

УДК 541.49+546.97

Функционализация P^{III}-фосфокавитандов

Э.Е. Нифантьев, В.И. Масленникова, С.Е. Горюхина

ЭДУАРД ЕВГЕНЬЕВИЧ НИФАНТЬЕВ — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета Московского педагогического государственного университета (МПГУ). Область научных интересов: фосфорорганическая химия, супрамолекулярная химия, химия природных соединений.

ВЕРА ИВАНОВНА МАСЛЕННИКОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Химического факультета МПГУ. Область научных интересов: фосфорорганическая химия, химия макрогетероциклических соединений.

СВЕТЛАНА ЕВГЕНЬЕВНА ГОРЮХИНА — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии Химического факультета МПГУ. Область научных интересов: фосфорорганическая химия, координационная химия.

119021 Москва, Несвижский переулок, 3, МПГУ тел. (095)246-54-53, факс (095)246-77-66,
E-mail chemdept@mtu-net.ru

В последние десятилетия определилась тенденция углубленного исследования веществ, сложных по своей структуре и приближающихся по массе к полимерам. Обращение к таким объектам вызвано стремлением химиков к дизайну аналогов биомолекул, например искусственных ферментов, сенсоров и других рецепторных систем. Наибольший интерес в этом аспекте представляют макрополициклические соединения. Варьируя составные части полициклов и вводя в их ансамбли различные функциональные группы и гетероатомы можно получать полостные структуры на разном уровне их предорганизации, различающиеся по лабильности, размерам и свойствам молекулярных полостей.

Кавитанды как основа молекулярного дизайна

Яркими представителями жестких полостных систем являются кавитанды, полученные впервые Д.Крамом на основе каликс[4]резорцинаренов. Он же предложил и название для этих соединений, используя английское слово *cavity* – полость [1]. Кавитанды отличаются высокой симметричностью молекул и фиксированным размером молекулярной полости. Эти чашеподобные макроциклические структуры могут быть синтезированы с использованием различных реагентов, формирующих последний уровень обрамления данных молекулярных конструкций.

Исследования циклофосфорилирования каликс[4]резорцинаренов **1** производными кислот фосфора были начаты в 1990-х годах в нескольких лабораториях независимо друг от друга. При этом использовались два подхода. В хлорангидридном методе фосфорилирования в реакцию обычно вводят хлорангидриды фосфонистой [2, 3], фосфористой [4—6] и фосфорной [7, 8] кислот. Нами предложено применять в качестве фосфорилирующих реагентов триамиды и диамидоэфиры фосфористой кислоты — высокоэффективные и удобные в работе реагенты [9—17]. Отметим, что аналогичный подход к циклофосфорилированию каликс[4]резорцинаренов был использован в дальнейшем в других лабораториях [18—21]. Работы завершились созданием фосфокавитандов **2—6** с различными заместителями у атомов фосфора (схема 1).

P^{III}-фосфокавитанды **3—6**, атомы фосфора которых имеют неподеленные электронные пары, легко подвергаются функционализации. Наиболее удобными объектами для модификации являются амидофосфитокавитанды **3**, что обусловлено двумя факторами. Во-первых, они проявляют особую устойчивость к воздействию воздуха и воды [17, 22, 23], что уменьшает количество побочных процессов и, следовательно, позволяет получать целевые продукты с высокими выходами. Во-вторых, кавитанды **3** представляют собой индивидуальные симметричные стереоизомеры [10—13, 17], конфигурация которых

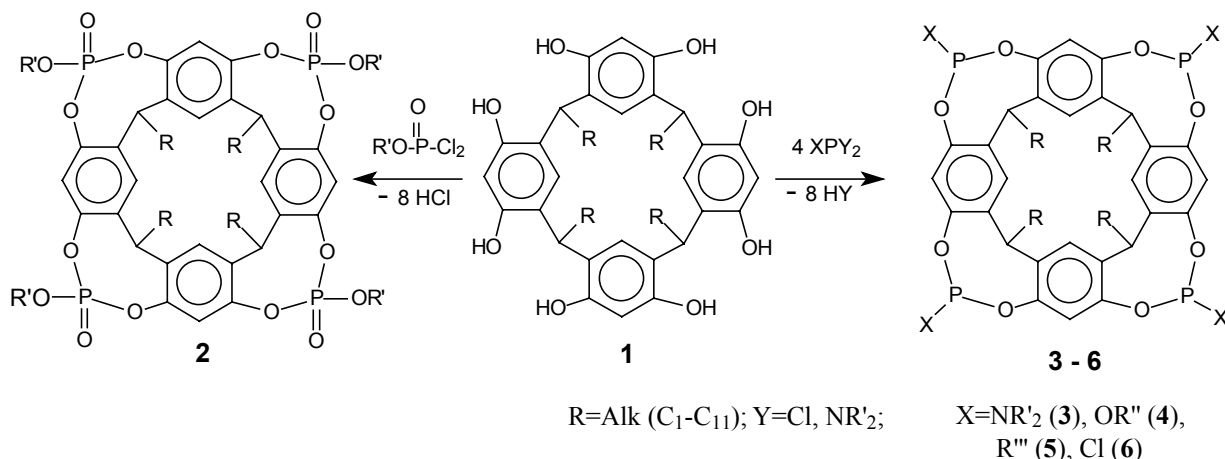


Схема 1

в большинстве случаев не изменяется в процессе функционализации, что способствует стереонаправленному протеканию реакций.

Окислительные реакции P^{III}-фосфокавитандов

P^{III}-фосфокавитанды при небольшом нагревании присоединяют серу [10—12, 24], а при более высокой температуре – селен [13, 24] (схема 2).

Присоединение серы и селена к амидофосфитокавитандам **3** происходит стереоспецифично [10, 11, 13, 24]. С высокими выходами (72—96%) были выделены индивидуальные стереоизомеры тио(7)- и селено(9)фосфатов, в которых все четыре атома окислителя присоединены к фосфору аксиально, т.е. направлены в сторону полости кавитанда. Соответственно амидогруппы получают экваториальную ориентацию.

Иначе ведут себя в этих реакциях фосфиты **4**. Сульфуризация фосфитокавитандов с небольшо-

ми алкоксигруппами (X=OMe, OEt) приводит к образованию смеси стереоизомеров с различным расположением алкоксигрупп относительно полости кавитанда, разделить которую обычными способами не удастся [24]. В то же время в случае присоединения серы и селена к фосфиту **4** (X=OPr-*i*) преимущественно получается симметричный стереоизомер с аксиальной ориентацией всех атомов окислителя [13, 24]. Таким образом, при сульфуризации фосфитокавитандов **4** наблюдается прямая зависимость стереорегулярности процесса от объема алкоксигрупп при атомах фосфора. Аналогичное поведение характерно для P^{III}-фосфокавитандов в реакциях с другими окислителями – кислородом (УФ-активация), озоном, оксидом азота, иодозобензолом и пероксидом водорода [5, 6, 13] (см. схему 2). Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве окислителя аддукта пероксида водорода с мочевиной H₂O₂•(H₂N)₂CO.

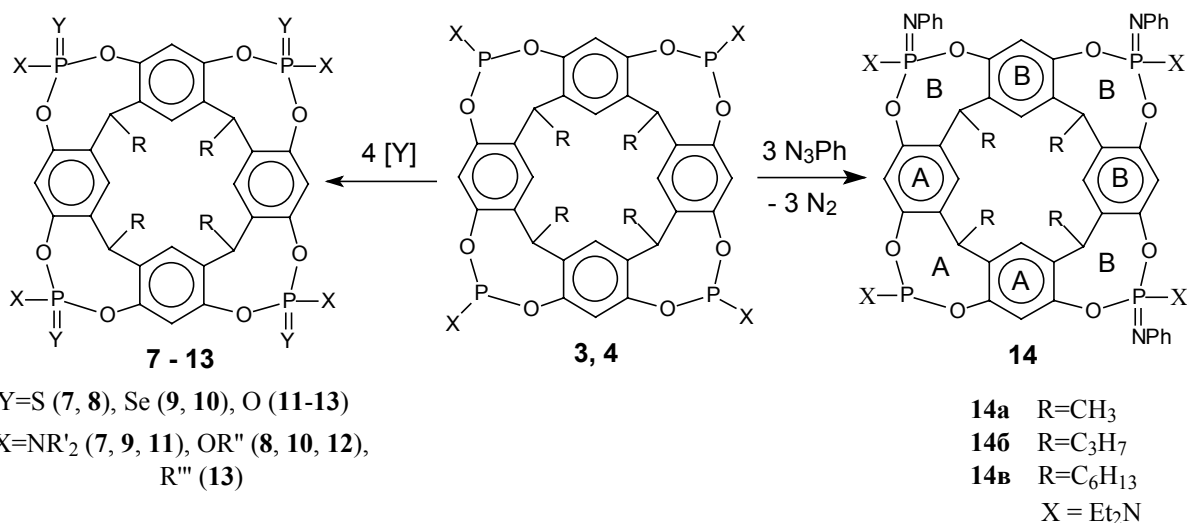


Схема 2

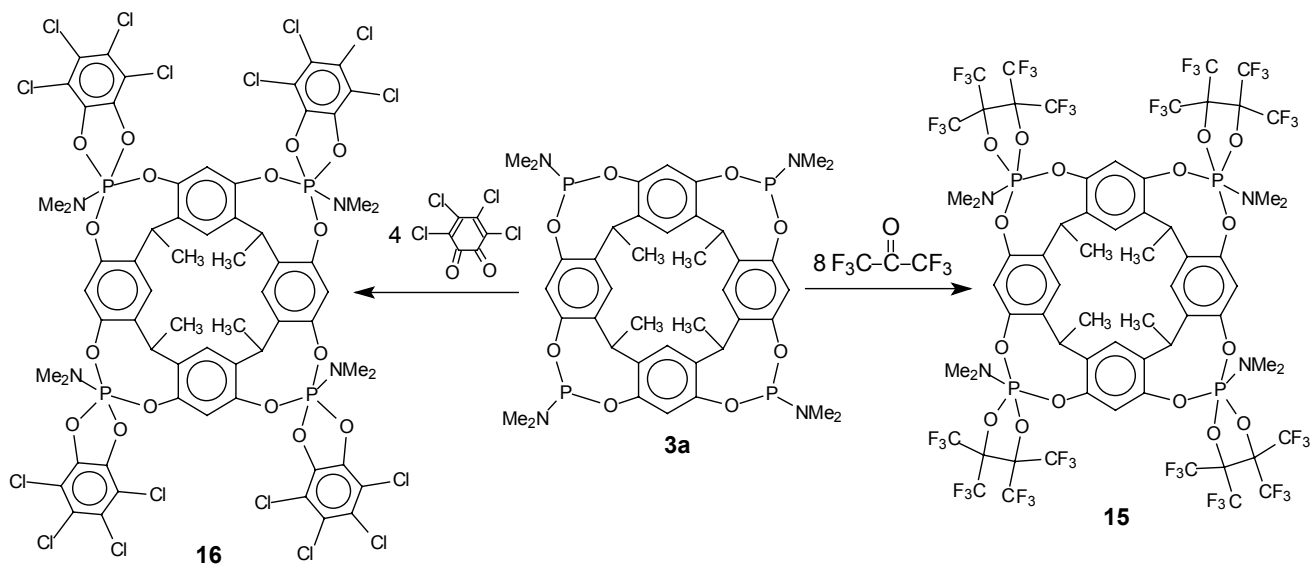


Схема 3

Следует отметить, что во всех вышеуказанных процессах к атому фосфора присоединяется одноатомный заместитель небольшого размера. Поэтому в этих реакциях не существует стерических препятствий для размещения четырех атомов окислителя внутри полости кавитанда.

Иначе обстоит дело при окислительном иминировании амидофосфитокавитандов **3** [25] (см. схему 2). В качестве реагента мы использовали фенилазид, и в этом случае окисление фосфора сопровождается внедрением в полость кавитанда многоатомных объемных фенилиминогрупп.

Реакции осуществляли в хлороформе, диоксане и без растворителя в интервале температур 20–100 °С при различном соотношении реагентов. Как показали проведенные эксперименты, во всех изученных условиях полного иминирования амидофосфитокавитандов **3** не происходит. Образующиеся макроциклические системы **14** содержат иминогруппы только у трех атомов фосфора, четвертый атом остается трехвалентным. Ситуацию не изменяет даже использование большого избытка фенилазида и длительное нагревание реакционной смеси при высокой температуре. Все попытки интенсифицировать процесс и присоединить иминогруппу к четвертому атому фосфора кавитанда приводят к деструкции макроциклической системы.

Триимнофосфаты **14** были выделены с выходами 48–86 %. Структура этих соединений установлена методом спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР ³¹P иминофосфатов **14** имеется по три сигнала: слабополюный в области, характерной для циклических амидофосфитов, и два сильнополюных, соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляет 1:1:2. В спектрах ПМР наблюдается удвоение сигналов всех видов прото-

нов, что обусловлено химической неэквивалентностью протонов ароматических и фосфоциновых циклов А и В и магнитной эквивалентностью протонов метиленовых мостиков и диэтиламидных групп в фосфоциновых циклах В. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют теоретическим значениям. По данным элементного анализа и спектров ПМР каждая молекула кавитанда **14a** удерживает две молекулы, а кавитанда **14b** – одну молекулу диоксана (растворитель).

Окислительное присоединение гексафторацетона и тетрахлор-*o*-бензохинона к амидофосфитокавитанду **3a** приводит к получению тетрафосфоранов **15** (схема 3) [5, 6].

Присутствие в спектре ЯМР ³¹P фосфорана **15** двух, а **16** - четырех резонансных сигналов указывает на наличие различных конформеров, что характерно для этих производных пентавалентного фосфора.

Алкилирование P^{III}-фосфокавитандов

Алкилирование P^{III}-фосфокавитандов изучено на примере их взаимодействия с алкилгалогенидами [13, 26, 27] и производными бромфтористоводородной кислоты [28]. Реакцию с алкилгалогенидами проводили в запаянных ампулах в интервале температур 20–140 °С (при комнатной температуре происходит только взаимодействие кавитандов **3** с метилиодидом).

Алкилирование амидофосфитокавитандов **3** осуществляется только при большем избытке алкилгалогенида; соотношение кавитанд : алкилгалогенид 1:30 для метилиодида и 1:60 при использовании иоди- и бромзамещенных этана и бутана. В последнем случае алкилирование протекает не в полной мере, так как бромпроизводные являются менее активными

алкилирующими реагентами, чем иодиды, а увеличение углеводородного радикала затрудняет ход процесса. При замене алифатического заместителя на жирно-ароматический реакция завершается и с бромпроизводными. Для всех исследованных кавитандов, содержащих в калликсареновой матрице углеводородные радикалы (R) различной длины, реакции с алкилирующими реагентами осуществляются в аналогичных условиях, следовательно, длина заместителя в остове молекулы не играет роли в рассматриваемом процессе.

Методом спектроскопии ЯМР установлено, что основными продуктами реакции являются квазифосфониевые соли **17** [27] (схема 4), которые удается выделить в чистом виде путем осаждения из реакционной смеси гексаном или бензолом. Исследование выделенных соединений методом спектроскопии ЯМР показало, что стереонаправленность алкилирования амидофосфитокавитандов **3** также зависит от природы алкилирующего реагента. Так, взаимодействие амидофосфитокавитандов с метил- и этилиодидом происходит стереоизбирательно: выделенные квазифосфониевые соли **17** являются индивидуальными стереоизомерами с одинаковым расположением алкильных групп у атомов фосфора относительно полости кавитанда. В спектрах ЯМР ^{31}P этих соединений

наблюдается по одному узкому синглету, в спектрах ЯМР ^1H солей **17а,в,е** — по одному набору сигналов для всех видов протонов, что характерно для симметричных фосфокавитандов. В спектрах ЯМР ^1H солей **17а,д** фиксировалось по одному набору сигналов протонов калликсареновой матрицы и амидных заместителей, но по четыре мультиплета метильных и метиленовых протонов этильных групп у атома фосфора. Магнитная неэквивалентность этих протонов обусловлена различным расположением этильных групп в полости кавитанда, тогда как остов молекулы остается симметричным. В тоже время спектры ЯМР квазифосфониевой соли **17г**, полученной алкилированием кавитанда **3б** бензилбромидом, имеют сложный вид, что, по-видимому, является следствием искажения молекулярной чаши кавитанда за счет «расталкивания» сближенных в пространстве бензильных радикалов, связанных с атомом фосфора.

Алкилирование фосфитокавитандов **4** изучали на примере их взаимодействия с метилиодидом в хлороформе [27]. Процесс осуществляется при комнатной температуре, но его продолжительность составляет 20 суток. При нагревании реакционной смеси до $100\text{ }^\circ\text{C}$ время взаимодействия уменьшается до 4 ч. Реакция протекает по стандартной схеме перегруппировки Арбузова и приводит к

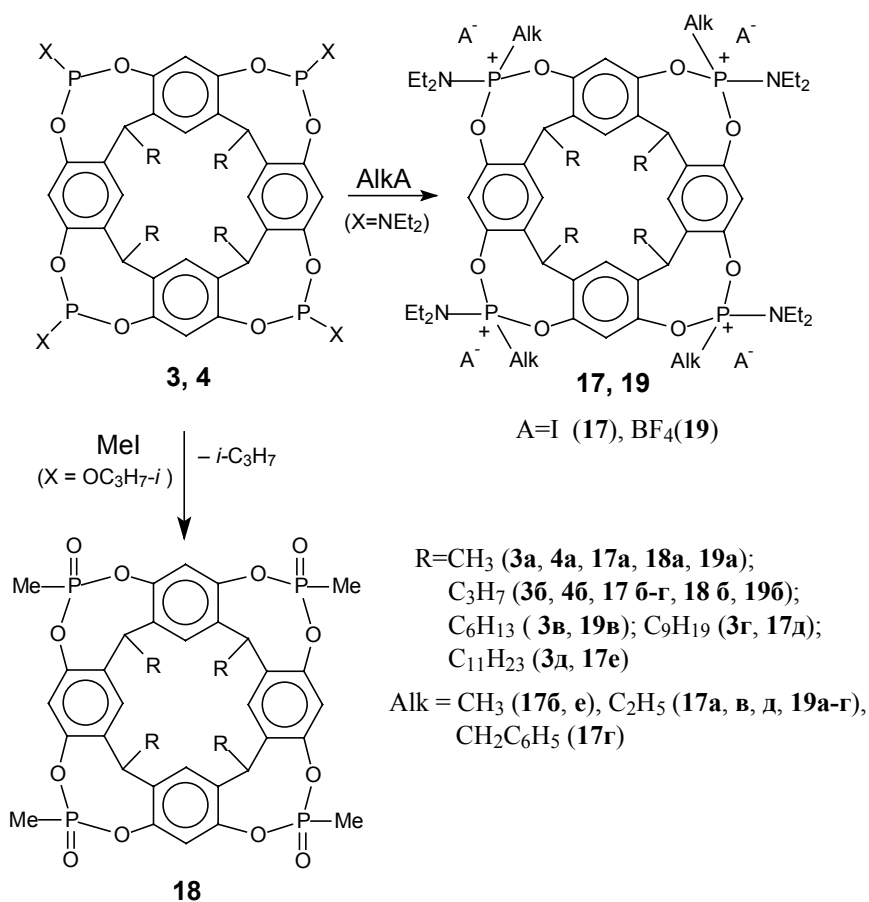


Схема 4

образованию фосфонатов **18** (см. схему 4).

Анализ соединений **18** методом спектроскопии ЯМР показал, что в реакции образуется смесь стереоизомеров. В спектрах ЯМР ^{31}P кавитанда **18a** зафиксированы уширенные сигналы, в спектрах ЯМР ^1H — по два набора сигналов всех групп протонов. Наличие в спектрах ЯМР ^1H фосфоната **18a** двух дублетных сигналов протонов метильных групп, связанных с атомом фосфора, с различными химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия указывает на их различное расположение относительно полости кавитанда. В случае фосфоната **18b** был выделен в индивидуальном виде симметричный стереоизомер. В спектре ЯМР ^{31}P этого продукта наблюдается узкий синглет, в спектре ЯМР ^1H — один набор сигналов для каждого вида протонов.

Таким образом, основное влияние на ход реакции, состав продуктов, стереонаправленность алкилирования P^{III} -фосфокавитандов алкилгалогенидами оказывает природа алкилирующего реагента и экзоциклических заместителей у атома фосфора. Радикалы в каликсареновой матрице здесь являются лишь факторами, определяющими растворимость.

Более селективно осуществляется взаимодействие амидофосфитокавитандов с тетрафторборатом триэтилоксония: основным продуктом реакций являются квазифосфониевые соли **19** [28] (см. схему 4).

Реакция протекает при комнатной температуре, но длительность ее составляет 1—8 суток. При повышении температуры до 80—100 °С время реакции уменьшается до 7 ч. Процесс осуществляется при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ кавитанд : тетрафторборат триэтилоксония = 1:4. Скорость алкилирования в данном случае зависит от длины алкильной цепи в остове кавитанда. Например, для кавитанда **3a** продолжительность алкилирования составляет 8 суток при комнатной температуре, а для его аналога **3b** — всего сутки.

Спектры ЯМР ^{31}P соединений **19** фиксируют по одному синглету в области, характерной для квазифосфониевых солей **16** с галогенид-анионами (56—58 м.д.), т.е. противоион практически не влияет на химические сдвиги квазифосфониевых солей.

Образование комплексов P^{III} -фосфокавитандов с переходными металлами

P^{III} -фосфокавитанды могут представлять интерес как лиганды при создании сложных координационных систем. Первыми на эту возможность указали канадские исследователи [2, 3, 29, 30]. Они синтезировали группу координационных систем **20—23** на основе фенилфосфонитокавитанда **5** и галогенсодержащих комплексов серебра, меди, золота и платины (схема 5).

С указанными металлами координируются все четыре фосфорных центра фосфонита **5**. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что с галогенидами серебра и меди кавитанд **5** образует комплексы анионного типа **20, 21** за счет акцептирования галогенид-аниона в полости макроцикла (см. схему 5). Отметим также, что в полученных комплексах **20—23** лиганд сохраняет полную симметричность.

Мы исследовали взаимодействие P^{III} -фосфокавитандов с карбонилами переходных металлов, молекулы которых являются объемными структурами [31—35]. Реакцию ацетилацетонатодикарбонила родия(I) с фосфокавитандами **3, 4** проводили при молекулярном соотношении реагентов 1:4 в диоксане или хлороформе, в интервале температур 20—100 °С. В этих условиях были получены тетрародиевые комплексы **24, 25**, которые выделены в чистом виде с выходами 53—81%.

В спектрах ЯМР ^{31}P (34 °С) этих соединений наблюдается по одному дублету. Спектры ЯМР ^1H (22 °С) содержат все сигналы фосфокавитандного лиганда с немного измененными химическими сдвигами и сигналы протонов ацетилацетонатных групп. В ИК-спектрах имеется характерная полоса валентных колебаний карбонильных групп. Однако, в отличие от всех ранее рассмотренных процессов, при образовании тетраядерных родиевых комплексов **24, 25** происходит искажение молекулярного остова кавитанда. Это доказано методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа [32]. Спектры ЯМР ^{31}P комплексов **24b, 25** уже при 0 °С показывают неэквивалентность ядер фосфора, а при -60 °С наблюдается по три четких дублета с близкими химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{PRh}}$, что говорит о структурных различиях фосфоциновых циклов.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **25** [32] показало, что три фосфоциновых цикла имеют конформацию «кресло-ванна», характерную для симметричных фосфокавитандов [5, 10, 12, 13, 16, 24], четвертый фосфоциновый цикл находится в конформации «ванна» (рис. 1), родиевые фрагменты направлены экваториально, а изопророксигруппы имеют аксиальную ориентацию. Таким образом, присоединение к четырем атомам фосфора объемных родиевых фрагментов приводит к искажению молекулярного остова кавитанда и потере симметричности всей системы в целом.

Реакцию кавитандов **3, 4** с гексакарбонилами металлов VI группы (Cr, Mo, W) [33—35] и циклопентадиенилтрикарбонилем марганца [35] проводили в диоксане при варьировании соотношения реагентов и способов активации процессов. Установлено, что перелигандирование $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ происходит как при термической (95—105 °С), так и при фотохимической (20 °С) активации гексакарбониллов металлов, тогда как взаимодействие амидофосфито-

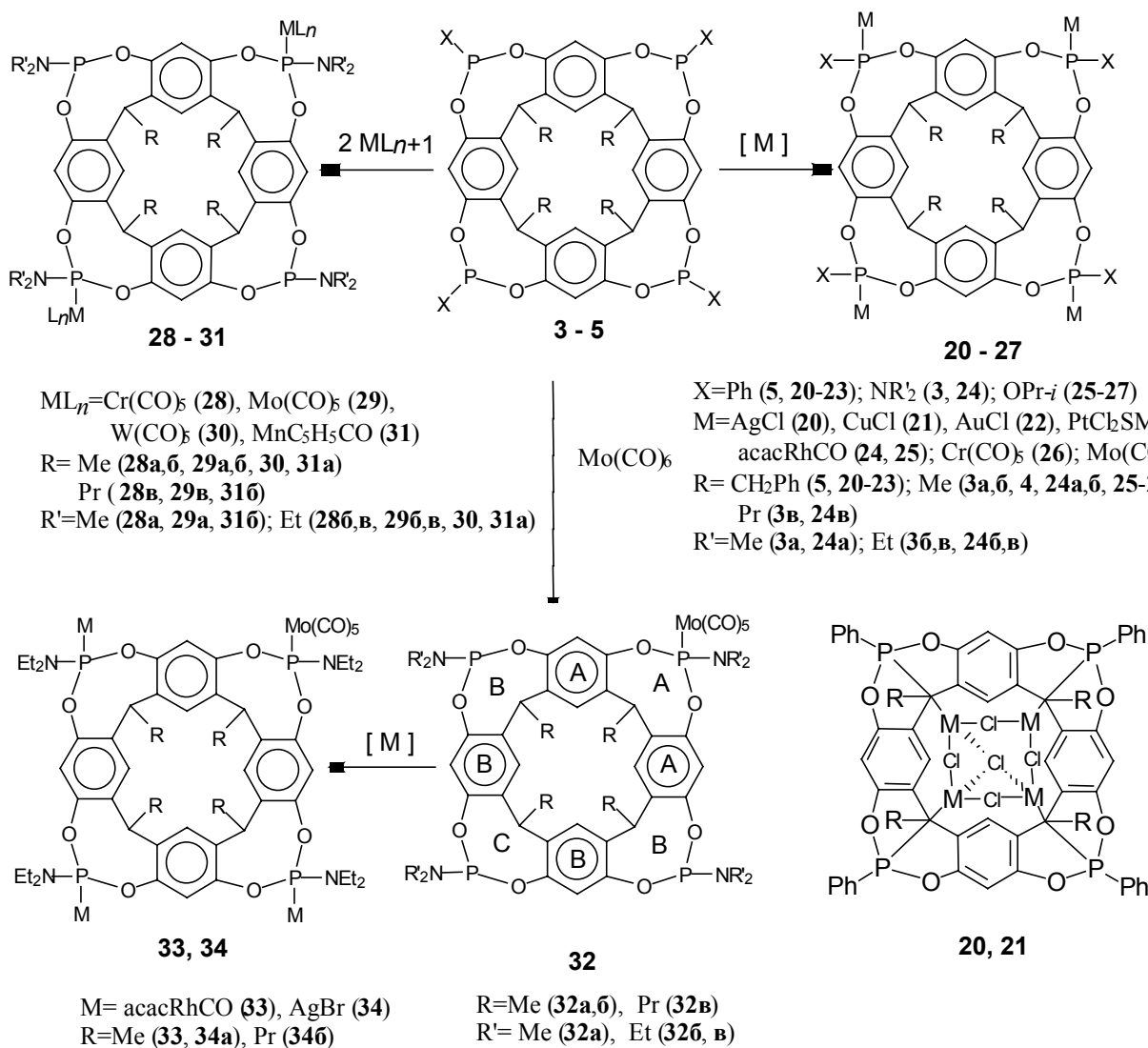


Схема 5

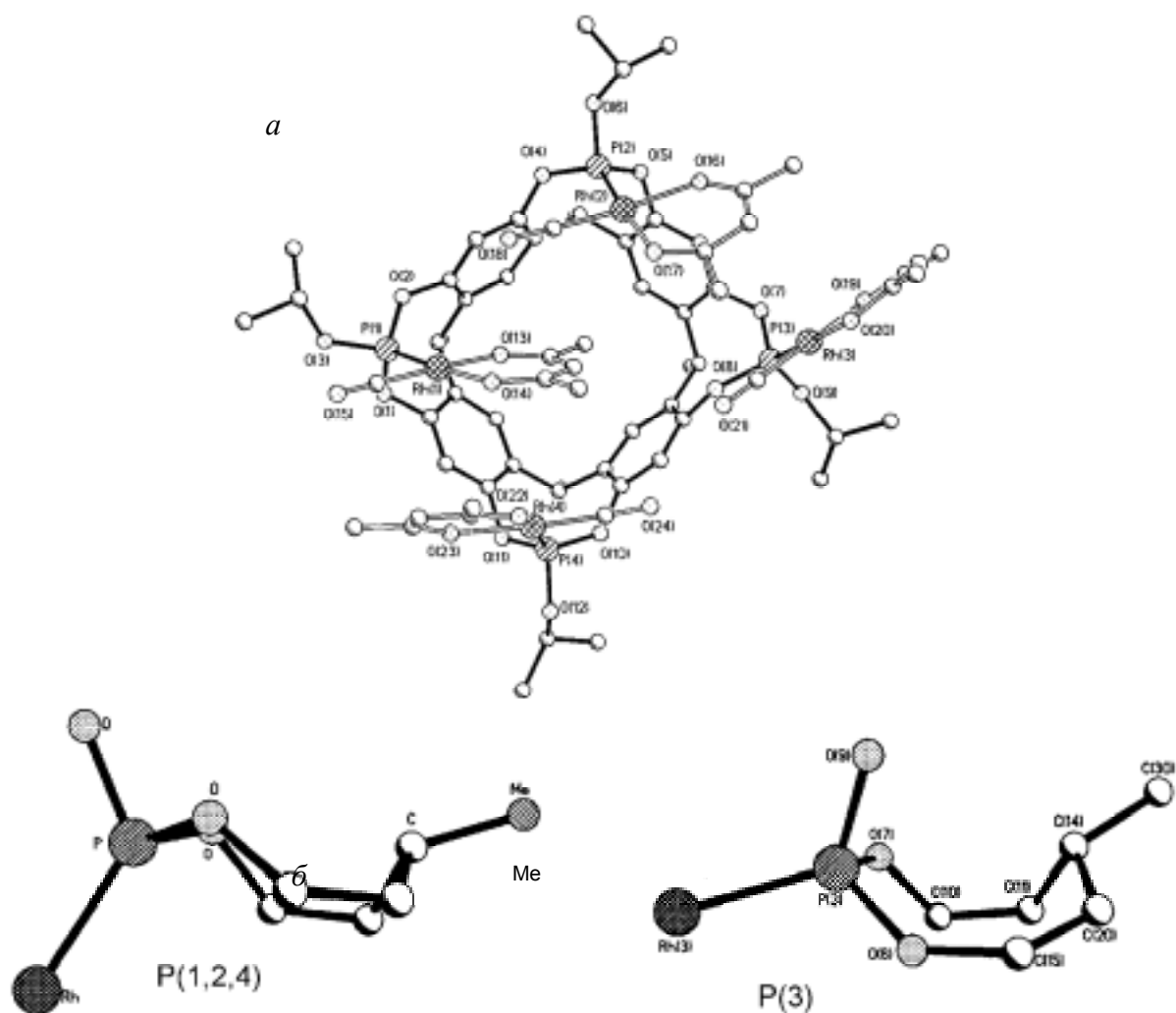
кавитандов **3** с $W(CO)_6$ и $C_5H_5Mn(CO)_3$ осуществляется только при фотохимической активации. Несмотря на одинаковые условия проведения процессов, продукты комплексообразования амидофосфито(3)- и фосфито(4)кавитандов различаются степенью модификации. В реакции фосфитокавитанда **4** с гексакарбонилами Cr и Mo образуются тетраядерные комплексы **26**, **27** (см. схему 5), которые были выделены в чистом виде с выходами 46–55% [34, 35].

В спектрах ЯМР ^{31}P (34 °C) соединений **26**, **27** наблюдается по одному синглету, в спектрах ЯМР 1H (22 °C) – по одному набору сигналов протонов всех групп. Исследование комплекса **27** методом спектроскопии ЯМР ^{31}P , проведенное при пониженной температуре, показало, что уже при 0 °C ядра фосфора в молекуле кавитанда **27** становятся магнитно-неэквивалентными, а при –60 °C в спектре наблюдаются четыре синглета с близкими величинами химических сдвигов и равными интегральными интенсивностями. Эти данные указывают

на то, что аналогично родиевым комплексам фосфокавитандов [32] тетраядерные комплексы фосфитокавитандов **26**, **27** являются конформационно лабильными системами.

При взаимодействии амидофосфитокавитандов **3** с карбонилами металлов (Cr, Mo, W, Mn) даже при использовании двукратного избытка комплексообразователя и длительного нагревания или облучения реакционной смеси образуются биядерные комплексы **28–31**, которые были выделены в индивидуальном виде с выходами 56–79% (см. схему 5) [33–35].

В этих комплексах скелет кавитанда остается неизменным, а с металлом координируются атомы фосфора, расположенные по отношению друг к другу по диагонали молекулярной чаши макроцикла. В спектрах ЯМР ^{31}P комплексов **28–31** (–80 ÷ +40 °C) имеется по два синглета равной интенсивности, соответствующие координированым и некоординированным атомам фосфора.



Rh 1. Структура тетраядерного комплекса карбонила родия с фосфокавитандом 25:
a — взаимное расположение металлофрагментов относительно «крышки» фосфокавитанда;
б — конформации восьмичленных фосфорсодержащих циклов в структуре **25**

Спектры ЯМР ^1H показывают эквивалентность протонов всех четырех бензольных ядер и неэквивалентность протонов фосфоциновых циклов, которая выражается в удвоении сигналов протонов амидных групп у атомов фосфора, радикалов (R) и межъядерных мостиков в каликсареновой матрице. Такие спектры ЯМР ^1H биядерные комплексы фосфокавитандов могут иметь только при диагональном расположении металлофрагментов относительно полости макроцикла при сохранении симметричности его молекулярного остова. Рентгеноструктурное исследование соединения **29в** показало [35], что введение двух металлофрагментов в кристаллическую структуру этого фосфокавитанда, в отличие от

родиевого тетраядерного комплекса, не приводит к столь значительным искажениям остова молекулы. Все фосфоциновые циклы находятся в конформации «кресло-ванна» с амидными группами в экваториальном, а $\text{Mo}(\text{CO})_5$ — в аксиальном положениях (рис. 2). Отличительной особенностью кристаллической структуры **29в** является образование необычного внутримолекулярного контакта между одной из карбонильных групп и фенильным кольцом остова молекулы. Возможно, этот контакт является результатом взаимодействия π -систем CO-лиганда и бензольного ядра, что подтверждается значительным увеличением расстояния С-Мо и параллельным расположением взаимодействующих групп.

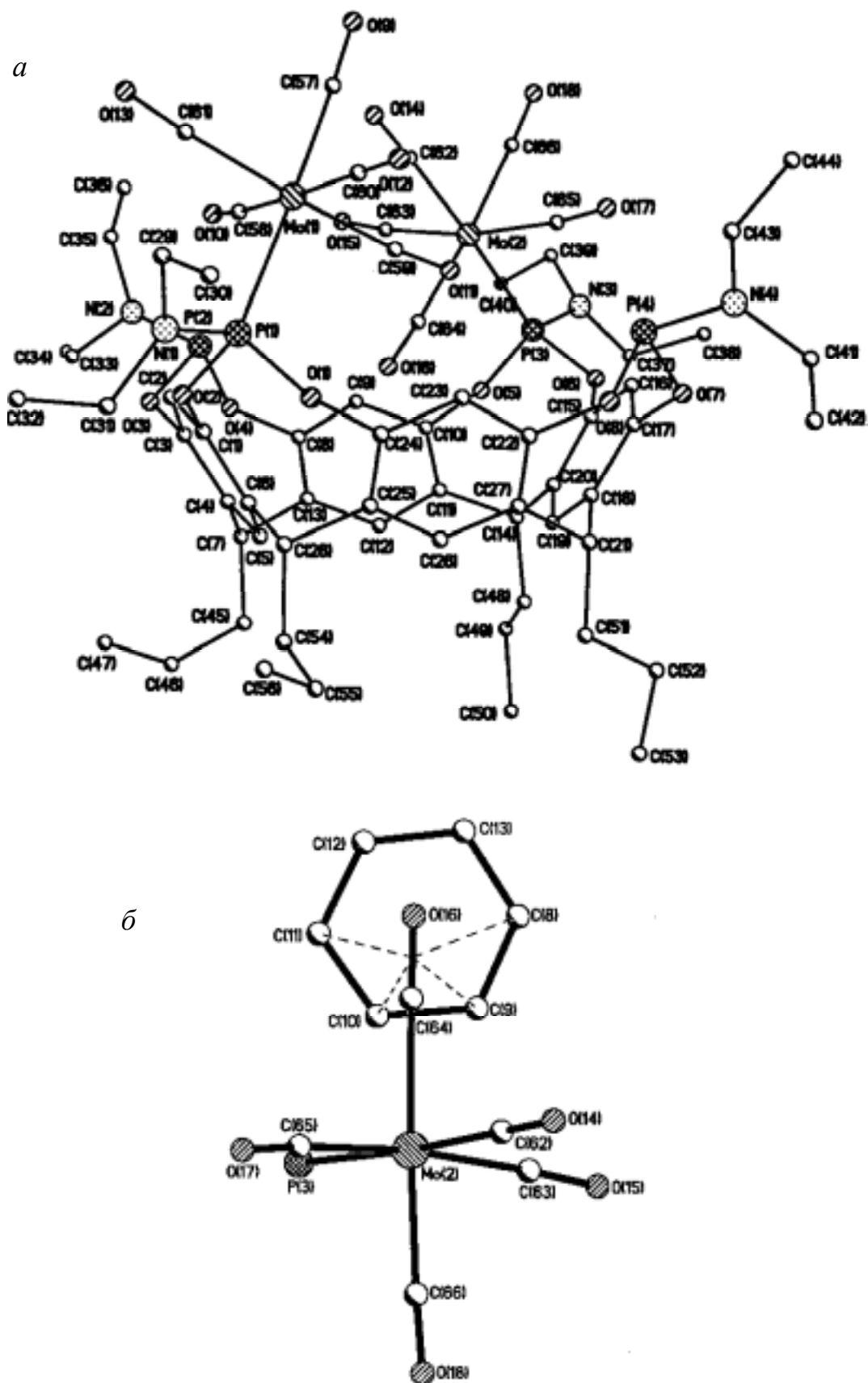


Рис. 2. Структура биядерного комплекса карбонила молибдена с фосфокавитандом 29 в:

a — общий вид молекулы комплекса; *б* — внутримолекулярный контакт карбонильной группы металлофрагмента с фенильным кольцом каликсареновой матрицы

С целью изучения реакционной способности синтезированных металлокомплексов мы попытались осуществить перелигандирование этих соединений P^{III} -фосфокавитандами [35]. Предполагалось выяснить возможность замещения в металлопентакарбонильных фрагментах комплексов фосфорными лигандами. Реакции проводили в диоксане при 95–105 °С. Установлено, что взаимодействие биядерного комплекса **29б** с соответствующим амидофосфитокавитандом **3б** в эквимольных соотношениях приводит к образованию моноядерного комплекса **32б**. По-видимому, в данном случае происходит перераспределение металлофрагментов между биядерным комплексом **29б** и нефункционализированным фосфокавитандом **3б**. Для подтверждения этого результата был осуществлен встречный синтез соединения **32б** с использованием амидофосфитокавитанда **3б** и $Mo(CO)_6$ в эквимольном соотношении (см. схему 5). Реакцию проводили в диоксане при 95–105 °С. Физико-химические характеристики выделенного продукта оказались идентичными таковым для комплекса **32б**. Этим методом были также синтезированы моноядерные металлокомплексы **32а, в**.

В спектрах ЯМР ^{31}P моноядерных комплексов **32** (–80 ÷ +40 °С) имеется по два синглетных сигнала: слабополюный, принадлежащий координированному атому фосфора, и сильнополюный, соответствующий некоординированному атому фосфора. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов координированных и некоординированных атомов фосфора меняется от 1:1 в **29** до 1:3 в **32**. Смещение химического сдвига координированного атома фосфора в более слабое поле по сравнению с таковым в соответствующем биядерном комплексе **29** составляет ~ 6 м.д. В спектрах ЯМР 1H наблюдается удвоение сигналов протонов ароматических ядер и утроение сигналов протонов всех остальных групп, что обусловлено неэквивалентностью протонов бензольных колец А, В и фосфоциновых циклов А, В, С. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют теоретическим значениям.

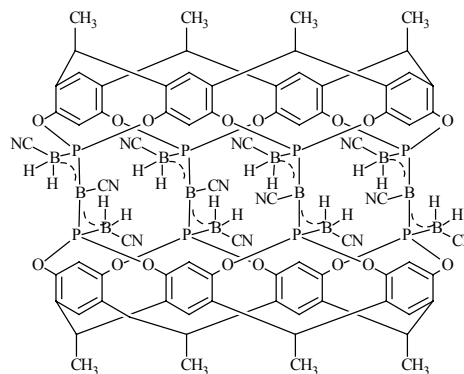
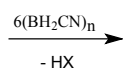
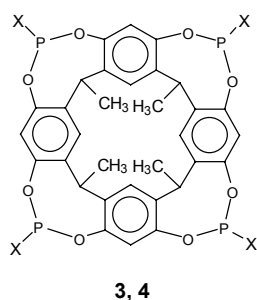


Схема 6

Моноядерные комплексы молибдена **32** были использованы нами для дизайна биметаллических комплексов **33, 34** (см. схему 5). В качестве комплексообразователей были выбраны ацетилацетонатодикарбонил родия(I) и бромид серебра. Реакции, протекающие в мягких условиях, приводят к образованию тетраядерных комплексов **33, 34**, в которых три атома фосфора координированы с родием (**33**) или с серебром (**34**) и один — с молибденом.

Взаимодействие P^{III} -фосфокавитандов с полицианбораном

Реакции фосфокавитандов **3, 4** с цианборановым гомополимером осуществляли в моноглиме при длительном нагревании (80–120 ч в зависимости от исходного соединения при 95–100 °С) в запаянной ампуле. Взаимодействие с полицианбораном кавитандов с одинаковой каликсареновой матрицей независимо от заместителей у атомов фосфора приводит к образованию одного и того же продукта [17] (схема 6). Процесс проходит наиболее селективно и полностью завершается при соотношении кавитанд : полицианборан = 1 : 6.

В спектре ЯМР ^{31}P выделенного продукта имеется уширенный мультиплет в области 74 м.д. В спектре ЯМР ^{11}B наблюдаются триплет атомов бора, связанных с двумя атомами фосфора, и уширенный сигнал экзоциклических атомов бора. В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C отсутствуют сигналы протонов и углеродных атомов амидных или алкоксильных групп исходного кавитанда и наблюдаются только сигналы соответствующих ядер каликсаренового остова. Наличие в этих спектрах одного набора сигналов свидетельствует о симметричности системы в целом. Масс-спектр полученного соединения содержит пики осколков соединения **35** с массой, вдвое превышающей молекулярную массу остова исходного кавитанда.

Совокупность данных спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа позволяет предположить, что в результате сложных реакций, сопровождающихся отщеплением экзоциклических заместителей у атомов фосфора, образуется карце-

ранд 35, в котором роль связующих звеньев между двумя чашами кавитандов играют атомы бора.

Таким образом, борциановый гомополимер осуществляет полную сшивку двух молекул кавитанда по всем фосфорным центрам.

Заключение

Проведенные исследования показали, что R^{III}-фосфокавитанды являются удобной матрицей для создания жестких полостных полифосфоциклических систем с различными функциональными группами у атомов фосфора. Существенно, что региоселективность и стереонаправленность соответствующих реакций, а также степень модификации атомов фосфора в кавитанде контролируются самой макроциклической системой. Подбирая реагенты, можно ввести в молекулу различные функциональные группы, в том числе и металлофрагменты, и расположить их на матрице определенным образом. Такие вещества, моделирующие природные конъюгаты, представляют особый интерес как биомиметики.

Металлокомплексы с фосфокавитандными лигандами смогут найти и другие приложения. Так, например, они способны сорбировать на своих металлических атомах, образующих строго определенную по пространственной организации матрицу, органические молекулы. Такая сорбция, по-видимому, может быть начальной стадией оригинальных каталитических процессов, имеющих стереонаправленный характер.

* * *

Рентгеноструктурные эксперименты проводились в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН им. Несмеянова чл.-корр. РАН М. Ю. Антипиным и канд. хим. наук К. А. Лысенко, за что авторы статьи выражают им искреннюю благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33057а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Cram D.J. *Angew. Chem.*, 1998, v. 100, p. 1041—1052.
2. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, v. 115, p. 6456—6457.
3. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R. *J. Inorg. Chem.*, 1995, v. 34, p. 323—329.
4. Eur. Patent, N 487 036, 1992, *Chem. Abstr.*, 1993, v. 117, p. 213761v.
5. Vollbrecht A., Neda I., Thünnissen H. e. a. *Chem. Ber.*, 1997, Bd. 130, S. 1715—1720.
6. Neda I., Kaukorat T., Schmutzler R. *Main Group Chemistry News*, 1998, v. 6, p. 4—29.
7. Lippmann T., Wilde H., Dalcanale E., Mann G. *Tetrahedron Lett.*, 1994, v. 35, p. 1685—1688.
8. Lippmann T., Wilde H. *J. Org. Chem.*, 1995, v. 60, p. 235.
9. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Васянина Л.К. и др. *Ж. общ. химии*, 1994, т. 64, с. 154—155.
10. Nifantsev E.E., Maslennikova V.I., Panina E.V. e. a. *Mendeleev Commun.*, 1995, p. 131—133.
11. Maslennikova V.I., Panina E.V., Bekker A.R. e. a. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1996, v. 113, p. 219.
12. Масленникова В.И., Шкарина Е.В., Васянина Л.К. и др. *Ж. общ. химии*, 1998, т. 68, с. 379—389.
13. Maslennikova V.I., Shkarina E.V., Vasyanina L.K. e. a. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1998, v. 139, p. 173.
14. Масленникова В.И., Меркулов Р.В., Нифантьев Э.Е. *Ж. общ. химии*, 1998, т. 68, с. 1580—1581.
15. Меркулов Р.В., Масленникова В.И., Нифантьев Э.Е. Там же, 2000, т. 70, с. 691—692.
16. Nifantsev E.E., Maslennikova V.I., Merkulov R.V. e. a. *Mendeleev Commun.*, 2000, p. 195—196.
17. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Расадикина Е.Н. *Ж. общ. химии*, 1999, т. 69, с. 1813—1834.
18. Бурилов А.Р., Николаева И.Л., Галимов Р.Д. и др. Там же, 1995, т. 65, с. 1745—1746.
19. Бурилов А.Р., Николаева И.Л., Макеева Т.Б. и др. Там же, 1997, т. 67, с. 875—876.
20. Konovalov A.I., Reznik V.S., Pudovik M.A. e. a. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1997, v. 123, p. 277.
21. Макарова Н.А., Казакова Э.К., Зоткина В.В., Коновалов А.И. *Ж. общ. химии*, 1998, т. 68, с. 926—930.
22. Антипин И.С., Казакова Э.Х., Хабишев В.Д., Коновалов А.И. *Успехи химии*, 1998, т. 67, с. 995—1012.
23. Антипин И.С., Казакова Э.Х., Мустафина А.Р., Губайдуллин А.Т. *Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1999, т. 43, с. 35—46.
24. Шкарина Е.В., Масленникова В.И., Васянина Л.К. и др. *Ж. общ. химии*, 1997, т. 67, с. 1980—1986.
25. Maslennikova V.I., Goryukhina S.E., Vasyanina L.K., Nifantsev E.E. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2001. (принято к печати).
26. Масленникова В.И., Синицына Т.К., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. *Ж. общ. химии*, 1997, т. 67, с. 1925.
27. Синицына Т.К., Масленникова В.И., Васянина Л.К. и др. Там же, т. 70, с. 765—771.
28. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Синицына Т.К., Серкова О.С. Там же, 2000, т. 70, с. 689—690.
29. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, p. 145—147.
30. Xu W., Vittal J.J., Puddephatt R.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, v. 117, p. 8362—8371.
31. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Горюхина С.Е. *Ж. общ. химии*, 1997, т. 67, с. 1208—1209.
32. Нифантьев Э.Е., Масленникова В.И., Горюхина С.Е. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, с. 1852—1858.
33. Горюхина С.Е., Масленникова В.И., Нифантьев Э.Е. *Ж. общ. химии*, 1999, т. 69, с. 1225—1226.
34. Maslennikova V.I., Goryukhina S.E., Vasyanina L.K., Nifantsev E.E. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2000, v. 164, p. 61—66.
35. Nifantsev E.E., Maslennikova V.I., Goryukhina S.E. e. a. *J. Organomet. Chem.*, 2001 (в печати).