

УДК 547.892+546.92/74

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НЕОБЫЧНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ С 1,3,6-АЗАДИФОСФАЦИКЛОГЕПТАНАМИ

© 2023 г. Э. И. Мусина^{1,*}, И. Д. Стрельник¹,
И. А. Литвинов¹, член-корреспондент РАН А. А. Карасик¹

Поступило 02.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принято к публикации 21.02.2023 г.

Предложен новый способ получения бис-фосфинсульфидов и хелатных комплексов никеля и платины 1,3,6-азадифосфациклогептанов, основанный на способности 14-членных 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов претерпевать в растворах обратимое превращение в смесь *мезо*- и *рац*-изомеров 7-членных дифосфинов. При взаимодействии 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с серой в зависимости от условий проведения реакции образуются 14-членные тетрафосфинсульфиды или 7-членные дифосфинсульфиды. Реакция 1,3,6-азадифосфациклогептанов, формирующихся в результате обратимой диссоциации 14-членных тетрафосфинов в хлороформе, с $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$ или $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ дает соответствующие хелатные комплексы. Структуры *мезо*-изомера дисульфида 1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана, [бис(1-изопропил-1-аза-3,6-дифенил-3,6-дифосфациклогептан)никель (II)] бис-тетрафторобората, бис-(κ^2 -1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)хлороникель тетрафторобората и дихлоро[3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-(*RS*)-дифосфациклогептан]платины (II), выделенных в кристаллическом виде, подтверждены данными рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3,6-азадифосфациклогептаны, комплексы никеля, комплексы платины, макроциклы, динамическая система, превращения

DOI: 10.31857/S2686953522600842, **EDN:** BCHDXW

ВВЕДЕНИЕ

Хелатные комплексы переходных металлов с дифосфиновыми лигандами давно привлекают интерес исследователей благодаря широкому применению в самых разнообразных каталитических процессах [1]. Каталитическая эффективность дифосфиновых комплексов с переходными металлами во многом определяется стерическими и электронными особенностями лигандов [2, 3]. Среди них особо выделяются циклические дифосфиновые лиганды, в частности циклические аминометилфосфины, интерес к которым существенно возрос в связи с их уникальным строением: они способны образовывать с переходными

металлами устойчивые хелатные комплексы за счет координации двумя фосфиновыми донорными центрами. В то же время гетероциклические атомы азота расположены в непосредственной близости от центрального иона и выступают в качестве внутримолекулярного основания, участвующего во вторичных взаимодействиях, в частности, связанных с активацией молекулярного водорода и переносом протона от и к металлоцентру [4–6]. Эта способность является основой их каталитических свойств в процессах электроокисления водорода и получения водорода, восстановления CO_2 до CO , где металлокомплексы выступают как аналоги природных гидрогеназ [7, 8]. Среди многочисленных работ по синтезу и исследованию каталитических свойств биомиметических комплексов с циклическими аминометилфосфиновыми лигандами выделяются работы с использованием 1,3,6-азадифосфациклогептанов, комплексы никеля которых продемонстрировали в ряде случаев высокую эффективность [9–12]. Как правило, комплексы никеля с 1,3,6-азадифосфациклогептанами синтезируются пря-

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, 420088 Казань, Россия

*E-mail: elli@iopc.ru

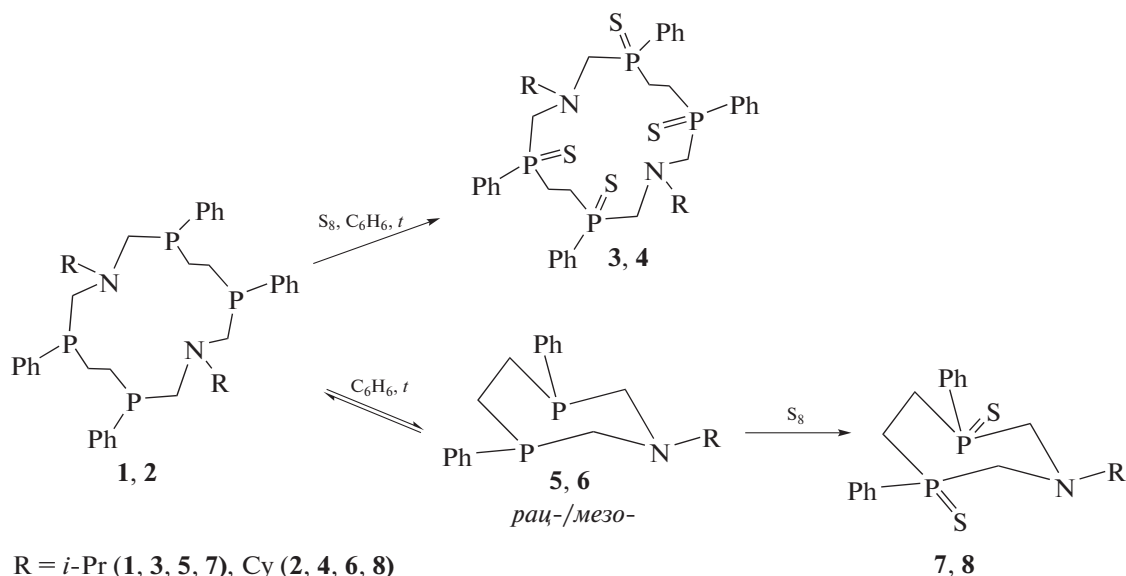


Схема 1. Синтез циклических и макроциклических сульфидов.

мым взаимодействием лиганда с производными никеля (II) [9, 12], либо осуществляется модификация функциональных групп лиганда в подготовленном комплексе [10, 11]. В то же время, как было показано ранее, в ходе реакции Манниха между бис(арилфосфино)этаном, формальдегидом и первичным амином формируется динамическая система взаимопревращающихся продуктов как циклического ((1 + 1)-конденсация), макроциклического ((2 + 2)-конденсация), так и ациклического строения. Выделение из реакционной смеси 1,3,6-азадифосфациклогептанов наблюдается исключительно при использовании ароматических или бензилзамещенных аминов [13–16]. Использование в данной реакции сильноосновных алкиламинов, как правило, приводит к выделению в кристаллическом виде только макроциклических 14-членных тетрафосфинов [17–19]. Таким образом, прямой синтез 1,3,6-азадифосфациклогептанов с алкильными заместителями при атомах азота, а следовательно, и их комплексов, представляется невозможным. В то же время 14-членные аминотетрафосфины в растворах, особенно в присутствии незначительных количеств протонодоноров, также формируют динамическую систему за счет обратимой диссоциации с образованием желаемых 1,3,6-азадифосфациклогептанов, существующих в виде смеси *мезо*- и *рац*-диастереомеров [17, 19]. При этом содержание исходного макроцикла в равновесной смеси составляло 2–6%, *мезо*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана — 25–30%, *рац*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана — 73–87%. Мы предположили, что способность макроциклических аминотетрафосфинов расщепляться на два цикла меньшего размера может быть использова-

на для получения недоступных ранее комплексов никеля или платины.

В данной работе мы представляем новый подход к синтезу комплексов никеля и платины с 1-алкил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептанами, включающий последовательную диссоциацию 14-членного макроцикла в растворе и взаимодействие образующейся смеси с производными никеля (II) и платины (II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделью для исследования структурного и конформационного поведения циклических и макроциклических фосфиновых лигандов в условиях комплексообразования зачастую служит их поведение в реакциях окисления или сульфидирования, где неподеленная электронная пара атома фосфора также оказывается задействована в образовании ковалентной связи. Взаимодействие *RRRR*/*SSSS*-изомеров 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов **1** или **2** с серой при 80°C в течение 12 ч приводит к соответствующим тетрасульфидам **3** или **4** соответственно. После охлаждения реакционной смеси соединения **3** и **4** выпадали в виде кристаллических осадков белого цвета, которые стабильны при хранении на воздухе. Выход продуктов составил 71 и 74% соответственно (схема 1).

В ESI-масс-спектрах соединений **3** и **4** зарегистрированы основные пики с m/z 787 $[M]^+$ и 867 $[M]^+$ соответственно, что подтверждает сохранение макроциклического строения. Один сигнал в спектре $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР и один набор харак-

терных сигналов в спектре ^1H ЯМР свидетельствуют об образовании единственного продукта.

После отделения тетрасульфида **4** из сконцентрированного фильтрата были выделены единичные кристаллы дисульфида *мезо*-изомера 1-аза-3,5-дифосфациклогептана **8**, структура которого была установлена методами ЯМР- и масс-спектроскопии и подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристалла (рис. 1).

По данным РСА, соединение **8** представляет собой *мезо*-изомер, в котором азадифосфациклогептановый фрагмент имеет типичную для циклогептанов конформацию “твист-кресло”. Фосфинсульфидные группы и фенильные заместители при атомах фосфора расположены аксиально и имеют *цис*-расположение относительно условной линии P(3)–P(6). Длины P=S-связей составляют 1.951(1) и 1.953(1) Å. Шестичленный цикл в циклогексильном заместителе имеет конформацию “кресло”.

Согласно данным ЯМР-спектроскопии, макроциклические тетрасульфиды **3** и **4** в растворе бензола или хлороформа не претерпевают превращений в другие изомеры или производные семичленных циклов **5** и **6** в течение месяца. Поэтому мы предположили, что дисульфид **8** является продуктом взаимодействия серы и циклического дифосфина **6**, который в небольшом количестве образуется при растворении в бензоле исходного макроциклического тетрафосфина **2**.

Для проверки возможности использования 14-членных макроциклических аминотетрафосфинов в синтезе различных четырехкоординированных P(V)-производных 7-членных циклов был проведен следующий эксперимент. Макроцикл **1** кипятили в бензоле в течение 20 ч, после чего в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР были зарегистрированы сигналы при –29.0 м. д. и –25.2 м. д., принадлежащие *RR/SS*- и *RS*-изомерам 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, при этом сигнал макроцикла **1** при –31.3 м. д. практически исчезал. Последующее добавление серы к смеси *RR/SS*- и *RS*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5** привело к образованию смеси изомеров соответствующих сульфидов *рац*-**7** и *мезо*-**7**, формирование которых детектировалось появлением в спектре ^{31}P ЯМР реакционной смеси двух сигналов при 46 и 43 м. д. с тем же соотношением интегральных интенсивностей, что и в исходной смеси несulfированных производных (1 : 0.3) (схема 1). Дисульфиды *рац*-**7** и *мезо*-**7** были выделены в виде кристаллического порошка, однако попытки разделить смесь стереоизомеров методом дробной кристаллизации оказались безуспешными. Тем не менее удалось охарактеризовать каждый из них методом ЯМР-спектроскопии.

Проверенный на реакциях сульфирования метод синтеза производных 7-членных аминотетра-

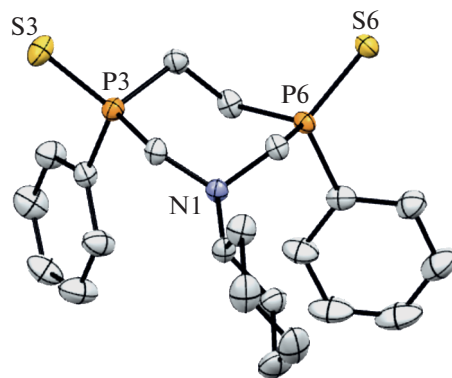


Рис. 1. Молекулярная структура дисульфида **8** (атомы водорода не показаны).

фосфинов был применен для получения комплексов никеля и платины с 1,3,6-азадифосфациклогептанами. С целью ускорения превращения заменить на 1,8-диалкил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов **1** или **2** в 7-членные циклы **5**, **6** в качестве растворителя был использован хлороформ, в котором превращения макроциклов происходят без нагревания в течение 23 ч [17]. Так, наряду с сигналами 14-членного макроцикла при –31.98 м. д. (для **1**) и –31.62 м. д. (для **2**) наблюдались появление и равномерное быстрое увеличение интенсивности сигналов *мезо*-изомера 7-членных циклов при –27.45 м. д. (R = *i*-Pr), –28.14 м. д. (R = Cy) и *рац*-изомеров при –31.2 м. д. (для R = *i*-Pr, Cy). Содержание исходного макроцикла в равновесной смеси составило 2%, *мезо*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана – 25–30%, *рац*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана – 68–73%.

Быстрое добавление раствора тетрафторобората никеля в ацетонитрил к образовавшейся смеси изомеров **5** или **6** приводило к образованию окрашенной в красно-бурый цвет смеси, в спектре ^{31}P ЯМР которой регистрируются несколько широких сигналов в области 36–55 м. д. Наличие в растворе смеси комплексов изомерных лигандов и стабильных конформеров комплексов никеля с разным взаимным расположением и конформациями несимметричных 1,3,6-азадифосфациклогептанов наряду со способностью ацетонитрила координироваться, давая соответствующие пяти- или шестикоординированные комплексы [9], делает интерпретацию ЯМР спектров крайне сложной.

Перекристаллизация порошков, выделенных из реакционной смеси после удаления растворителя и промывки диэтиловым эфиром, медленной диффузией гексана в насыщенный раствор комплекса **9** в смеси ацетонитрил/хлороформ или эфира в насыщенный раствор комплекса **10** в

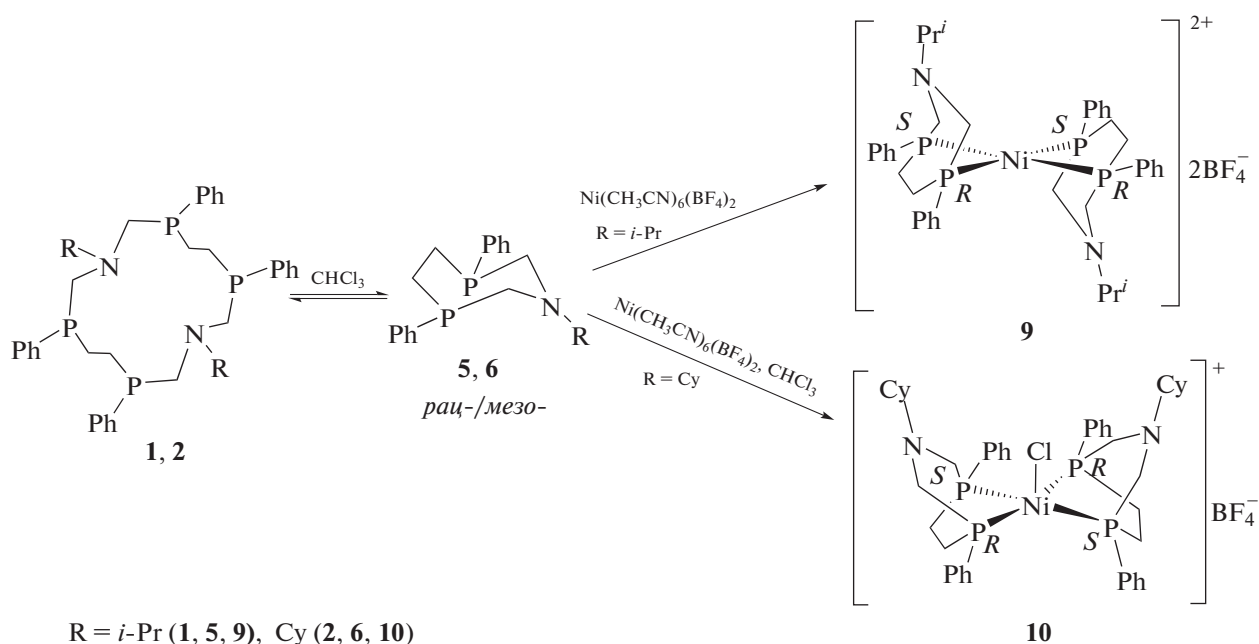


Схема 2. Синтез комплексов никеля с 1-аза-3,6-дифосфациклогептанами (9, 10).

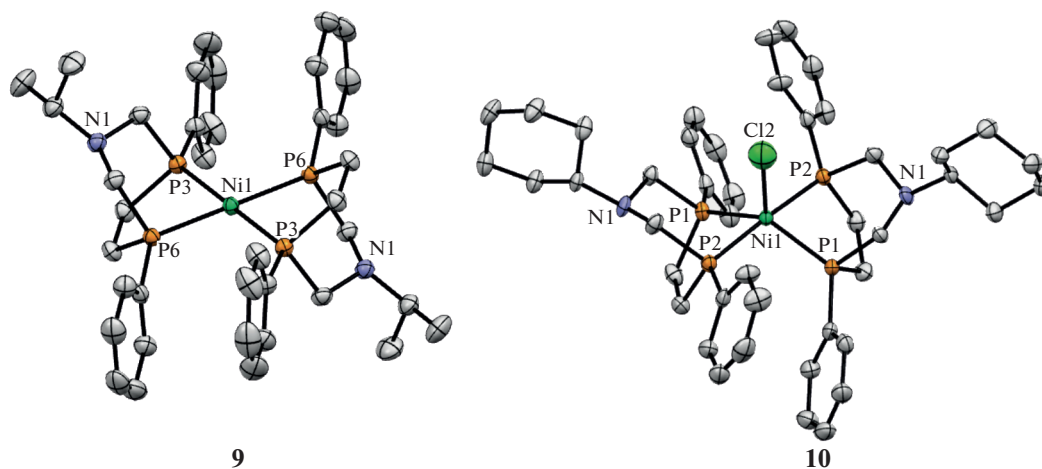


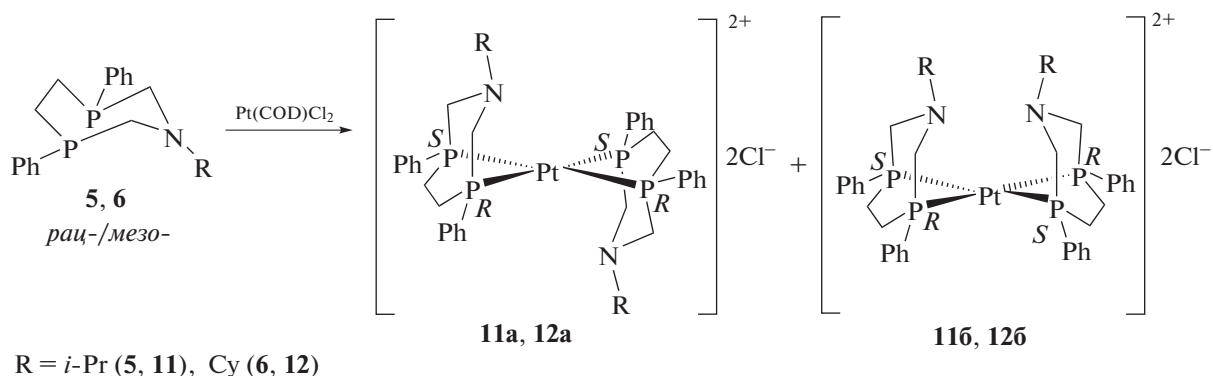
Рис. 2. Структура катионов комплексов 9 и 10 (атомы водорода не показаны, эллипсоиды в катионе 9 установлены на уровне вероятности 30%).

хлороформе приводит к выпадению небольшого количества кристаллов чистых комплексов *мезо*-изомеров 9 и 10. В ESI-масс-спектрах комплексов 9 и 10 наблюдаются два пика двухзарядного катиона, соответствующего составу $[M - 2BF_4]^{2+}$ и однозарядного катиона, соответствующего составу $[M - 2BF_4 + X]^+$ ($X = CN$ (для 9), Cl (для 10)). Вероятно, в случае комплекса 9 в результате ионизации происходит расщепление молекул растворителя и внедрение их анионной части в комплексную частицу. Для комплекса 10 замену одного тетрафтороборат-аниона на хлор, который, являясь хорошо координирующим ионом,

вошел во внутреннюю координационную сферу иона никеля с образованием соответствующего комплекса, можно объяснить наличием следов HCl в хлороформе, из которого осуществляли перекристаллизацию комплекса 10.

Структуры комплексов 9 и 10 установлены методом РСА (рис. 2).

В катионах комплексов 9 и 10 ион никеля координирован двумя циклическими дифосфиновыми лигандами по хелатному типу. Ион никеля в комплексе 9 четырехкоординированный и имеет плоско-квадратную геометрию, тогда как в комплексе 10 — тригонально-пирамидальную

Схема 3. Синтез комплексов платины **11**, **12**.

геометрию (угол P1–Ni–P1 равен 175.25°, угол P2–Ni–P2 равен 136.45°, индекс тригональности по Аддисону составляет 0.65) [20] за счет дополнительной координации атома хлора. Длина связей P–Ni и хелатный угол P–Ni–P в комплексах имеют типичные для бис-P,P-хелатных комплексов с циклическими дифосфинами значения (угол P–Ni–P около 78°–79°, длины связей P–Ni – 2.194–2.206 Å). Лиганды в комплексах **9** и **10** представляют собой *RS*-изомеры и имеют конформацию “ванна”, как в случае схожих комплексов никеля с 4-(CF₃)C₆H₄–, 4-(COOH)C₆H₄– и бензгидрилзамещенными 1,3,6-азадифосфациклогептанами [9, 11], при этом хелатные шестичленные металлоциклы имеют конформацию “кресло”, в которой аминогруппы двух гетероциклов направлены от иона никеля, расстояния Ni...N составляют 3.694 и 3.787 Å соответственно. Взаимное расположение лигандов относительно иона никеля в комплексах **9** и **10** разное. Так, в целом комплекс **9** имеет *RSSR*-конфигурацию, при которой атомы фосфора одной конфигурации разных лигандов имеют *цис*-расположение относительно иона никеля и аминотильные фрагменты двух гетероциклов расположены по разные стороны от плоскости P₄Ni, тогда как комплекс **10** имеет *RSRS*-конфигурацию с *транс*-расположением атомов фосфора одной конфигурации разных лигандов и положением аминотильных фрагментов по одну сторону. Аналогичное расположение лигандов наблюдалось в единственном представленном в Кембриджской базе структурных данных пятикоординированном комплексе никеля на основе 4-(COOH)C₆H₄-замещенного азадифосфациклогептана с ацетонитрилом в качестве со-лиганда [10].

Комплексы платины (II) с хелатирующими дифосфиновыми лигандами значительно менее лабильны, по сравнению со своими никелевыми аналогами, и не склонны к образованию пяти- или шестикоординированных комплексов. Поэтому их строение в растворах более предсказуемо и ЯМР-спектральная картина более четкая.

Кроме того, для комплексов платины с арилзамещенными 1,3,6-азадифосфациклогептанами нами был разработан протокол количественного перевода *рац*-изомера в *мезо*-форму путем постепенного добавления соли платины [21], что позволяет избежать получения олигомерных комплексов. Действительно, взаимодействие смеси изомеров 1,3,6-азадифосфациклогептанов **5** или **6** с Pt(COD)Cl₂ (COD = 1,5-циклооктадиен) в соотношении 2 : 1 в условиях постепенного добавления комплекса платины, необходимого для перевода *рац*-изомера в *мезо*-форму за счет более быстрого связывания, приводит к образованию бис-хелатных комплексов **11**, **12** с исключительно *RS*-изомером **5** или **6** (схема 3).

Разделить изомеры **а** и **б** комплексов **11** и **12** методом дробной кристаллизации не удалось ввиду их хорошей растворимости. Отсутствие других продуктов и большая разница в соотношении разных изомеров позволили охарактеризовать комплексы **11а**, **б** методом ЯМР-спектроскопии. Косвенным доказательством изомерной природы комплексов **а** и **б** является количественное образование единственного монолигандного хелатного комплекса **13** после добавления еще одного эквивалента дихлорида платины к смеси **12а** и **12б** (схема 4).

Комплекс **13** был выделен в чистом виде и полностью охарактеризован, структура установлена методом РСА (рис. 3).

В комплексе **13** платина имеет плоско-квадратное лигандное окружение, сформированное двумя атомами фосфора циклического лиганда и двумя *цис*-расположенными хлоро-лигандами. Хелатный угол P(3)–Pt–P(6) равен 77.99°. Атомы фосфора в лиганде имеют *R*- и *S*-конфигурацию. Конформация семичленного гетероцикла “кресло” с практически плоским P–CH₂–CH₂–P-фрагментом является необычной для циклогептанов, но ранее уже была обнаружена для хелатных комплексов платины и палладия с 1,3,6-азадифосфациклогептанами [21, 22]. Обращает на

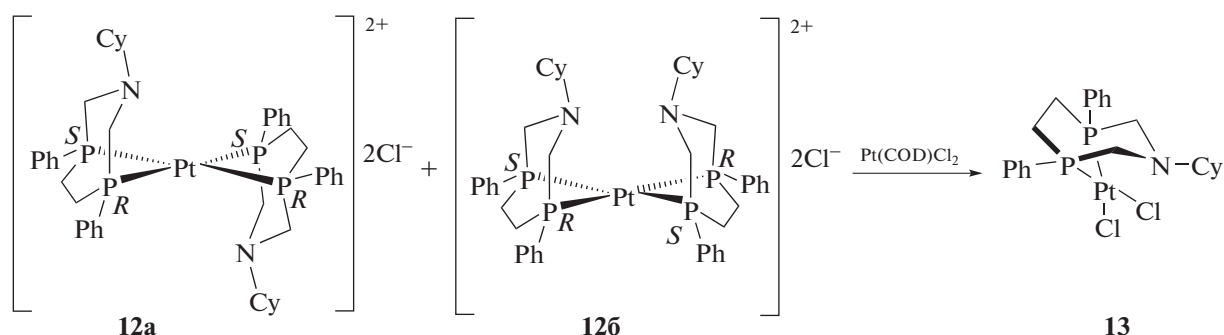


Схема 4. Синтез комплекса платины 13.

себя внимание достаточно близкое расположение атома азота к атому платины (расстояние N(1)...Pt составляет 3.38 Å).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали и дегазировали стандартными методами. Синтез 1,8-диизопропил- и 1,8-дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-ди-аза-3,6,10,13-(*RRRR*/*SSSS*)-тетрафосфациклотетрадеканов **1** и **2** и их превращение в 1-аза-3,6-дифосфациклопептаны **5** и **6** представлены в литературе [17]. Все операции с фосфинами проводили в инертной атмосфере. Исходные комплексы Pt(COD)Cl₂ [23] и Ni(CH₃CN)₆(BF₄)₂ [24] были получены по модифицированным методикам.

ЯМР-эксперименты проводили при температуре 303 К. Спектры ¹H и ³¹P ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance-DRX 400 (Германия) на частотах 400.13 и 161.98 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены в шкале δ (м. д.) относительно сигнала SiMe₄ (δ_H 0.0 м. д. и δ_C 0.0 м. д.) и относительно сигнала H₃PO₄ (δ_P 0.0 м. д.). Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH,

Германия) с ионной ловушкой. Измерения проводили в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне *m/z* от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло –3500 В. В качестве газа-осушителя использовали азот с температурой 250°C и расходом 10 л мин^{–1}. В качестве элюента использовали смесь метанол/вода (70 : 30, об.) со скоростью потока 0.2 мл мин^{–1} (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации 1 × 10^{–6} г л^{–1}. В поток пробу объемом 20 мл вводили через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США) Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовали программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе EuroEA3028-NT-OM (Eurovector SpA, Италия). Количественные измерения и оценку полученных данных проводили при помощи программного обеспечения Callidus 4.1.

1,8-Диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 3. К раствору макроцикла **1** (0.034 г, 0.05 ммоль) в 4 мл бензола присыпали S₈ (0.007 г, 0.21 ммоль) и затем добавили еще 1 мл бензола. Раствор перемешивали при кипячении в течение 12 ч. Выпавший после охлаждения кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром 3 раза и сушили на масляном насосе при 0.03 мм. рт. ст. Выход 0.026 г (71%). *T*_{пл.} = 130–137°C. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., TMS): 7.96–8.07 (м, 8H, *o*-Ph), 7.44–7.53 (м, 12H, *m,n*-Ph), 4.62 (д. кв, ³*J*_{HH} 6.8 Гц, ³*J*_{HH} 6.4 Гц, 2H, CH₃CH), 4.08–4.35 (м, 4H, P–CH₂–N), 3.36–3.51 (м, 4H, P–CH₂), 2.89 (уш. д, 4H, ²*J*_{HH} 14.4 Гц, P–CH₂–N), 2.59–2.85 (м, 4H, P–CH₂), 1.42 (д, 6H, ³*J*_{HH} 6.8 Гц, CH–CH₃), 0.92 (д, 6H, ³*J*_{HH} 6.4 Гц, CH–CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, CDCl₃, м. д.): δ_P 43.6. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн.}, %): 755 (49) [M – S]⁺, 787

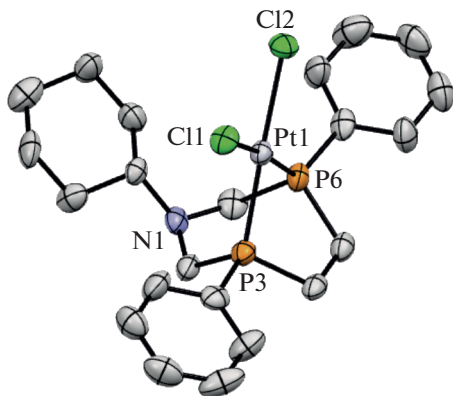


Рис. 3. Структура комплекса 13 (атомы водорода не показаны).

(100) $[M]^+$. Найдено, %: С, 58.04; Н, 6.38; N, 3.54; Р, 15.78; S, 16.31. Вычислено для $C_{38}H_{50}N_2P_4S_4$, %: С, 58.00; Н, 6.40; N, 3.56; Р, 15.74; S, 16.30.

1,8-Дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфацикло-тетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 4. Получен аналогично соединению **3** из макроцикла **2** (0.019 г, 0.02 ммоль) и S_8 (0.008 г, 0.09 ммоль). Выход 0.032 г (74%). $T_{пл.} = 129–132^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д., TMC): 7.82–8.10 (м, 8H, *o*-Ph), 7.23–7.28 (м, 12H, *m,n*-Ph), 4.17–4.32 (м, 4H + 2H, $P-CH_2-N + N-CH$), 3.36–3.52 (м, 4H, $P-CH_2$), 2.90–3.05 (м, 4H, $P-CH_2-N$), 2.61–2.85 (м, 4H, $P-CH_2$), 2.21–2.28 (м, 2H, Cy), 1.93–2.02 (м, 2H, Cy), 1.65–1.87 (м, 6H, Cy), 1.43–1.53 (м, 4H, Cy), 1.25–1.39 (м, 2H, Cy), 1.05–1.18 (м, 2H, Cy), 0.82–0.94 (м, 2H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, δ_P , м. д.): 43.7. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 867(100) $[M]^+$. Найдено, %: С, 60.95; Н, 6.74; N, 3.23; Р, 14.29; S, 14.79. Вычислено для $C_{44}H_{58}N_2P_4S_4$ [866]: С, 60.95; Н, 6.74; N, 3.23; Р, 14.29; S, 14.79.

Из сконцентрированного после отделения продукта **4** фильтрата было выделено несколько кристаллов 1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан-3,6-дисульфида **8**. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 434 (100) $[M + H]^+$. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., TMC): 8.09–8.22 (м, 2H, *m*-Ph), 7.11–7.16 (м, 2H, *m*-Ph), 6.94–7.02 (м, 6H, *o*, *p*-Ph), 4.57–4.64 (м, 1H, $CH-N$), 4.04–4.33 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.70–3.87 (м, 2H, PCH_2), 3.00–3.31 (м, 2H, PCH_2N), 2.62–2.76 (м, 2H, PCH_2), 2.53–2.56 (м, 1H, Cy), 2.04–2.09 (м, 1H, Cy), 1.61–1.72 (м, 4H, Cy), 1.49–1.56 (м, 1H, Cy), 1.32–1.42 (м, 1H, Cy), 0.95–1.04 (м, 1H, Cy), 0.35–0.41 (м, 1H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 43.4.

1-Изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан-3,6-дисульфид 7. Раствор макроцикла **1** (0.03 г, 0.046 ммоль) в 5 мл бензола кипятили в течение 20 ч. Затем к раствору присыпали S_8 (0.006 г, 0.02 ммоль). Раствор перемешивали в течение суток. Растворитель удалили в вакууме, смолистый остаток залили эфиром, выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли эфиром 3 раза и высушили на масляном насосе при 0.03 мм рт.ст. Выход 0.026 г (72%). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., TMC): 8.21–8.29 (м, 4H, *o*-Ph, *рац*-), 7.98–8.04 (м, 6H, *o*-Ph, *мезо*-), 7.21–7.26 (м, 6H, *m,n*-Ph, *рац*-), 7.17–7.20 (м, 6H, *m,n*-Ph, *мезо*-), 3.26 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $^2J_{PH}$ 9.5 Гц, $P-CH_{2A}-N$, *рац*-), 3.19 (д, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $P-CH_{2A}-N$, *мезо*-), 3.17 (д, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $P-CH_{2B}-N$, *рац*-), 3.03 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $^2J_{PH}$ 6.6 Гц, $P-CH_{2B}-N$, *мезо*-), 2.41–2.55 (м, 2H, $N-CH$, *мезо*-), 2.26–2.35 (м, 2H, $N-CH$,

рац-), 1.20–1.60 (м, 8H, $P-CH_2$, *мезо*- + *рац*-), 0.87 (уш. д, 6H, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц, $CH-CH_3$, *мезо*- + *рац*-), 0.59 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.1 Гц, $CH-CH_3$, *мезо*-), 0.45 (уш. д, 3H, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц, $CH-CH_3$, *рац*-). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 46.06 (*рац*-), 42.85 (*мезо*-). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 394 (100) $[M + H]^+$.

[Бис(1-изопропил-1-аза-3,6-дифенил-3,6-дифосфациклогептан)никеля (II)] бис-тетрафтороборат 9. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, полученной через 12 ч перемешивания 0.11 г (0.17 ммоль) макроцикла **1** в 5 мл $CHCl_3$ добавили раствор 0.083 г (0.17 ммоль) $Ni(CH_3CN)_6(BF_4)_2$ в смеси $CHCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$. Реакционная смесь приобрела кирпично-бордовый цвет. Раствор перемешивали в течение суток. Затем растворитель удалили в вакууме, полученный осадок промыли эфиром 3 раза. Выход 0.13 г (88%). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %, ион): 742 (100) $[M - 2BF_4 + CN]^+$, 358 (50) $[M - 2BF_4]^{2+}$. Найдено, %: С, 51.04; Н, 5.53; N, 3.10; Ni, 6.87; Р, 14.02. Вычислено для $C_{38}H_{50}B_2F_8N_2NiP_4$, %: С, 51.22; Н, 5.66; В, 2.43; F, 17.06; N, 3.14; Ni, 6.59; Р, 13.90.

[Бис(3,6-дифенил-1-дициклогексил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)хлороникеля (II)] тетрафтороборат 10. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **6**, полученной через 12 ч перемешивания 0.06 г (0.08 ммоль) макроцикла **2** в 5 мл $CHCl_3$, добавили раствор 0.039 г (0.08 ммоль) $Ni(CH_3CN)_6(BF_4)_2$ в 3 мл CH_3CN . Реакционная смесь приобрела кирпично-бордовый цвет. Раствор перемешивали в течение суток. Затем растворитель удаляли в вакууме, полученный осадок промывали эфиром 3 раза. Выход 0.058 г (85%). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %, ион): 831 (100) $[M - 2BF_4 + Cl]^+$, 398 (50) $[M - 2BF_4]^{2+}$. Найдено, %: С, 57.23; Н, 6.33; N, 2.95; Ni, 6.12; Р, 12.93. Вычислено для $C_{44}H_{58}BF_4ClN_2NiP_4$, %: С, 57.46; Н, 6.36; N, 3.05; Ni, 6.38; Р, 13.47.

Бис-(1-изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан)-платины (II) дихлорид 11. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, полученной через 12 ч перемешивания 0.16 г (0.24 ммоль) макроцикла **1** в 5 мл $CHCl_3$, добавили раствор 0.09 г (0.24 ммоль) $Pt(COD)Cl_2$ 2 мл $CHCl_3$. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовали из диэтилового эфира. Выход 0.15 г (68%). 1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , δ , м. д., TMC): 7.73–7.80 (м, 4H, *o*-Ph), 7.07–7.19 (м, 6H, *m,n*-Ph), 3.84–3.94 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.29–3.41 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.08–3.11 (м, 1H, CH_3CH), 2.81–2.85 (м, 1H, $^3J_{HH}$ 6.7 Гц, CH_3CH), 2.03–2.22 (м, 4H, $P-CH_2$), 0.71 (д, 3H, CH_3CH), 0.60 (д, 3H, $^3J_{HH}$ 6.7 Гц, CH_3CH). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD_3CN ,

δ , м. д.): 27.0 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2376 Гц), 25.3 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2430 Гц). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 427 ($\text{M} + \text{H}$) $^{2+}$. Найдено, %: С, 49.43; Н, 5.42; Cl, 7.52; N, 3.04; P, 13.39; Pt, 21.13. Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$, %: С, 49.36; Н, 5.45; Cl, 7.67; N, 3.03; P, 13.40; Pt, 21.10.

Дихлоро[3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан] платина (II) 13. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **6**, полученной через 12 ч перемешивания 0.1 г (0.14 ммоль) макроцикла **2** в 4 мл CH_3CN , добавили 0.05 г (0.14 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ в 2 мл CH_3CN . Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР реакционной смеси (δ , м. д.): 25.0 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2380 Гц) (для **12b**), 26.3 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2330 Гц (для **12a**)). К реакционной смеси добавили еще 0.05 г (0.14 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Через 15 мин после перемешивания образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровали и промыли эфиром (2×5 мл). Выход **13**: 0.09 г (64%); ^1H ЯМР (400 МГц, ДМФА- d_7 , δ , м. д., ТМС): 7.44–7.51 (м, 4Н, *o*-Ph), 7.14–7.16 (м, 6Н, *m,n*-Ph), 3.73–3.89 (м, 4Н, P–CH $_2$ –N), 2.46–2.53 (м, 1Н, Cy), 2.05–2.24 (м, 4Н + 2Н, P–CH $_2$ + Cy), 1.87–1.94 (м, 2Н, Cy), 1.55–1.69 (м, 2Н, Cy), 1.43–1.49 (м, 1Н, Cy), 1.14–1.32 (м, 4Н, Cy), 0.95–1.01 (м, 2Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, ДМФА- d_7 , δ , м. д.): 26.6 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 3327 Гц). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 597 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Найдено, %: С, 41.56; Н, 4.62; Cl, 11.18; N, 2.23; P, 9.73; Pt, 30.68. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NP}_4\text{Pt}$, %: С, 41.59; Н, 4.60; Cl, 11.16; N, 2.20; P, 9.75; Pt, 30.70 5.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединений **8**, **9**, **10**, **13** выполняли на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker Smart ApexII ($\lambda[\text{MoK}_\alpha] = 0.71073 \text{ \AA}$). Учет поглощения проведен по программе SADABS [25]. Экспериментальные данные, индексация и интегрирование измеренных интенсивностей отражений проводили по процедурам программного пакета APEX2 [26]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [27], уточнение структур выполнено методом полноматричного МНК по программе SHELXL [28]. Атомы водорода при атомах углерода в структурах помещены в вычисленные по стереохимическим критериям положения и уточнены по схеме “наездника”. Атомы водорода при атомах азота выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Рисунки молекул выполнены по программе Mercury [29]. Условия экспериментов, координаты атомов и геометрические параметры структур депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных, номера депозитов CCDC 2219475, 2219476, 2219477, 2219478 для соединений **8**, **9**, **10**, **13** соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые показано, что функционализация атомов фосфора 14-членных 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов может быть осуществлена как с сохранением размера макроцикла за счет его стабилизации путем перевода лабильного $\text{P}^{\text{III}}\text{—CH}_2\text{—N}$ -фрагмента в $\text{P}^{\text{V}}\text{—CH}_2\text{—N}$ -фрагмент при взаимодействии с серой, так и с уменьшением размера цикла до 7-членного за счет способности 14-членных макроциклов при растворении превращаться в соответствующие 1,3,6-азадифосфациклогептаны с образованием комплексов или тиофосфорильных производных. Данный подход открывает возможности получения различных производных 1,3,6-азадифосфациклогептанов, в том числе их металлокомплексов, недоступных прямым синтезом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes. Pignolet L.H. (Ed.). NY.: Springer New York, 1983. p. 489.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3623-5>
2. Gillespie J.A., Dodds D.L., Kamer P.C.J. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 2751–2764.
<https://doi.org/10.1039/B913778E>
3. Van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 8. P. 2741–2770.
<https://doi.org/10.1021/cr9902704>
4. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Sinyashin O.G. // Mendelev Commun. 2013. V. 23. № 8. P. 237–248.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.09.001>
5. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Strelnik I.D., Sinyashin O.G. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 3. P. 293–309.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1022>
6. Wiese S., Kilgore U.J., Ho M.-H., Rauei S., DuBois D.L., Bullock R.M., Helm M.L. // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 11. P. 2527–2535.
<https://doi.org/10.1021/cs400638f>
7. Wilson A.D., Newell R.H., McNevin M.J., Muckerman J.T., Rakowski DuBois M., DuBois D.L. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 1. P. 358–366.
<https://doi.org/10.1021/ja056442y>
8. DuBois D.L. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 8. P. 3935–3960.
<https://doi.org/10.1021/ic4026969>
9. Stewart M.P., Ho M.-H., Wiese S., Lindstrom M.L., Thogerson C.E., Rauei S., Bullock R.M., Helm M.L. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 16. P. 6033–6046.
<https://doi.org/10.1021/ja400181a>
10. Reback M.L., Ginovska B., Buchko G.W., Dutta A., Priyadarshani N., Kier B.L., Helm M.L., Rauei S., Shaw W.J. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 11–13.

- P. 1730–1747.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1188924>
11. Brown H.J.S., Wiese S., Roberts J.A.S., Bullock R.M., Helm M.L. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 4. P. 2116–2123.
<https://doi.org/10.1021/cs502132y>
 12. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M., Rakowski Du-Bois M., DuBois D.L. // Science. 2011. V. 333. № 6044. P. 863–866.
<https://doi.org/10.1126/science.1205864>
 13. Musina E.I., Karasik A.A., Balueva A.S., Strel'nik I.D., Fesenko T.I., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Kataeva O.N., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 1857–1866.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201101337>
 14. Фесенко Т.И., Стрел'ник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. 2012. № 9. С. 1776–1781.
 15. Karasik A.A., Balueva A.S., Moussina E.I., Naumov R.N., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Sinyashin O.G. // Heteroat. Chem. 2008. V. 19. № 2. P. 125–132.
<https://doi.org/10.1002/hc.20397>
 16. Kreienbrink A., Lönnecke P., Findeisen M., Hey-Hawkins E. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 75. P. 9385–9387.
<https://doi.org/10.1039/C2CC34860H>
 17. Musina E.I., Fesenko T.I., Strel'nik I.D., Polyancev F.M., Latypov Sh.K., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 30. P. 13565–13572.
<https://doi.org/10.1039/C5DT01910A>
 18. Wittmann T.I., Musina E.I., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Kondrashova S.A., Latypov Sh.K., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 12417–12420.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03010J>
 19. Musina E., Wittmann T., Latypov Sh., Kondrashova S., Lönnecke P., Litvinov I., Hey-Hawkins E., Karasik A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 26. P. 3053–3060.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900386>
 20. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Van Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349–1456.
<https://doi.org/10.1039/DT9840001349>
 21. Musina E.I., Wittmann T.I., Strel'nik I.D., Naumova O.E., Karasik A.A., Krivolapov D.B., Islamov D.R., Kataeva O.N., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // Polyhedron. 2015. V. 100. P. 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.033>
 22. Steinbock R., Steuber F., Blümich B., Schleker P.P.M. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 95. P. 47–49.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.007>
 23. Drew D., Doyle J.R. // Inorg. Synth. 1990. V. 28. P. 346–349.
<https://doi.org/10.1002/9780470132593.ch89>
 24. Van Leewen P.W.N.M., Groeneveld W.L. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967. V. 3. № 4. P. 145–146.
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(67\)80150-8](https://doi.org/10.1016/0020-1650(67)80150-8)
 25. Sheldrick G.M. // SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, 2004.
 26. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
 27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 29. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–459.
<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>

UNCONVENTIONAL APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF NICKEL AND PLATINUM COMPLEXES OF 1,3,6-AZADIPHOSPHACYCLOHEPTANES

E. I. Musina^{a,*}, I. D. Strel'nik^a, I. A. Litvinov^a, and Corresponding Member of the RAS A. A. Karasik^a

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

*E-mail: elli@iopc.ru

The approach to the synthesis of bis-phosphinesulfides and nickel and platinum chelate complexes of 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes is supposed. The approach is based on the ability of 14-membered 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes undergo the reversible transformation to the mixture of *meso*- and *rac*-isomers of 7-membered bisphosphines during the solution. The reaction of 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes with elementary sulfur results in 14-membered tetra(phosphinesulfides) or 7-membered bis(phosphinesulfides) that depends on the reaction conditions. The reaction of 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes, forming by the reversible dissociation of 14-membered tetraphosphines in chloroform, with Ni(CH₃CN)₆(BF₄)₂ and Pt(COD)Cl₂ give corresponding chelate complexes. The structures of *meso*-isomer of 1-cyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptan-3,6-disulfide **8**, bis-(κ²-1-isopropyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)nickel bis(tetrafluoroborate) **9**, bis-(κ²-1-icyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)chloronickel tetrafluoroborate **10** and *cis*-dichloro-(κ²-1-cyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)-platinum(II) **13** were established by single crystal XRD analysis.

Keywords: 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes, nickel complexes, platinum complexes, macrocycles, dynamic system, transformations