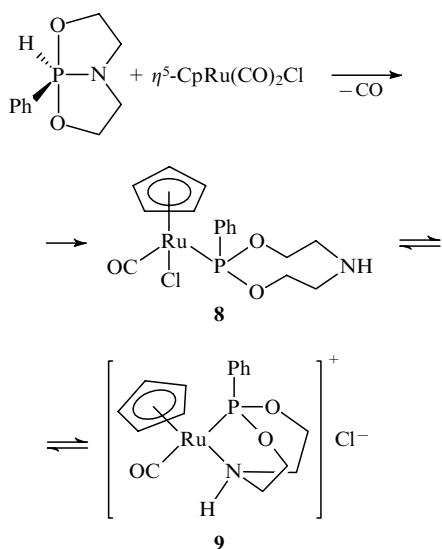
К обсуждению строения новых родиевых соединений были привлечены методы ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ИК-спектроскопии, а для *tert*-бутилизотиоцианидного производного — спектроскопии ЯМР ^{15}N . В последнем случае с использованием естественного содержания изотопа ^{15}N и методики INEPT было доказано прямое связывание азотного центра фосфорана с металлом (δ_{N} — 370.0 м.д., $^1J(\text{N}, \text{Rh}) \approx {}^2J(\text{N}, \text{P}) \approx 11.8$ Гц). Это весьма редкий и изящный эксперимент по применению метода спектроскопии ЯМР ^{15}N для

выявления характера координации P,N-содержащего лиганда. Надо сказать, что работа²³ — последняя из десятилетнего цикла работ, посвященных исследованию родиевых производных БАФ.

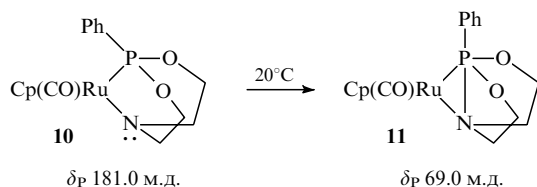
Подводя итог сказанному выше, отметим, что для родия характерна хелатная P,N-бидентатная координация БАФ в фосфоановой форме. Известны косвенные указания на возможность их P-монодентатного связывания, но такой тип координации был надежно установлен лишь на примере комплексов других переходных металлов.

6. Соединения рутения и палладия

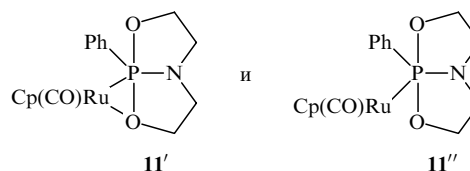
Нам известна только одна работа²⁴, посвященная взаимодействию БАФ (на примере Phoran) с рутениевым комплексом $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{Cl}$.



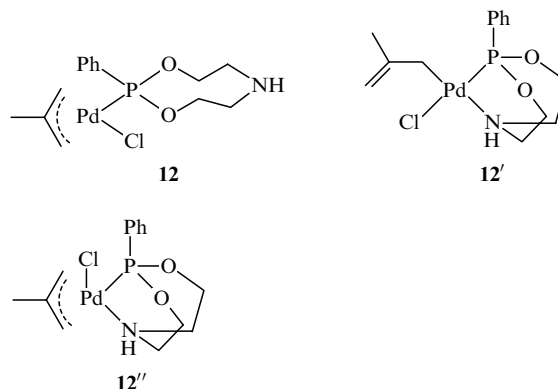
Из реакционной смеси с почти количественным выходом был выделен ионный комплекс **9**, находящийся, по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P , в равновесии с нейтральным комплексом **8**. Реакцией ионного обмена между NaBPh_4 и **9** получен аналог последнего, содержащий в качестве аниона тетрафенилборат. Его депротонирование действием MeLi при -100°C приводит к амидному аддукту **10**, устойчивому только при низких температурах, а при 20°C медленно трансформирующегося в фосфоранидный комплекс **11**.



Структуры комплексов **8–11** устанавливались с привлечением методов ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК-спектроскопии, а в случае **10** и **11** — и на основании сопоставления их ЯМР ^{31}P -спектральных параметров с таковыми для Mo- и W-содержащих аналогов, подробно изученных рентгеноструктурно. Мы еще продолжим в настоящем обзоре разговор об особенностях фосфоранидного типа связывания БАФ с металлами. Пока же отметим, что авторы работы²⁴ постулировали существование равновесия (даже при -100°C) между комплексом **11** и его изомерами **11'** и **11''** с P,O-бидентатной или P-монодентатной фосфоранидной координацией.

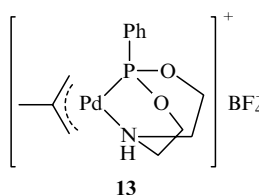


Палладий, подобно рутению и родию, способен к P-моно- и P,N-бидентатному связыванию БАФ в фосфоановой форме. В частности, в результате реакции между $[\text{CH}_2\text{CMeCH}_2\text{PdCl}]_2$ и Phoran (P : Pd = 1 : 1) образуется сложная смесь изомеров.²⁵



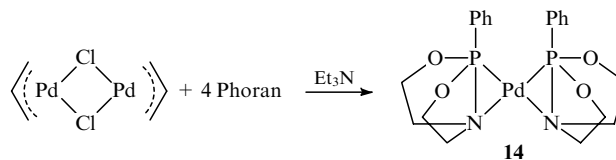
В ИК-спектре реакционного раствора присутствуют три полосы поглощения при 3400, 3280, 3200 cm^{-1} , отвечающие группе NH, причем самая высокочастотная относится к некоординированной аминогруппе комплекса **12**. Высказано предположение о стабилизации комплексов **12'** и **12''** за счет образования внутримолекулярных водородных связей. По-видимому, между тремя изомерами существует динамическое равновесие, вследствие чего в спектре ЯМР ^{31}P наблюдалось плохое разрешение. В целом можно согласиться с авторами работы²⁵, что более корректное описание рассматриваемой реакции требует дополнительных исследований.

Кроме комплексов **12**, **12'** и **12''** известен также хелатный катионный комплекс **13**.



По данным кондуктометрии комплекс **13** является электролитом между 1:1 и 1:2. Это связано, по-видимому с существованием равновесия между комплексом **13** и димером $[\text{CH}_2\text{CMeCH}_2\text{Pd}(\mu\text{-L})_2\text{PdCH}_2\text{CMeCH}_2](\text{BF}_4)_2$, в котором фосфоановые лиганды выступают как мостиковые P,N-бидентатные лиганды. Заслуживает внимания факт высокой активности комплекса **13** в катализе олигомеризации бутадиена (получена смесь продуктов C_8 , C_{12} , C_{16} при 100%-ной конверсии).

Имеется указание²⁶ на образование нестабильного фосфоранидного производного палладия **14**.

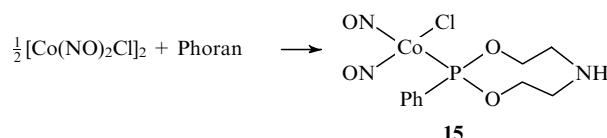


Поскольку структура комплекса **14** постулирована только на основании результатов спектроскопии ЯМР ^{31}P , представляется необходимым дальнейшее накопление экспериментальных данных для ее подтверждения.

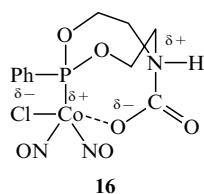
Суммируя сказанное, заметим, что рутениевые и особенно палладиевые производные БАФ представлены единичными примерами и изучены достаточно поверхностно. Эта область координационной химии БАФ еще ждет своего исследователя.

в. Комплексы кобальта и железа

Нам известна всего одна реакция комплексообразования БАФ с соединением кобальта $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (см.^{27, 28}).

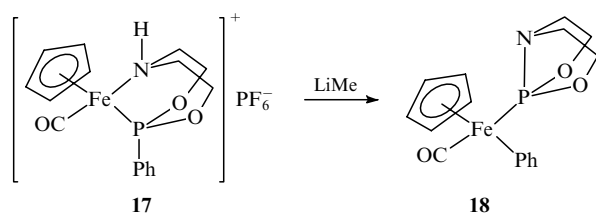


В комплексе **15** (по данным РСА) расстояние между атомами Р и N фосфоанового цикла (2.978 Å) хотя и больше, чем в случае хелатных родиевых комплексов **2a,b**, но по-прежнему заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Благодаря некоординированной периферийной аминогруппе соединения **15** вступает в интересную реакцию с диоксидом углерода с образованием карбаматоподобного аддукта **16**.²⁸



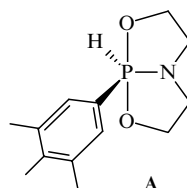
При хранении в атмосфере аргона комплекс **16** постепенно теряет CO_2 -группу с регенерацией исходного **15**. Наблюдаемое здесь обратимое связывание CO_2 в известной степени моделирует биосинтетические процессы карбоксилирования с участием биотина.

В отличие от кобальтсодержащих, железосодержащие комплексы БАФ исследованы достаточно широко. Уже первый шаг в изучении их химических свойств привел к открытию уникальной обратимой миграции фенильной группы от фосфора к металлу без изменения степени окисления и координационного числа последнего.²⁹ Депротонирование комплекса **17** (полученного из $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ и Phoran), осуществленное в целях синтеза фосфоранидного производного, привело к формированию комплекса **18** с бициклоамидофосфитовым лигандом.

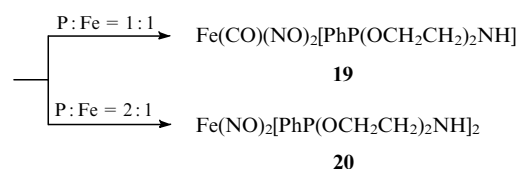
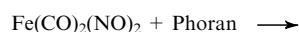


Строение комплекса **18** доказано методом РСА. Процесс депротонирования обратим: пропускание газообразного HCl через раствор **18** в ТГФ в присутствии NH_4PF_6 обеспечивает регенерацию **17** с выходом 60%. Предположено, что трансаннулярное взаимодействие $\text{N} \rightarrow \text{P}$ в структуре **17** облегчает 1,2-сдвиг фенила при связи $\text{P}-\text{Fe}$. Впоследствии²⁴ аналогичную обратимую миграцию наблюдали и для гомолога

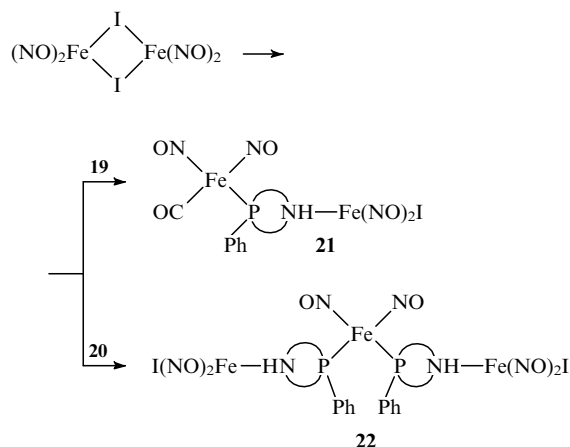
Phoran (**A**), причем с железом оказывается связанным именно тот углеродный атом, который ранее был связан с фосфором, что хорошо согласуется с концепцией 1,2-сигматропного сдвига арильной группы.



Благодаря удачному выбору исходных соединений железа удалось путем двухстадийного синтеза получить системы с мостиковым Р,N-бидентатным связыванием фосфоанового цикла.^{30, 31} Отметим, что такой необычный тип координации БАФ обнаружен впервые. Сначала были получены комплексы с Р-монодентатной координацией лиганда.

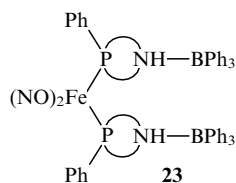


В ИК-спектре соединения **19** обнаружена слабая широкая полоса поглощения $\nu(\text{NH})$ 3400 cm^{-1} , характеристичная для некоординированной вторичной аминогруппы. Для комплекса **20** зарегистрированы две слабые узкие полосы $\nu(\text{NH})$ 3400 и 3300 cm^{-1} , наличие последней предположительно связано с существованием межмолекулярных водородных связей. Позже на основании комплексов **19** и **20** были получены двух- и трехъядерные комплексы железа **21** и **22**.

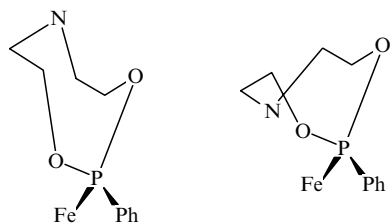


К сожалению, соединения **21** и **22** изучены недостаточно. Так, в их масс-спектрах зафиксированы лишь фрагментные пики, хотя использовался весьма мягкий метод — химическая ионизация. О попытках привлечения независимых методов для определения молекулярных структур **21** и **22** в работе³¹ ничего не говорится.

Периферийные аминогруппы комплекса **20** способны координировать различные кислоты Льюиса, например, протон (в системе $\text{HCl}-\text{NaBPh}_4-\text{EtOH}$) или BPh_3 (см.³²). В последнем случае на основе БАФ получен интересный трехцентровой аддукт типа $\text{P}-\text{Fe}-\text{P}$ (**23**).

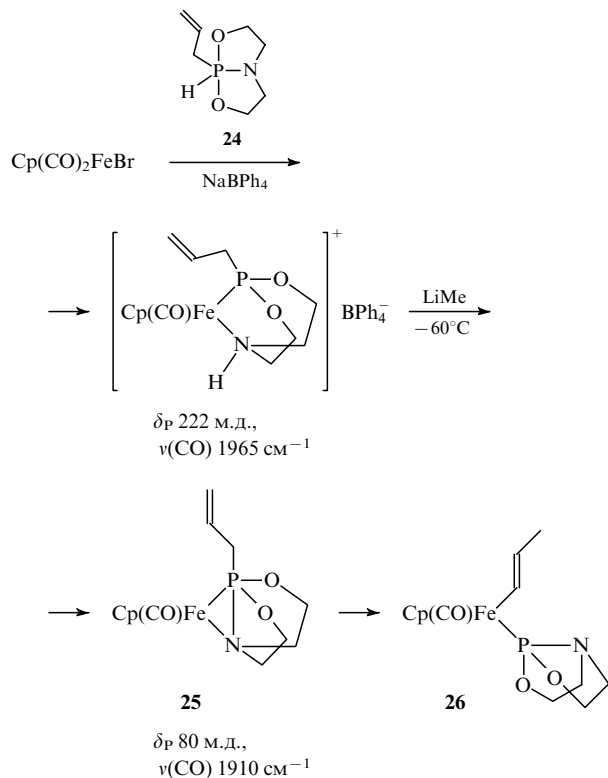


С помощью РСА установлено строение соединения **20** и **23**. В обоих случаях обнаружена тетраэдрическая координация атома железа, расстояния между атомами фосфора и азота в фосфоциклах равны 3.647 и 3.616 Å (для **20**), 3.590 Å (для **23**), что заметно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов. Конформации фосфоановых циклов в молекулах **20** и **23** могут быть описаны как «кресло – ванна».



Для комплекса **20** обнаружена межмолекулярная водородная связь O...H—N с участием аминогруппы одной молекулы и нитрозильного кислорода другой, ранее постулированная по данным ИК-спектроскопии, а также найден слабый контакт N—H...N между аминогруппами разных молекул. По-видимому, эти водородные связи и стабилизируют оригинальные конформации лиганда.

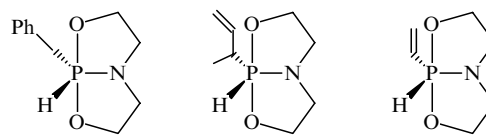
Известны также фосфоранидные комплексы железа. В частности, такой аддукт был зарегистрирован методом спектроскопии ЯМР ^{31}P в качестве интермедиата беспрецедентного процесса реорганизации и миграции аллильной группы от фосфора к железу.^{34, 35}



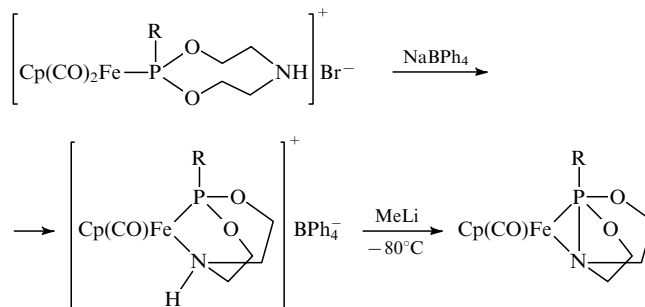
Координация аллильного БАФ (**24**) приводит не к δ -аллильному комплексу железа, который мог бы образо-

ваться в результате прямой миграции аллильного радикала от фосфора к железу, а к δ -винильному соединению железа **26** вследствие сопутствующей переносу изомеризации этого заместителя. Фосфоранидный аддукт **25** стабилен в растворе только при температуре ниже 0°C, при 60°C он полностью переходит в **26** в течение 1 ч. Строение комплекса **26** установлено с привлечением методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ИК-спектроскопии. Если миграция фенильной группы, как известно, процесс обратимый, то обратный перенос винильного радикала от железа к фосфору не наблюдается, даже при действии на **26** хлористого водорода. Высказано предположение, что фосфоранидная координация соединения **25**, увеличивает электронную плотность на металле и, следовательно, его основность, активирует внедрение железа по аллильной или винильной связи C—H с последующим 1,3-сдвигом протона и разрывом связи P—C. В самом деле, понижение частоты $\nu(\text{CO})$ на 55 см^{-1} при переходе от катионного комплекса к фосфоранидному аддукту **25** хорошо согласуется с увеличением электронной плотности на атоме железа в аддукте. Таким образом, процесс миграции аллильной группы коренным образом отличается и от переноса фенила (только разрыв связи P—C) и от известных реакций орто-металлирования (только внедрение металла по связи C—H).

Для изучения тонких закономерностей миграции органических радикалов от фосфора к железу были использованы, помимо аллильного фосфорана **24**, еще несколько родственных ему БАФ.³⁵



Взаимодействие этих соединений с $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeBr}$ на первом этапе приводит к ионным комплексам, а затем — к фосфоранидным.



Фосфоранидные комплексы существуют только в растворе при температуре ниже 0°C. Интересно, что железосодержащий аналог рутениевого амидного интермедиата **10** не был обнаружен спектрально даже при -100°C , видимо, вследствие малого времени жизни. Поскольку строение фосфоранидных комплексов обсуждается только на основании данных ЯМР ^{31}P и ИК-спектроскопии, нельзя исключить возможность существования в растворе их изомеров с P-моно- и P,O-бидентатной координацией, аналогичных рутениевым производным **11** и **11'**.

Попытка выделить фосфоранидные соединения железа привела к их дальнейшим превращениям. Комплекс с металлизированным радикалом за 1 ч кипячения в ТГФ гладко перегруппировывается в δ -винильное соединение железа (подобно **25**), остальные в тех же условиях образуют сложные смеси продуктов.

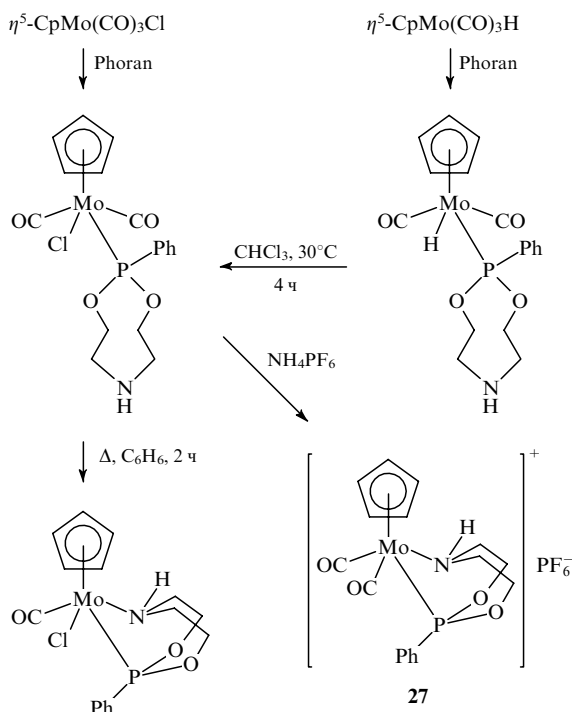
Таким образом, изучение комплексов железа явилось важным этапом развития координационной химии БАФ: наглядно продемонстрированы P-моно- и P,N-бидентатный

мостиковый типы связывания их фосфокановых форм и спектрально охарактеризована серия фосфоранидных аддуктов.

г. Соединения молибдена и вольфрама

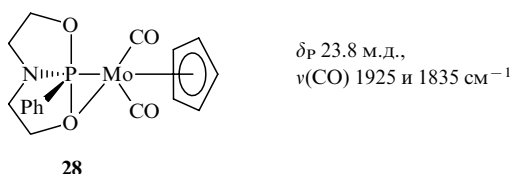
Практически все полученные данные по комплексообразованию БАФ с соединениями Мо и W касаются комплексов молибдена, вольфрамовые аддукты БАФ весьма немногочисленны. В частности, взаимодействие **3в** с $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) при 120–150°C в течение 24 ч приводит к продуктам с Р-моодентатной координацией фосфокана $M(CO)_5L$ (см.¹⁶). Применение в этом процессе стерически менее затрудненного лиганда Phoran позволило получить дизамещенные соединения $M(CO)_4L_2$, однако комплексы типа $M(CO)_4L$ с Р,N-бидентатно связанным фосфоканом получены не были.

Реализовать как Р-моно-, так и Р,N-бидентатную координацию удалось, используя более реакционноспособные исходные соединения молибдена.³⁶



Все эти комплексы изучены методами ИК-спектроскопии, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P , масс-спектрометрии и парофазной осмометрии.

Депротонирование **27** под действием LiMe (эфир/THF, 60°C) приводит к соединению молибдена с Р,O-бидентатной фосфоранидной координацией лиганда.³⁷

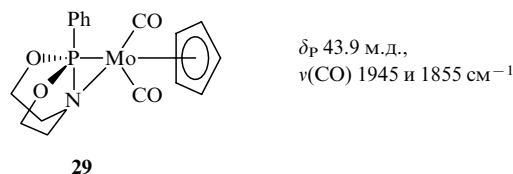


Это первый пример не только координации БАФ по фосфоранидному типу, но и получения металлизированного фосфорана.¹⁰

Как показано методом РСА, связь Р—О, принимающая участие в образовании трехчленного металлоцикла, существенно удлинена по сравнению со второй связью Р—О (1.893 и 1.653 Å). Отметим, что в комплексе **28** сохраняется обычная

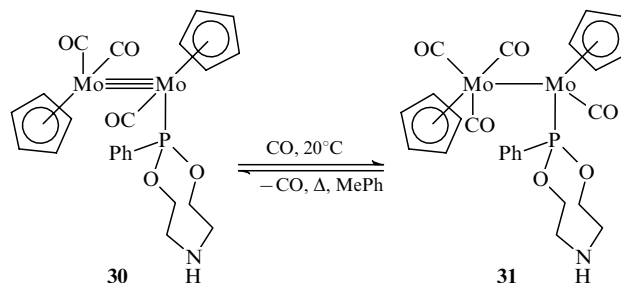
геометрия БАФ: аксиальное положение атомов кислорода и экваториальное — атомов азота и фенильной группы.

Депротонированием **27** метиллитием в мягких условиях (ТГФ, –20°C) был синтезирован первый комплекс переходного металла, имеющий циклический фрагмент N—Р—М (см.³⁸).



По данным РСА связь Р—N в комплексе **29** одна из самых длинных (1.91 Å) связей такого типа. Следует отметить также и необычную для тригонально-бипирамидального фосфора экваториальную ориентацию атомов кислорода и аксиальную — фенильного радикала. Интересно, что комплекс **29** легко (путем нагревания его раствора в ТГФ до 60°C) изомеризуется в **28**. При пропускании через тетрагидрофурановый раствор **29** хлористого водорода с количественным выходом был выделен аналог комплекса **27** (противоионом выступает хлорид-анион). Получен также вольфрамовый аналог **29**.

Для изучения координации БАФ был привлечен также димерный молибденовый комплекс $Cr(CO)_2Mo \equiv Mo(CO)_2Cr$. В данном случае интерес вызывало отсутствие информации о его взаимодействии с потенциально хелатирующими лигандами, а также наличие высокореакционноспособной связи $Mo \equiv Mo$. Было найдено, что реакция этого комплекса с Phoran приводит к двум основным продуктам **30** и **31**.^{39, 40}



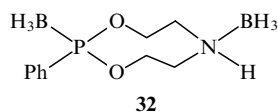
Оба вещества охарактеризованы данными ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопии, полевой десорбционной масс-спектрометрии, а комплекс **30** — еще и методом РСА. Соединение **30** явилось первым примером прямого замещения лиганда CO в $Cr_2Mo_2(CO)_4$ с сохранением связи $Mo \equiv Mo$ и одновременно первым комплексом БАФ, для которого Р-моодентатная координация фосфокановой формы была подтверждена РСА.

Синтезирован и исследован⁴¹ методом рентгеновской дифракции метилированный аналог **30** — комплекс $(C_5Me_5)Mo_2(CO)_3L$. Для его получения требуются более жесткие условия, при этом выход значительно ниже, чем **30**. Это связано с большим стерическим фактором лиганда $\eta^5-C_5Me_5$ по сравнению с $\eta^5-C_5H_5$. Следует отметить особое значение молибдена в координационной химии БАФ, поскольку именно с этим металлом получены и охарактеризованы методом РСА уникальные фосфоранидные комплексы с трехчленными металлоциклами.

д. Аддукты БАФ с BN_3

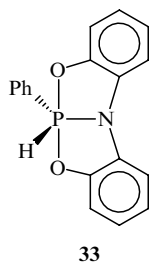
Помимо комплексообразования БАФ с соединениями переходных металлов изучено также его взаимодействие с некоторыми комплексами борана. Так, в ходе реакции Phoran с

$\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в качестве основного продукта образуется соединение **32** (при мольном отношении В : Р = 2 : 1).⁴²

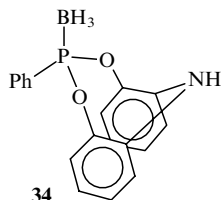


Аддукт **32** был надежно охарактеризован спектрально: приведены данные ЯМР ^1H , ^{11}B и ^{31}P , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Показана стереоспецифичность рассматриваемой реакции, поскольку **32** характеризуется *цис*-расположением фрагментов BH_3 относительно фосфоканового цикла.

Особо следует сказать о необычном БАФ, бициклический остов которого содержит конденсированные бензольные ядра.⁴³



В отличие от Phogan, соединение **33** проявляет высокую химическую устойчивость: оно не подвержено гидролизу, не вступает в дейтерийный обмен в D_2O ни в присутствии триэтиламина, ни в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, не реагирует с системой NaNH/MeI . Фосфоран **33** практически не взаимодействует с $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Реакция **33** с $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ проходит в течение недели и приводит к сложной смеси продуктов, среди которых методом ЯМР ^{31}P и ^{11}B идентифицировано соединение **34**.



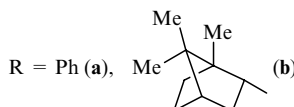
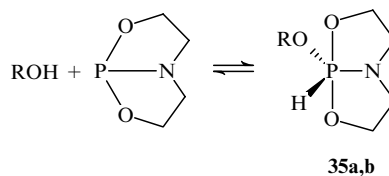
Попытка выделить **34** окончилась неудачей: был изолирован исходный БАФ с выходом ~90%. Столь низкая реакционная способность соединения **33** объясняется сильной делокализацией НЭП азота при взаимодействии с фосфором и бензольными ядрами (все четыре цикла копланарны). Это дополнительно стабилизирует фосфорановую структуру по отношению к возможному фосфокановому таутомеру, а также обуславливает отсутствие донорных центров. К сожалению, мы не располагаем литературными данными о комплексообразовании **33** с переходными металлами. На наш взгляд, здесь было бы интересно сопоставить реакционную способность **33** и других БАФ, прежде всего Phogan, что способствовало бы лучшему пониманию механизма координации гидрофосфорановых соединений.

е. Комплексообразование БАФ, сформированных *in situ*

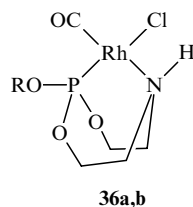
Существует нестандартный подход к синтезу БАФ, заключающийся во взаимодействии в мягких условиях соответствующего протондонорного реагента (ROH , ArOH , R_2NH) с бицикло[3.3.0]-1-фосфа-2,8-диокса-5-азаоктаном в среде

органического растворителя.^{44,45} При этом БАФ характеризуют *in situ*, не выделяя из раствора.

Удивительно, что столь удобный в препаративном отношении метод получения самых разнообразных БАФ как потенциальных лигандов был востребован практикой координационного синтеза лишь совсем недавно. Этим методом в среде CH_2Cl_2 были синтезированы соединения **35a,b**.⁴⁶



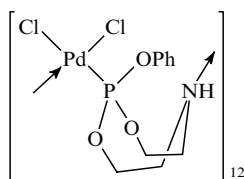
Добавление реакционных растворов, содержащих **35a,b**, к $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ($\text{P}/\text{Rh} = 1$) привело к образованию хелатных мооядерных комплексов родия **36a,b**.



Параметр	Соединение	
	36a	36b
$\nu(\text{NH})$, cm^{-1}	3230	3148
$\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	2012	1996
$\nu(\text{RhCl})$, cm^{-1}	294	300
δ_{P} , м.д.	128.3	133.5
$^1J(\text{P}, \text{Rh})$, Гц	291	262

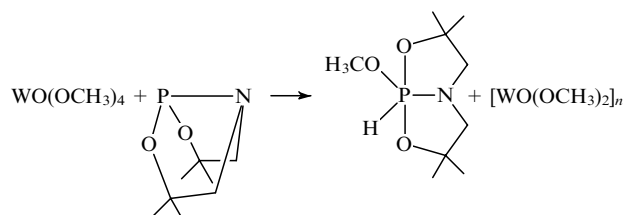
Соединения **36a,b** не растворимы в органических растворителях, кроме ДМСО, однако при 80°C происходит их интенсивная сольватация с последующей деструкцией. Поэтому окончательное подтверждение структуры **36a,b** осуществлено методами твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЭСХА.

Результатом комплексообразования **35a** с $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ стало формирование полиядерного палладиевого комплекса с мостиковым фосфокановым лигандом.⁴⁷



Комплекс был подробно охарактеризован данными ИК-спектроскопии, ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ЭСХА и ультрацентрифугирования; установлено его нестереорегулярное строение.

Отметим важное обстоятельство — координация **35a,b** в отличие от других БАФ приводит к комплексам не с фосфонитным, а с фосфитным фосфорным центром.



Интересно, что ранее в работе⁴⁸ осуществлено превращение, формально обратное упомянутому выше процессам.

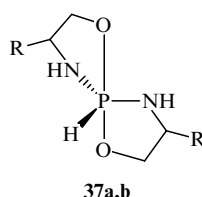
Образование свободного фосфорана трактуется как результат внутрикомплексного окислительного присоединения метанола к N-координированному амидофосфиту, катализируемого следами H^+ , которые присутствуют в реакционной среде.

Из сказанного выше следует, что БАФ выступают либо как предшественники Р-моно- или Р,N-бидентатно связанных фосфоканов (хелатирующих или мостиковых), либо как Р,N-или Р,O-бидентатные фосфоранидные лиганды. При координации БАФ в фосфокановой форме различить Р-моно- и Р,N-бидентатное связывание позволяет надежный критерий — частота поглощения NH-группы в ИК-спектрах этих комплексов. Так, для координированной аминогруппы характерен широкий интервал колебательных частот $3320-3050\text{ см}^{-1}$, однако необычно высокие величины $\nu(NH)$ $3320-3280\text{ см}^{-1}$ наблюдаются лишь в спектрах катионных соединений и связаны с наличием положительного заряда на атоме металла, а аномально низкие $3080-3050\text{ см}^{-1}$ известны только для $[RhL_2]^+Cl^-$, в котором присутствуют прочные водородные связи с противоионом. Типичные же значения $\nu(NH)$ лежат в интервале $3260-3140\text{ см}^{-1}$. Свободная периферийная аминогруппа характеризуется диапазоном частот $3400-3340\text{ см}^{-1}$, изредка наблюдается снижение до 3300 см^{-1} за счет ее участия в водородных связях.

2. Процессы с участием гидроспирофосфоранов

а. Родиевые комплексы гидроспирофосфоранов

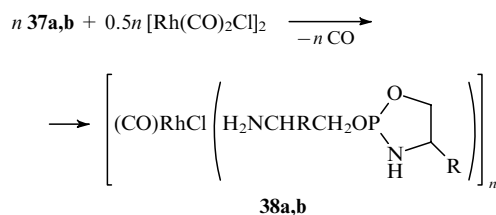
Гидроспирофосфораны (ГСФ) — наиболее изученная группа гидрофосфорановых соединений,⁴⁹ однако их координационная химия стала развиваться относительно недавно.^{50, 51}



37a,b

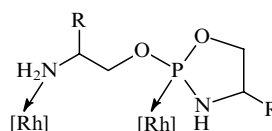
R = H (a), Et (b)

Как и в случае БАФ, первыми соединениями переходных металлов с ГСФ-лигандами были комплексы родия.



n = 4 (a), 6 (b)

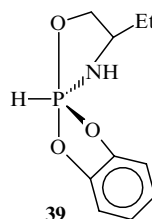
Установлено, что процессы с участием ГСФ протекают значительно медленнее, чем процессы с участием органических лигандов фосфора(III). Так, при комплексообразовании с участием оксагидроспирофосфорана **37a** остаточный сигнал этого лиганда сохраняется в спектре ЯМР ^{31}P реакционного раствора в течение 30 мин даже при 20°C , в то время как при комплексообразовании амидофосфита в тех же условиях сигнал свободного лиганда регистрируется лишь при -70°C .⁵² Как следует из данных ЯМР ^{31}P , ^{15}N (использован **37a** со степенью обогащения изотопом ^{15}N 96.4%) и ИК-спектроскопии, ключевым моментом координации ГСФ является раскрытие одного оксафосфоланового цикла с освобождением периферийной аминогруппы, связывающейся с металлом.



Седиментационным анализом растворов **38a,b** в ДМСО установлена полиядерная природа этих комплексов, где фосфорсодержащий лиганд выступает как мостиковый Р,N-бидентатный. Элементарные звенья **38a,b** характеризуются *транс*-ориентацией фосфорного и азотного центров в координационной сфере родия. Это еще одна отличительная черта комплексов на базе ГСФ: хлорокарбонильные соединения родия с амидофосфитами и аминоксидофосфитами являются, как правило, мооядерными с *цис*-расположением фосфора и азота.⁵²⁻⁵⁴

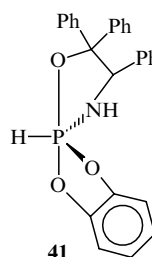
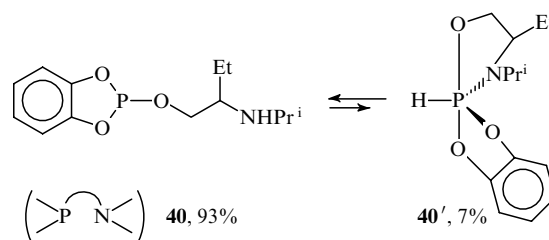
Несмотря на обстоятельное изучение комплексов **38a,b**, движущая сила образования полиядерных структур осталась невыясненной. Неизвестно также являются ли эти соединения линейными или циклическими олигомерами? В настоящее время мы склонны рассматривать их как циклоолигомеры, так как в спектрах ЯМР ^{31}P и ^{15}N не обнаружены сигналы некоординированных фосфорных или азотных центров.

Сообщалось⁵⁵ о применении хиральных ГСФ **37b** и **39** в асимметрическом гидросилировании ацетофенона дифенилсиланом (оба лиганда получены из (R)-2-аминобутанола).



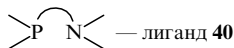
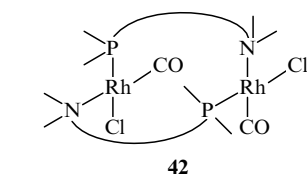
39

Каталитическая система $2L/[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (L = **39**) обеспечила оптический выход продукта реакции на уровне 9%. К сожалению, использование хиральных ГСФ в асимметрическом катализе не получило должного развития, а была продолжена лишь работа по синтезу и координации оптически активных ГСФ с пирокатехиновым фрагментом.⁵⁶ Речь идет о получении амидофосфита **40**, находящегося в равновесии со своим Р(V)-таутомером **40'** (что типично для амидофосфитов и аминоксидофосфитов со вторичной периферийной аминогруппой), а также гидрофосфорана **41**.

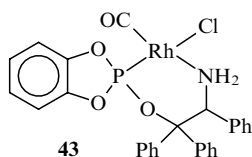


41

Комплексообразование **40** с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (P : Rh = 1 : 1) приводит к формированию биядерного соединения родия **42**.

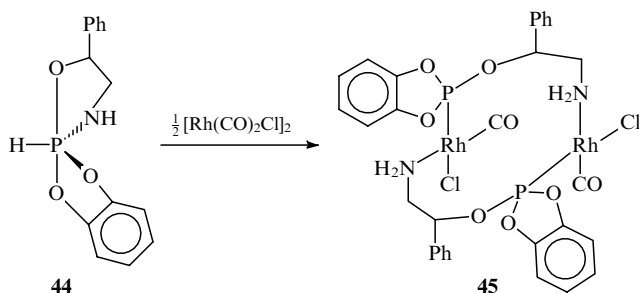


Показано, что в структуре **42** присутствуют внутримолекулярные водородные связи N—H...Cl. В этих же условиях лиганд **41** образует хелатный мооядерный комплекс **43**.

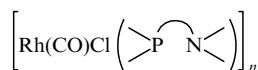


Он существует в виде двух конформеров: псевдотетраэдрического и плоскочетырёхугольного, что следует из данных ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. Выявлена тенденция **43** к изомеризации в форму с *цис*-расположением карбонила и аминогруппы в координационной сфере родия.

В отличие от **41**, менее стерически затрудненный ГСФ **44** формирует уже не моно-, а биядерный комплекс родия.⁵⁷



Заметим, что **45**, пожалуй, самый тщательно изученный комплекс на основе ГСФ: к обсуждению его структуры привлекалась спектроскопия ЯМР на ядрах ^{31}P (включая низкотемпературную), ^1H , ^{13}C (в том числе в твердом теле), ^{14}N , ^{103}Rh ; ИК-спектроскопия, ЭСХА, десорбционная масс-спектрометрия. Растворение **45** в ацетоне сопровождается его реорганизацией: в растворе появляются фрагменты с *цис*-ориентацией карбонила и аминогруппы при родии и в конечном счете образуется полиядерное соединение

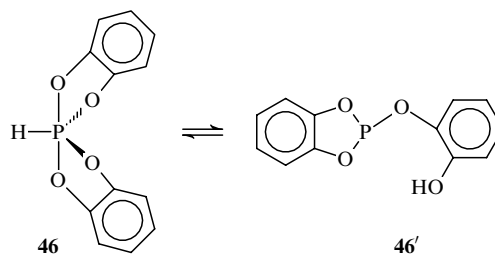


$n = 12$ (по данным ультрацентрифугирования).

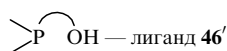
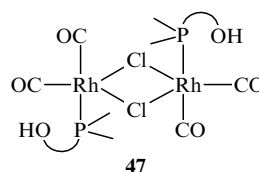
По всей видимости, для родиевых производных ГСФ с пирокатехиновым фрагментом существует определенная зависимость между стерическим фактором лиганда и природой координационного соединения: менее пространственно-затрудненные лиганды формируют металлокомплексы с большим числом родиевых центров.

Особый интерес представляет работа⁵⁸, посвященная анализу взаимодействия 2,2'-спиробис-(1,3,2-бензодиоксафосфол) (**46**) с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, поскольку это единственный

пример комплексообразования тетраоксогидроспирофосфоранов. Известно,⁴⁹ что ГСФ **46** находится в равновесии со своим трехкоординационным таутомером **46'**.

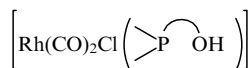


Образуемый лигандом **46'** в среде CH_2Cl_2 комплекс родия представляет собой димер с координационным числом родия 5 (координационный полиэдр Rh — тригональная бипирамида с апикальным расположением атома фосфора).



При этом периферийная группа OH не связывается с металлом.

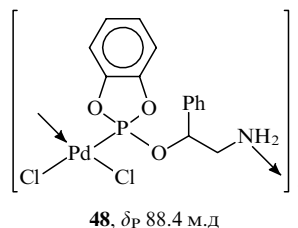
В кристаллическом комплексе **47** фосфорсодержащие лиганды выступают как Р-моно- и как Р,О-бидентатные, причем фосфорный центр занимает уже экваториальное положение. Высказано предположение о способности фрагментов



объединяться в полиядерный агрегат за счет мостиковой функции как хлоридных, так и Р,О-бидентатно координированных лигандов.

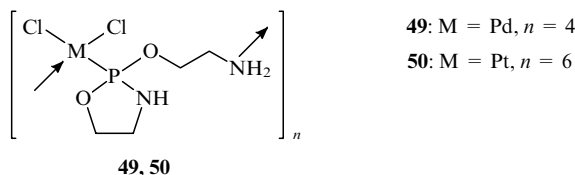
6. Палладиевые и платиновые производные гидроспирофосфоранов

В настоящее время нам известно только три гидроспирофосфорановых металлокомплекса. В частности, результатом реакции между $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ и ГСФ **44** стало образование соединения **48**, первоначально описанного как мооядерное.⁵⁹ Однако измерение молекулярной массы этого комплекса путем ультрацентрифугирования выявило его гекса-ядерную природу.⁶⁰



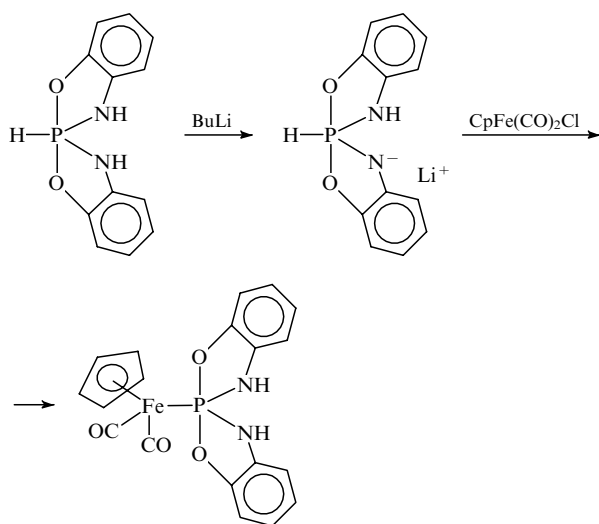
Терминальное положение хлоридных лигандов в структуре **48** надежно установлено тремя независимыми физическими методами: ЭСХА, ИК- и рентгеноэмиссионной спектроскопией. Отсюда следует, что мостиковыми в полиядерном комплексе **48** являются именно фосфорсодержащие лиганды.

Взаимодействием ГСФ **37a** с $M(\text{COD})\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) были синтезированы полиядерные металлокомплексы **49** и **50**.^{47, 61}



Их структура установлена на основании данных ЯМР ^{31}P , ^{13}C и ИК-спектроскопии, ЭСХА, плазменно-десорбционной масс-спектрометрии и седиментационного анализа.

Известно⁶² применение в реакции комплексообразования не исходного гидроспирофосфорана, а его амидного производного, которое неожиданно формирует фосфоранидный аддукт.

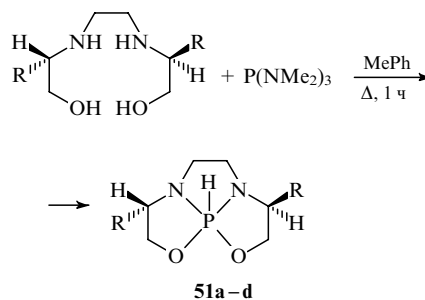


Накопленная на сегодняшний день информация о координационном поведении ГСФ позволяет сделать следующие выводы: 1) эти лиганды не склонны к координации фосфоранидного типа, и, следовательно, спектральные параметры их металлокомплексов близки к таковым для соединений на базе P(III) -органических P,N -бидентатных лигандов — аминфосфитов и аминамидфосфитов; 2) большинство комплексов ГСФ являются полиядерными, однако данные о молекулярных массах металлопроизводных ГСФ получены главным образом при изучении их растворов, поэтому необходимы прямые структурные исследования твердотельных образцов этих веществ.

III. Комплексообразование трициклических гидрофосфоранов

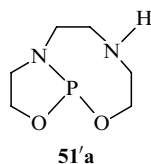
По этой тематике пока существует мало публикаций, однако мы ей посвящаем отдельный раздел настоящего обзора, поскольку это одна из наиболее бурно развивающихся областей современной координационной химии гидрофосфорановых соединений.

В 1990 г. Ваннооренберге и Буоно⁶³ сообщили о синтезе первых представителей новой группы ГФ — трициклических, названных ими «трихинфосфораны».

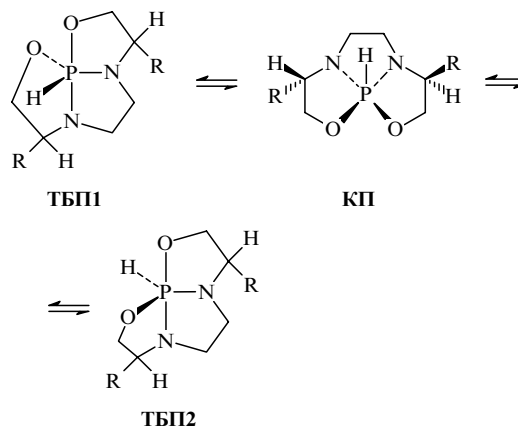


$R = \text{H (a)}, \text{Me (b)}, \text{Pr}^i \text{ (c)}, \text{CH}_2\text{Ph (d)}$

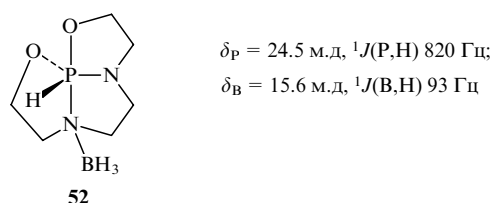
Исследование спектра ЯМР ^{31}P раствора **51a** в дейтерированном ДМСО в интервале температур от 20 до 80°C не обнаружило присутствия потенциального P(III) -таутомера **51'a**.



Показано, что для «трихинфосфоранов» характерно быстрое псевдовращение, причем разница конформационных энергий тригональной бипирамиды (ТБП) и квадратной пирамиды (КП) невелика — 2.0 ± 1.5 ккал·моль⁻¹.

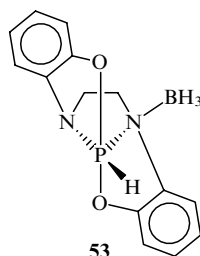


Весьма существенно, что один атом азота в ТБП находится в необычном апикальном положении, в связи с чем, он выведен из $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ -сопряжения с атомом фосфора и является самостоятельным донорным центром. Действительно, взаимодействие **51a** с $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ при мольном отношении $\text{P} : \text{B} = 1 : 1$ приводит к образованию стабильного кристаллического аддукта **52** с выходом 90%.



Напомним, что P,N-бидентатная фосфоранидная координация БАФ также характеризуется апикальным положением атома азота.

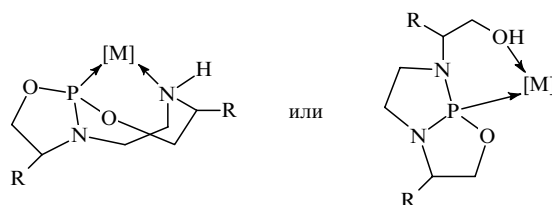
Сообщалось также о получении трициклических ГФ на основе эфедрина и соединений с конденсированными бензольными ядрами.⁶⁴ Последнее соединение известно в виде стабильного моноборанового комплекса, для которого было предложено строение **53**.



Однако эта структура вызывает удивление, так как не известно ни одного ГФ, где в качестве донорного центра выступал бы экваториальный атом азота. Поскольку строгих доказательств строения **53** в работе⁶⁴ не содержится, можно предположить, что, скорее, он устроен подобно упомянутому выше боросодержащему аддукту **52** с аксиальной ориентацией фрагмента P—N—B.[†]

Впоследствии⁶⁵ был описан синтез еще одного хирального «трихлорфосфорана» — **51e** (R = Et). Несмотря на использование менее реакционноспособного фосфорилирующего агента P(NEt₂)₃ и проведение реакции без растворителя, выход соединения **51e** оказался не меньше, чем **51a–d**. На базе **51e** был получен первый комплекс переходного металла с трициклическим фосфораном. Реакция **51e** с Pd(COD)Cl₂ (P:Pd = 1:1) протекает в мягких условиях. По данным ЯМР ³¹P в этом комплексе реализуется фосфоранидная координация лиганда.

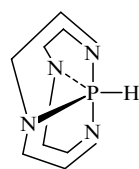
Без сомнения, у координационной химии «трихлорфосфоранов» благоприятные перспективы. Можно предположить, что варьируя металлическую матрицу и (или) условия реакции, можно управлять процессом комплексообразования трициклических ГФ и достигать не только фосфоранидной, но и других видов координации, например



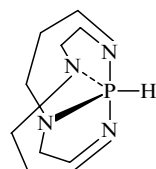
IV. Комплексообразование тетрациклических гидрофосфоранов

В 1978 г. было сообщено^{66,67} о синтезе серии полициклических тетрааминофосфорных соединений, два из которых — cyclenPH и cyclamPH — нашли применение в координационной химии.

[†] Фрагмент P—N—B в молекуле **53** действительно занимает аксиальное положение, что показано методом РСА (частное сообщение д-ра Контрерас).



54 (cyclenPH)

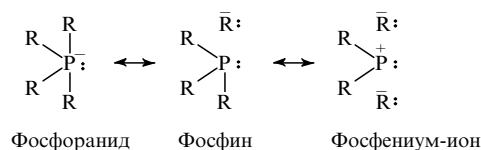


55a,
(cyclamPH), 82%



55b, 18%

Несколько лет спустя строение ГФ cyclenPH было уточнено с использованием рентгеновской и электронной дифракции.⁶⁸ Это соединение имеет структуру искаженной ТБП, обладающей большим экваториальным углом N—P—N (137.9° по данным РСА) вследствие малого стерического эффекта атома водорода. В этой же работе описан анион **54** с Li⁺ в качестве противоиона, а полимерный комплекс [Li(THF)cyclenP]_n был изучен методом РСА. Строение этого необычного соединения заслуживает подробного обсуждения, поскольку координация **54** с переходными металлами осуществляется, как правило, в фосфоранидной форме. Кроме того, cyclenPH является первым ГФ, для которого произведено прямое структурное сравнение с фосфоранидным анионом. Отметим, что в полимере [Li(THF)cyclenP]_n связующими звеньями между фрагментами являются катионы лития. При этом, несмотря на присутствие формального отрицательного заряда на атоме фосфора, реализуется прямое связывание лития с аксиальными атомами азота двух соседних фрагментов. Это указывает на большую нуклеофильность аксиальных атомов азота по сравнению с фосфором. Кроме того, аксиальные связи удлинены на 0.21 Å по сравнению с исходным cyclenPH и на 0.1 Å превосходят сумму ковалентных радиусов. В целом фосфоранидный ион может быть описан как резонансный гибрид трех канонических форм.



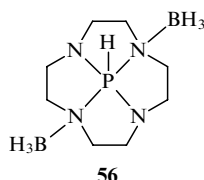
Вклад каждой из них определяется специфическим лигандным окружением при атоме фосфора.

Хотя исследование комплексообразования тетрациклических тетраагидрофосфоранов (ТТФ) было начато несколько позже, чем БАФ, в настоящее время два представителя этой группы лигандов **54** и **55** оказались наиболее хорошо изученными среди гидрофосфорановых лигандов. Комплексные соединения лигандов **54** и **55** будут рассматриваться нами параллельно. Порядок описания основывается на структуре продукта координации фосфорана и типе атома-комплексообразователя. Реакции, характеризующиеся одновременным протеканием процессов сохранения и трансформации гидрофосфорановой структуры, будут обсуждаться в одном разделе.

1. Координация с сохранением гидрофосфорановой структуры

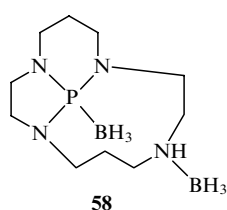
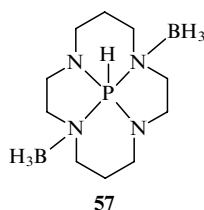
а. Комплексы бора

Пионерское сообщение о координационных возможностях гидрофосфорана **54** появилось в 1983 г. Как оказалось, ГФ **54** легко реагирует с дибораном, образуя комплекс **56** с почти количественным выходом.⁶⁹



Соединение **56** обладает высокой температурой разложения и устойчивостью на воздухе, что выгодно отличает его от других немногочисленных аддуктов борана, построенных на основе напряженных фосфорсодержащих структур и обычно нестабильных. Моноборановый комплекс даже не был зафиксирован: при добавлении 0.5 моля B_2H_6 образуется то же соединение **56**, а половина исходного **54** остается непрореагировавшей. Различие в поведении фосфоранов cyclenPH и Phogan по отношению к BH_3 определяется как сильным макроциклическим эффектом, который в случае **54** благоприятствует образованию закрытой формы, так и присутствием в **54** аксиальных атомов азота, более основных по природе.

В этой же работе описано взаимодействие cyclamPH с B_2H_6 . Оно протекает менее однозначно и приводит к смеси продуктов, из которой были выделены и идентифицированы только два: **57** и **58** (выход 40 и 15% соответственно).



Оба соединения могут храниться в твердом состоянии в течение нескольких месяцев без заметных изменений, но соединение **57**, будучи оставлено при комнатной температуре в запаянной ампуле в растворе CD_2Cl_2 , полностью превращается в **58** в течение нескольких недель.

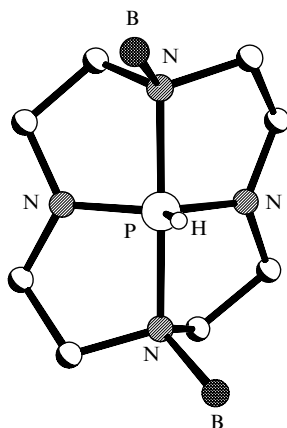


Рис. 2. Структура соединения **56**.

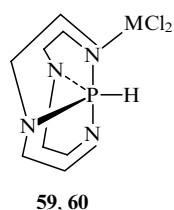
Строение комплексов **56** и **58** доказано методом РСА.^{70, 71} Молекулу **56** (рис. 2) можно рассматривать как ТБП с небольшим отклонением в сторону КП. При этом наблюдается удлинение апикальных связей $P-N$ и укорочение экваториальных связей $P-H$ и $P-N$ по сравнению с исходным cyclenPH. Хотя обе группы BH_3 координированы с апикальными атомами азота, связи $B-N$ не лежат в одной плоскости из-за небольшого спирального искажения молекулы. Было установлено, что соединение **58** существует в виде только одного из двух возможных диастереомеров, в котором связи $P-B$ и $N-B$ *транс*-ориентированы относительно друг друга.

б. Комплексы переходных металлов

Прежде чем начать рассмотрение комплексов cyclenPH с переходными металлами, заметим, что один или оба апикальных азотных центра в молекуле **54** могут быть легко протонированы сильными кислотами (например, CF_3CO_2H или HBF_4).

В то же время реакция кватернизации приводит только к моноалкилированному продукту, даже при действии избытка MeI (см.⁷²).

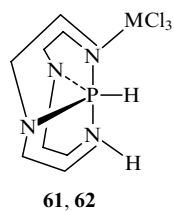
С целью синтеза N-связанных металлопроизводных cyclenPH было изучено⁷³ его взаимодействие с $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. На основании спектральных данных, сходных с полученными для монопротонированного и моноалкилированного аддуктов, комплексам cyclenPH с Zn (**59**) и Cd (**60**) была приписана структура



59: $M = Zn$

60: $M = Cd$

Попытки выделить соединения состава 1:2 действием избытка хлоридов цинка или кадмия успехом не увенчались. Оба комплекса формируют производные при действии сильных кислот. Так, при обработке **59** и **60** одним эквивалентом HCl были получены соединения **61** и **62**.

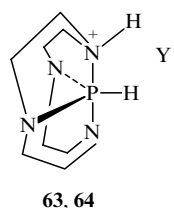


61: $M = Zn$

62: $M = Cd$

Рентгеноструктурный анализ комплекса **61** показал, что он существует в виде димера «голова к хвосту», стабилизированного двумя водородными связями $N-H \cdots Cl$.

В обширном исследовании⁷⁴ рассмотрено взаимодействие **54** с карбонилами и гидридами кобальта, молибдена, марганца, железа и вольфрама. Реакция **54** с $HWCp(CO)_3$ протекает как кислотно-основная с образованием соли **63**.



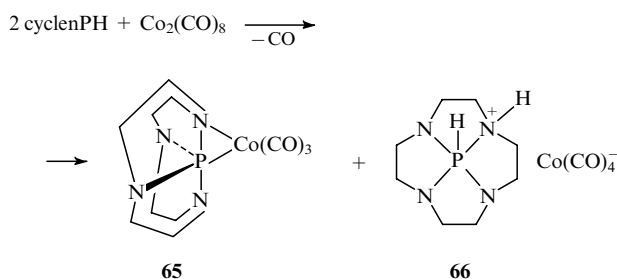
63: $Y = WCp(CO)_3$

64: $Y = I$

Ее обработка MeI приводит к замене аниона: образуется $\text{MeWCr}(\text{CO})_3$ и **64**. Подобно **54** с $\text{HWCr}(\text{CO})_3$ реагируют только достаточно сильные азотсодержащие основания (в частности, NEt_3), а с более слабыми основаниями, например с пиридином, реакция не идет.

Здесь уместно отметить, что все монопротонированные и монокоординированные по азоту аддукты cyclenPH характеризуются единственным сигналом в спектрах ЯМР ^{13}C (при комнатной температуре) в области 42.8–45.0 м.д. Однако в низкотемпературном (при -76°C) спектре ЯМР ^{13}C соединения **64** присутствуют пять сигналов. Эти спектральные особенности могут быть объяснены, по мнению авторов ⁷⁴, двумя различными обменными процессами: псевдовращением с переносом протона между азотами и разрывом связи $\text{P}-\text{N}$ фрагмента $\text{P}-\text{N}-\text{H}$, сопровождающимся переносом протона и восстановлением связи $\text{P}-\text{N}$. Однако имеющихся данных недостаточно для идентификации этих двух механизмов, хотя в работе ⁶⁶ было указано на подверженность **54** процессу псевдовращения.

Взаимодействие **54** с димерами карбониллов металлов протекает значительно сложнее.



Соль **66** стабильна в растворе ТГФ при комнатной температуре в инертной атмосфере, однако повышение температуры до 55°C приводит к спонтанной потере солью **66** молекул H_2 и CO и образованию ковалентного производного **65**. Соответствующая реакция **54** с $[\text{MoCr}(\text{CO})_3]_2$ дает аналогичные продукты: $(\text{cyclenP})\text{MoCr}(\text{CO})_2$ (**67**) и $(\text{cyclenPH}_2)^+[\text{MoCr}(\text{CO})_3]^-$ (**68**). Однако в этом случае даже продолжительное кипячение смеси **67** и **68** в ТГФ не приводит к трансформации соли в ковалентное производное. Единственным выделенным продуктом реакции **54** с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (кипящий ТГФ) оказалась соль $(\text{cyclenPH}_2)[\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

Ковалентное производное марганца, аналогичное соединениям **65** и **67**, по-видимому, нестабильно в условиях реакции и разлагается, а с $[\text{FeCr}(\text{CO})_2]_2$ cyclenPH вообще не реагирует даже при продолжительном кипячении в ТГФ или диоксане.

По мнению авторов работы ⁷⁴, поведение **54** в реакции с биядерными карбонилами переходных металлов имеет значительное сходство с поведением фосфинов в тех же условиях. Например, при взаимодействии PR_3 с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ первоначально образуется соль $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, которая затем теряет молекулу CO и переходит в $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$. Структуры соединений **67**, а позднее ⁷⁵ и **65**, были подтверждены методом РСА. Главной их особенностью является наличие трехчленного цикла



с сильно удлинённой связью $\text{P}-\text{N}$. Более подробно такие соединения будут рассмотрены в следующем разделе.

Таким образом, ТГФ способен к N-моно- и N,N-бидентатной координации с соответствующими кислотами Льюиса. Структурно подобного рода координация отражается на длинах апикальных и экваториальных связей ГФ (первые — удлиняются, вторые — укорачиваются), а спект-

рачно — на слабopольном сдвиге δ_{P} и увеличении КССВ $^1J(\text{P},\text{H})$ в спектрах ЯМР ^{31}P .

В ряде случаев N-моно- и N,N-бидентатное связывание сопровождается протеканием параллельных процессов, ведущих к P,N-бидентатной координации. Это обусловлено или существованием таутомерного равновесия (как в случае cyclamPH), или природой исходного металлокомплекса.

2. Координация с трансформацией гидрофосфорановой структуры

а. Комплексы молибдена и вольфрама

Первое сообщение о применении тетрациклических ГФ в координационной химии относится к 1982 г. ⁷⁶ В этой работе описана серия комплексов молибдена и вольфрама, полученных на основе cyclamPH , и приведены данные РСА для одного из них. Значительно позднее ⁷⁷ появилось обширное исследование, где подробно проанализированы все аспекты получения, реакционной способности и структурных особенностей этих соединений (схема 1).

Как было сказано выше, cyclamPH существует в виде равновесной смеси закрытой и открытой форм. При обработке этой смеси комплексами молибдена и вольфрама равновесие количественно смещается вправо, и образуются соединения **69** и **70** соответственно. По данным ЯМР ^{31}P и кондуктометрии, комплекс **69** существует в растворе в виде смеси ковалентной **69a** (75%) и ионной **69b** (25%) форм.

В твердой фазе присутствует только комплекс **69a**, о чем свидетельствует полоса поглощения $\nu(\text{NH})$ 3297 cm^{-1} , характеристичная для некоординированной вторичной аминогруппы. Данные кондуктометрии, полученные для **70**, также говорят об отсутствии каких-либо значительных количеств ионного продукта. Комплексы **69** и **70** при обработке NaBPh_4 легко переходят в **71** и **72** соответственно. К сожалению, вещества **71** и **72** охарактеризованы спектрально менее полно, чем **69** и **70**. Так, при описании их ИК-спектров не указаны величины $\nu(\text{NH})$. К тому же в случае комплекса **72** приведено только значение δ_{P} 118 м.д. без указания значения КССВ $^1J(\text{P},\text{W})$. Реакции **71** и **72** с MeLi приводят к соединениям **73** и **74** с P,N-бидентатной фосфоранидной координацией. Комплекс **73** может быть также получен из **69**, но его выход при этом невысок (20%), так как в этом случае в основном образуются неидентифицированные продукты разложения. Переход к фосфоранидной координации сопровождается значительным сильнопольным сдвигом δ_{P} в спектрах ЯМР ^{31}P (более 170 м.д.). В ИК-спектрах комплексов **73** и **74** величины $\nu(\text{CO})$ снижаются примерно на 50 cm^{-1} по отношению к **71** и **72** вследствие уменьшения положительного заряда на атоме металла. Структура соединения **73** была доказана методом РСА (рис. 3). Окружение атома

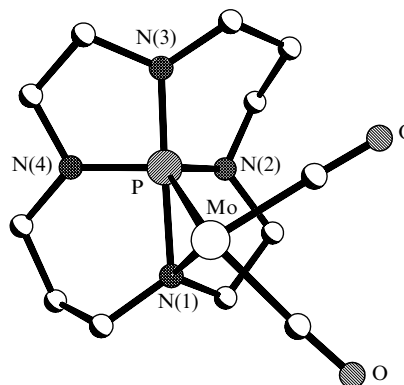
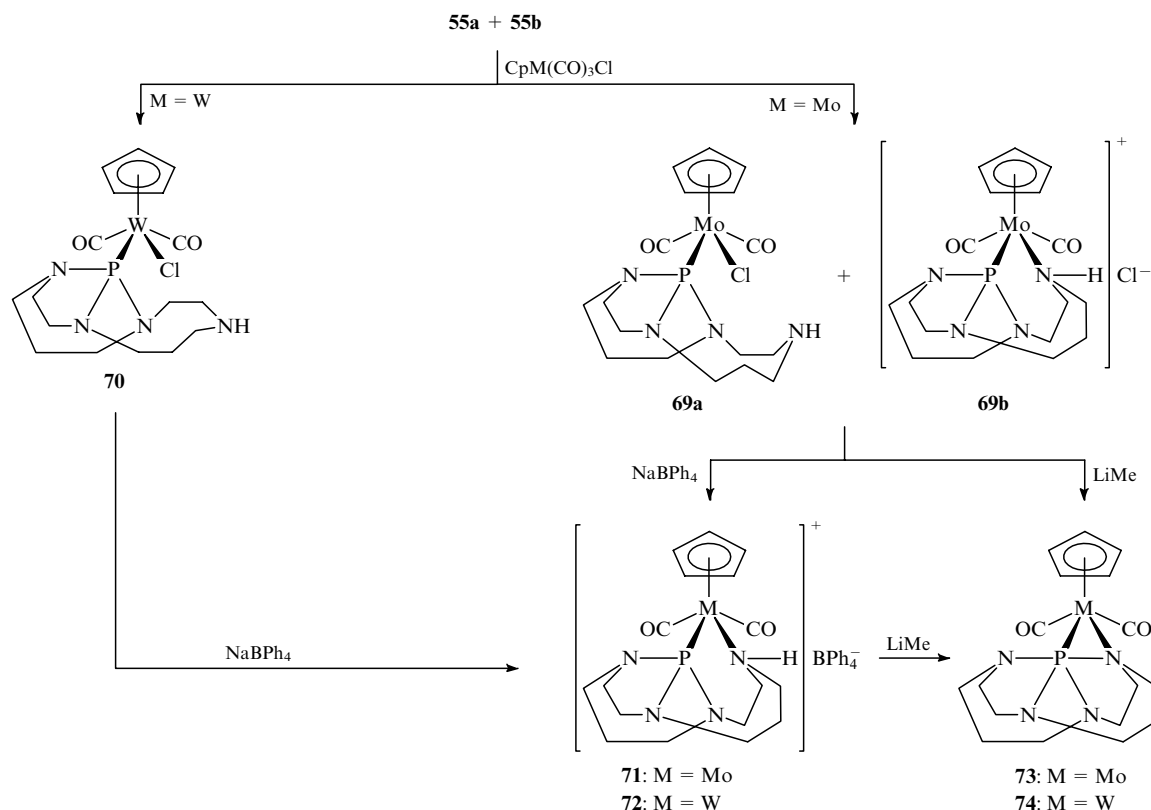


Рис. 3. Строение комплекса **73** (цикл $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ опущен для ясности).

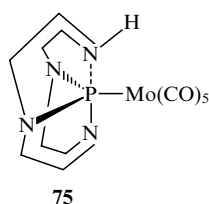
Схема 1



фосфора — почти правильная ТБП. Так, атомы N(1), P и N(3) лежат почти на одной прямой (176°), а углы в экваториальной плоскости близки к 120° . Обращают на себя внимание большая длина связи P—N(1) ($1.85 \text{ \AA}$) и, напротив, малые длины трех остальных связей P—N, связи P—Mo и N—Mo имеют обычную длину.

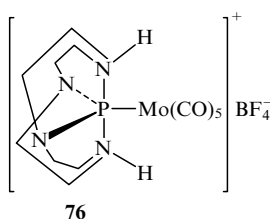
Интересно, что структура **73** характеризуется необычным «отрицательным» искажением тригонально-бипирамидального строения, а значит, не находится между идеальными ТБП- и КП-конфигурациями.⁷⁷

Комплексу cyclenPН с $Mo(CO)_6$ и его реакционной способности посвящено несколько работ^{78–81}. Установлено,⁷⁸ что обработка **54** комплексом $Mo(CO)_6$ в кипящем толуоле дает $HcyclenPMo(CO)_5$ — **75**, в котором cyclenPН связан с металлом только посредством атома фосфора.

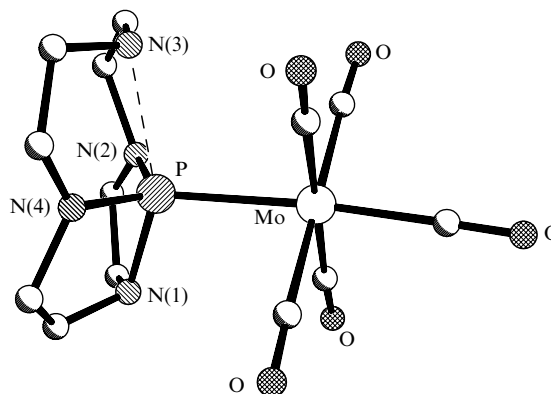


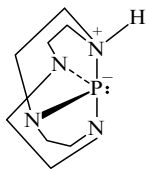
δ_P 116 м.д.,
 $\nu(NH)$ 3400 см^{-1}

Результаты ЯМР- и ИК-спектроскопии однозначно свидетельствуют о наличии в структуре **75** некоординированной вторичной аминогруппы. Однако обработка этого соединения HBF_4 приводит не к формированию простой аммониевой соли, а к продукту с пентакоординированным фосфором, где протонированы оба аксиальных азота.

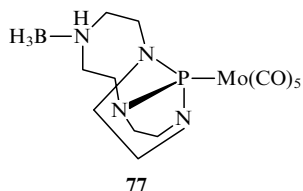


Причину столь необычной реакционной способности удалось определить при помощи РСА. Геометрия атома фосфора в соединении **75** является уникальной: вместо тетраэдрической — искаженная ТБП (рис. 4). Атомы Mo, N(2) и N(4) находятся в экваториальной позиции, а атом N(1) — в одном из аксиальных положений. Другое аксиальное положение занимает атом N(3), который взаимодействует с фосфором посредством неподеленной пары электронов. Хотя расстояние P—N(3), равное $2.356 \text{ \AA}$, примерно на $0.4 \text{ \AA}$ превосходит длины аксиальных связей P—N в других производных cyclenPН, тем не менее оно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Более важно то, что атом фосфора лежит почти в плоскости атомов Mo, N(2) и N(4), а экваториальные и аксиальные углы N—P—N типичны для других тригонально-бипирамидальных производных cyclenPН, в которых все четыре атома азота имеют «нормальные» длины связей с фосфором. Более правильно рассматривать фрагмент «cyclenP» как фосфоранидный цвиттер-ион.

Рис. 4. Строение соединения **75**.

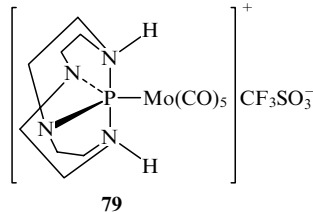
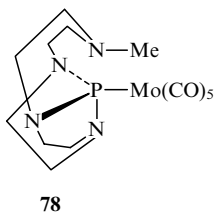


Реакции **75** с льюисовыми кислотами оказываются необыкновенно чувствительными к природе кислоты. Было сообщено,⁷⁹ что при взаимодействии **75** с ТГФ·ВН₃ образуется продукт **77** с координационным числом фосфора, равным 4, и необычной конформацией cyclenP цикла.

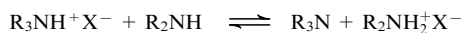
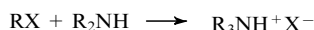


Строение соединения **77** было установлено с привлечением данных ЯМР ³¹P, ¹³C, ¹¹B, ¹H- и ИК-спектроскопии и подтверждено методом РСА. Обработка комплекса **75** Me₃O⁺BF₄⁻ приводит к получению аналога **76**, где один из апикальных азотов не протонирован, а метилирован. К сожалению, эта структура обсуждается только на основании данных спектроскопии ЯМР ³¹P.

Взаимодействие **75** с CF₃SO₃Me привело к получению двух продуктов — **78** и **79**.⁸⁰

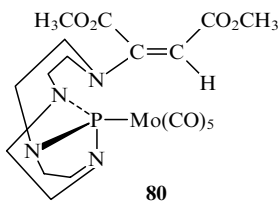


Те же соединения **78** и **79** были выделены и после проведения реакции при мольном отношении **75**:CF₃SO₃Me = 2:1. Авторы предлагают два различных механизма взаимодействия **75** с НВF₄, метилтрифлатом и ТГФ·ВН₃. Согласно первому механизму сначала протекает реакция льюисовой кислоты с НЭП вторичной аминогруппы, за которой следует перенос протона. Такой процесс аналогичен присоединению алкилгалогенидов к вторичным аминам.



В случае комплекса с бораном перенос протона невыгоден и соответствующая структура может быть выделена.

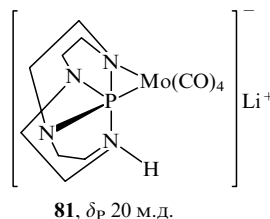
Другой механизм включает первоначальное протонирование второго аксиального азота, *транс*-расположенного к NH. При этом сразу образуется соль **76**.



На сходство **75** со вторичным амином указывает также его взаимодействие с CH₃O₂CC≡CCO₂CH₃ с образованием **80**.

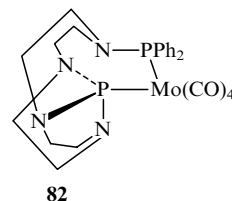
Строение **80** было установлено методом РСА. В целом комплексообразование cyclenPH с Mo(CO)₆ демонстрирует способность фрагмента «cyclen» стабилизировать геометрию ТБП вокруг атома фосфора за счет трансаннулярного взаимодействия. Это взаимодействие достаточно слабое, и в последующих реакциях комплекс может проявлять себя как вторичный амин.

Депротонирование **75** действием BuLi привело к образованию фосфоранидного аддукта.⁸¹

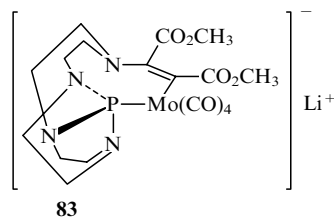


Отметим, что переход от трансаннулярного контакта P...NH в **75** к прямой P—N связи в **81** сопровождается выраженным (96 м.д.) сильнополюсным сдвигом δ_p резонансного сигнала соединения **81** по сравнению с сигналом комплекса **75**. Присутствие в **75** как карбонильных лигандов, так и вторичной аминогруппы заставляет задуматься о механизме формирования комплекса **81**. Хорошо известно, что реакция карбониллов металлов с алкиллитиевыми соединениями приводит к ацильным комплексам. Если такой путь имеет место здесь, то ацильный комплекс должен элиминировать пентаналь с образованием **81**. Но если **75** претерпевает прямое депротонирование бутиллитием с последующей атакой азота на металл, будут выделяться бутан и СО. Так как именно бутан был выделен из реакционной смеси, то это подтвердило протекание процесса по второму пути.

Мы уже не раз отмечали принципиальную особенность трехчленных фосфоранидных циклов P—N—M, а именно наличие в них сильно удлиненной связи P—N, что наряду с отрицательным зарядом комплексного иона **81** существенно увеличивает реакционную способность этого соединения. Так, добавление к нему ClPPh₂ приводит к производному с двумя различными атомами фосфора.



Структура **82** подтверждена данными ИК-, ЯМР ³¹P, ¹³C, ¹H спектроскопии и РСА. Обработка **81** H₃CO₂CC≡CCO₂CH₃ также вызывает разрыв связи Mo—N, в результате чего образуется металлизированный енамин **83**.

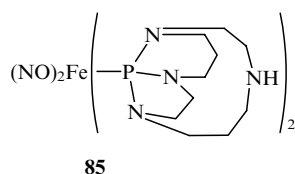
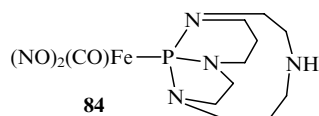


Таким образом, реакция тетрациклических ГФ с молибденовыми и вольфрамовыми комплексами протекает с разрывом связей P—H и P—N, сопровождающимся P-монодентатным связыванием лиганда в открытой форме. Полу-

ченные продукты могут подвергаться дальнейшим превращениям, сопровождающимся переходом к P,N-бидентатной (в том числе фосфоранидной) и P-монодентатной фосфоранидной координации лиганда.

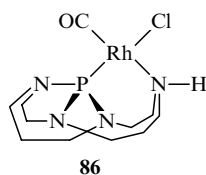
б. Комплексы железа и родия

В отличие от бициклических ТТФ не получили большого распространения в координационной химии железа и родия. На сегодняшний день известно только четыре комплекса железа и родия с cyclamPH- и cyclenPH-лигандами. В уже упоминавшейся работе⁷⁷ было изучено взаимодействие cyclamPH с $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ при разных мольных соотношениях лиганд:металл. Установлено, что реакция протекает с образованием моно- или дзамещенных продуктов **84** и **85**, в которых лиганд связан исключительно через атом фосфора.



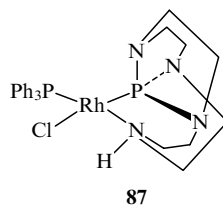
Структура этих веществ подтверждена данными ЯМР ^{31}P и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии (метод химической ионизации). По сравнению с исходным комплексом $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ в ИК-спектрах комплексов **84** и **85** наблюдается сдвиг $\nu(\text{CO})$ (для **84**) и $\nu(\text{NO})$ (для **84** и **85**) в сторону низких частот. Этот факт свидетельствует, что аминоксидофосфитный лиганд является выраженным σ -донором и слабым π -акцептором, по-видимому, из-за присущего ему сильного $p\pi-d\pi$ -взаимодействия. Наличие двух полос поглощения $\nu(\text{NH})$ в соединении **85** (3340 и 3120 см^{-1}) может быть обусловлено, по мнению авторов, межмолекулярными водородными связями.

В этом же исследовании описан синтез хлорокарбонильного комплекса родия **86**, исходя из $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и cyclamPH.

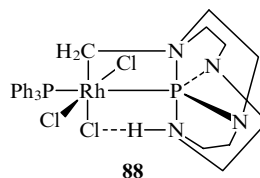


Спектральные характеристики ЯМР ^{31}P и ИК комплекса **86** аналогичны характеристикам уже не раз упомянутых карбонилсодержащих комплексов родия(I) с P,N-бидентатными лигандами.

В работе⁷⁰ была предпринята попытка инициировать таутомерную перегруппировку фосфорана действием на cyclenPH комплексом $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, которая потерпела неудачу. Однако авторы не оговаривают, какой именно результат имело это взаимодействие, поэтому такое утверждение можно трактовать весьма широко, например, как полное отсутствие протекания какой-либо реакции. Последнее, тем не менее, представляется почти невероятным, так как речь идет о контакте весьма реакционноспособного фосфорана и активной родиевой матрицы. Тем более, что cyclenPH легко взаимодействует⁸² с $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (катализатор Улкинсона) с образованием **87**.



Как оказалось, комплекс **87** медленно (в течение двух суток) реагирует с метилхлоридом. При этом получается уникальный родиевый комплекс **88** с пятикоординированным фосфором и четырехчленным циклом P—N—C—Rh.



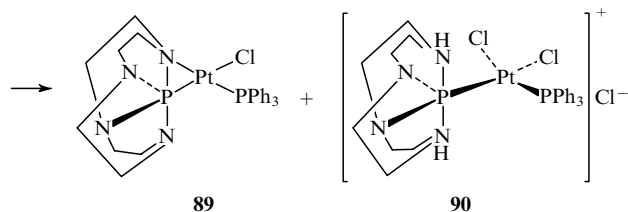
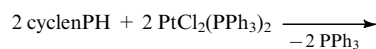
Строение соединений **87** и **88** установлено с привлечением методов ЯМР ^{31}P и ^1H , а строение **88** подтверждено еще РСА. В комплексе **88** координационные полиэдры атома родия — искаженный октаэдр, а атома фосфора — искаженная тригональная бипирамида. Формирование **88**, по-видимому, включает окислительное присоединение CH_2Cl_2 к родию и последующую перегруппировку фрагмента «cyclenP», сопровождающуюся изменением координации атома P от 4 к 5 и атаку атома азота на углерод с вытеснением хлорид-аниона. Интересно, что соединение, подобное **88**, образуется и в среде CDCl_3 , причем сразу после растворения комплекса **87**.

Таким образом, координация тетрациклических ГФ с железом и родием протекает с разрушением гидрофосфорановой структуры лиганда и их P-монодентатным (в случае железа) или P,N-бидентатным (в случае родия) связыванием.

в. Комплексы платины

Именно соединения платины наиболее часто используются при изучении координационных возможностей тетрациклических ГФ. Для них обнаружено впечатляющее многообразие взаимных переходов одних комплексов в другие. Однако в качестве лиганда во всех этих комплексах использовался только cyclenPH; с cyclamPH известно лишь одно соединение.

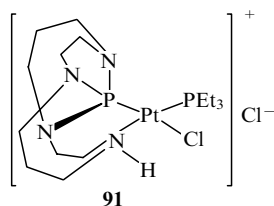
В пионерском сообщении,⁸³ опубликованном в 1987 г., обсуждается необычная реакция между cyclenPH и $\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.



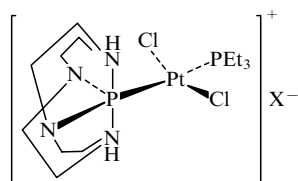
Следует отметить очень высокую величину КССВ $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ для **90** — 5567 Гц (для **89** она равна 3672 Гц) и аномально низкое значение $\nu(\text{Pt}—\text{Cl})$ для комплекса **89** — 249 см^{-1} (для **90** — 275 и 300 см^{-1}). Столь малая величина $\nu(\text{Pt}—\text{Cl})$, как правило, соответствует значительной длине связи $\text{Pt}—\text{Cl}$. Действительно, рентгеноструктурный анализ **89** показал, что расстояние $\text{Pt}—\text{Cl}$ в этом соединении равно $2.44\text{ \AA}$. Геометрия «cyclenP»-лиганда в комплексе **89** является «обычной»: расстояние от атома фосфора до атома азота в

этом трехчленном цикле очень велико — 1.872 Å, в то время как длины трех других Р–N-связей расположены в интервале 1.68–1.70 Å. Из-за напряжения металлоцикла все четыре валентных угла в плоскости квадрата платины значительно отклоняются от 90°. Заметим, что большая длина связи Pt–Cl, как правило, обусловлена сильным *транс*-влиянием соответствующего заместителя. Однако авторы не решились объяснить причину аномалии пятикоординационным состоянием атома фосфора, поскольку значения $\nu(\text{Pt}–\text{Cl})$ в комплексе **90** и *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ достаточно близки. По их мнению, большая длина связи Pt–Cl и низкая величина $\nu(\text{Pt}–\text{Cl})$ могут быть в значительной степени продиктованы стерическими и/или электронными требованиями трехчленного металлоцикла. К анализу этой проблемы мы вернемся позднее.

Реакция между *cyclam*PH и биядерным соединением [Pt₂Cl₄(PEt₃)₂] приводит к катионному комплексу **91**,⁸⁴



в то время как единственным выделенным продуктом реакции того же платинового димера с *cyclen*PH оказался комплекс **92**.

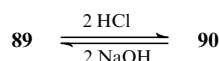


92: X = Cl[–]

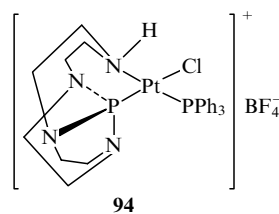
93: X = PF₆[–]

Ионным обменом **92** с KPF₆ получен его аналог **93**. Строение солей **92** и **93** сходно со строением комплекса **90**, однако в последнем хлоридные лиганды характеризуются *cis*-конфигурацией. К установлению структуры соединений **91**–**93** привлекались методы ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹⁵Pt, кондуктометрии, а в случае **91** — и РСА. Все длины связей в первой координационной сфере атома платины в соединении **91** располагаются внутри стандартных интервалов значений. К сожалению, сопоставление комплексообразования *cyclen*PH и *cyclam*PH с одной и той же металлической матрицей не получило дальнейшего развития.

Последующие исследования были посвящены дальнейшим превращениям соединений **89** и **90**. Так, показана⁸⁵ их склонность к взаимопереходу.

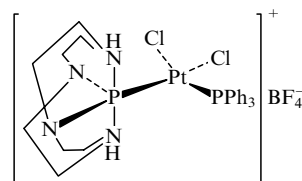


Следует отметить, что монопротонированный интермедиат в этой реакции не был изолирован и даже не наблюдался. Так, взаимодействие **89** с менее чем двумя эквивалентами HCl все равно приводит к продукту **90**, при этом часть исходного комплекса не вступает в реакцию. Это, по-видимому, связано с тем, что хлорид-анион является сильно координирующим лигандом, что может смещать направление реакции в сторону двойного протонирования. Следовательно, использование некоординирующегося аниона способно обеспечить выделение монопротонированного производного. Действительно, реакция **89** с одним эквивалентом HBF₄ дает соединение **94**.



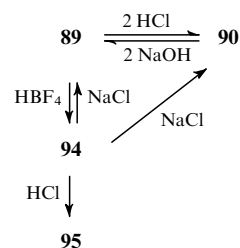
94

Катион **94**, по-видимому, является ключевым интермедиатом конверсии **89** в **90**. В самом деле, при обработке **94** HCl немедленно формируется дипротонированный аддукт **95**.



95

Кроме того, при добавлении к **94** источника хлорид-иона (NaCl) образуются **89** и **90**. В целом взаимопревращения комплексов **89**, **90**, **94** и **95** можно представить в виде следующей схемы:



Структура соединений **90** и **94** была подтверждена методом РСА. В комплексе **90** фосфорный центр имеет конфигурацию искаженной ТБП с более длинными аксиальными Р–N-связями, а в **94** — искаженно-тетраэдрическую (рис. 5). Разрыв связи Р–N увеличивает расстояние фосфор–азот до 2.775 Å, а угол P(1)–Pt–N(1) — на 28.2° по сравнению с аналогичным углом в соединении **89**. Значительное сходство структуры лиганда в соединениях **89**, **90**, **94** свидетельствует о склонности фрагмента «*cyclen*P» сохранять геометрию ТБП.

В дальнейшем^{86,87} было проведено систематическое исследование реакционной способности **89** по отношению к

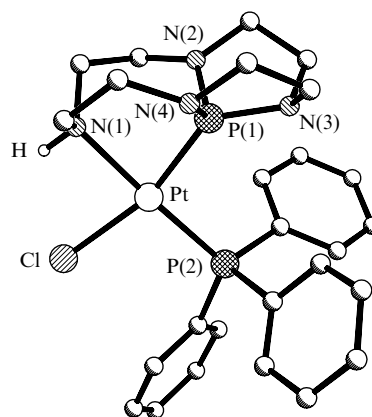
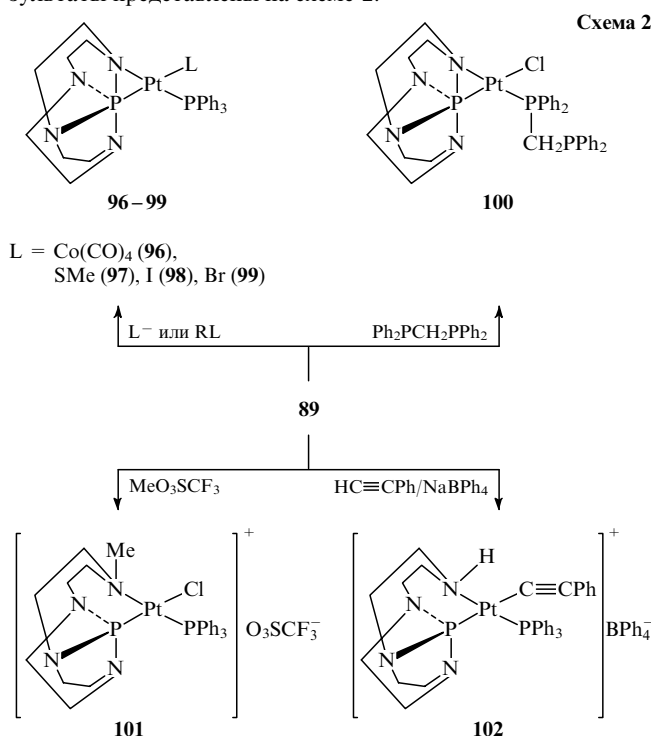


Рис. 5. Структура катиона **94**.

различным нуклеофилам и электрофилам. Полученные результаты представлены на схеме 2.



Реакция **89** с $\text{Na}[\text{Co(CO)}_4]$, NaSMe , KI и KBr дает соответственно продукты замещения **96–99**. Спектры ЯМР соединений **89**, **98** и **99** практически идентичны, за исключением небольших отличий в δ_{P} и $^1J(\text{P,Pt})$. Значения $\nu(\text{CO})$ в **96** существенно меньше, чем в других соединениях типа LCo(CO)_4 . Это свидетельствует о выраженном ионном характере связи $\text{Pt}—\text{Co}$ и наличии у группы Co(CO)_4 частичного отрицательного заряда. В самом деле, при взаимодействии **96** с Me_3SiI образуется комплекс **98** и $\text{Me}_3\text{SiCo(CO)}_4$.

Напротив, реакция **89** с $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ приводит к замещению трифенилфосфинового лиганда, причем попытки вытеснить хлоридный лиганд за координационную сферу платины действием NaBPh_4 не увенчались успехом. Обработка **89** электрофильными агентами, такими как MeI и Bu^nBr , также приводит к соединениям **98** и **99**. Обменные реакции между комплексами платины и RHal ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$), протекающие с замещением хлора при атоме платины, обычно реализуются через окислительное присоединение и восстановительное элиминирование с участием атома металла. Однако аргументов в пользу такого механизма реакции найдено не было даже в ходе низкотемпературного эксперимента. Альтернативой этого механизма может быть образование *N*-алкилированного производного с последующим замещением галогена и элиминированием алкилгалогенида. Действительно, метилирование **89** MeO_3SCF_3 приводит к соли **101**, а ее обработка KI дает **98**.

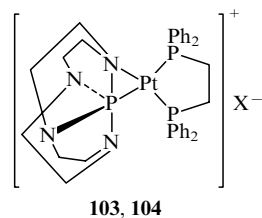
Очень слабые электрофилы не реагируют с **89**. Например, взаимодействие **89** и $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ не протекает даже в кипящем ТГФ. Но при добавлении к реакционной смеси NaBPh_4 образуется **102**. Авторы⁸⁷ сопоставляют различные возможные механизмы образования **102**. По их мнению, имеет место *N*-протонирование, за которым следует координация алкина с замещением хлорид-иона.

Из представленной выше схемы следует, что анионные нуклеофилы замещают Cl^- , а нейтральные — PPh_3 . Катионные электрофилы с некоординирующимися анионами атакуют азот, приводя к разрыву связи $\text{P}—\text{N}$, тогда как электрофилы с координирующимися анионами индуцируют разрыв связи $\text{Pt}—\text{N}$.

Структура соединений **96**, **98**, а также **99** была доказана методом РСА.⁸⁸ При этом вновь обсуждалась причина удлинения связи $\text{Pt}—\text{Cl}$ и малого значения $\nu(\text{Pt}—\text{Cl})$. Этой причиной не может быть только напряжение трехчленного цикла или только сильный *транс*-эффект пятикоординационного фосфора. По мнению авторов, основное различие между структурами **89** и **90** заключается в ориентации оси $\text{N}—\text{P}—\text{N}$ с участием аксиальных атомов азота: в **89** — в плоскости квадрата платины, тогда как в **90** — перпендикулярно ей. Возможно, что в первом случае тригонально-бипирамидальный фосфор является более сильным *транс*-влияющим агентом. Однако возникает вопрос о правомочности подобного сравнения, так как фактически речь идет о совершенно разных лигандах: в **89** координирован один азотный центр, а в **90** — протонированы оба аксиальных атома азота. Поэтому ограниченное *транс*-влияние « $\text{H}_2\text{cyclenP}$ » в комплексе **90** не позволяет делать выводы о таковом для « cyclenP » в **89**. К тому же и в **90** « $\text{H}_2\text{cyclenP}$ » обладает достаточно сильным *транс*-влиянием, хотя и не таким, как в комплексе **89**. Действительно, длина связи $\text{Pt}—\text{Cl}$ *транс*-расположенной к фосфору « $\text{H}_2\text{cyclenP}$ » в **90** равна 2.386 Å, тогда как в **94** она равна 2.353 Å. Связь $\text{Pt}—\text{Cl}$, *транс*-расположенная в **90** к трифенилфосфиновому лиганду, еще короче — 2.343 Å. Из этих данных следует вывод о большем *транс*-влиянии пятикоординационного фосфора по сравнению с четырехкоординационным. И если в **94** расстояние $\text{Pt}—\text{Cl}$ можно считать «нормальным», основываясь на природе фосфорного центра, то в **90** это расстояние аномально велико.

Также едва ли можно полностью согласиться с трактовкой авторами работы⁸⁸ необычно высокого значения $\text{KCCB } ^1J(\text{P,Pt})$ в комплексе **90**. По их мнению, σ -связывающая орбиталь, использованная фосфором для образования связи с платиной, является приблизительно sp^2 -гибридизованной. Отсюда делается заключение, что высокий уровень *s*-характера приводит к большой величине $^1J(\text{P,Pt})$. Но повышение *s*-характера σ -связи должно неминуемо приводить к укорочению связи $\text{Pt}—\text{P}$. Однако связь $\text{Pt}—\text{P}$ в **90** очень длинная — 2.289 Å. Комплексы платины с фосфитами также характеризуются очень большими величинами $\text{KCCB } ^1J(\text{P,Pt})$ (от 5600 до 6000 Гц) и малыми длинами связей $\text{Pt}—\text{P}$ (~2.20 Å).^{89–92} Таким образом, металлизированные фосфораны имеют целый ряд спектральных и структурных аномалий. При этом закономерности, установленные для комплексов с тривиальными фосфор(III)-органическими лигандами, не всегда подтверждаются в случае пятикоординационного фосфора. По-видимому, необходим целенаправленный синтез большой серии гомологичных структур и их тщательное спектральное и структурное исследование для определения взаимных корреляций.

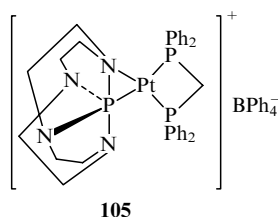
В последней экспериментальной работе⁹³, посвященной комплексам платины, было продолжено изучение реакций **89** с различными фосфинами. Так, при взаимодействии соединения **89** с $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PPh}_2$ получен ионный продукт **103**.



$\text{X} = \text{Cl}^-$ (103), PF_6^- (104)

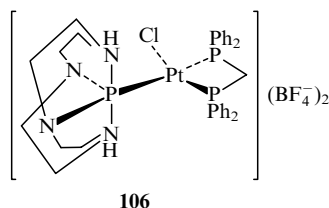
Ионная природа **103** была установлена как спектрально, так и химически: проведен обмен хлорид-иона на PF_6^- с образованием **104**, имеющего практически идентичные с комплексом **103** ЯМР ^{31}P характеристики. Строение ком-

плекса **103** резко отличается от строения соединения **100**. Весьма вероятно, что монодентатная координация лиганда $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ связана с его небольшим хелатным углом (73°), в то время как в $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ он составляет 85° . В большинстве случаев эта разница не имеет принципиального значения. Но в **100** присутствие фосфоранидного трехчленного цикла, по-видимому, ингибирует формирование второго малого цикла. Как уже отмечалось, попытки координировать свободный фосфорный центр в **100** обработкой NaPF_6 или NaBPh_4 были в целом неудачными. При этом формируется смесь аддуктов, разделить которую не удалось, однако авторы⁹³ все-таки постулировали образование комплекса **105**.



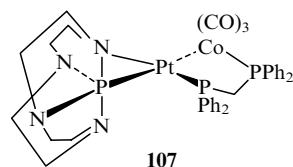
В подтверждение своей точки зрения они приводят только величины δ_P трех различных атомов фосфора и КССВ $^2J(\text{P},\text{P})$. Определить КССВ $^1J(\text{P},\text{Pt})$ не представилось возможным из-за присутствия многочисленных сигналов примесей.

Оказалось, что осуществить координацию свободного фосфорного центра в **100** можно другим путем — разрушением трехчленного цикла. Эта цель была достигнута уже испытанным приемом — действием HBF_4 .



И опять, как и в ходе синтеза **90**, получить монопротонированный аддукт не удалось.

Наличие в структуре **100** некоординированного атома фосфора позволяло надеяться, что при взаимодействии с другим металлокомплексом будет получено гетеробиядерное соединение. В самом деле, реакция **100** с $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ привела к образованию биметаллического комплекса **107** со связью $\text{Pt}-\text{Co}$.



Структура соединений **106** и **107** была установлена методом РСА. Геометрию вокруг атома фосфора в **106** можно описать как искаженную ТБП (рис. 6). Длина аксиальных $\text{P}-\text{N}$ -связей не только превосходит на $0.25-0.30 \text{ \AA}$ длину экваториальных, но даже больше суммы ковалентных радиусов. По-видимому, только своеобразная геометрия « cyclenP » цикла препятствует разрыву этих связей. Обе группы $\text{N}-\text{H}$ образуют водородные связи с противоионом.

Упомянутые выше факты свидетельствуют, что платина может быть легко включена как в трех-, так и в пятичленный цикл одновременно, тогда как участие металла в трех- и четырехчленном цикле реализуется с большим трудом.

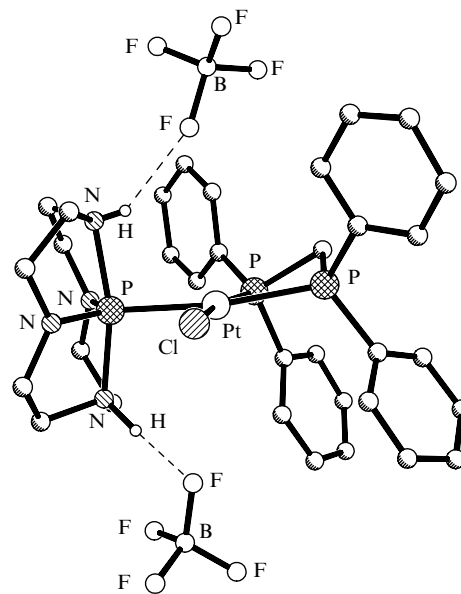


Рис. 6. Строение соединения **106**.

В целом координация cyclenP платиной приводит к металлизированным фосфоранам с P -моно- или P,N -бидентатным связыванием лиганда. Полученные соединения при действии соответствующих агентов способны переходить как друг в друга, так и во множество различных металлокомплексов с меньшим координационным числом фосфора и P,N -бидентатной координацией. Взаимодействие cyclamP и платины изучено явно недостаточно, тем не менее имеющиеся данные указывают на смещение таутомерного равновесия $55a \rightleftharpoons 55b$ в сторону открытой формы с реализацией P,N -бидентатного связывания лиганда.

Очевидно, что ТТФ являются самыми переменными лигандами в координационной химии ГФ. Они способны к N - и P -моно-, N,N - и P,N -бидентатной координации, в том числе фосфоранидного характера. Тетрациклические ГФ могут проявлять себя как амины, амидофосфиты, аминоксидофосфиты или как собственно гидрофосфораны в зависимости от типа кислоты Льюиса, формируя при этом уникальные металлокомплексные соединения. Будучи связанными с металлом, они иногда берут на себя его функции, осуществляя взаимодействие с агентами различной природы. Однако пока неизвестны реакции, в которых бы ТТФ сразу координировались только в P -моно или в P,N -бидентатной фосфорановой форме, без протекания параллельных реакций или без воздействия депротонирующих агентов. Поиск такого рода процессов еще предстоит.

V. Заключение

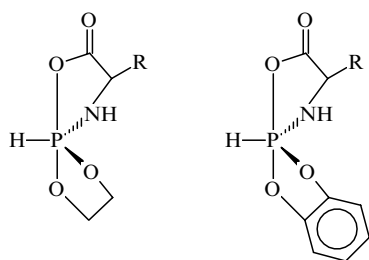
Из приведенного материала видно, что в химии металлопроизводных ГФ достигнуты значительные успехи. Наиболее изученными группами оказались би- и тетрациклические ГФ, новое направление — исследование комплексообразования «трихифосфоранов» — только обозначилось, но обещает достойное продолжение. Вместе с тем богатый координационный потенциал ГФ еще не реализован в должной степени. Укажем на некоторые принципиальные проблемы, решение которых представляется нам актуальным.

1. Сопоставление реакционной способности различных групп ГФ с использованием конкретной металлической матрицы и стандартных условий комплексообразования. Пока таких работ немного — в качестве общего партнера в процессе комплексообразования БАФ, ГСФ и ТТФ известен только $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Остальные платиновые металлы задей-

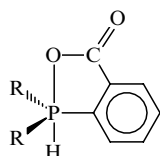
ствованы в меньшей степени. Для БАФ обстоятельно изучены комплексы родия, в то время как палладиевые — очень поверхностно, а примеры платиновых аддуктов отсутствуют вообще. Напротив, для тетрациклических ГФ подробно исследованы платиновые производные, фрагментарно — родиевые и неизвестны — палладиевые. Координационная химия ГСФ пока во многом является химией одного металла — родия, палладий и особенно платина привлечены явно недостаточно. Кроме того, было бы полезным изучить взаимодействие конкретного фосфорана с рядом аналогичных металлокомплексов, например $M(COD)Cl_2$ ($M = Pd, Pt$); $M(CO)_n$ и т. п. Это способствовало бы лучшему пониманию механизма координации ГФ. Такие исследования тоже весьма немногочисленны.

2. Широкое использование всех групп ГФ в катализе, особенно асимметрическом. Сегодня это направление лишь контурно обозначилось — в каталитические процессы были вовлечены некоторые БАФ и ГСФ, в то время как тетрациклические ГФ полностью выпали из поля зрения катализаторов. Ясно, что для лигандов со столь богатыми координационными и стереохимическими свойствами, какими являются ГФ, можно ожидать неординарных результатов.

Особый интерес, в первую очередь для металлокомплексного асимметрического катализа, могут представлять ГСФ с аминокислотными остатками^{94,95}

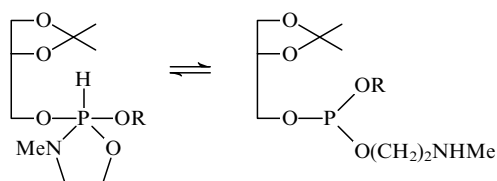


поскольку эти устойчивые соединения легко и с хорошим выходом получают прямым фосфорилированием доступных хиральных предшественников — природных аминокислот. Авторами настоящего обзора начата работа по использованию таких ГСФ в координационном дизайне. Упомянем также об оригинальном ГФ с необычной аксиальной ориентацией связи P—H (см.⁹⁶).



Существенно, что на его основе при действии KOH, $NiCl_2$ и $NaBH_4$ получен активный катализатор олигомеризации этилена.

3. Расширение круга гидрофосфорановых лигандов путем привлечения новых систем, например моноциклических ГФ.⁹⁷



$R = Me, CH_2Ph$

Заслуживают более пристального внимания тетраоксогидрофосфораны, по координационной химии которых опубликована только одна работа.

Необходимо сказать, что в последнее время активно развивается направление по синтезу самых разнообразных БАФ с дополнительными координационными центрами взаимодействием протондонорных реагентов с производными бицикло[3.3.0]-1-фосфа-2,8-диокса-5-азаоктана.⁹⁸ Эти системы также можно рассматривать как перспективные полифункциональные лиганды.

4. Изучение механизма комплексообразования ГФ. Традиционно постулируют взаимодействие с металлсодержащей матрицей таутомера с трехкоординационным атомом фосфора. Однако в целом ряде случаев существование такого таутомера ставится под сомнение. Так, ЯМР- и ИК-спектральное исследование растворов оксазагидрофосфоранов не обнаружило P(III)-формы.^{51,99,100} Кроме того, эти ГСФ не реагируют в мягких условиях с $(\text{acac})Rh(CO)_2$ и $BF_3 \cdot Et_2O$, что не типично для фосфор(III)органических соединений. Постулированное для Phoran таутомерное равновесие также не было зарегистрировано спектрально¹¹ (P(III)-изомер обнаружен только в газовой фазе). Наконец, cyclenPH существует в P(V)-форме в растворе, твердом теле и в газовой фазе,⁷⁸ хотя известна целая серия металлопроизводных, где он координирован в открытой форме. В то же время взаимодействие cyclenPH с B_2H_6 приводит к бисборановому аддукту с пятикоординационным фосфором. Все эти факты указывают на активную роль переходного металла в процессе комплексообразования ГФ и, как следствие, на существование механизма, включающего образование металлгидридного интермедиата (по принципу силанов, вторичных фосфинов или гидрофосфорильных соединений).^{51,101} Вместе с тем, нельзя исключить из обсуждения механизм с участием P(III)-таутомеров ГФ. Напомним, что для Phoran получен бисборановый аддукт, где Phoran присутствует в открытой форме, не говоря уже о том, что для многих ГФ P(III)-изомеры были детектированы спектрально. По-видимому, имеют место оба механизма, причем вклад каждого из них зависит от природы ГФ, кислоты Льюиса и условий реакции. Однако для обоснования этой точки зрения необходимы дополнительные исследования.

Интерес к использованию ГФ в металлокомплексном дизайне не ослабевает, недавно опубликована обобщающая работа Латтмана и соавт.,¹⁰² в которой содержится краткий обзор лигандных свойств cyclenPH. Нам представляется, что современные достижения координационной химии ГФ — только пролог ее дальнейшего развития.

При подготовке рискнов были использованы возможности Кембриджского банка кристаллоструктурных данных (Cambridge Structural Database, release, 1995), позволяющие получить графическое изображение молекул, исходя из депонированных в банке атомных координат кристаллов исследованных соединений.

Литература

1. M.J.Baker, K.N. Harrison, A.G.Orpen, P.G.Pringle, G.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2607 (1992)
2. М.Ногради. *Стереоселективный синтез*. Мир, Москва, 1989
3. В.В.Дунина, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **28**, 1929 (1992)
4. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева. В кн. *Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1989. С.45
5. J.G.Riess, F.Jeanneaux, P.Vierling, J.Wachter, A.Grand. *ACS Symp. Ser.*, **171**, 469 (1981)
6. M.Lattman, S.Chopra, E.Burns. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **30**, 185 (1987)
7. J.G.Riess. *J. Organomet. Chem.*, **281**, 1 (1985)
8. J.G.Riess. *Methods Stereochem. Anal.*, **8**, 695 (1987)
9. J.G.Riess. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **27**, 93 (1986)

10. C.D.Montgomery. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **84**, 23 (1993)
11. D.Bondoux, I.Tkatchenko, D.Houalla, R.Wolf, C.Pradat, J.Riess, B.F.Mentzen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1022 (1978)
12. A.J.Deeming, J.P.Rothwell, M.B.Hursthouse, K.M.Malik. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974 (1980)
13. B.A.Boyce, A.Garroy, S.M.Lehn, D.Parker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1546 (1984)
14. J.M.Kittaneh, H.A.Hodali, H.A.Tagim. *Inorg. Chem. Acta*, **60**, 223 (1982)
15. D.Bondoux, B.F.Mentzen, I.Tkatchenko. *Inorg. Chem.*, **20**, 839 (1981)
16. C.Pradat, J.G.Riess, D.Bondoux, B.F.Mentzen, I.Tkatchenko, D.Houalla. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2234 (1979)
17. F.Jeanneaux, J.G.Riess, J.Wachter. *Inorg. Chem.*, **23**, 3036 (1984)
18. D.Bondoux, D.Houalla, C.Pradat, J.G.Riess, I.Tkatchenko, R.Wolf. *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, **3**, 969 (1979)
19. M.C.Bonnet, B.Stitou, I.Tkatchenko. *J. Organomet. Chem.*, **279**, C1 (1985)
20. M.C.Bonnet, I.Tkatchenko, R.Faure, H.Loiseleur. *Nouv. J. Chim.*, **7**, 601 (1983)
21. J.Wachter, F.Jeanneaux, P.Brun, J.G.Riess. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 476 (1983)
22. J.Wachter, F.Jeanneaux, G.Le Borgne, J.G.Riess. *Organometallics*, **3**, 1034 (1984)
23. P.Brun, P.Vierling, J.G.Riess. *Inorg. Chem.*, **26**, 1451 (1987)
24. P.Vierling, J.G.Riess, A.Grand. *Inorg. Chem.*, **25**, 4144 (1986)
25. S.Agbossou, M.C.Bonnet, I.Tkatchenko. *Nouv. J. Chim.*, **9**, 311 (1985)
26. I.Tkatchenko. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 311 (1983)
27. D.Ballivet-Tkatchenko, M.Bonnet, R.Faure, H.Loiseleur. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 468 (1983)
28. M.Aresta, D.Ballivet-Tkatchenko, M.Bonnet, R.Faure, H.Loiseleur. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2994 (1985)
29. P.Vierling, J.G.Riess, A.Grand. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2466 (1981)
30. L.Mordenti, J.L.Roustan, F.Tomi, M.Postel, J.G.Riess. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 473 (1983)
31. L.Mordenti, J.L.Roustan, J.G.Riess. *Organometallics*, **2**, 843 (1983)
32. L.Mordenti, J.L.Roustan, J.G.Riess. *Inorg. Chem.*, **23**, 4503 (1984)
33. G.Le Borgne, L.Mordenti, J.G.Riess, J.L.Roustan. *Nouv. J. Chim.*, **10**, 97 (1986)
34. P.Vierling, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2432 (1984)
35. P.Vierling, J.G.Riess. *Organometallics*, **5**, 2543 (1986)
36. J.Wachter, F.Jeanneaux, J.G.Riess. *Inorg. Chem.*, **19**, 2169 (1980)
37. J.Wachter, B.F.Mentzen, J.G.Riess. *Angew. Chem.*, **93**, 299 (1981)
38. F.Jeanneaux, A.Grand, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4272 (1981)
39. J.Wachter, A.Mitschler, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2121 (1981)
40. J.Wachter, J.G.Riess, A.Mitschler. *Organometallics*, **3**, 714 (1984)
41. J.G.Riess, U.Klement, J.Wachter. *J. Organomet. Chem.*, **280**, 215 (1985)
42. R.Contreras, D.Houalla, A.Klaebe, R.Wolf. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3953 (1981)
43. R.Contreras, A.Murillo, G.Uribe, A.Klaebe. *Heterocycles*, **23**, 2187 (1985)
44. D.Houalla, F.H.Osman, M.Sanchez, R.Wolf. *Tetrahedron Lett.*, 3041 (1977)
45. D.Houalla, M.Sanchez, R.Wolf. *Tetrahedron Lett.*, 4675 (1978)
46. K.Gavrilov, I.Michel, A.Teleshev, E.E.Nifant'ev. *J. Organomet. Chem.*, **461**, 229 (1993)
47. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1364 (1994)
48. L.G.Hubert-Pfalzgraf. *Inorg. Chim. Acta*, **88**, 89 (1984)
49. Н.А.Полежаева, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **54**, 1899 (1985)
50. К.Н.Гаврилов, Е.Ю.Жоров, А.Т.Телешев, В.А.Павлов, Л.С.Горшкова, Е.И.Клабуновский, Э.Е.Нифантьев. В кн. *Тез. докл. 2-го Респ. совещ. по асимметрическим реакциям*. Телави, 1989. С.32
51. E.Nifant'ev, K.Gavrilov, G.Timofeeva, A.Teleshev, S.Krasnokutsky, E.Zhorov, V.Pavlov, E.Klabunovsky. *J. Organomet. Chem.*, **397**, 245 (1990)
52. А.Т.Телешев, К.Н.Гаврилов, А.Р.Беккер, Н.Н.Невский, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **62**, 2470 (1992)
53. К.Н.Гаврилов, А.Т.Телешев, А.Р.Беккер, Н.Н.Невский, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **63**, 2791 (1993)
54. К.Н.Гаврилов, А.И.Ребров, С.В.Рыков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 99 (1994)
55. Е.Ю.Жоров, К.Н.Гаврилов, В.А.Павлов, А.Т.Телешев, Ю.Д.Корешков, Л.С.Горшкова, Э.Е.Нифантьев, Е.И.Клабуновский. В кн. *Тез. докл. 2-го респ. совещ. по асимметрическим реакциям*. Телави, (1989). С.33
56. K.Gavrilov, A.Teleshev, E.Nifant'ev. *J. Organomet. Chem.*, **461**, 233 (1993)
57. К.Н.Гаврилов, А.Т.Телешев. *Координац. химия*, **20**, 786 (1994)
58. К.Н.Гаврилов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1660 (1994)
59. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель, Е.Г.Орлова, А.Т.Шуваев, А.В.Козинкин. *Координац. химия*, **19**, 326 (1993)
60. И.С.Михель, К.Н.Гаврилов. *Координац. химия*, **20**, 54 (1994)
61. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Журн. неорг. химии*, **38**, 643 (1993)
62. H.Nakazawa, K.Kubo, K.Migoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5863 (1993)
63. Y.Vannoorenberghe, G.Buono. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6142 (1990)
64. R.Contreras. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **87**, 49 (1994)
65. К.Н.Гаврилов, Д.В.Лечкин. *Координац. химия*, **21**, 432 (1995)
66. J.E.Richman, T.J.Atkins. *Tetrahedron Lett.*, 4333 (1978)
67. T.J.Atkins, J.E.Richman. *Tetrahedron Lett.*, 5149 (1978)
68. M.Lattman, M.M.Olmstead, P.P.Power, D.W.H.Rankin, H.E.Robertson. *Inorg. Chem.*, **27**, 3012 (1988)
69. J.-M.Dupart, S.Pace, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1051 (1983)
70. J.-M.Dupart, G.Le Borgne, S.Pace, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1202 (1985)
71. J.-M.Dupart, A.Grand, S.Pace, J.G.Riess. *Inorg. Chem.*, **23**, 3776 (1984)
72. F.Bouvier, J.-M.Dupart, J.G.Riess. *Inorg. Chem.*, **27**, 427 (1988)
73. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *Inorg. Chem.*, **29**, 271 (1990)
74. M.Lattman, S.K.Chopra, A.H.Cowley, A.M.Arif. *Organometallics*, **5**, 677 (1986)
75. P.de Meester, M.Lattman, S.S.C.Chu. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Crystallogr.*, **43**, 162 (1987)
76. J.-M.Dupart, A.Grand, S.Pace, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2316 (1982)
77. J.-M.Dupart, A.Grand, J.G.Riess. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1167 (1986)
78. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane, S.K.Chopra. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3103 (1989)
79. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, 1538 (1989)
80. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *Organometallics*, **10**, 1326 (1991)
81. D.V.Khasnis, J.M.Burton, H.Zhang, M.Lattman. *Organometallics*, **11**, 3745 (1992)
82. E.G.Burns, S.S.C.Chu, P.de Meester, M.Lattman. *Organometallics*, **5**, 2383 (1986)
83. M.Lattman, E.G.Burns, S.K.Chopra, A.H.Cowley, A.M.Arif. *Inorg. Chem.*, **26**, 1926 (1987)
84. D.E.Berry, J.Browning, G.W.Bushnell, K.R.Dixon, A.Pidcock. *Can. J. Chem.*, **67**, 48 (1989)
85. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *Inorg. Chem.*, **28**, 681 (1989)
86. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *Inorg. Chem.*, **28**, 2594 (1989)
87. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane. *Phosphorus Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **49–50**, 459 (1990)
88. U.Siriwardane, D.V.Khasnis, M.Lattman. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Crystallogr.*, **45**, 1628 (1989)
89. A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi. *Proc. Chem. Soc.*, 184 (1962)
90. N.Ahmad, E.W.Ainscough, T.A.James, S.D.Robinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 1148 (1973)
91. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель, Ф.М.Овсянников, А.Т.Шуваев, Т.А.Любезнова. *Журн. неорг. химии*, **39**, 933 (1994)
92. Е.Н.Расакина, Н.С.Магомедова, В.К.Бельский, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **65**, 214 (1995)
93. D.V.Khasnis, M.Lattman, U.Siriwardane, H.Zhang. *Organometallics*, **11**, 2074 (1992)

94. B.Garrigues, A.Munoz, M.Koenig, M.Sanchez, R.Wolf. *Tetrahedron*, **33**, 635 (1977)
95. B.Garrigues, A.Munoz, M.Mulliez. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **9**, 183 (1980)
96. R.A.Kemp. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **87**, 83 (1994)
97. Д.А.Предводителей, Г.А.Урванцева, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **43**, 1801 (1973)
98. D.Houalla, Z.Bounja, M.-C.Monje, S.Skouta. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **81**, 1 (1993)
99. M.Sanchez, J.Ferekn, J.Brazier, A.Munoz, R.Wolf. *Rocz. Chem.*, **45**, 131 (1971)
100. Н.П.Гречкин, Р.Р.Шагидуллин, Л.Н.Гришина. *Докл. АН СССР*, **161**, 115 (1965)
101. R.Schunn. *Inorg. Chem.*, **12**, 1573 (1973)
102. D.V.Khasnis, J.M.Burton, J.D.McNeil, H.Zhang, M.Lattman. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **87**, 93 (1994)

COORDINATION CHEMISTRY OF HYDROPHOSPHORANE COMPOUNDS

K. N. Gavrilov, I. S. Mikhel

Ryazan State University of Education

46, Ul. Svobody, 390000 Ryazan, Russian Federation, Fax +7(0912)44-4390

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,

47, Leninskii Prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

The results of investigation of hydrophosphorane compounds as ligands for metallocomplex synthesis and catalysis were summarized and discussed. The main directions of coordination of hydrophosphoranes, structure of their metalloderivatives, possible mechanism of complexation were considered. The perspectives of hydrophosphoranes using in the modern coordination design were shown.

Bibliography — 102 references.

Received 28th Jule 1995