Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК
ГРНТИ
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук**
От имени Руководителя организации **_____/_____/** **М.П.**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа Государственного контракта
№ 16.740.11.0745 от 24 октября 2011 г. и Дополнению от 06 марта 2012 г. № 1

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Новые функциональные материалы на основе 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных и редкоземельных металлов, обладающих магнитными и люминесцентными свойствами
Руководитель проекта: **_____/Безкишко Илья Александрович** (подпись)

Казань
2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту 16.740.11.0745 от 24 октября 2011 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Руководитель темы:

кандидат химических наук, без ученого звания _____ Безкишко И. А.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без ученого звания _____ Ганушевич Ю. С.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Загидуллин А. А.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Шакирова Л. Р.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Хайрова Р. Р.
подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания _____ Главатских М. В.
подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания _____ Ахатова Ф. С.
подпись, дата

Реферат

Отчет 46 с., 3 ч., 6 рис., 2 табл., 9 источн., 4 прил.

1,2-дифосфациклопентадиенид-анион , биядерные комплексы , структура , молекулярные магентики , мостиковый лиганд

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0745 "Новые функциональные материалы на основе 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных и редкоземельных металлов, обладающих магнитными и люминесцентными свойствами" (шифр "2011-1.3.1-210-026") от 24 октября 2011 по направлению "Проведение научных исследований молодыми кандидатами наук в области разработки функциональных материалов, содержащих редкоземельные и переходные элементы с участием научно-исследовательских и научно-образовательных организаций Германии" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований
молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами
в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Изучение комплексообразующих свойств 1,2-дифосфациклопентадиенид-анионов по отношению к соединениям переходных и редкоземельных металлов, исследование магнитных и люминесцентных свойств полученных комплексов и установление зависимости данных свойств от строения 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов, как подхода к созданию новых функциональных материалов. Для достижения поставленной цели, в рамках ПНИР будет привлечена научно-исследовательская организация из Германии - Институт твердого тела и изучения материалов им. Лейбница, г. Дрезден, Германия (Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW-Dresden)), что откроет доступ к современному оборудованию, позволит перенять опыт зарубежных коллег, а также будет содействовать укреплению научных кооперационных связей между Россией и Германией.

Для синтеза биядерных комплексов, содержащих 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенильный лиганд, был использован подход основанный на введение 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов в реакцию с галогенидами марганца (I) и меди (I). Все работы были проведены с использованием аппаратуры Шленка в инертной атмосфере (без доступа кислорода и влаги воздуха).

Строение полученных соединений было установлено при помощи методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии.
Структура некоторых комплексов подтверждена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Все работы были проведены с использованием специального оборудования, которое позволяет осуществлять проведение синтезов, выделение и очистку продуктов реакции, подготовку образцов для физико-химических исследований в инертной атмосфере, без доступа кислорода и влаги воздуха (линия Шленка).
Спектры ЯМР были записаны на приборе Avance II TM 400 Bruker (1H 400 МГц, 31P 162.97539 МГц, 13C 100.6 МГц).
ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 4000 – 400 см -1 с разрешением 4 см -1, с количеством сканов 32.
Трехкружный автоматический монокристальный рентгеновский дифрактометр с координатным детектором “Брукер-AXS” Smart Apex II с молебденовым излучателем.
Автоматический рентгеновский дифрактометр с координатным детектором "Брукер-AXS" Single-Crystal System KAPPA APEX II с медным излучателем.

Были разработаны методики синтеза:
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] с выходом более 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-

бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] с выходом не менее 60%;
Строение полученных соединений было установлено методами спектроскопии ЯМР и ИК с точностью 99,5%. Вместе с тем, методом рентгеноструктурного анализа была установлена структура бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] и бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца].
Кроме того были наработаны экспериментальные образцы:
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамма, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамма, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамма, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – не менее 1 грамма, степень

чистоты не менее 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%;
бис[μ,η1:η1 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошек) – 1 грамм, степень чистоты 99%.

СОДЕРЖАНИЕ

Список исполнителей **2**

Реферат **3**

Введение **8**

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.

Синтез 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов **10**

I. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I) **11**

II. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди (I) **22**

Заключение **32**

Приложение 1. Акт изготовления экспериментальных образцов **33**

Приложение 2. Список работ, опубликованных за отчетный период. **35**

Приложение 3. Копия статьи опубликованной за отчетный период. **36**

Приложение 4. Список использованной литературы. **45**

ВВЕДЕНИЕ

Научные исследования, связанные с разработкой новых функциональных материалов способных проявлять уникальные свойства (магнитные, люминесцентные, не линейно-оптические и т.д.) на сегодняшний день претерпевают существенный подъем. Большой интерес, к подобного рода материалам связан в первую очередь с возможностью создания на их основе практически полезных устройств, таких как квантовые компьютеры [1], магнитные полупроводники, спиновые нанотранзисторы [2], спин-электронные сенсоры позиционирования и движения, высокоскоростные переключатели магнитного состояния, химические сенсоры, дисплеи на органических светодиодах [3] и т.д.

Необходимо отметить, что значительное количество соединений обладающих магнитными и люминесцентными свойствами это комплексы переходных и редкоземельных металлов. Несмотря на то, что в этих соединениях функциональным центром являются в основном ионы металлов, важную роль в формировании комплексов играют именно лиганды связывающие эти металлоцентры, поскольку они обуславливают архитектуру комплексов и координационных полимеров, участвуют в реализации обменных взаимодействий между атомами металлов, а также усиливают или гасят люминесценцию. К настоящему времени, для конструирования комплексов обладающих магнитными и люминесцентными свойствами широкое распространение получили кислород-, азот- и серасодержащие лиганды [4], [5]. Вместе с тем подобные соединения на основе мостиковых фосфиновых лигандов до настоящего времени были неизвестны, хотя подобные системы, безусловно, заслуживают особого внимания, поскольку могут проявлять совершенно иные свойства вследствие различия в электронных характеристиках атома фосфора по сравнению с кислородом, азотом или серой. Высказанное нами предположение о возможности использования фосфациклопентадиенид-анионов в качестве мостиковых

фосфорсодержащих лигандов для конструирования молекулярных магнетиков, было успешно подтверждено на примере 1,2-дифосфациклопентадиенидного комплекса марганца (I) [6], в котором наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами металлоцентров возникающие вследствие переноса заряда с металла на лиганд, более того, для данной системы было впервые зафиксировано наличие эффекта спинового эха, что представляет большой интерес для квантовых вычислений [7].

В связи с этим, важной и актуальной задачей является разработка подходов к синтезу новых 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов, содержащих различные заместители в ареновых фрагментах, установление их строения и изучение их магнитных свойств, как способа получения молекулярных магнетиков на их основе. В то же время, интересным представляется синтезировать комплексы редкоземельных металлов и изучить их люминесцентные свойства.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов.

4. Описание выполнения ПНИР

Работы выполняться в рамках Соглашения о научном сотрудничестве между Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук и Институтом твердого тела и изучения материалов им. Лейбница.

4.1. В соответствии с Соглашением о научном сотрудничестве Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (российской организацией) будут выполнены следующие работы: «Синтез и изучение строения комплексов переходных металлов, содержащих 1,2-дифосфациклопентадиенидеый лиганд».

4.2. В соответствии с Соглашением о научном сотрудничестве Институтом твердого тела и изучения материалов им. Лейбница (иностранным партнером) будут выполнены следующие работы: «Изучение электронного строения 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов».

В рамках работ по второму этапу госконтракта было запланировано разработать методики синтеза новых биядерных 1,2-дифосфа-циклопентадиенидных комплексов переходных металлов, а также наработать данные соединения для проведения дальнейших исследований. С этой целью, на предыдущем этапе нами были наработаны соответствующие 3,4,5-

триарил-1,2-дифосфациклопентадиениды натрия (**1**) по разработанному нами ранее методу, основанному на реакции полифосфидов натрия с циклопропенильными солями фосфония. Вместе с тем, необходимо отметить, что наиболее удобными прекурсорами для получения 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов являются 1,2-дифосфациклопентадиенидные производные олова (**2**), которые также были наработаны нами на предыдущем этапе госконтракта.

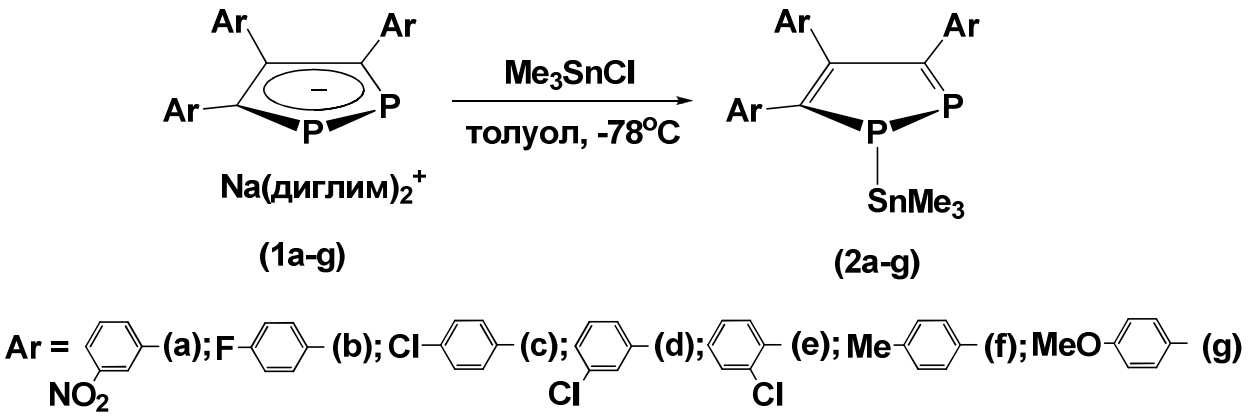


Схема 1. Получение 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (**2**).

На

I. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I).

Нами было установлено, что для синтеза биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I) (**3**) наиболее удобно вводить в реакцию с 1-триметилстаннил-1,2-дифосфолами (**2**) пентакарбонил бромидом марганца (I), который является коммерчески доступным реагентом или может быть легко получен путем бромирования декакарбонила димарганца [8].

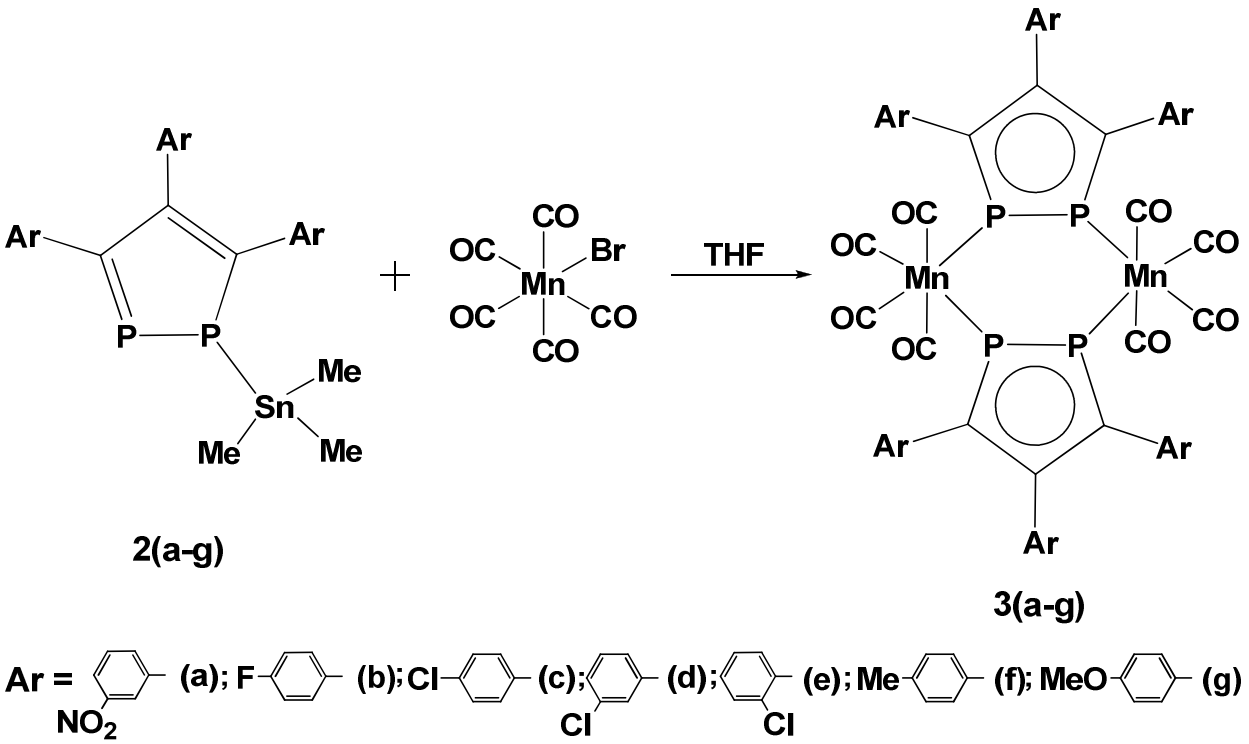


Схема 2. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I) (**3**).

Так, уже при смешении раствора 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфола (**2**) с раствором пентакарбонилбромида марганца (I), в тетрагидрофуране, наблюдается потемнение реакционной смеси, а последующее нагревание смеси в течение трех часов приводит к образованию темно-оранжевого раствора биядерного 1,2-диосфациклопентадиенидного комплекса марганца (**3**). Последующее упаривание реакционной смеси и промывание остатка гексаном позволяет выделить чистый продукт в виде оранжевого порошка.

По данной методике нами получены следующие соединения:

бис[$\mu,\eta^1:\eta^1$-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[$\mu,\eta^1:\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфа-циклопентадиенид тетракарбонил марганца].

Строение соединений (**3a-g**) было доказано методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P и методом ИК-спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. Кроме того, для соединений (**3b и 3c**) был выполнен рентгеноструктурный анализ. Оба соединения являются изоструктурными с их фенил-замещенным аналогом (**3h**) (рис. 1 - 3).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1), молекула (**3b**) содержит два фрагмента $Mn(CO)_4$, соединенных 1,2-дифосфациклопентадиенидными лигандами. Каждый атом марганца имеет октаэдрическое окружение, характерное для карбонилов марганца (I). Оба 1,2-дифосфациклопентадиенидных кольца практически планарны и лежат в одной плоскости. Центральное кольцо, образованное двумя атомами марганца и четырьмя атомами фосфора, имеет конформацию «кресло». Необходимо отметить, что расстояния металл-фосфор (табл. 1) практически одинаковы, в пределах экспериментальных ошибок. Длины связей фосфор-углерод в соединении (**3b**) также примерно равны между собой и составляют в среднем 1.750 Å, что немного меньше аналогичных параметров в 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиениде натрия (**1h**) (1.771 Å). Вместе с тем, расстояние фосфор-фосфор в комплексе (**3b**), равное 2.1103(13) Å, практически совпадает с расстоянием фосфор-фосфор в соединении (**1h**), составляющее 2.111(3) Å, необходимо отметить, что данные значения являются средними между значениями длин связей характерных для

одинарной и двойной связи фосфор. Более того, сумма валентных углов каждого атома фосфора составляет примерно 340˚, что характерно для трехвалентного и трехкоординированного атома фосфора.

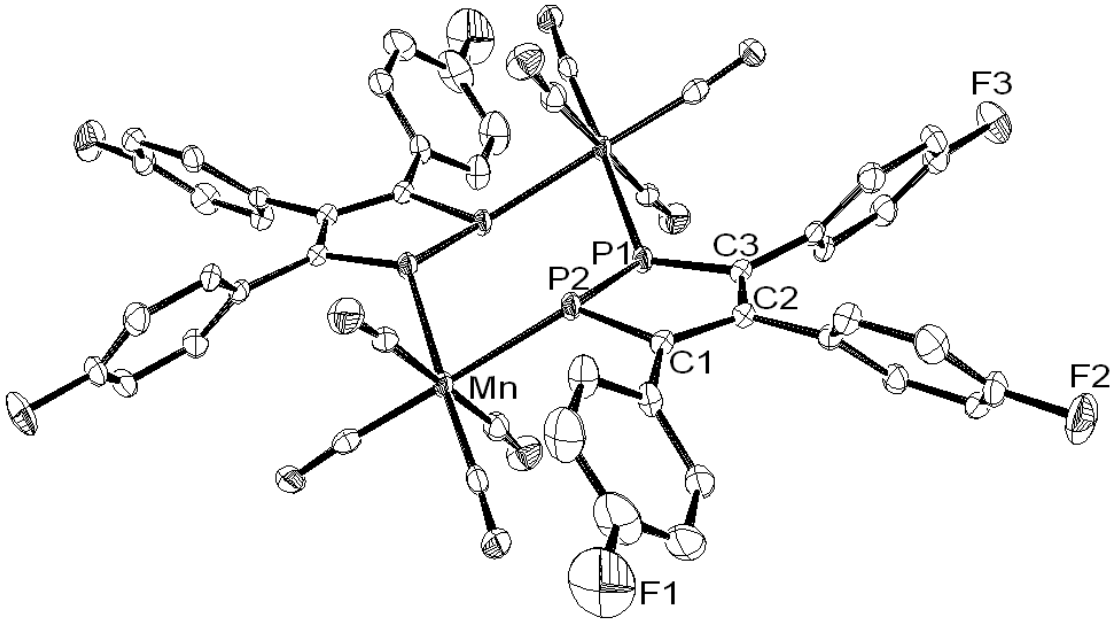


Рисунок 1. Молекулярная структура бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3b**)

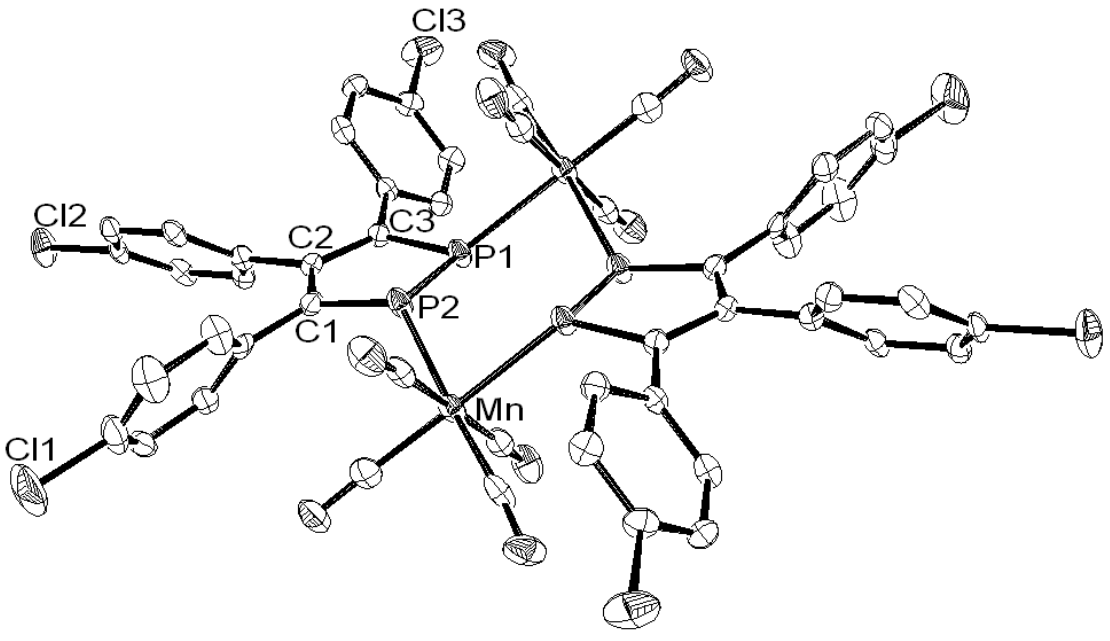


Рисунок 2. Молекулярная структура бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3c**)

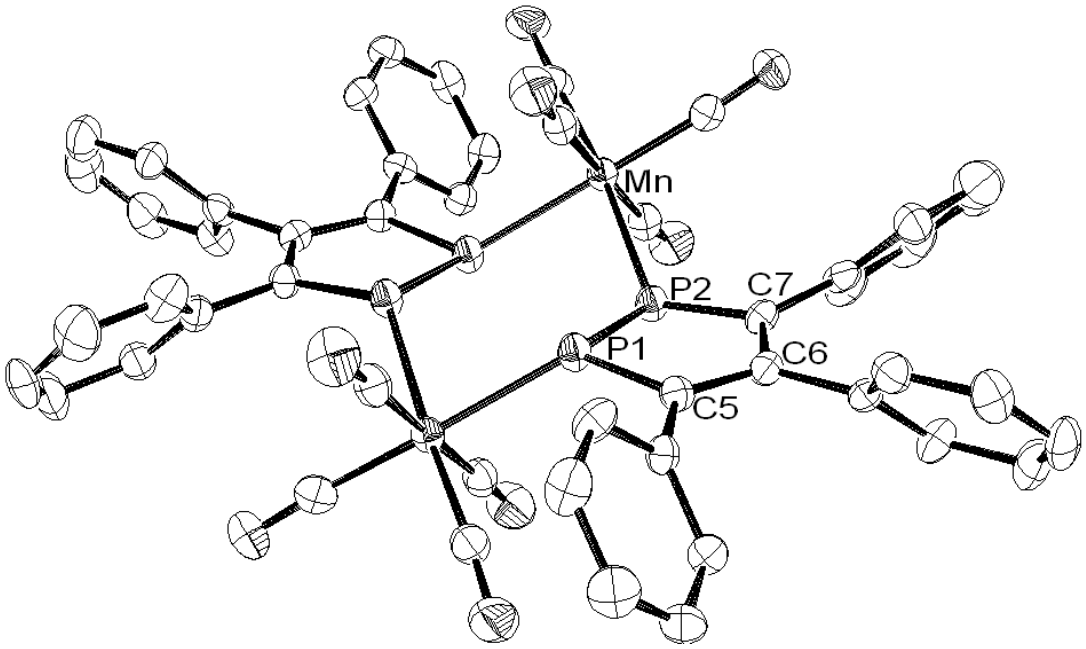


Рисунок 3. Молекулярная структура бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3h**)

Таблица 1. Важнейшие длины связей (Å) и валентные углы (°) бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3b,c,h**)

Длины связей(Å)		
(**3b**)	(**3c**)	(**3h**)
Mn1-C22 1.874(3)	Mn1-C22 1.864(6)	Mn1-C3 1.872(4)
Mn1-C23 1.831(3)	Mn1-C23 1.822(5)	Mn1-C1 1.819(4)
Mn1-C24 1.832(3)	Mn1-C24 1.818(5)	Mn1-C2 1.832(4)
Mn1-C25 1.856(3)	Mn1-C25 1.859(6)	Mn1-C4 1.861(4)
Mn1-P1 2.3661(8)	Mn1-P1 2.3638(13)	Mn1-P1 2.3710(11)
Mn1-P2 2.3675(8)	Mn1-P2 2.3570(14)	Mn1-P102 2.3655(12)
P1-P2 2.1122(10)	P1-P2 2.1062(16)	P1-P2 2.1103(13)
P1-C3 1.750(3)	P1-C3 1.750(4)	P1-C5 1.741(4)
P2-C1 1.750(3)	P2-C1 1.743(4)	P2-C7 1.736(4)
O1-C22 1.129(3)	O1-C22 1.119(5)	C3-O3 1.128(5)
O2-C23 1.129(3)	O2-C23 1.141(5)	C1-O1 1.147(5)
O3-C24 1.133(3)	O3-C24 1.142(5)	C2-O2 1.133(5)
O4-C25 1.134(3)	O4-C25 1.130(5)	C4-O4 1.133(5)
C1-C2 1.416(3)	C1-C2 1.409(6)	C5-C6 1.392(5)
C2-C3 1.396(4)	C2-C3 1.403(5)	C6-C7 1.418(5)
C1-C4 1.471(4)	C1-C4 1.486(6)	C5-C8 1.467(5)
C2-C10 1.492(3)	C2-C10 1.493(6)	C6-C14 1.505(5)
C3-C16 1.489(3)	C3-C16 1.489(5)	C7-C20 1.480(5)
Валентные углы(°)		
C3-P1-P2 94.62(10)	C3 P1 P2 94.78(14)	C5-P1-P2 94.78(13)
P2-P1-Mn1 123.11(3)	P2 P1 Mn1 122.75(7)	P2-P1-Mn1 122.41(5)
C3-P1-Mn1 125.72(9)	C3-P1-Mn1 125.8(1)	C5-P1-Mn1 126.19(13)
C1-P2-P1 94.59(9)	C1 P2 P1 94.79(16)	C7-P2-P1 94.39(12)
P1-P2-Mn1 122.42(4)	P1 P2 Mn1 123.66(7)	P1-P2-Mn2 119.62(5)
C1-P2-Mn1 125.51(9)	C1 P2 Mn1 125.88(15)	C7-P2-Mn2 125.41(13)
C2-C1-P2 115.6(2)	C2 C1 P2 115.7(3)	C6-C5-P1 116.0(3)
C3-C2-C1 117.9(2)	C3 C2 C1 118.1(4)	C5-C6-C7 117.7(3)
C2-C3-P1 116.16(19)	C2 C3 P1 115.6(3)	C6-C7-P2 115.8(3)

Полученные, в ходе рентгеноструктурного анализа, данные свидетельствуют о наличии в молекулах данных соединений (**3**) существенного перераспределения электронной плотности, что представляет большой интерес для дальнейшего изучения магнитных свойств полученных комплексов (**3**).

Для описания строения полученных соединений (**3**) в растворе нами были использованы методы спектроскопии ЯМР ^{31}P, ^{1}H, ^{13}C, а также метод ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{31}P соединений (**3a-g**) присутствует уширенный синглет в области +120 м.д., что характерно для комплексов марганца с мостиковым $\mu,\eta^1:\eta^1$ типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и атома металла. В ИК спектрах полученных комплексов (**3a-g**) наблюдается 4 характеристичные полосы поглощения в области колебаний карбонильных групп, что свидетельствует о наличии C_{2v} типа симметрии молекулы.

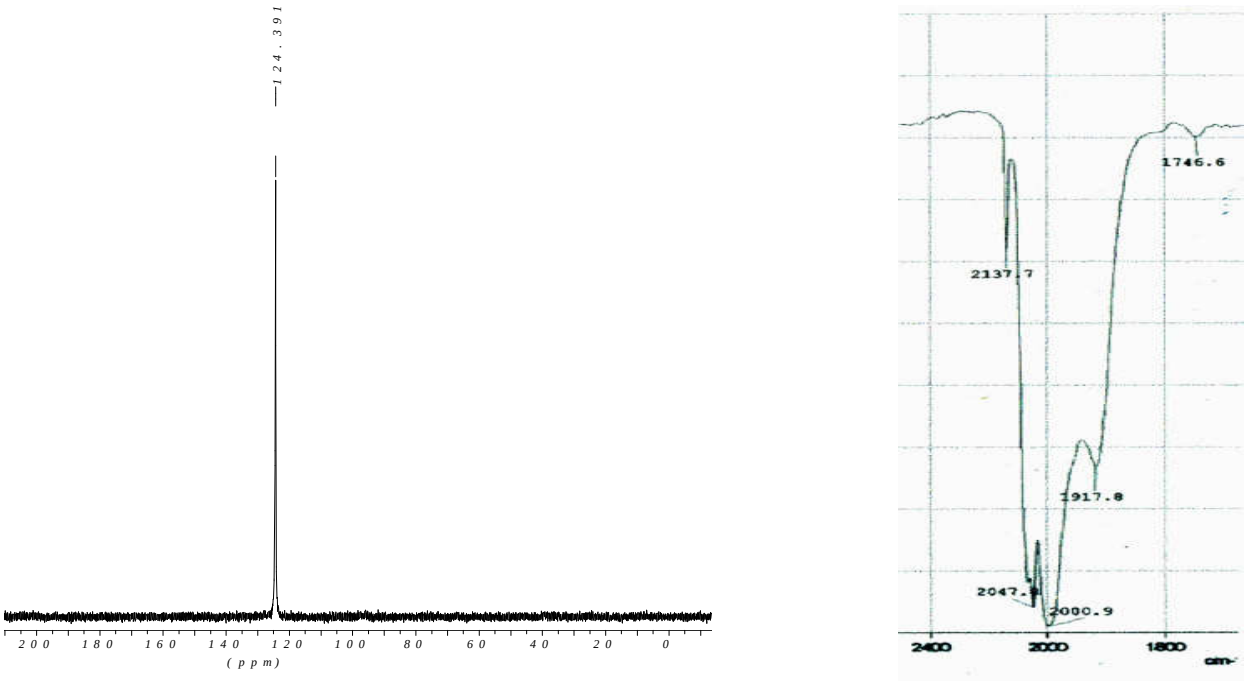


Рисунок 4. Спектр ЯМР ^{31}P (слева) и ИК (область карбонильных групп) (справа) бис[$\mu,\eta^1:\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3b**)

Таким образом, проведенные нами исследования, связанные с изучением комплексообразующих свойств производных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона по отношению к галогенидам марганца (I)

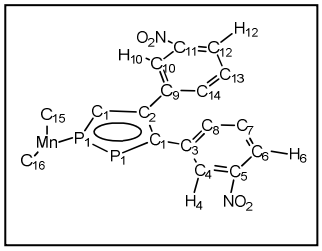
и установление строения образующихся соединений, позволили разработать методики синтеза новых биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I) и установить их структуру со 100% точностью.

Далее приводятся методики синтеза включающие описание ряда биядерных комплексов бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3a-g**).

Бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (3a-g).

Типовая методика.

К раствору 1 ммоль 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диена (**2a-g**) в 20 мл ТГФ добавили раствор 1 ммоль $Mn(CO)_5Br$ в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение трех часов при температуре 60˚ С, затем упарили растворитель, остаток промыли гексаном (3*25 мл) и высушили в вакууме масляного насоса.



1. Из 1.1 г (1.75 ммоль) соединения (**2a**) и 0.48 г (1.75 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 0.89 г (81%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3a**).

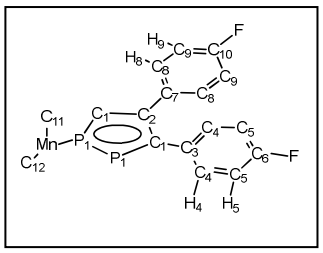
Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 7.60 (пс.тр, H_{13}, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.70); 7.64 (пс.тр, H_7, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.63); 7.73-7.79 (м, H_8, H_{14}, 3H); 8.27 (м, H_6, H_{12}, 3H); 8.61 (м, H_4, H_{10}, 3H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 123.46 (с).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1959; 1994; 2019; 2080.

Вычислено (%): C 47.54; H 1.90; N 6.66; P 9.83 для $C_{50}H_{24}Mn_2N_6O_{20}P_4$

Найдено (%): C 47.32; H 1.95; N 6.72; P 9.71.



2. Из 1.3 г (2.4 ммоль) соединения (**2b**) и 0.65 г (2.4 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 2.19 г (83%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3b**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 6.70 (д, H_8, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.83); 6.72 (д, H_4, 4H, $^3J_{HH}$ = 8.31); 6.85 (д, H_5, 4H, $^3J_{HH}$ = 8.31); 6.87 (д, H_9, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.83).

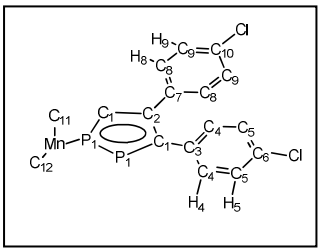
Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 124.39 (с).

Спектр ЯМР ^{13}C (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 114.20 (д, C_5, $^2J_{FC}$ = 21.50); 114.95 (д, C_9, $^2J_{FC}$ = 21.50); 131.50 (с, C_3); 132.73 (д, C_4, $^3J_{FC}$ = 7.86); 133.69 (с, C_7); 136.10 (с, C_8); 152.78 (с, C_2); 160.54 (д, C_6, $^1J_{FC}$ = 82.70); 162.99 (д, C_{10}, $^1J_{FC}$ = 83.53); 176.67 (с, C_1); 211.21 (с, C_{11}); 211.67 (с, C_{12}).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1958; 1996; 2016; 2082.

Вычислено (%): C 54.55; H 2.18; P 11.64 для $C_{50}H_{24}Mn_2O_8P_4F_6$

Найдено (%): C 54.92; H 2.35; P 11.73.



3. Из 1.5 г (2.5 ммоль) соединения (**2c**) и 0.69 г (2.5 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 2.43 г (81%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3c**).

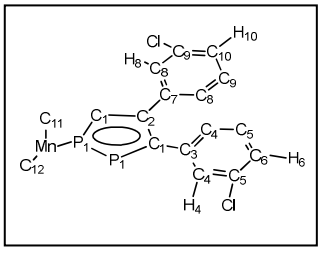
Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 6.96 - 7.21 (м, Ar).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 128.92 (с).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1963; 1996; 2016; 2081.

Вычислено (%): C 50.04; H 2.00; P 10.34 для $C_{50}H_{24}Mn_2O_8P_4Cl_6$

Найдено (%): C 50.42, H 2.24, P 10.97.



4. Из 1.6 г (2.7 ммоль) соединения (**2d**) и 0.74 г (2.7 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 1.11 г (69%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3d**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.38 – 7.51 (м, Ar).

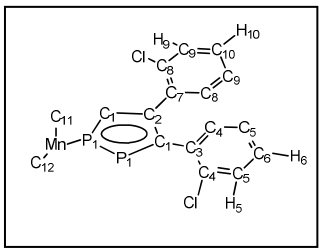
Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6, δ, м.д.): δ = 123.79 (с)

Спектр ЯМР ^{13}C (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 129.91 – 131.24 (м, Ph); 177.56 (с, C_1); 212.57 (с, C_{11}); 213.13 (с,C_{12}).

Спектр ИК (гексан, cm^{-1}, υ CO): 1965; 2000; 2014; 2076.

Вычислено (%): C 50.04; H 2.00; P 10.34 для $C_{50}H_{24}Mn_2O_8P_4Cl_6$

Найдено (%): C 50.12; H 2.25; P 9.83.



5. Из 1.4 г (2.3 ммоль) соединения (**2e**) и 0.64 г (2.3 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 0.97 г (69%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3e**).

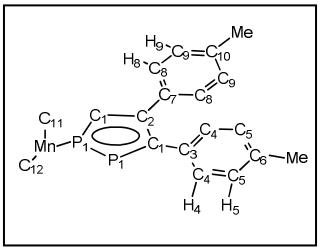
Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 7.31 – 7.39 (м, Ar); 7.76 (д, H_4, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.68); 7.78 (д, H_8, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.64 Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 123.21 (с).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1961; 1996; 2016; 2081.

Вычислено (%): C 50.04; H 2.00; P 10.34 для $C_{50}H_{24}Mn_2O_8P_4Cl_6$

Найдено (%): C 50.08; H 2.13; P 10.11.



6. Из 1.9 г (3.6 ммоль) соединения (**2f**) и 0.98 г (3.6 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 1.24 г (65%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3f**).

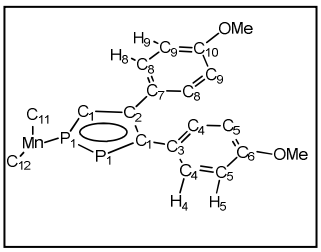
Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 1.39 (с, Me); 7.11 – 7.36 (м, Ar).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 120.45 (с).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1961; 1996; 2015; 2081.

Вычислено (%): C 62.45; H 3.90; P 11.54 для $C_{56}H_{42}Mn_2O_8P_4$

Найдено (%): C 62.98; H 4.21; P 11.81.



7. Из 1.5 г (2.6 ммоль) соединения (**2g**) и 0.71 г (2.6 ммоль) бромо(пентакарбонил)марганца получено 1.00 г (66%) оранжевого порошка бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3g**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 2.18 (с, OMe); 6.98 – 7.38 (м, Ar).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 118.71 (с).

Спектр ИК (KBr, cm^{-1}, υ CO): 1959; 1997; 2016; 2084.

Вычислено (%): C 57.34; H 3.58; P 10.58 для $C_{56}H_{42}Mn_2O_{14}P_4$

Найдено (%): C 57.61; H 3.77; P 10.81.

II. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди (I).

Для синтеза новых биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди (I) наиболее оптимальным оказалось введение 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (**2**) в реакцию с димером 2,2`-бипиридин бромида меди (I), который был получен по известной методике из бромида меди (I) и 2,2`-бипиридина [9] являющихся коммерчески доступными реагентами. Применение дополнительного бидентантного лиганда (2,2`-бипиридина) у атома меди позволило исключить протекание динамических процессов в образующихся соединениях и привело к образованию стабильных биядерных комплексов (**4**).

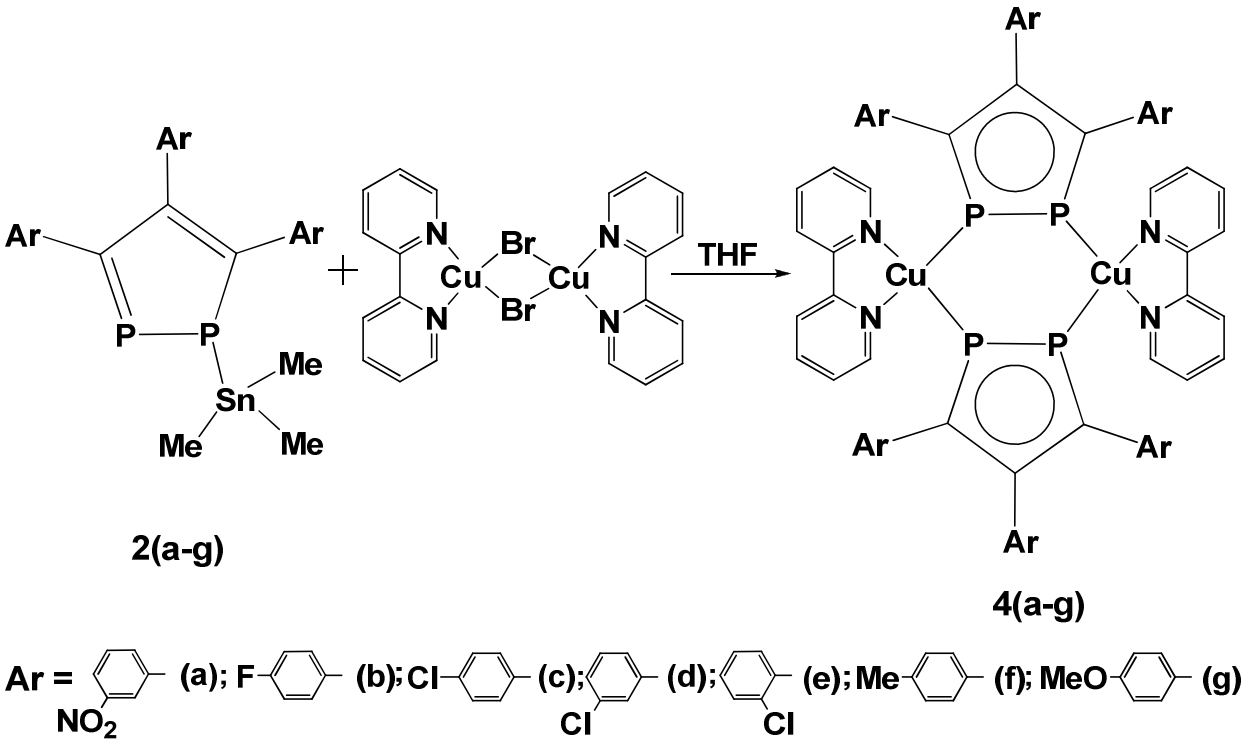


Схема 3. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди (I) (**4**).

При добавлении навески исходного димерного комплекса меди (I) к раствору 1-триметилстаннил-1,2-дифосфола (**2**) в тетрагидрофуране цвет раствора меняется с желтого на оранжевый. Дальнейшее перемешивание реакционной смеси в течение трех часов протекает с полным растворением исходного комплекса меди (I) и образованием темно-оранжевого раствора содержащим биядерный комплекс меди (**4**). Последующее упаривание реакционной смеси и промывание остатка толуолом позволяет выделить чистый продукт в виде темно-оранжевого порошка.

По данной методике нами получены следующие соединения:

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфа-циклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди].

Строение соединений (**4a-g**) было доказано методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{31}P и методом ИК-спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. Кроме того, из реакционной смеси комплекса (**4b**), содержащего *пара*-хлорфенил замещенный 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд были выделены кристаллы

соединения (**5**), структура которого была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4).

Остов молекулы (**5**) состоит из двух 1,2-дифосфа-циклопентадиенидных лигандов, которые выступают в роли мостиков, связывая между собой два атома меди имеющих в своей координационной сфере, в качестве дополнительных со-лигандов, по одной молекуле 2,2`-бипиридина.

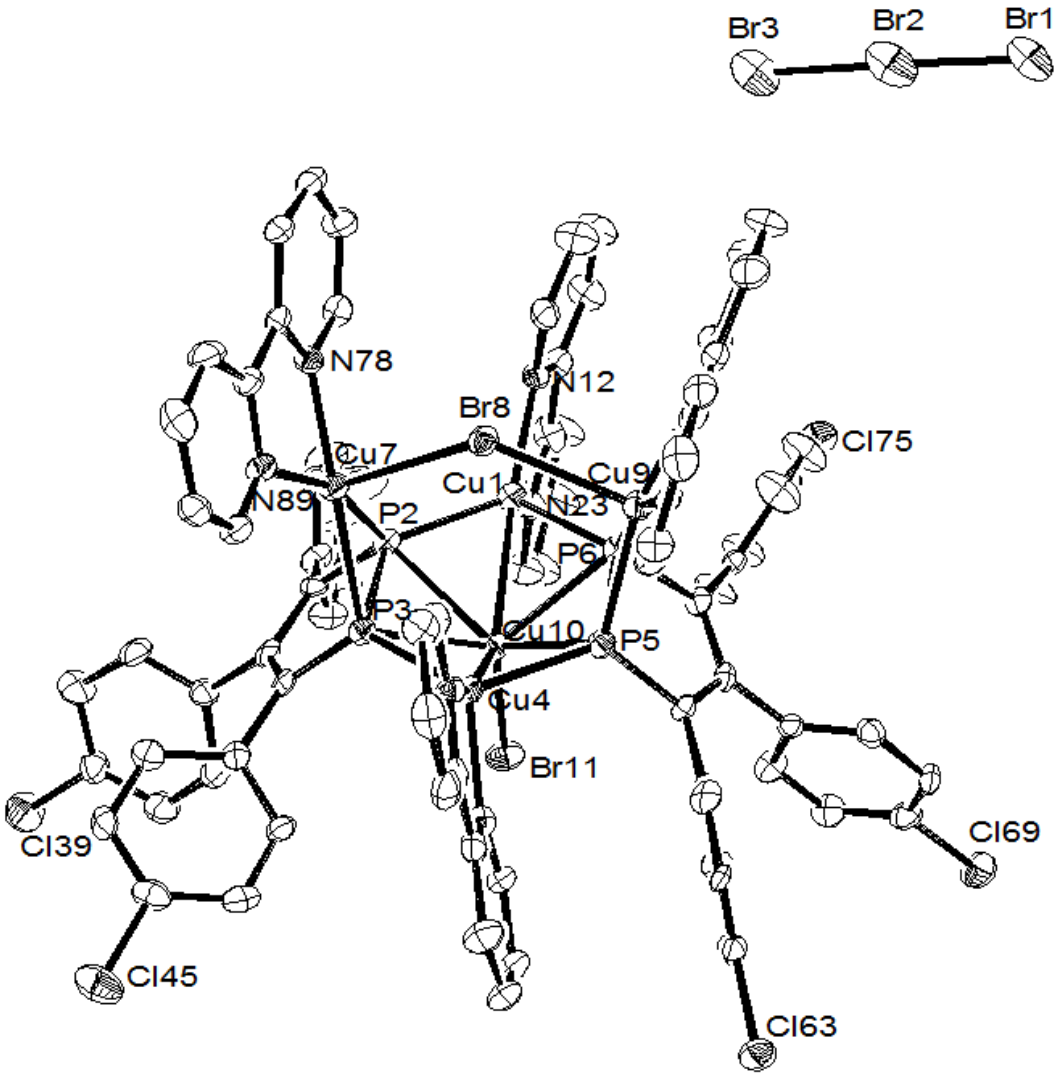


Рисунок 5. Молекулярная структура [Cu(2,2`-bipy){μ,$\eta^1$:$\eta^1$(Cl-$C_6H_4)_3C_3P_2$}]$_2$[CuBr{μ,$\eta^2$:$\eta^2$(Cl-$C_6H_4)_3C_3P_2$}][Cu(2,2`-bipy)Br{η^2(Cl-$C_6H_4)_3C_3P_2$}][Cu(2,2`-bipy){η^2(Cl-$C_6H_4)_3C_3P_2$}]$^+$ Br_3^- (**5**)

Более того, в данной молекуле наблюдается дополнительная координация двух атомов меди за счет взаимодействия с π- орбиталями атомов фосфора обоих 1,2-дифосфациклопентадиенидных лигандов. Еще один атом меди связан с двумя атомами меди входящими в остов молекулы (**5**). Предположительно, данное соединение образуется путем взаимодействия биядерного комплекса меди (I) (**4b**) с не прореагировавшим избытком исходного димера 2,2`-бипиридин бромида меди (I). Более того, протеканию подобной реакции может способствовать наличие в *пара*-положении электроноакцепторного заместителя – хлора. Так, введение электороноакцепторного хлора в 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд приводит к смещению электронной плотности в C_3P_2-кольце в сторону C_3 фрагмента, в связи с этим π- орбитали атомов фосфора в меньшей степени сопряжены с π- орбитали C_3 фрагмента и способны участвовать в координации с атомами переходных металлов.

Таблица 2. Важнейшие длины связей (Å) и валентные углы (°)
$[Cu(2,2`\text{-bipy})\{\mu,\eta^1{:}\eta^1(Cl\text{-}C_6H_4)_3C_3P_2\}]_2[CuBr\{\mu,\eta^2{:}\eta^2(Cl\text{-}C_6H_4)_3C_3P_2\}]$
$[Cu(2,2`\text{-bipy})Br\{\eta^2(Cl\text{-}C_6H_4)_3C_3P_2\}][Cu(2,2`\text{-bipy})\{\eta^2(Cl\text{-}C_6H_4)_3C_3P_2\}]^+ Br_3^-$ (**5**)

Длины связей (Å)		
Cu1 P2 2.242(2)	C28 C29 1.388(9)	Cu7 Br8 2.6426(13)
Cu1 P6 2.268(2)	C25 C26 1.411(10)	Cu9 N90 2.027(6)
Cu4 P3 2.273(2)	Cu1 N12 2.054(6)	Cu9 N101 2.021(6)
Cu4 P5 2.283(2)	Cu1 N23 2.036(6)	Cu9 Br8 2.5820(14)
P2 P3 2.178(3)	Cu4 N59 2.043(6)	P3 Cu10 2.448(2)
P5 P6 2.180(3)	Cu4 N48 2.051(6)	P2 Cu10 2.433(2)
P2 C24 1.741(8)	P2 Cu7 2.287(2)	P5 Cu10 2.438(2)
P3 C26 1.743(8)	P3 Cu7 2.318(2)	P6 Cu10 2.494(2)
P5 C27 1.741(7)	P5 Cu9 2.309(2)	Cu10 Cu4 2.6176(14)
P6 C29 1.747(7)	P6 Cu9 2.317(2)	Cu10 Cu1 2.6378(14)
C24 C25 1.410(10)	Cu7 N78 2.031(6)	Cu10 Br11 2.3303(13)
C27 C28 1.421(9)	Cu7 N89 2.027(6)	

Валентные углы (°)		
N23 Cu1 N12 80.6(2)	N23 Cu1 P2 115.37(19)	N12 Cu1 P2 122.94(17)
N23 Cu1 P6 115.64(19)	N12 Cu1 P6 108.57(17)	P2 Cu1 P6 110.88(8)
N23 Cu1 Cu10 111.66(18)	N12 Cu1 Cu10 165.92(17)	P2 Cu1 Cu10 59.15(6)
P6 Cu1 Cu10 60.55(6)	C24 P2 P3 94.6(3)	C24 P2 Cu1 124.1(3)
P3 P2 Cu1 125.80(11)	C24 P2 Cu7 116.1(2)	P3 P2 Cu7 62.49(8)
Cu1 P2 Cu7 116.49(9)	C24 P2 Cu10 107.8(2)	P3 P2 Cu10 63.85(8)
Cu1 P2 Cu10 68.55(7)	Cu7 P2 Cu10 111.20(9)	C26 P3 P2 93.1(3)
C26 P3 Cu4 128.1(3)	P2 P3 Cu4 123.09(11)	C26 P3 Cu7 114.3(2)
P2 P3 Cu7 61.07(8)	Cu4 P3 Cu7 115.54(9)	C26 P3 Cu10 107.9(2)
P2 P3 Cu10 63.16(7)	Cu4 P3 Cu10 67.23(6)	Cu7 P3 Cu10 109.64(9)
N59 Cu4 N48 80.5(2)	N59 Cu4 P3 124.11(18)	N48 Cu4 P3 116.11(17)
N59 Cu4 P5 105.92(18)	N48 Cu4 P5 114.99(18)	P3 Cu4 P5 111.85(8)
N59 Cu4 Cu10 114.07(18)	N48 Cu4 Cu10 164.97(18)	P3 Cu4 Cu10 59.57(6)
P5 Cu4 Cu10 59.21(6)	C27 P5 P6 93.9(2)	C27 P5 Cu4 126.7(3)
P6 P5 Cu4 123.32(11)	C27 P5 Cu9 117.0(3)	P6 P5 Cu9 62.06(8)
Cu4 P5 Cu9 114.09(9)	C27 P5 Cu10 104.5(2)	P6 P5 Cu10 65.10(8)
Cu4 P5 Cu10 67.25(6)	Cu9 P5 Cu10 112.98(9)	C29 P6 P5 93.6(3)
C29 P6 Cu1 120.3(3)	P5 P6 Cu1 124.61(11)	C29 P6 Cu9 116.6(3)
P5 P6 Cu9 61.71(8)	Cu1 P6 Cu9 121.55(9)	C29 P6 Cu10 104.5(3)
P5 P6 Cu10 62.46(8)	Cu1 P6 Cu10 67.07(6)	Cu9 P6 Cu10 110.70(9)
N89 Cu7 N78 80.5(2)	N89 Cu7 P2 162.34(19)	N78 Cu7 P2 111.67(17)
N89 Cu7 P3 110.00(18)	N78 Cu7 P3 167.24(17)	P2 Cu7 P3 56.44(7)
N89 Cu7 Br8 94.35(17)	N78 Cu7 Br8 87.02(17)	P2 Cu7 Br8 98.87(7)
P3 Cu7 Br8 98.99(6)	Cu9 Br8 Cu7 131.96(4)	N101 Cu9 N90 80.6(3)
N101 Cu9 P5 161.24(18)	N90 Cu9 P5 110.43(19)	N101 Cu9 P6 110.36(19)
N90 Cu9 P6 164.82(18)	P5 Cu9 P6 56.23(7)	N101 Cu9 Br8 94.58(17)
N90 Cu9 Br8 94.12(16)	P5 Cu9 Br8 99.54(6)	P6 Cu9 Br8 95.39(6)
Br11 Cu10 P2 119.28(6)	Br11 Cu10 P5 115.67(6)	P2 Cu10 P5 125.05(7)
Br11 Cu10 P3 117.71(7)	P2 Cu10 P3 52.99(7)	P5 Cu10 P3 101.13(7)
Br11 Cu10 P6 119.43(6)	P2 Cu10 P6 97.85(7)	P5 Cu10 P6 52.44(7)

P3 Cu10 P6 122.85(7)	Br11 Cu10 Cu4 114.93(5)	P2 Cu10 Cu4 101.51(6)
P5 Cu10 Cu4 53.54(5)	P3 Cu10 Cu4 53.20(5)	P6 Cu10 Cu4 100.40(6)
Br11 Cu10 Cu1 116.69(5)	P2 Cu10 Cu1 52.30(6)	P5 Cu10 Cu1 101.71(6)
P3 Cu10 Cu1 101.31(6)	P6 Cu10 Cu1 52.37(5)	Cu4 Cu10 Cu1 128.37(5)

Согласно полученным данным видно, что атомы меди Cu1 и Cu4 лежат в плоскости центрального кольца Cu1-P2-P3-Cu4-P5-P6, а длины связей в 1,2-дифосфациклопентадиенидных лигандах усреднены. Более того, согласно значениям сумм валентных углов, которые составляют примерно 340˚, каждый атом фосфора является трехвалентным и трехкоординированным (табл. 2), что может свидетельствовать о наличии перераспределения электронной плотности в центральном кольце образованном атомами меди и фосфора. Таким образом, благодаря полученным данным РСА для полиядерного комплекса (**5**) можно косвенно судить о структуре биядерных комплексов меди (**4**).

Для описания строения полученных соединений (**4**) в растворе нами были использованы методы спектроскопии ЯМР ^{31}P, ^{1}H, а также метод ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{31}P соединений (**4a-g**) наблюдается уширенный синглет в области +4 м.д..

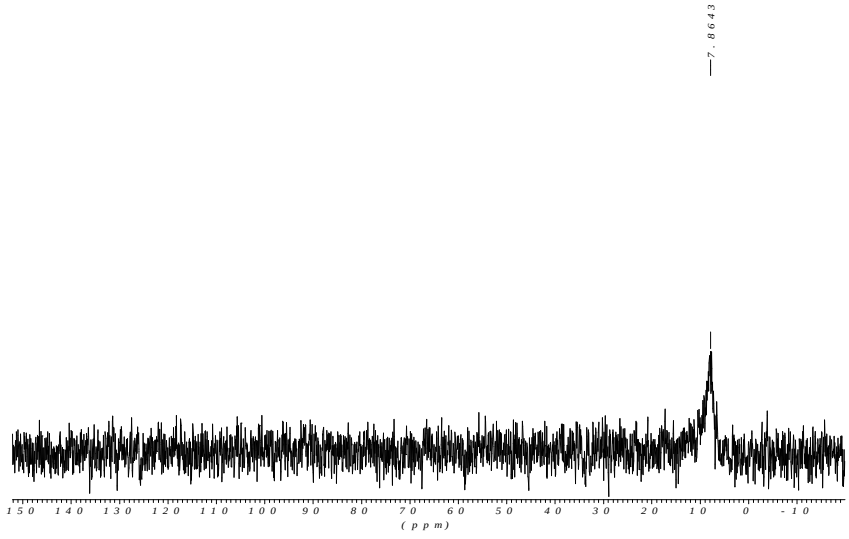


Рисунок 6. Спектр ЯМР ^{31}P бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4c**)

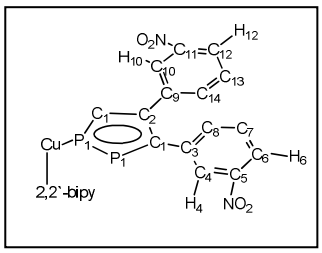
Таким образом, полученные на данном этапе биядерные 1,2-дифосфациклопентадиенидные комплексы меди (I) и марганца (I) представляют большой интерес для дальнейшего изучения их магнитных свойств, что будет реализовано на следующем этапе проекта.

Далее приводятся методики синтеза включающие описание ряда биядерных комплексов бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4a-g**).

Бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (4a-g).

Типовая методика.

К раствору 1 ммоль 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диена (**2a-g**) в 30 мл ТГФ добавили навеску 0.5 ммоль $[CuBr(2,2`\text{-bipy})]_2$. Реакционную смесь перемешивали в течение пяти часов при комнатной температуре, затем упарили растворитель, остаток промыли гексаном (3*25 мл) и высушили в вакууме масляного насоса.



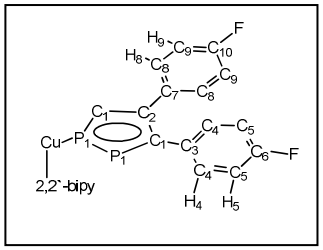
1. Из 1.21 г (1.93 ммоль) соединения (**2a**) и 0.58 г (0.97 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.24 г (88%) красно-оранжевого порошка бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфа-циклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4a**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 6.80 – 7.40 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H); 8.24 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.43 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 4.53 (уш.с).

Вычислено (%): C 56.01; H 3.98; N 9.61; P 8.51 для $C_{68}H_{58}Cu_2N_{10}O_{12}P_4$

Найдено (%): C 56.42; H 4.05; N 9.72; P 8.61.



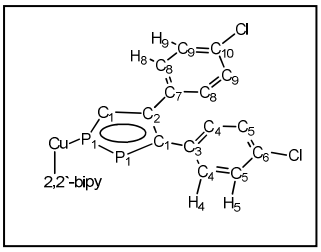
2. Из 1.4 г (2.6 ммоль) соединения (**2b**) и 0.78 г (1.3 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.28 г (76%) красно-оранжевого порошка бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4b**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 6.89 – 7.37 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H); 8.21 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.36 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 5.21 (уш.с).

Вычислено (%): C 63.01; H 4.48; N 4.32; P 9.57 для $C_{68}H_{58}Cu_2N_4P_4F_6$

Найдено (%): C 63.52; H 4.35; N 4.61; P 9.35.



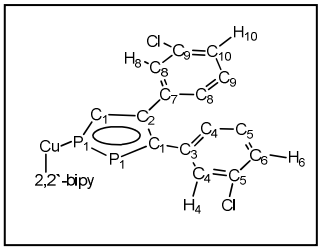
3. Из 1.5 г (2.5 ммоль) соединения (**2c**) и 0.75 г (1.26 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.49 г (85%) красно-оранжевого порошка бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4c**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.11 - 7.38 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H) ); 8.29 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.41 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.86 (уш.с).

Вычислено (%): C 58.54; H 4.16; N 4.02; P 8.90 для $C_{68}H_{58}Cu_2N_4P_4Cl_6$

Найдено (%): C 58.96; H 4.54; N 4.21; P 8.97.



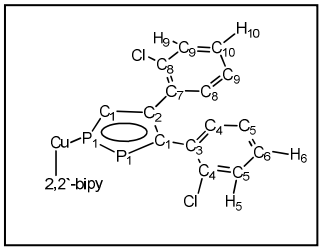
4. Из 1.36 г (2.3 ммоль) соединения (**2d**) и 0.68 г (1.1 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.18 г (74%) красно-оранжевого порошка бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4d**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.03 - 7.29 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H) ); 8.22 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.39 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.21 (уш.с)

Вычислено (%): C 58.54; H 4.16; N 4.02; P 8.90 для $C_{68}H_{58}Cu_2N_4P_4Cl_6$

Найдено (%): C 58.57; H 4.31; N 4.14; P 8.89.



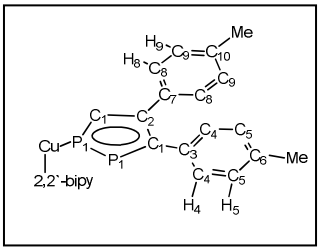
5. Из 1.6 г (2.7 ммоль) соединения (**2e**) и 0.80 г (1.3 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.44 г (77%) красно-оранжевого порошка бис[μ,η$^1$:η$^1$-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4e**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д., J, Гц): δ = 7.08 - 7.29 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H) ); 8.20 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.35 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 7.01 (с).

Вычислено (%): C 58.54; H 4.16; N 4.02; P 8.90 для $C_{68}H_{58}Cu_2N_4P_4Cl_6$

Найдено (%): C 58.63; H 4.24; N 4.25; P 8.85.



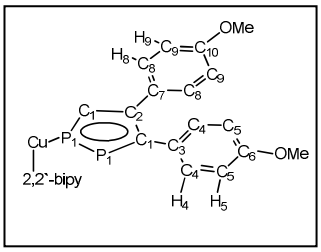
6. Из 1.75 г (3.3 ммоль) соединения (**2f**) и 0.98 г (1.6 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.32 г (65%) красно-оранжевого порошка бис[μ,η$^1$:η$^1$-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4f**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 1.33 (с, Me); 6.87 - 7.15 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H) ); 8.14 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.21 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 2.45 (уш.с).

Вычислено (%): C 69.87; H 5.98; N 4.41; P 9.76 для $C_{74}H_{76}Cu_2N_4P_4$

Найдено (%): C 69.98; H 6.11; N 4.63; P 9.61.



7. Из 1.5 г (2.6 ммоль) соединения (**2g**) и 0.78 г (1.3 ммоль) димера (2,2`-бипиридин)бромида меди получено 1.10 г (62%) красно-оранжевого порошка бис[μ,η$^1$:η$^1$-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (**4g**).

Спектр ЯМР ^{1}H (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 2.27 (с, OMe); 6.81 - 7.19 (м, Ph, 2,2`-bipy, 6H) ); 8.18 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H); 8.19 (уш.с, 2,2`-bipy, 1H).

Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-d_8, δ, м.д.): δ = 2.31 (уш.с).

Вычислено (%): C 64.96; H 5.56; N 4.10 P 9.07 для $C_{74}H_{76}Cu_2N_4O_6P_4$

Найдено (%): C 65.11; H 5.77; N 4.31; P 9.12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, нами были выполнены все работы, заявленные в рамках второго этапа госконтракта. Разработаны методики синтеза новых биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (**3**) и меди (**4**) из соответствующих 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов и галогенидов марганца (I) и меди (I), позволяющие получать комплексы (**3**) и (**4**) с выходом более 60%. Более того, используя разработанные методики, нами был наработан ряд экспериментальных образцов: бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,$\eta^1$:$\eta^1$-3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди], структура которых установлена с точностью 99.9%. В дальнейшем планируется изучение магнитных свойств полученных комплексов.

Приложение 1

к отчету по 2 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Акт изготовления экспериментальных образцов

№	Название вещества	Кол-во, г	Чистота, %
1	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
2	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
3	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
4	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
5	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
6	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (оранжевый порошок)	1	99
7	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил	1	99

	марганца] (оранжевый порошок)		
8	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
9	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
10	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
11	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-мета-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
12	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
13	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99
14	бис[μ,η^1:η^1-3,4,5-три-пара-метокси-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди] (красно-оранжевый порошок)	1	99

Директор ИОФХ им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, академик РАН _____ Синяшин О.Г.
М.П.

Научный руководитель,
младший научный сотрудник
лаб. металлооганических и координационных
соединений ИОФХ им. А. Е. Арбузова
КазНЦ РАН, к.х.н. _____ Безкишко И.А.

Приложение 2

к отчету по 2 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Список работ, опубликованных за отчетный период.

1. Zagidullin A. Reactions of 1-alkyl-1,2-diphospholes with 1,3-dipoles: diphenyldiazomethane and nitrones / A. Zagidullin, Y. Ganushevich, V. Miluykov, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2012. – V.10. – P. 5298–5306.

Приложение 3

к отчету по 2 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Статья опубликованная за отчетный период.

Organic & Biomolecular Chemistry

Dynamic Article Links

Cite this: *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 5298

www.rsc.org/obc

PAPER

Reactions of 1-alkyl-1,2-diphospholes with 1,3-dipoles: diphenyldiazomethane and nitrones†

Almaz Zagidullin,[a] Yulia Ganushevich,[a] Vasili Miluykov,*[a] Dmitry Krivolapov,[a] Olga Kataeva,[a,b] Oleg Sinyashin[a] and Evamarie Hey-Hawkins[c]

Received 12th March 2012, Accepted 15th May 2012
DOI: 10.1039/c2ob25532d

The reaction of 1-alkyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-dienes (1-alkyl-1,2-diphospholes) (**1**) with diphenyldiazomethane proceeds at room temperature *via* unstable [3+2] cycloadducts to form bicyclic phosphiranes (**2**). However, 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) react with *N*,alpha-diphenylnitrone or *N*-*tert*-butyl-alpha-phenylnitrone depending on the temperature to give either dimers of 1-alkyl-1-oxo-1, 2-diphospholes (**5**) or 1-alkyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-enes (**7**) – phosphorus analogues of β-lactams.

Introduction

Reactions of dipolarophiles with 1,3-dipoles (Huisgen reaction)[1] are effective synthetic tools for the construction of five-membered heterocycles and have been successfully employed for preparation of natural products,[2] drugs and agricultural chemicals.[3] Novel types of dipolarophiles leading to novel heterocyclic compounds are of interest due to high regio- and stereoselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition reactions.[4] Thus, two-coordinate organophosphorus compounds can be regarded as dipolarophiles for construction of novel phosphaheterocycles with useful properties.[5] For example, 1,3-dipolar cycloaddition reactions of heterophospholes which additionally contain O, N, S heteroatoms have been carried out with a variety of 1,3-dipoles.[6] Addition of diazoalkanes to the C=P unit of hetero-phospholes led to products with either C–N or P–N bonds depending on the substituents of the diazoalkane.[7] The cyclo-adducts resulting from addition of diazoalkanes and azides are usually stabilized by proton shift or loss of nitrogen.[8] The reactions with nitrile oxides,[9] nitrilimines and nitrile ylides[10] proceed highly regioselective – the carbon atom of the 1,3-dipole is bonded to the phosphorus atom of the heterophosphole.

At the same time, 1,3-dipolar cycloaddition reactions of phosph-acyclopenta-2,4-dienes (phospholes) have been poorly studied in contrast to their Diels–Alder reactions.[11] This fact can be related to the different reactivity of the two tautomeric forms of phospholes – 1*H*- and 2*H*-phospholes. 1*H*-Phospholes are typically stable compounds that exhibit, however, poor reactivity in cyclo-addition reactions due to aromatic stabilization within the ring. Formed by a *H*[1,5]-sigmatropic shift, 2*H*-phospholes are very reactive but unstable compounds.[11c] To the best of our knowledge, there are only two examples of regiospecific [2 + 3] cyclo-addition reactions of 2*H*-phospholes with mesitylnitrile oxide[12] which lead to the bicyclic phosphaisooxazolines.

However, in our opinion, use of 1,3-dipoles containing N–O-bonds in reactions with phosphaalkenes or other P=C compounds could be accompanied by oxidation of the phosphorus atom. Indeed oxygen atom transfer proceeds upon mixing of phosphines with nitrile oxides or nitrones *via* nucleophilic attack of phosphine on the positively charged carbon atom at the NO-fragment, formation of four-membered azaphosphaoxetane ring and following cleavage into phosphine oxide and nitrile or imine.[13]

Therefore, it is interesting to study the reactivity of 1-alkyl-1, 2-diphospholes, which demonstrate high thermal stability like 1*H*-phospholes and high reactivity as 2*H*-phospholes,[14] toward different 1,3-dipoles – diphenyldiazomethane and nitrones.

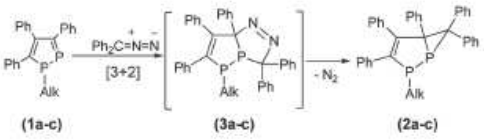
Results and discussion

The reactions of heterophospholes with diazoalkanes proceed with formation of either five-membered bicyclic diazophos-pholanes[8] or bicyclic phosphiranes.[15] However, we have found that 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) react with diphenyldi-azomethane cleanly at room temperature to form exclusively 2-alkyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo-[3.1.0]-hex-3-enes (**2**) (Scheme 1).

[a]*A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str., 8, 420088 Kazan, Russia. E-mail: miluykov@iopc.ru; Fax: +7-843-273-18-72*
[b]*IFW Dresden, POB 270116, D-01171 Dresden, Germany*
[c]*Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, Johannisallee 29, 04103 Leipzig, Germany*

†Electronic supplementary information (ESI) available: Copies of NMR ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P spectra of **2a**, **5a**, **7a** and **7d**. CCDC 865460 (**2a**), 865363 (**5a**), 865361 (**7a**) and 865362 (**7d**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2ob25532d

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012



Alk = iPr (a), Pr (b), Bu (c)

Scheme 1 Reaction of 1-alkyl-1,2-diphospholes with diphenyldiazomethane.

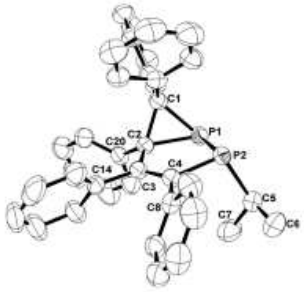


Fig. 1 ORTEP view of 2-isopropyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo-[3.1.0]hex-3-ene (**2a**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–C1 1.884(2); P1–C2 1.890(2); P1–P2 2.183(9); P2–C4 1.827(2); P2–C5 1.869(3); C1–C2 1.561(3); C2–C3 1.516(3); C3–C4 1.351(3); C1–P1–C2 48.9(9); C1–P1–P2 99.9(7); C2–P1–P2 94.5(7); C4–P2–C5 103.9(1); C4–P2–P1 93.9(8); C5–P2–P1 −99.8(9).

Presumably, first an unstable [3 + 2] cycloaddition product **3** as intermediate is formed, which rapidly undergoes further rearrangement with loss of N_2 and formation of **2**. Although we were not able to detect **3** by low temperature NMR experiments, a similar rearrangement is proposed for dipolar cycloaddition reactions of heterophospholes with diazomethane derivatives.[8]

Bicyclic phosphiranes **2** were fully characterized by ^{1}H, $^{31}P\{^{1}H\}$, $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectroscopy, and **2a** was additionally structurally characterized by X-ray structure analysis (Fig. 1).

The $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectra of **2a–c** reveal two doublets at 23 and −123 ppm with a large coupling constant $^{1}J_{PP}$ = 354 Hz shifted upfield in comparison to free 1-alkyl-1,2-diphosphole (**1**) by *ca.* 50 and 300 ppm, respectively. Note that the existence of only one group of signals confirms the formation of one diastereoisomer only instead of the possible eight.

The P–C bond lengths (1.884(2) and 1.890(2) Å) of the three-membered ring in **2a** are in the typical range of other phosphiranes (1.78–1.89 Å).[16] The sum of bond angles around P1 ($\Sigma(\angle P1)$ = 243.28°) in **2a** indicates a pyramidal environment at phosphorus comparable to other bicyclic phosphiranes, *e.g.*, phosphirano[1,2-*c*][1,2,3]diazaphospholes ($\Sigma(\angle P)$ = 234.0°)[17] or spiro[fluorene-9,6′-[2]thia[1]phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-enes] (247.8°).[18]

While 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) demonstrate similar behavior in reactions with diphenyldiazomethane like other heterosubstituted phospholes,[8] reactions of **1** with nitrones (**4**) are more complicated. At room temperature, only dimers of 1-alkyl-1-oxo-1,2-diphospholes (**5**) are obtained in 70–80% isolated yield (Scheme 2).

The structure of **5a–c** was unambiguously confirmed by ^{1}H, $^{31}P\{^{1}H\}$, $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectroscopy and for **5a** additionally by X-ray structure analysis (Fig. 2). The latter revealed partial oxidation (50% occupancy of O2).

Only the *endo* isomer of **5a** is formed. The inner angle P6–P7–C8 (90.28(1)°) is less acute than in similar compounds, *e.g.*, the angle at the bridgehead phosphorus atom of the dimer of 1-dimethylamino-phosphole-1-oxide (82.27°)[19] or the sterically hindered 1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphole-1-oxide (80.2°).[20]

Nitrones (**4**) probably act as mild oxidant, leading to unstable oxides of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**6**), which immediately undergo [4 + 2] cycloaddition reactions to yield compounds **5**. Note that [4 + 2] cycloaddition of monophosphole oxides to give the corresponding dimers is a known reaction.[21,22]

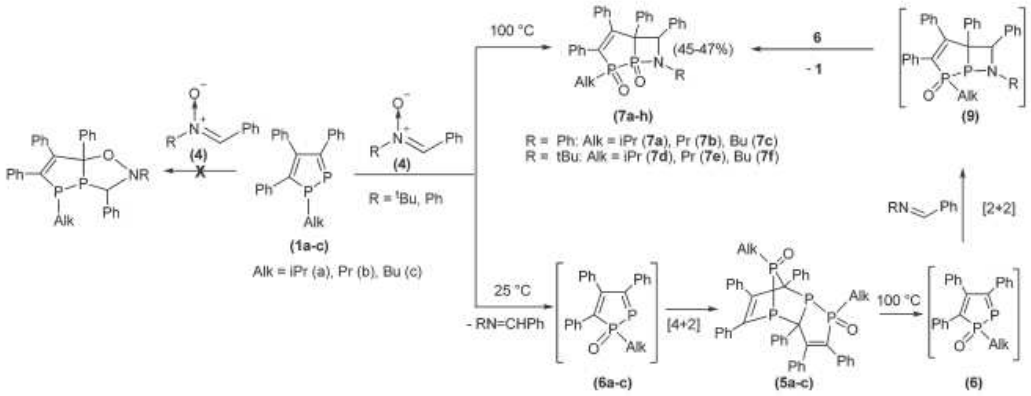
Moreover, the reactivity of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) toward nitrones (**4**) clearly depends on the temperature. Thus, heating 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) and 10% excess of nitrones (**4**) up to 100 °C in toluene leads to formation of 1-alkyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-phenyl(*tert*-butyl)-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-enes (**7**) (eqn (2)). The $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectrum of the reaction mixtures shows only two doublets in the range of 45 and 35 ppm with $^{1}J_{PP}$ coupling constants of around 55 Hz, albeit together with decomposition products. Simple recrystallization gives pure products **7a–f** in 40–50% yield.

A crystal structure analysis of **7a** and **7d** showed that both 5-membered P_2C_3 and 4-membered PNC_2 cycles are almost planar (Fig. 3 and 4). The oxygen atoms are in an *anti* orientation. Each phosphorus atom has a typical pyramidal environment.

The formation of **7** at elevated temperature can be explained assuming following route (Scheme 2). First, the dimer of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**5**) that is formed at room temperature could undergo a retro-Diels–Alder reaction on heating to give 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**6**). Then a [2 + 2] cycloaddition reaction of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**6**) with imine RN = CHPh formed as side product by oxidation of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) with nitrones (**4**) could lead to intermediate **9** which could be oxidized with **6** or excess of nitrone to form 1-alkyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo [3.2.0]hept-2-enes (**7**). Indeed, heating of **5a** with *N*-phenylimine in toluene proceeds with formation of **7a** in 44–48% yield. The low yield can be explained by partial decomposition of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**6**) during the reaction; some decomposition products were detected by $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectroscopy. Thus, at room temperature, kinetic reaction control prevails and the less stable dimer of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**5**) is the main reaction product, while at 110 °C and after long reaction times the thermodynamically more stable 1-alkyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-phenyl(*tert*-butyl)-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (**7**) is formed.

Conclusions

In summary, we have, for the first time, clearly demonstrated differences in reactivity of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) toward



Scheme 2 Reaction of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) with nitrones (**4**).

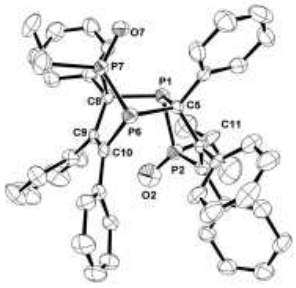


Fig. 2 ORTEP view of 2,3,4,4*a*,5,6-hexaphenyl-1-isopropyl-1-oxo-1,7,7*a*-triphospha-4,7-(isopropylphosphinidene-oxide)-indene (**5a**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–P2 2.195(18); P1–C5 1.878(4); P1–C8 1.930(4); P2–O2 1.385(7); P2–C3 1.805(4); P2–C11 1.866(5); C3–C4 1.322(6); C4–C5 1.547(5); C5–P6 1.925(4); P6–C10 1.817(4); P6–P7 2.178(16); P7–O7 1.472(3); P7–C32 1.834(4); P7–C8 1.864(4); C8–C9 1.508(5); C9–C10 1.364(5); O2–P2–C3 118.9(3); O2–P2–P1 124.9(3); C5–P1–C8 99.3(2); C5–P1–P2 93.9(14); C8–P1–P2 103.3(14); C3–P2–P1 94.1(16); C10–P6–C5 99.5(2); C10–P6–P7 87.6(14); C5–P6–P7 89.2(13); C8–P7–P6 90.3(14).

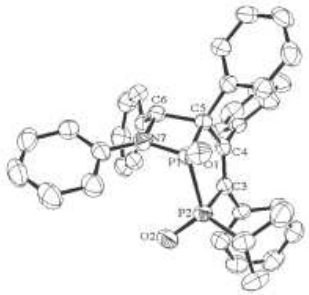


Fig. 3 ORTEP view of 1-isopropyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (**7a**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [A] and angles [°]: P1–O1 1.472(11); P2–O2 1.484(12); P1–P2 2.194(6); P1–N7 1.655(13); P1–C5 1.840(15); P2–C3 1.812(15); P2–C8 1.820(16); C3–C4 1.351 (2); C4–C5 1.543(2); C5–C6 1.609(2); C6–N7 1.484(19); O1–P1–N7 121.3(7); O1–P1–C5 127.6(7); N7–P1–C5 80.4(7); O1–P1–P2 116.2(5); N7–P1–P2 106.9(5); C5–P1–P2 97.4(5); O2–P2–C3 115.7(7); O2–P2–C8 113.7(7); C3–P2–C8 109.6(7); O2–P2–P1 114.7(5); C3–P2–P1 92.46(5); C8–P2–P1 108.7(6).

common 1,3-dipoles: diphenyldiazomethane and nitrones. The bicyclic phosphiranes **2** can be obtained in high yield by reaction of **1** with diphenyldiazomethane. At the same time, mixing of **1** with nitrones **4** at room temperature leads to oxidation of **1** and formation of dimers of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**5**) which undergo [2 + 2] cycloaddition reactions with imine at elevated temperatures resulting 1-alkyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-enes (**7**). The novel P-containing heterocycles **7** may be interesting as phosphorus analogues of β-lactam antibiotics,[23] while the dimers of 1-alkyl-1,2-diphosphole-1-oxide (**5**) could be used as novel drugs in cancer therapy.[24]

Experimental section

All reactions and manipulations were carried out under dry pure N_2 in standard Schlenk apparatus. All solvents were distilled from sodium/benzophenone and stored under nitrogen before use. The NMR spectra were recorded with a Bruker MSL-400 spectrometer (^{1}H: 400 MHz; ^{31}P: 161.7 MHz; ^{13}C: 100.6 MHz). $SiMe_4$ was used as the internal reference for ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts, and 85% H_3PO_4 as the external reference for ^{31}P NMR spectroscopy. 1-Alkyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-dienes (**1a–d**)[13*a*] and diphenyldiazomethane[25] were obtained according to literature procedures. *N-tert*-butyl-α-phenylnitrone and *N*-α-diphenylnitrone were purchased from Aldrich and used without additional purification.

X-ray structure analyses

Data for crystals of **2a** and **7d** were collected on a Bruker Smart Apex II CCD diffractometer and for **5a** and **7a** on a Bruker

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Kappa Apex II CCD diffractometer using graphite-monochromated $Mo_{K\alpha}$ (0.71073 Å) radiation. Programs used: data collection APEX2 (Bruker, 2004),[26] data reduction SAINT (Bruker, 2004),[26] absorption correction SADABS version 2.10 (Sheldrick, Bruker AXS Inc., 2002),[27] structure solution SIR,[27] SHELXS97 (Sheldrick, 1997),[28] structure refinement by full-matrix least-squares against F^2 using SHELXL-97[28] and WinGX.[29] Details concerning data collection and refinement are collected in Table 1. Pictures were generated with ORTEP3 for Windows.[30] CCDC 865460 (**2a**), 865363 (**5a**), 865361 (**7a**) and 865362 (**7d**) contain the supplementary crystallographic data for this paper.

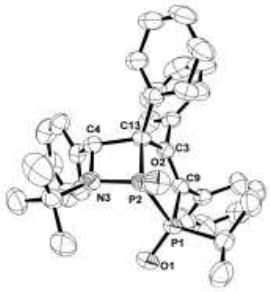
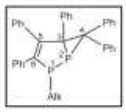


Fig. 4 The ORTEP view of 1-isopropyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-*tert*-butyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (**7d**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–O1 1.481(12); P2–O2 1.467(13); P1–C9 1.811(17); P1–C11 1.813(18); P1–P2 2.224(8); P2–N3 1.651(14); P2–C13 1.836(16); P2–C4 2.365(17); N3–C4 1.487(2); C3–C9 1.344(2); C4–C13 1.612(2); O1–P1–N7 121.3(7); O1–P1–C5 127.6(7); N7–P1–C5 80.4(7); O1–P1–P2 116.2(5); N7–P1–P2 106.9(5); C5–P1–P2 97.4(5); O2–P2–C3 115.7(7); O2–P2–C8 113.7(7); C3–P2–C8 109.6(7); O2–P2–P1 114.6(5); C3–P2–P1 92.5(5); C8–P2–P1 108.7(6).

Synthesis

2-Isopropyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo-[3.1.0]-hex-3-ene (2a). A solution of diphenyldiazomethane (0.15 g, 0.79 mmol) in toluene (1 ml) was added dropwise to solution of 1-isopropyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1a**) (0.27 g, 0.72 mmol) in toluene (10 ml) at room temperature. After the addition was complete, the solution was stirred for 5 h at room temperature. Concentration of the reaction mixture to 5 ml and cooling to −20 °C afforded 0.30 g (76%) light yellow crystals of 2-isopropyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphospha-bicyclo-[3.1.0]hex-3-ene (**2a**) with m.p. = 220 °C.



^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 1.24 (dd, $^3J_{HP}$ = 15.7 Hz, $^2J_{HH}$ = 7.14 Hz, 3H, Me), 1.31 (dd, $^3J_{HP}$ = 9.7 Hz, $^2J_{HH}$ = 7.1 Hz, 3H, Me), 1.88 (dqq, $^2J_{HP}$ = 13.9 Hz, $^2J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^2J_{HH}$ = 7.1 Hz, 1H, CH), 6.26 (m, 2H, Ph), 6.38 (dd, J_{HH} = 7.3, J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, Ph), 6.80–7.20 (m, 16H, Ph), 7.45 (m, 3H, Ph), 7.63 (dd, J_{HH} = 6.6 Hz, J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, Ph).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 23.3 (d, $^1J_{PP}$ = 278.5 Hz, P^1), −123.5 (d, $^1J_{PP}$ = 278.5 Hz, P^2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 20.83 (d, $^2J_{CP}$ = 4.0 Hz, Me), 20.94 (d, $^2J_{CP}$ = 3.7 Hz, Me), 25.89 (dd, $^1J_{CP}$ = 21.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.8 Hz, $CHMe_2$), 54.68 (dd, $^1J_{CP}$ = 36.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 2.0 Hz, C^4), 73.48 (dd, $^1J_{CP}$ = 39.4 Hz, $^2J_{CP}$ = 1.1 Hz, C^3), 125.36 (s, *p*-C^{Ph}), 125.60 (s, *p*-C^{Ph}), 125.80 (s, *p*-C^{Ph}), 126.62 (s, *m*-C^{Ph}), 126.84 (s, *m*-C^{Ph}), 127.03 (s, *m*-C^{Ph}), 127.07 (s, *m*-C^{Ph}), 127.28 (br.s., *m*-C^{Ph}), 127.43 (s, *m*-C^{Ph}), 128.76 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, *o*-C^{Ph}), 129.50 (dd, J_{CP} = 15.4 Hz, J_{CP} = 1.8 Hz, *o*-C^{Ph}), 131.29 (s, *o*-C^{Ph}), 134.01 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, *o*-C^{Ph}), 134.91 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, *o*-C^{Ph}), 137.83 (dd, $^3J_{CP}$ = 1.8 Hz, $^3J_{CP}$ = 1.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.07 (d, $^2J_{CP}$ = 3.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.63 (dd, $^2J_{CP}$ = 16.1 Hz,

Table 1 Crystallographic data for **2a**, **5a**, **7a** and **7d**

Compound reference	**2a**	**5a**	**7a**	**7d**
Chemical formula	$C_{37}H_{32}P_2$	$C_{48}H_{44}O_{1.5}P_4$	$2(C_{37}H_{33}NO_2P_2)\cdot3(C_7H_8)$	$C_{35}H_{37}NO_2P_2$
Formula mass	538.57	768.71	723.79	565.60
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
a (Å)	10.185(2)	10.7260(10)	11.3080(9)	10.231(3)
b (Å)	10.300(2)	19.139(2)	11.3298(9)	14.736(4)
c (Å)	15.865(4)	19.555(2)	15.5036(8)	20.826(5)
α (°)	72.942(2)	90.00	76.884(3)	90.00
β (°)	82.792(2)	96.130(6)	88.093(2)	102.290(4)
γ (°)	67.620(2)	90.00	85.182(2)	90.00
Unit cell volume (Å^3)	1471.1(6)	3991.4(7)	1927.4(2)	3067.9(14)
Temperature (K)	296(2)	198(2)	150(2)	296(2)
Space group	$P2(1)/n$	$P2(1)/c$	$P\bar{1}$	$P2(1)/n$
No. of formula units per unit cell, *Z*	2	4	2	4
No. of reflections measured	14 791	30 279	82 675	27 222
No. of independent reflections	5684	7607	7370	7279
R_{int}	0.0265	0.2130	0.0450	0.0417
Final R_1 values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0464	0.0517	0.0376	0.0427
Final w$R(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.1397	0.0586	0.1140	0.1060
Final R_1 values (all data)	0.0598	0.2242	0.0495	0.0694
Final w$R(F^2)$ values (all data)	0.1536	0.0836	0.1211	0.1160

$^3J_{CP}$ = 1.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.91 (d, $^2J_{CP}$ = 16.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 142.60 (d, $^2J_{CP}$ = 10.6 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 147.49 (d, $^1J_{CP}$ = 28.2 Hz, C^6), 150.25 (dd, $^2J_{CP}$ = 3.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 1.5 Hz, C^5).

IR (KBr, cm^{-1}): 437 (w), 476 (w), 494 (w), 541 (w), 570 (m), 593 (m), 625 (w), 697 (s), 720 (w), 753 (m), 787 (m), 809 (w), 848 (w), 877 (w), 919 (w), 966 (w), 1031 (m), 1073 (m), 1154 (w), 1177 (w), 1236 (m), 1314 (w), 1364 (w), 1384 (w), 1441 (m), 1489 (m), 1552 (w), 1594 (m), 1804 (m), 1881 (w), 1945 (w), 2858 (w), 2921 (w), 2950 (w), 3022 (w), 3058 (w), 3078 (m).

$C_{37}H_{32}P_2$ (538.59): calcd C 82.51, H 5.99, P 11.50; found C 82.73, H 6.18, P 11.48.

2-Propyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo[3.1.0] hex-3-ene (2b). In a similar manner **2b** was obtained from 1-propyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1b**) (0.40 g, 1.23 mmol) and diphenyldiazomethane (0.22 g, 1.13 mmol) as light yellow powder (0.45 g, 71%); m.p. = 210 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.89 (t, $^2J_{HH}$ = 5.6 Hz, 3H, Me), 1.51 (m, 2H, CH_2), 1.58 (m, 2H PCH_2), 6.15–7.54 (m, 25H, Ph).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 1.9 (d, $^1J_{PP}$ = 263.7 Hz, P^1), −115.7 (d, $^1J_{PP}$ = 263.7 Hz, P^2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 15.03 (d, $^3J_{CP}$ = 9.1 Hz, Me), 25.74 (d, $^2J_{CP}$ = 16.9 Hz, CH_2), 28.51 (dd, $^1J_{CP}$ = 21.7 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.7 Hz, PCH_2), 54.84 (dd, $^1J_{CP}$ = 35.5 Hz, $^2J_{CP}$ = 1.2 Hz, C^4), 74.00 (d, $^1J_{CP}$ = 39.3 Hz, C^3), 125.25 (s, *p*-C^{Ph}), 125.54 (s, *p*-C^{Ph}), 125.67 (s, *p*-C^{Ph}), 126.45 (s, *m*-C^{Ph}), 126.74 (s, *m*-C^{Ph}), 126.95 (s, *m*-C^{Ph}), 127.22 (s, *m*-C^{Ph}), 127.33 (s, *m*-C^{Ph}), 127.38 (s, *m*-C^{Ph}), 128.64 (d, J_{CP} = 7.8 Hz, *o*-C^{Ph}), 129.31 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, *o*-C^{Ph}), 131.17 (s, *o*-C^{Ph}), 133.98 (d, J_{CP} = 7.9 Hz, *o*-C^{Ph}), 134.78 (d, J_{CP} = 2.48 Hz, *o*-C^{Ph}), 137.76 (d, $^3J_{CP}$ = 2.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.84 (d, $^2J_{CP}$ = 4.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.20 (br.s., *ipso*-C^{Ph}), 139.36 (br.s., *ipso*-C^{Ph}), 142.39 (d, $^2J_{CP}$ = 10.3 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 148.58 (d, $^1J_{CP}$ = 26.0 Hz, C^6), 149.25 (d, $^2J_{CP}$ = 2.9 Hz, C^5).

IR (KBr, cm^{-1}): 431 (w), 4648 (w), 499 (w), 537 (w), 571 (m), 595 (m), 622 (w), 697 (s), 721 (w), 755 (m), 786 (m), 803 (w), 851 (w), 872 (w), 920 (m), 971 (w), 1032 (m), 1074 (m), 1155 (w), 1176 (w), 1235 (w), 1314 (w), 1371 (w), 1408 (w), 1430 (m), 1487 (m), 1595 (m), 1804 (w), 1885 (w), 1944 (w), 2863 (w), 2897 (w), 2921 (w), 2951 (w), 3023 (w), 3055 (w), 3078 (w), 3098 (w).

$C_{37}H_{32}P_2$ (538.59): calcd C 82.51, H 5.99, P 11.50; found C 82.65, H 6.13, P 11.46.

2-Butyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo[3.1.0] hex-3-ene (2c). In a similar manner **2c** was obtained from 1-butyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1c**) (0.45 g, 1.16 mmol) and diphenyldiazomethane (0.22 g, 1.13 mmol) as light yellow powder (0.48 g, 75%); m.p. = 221 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.87 (t, $^2J_{HH}$ = 5.6 Hz, 3H, Me), 1.42 (m, 2H, CH_2), 1.49 (m, 2H, CH_2), 1.64 (m, 2H PCH_2), 6.05–7.33 (m, 25H, Ph).

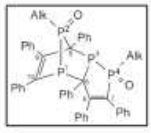
$^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 1.2 (d, $^1J_{PP}$ = 254.3 Hz, P^1), −117.2 (d, $^1J_{PP}$ = 254.3 Hz, P^2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 14.92 (d, $^3J_{CP}$ = 3.2 Hz, Me), 21.23 (d, $^2J_{CP}$ = 7.9 Hz, CH_2), 24.79 (d, $^2J_{CP}$ = 17.2 Hz, CH_2), 28.34 (dd, $^1J_{CP}$ = 20.4 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, PCH_2), 54.23 (dd, $^1J_{CP}$ = 35.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 0.9 Hz, C^4), 74.16 (d, $^1J_{CP}$ = 39.8 Hz, C^3), 125.52 (s, *p*-C^{Ph}), 125.56 (s, *p*-C^{Ph}), 125.62 (s, *p*-C^{Ph}), 126.26 (s, *m*-C^{Ph}), 126.77 (s, *m*-C^{Ph}), 126.98 (s, *m*-C^{Ph}), 127.19 (s, *m*-C^{Ph}), 127.36 (s, *m*-C^{Ph}), 127.42 (s, *m*-C^{Ph}), 128.75 (d, J_{CP} = 6.2 Hz, *o*-C^{Ph}), 129.27 (d, J_{CP} = 14.1 Hz, *o*-C^{Ph}), 131.12 (s, *o*-C^{Ph}), 133.76 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, *o*-C^{Ph}), 134.34 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, *o*-C^{Ph}), 136.34 (d, $^3J_{CP}$ = 1.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.49 (d, $^2J_{CP}$ = 4.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.94 (br.s., *ipso*-C^{Ph}), 139.22 (br.s., *ipso*-C^{Ph}), 144.25 (d, $^2J_{CP}$ = 11.5 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 147.12 (d, $^1J_{CP}$ = 24.2 Hz, C^6), 150.49 (d, $^2J_{CP}$ = 1.7 Hz, C^5).

IR (KBr, cm^{-1}): 434 (w), 462 (w), 488 (w), 531 (w), 560 (m), 581 (m), 614 (w), 684 (s), 729 (w), 740 (m), 799 (m), 814 (w), 847 (w), 866 (w), 946 (m), 984 (w), 1022 (m), 1049 (m), 1179 (w), 1188 (w), 1225 (w), 1317 (w), 1389 (w), 1433 (w), 1429 (m), 1499 (m), 1545 (m), 1822 (w), 1875 (w), 1989 (w), 2829 (w), 2823 (w), 2941 (w), 2950 (w), 3015 (w), 3064 (w), 3079 (w), 3014 (w).

$C_{38}H_{34}P_2$ (552.62): calcd C 82.59, H 6.20, P 11.21; found C 82.55, H 6.10, P 11.35.

2,3,4*a*,4,5,6-Hexaphenyl-1-isopropyl-1-oxo-1,7,7*a*-triphospha-4,7-(isopropylphosphinidene-oxide)-indene (5a). Dry *N-tert*-butyl-alpha-phenylnitrone (**4a**) (0.16 g, 0.90 mmol) or *N*-alpha-diphenyl-nitrone (**4b**) (0.18 g, 0.90 mmol) in toluene (5 ml) was added to a solution of 1-isopropyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1a**) (0.34 g, 0.91 mmol) in toluene (5 ml) and stirred for 12 h (overnight) at 25 °C. Then the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was washed with *n*-hexane (2 × 5 ml). The residue was dried, dissolved in toluene (2 ml) and 1 ml of *n*-hexane was slowly added dropwise. The solution was kept at 0 °C overnight to give light yellow crystals which were isolated by filtration and dried *in vacuo* to leave 0.26 g (74%) of **5a** as light yellow powder; m.p. 166–167 °C.



^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 1.20 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{PH}$ = 15.4 Hz, 3H, Me), 1.32 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^3J_{PH}$ = 15.6 Hz, 3H, Me), 1.43 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PH}$ = 16.9 Hz, 3H, Me), 1.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^3J_{PH}$ = 16.6 Hz, 3H, Me), 2.40 (m, 1H, CH), 2.53 (m, 1H, CH), 6.80 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 3H, Ph), 6.91 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph), 6.96–7.16 (m, 15H, Ph), 7.22–7.30 (m, 5H, Ph), 7.31–7.39 (m, 3H, Ph), 7.50 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 100.5 (ddd, $^1J_{PP}$ = 173.4 Hz, $^2J_{PP}$ = 38.5 Hz, $^3J_{PP}$ = 19.2 Hz, P^2), 75.7 (dd, $^1J_{PP}$ = 278.7 Hz, $^3J_{PP}$ = 19.2 Hz, P^4), −10.6 (dd, $^1J_{PP}$ = 278.7 Hz, $^2J_{PP}$ = 38.5 Hz, P^3), −29.7 (d, $^1J_{PP}$ = 173.4 Hz, P^1).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 26.34 (dd, $^2J_{CP}$ = 19.1 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.4 Hz, Me), 27.03 (dd, $^2J_{CP}$ = 15.2 Hz, $^3J_{CP}$ = 2.6 Hz, Me), 27.58 (dd, $^2J_{CP}$ = 9.8 Hz, $^3J_{CP}$ = 5.1 Hz, Me), 28.92 (dd, $^2J_{CP}$ = 10.7 Hz, $^3J_{CP}$ = 4.5 Hz, Me), 43.52 (dd, $^1J_{CP}$ = 43.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, CH), 48.91 (dd, $^1J_{CP}$ = 35.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 15.1 Hz, CH), 73.07 (dd, $^1J_{CP}$ = 27.5 Hz, $^2J_{CP}$ = 8.7 Hz, C^5), 74.29 (dd, $^1J_{CP}$ = 19.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.5 Hz, C^6), 126.61 (s, *p*-C^{Ph}), 126.70

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

(s, p-C^{Ph}), 126.89 (s, p-C^{Ph}), 127.19 (s, p-C^{Ph}), 127.26 (s, p-C^{Ph}), 127.40 (s, p-C^{Ph}), 127.58 (s, p-C^{Ph}), 127.82 (s, p-C^{Ph}), 127.95 (s, m-C^{Ph}), 128.00 (s, m-C^{Ph}), 128.06 (s, m-C^{Ph}), 128.14 (s, m-C^{Ph}),128.31 (s, m-C^{Ph}), 128.40 (s, m-C^{Ph}), 128.52 (s, m-C^{Ph}), 128.61 (s, m-C^{Ph}), 128.71 (s, o-C^{Ph}), 128.86 (s, o-C^{Ph}), 128.92 (s, o-C^{Ph}), 129.40 (s, o-C^{Ph}), 129.61 (s, o-C^{Ph}), 129.86 (s, o-C^{Ph}), 130.09 (s, o-C^{Ph}), 130.26 (dd, $^{3}J_{CP}$ = 4.7 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 9.1 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 131.26 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 7.1 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 14.2 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 132.78 (d, $^{2}J_{CP}$ = 10.1 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 134.29 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.9 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 135.96 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 15.6 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 14.9 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 137.36 (d, $^{3}J_{CP}$ = 7.6 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 139.43 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 12.9 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 3.9 Hz, C^{7}), 141.09 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 17.93 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 3.8 Hz, C^{8}), 155.63 (d, $^{2}J_{CP}$ = 18.1 Hz, C^{9}), 157.28 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 16.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 15.8 Hz, C^{10}).

IR (KBr, cm^{-1}): 457 (m), 463 (m), 482 (w), 496 (w), 517 (m), 531 (w), 567 (m), 610 (w), 647 (w), 692 (s), 793 (s), 854 (m), 921 (w), 932 (m), 1022 (s), 1098 (s), 1179 (m, P═O), 1245 (s, P═O), 1378 (w), 1408 (m), 1438 (m), 1496 (m), 1592 (m), 2870 (w), 2875 (w), 2930 (m), 2962 (m), 3052 (m).

$C_{48}H_{44}O_2P_4$ (776.23): calcd C 74.22, H 5.71, O 4.12, P 15.95; found C 74.27, H 5.79, P 15.85.

2,3,4*a*,4,5,6-Hexaphenyl-1-propyl-1-oxo-1,7,7*a*-tetraphospha-4,7-(propylphosphinidene-oxide)-indene (5b). In a similar manner **5b** was obtained from 1-propyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1b**) (0.24 g, 0.65 mmol) and *N*-*tert*-butyl-alpha-phenylnitrone (**4a**) (0.11 g, 0.63 mmol) as light yellow powder (0.19 g, 79%); m.p. 165 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 1.01 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, Me), 1.07 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, Me), 1.78 (m, 2H, CH_2), 1.85 (m, 2H, CH_2), 1.97 (m, 2H, CH_2), 2.01 (m, 2H, CH_2), 6.79 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H, Ph), 6.88 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph), 6.92–7.10 (m, 15H, Ph), 7.21–7.29 (m, 4H, Ph), 7.31–7.40 (m, 4H, Ph), 7.59 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, Ph).

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 93.6 (ddd, $^{1}J_{PP}$ = 167.8 Hz, $^{2}J_{PP}$ = 42.6 Hz, $^{3}J_{PP}$ = 18.9 Hz, P^{2}), 67.3 (dd, $^{1}J_{PP}$ = 270.7 Hz, $^{3}J_{PP}$ = 18.9 Hz, P_4), −10.1 (dd, $^{1}J_{PP}$ = 270.7 Hz, $^{2}J_{PP}$ = 42.6 Hz, P_3), −31.6 (d, $^{1}J_{PP}$ = 167.8 Hz, P_1).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 15.64 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.7 Hz, Me), 15.89 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.5 Hz, Me), 17.98 (d, $^{2}J_{CP}$ = 15.7 Hz, CH_2), 18.56 (d, $^{2}J_{CP}$ = 18.2 Hz, CH_2), 31.63 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 46.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 10.1 Hz, CH_2), 37.17 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 52.7 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 25.8 Hz, CH_2), 73.57 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 27.6 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 7.8 Hz, C^{5}), 75.2 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 19.3 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 9.5 Hz, C^{6}), 126.61 (s, p-C^{Ph}), 126.70 (s, p-C^{Ph}), 126.89 (s, p-C^{Ph}), 127.24 (s, p-C^{Ph}), 127.35 (s, p-C^{Ph}), 127.38 (s, p-C^{Ph}), 127.57 (s, p-C^{Ph}), 127.69 (s, p-C^{Ph}), 127.88 (s, m-C^{Ph}), 128.00 (s, m-C^{Ph}), 128.06 (s, m-C^{Ph}), 128.14 (s, m-C^{Ph}), 128.36 (s, m-C^{Ph}), 128.44 (s, m-C^{Ph}), 128.49 (s, m-C^{Ph}), 128.62 (s, m-C^{Ph}), 128.71 (s, o-C^{Ph}), 128.86 (s, o-C^{Ph}), 128.92 (s, o-C^{Ph}), 128.95 (s, o-C^{Ph}), 129.32 (s, o-C^{Ph}), 129.36 (s, o-C^{Ph}), 129.51 (s, o-C^{Ph}), 129.58 (s, o-C^{Ph}), 129.67 (s, o-C^{Ph}), 130.06 (s, o-C^{Ph}), 130.22 (dd, $^{3}J_{CP}$ = 3.4 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 9.7 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 131.56 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 5.9 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 18.4 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 132.03 (d, $^{2}J_{CP}$ = 9.9 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 133.37 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 7.2 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 14.7 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 134.38 (d, $^{3}J_{CP}$ = 7.3 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 135.87 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 17.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 3.8 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 139.42 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 16.0 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 4.1 Hz, C^{7}), 140.01 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 23.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 3.4 Hz, C^{8}), 153.92 (d, $^{2}J_{CP}$ = 17.2 Hz, C^{9}), 155.55 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 15.3 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 13.9 Hz, C^{10}).

IR (KBr, cm^{-1}): 459 (m), 483 (w), 497 (w), 523 (m), 539 (m), 567 (m), 611 (w), 641 (w), 696 (s), 800 (s), 866 (m), 923 (w), 1026 (s), 1094 (s), 1174 (m, P═O), 1262 (s, P═O), 1378 (w), 1405 (m), 1442 (m), 1493 (m), 1596 (m), 2871 (w), 2928 (m), 2963 (m), 3056 (m).

$C_{48}H_{44}O_2P_4$ (776.23): calcd C 74.22, H 5.71, O 4.12, P 15.95; found C 74.11, H 5.80, P 16.01.

2,3,4*a*,4,5,6-Hexaphenyl-1-butyl-1-oxo-1,7,7*a*-tetraphospha-4,7-(butylphosphinidene-oxide)-indene (5c). In a similar manner **5c** was obtained from 1-butyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1c**) (0.28 g, 0.73 mmol) and *N*-*tert*-butyl-alpha-phenylnitrone (**4a**) (0.13 g, 0.73 mmol) as light yellow powder (0.22 g, 76%); m.p. 168 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 0.71 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, 3H, Me), 0.78 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, 3H, Me), 1.16 (m, 2H, CH_2), 1.21 (m, 2H, CH_2), 1.26 (m, 2H, CH_2), 1.30 (m, 2H, CH_2), 1.88 (m, 4H, $2CH_2$), 6.65 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3H, Ph), 6.77–6.96 (m, 10H, Ph), 6.98–7.08 (m, 4H, Ph), 7.09–7.19 (m, 4H, Ph), 7.29 (tr, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 3H, Me), 7.44 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph), 7.66 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H, Ph), 7.69 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.3 Hz, 2H, Ph).

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 92.5 (ddd, $^{1}J_{PP}$ = 165.3 Hz, $^{2}J_{PP}$ = 41.5 Hz, $^{3}J_{PP}$ = 18.5 Hz, P_2), 66.3 (dd, $^{1}J_{PP}$ = 266.7 Hz, $^{3}J_{PP}$ = 18.5 Hz, P_4), −9.2 (dd, $^{1}J_{CD}$ = 266.7 Hz, $^{2}J_{CB}$ = 41.5 Hz, P_3), −30.5 (d, $^{1}J_{AB}$ = 165.9 Hz, P_1).

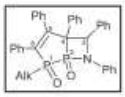
$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR ($CDCl_3$, ppm): 14.56 (s, Me), 14.89 (s, Me), 15.23 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.5 Hz, CH_2), 15.91 (d, $^{3}J_{CP}$ = 8.5 Hz, CH_2), 17.68 (d, $^{2}J_{CP}$ = 14.7 Hz, CH_2), 19.63 (d, $^{2}J_{CP}$ = 19.2 Hz, CH_2), 33.64 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 36.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 15.7 Hz, CH_2), 36.3 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 46.9 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 21.3 Hz, CH_2), 73.57 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 27.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 8.7 Hz, C^{5}), 74.25 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 19.3 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 10.5 Hz, C^{6}), 126.63 (s, p-C^{Ph}), 126.69 (s, p-C^{Ph}), 126.92 (s, p-C^{Ph}), 127.20 (s, p-C^{Ph}), 127.35 (s, p-C^{Ph}), 127.47 (s, p-C^{Ph}), 127.57 (s, p-C^{Ph}), 127.69 (s, p-C^{Ph}), 127.84 (s, m-C^{Ph}), 128.00 (s, m-C^{Ph}), 128.05 (s, m-C^{Ph}), 128.19 (s, m-C^{Ph}), 128.36 (s, m-C^{Ph}), 128.45 (s, m-C^{Ph}), 128.52 (s, m-C^{Ph}), 128.64 (s, m-C^{Ph}), 128.76 (s, o-C^{Ph}), 128.86 (s, o-C^{Ph}), 128.91 (s, o-C^{Ph}), 129.07 (s, o-C^{Ph}), 129.32 (s, o-C^{Ph}), 129.36 (s, o-C^{Ph}), 129.53 (s, o-C^{Ph}), 129.59 (s, o-C^{Ph}), 129.68 (s, o-C^{Ph}), 130.06 (s, o-C^{Ph}), 130.26 (dd, $^{3}J_{CP}$ = 4.2 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 9.5 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 131.26 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 5.9 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 15.6 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 132.05 (d, $^{2}J_{CP}$ = 10.1 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 133.45 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 8.8 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 14.2 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 134.38 (d, $^{3}J_{CP}$ = 7.3 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 135.87 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 17.5 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 3.8 Hz, $ipso$-C^{Ph}), 138.43 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 15.8 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 6.8 Hz, C^{7}), 141.05 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 22.6 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 4.8 Hz, C^{8}), 154.52 (d, $^{2}J_{CP}$ = 18.2 Hz, C^{9}), 158.73 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 14.4 Hz, $^{2}J_{CP}$ = 13.1 Hz, C^{10}).

IR (KBr, cm^{-1}): 457 (m), 462 (m), 483 (w), 495 (w), 515 (m), 536 (m), 563 (m), 617 (w), 654 (w), 693 (s), 794 (s), 855 (w), 920 (w), 938 (m), 1024 (s), 1097 (s), 1182 (s, P═O), 1257 (s, P═O), 1378 (w), 1412 (m), 1443 (m), 1496 (m), 1594 (m), 2871 (w), 2879 (w), 2933 (m), 2962 (m), 3051 (m).

$C_{50}H_{48}O_2P_4$ (804.26): calcd C 74.62, H 6.01, O 3.98, P 15.39; found C 74.53, H 5.89, P 15.42.

1-Isopropyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7a). Dry N-α-diphenylnitrone (0.13 g, 0.66 mmol, 10% excess) in toluene (5 ml) was added to a

solution of 1-isopropyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1a**) (0.22 g, 0.60 mmol) in toluene (5 ml) and stirred for 10 h at 100 °C. Then the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was washed with *n*-hexane (2 × 10 ml). The residue was dried, dissolved in toluene (2 ml) and 1 ml of *n*-hexane was slowly added dropwise. The solution was kept at 0 °C overnight to give light yellow crystals which were isolated by filtration and dried *in vacuo* to leave 0.17 g (49%) of **7a** as white powder; m.p. 251 °C.



^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 1.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^3J_{PH}$ = 19.9 Hz, 3H, Me), 1.58 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PH}$ = 18.5 Hz, 3H, Me), 2.47 (m, 1H, CH), 5.11 (d, $^3J_{PH}$ = 8.3 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.51 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 3H, Ph), 6.96 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.10–7.29 (m, 10H, Ph), 7.37–7.56 (m, 5H, Ph), 7.87–7.96 (m, 5H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 43.2 (d, $^1J_{PP}$ = 50.6 Hz, P^1), 32.3 (d, $^1J_{PP}$ = 50.6 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 13.24 (dd, $^2J_{CP}$ = 12.3 Hz, $^3J_{CP}$ = 5.2 Hz, Me), 14.12 (dd, $^2J_{CP}$ = 12.6 Hz, $^3J_{CP}$ = 4.8 Hz, Me), 30.18 (dd, $^1J_{CP}$ = 37.6 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, CH), 65.41 (d, $^2J_{CP}$ = 13.9 Hz, C^3), 68.80 (dd, $^1J_{CP}$ = 26.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.1 Hz, C^4), 126.27 (s, *p*-C^{Ph}), 126.56 (s, *p*-C^{Ph}), 126.83 (s, *p*-C^{Ph}), 127.35 (s, *p*-C^{Ph}), 127.68 (s, *p*-C^{Ph}), 127.91 (s, *m*-C^{Ph}), 128.34 (s, *m*-C^{Ph}), 128.40 (s, *m*-C^{Ph}), 128.52 (s, *m*-C^{Ph}), 128.72 (s, *m*-C^{Ph}),128.86 (s, *o*-C^{Ph}), 128.96 (s, *o*-C^{Ph}), 129.39 (s, *o*-C^{Ph}), 131.46 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.6 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.5 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.13 (dd, $^3J_{CP}$ = 5.9 Hz, $^2J_{CP}$ = 7.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.95 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.35 (d, $^3J_{CP}$ = 6.5 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.91 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.37 (dd, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, C^5), 155.13 (dd, $^1J_{CP}$ = 26.9 Hz, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 485 (w), 517 (m), 523 (m), 538 (m), 546 (m), 585 (w), 680 (m), 712 (s), 745 (m), 787 (m), 811 (w), 879 (w), 1015 (m), 1032 (m), 1052 (m), 1060 (m), 1075 (w), 1184 (s, P═O), 1238 (s, P═O), 1365 (w), 1371 (m), 1393 (m), 1433 (w), 1467 (m), 1490 (m), 1595 (m), 1641 (w), 2896 (w), 2972 (s), 2995 (w), 3037 (w), 3061 (m).

$C_{37}H_{33}NO_2P_2$ (585.61): calcd C 75.89, H 5.68, N 2.39, O 5.46, P 10.58; found C 75.63, H 5.90, N 2.26, P 10.76.

1-Propyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7b). In a similar manner **7b** was obtained from N-α-diphenylnitrone (**4b**) (0.12 g, 0.59 mmol, 10% excess) and 1-propyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1b**) (0.20 g, 0.54 mmol) as a white powder (0.14 g, 45%); m.p. 249 °C.

^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 1.15 (tr, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 3H, Me), 1.73 (m, 2H, CH_2), 1.95 (m, 2H, CH_2), 5.12 (d, $^3J_{PH}$ = 6.8 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.57 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2H, Ph), 6.95 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H, Ph), 7.11–7.30 (m, 10H, Ph), 7.36–7.54 (m, 5H, Ph), 7.63 (d, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, Ph) 7.87–7.96 (m, 5H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 35.3 (d, $^1J_{PP}$ = 67.8 Hz, P^1), 31.4 (d, $^1J_{PP}$ = 67.8 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 10.34 (d, $^3J_{CP}$ = 5.3 Hz, Me), 13.25 (d, $^2J_{CP}$ = 14.5 Hz, CH_2), 30.48 (dd, $^1J_{CP}$ = 35.9 Hz, $^2J_{CP}$ = 11.8 Hz, CH_2), 65.54 (d, $^2J_{CP}$ = 13.8 Hz, C^3), 67.23 (dd, $^1J_{CP}$ = 25.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, C^4), 126.16 (s, *p*-C^{Ph}), 126.43 (s, *p*-C^{Ph}), 126.64 (s, *p*-C^{Ph}), 127.29 (s, *m*-C^{Ph}), 127.56 (s, *m*-C^{Ph}), 127.80 (s, *m*-C^{Ph}), 128.24 (s, *m*-C^{Ph}), 128.37 (s, *m*-C^{Ph}), 128.53 (s, *o*-C^{Ph}), 128.72 (s, *o*-C^{Ph}),128.86 (s, *o*-C^{Ph}), 128.96 (s, *o*-C^{Ph}), 129.40 (s, *o*-C^{Ph}), 131.54 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.4 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.6 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.45 (dd, $^3J_{CP}$ = 4.9 Hz, $^2J_{CP}$ = 8.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.95 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 8.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.38 (d, $^3J_{CP}$ = 6.6 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.92 (dd, $^3J_{CP}$ = 5.9 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.4 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 140.12 (dd, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, $^2J_{CP}$ = 8.9 Hz, C^5), 156.47 (dd, $^1J_{CP}$ = 30.33 Hz, $^2J_{CP}$ = 12.4 Hz, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 486 (m), 513 (m), 525 (m), 536 (w), 546 (m), 585 (w), 681 (w), 713 (s), 741 (m), 787 (m), 810 (w), 875 (w), 1012 (m), 1038 (w), 1053 (m), 1068 (m), 1076 (m), 1185 (s, P═O), 1236 (s, P═O), 1365 (w), 1371 (w), 1393 (m), 1435 (m), 1461 (m), 1492 (m), 1587 (m), 1643 (w), 2901 (w), 2976 (s), 2989 (w), 3026 (m), 3051 (m).

$C_{37}H_{33}NO_2P_2$ (585.61): calcd C 75.89, H 5.68, N 2.39, O 5.46, P 10.58; found C 75.78, H 5.72, N 2.46, P 10.56.

1-Butyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7c). In a similar manner **7c** was obtained from N-α-diphenylnitrone (**4b**) (0.13 g, 0.68 mmol, 10% excess) and 1-butyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1c**) (0.24 g, 0.62 mmol) as a white powder (0.15 g, 41%); m. p. 252 °C.

^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 0.78 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, Me), 1.21 (m, 2H, CH_2),1.58 (m, 2H, CH_2), 1.88 (m, 2H, CH_2), 5.21 (d, $^3J_{PH}$ = 7.1 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.50 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 3H, Ph), 6.96 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.09–7.24 (m, 10H, Ph), 7.32–7.53 (m, 5H, Ph), 7.82–7.91 (m, 5H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 35.8 (d, $^1J_{PP}$ = 68.1 Hz, P^1), 31.5 (d, $^1J_{PP}$ = 68.1 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 11.23 (s, Me), 14.45 (d, $^3J_{CP}$ = 7.4 Hz, CH_2), 18.12 (d, $^2J_{CP}$ = 15.6 Hz, CH_2), 30.64 (dd, $^1J_{CP}$ = 33.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 14.2 Hz, CH_2), 64.44 (d, $^2J_{CP}$ = 13.7 Hz, C^3), 68.13 (dd, $^1J_{CP}$ = 26.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.4 Hz, C^4), 126.25 (s, *p*-C^{Ph}), 126.56 (s, *p*-C^{Ph}), 126.87 (s, *p*-C^{Ph}), 127.38 (s, *m*-C^{Ph}), 127.68 (s, *m*-C^{Ph}), 127.92 (s, *m*-C^{Ph}), 128.35 (s, *m*-C^{Ph}), 128.40 (s, *m*-C^{Ph}), 128.54 (s, *o*-C^{Ph}), 128.72 (s, *o*-C^{Ph}),128.85 (s, *o*-C^{Ph}), 128.96 (s, *o*-C^{Ph}), 129.28 (s, *o*-C^{Ph}), 131.66 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.1 Hz, $^3J_{CP}$ = 5.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.36 (dd, $^3J_{CP}$ = 5.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.87 (dd, $^3J_{CP}$ = 5.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.49 (d, $^3J_{CP}$ = 6.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.91 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 6.3 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 140.37 (dd, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, C^5), 154.92 (dd, $^1J_{CP}$ = 29.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 11.2 Hz, C^6).

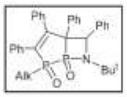
IR (KBr, cm^{-1}): 485 (m), 511 (m), 521 (w), 536 (m), 542 (m), 580 (w), 683 (w), 714 (s), 746 (m), 787 (m), 810 (w), 873 (w), 1015 (m), 1036 (w), 1054 (m), 1063 (m), 1075 (m), 1179 (s, P═O), 1231 (s, P═O), 1365 (w), 1392 (m), 1434 (m), 1457 (m), 1493 (w), 1588 (m), 1641 (w), 2897 (m), 2970 (s), 2992 (w), 3052 (m).

$C_{37}H_{33}NO_2P_2$ (599.64): calcd C 76.11, H 5.88, N 2.34, O 5.34, P 10.33; found C 76.28, H 5.72, N 2.41, P 10.45.

1-Isopropyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-*tert*-butyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7d). Dry *N-tert*-butyl-

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

α-phenylnitrone (**4a**) (0.17 g, 0.95 mmol, 10% excess) in toluene (5 ml) was added to a solution of 1-isopropyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1a**) (0.32 g, 0.86 mmol) in toluene (5 ml) and stirred for 10 h at 100 °C. Then the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was washed with *n*-hexane (2 × 5 ml). The residue was dried, dissolved in toluene (2 ml) and 2 ml of *n*-hexane were slowly added dropwise. The solution was kept at 0 °C overnight to give light yellow crystals which were isolated by filtration and dried *in vacuo* to leave 0.24 g (49%) of **7d** as white powder; m.p. 245 °C.



^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 1.42 (s, 9H, ^{t}Bu), 1.43 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{PH}$ = 19.6 Hz, 3H, Me), 1.66 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{PH}$ = 17.4 Hz, 3H, Me), 2.35 (m, 1H, CH), 5.39 (d, $^3J_{PH}$ = 7.2 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.50 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H, Ph), 6.66 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1H, Ph), 6.87–7.04 (m, 5H, Ph), 7.12–7.36 (m, 7H, Ph), 7.47 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.55 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H, Ph), 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 41.3 (d, $^1J_{PP}$ = 66.9 Hz, P^1), 38.3 (d, $^1J_{PP}$ = 66.9 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 1.14 (s, Me), 15.07 (dd, $^2J_{CP}$ = 14.8 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.6 Hz, Me), 15.74 (dd, $^2J_{CP}$ = 12.6 Hz, $^3J_{CP}$ = 5.7 Hz, Me), 29.82 (dd, $^1J_{CP}$ = 35.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.8 Hz, CH), 54.84 (d, $^2J_{CP}$ = 15.1 Hz, C^3), 61.28 (dd, $^2J_{CP}$ = 9.8 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.9 Hz, C$^{t\text{Bu}}$), 69.28 (dd, $^1J_{CP}$ = 29.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.5 Hz, C^4), 126.25 (s, *p*-C^{Ph}), 126.81 (s, *p*-C^{Ph}), 127.29 (s, *p*-C^{Ph}), 127.32 (s, *p*-C^{Ph}), 127.67 (s, *m*-C^{Ph}), 127.90 (s, *m*-C^{Ph}), 128.40 (s, *m*-C^{Ph}), 128.49 (s, *m*-C^{Ph}), 128.70 (s, *o*-C^{Ph}), 128.88 (s, *o*-C^{Ph}), 128.97 (s, *o*-C^{Ph}), 129.39 (s, *o*-C^{Ph}), 130.84 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.6 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.68 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.05 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.35 (d, $^3J_{CP}$ = 5.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.46 (dd, $^2J_{CP}$ = 10.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, C^5), 154.50 (dd, $^1J_{CP}$ = 27.3 Hz, $^2J_{CP}$ = 12.8 Hz, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 481 (m), 507 (m), 515 (m), 530 (m), 546 (m), 578 (w), 663 (m), 700 (s), 735 (m), 775 (m), 799 (w), 879 (w), 1012 (m), 1029 (m), 1075 (m), 1081 (m), 1075 (w), 1172 (s, P═O), 1219 (s, P═O), 1365 (m), 1433 (w), 1454 (m), 1491 (m), 1598 (m), 1637 (w), 2890 (w), 2968 (s), 2982 (w), 3027 (w), 3053 (m).

$C_{35}H_{37}NO_2P_2$ (565.62): calcd C 74.32, H 6.59, N 2.48, O 5.66, P 10.95; found C 74.21, H 6.69, N 2.44, P 10.73.

1-Propyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-*tert*-butyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7e). In a similar manner **7e** was obtained from *N*-*tert*-butyl-α-phenylnitrone (**4a**) (0.12 g, 0.65 mmol, 10% excess) and 1-propyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1b**) (0.22 g, 0.59 mmol) as a white powder (0.15 g, 46%); m.p. 243 °C.

^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 1.26 (tr, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H, Me), 1.41 (s, 9H, ^{t}Bu), 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.01 (m, 2H, CH_2), 5.40 (d, $^3J_{PH}$ = 7.2 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.53 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2H, Ph), 6.66 (tr, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H, Ph), 6.90–7.08 (m, 5H, Ph), 7.16–7.32 (m, 8H, Ph), 7.47 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H, Ph), 7.63 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 40.4 (d, $^1J_{PP}$ = 75.8 Hz, P^1), 35.8 (d, $^1J_{PP}$ = 75.8 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 3.13 (s, Me), 15.78 (d, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, Me), 12.25 (d, $^2J_{CP}$ = 16.2 Hz, CH_2), 34.56 (dd, $^1J_{CP}$ = 43.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 12.4 Hz, CH_2), 56.93 (d, $^2J_{CP}$ = 17.2 Hz, C^3), 62.82 (dd, $^2J_{CP}$ = 10.2 Hz, $^3J_{CP}$ = 4.1 Hz, C$^{t\text{Bu}}$), 71.57 (dd, $^1J_{CP}$ = 29.6 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.5 Hz, C^4), 126.52 (s, *p*-C^{Ph}), 126.87 (s, *p*-C^{Ph}), 127.23 (s, *p*-C^{Ph}), 127.55 (s, *p*-C^{Ph}), 128.13 (s, *m*-C^{Ph}), 128.43 (s, *m*-C^{Ph}), 128.60 (s, *m*-C^{Ph}),128.84 (s, *m*-C^{Ph}), 128.96 (s, *o*-C^{Ph}), 129.43 (s, *o*-C^{Ph}), 129.51 (s, *o*-C^{Ph}), 129.58 (s, *o*-C^{Ph}), 131.34 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.4 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.68 (dd, $^3J_{CP}$ = 5.4 Hz, $^2J_{CP}$ = 12.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.71 (dd, $^3J_{CP}$ = 8.1 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.35 (d, $^3J_{CP}$ = 5.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.93 (dd, $^2J_{CP}$ = 11.7 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, C^5), 153.93 (dd, $^1J_{CP}$ = 28.4 Hz, $^2J_{CP}$ = 13.8 Hz, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 474 (m), 506 (w), 512 (m), 532 (m), 549 (m), 576 (w), 664 (m), 701 (s), 741 (m), 775 (m), 883 (w), 1013 (m), 1035 (m), 1067 (m), 1084 (m), 1079 (w), 1175 (s, P═O), 1215 (m, P═O), 1365 (w), 1428 (w), 1450 (m), 1492 (m), 1600 (w), 1637 (m), 2891 (w), 2967 (s), 2984 (w), 3032 (w), 3057 (m), 3061 (m).

$C_{35}H_{37}NO_2P_2$ (565.62): calcd C 74.32, H 6.59, N 2.48, O 5.66, P 10.95; found C 74.43, H 6.70, N 2.47, P 11.06.

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-*tert*-butyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7f). In a similar manner **7f** was obtained from *N*-*tert*-butyl-α-phenylnitrone (**4a**) (0.13 g, 0.74 mmol, 10% excess) and 1-butyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (**1c**) (0.26 g, 0.67 mmol) as a white powder (0.17 g, 44%); m.p. 247 °C.

^{1}H NMR (C_6D_6, ppm): 0.85 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H, Me), 1.31 (m, 2H, CH_2), 1.42 (s, 9H, ^{t}Bu), 1.67 (m, 2H, CH_2), 1.94 (m, 2H, CH_2), 5.38 (d, $^3J_{PH}$ = 7.4 Hz, 1H, C(Ph)H), 6.61 (tr, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H, Ph), 6.76 (tr, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph), 6.97–7.12 (m, 5H, Ph), 7.20–7.31 (m, 5H, Ph), 7.44 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, Ph), 7.66 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H, Ph), 7.69 (d, $^3J_{HH}$ = 6.3 Hz, 2H, Ph).

^{31}P{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 37.5 (d, $^1J_{PP}$ = 82.3 Hz, P^1), 33.4 (d, $^1J_{PP}$ = 82.3 Hz, P^2).

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, ppm): 2.65 (s, Me), 14.67 (s, Me), 15.59 (d, $^3J_{CP}$ = 7.5 Hz, CH_2), 18.43 (d, $^2J_{CP}$ = 17.9 Hz, CH_2), 29.45 (dd, $^1J_{CP}$ = 33.5 Hz, $^2J_{CP}$ = 14.8 Hz, CH_2), 53.71 (d, $^2J_{CP}$ = 16.4 Hz, C^3), 61.34 (dd, $^2J_{CP}$ = 9.7 Hz, $^3J_{CP}$ = 2.7 Hz, C$^{t\text{Bu}}$), 67.95 (dd, $^1J_{CP}$ = 25.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 11.5 Hz, C^4), 126.32 (s, *p*-C^{Ph}), 126.94 (s, *p*-C^{Ph}), 127.33 (s, *p*-C^{Ph}), 127.67 (s, *p*-C^{Ph}), 127.84 (s, *m*-C^{Ph}), 127.92 (s, *m*-C^{Ph}), 128.35 (s, *m*-C^{Ph}), 128.49 (s, *m*-C^{Ph}), 128.73 (s, *o*-C^{Ph}),128.90 (s, *o*-C^{Ph}), 128.98 (s, *o*-C^{Ph}), 129.42 (s, *o*-C^{Ph}), 130.88 (dd, $^3J_{CP}$ = 7.6 Hz, $^3J_{CP}$ = 4.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.86 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.2 Hz, $^2J_{CP}$ = 15.2 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 136.16 (dd, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.35 (d, $^3J_{CP}$ = 6.0 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.44 (dd, $^2J_{CP}$ = 12.4 Hz, $^2J_{CP}$ = 10.4 Hz, C^5), 155.71 (dd, $^1J_{CP}$ = 22.6 Hz, $^2J_{CP}$ = 13.1 Hz, C^6).

IR (KBr, cm^{-1}): 490 (m), 513 (m), 515 (m), 529 (m), 537 (w), 546 (m), 578 (w), 655 (m), 702 (s), 736 (m), 780 (m), 801 (m), 879 (m), 1015 (m), 1036 (m), 1048 (m), 1059 (m), 1075 (w), 1175 (s, P═O), 1229 (s, P═O), 1365 (m), 1421 (w),

1444 (m), 1463 (m), 1492 (w), 1600 (m), 1643 (w), 2891 (w), 2966 (s), 2979 (m), 2995 (m), 3030 (w), 3058 (m).

$C_{36}H_{39}NO_2P_2$ (579.65): calcd C 74.59, H 6.78, N 2.42, O 5.52, P 10.69; found C 74.71, H 6.83, N 2.50, P 10.94.

Notes and references

1 (*a*) R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1963, **2**, 565; (*b*) R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1963, **2**, 633.
2 A. J. M. Burrell and I. Coldham, *Curr. Org. Synth.*, 2010, **7**, 312.
3 (*a*) A. Padwa and W. H. Pearson, *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*, Wiley-Interscience, New York, 2002, p. 1; (*b*) J.-Y. Yoon, S.-g. Lee and H. Shin, *Curr. Org. Chem.*, 2011, **15**, 657.
4 K. V. Gothelf and K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 863.
5 (*a*) G. Keglevich, in *Top. Heterocycl. Chem.*, ed. R. K. Bansal, Springer, 2010, 21, p. 149; (*b*) N. Gupta, in *Top. Heterocycl. Chem.*, ed. R. K. Bansal, Springer, 2010, 21, p. 175; (*c*) R. K. Bansal, in *Top. Heterocycl. Chem.*, ed. R. K. Bansal, Springer, 2009, 20, p. 1.
6 R. K. Bansal, N. Gupta and N. Gupta, *Heteroat. Chem.*, 2004, **15**, 271.
7 B. A. Arbuzov and E. N. Dianova, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1986, **26**, 203.
8 (*a*) B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, R. T. Galiaskarova and A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 597; (*b*) B. A. Arbuzov, E. N. Dianova and S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1981, 1113; (*c*) J. Kerth and G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 2633.
9 (*a*) Y. Y. C. Y. Lam Ko, R. Carrie, A. Muench and G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1634; (*b*) R. Carrie, Y. Y. C. Y. Lam Ko, F. de Sarlo and A. Brandi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 1131.
10 (*a*) J. Hogel, A. Schmidpeter and W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 549; (*b*) Y. Y. C. Y. Lam Ko, R. Carrie, F. de Sarlo and A. Brandi, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 1105.
11 (*a*) R. K. Bansal and S. K. Kumawat, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 10945; (*b*) F. Mathey, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 429; (*c*) F. Mathey, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 954.
12 (*a*) J. Steinbach, P. Binger and M. Regitz, *Synthesis*, 2003, **17**, 2720; (*b*) F. Zurmuhlen and M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **332**, C1.
13 (*a*) X. Cai, S. Majumdar, G. C. Fortman, L. M. Frutos, M. Temprado, C. R. Clough, C. C. Cummins, M. E. Germain, T. Palluccio, E. V. Rybak-Akimova, B. Captain and C. D. Hoff, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9620; (*b*) P. Cividino, M.-L. Dheu-Andries, J. Ou, A. Milet, S. Py and P. H. Toy, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 7038; (*c*) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Crocco and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 301; (*d*) M. L. Kurtzweil and P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3426; (*e*) C. Grundmann and H.-D. Frommeld, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 2077; (*f*) K. M. Pietrusiewicz, I. Salamonczyk, W. Wieczorek, A. Brandi, S. Cicchi and A. Goti, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 9083; (*g*) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3319.
14 (*a*) V. Miluykov, I. Bezkishko, A. Zagidullin, O. Sinyashin, P. Lönnecke and E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 1269; (*b*) A. A. Zagidullin, V. A. Miluykov, D. B. Krivolapov, S. V. Kharlamov, S. K. Latypov, O. G. Sinyashin and E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 4910.
15 X. Guo, L. Feng, Q. Wang, Z. Li; and F. Tao, *J. Heterocycl. Chem.*, 2006, **43**, 353.
16 F. Mathey, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 997.
17 S. Maurer, C. Burkhart and G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2504.
18 S. Maurer, T. Jikyo and G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 2195.
19 L. D. Quin, J. Szewczyk, K. M. Szewczyk and A. T. McPhail, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3341.
20 G. Keglevich, L. Toke, Z. Bocskei and V. Harmat, *Heteroat. Chem.*, 1997, **8**, 527.
21 R. Kluger, F. Kerst, D. G. Lee;, E. A. Dennis and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3919.
22 L. D. Quin, *Rev. Heteroat. Chem.*, 1990, **3**, 39.
23 J. F. Fisher, S. O. Meroueh and S. Mobashery, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 395.
24 H. R. Hudson and G. Keglevich, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2008, **183**, 2256.
25 M. I. Javed and M. Brewer, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 189–195.
26 *APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions*, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
27 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and D. Viterbo, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1991, **47**, 744.
28 SHELX97 includes SHELXS97, SHELXL97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
29 L. J. Farrugia, WinGX 1.64.05 An integrated system of windows programs for the solution, refinement and analysis of single crystal X-ray diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
30 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Приложение 4

к отчету по 2 этапу
государственного контракта
от «24» октября 2011 г.
№ 16.740.11.0745

Список использованной литературы.

1 Deutsch D. Quantum computation / D. Deutsch // Physics World. – 1992. – V.5, №6. – P.57-61.

2 Datta S. Electronic analog of the electrooptic modulator / S. Datta, B. Das // Applied Physics Letters. – 1990. – V.56. – P.665-667.

3 Bouit P.-A. Dibenzophosphapentaphenes: Exploiting P Chemistry for Gap Fine Tuning and Coordination-Driven Assembly of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szucs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulaszi, M. Hissler, R. Reau // Journal of American Chemical Society. – 2012. - V.134, №15. – P. 6524-6527.

4 Minkin V.I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics / V.I. Minkin // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2008. – V.57, №4. P.687 – 717.

5 Tretyakov E.V. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets / E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko // Russian Chemical Review. – 2009. – V.78, №11. P.971 – 1012.

6 Miluykov V. Binuclear 1,2-Diphosphacyclopentadienyl Manganese (I) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties / V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner // Organometallics. – 2010. - V.29, №6. – P.1339–1342.

7 Krupskaya Y. Electron spin coherence in antiferromagnetically coupled binuclear Mn complexes / Y. Krupskaya, R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov, I.

Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, V. Voronkova, K. Salikhov, V. Kataev, B. Buchner // Physical Review B. – 2011. – V.84, №9. – P.092402-1 – 092402-4.

8 Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр // Москва, издательство “Мир”, 1985. – т.6. – Гл.33. С.2060.

9 Kitagawa. S, M. Munakata Binuclear copper(I) complexes which reversibly react with carbon monoxide. 1. Di-μ-halogeno-bis(2,2'-bipyridine)dicopper(I) and its derivatives / S. Kitagawa, M. Munakata // Inorganic Chemistry. – 1981. - V. 20. – P. 2261-2267.