УДК 547.1 + 546.302

КОМПЛЕКСЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОФАНОВ И КРИПТАНДОВ С МЕТАЛЛАМИ, АНИОНАМИ И ОРГАНИЧЕКИМИ СУБСТРАТАМИ

© 2019 г. А. С. Балуева*, Э. И. Мусина, Ю. А. Николаева, А. А. Карасик, О. Г. Синяшин

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова 8

*e-mail: anna@iopc.ru

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г. После доработки 28 мая 2019 г. Принята к публикации 14 июля 2019 г.

В обзоре обобщена новая информация (приблизительно с 2010 г.) по комплексообразованию фосфорсодержащих циклофанов и криптандов с переходными металлами, а также анионами, органическими катионами и нейтральными молекулами, образующими с данными лигандами комплексы типа «гость-хозяин».

Ключевые слова: фосфорсодержащие циклофаны, фосфорсодержащие криптанды, металлокомплексы, комплексы «гость-хозяин».

DOI: 10.1134/S0514749219110028

ВВЕДЕНИЕ

Макроциклы, содержащие атомы трехкоординированного фосфора, выделяются среди других макроциклических соединений главным образом наличием мягких донорных центров и способностью связывать переходные металлы в низких степенях окисления, в то время как их фосфорильные и тиофосфорильные производные обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к «жестким» переходным и непереходным металлам. Интерес к фосфорсодержащим макроциклам вызван в первую очередь возможностью создания на их основе каталитических систем, в которых активные находятся внутри макроциклической центры полости или в непосредственной близости от нее, что обеспечивает возможность вторичных взаимодействий полости с субстратами и реагентами в ходе каталитических процессов, часто определяющих эффективность и селективность последних, что реально показано для металлокомплексов ряда макроциклов с атомами фосфора в основной цепи [1-4]. Так, комплексы 1,5,9-трифосфациклододеканов – 12-членных корандов, содержащих три

фосфиновых центра, с солями переходнымх металлов начала периода (хрома, титана, ванадия) [2, 5], карбонилами рения и марганца [2, 6] эффективно катализируют олигомеризацию и полимеризацию алкенов, причем молекулярный вес продуктов и селективность полимеризации зависят не только от природы металлоцентра, но и от заместителей при атомах фосфора макроциклического лиганда, что позволяет направлять процесс на получение желаемых продуктов [2, 5, 6]. Катализаторы на основе палладиевых и родиевых комплексов макроциклических бис-фосфинов, включающих хиральный 1,1'-бинафтильный фрагмент, проявили высокую стереоселектвность в процессах аллильного алкилирования [2, 7] и региоселективность в процессах гидроформилирования олефинов [2, 8], а металлокомплексы циклофанов, включающих один или несколько фосфольных фрагментов, эффективно катализировали реакции кросс-сочетания (Хека, Штилле) [2, 9, 10] и гидросилилирования [2, 11]. Кроме того, фосфорсодержащие макроциклы представляют интерес и для конструирования супрамолекулярных систем – рецепторов и сенсоров со специфическими свойствами. Однако, координационная и супрамолекулярная химия макроциклических фосфинов изучена гораздо в меньшей степени, чем химия азот-, кислород- и серасодержащих макроциклов [1–4].

В значительной мере это объясняется меньшей синтетической доступностью фосфорсодержащих макроциклов. Она связана, во-первых, с чувствительностью атомов трехкоординированного фосфора к окислению, а также с более высоким барьером инверсии для них, приводящим, как правило, к тому, что макроциклы, содержащие несколько атомов фосфора, образуются в виде смесей стереоизомеров, требующих разделения [1-4]. В настоящее время можно выделить три основных подхода к синтезу макроциклов, в том числе и фосфорсодержащих: макроциклизация в условиях высокого разбавления; темплатный синтез и ковалентная самосборка, и каждый подход имеет свои достоинства и ограничения. Макроциклизация при высоком разбавлении наиболее универсальна, но, как правило, основана на использовании быстрых и необратимых реакций, в связи с чем нежелательно участие в ее ключевой стадии более двух молекул. Это влечет за собой необходимость многостадийного синтеза сложных молекул-прекурсоров и снижает общий выход. Кроме того, необратимость реакций ведет к их низкой регио- и стереоселективности, что особенно существенно для фосфорсодержащих макроциклов, для которых возможно большое количество стереоизомеров, отличающихся конфигурацией атомов фосфора. Темплатный синтез, как правило, обеспечивает высокий выход и селективность ключевой стадии макроциклизации, но отличается высокой избирательностью (не для любого типа макроциклов, особенно с жесткой циклофановой или криптандной структурой, удается создать/подобрать необходимый темплат) и, кроме того, его важной проблемой является финальная стадия деметаллирования и высвобождения макроциклического лиганда, которую затрудняют прочность координационных связей металл-фосфор и «макроциклический эффект». Ковалентная самосборка, основанная на использовании обратимых реакций, вследствие чего возможна «самокоррекция» образующихся интермедиатов с образованием наиболее термодинамически выгодных продуктов, позволяет проводить макроциклизацию в многокомпонентных системах с высокими выходами, регио- и стререоселективностью. Однако, как и темплатный синтез, данный подход весьма избирателен, требователен к структуре исходных реагентов и пригоден не для любого типа макроциклов: для

успешной ковалентной самосборки желательно, чтобы один из возможных продуктов либо был заметно более термодинамически стабилен, чем другие, либо выводился из сферы реакции, смещая равновесие. Тем не менее в ряде случаев этот подход является наиболее эффективным, позволяя, в частности, преодолеть одно из главных затруднений при синтезе фосфорсодержащих макроциклов – образование смесей стеререоизомеров [2, 4].

Согласно номенклатуре, предложенной Фёртле и Вебером, а затем модифицированной Крамом, любые моноциклические системы, в частности, краун-эфиры, называются корандами, би- или олигоциклические системы – криптандами, мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические или гетероциклические фрагменты, соединенные между собой алифатическими спейсерами – циклофанами [12].

Наиболее широко исследованным типом фосфорсодержащих макроциклов являются фосфорсодержащие коранды [1-3]. Этому значительно способствовало применение темплатного синтеза, где на матрице ионов переходных металлов были получены и выделены в виде их металлокомплексов важные типы фосфорсодержащих корандов (примерами таких макроциклов являются, в частности, 1,5,9-трифосфациклододеканы и родственные им 9-12-членные макроциклы [13, 14], и 14-18-членные макроциклические тетрафосфины [15-17]). Литературные данные о металлокомплексах фосфорсодержащих макроциклов были обобщены в обзорах [1, 2], опубликованных в 2011 г. и показавших, что подавляющее большинство данных относится к металлокомплексам фосфорсодержащих корандов. Настоящий литературный обзор будет сосредоточен на координационной химии менее исследованных фосфорсодержащих макроциклов – циклофанов и криптандов. Сведения о комплексообразовании данных макроциклов, появившиеся до 2010 г. включительно (особенно относящиеся к координационной химии циклофанов, содержащих бинафтильные [7, 8, 18-20] или фосфольные фрагменты [9-11, 21, 22]) также были подробно рассмотрены в обзорах [1, 2], поэтому в настоящем обзоре будет сделан упор на данные, появившиеся позднее, либо не включенные в эти работы. В обзоре будут также рассмотрены немногие имеющиеся литературные данные о комплексообразовании фосфорсодержащих циклофанов и криптандов с анионами, органическими катионами и нейтральными молекулами.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ Р-СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОФАНОВ

Циклофаны представляют особый интерес, поскольку ароматические или гетероциклические «строительными звенья, являясь жесткими блоками», обеспечивают достаточно четкие пространственные характеристики молекулы, в частности, объемные внутримолекулярные полости, и, кроме того, могут являться дополнительными местами координации. С этой точки зрения особый интерес представляют гетероциклофаны, содержащие в основной цепи, наряду с фениленовыми (фановыми) гетероциклические фрагменты [12]. Однако химия фосфорсодержащих циклофанов развита значительно меньше по сравнению с их кислород- и азотсодержащими аналогами [2]. Это объясняется сложностью их синтеза, чувствительностью соединений к окислению и возможностью образования большого количества стереоизомеров вследствие высокого барьера инверсии атомов P(III) [1-4]. В то же время, способность Р(III)-содержащих циклофанов к разнообразным донорно-акцепторным и невалентным взаимодействиям стимулирует интерес к их синтезу и изучению их свойств, в частности комплексообразованию с переходными металлами. Четко определенное пространственное расположение донорных центров, возможность вторичных невалентных взаимодействий с органическими субстратами и ориентации последних создают предпокаталитической активности металлосылки комплексов фосфорсодержащих циклофанов [2].

В отличие от металлокомплексов Р-содержащих корандов [1, 2], примеры получения Р-содержащих циклофанов в виде металлокомплексов в результате темплатной макроциклизации довольно редки. С использованием данного подхода получены новые представители металлокомплексов необычных 11-членных циклофанов, содержащих NH,NH-функционализированный гетероциклический карбениевый фрагмент. Как и описанные ранее комплексы трикарбонилов марганца и рения [2], комплексы 2 с циклопентадиенилрутенивым (II) [23, 24], циклопентадиенилжелезным (II) [24, 25] и трикарбонилрениевым (I) [26] фрагментами были получены с высокими выходами (64-79%) темплатной внутримолекулярной циклизацией дифосфинового лиганда (1,2-бис[ди(2'-фторфенил)фосфино]бензола [23-25] либо - этана [26]) соответствующего комплекса 1 с карбеновым лигандом этого же комплекса под действием основания (схема 1).

Макроциклизация в случае комплексов рутения и железа протекала значительно быстрее (1 сутки против 5), что, вероятно, объяснялось меньшими длинами связей М-С_{NHC} и М-Р в исходных комплексах **1** железа и рутения по сравнению с комплексом рения, облегчавшими замыкание цикла [23–25].

Как правило, металлокомплексы фосфорсодержащих циклофанов получаются взаимодействием уже синтезированного циклофана с металлсодержащим реагентом. Циклофан **3**, являющийся первым представителем семейства стерически



Схема 2.



загруженных фосфаметациклофанов и полученный взаимодействием эквимолярных количеств изофталоилхлорида и метил-бис(триметилсилил)фосфина, имеет жесткую конформацию «бабочки», обеспечиваемую псевдопирамидальными фосфорными центрами с метильными заместителями, имеющими взаимное экзо-расположение. В сочетании со значительным расстоянием между двумя атомами фосфора (5.11 Å), это делало низкой вероятность иис-хелатирования, но не исключало транс-хелатирования. Однако лиганд 3 при взаимодействии с PtCl₂(NCPh)₂ даже при соотношении 1:1 образовывал исключительно бис-лигандный транскомплекс 4 (схема 2) состава PtCl₂(3)₂, где дифосфин 3 выступал как монодентатный лиганд, а второй атом фосфора оставался некоординированным; примечательно, что геометрия лиганда при комплексообразовании изменялась мало. При взаимодействии с димером [PtCl₂(PEt₃)]₂ циклофан 3 выступал как мостиковый лиганд, образуя биядерный комплекс 5 (схема 2) с выходом более 80% [27].

Другой небольшой циклофан, содержащий три атома фосфора - фенилфосфинакаликс[3]трифуран 6 (схема 3), полученный в виде одного syn, synизомера депротонированием фурана бутиллитием и последующим взаимодействием анионов с фенилдихлорфосфином, из-за жесткой структуры не способен к хелатной или фациальной координации; его взаимодействие с PdCl₂(CH₃CN)₂ привело к образованию биядерного бис-лигандного комплекса 7 (схема 3), где лиганды являются мостиковыми, в координации участвуют по два атома фосфора от каждого, а третий фосфиновый центр остается некоординированным. По данным РСА, комплекс 7 имеет симметрию С2v и выглядит как квадратная чаша с четырьмя ножками, в качестве которых выступают четыре бензольных







кольца, связанные с атомами фосфора, участвующими в координации. Ионы палладия имеют искаженную плоско-квадратную *цис*-конфигурацию; комплекс **7** является первым примером металломакроцикла, содержащего Р,Р-мостиковый лиганд, обладающий полостью. Благодаря растворимости лиганда **6** в воде, Р-мостиковые гетерокаликсарены могут служить интересными платформами для катализа в водных условиях [28].

Жесткая структура циклофанов с пространственно разделенными атомами фосфора препятствует образованию хелатных комплексов и в случае макроциклических амидофосфитов 8 (R' = NAlk₂) различного размера (от ди- до гексамерных), получаемых конденсацией трис(амидо)фосфитов с разнообразными, преимущественно ароматическими диолами [2, 29]. На их основе получены полиядерные комплексы родия (I) 9, в которых каждый ион родия (I) координируется лишь с одним атомом фосфора (схема 4) [2, 29, 30]. На основе нафтофосфациклофанов 8, содержащих фрагмент 1,6-дигидроксинафталина и диэтиламидные линкеры, синтезированы биядерные карбонильные комплексы молибдена (0) 10 (схема 4) [31].

Взаимодействие димерного дифосфонита 11 (R' = Ph) с бромидом меди (I) приводит к би-

ядерному комплексу 12, где каждый ион меди координирован с одним атомом фосфора, но для него авторами предполагается внутриполостной тип координации с мостиковыми атомами брома (схема 5) [29]. Выявлена каталитическая активность комплекса 12 в реакции переноса водорода [29].

Анализ литературных данных по комплексообразующим свойствам Р-содержащих циклофанов, в которых атом фосфора не участвует в формировании малых гетероциклов, показал, что, как правило, жесткая структура циклофанов и удаленное расположение атомов фосфора друг от друга препятствует хелатной координации металлоцентра и способствует образованию η-комплексов [2].

На настоящий момент описано несколько типов Р-содержащих циклофанов, в которых атомы трехкоординированного фосфора включены в небольшие (до 8 атомов) циклические фрагменты, формирующие скелет макроцикла. Так, синтезированы циклофаны различного размера, включающие в макроциклический остов от двух до шести четырехчленных 1,3-диаза-2,4-дифосфациклобутановых фрагмента [2]. Однако комплексы таких циклофанов с переходными металлами представлены одним примером – комплексом 13



 $Ph-P \underbrace{Cu}_{Me} \underbrace{Cu}_{Me} \underbrace{P-Ph}_{Me} \underbrace{Cu}_{Me} \underbrace{P-Ph}_{Me}$

1665

димерного О-содержащего циклофана с хлоридом меди (I), который образуется непосредственно при гидролизе 1,3-дипиридил-2,4-дихлоро-1,3-диаза-2,4-дифосфациклобутана в присутствии CuCl и пиридина, сопровождающемся замыканием макроцикла (схема 6). В данном комплексе наблюдается *экзо*-координация четырех тетраэдрических ионов металла по каждому из атомов фосфора трициклического лиганда [32].

Синтезирован также ряд металлокомплексов P,N-содержащих циклофанов различного размера с двумя хелатирующими восьмичленными дифосфиновыми фрагментами, полученными с использованием эффективного подхода, основанного на ковалентной самосборке [2, 33–37]. На основе относительно структурно-жестких 28-членных циклофанов 14, содержащих в каждом фановом фрагменте по два *n*-фениленовых кольца, связанных одноатомными мостиками [36], к настоящему времени получены и охарактеризованы лишь тетраядерные η-комплексы с хлоридом золота (I) 15 (схема 7), где каждый атом фосфора координирует ион золота (I) [38].

По данным рентгеноструктурного анализа, конформации лигандов в комплексах 15 заметно изменены по сравнению с исходными конформациями макроциклов 14: диазафосфациклооктановые фрагменты имеют конформацию «твисткресло» (в исходных лигандах – «кресло-кресло»), а макроцикл в целом вместо близкой к цилиндрической конформации, характерной для 28-членных P,N-содержащих циклофанов [2, 33], приобретает конформацию, где соседние фениленовые кольца сильно скошены друг относительно друга, в результате чего полость макроцикла частично «свернута» (коллапсирована). Ионы золота имеют типичную линейную координацию, а все связи Р-Аи – псевдоаксиальную ориентацию, но фрагменты Au-Cl, связанные с атомами фосфора «кресельных» частей диазадифосфациклооктановых колец,







располагаются под и над полостью лиганда и наклонены к ее центральной плоскости под небольшим углом, практически блокируя доступ в полость. Аналогичные фрагменты, связанные с атомами фосфора «*твист*»-частей восьмичленных циклов, практически ортогональны центральной плоскости макроцикла и направлены в разные стороны от его полости. Вероятно, такое изменение конформации является вынужденным и минимизирует стерическое отталкивание фрагментов Au–Cl, расположенных на одном ободе макроцикла. Благодаря наличию пиридилэтильных заместителей при атомах фосфора комплексы 15 в твердой фазе проявляют умеренную эмиссию в зеленой области спектра [38].

Более конформационно подвижные 36-, 38- [34] и 46-членные макроциклы 16 [37], фановые фрагменты которых образованы тремя или четырьмя *n*- либо *м*-фениленовыми кольцами, связанными двумя одноатомными мостиками, при взаимодействии с (циклооктадиен)дихлороплатиной (II) и -палладием (II) образуют биядерные бис-P,P-хелатные комплексы 17 ([M] = PtCl₂, PdCl₂) (схема 8).



Следует отметить, что образование *цис*-Р,Рхелатных комплексов является наиболее распространенным типом координации 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с большинством мягких переходных металлов [39, 40]. Конформация лиганда в комплексах 17 полностью меняется: диазадифосфациклооктановые фрагменты приобретают конформацию «*кресло-ванна*», а фановые фрагменты – свернутые U-образные конформации. В результате ионы металла, имеющие *цис*-плоско-квадратную координацию, расположены вне полости макроцикла [34, 37].

Для одного из комплексов 17 ($R' = p - C_6 H_4 - X =$ $-C(CH_3)_{2-}$, [M] = PtCl₂) данная структура была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа [34]; для остальных аналогичная структура была установлена на основании анализа спектров ЯМР¹Н и ³¹Р [34, 37]. Взаимодействие 38- и 46членных макроциклов 16 с (тетрагидрофуран)пентакарбонилвольфрамом (0) в ТГФ сопровождалось потерей не только легкоуходящего тетрагидрофуранового, но и одного из карбонильных лигандов, и также приводило к сходным биядерным бис-P,P-хелатным комплексам 17 {[M] = $W(CO)_4$ } (схема 8) [37, 41]; аналогичный бис-тетракарбонилмолибденовый комплекс 17 $[R' = p-C_6H_4-, X =$ $-C(CH_3)_{2-}$, [M] = Mo(CO)₄] был получен взаимодействием соответствующего 38-членного макроцикла 16 с (норборнадиен)тетракарбонилмолибденом (0) в хлороформе [41]. По данным ЯМР, в данных комплексах восьмичленные хелатирующие дифосфиновые фрагменты также принимают конформацию «кресло-ванна», а фрагменты М(СО)₄ располагаются вне полости макроцикла [37, 41]. Таким образом, 36-, 38- и 46-членные P,N-содержащие циклофаны 16 преимущественно выступают как лиганды с двумя независимыми хелатирующими дифосфиновыми фрагментами, координирующими ионы или атомы металлов подобно 1.5диаза-3,7-дифосфациклооктанам, не включенным в макроциклический остов [39, 40].

Приведенные данные показывают, что циклофаны, содержащие атомы трехкоординированного фосфора, являются перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов различного строения, которые обладают практически полезными свойствами, в частности, они могут стать основой стереоселективных каталитических систем и новых материалов.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ Р-СОДЕРЖАЩИХ КРИПТАНДОВ

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

Уникальные «гироскопо-подобные» («gyroscopelike») [42] комплексы дифосфиновых криптандов 19 были получены за счет межлигандных реакций метатезиса в комплексах trans-18, где трис(wалкилен)фосфины [43-46] и трис(w-алкилен)фосфиты [47] координированы в транс-положении на тригонально-бипирамидальной ($M = Fe(CO)_3$ [43, 47, 48], Fe(NO)(CO)X [46]), плоско-квадратной {M = RhCl(CO), PtHal₂, PtPh₂, PdHal₂ [44]} или октаэдрической (M = $Re(CO)_3Hal$ [45], $Os(CO)_2Hal_2$ [49]) матрице переходного металла, с последующим гидрированием двойных связей (схема 9). Данный подход оказался весьма эффективным, особенно при использовании тригонально-бипирамидальных центральных ионов (выходы составили около 60%) вследствие благоприятной для замыкания цикла предорганизации реагирующих групп в преобладающих конформациях [43, 47].

Комплексы данного типа весьма устойчивы: карбонильные либо галогенидные со-лиганды при центральном ионе (Fe(0) [43, 48], Fe(II) [46], Pt(II), Pd(II) [44, 50], Re(I) [45]) при обработке соответствующими солями (в случае введения нитрозильной группы – NO⁺BF₄ [43, 48]) в мягких условиях могут быть замещены на другие галогенидные, цианидные, роданидные либо нитрозильные лиганды без разрушения основной структуры комплексов; взаимодействие комплексов **19** [M = PtCl₂, Re(CO)₃Cl, (CH₂)₁₄–(CH₂)₁₈] с дифенилцинком в ТГФ приводит к соответствующим фенильным производным **19** {[M = PtPh₂, (CH₂)₁₄, (CH₂)₁₈] [44, 50], Re(CO)₃Ph, n = 14 [45]}, а галогенидные лиганды в осмиевом комплексе **19** [M = Os(CO)₂Cl₂,





$$X = CH_2, O; n = 3, 4, 5, 7.$$

M = Fe(CO)₃, Fe(NO)(CO)X, Fe(NO)(CO)CN, Re(CO)₃Hal, RhCl(CO), PtHal₂, PtHal₂; Hal = Cl, Br, I;
$$() = (CH_2)_{12}, (CH_2)_{14}, (CH_2)_{16}, (CH_2)_{20}, O(CH_2)_{10}O, O(CH_2)_{18}O.$$

n = 14] замещаются на метильные либо фенильные обработкой метил- либо фениллитием [49]. Данный комплекс был также восстановлен графитом калия С₈К в атмосфере СО до комплекса осмия (0) 19 $[M = Os(CO)_3, n = 14]$ с сохранением каркасной структуры [49]. Основной особенностью структуры комплексов 19 является наличие свободного пространства между металлсодержащим ядром и длинными и гибкими боковыми цепями криптанда, следствием которого является быстрое вращение металлического ядра («ротора») вокруг оси Р-М-Р в растворах, о котором свидетельствуют данные динамического ЯМР [43-49]; это вращение становится медленным во временной шкале ЯМР только для комплексов, содержащих фенильную группу при ионе металла [44, 45, 50].

Аналогичный межлигандный метатезис в *цис*комплексах трис(w-алкилен)фосфинов и -фосфитов *цис*-18 с дихлоридом платины и последующее гидрирование двойных связей позволило получить с умеренными выходами (6–40%) «парашютоподобные» («parachute like») комплексы 20 с *цис*конфигурацией иона платины, где криптанды выступают как P,P-хелатирующие лиганды (схема 10) [51]. В случае комплекса *транс*-18 с длинноцепными гексадеценильными заместителями при атомах фосфора аналогичная реакционная последовательность также привела к сходному *цис*комплексу 20 при использовании катализатора Граббса первого поколения, тогда как применение катализатора Ховейда-Граббса (Hoveyda-Grubbs) второго поколения привело к соответствующему гироскопоподобному *транс*-комплексу **19** (схема 10) [52]. Попытки получить сходные рениевые комплексы оказались неудачными [51].

Комплексы 20 также оказались достаточно устойчивыми для замещения хлоридных солигандов на фенильные или иодидные без разрушения основной структуры [51]. Однако их термолиз при 185°С приводит к практически полному переходу в более термодинамически стабильные *транс*-комплексы 19 [51, 52]. В растворах комплексов 20 с достаточно длинными алкиленовыми спейсерами (от 18 атомов) также наблюдаются динамические процессы: каждый из трех макроциклов последовательно «перепрыгивает» через фрагмент PtCl₂ [51, 52].

Следует отметить, что деметаллирование большинства приведенных выше криптандных металлокомплексов, полученных темплатным синтезом, не было описано, и его удалось осуществить лишь для одного комплекса **19** [M = PtCl₂, $(CH_2)_{14}$] при действии избытка ацетиленида натрия либо цианида калия (схема 11) [44, 53].

Оказалось, что для свободного лиганда **21** вследствие большой длины и гибкости алкиленовых спейсеров реализуется необычная гомеоморфная изомеризация, то есть изменение конфигурации атомов фосфора, находящихся в голове моста, без прямой пирамидальной инверсии и с небольшими энергетическими барьерами; в резуль-



тате для криптанда **21** имеет место равновесие между *in,in-, out,out-* и *in,out-*изомерами, причем заметная доля последнего появляется после нагревания раствора, содержащего смесь *in,in-* и *out,out*изомеров, до 150°С [53]. Способность данного криптанда к изомеризации имеет существенное значение для его комплексообразующих свойств.

При взаимодействии смеси in, in- и out, outизомеров (97:3) криптанда 20 с Me₂SAuCl либо Ph₃PAu[2,6-C₆H₃(Tipp)₂] вследствие легкого выворачивания макроцикла с хорошими выходами (46-83%) образуются исключительно более термодинамически стабильные *out,out*-изомеры биядерных комплексов 22 и 23 (схема 11), где линейные ионы золота, находящиеся вне полости криптанда, координированы по каждому из атомов фосфора [54, 55]. Следует отметить, что out,out-изомеры комплексов 23 могут быть получены и обработкой золотохлоридного комплекса 22 метил- [54] либо 2,6-бис(триизопропилфенил)фениллитием (схема 11) [55]. По данным РСА, out,out-изомер 22 имеет структуру сильно искаженной «клетки» вследствие межмолекулярного водородного связывания фрагмента AuCl и P-CH2-фрагмента соседней молекулы. В результате этого он не содержит в полости сольватных молекул [54], тогда как out,out-изомеры 23 с метильными или арильными заместителями при ионе золота, не участвующими в подобных взаимодействиях, имеют более симметричные каркасные структуры с достаточно большими полостями, инкапсулирующими молекулу метилциклопентана (23, R = Me) [54] или диэтилового эфира [23, $R = C_6H_3(Tipp)_2$ -2,6] [55]. Взаимодействие двух эквивалентов Me₂SAuCl со смесью изомеров 21, содержащей 46% *in,out*-изомера, позволила выделить с выходом 42% *in,out*изомер комплекса 22, также имеющий по данным РСА искаженную клеточную структуру.

При обработке такой смеси изомеров **21** двумя эквивалентами Ph₃PAu[2,6-C₆H₃(Tipp)₂] с объемным заместителем при атоме фосфора образуется необычный *out,out-*изомер комплекса **23** (схема 11) со «скрещеными» алкиленовыми цепочками: одна из них, по данным PCA, проходит через полость макроцикла, заполняя ее. Образование данного изомера позволило зафиксировать важный интермедиат гомеоморфной изомеризации криптанда [55].

Еще одним примером синтеза металлокомплексов из уже готового криптанда, содержащего атомы трехкоординированного фосфора, является





взаимодействие аминометилфосфинового криптанда 24, полученного ковалентной самосборкой с использованием двух бифункциональных реагентов в системе 1,3-бис(мезитилфосфино)пропан – формальдегид – *м*-ксилилендиамин [2, 56], с солями и комплексами золота (I). При взаимодействии данного тетрафосфина с хлоридом золота в дихлорметане в соотношении 1:2 образуется биядерный комплекс 25 (схема 12). Рентгеноструктурный анализ однозначно установил структуру комплекса 25: только два из чередующихся атомов фосфора лиганда 24 координируются с двумя атомами золота, тогда как два других атома фосфора являются «свободными» [57].



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 11 2019



а, тиомочевина, EtOH; потом KOH, H₂O, HCl, 96%; б, A, KOH, 2:1, бензол-EtOH, 22%; в, Ag(OAc), CHCl₃, ~80%.

Последующее добавление двух эквивалентов (тетрагидротиофен)хлорозолота (I) к комплексу 25 в дихлорметане приводит к образованию тетраядерного Р-координированного комплекса 26 (схема 12) [57].

Необычный комплекс серебра (I) 28, в котором ион серебра полностью «инкапсулирован» гидрофобным макроциклом, был получен при взаимодействии *in-in*-циклофана 27 с ацетатом серебра (схема 13). По данным РСА расстояние Ag–S составляет 2.92 Å, что на 0.46 Å больше, чем расстояние Ag–P, и несколько больше, чем сумма ионного радиуса иона серебра и Ван-дер-Ваальсового радиуса серы. Таким образом, комплекс 28 предпочтительнее рассматривать, как обычный линейный комплекс двухкоординированного серебра (I) [58].

Приведенные данные свидетельствуют, что исследования в области химии металлокомплексов Р-содержащих криптандов (за исключением гироскопоподобных систем) находятся в начальной стадии, но, безусловно, имеют хорошие перспективы развития.

КОМПЛЕКСЫ Р-СОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ С АНИОНАМИ, ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Способность макроциклов связывать неорганические и органические ионы, а иногда и нейтральные молекулы позволяет создавать на их основе рецепторы, молекулярные контейнеры и реакторы, а также каталитические системы, в случае О-, N-, S-содержащих макроциклов является основным содержащие (особенно гетеротопные, т.е. содержащие несколько различных гетероатомов в основной цепи) макроциклы также являются многообещающими объектами супрамолекулярной химии, однако их комплексообразование по типу «гость-хозяин», а также рецепторные, экстракционные, сорбционные свойства практически не изучены. В литературе приведены немногочисленные примеры связывания катионов и анионов P,N,O- [2, 61] и P,S-содержащими корандами [2, 62-65], причем последние предлагались в качестве ионофоров в сенсорах, пригодных для практического применения [2, 62-65]. Разрозненные данные по комплексообразованию по типу «гость-хозяин» для фосфорсодержащих циклофанов и криптандов практически не обобщены.

предметом их изучения [12, 59, 60]. Фосфор-

В основном эти данные относятся к образованию комплексов включения в кристаллической фазе. Так, каркасный Р,N-содержащий циклофан **29** с пятью 1,3-диаза-2,4-дифосфациклобутановыми фрагментами образует твердофазные комплексы «гость-хозяин» с галогенид-анионами (рис. 1а), что указывает на способность данных соединений к их распознаванию [66].

Анион может быть удален из комплекса обработкой алкоголятами щелочных металлов и заменен нейтральной молекулой-гостем (CH₂Cl₂) (рис. 16) [66, 67].

Циклофаны **30**, содержащие три 1,3-диаза-2,4дифосфациклобутановых фрагмента, также способны к включению молекул нейтральных «гостей» в макроциклическую полость (рис. 2). Макроцикл **30** (R = Cy, X = O), образует комплекс



Рис. 1. Схематическая структура комплекса 29 с хлорид-анионом (а) и молекулярная структура комплекса $29 \cdot 2 CH_2 Cl_2$ (б).

«гость-хозяин» с молекулой ТГФ, причем атом кислорода молекулы ТГФ направлен из ядра (рис. 2б), так что преобладающим оказывается гидрофобное взаимодействие «гостя» и «хозяина» [68]. Аналогичная ситуация наблю-дается и для комплекса **30** (R = t-Bu, X = NH) с тремя молекулами толуола, в котором метильная группа одной молекулы толуола ориентирована к центроиду макроцикла, образуя дальние контакты С– $H^{...}\pi_{арен}$ с нафтиленовыми кольцами (рис. 2в) [69]. Ввиду больших размеров полостей циклофанов **30** и сочетания гидрофобности с наличием N–H функциональных групп, дальнейшие исследования по координационному поведению данных лигандов с различными катионными и нейтральными «хозяевами», а также металлсодержащими основаниями должны представлять интерес в будущем [68, 69].

Для ряда P,N-содержащих циклофанов 14, 16, 31 и 32 с достаточно большими полостями зафиксировано (главным образом методом PCA) образование твердофазных комплексов включения с нейтральными органическими молекулами, в которых либо их фрагменты, либо «гость» целиком погружены в полость макроцикла. 28-членные каркасные макроциклы 14 [70, 71] и 31 [35], 36членный макроцикл 16 (R = Ph, R' = m-C₆H₄-, X =



R = Cy, t-Bu; X = O, NH.

Рис. 2. Схематическая структура циклофанов **30** (а); молекулярные структуры комплексов включения **30** (R = Cy, X = O) с молекулой ТГФ (б) и **30** (R = t-Ви, X = NH) с молекулой толуола (в). Атомы водорода и остальные сольватные молекулы не показаны.



О) [72, 73], а также 28-членный тетрафосфинсульфид **32** [74] (схема 14) образуют такие комплексы с ДМФА или ДМСО (рис. 3а–г), в которых одна из метильных групп одной или двух молекул субстрата погружена в полость, а ее положение указывает на наличие Н-*π*-взаимодействий с фениленовыми фрагментами макроцикла. В случае тетрасульфида **32** комплексообразование вызывает коническое искажение конформации 28-членного макроцикла [74].

38-Членный макроцикл **16** (R = Tipp, R' = n-C₆H₄-, X = $-CMe_2$ -) инкапсулирует в своей скрученной полости молекулу бензола (рис. 3г), причем по данным ЯМР сходная супрамолекулярная организация сохраняется и в растворах 38-членных циклофанов в ароматических растворителях [75, 76], хотя связывание является слабым по данным для разбавленных растворов в хлороформе [75].

Криптанды-фосфиноксиды **33** на основе краунэфирного цикла, в которых функциональная группа Р=О расположена в *м*- и *n*-положениях к оксифениленовым фрагментам (схема 15), образуют два типа комплексов «гость-хозяин» с дипиридиниевым гостем **34** [71].

Комплексы образовывались как в растворах, так и в твердом состоянии, где формировали супрамолекулярные поли[2]псевдотораксаны почти линейной и зигзагообразной формы, в которых молекула гостя проходит насквозь через полость макроцикла (рис. 4a и 46) [77].

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 11 2019

Связывание гостя 34 обусловлено, во-первых, многочисленными водородными связями с участием атомов кислорода краун-фрагмента, во-вторых, переносом заряда между электронно-дефицитными пиридиниевыми фрагментами и электронизбыточными ароматическими фрагментами криптанда и π-стекингом ароматических фрагментов «хозяина» и «гостя». Кроме того, межмолекулярные водородные связи между кислородом фосфорильной группы и протонами гостя 34, находящегося в полости соседней молекулы, формируют супрамолекулярные структуры поли[2]псевдотораксанов [77]. Интересно, что несмотря на небольшое различие в структуре двух криптандов, форма поли-[2]псевдоратаксанов в кристаллической фазе была почти линейной в случае криптанда 33 с м-фениленовыми фрагментами и зигзагообразной в случае его аналога с *п*-фениленовыми фрагментами [77].

Имеются также примеры твердофазных комплексов включения, где в качестве хозяев выступают металлокомплексы фосфорсодержащих криптандов. Кристаллизация комплекса **23** (R = Me) (схема 11) из метилциклопентана дала моносольват *оиt-out* **23** \cdot C₅H₉CH₃ (R = Me), где молекула метилциклопентана занимала середину дифосфиновой полости, заполняя большую часть пространства (рис. 5а). Очень похоже располагается молекула диэтилового эфира в полости аналогичного криптанда *out-out***23** [R = C₆H₃(Tipp)₂] (рис. 56) при кристаллизации данного комплекса из эфира [54, 55].



Рис. 3. Молекулярные структуры 28-членного циклофана 14 (R = Bn, X = CH₂) с молекулой ДМФА в полости (a); 28членного циклофана 31 с молекулой ДМСО в полости (б); 36-членного циклофана 16 (R = Ph, R' = *м*-C₆H₄-, X = O) с двумя молекулами ДМФА в полости (в); 28-членного циклофана 32 с молекулой ДМФА в полости (г); 38-членного циклофана 16 (R = Tipp, R' = *n*-C₆H₄-, X = -CMe₂-) с молекулой бензола в полости (д). Атомы водорода и остальные сольватные молекулы не показаны.

Связывание органических субстратов фосфорсодержащими циклофанами и криптандами в растворах изучено еще меньше. По данным ЯМРтитрования установлено, что 36-членные Р,Nсодержащие макроциклы 16 (R = Ment, Mes, Tipp; $R' = M - C_6 H_4 -$; X = O) (схема 16) связывают в разбавленных растворах (хлороформ–ДМСО, 10%) катионы четвертичных азаароматических аммонийных солей (*N*-метилхинолиний (**35**), *N*-метилизохинолиний (36), *N*-метилпиридиний (37) и *N*-метилакридиний (38) иодидов), тогда как 38-членные макроциклы 16 (R = Ment, Mes; R' = n-C₆H₄-; X = -CMe₂) (схема 16) проявляют определенную селективность и эффективно связывают лишь катионы солей 35 и 38. Эффективность связывания зависит от заместителей при атомах фосфора циклофанов – «хозяев» и возрастает в ряду триизопропилфенил – мезитил – ментил. Наиболее значи-





Рис. 4. Молекулярная структура комплекса *м*-33 включает в себя 34 (а) и комплекса *n*-33 включает в себя 34 (б). Атомы водорода и анионы PF₆ не показаны.



Рис. 5. Молекулярная структура комплексов включения *out-out-23* ($R = CH_3$) с молекулой метилциклопентана в полости (а) и *out-out-23* [$R = C_6H_3$ (Tipp)₂-2,6] с молекулой диэтилового эфира в полости (б). Атомы водорода не показаны.

тельные комплекс-индуцированные сдвиги в спектрах ЯМР ¹Н наблюдаются для протонов центральных фениленовых фрагмнентов, что указывает на проникновение гостей в полости циклофанов [78]. Криптанд **39** (схема 16), имеющий предорганизованную за счет жесткого PN₃-фрагмента коническую каликсареновую полость, открытую по широкому ободу, хорошо связывает в сходных



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 11 2019

условиях (хлороформ-метанол, 2%) моноалкиламмонийные катионы (в виде пикратов), причем наблюдается предпочтительное связывание катиона этиламмония по сравнению с пропил-аммонием с 16-кратной селективностью. Местом связывания по данным ЯМР является каликсареновый фрагмент криптанда [79].

Приведенные данные показывают, что среди фосфорсодержащих циклофанов и криптандов различного типа обнаружено большое число соединений, обладающих уникальными комплексообразующими свойствами, которые могут найти применение в дизайне селективных металлокатализаторов и сенсорных устройств. Это свидетельствует о перспективности дальнейших исследований в области координационной и супрамолекулярной химии данных Р-содержащих макроциклов, значительная часть которых стала доступной лишь в последние 10–15 лет.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Swor Ch.D., Tyler D.R. Coord. Chem. Rev. 2011, 255, 2860. doi 10.1016/j.ccr.2011.06.002
- Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Phosph. Compd.* Eds. Gonsalvi L., Peruzzini M. Dordrecht: Springer, 2011, 37, 375. doi 10.1007/978-90-481-3817-3_12
- Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д. Усп. хим. 2013, 82, 150. [Кпуаzeva I.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Habicher W.D. Russ. Chem. Rev. 2013, 82, 150.] doi 10.1070/ RC2013v082n02ABEH004296
- 4. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Федюшкин И.Л., Анаников В.П., Еремин Д.Б., Гордеев Е.Г., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Бочкарев М.Н., Трифонов А.А., Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Егоров М.П., Верещагин А.Н., Сыроешкин М.А., Жуйков В.В., Музафаров А.М., Анисимов А.А., Арзуманян А.В., Кононевич Ю.Н., Темников М.Н., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г., Бурилов А.Р., Карасик А.А., Миронов В.Ф., Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Трофимов Б.А., Амосова С.В., Гусарова Н.К., Потапов В.А., Шур В.Б., Бурлаков В.В., Богданов В.С., Андреев М.В. Усп. хим. 2018, 87, 393. [Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A.,

Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononevich Y.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 393.] doi 10.1070/RCR479

- 5. Baker R.J., Edwards P.G. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002, 2960. doi 10.1039/b203002k
- Baker R.J., Edwards P.G., Gracia-Mora J., Ingold F., Malik K.M.A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002, 3985. doi 10.1039/b205754a
- Yan Y-Y., Widhalm M. *Tetrahedron: Asymmetry*. 1998, 9, 3607. doi 10.1016/S0957-4166(98)00375-9
- Pamies O., Net G., Widhalm M., Ruiz A., Clawer C. J. Organomet. Chem. 1999, 587, 136. doi 10.1016/ S0022-328X(99)00316-2
- Matano Y., Miyajima T., Nakabuchi T., Imahori H., Ochi N., Sakaki S. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 11760. doi 10.1021/ja0640039
- Mercier F., Laporte F., Ricard L., Mathey F., Schröder M., Regitz M. Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 2364. doi 10.1002/anie.199723641
- Matano Y., Miyajima T., Ochi N., Nakabuchi T., Shiro M., Nakao Y., Sakaki S., Imahori H. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 990. doi 10.1021/ja0767090
- Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. [Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. New York: John Wiley and Sons. Ltd. 2000.]
- 13. Edwards P.G., Fleming J.S., Liyanage S.S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4563. doi 10.1021/ic960322x
- Kaufhold O., Stasch A., Pape T., Hepp A., Edwards P.G., Newman P.D., Hahn F.E. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 306. doi 10.1021/ja807333f
- DelDonno T.A., Rosen W. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 8051. doi 10.1021/ja00466a048
- 16. DelDonno T.A., Rosen W. Inorg. Chem. 1978, 17, 3714.
- Nell B.P., Swor Ch.D., Henle E.A., Zakharov L.N., Rinehart N.I., Nathan A., Tyler D.R. *Dalton Trans.* 2016, 45, 8253. doi 10.1039/C6DT00758A
- Widhalm M., Kratky C. Chem. Ber. 1992, 125, 679. doi 10.1002/cber.19921250323
- Widhalm M., Klintschar G. Chem. Ber. 1994, 127, 1411. doi 10.1002/cber.19941270815
- 20. Widhalm M., Klintschar G. *Tetrahedron: Asymmetry*. **1994**, *5*, 189. doi 10.1016/S0957-4166(00)86169-8
- 21. Laporte F., Mercier F., Ricard L., Mathey F. J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 3306. doi 10.1021/ja00087a017
- Matano Y., Nakabuchi T., Fujishige S., Nakano H., Imahori H. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16446. doi 10.1021/ja807742g

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 11 2019

- Flores-Figueroa A., Kaufhold O., Hepp A., Fröhlich R., Hahn F.E. Organometallics. 2009, 28, 6362. doi 10.1021/om900703q
- 24. Edwards P.G., Hahn F.E. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278. doi 10.1039/C1DT10864F
- Flores-Figueroa A., Pape T., Weigand J.J., Hahn F.E. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 2907. doi 10.1002/ ejic.201000467
- Blase V., Pape T., Hahn F. E. J. Organometal. Chem. 2011, 696, 3337. doi 10.1016/j.jorganchem.2011.07.010
- 27. Saunders A.J., Crossley I.R., Colesz M.P., Roe S.M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5766. doi 10.1039/c2cc32247a
- Sun Y., Yan M.-Q., Liu Y., Lian Z-Y., Meng T., Liu S-H., Chena J., Yu G.-A. *RSC Adv.* 2015, *5*, 71437. doi 10.1039/C5RA11778J
- Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расадкина Е.Н. Усп. хим. 2007, 76, 362. [Nifantyev E.E., Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Russ. Chem. Rev. 2007, 76, 362.]
- Слитиков П.В., Болдырев В.С., Евдокименкова Ю.Б. Изв. АН. Сер. хим. 2017, 924. [Slitikov P.V., Boldyrev V.S., Evdokimenkova Y.B. Russ. Chem. Bull. 2017, 66, 924.] doi 10.1007/s11172-017-1831-7
- Слитиков П.В. Изв. АН. Сер. хим. 2018, 1500. [Slitikov P.V. Russ. Chem. Bull. 2018, 67, 1500.] doi 10.1007/s11172-018-2246-9
- Bond A.D., Doyle E.L., García F., Kowenicki R.A., McPartlin M., Riera L., Wright D.S. *Chem. Commun.* 2003, 2990. doi 10.1039/B309842G
- Karasik A.A., Balueva A.S., Sinyashin O.G. C. R. Chim. 2010, 13, 1151. doi 10.1016/j.crci.2010.04.006
- Balueva A.S., Ignatieva S.N., Karasik A.A., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2011, 186, 891. doi 10.1080/ 10426507.2010.506668
- Karasik A.A., Kulikov D.V., Kuznetsov R.M., Balueva A.S., Akhmetgaliev A.A., Kataeva O.N., Lönnecke P., Sharapov O.R., Zhelezina Yu.A., Ignat'eva S.N., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. *Макрогетероциклы.* 2011, *4*, 324. doi 10.6060/mhc2011.4.08
- Nikolaeva Yu.A., Balueva A.S., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Макрогетероциклы.* 2015, *8*, 402. doi 10.6060/mhc150976b
- Николаева Ю.А., Балуева А.С., Игнатьева С.Н., Мусина Э.И., Карасик А.А. Изв. АН. Сер. хим. 2016, 1319. [Nikolaeva Yu.A., Balueva A.S., Ignat'eva S.N., Musina E.I., Karasik A.A. Russ. Chem. Bull. 2016, 65, 1319.] doi 10.1007/s11172-016-1455-3
- Nikolaeva Yu.A., Balueva A.S., Khafizov A.A., Strelnik I.D., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Litvinov I.A., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Dalton Trans.* 2018, 47, 7715. doi 10.1039/c8dt01073k
- Карасик А.А., Никонов Г.Н. ЖОрХ. 1993, 63, 2775. [Karasik A.A., Nikonov G.N. Russ. J. Org. Chem. 1993, 63, 2775.]

- Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Sinyashin O.G. Mendeleev Commun. 2013, 23, 237. doi 10.1016/ j.mencom.2013.09.001
- Nikolaeva Yu.A., Balueva A.S., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2016, 191, 1581. doi 10.1080/10426507.2016.1216419
- 42. Skopek K., Hershberger C., Gladysz A. Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 1723. doi 10.1021/cr0300688
- 43. Shima T., Hampel F., Gladysz J.A. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5537. doi 10.1002/anie.200460534
- 44. Nawara A.J., Shima T., Hampel F., Gladysz J.A. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4962. doi 10.1021/ja061044w
- 45. Hess G.D., Hampel F., Gladysz J.A. *Organometallics*. **2007**, *26*, 5129. doi 10.1021/om700625u
- 46. Lang G.M., Skaper D., Hampel F., Gladysz J.A. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16190. doi 10.1039/C6DT03258C
- 47. Skopek K., Gladysz J.A. J. Organometal. Chem. 2008, 693, 857. doi 10.1016/j.jorganchem.2007.11.001
- Lang G.M., Shima T., Wang L., Cluff K.J., Skopek K., Hampel F., Blümel J., Gladysz J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138*, 7649. doi 10.1021/jacs.6b03178
- Fiedler T., Bhuvanesh N., Hampel F., Reibenspiesa J.H., Gladysz J.A. *Dalton Trans.* 2016, 45, 7131. doi 10.1039/C6DT00692B
- Nawara-Hultzsch A.J., Stollenz M., Barbasiewicz M., Szafert S., Lis T., Hampel F., Bhuvanesh N., Gladysz J.A. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 4617. doi 10.1002/chem.201304419
- Joshi H., Kharel S., Ehnbom A., Skopek K., Hess G.D., Fiedler T., Hampel F., Bhuvanesh N., Gladysz J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8463. doi 10.1021/jacs.8b02846
- Kharel S., Joshi H., Bhuvanesh N., Gladysz J.A. Organometallics. 2018, 37, 2991. doi 10.1021/ acs.organomet.8b00345
- Stollenz M., Barbasiewicz M., Nawara-Hultzsch A.J., Fiedler T., Laddusaw R.M., Bhuvanesh N., Gladysz J.A. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6647. doi 10.1002/ anie.201100893
- Stollenz M., Bhuvanesh N., Reibenspies J.H., Gladysz J.A. Organometallics. 2011, 30, 6510. doi 10.1021/om200924g
- Stollenz M., Taher D., Bhuvanesh N., Reibenspies J.H., Baranova Z., Gladysz J.A. *Chem. Commun.* 2016, *51*, 16053. doi 10.1039/C5CC05620A
- Naumov R.N., Kozlov A.V., Kanunnikov K.B., Gomez-Ruiz S., Hey-Hawkins E., Latypov Sh. K., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1034. doi 10.1016/j.tetlet.2009.12.056
- 57. Musina E.I., Shamsieva A.V., Krivolapov D.B., Musin L.I., Karasik A.A. *Макрогетероциклы*. **2016**, *9*, 46. doi 10.6060/mhc151195m
- Zong J., Mague J.T., Pascal R.A. Jr. *Tetrahedron*. 2017, 73, 455. doi 10.1016/j.tet.2016.12.020
- 59. Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives. Ed. Gloe K. Dordrecht: Springer, 2005.

- 60. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998, 334.
- 61. Theil A., Hitce J., Retailleau P., Marinetti A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 154. doi 10.1002/ejoc.200500455
- 62. Savage P.B., Holmgren S.K., Gellman S.H. J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 4069. doi 10.1021/ja00088a049
- Marques de Oliveira I.A., Pla-Roca M., Escriche L., Casabó J., Zine N., Bausells J., Samitier J., Errachid A. *Mater. Sci. Eng. C.* 2006, 26, 394. doi 10.1016/ j.msec.2005.10.074
- Casabo J., Escriche L., Perez-Jimenez C.J., Muñoza A., Teixidor F., Bausells J., Errachid A. *Anal. Chim. Acta.* 1996, *320*, 63. doi 10.1016/0003-2670(95)00526-9
- Errachid A., Perez-Jimenez C., Casabo J., Escriche L., Munoz J.A. Sens. Actuators, B. 1997, 43, 206. doi 10.1016/S0925-4005(97)00158-5
- Garcia F., Kowenicki R.A., Kuzu I., McPartlin M., Riera L., Wright D.S. *Inorg. Chem. Commun.* 2005, *8*, 1060. doi 10.1016/j.inoche.2005.08.010
- Bashall A., Bond A.D., Doyle E.L., García F., Kidd S., Lawson G.T., Parry M.C., McPartlin M., Woods A.D., Wright D.S. *Chem. Eur. J.* 2002, *8*, 3377. doi 10.1002/1521-3765(20020802)8:15<3377::AID-CHEM3377>3.0.CO;2-5
- Dodds F., García F., Kowenicki R.A., Parsons S.P., McPartlin M., Wright D.S. *Dalton Trans.* 2006, 4235. doi 10.1039/b607332h
- Dodds F., Garcia F., Kowenicki R.A., McPartlin M., Steinerc A., Wright D.S. *Chem. Commun.* 2005, 3733. doi 10.1039/B504686F
- Кузнецов Р.М., Балуева А.С., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Никонов Г.Н., Карасик А.А., Синяшин О.Г. Изв. АН. Сер. хим. 2002, 51, 142. [Kuznetsov R.M., Balueva A.S., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Nikonov G.N., Karasik A.A.,

Sinyashin O.G. Russ. Chem. Bull. 2002, 51, 151.] doi 10.1023/A:1015086419302

- Balueva A.S., Kuznetsov R.M., Ignat'eva S.N., Karasik A.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. *Dalton Trans.* 2004, 442. doi 10.1039/B311592E
- Kulikov D.V., Karasik A.A., Balueva A.S., Kataeva O.N., Litvinov I.A., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. *Mendeleev Commun.* 2007, 17, 195. doi 10.1002/ chin.200747058
- Kulikov D.V., Balueva A.S., Karasik A.A., Kozlov A.V., Latypov Sh.K., Kataeva O.N., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2008, 183, 667. doi 10.1080/ 10426500701796173
- 74. Balueva A.S., Kulikov D.V., Kuznetsov R.M., Gubaidullin A.T., Ricard L., Katsyuba S.A., Gryaznova T.P., Karasik A.A., Sinyashin O.G. J. Incl. Phen. Macrocycl. Comp. 2008, 60, 321. doi 10.1007/s10847-007-9381-5
- Karasik A.A., Kulikov D.V., Balueva A.S., Ignat'eva S.N., Kataeva O.N., Lönnecke P., Kozlov A.V., Latypov S.K., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. *Dalton Trans.* 2009, 490. doi 10.1039/B812508B
- Latypov Sh.K., Kozlov A.V., Hey-Hawkins E., Balueva A.S., Karasik A.A., Sinyashin O.G. J. Phys. Chem. A. 2010, 114, 2588. doi 10.1021/jp908052f
- 77. Wang Q., Cheng M., Xiong S., Hu X.-Yu, Jiang J., Wang L., Panb Y. *Chem. Commun.* 2015, *51*, 2667. doi 10.1039/c4cc09487e
- Zhelezina Yu.A., Balueva A.S., Ignatieva S.N., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2013, 188, 19. doi 10.1080/ 10426507.2012.740701
- Zeng X., Hucher N., Reinaud O., Jabin I. J. Org. Chem. 2004, 69, 6886. doi 10.1021/jo048814b

Complexes of Phosphorus-containing Cyclophanes and Cryptands with Metals, Anions, and Organic Substrates

A. S. Balueva*, E. I. Musina, Yu. A. Nikolaeva, A. A. Karasik, and O. G. Sinyashin

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center «Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences», 420088, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Arbuzova 8 *e-mail: anna@iopc.ru

Received April 30, 2019; revised May 28, 2019; accepted July 14, 2019

The new data (approximately since 2010) concerning the complexation of phosphorus-containing cyclophanes and cryptands with transition metals and the formation of host-guest complexes between these ligands and anions, organic cation and neutral molecules have been summarized.

Keywords: phosphorus-containing cyclophanes, phosphorus-containing cryptands, metal complexes, host-guest complexes