

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 3 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

кандидат химических наук, 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

Реферат

Отчет 42 с., 3 ч., 8 рис., 1 табл., 10 источн., 3 прил.

1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд , биядерные комплексы , перенос заряда , магнитные свойства

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 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.

Все работы были проведены в инертной атмосфере (без доступа кислорода и влаги воздуха) с использованием аппаратуры Шленка и "glovebox".

Строение изучаемых соединений было подтверждено при помощи методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и 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 и "glove-box").

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 монокристалльный 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.

Статическая магнитная восприимчивость была измерена на приборе фирмы

Quantum Design со сверх чувствительным SQUID магнетометром, рабочий диапазон температур 1.5 - 400 К.

Спектры ЭПР записаны на приборе Bruker EMX X-Band ESR Spectrometer рабочий диапазон частот до 10 ГГц, рабочий диапазон температур 4 - 300 К.

Были разработаны методики приготовления образцов в инертной атмосфере, для измерения статической магнитной восприимчивости и проведения исследований с использованием метода ЭПР спектроскопии на примере следующих комплексов:

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

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

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

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

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2'-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2'-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ 3,4,5-три-пара-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2'-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ 3,4,5-три-мета-хлор-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид

2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид

2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-пара-толил-1,2-дифосфацикло-пентадиенид 2,2`-
бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-пара-метокси-фенил-1,2-дифосфацикло-
пентадиенид 2,2`-бипиридин меди].

Проведены измерения магнитной восприимчивости в широком интервале температур (4-300К) для следующих биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов:

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

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

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-орто-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид
тетракарбонил марганца];

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

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-пара-метоксифенил-1,2-дифосфацикло-
пентадиенид тетракарбонил марганца];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-мета-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид
2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 3,4,5-три-пара-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид
2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta 1: \eta 1$ 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-дифосфацикло-
пентадиенид 2,2`-бипиридин меди].

По результатам исследования проведенного в рамках третьего этапа госконтракта можно сделать вывод, что наибольшее влияние на реализацию переноса заряда с металл-лиганд оказывают акцепторные группы в пара-положении ареновых фрагментов, такие как фтор, хлор и т.д..

СОДЕРЖАНИЕ

Список исполнителей	2
Реферат	3
Введение	9
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.	
<i>Изучение магнитных свойств биядерных дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов и проведение магнето-структурных корреляций</i>	1,2- 11
Заключение	29
Приложение 1. Список работ, опубликованных за отчетный период	31
Приложение 2. Копия статьи опубликованной за отчетный период	32
Приложение 3. Список использованной литературы	41

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

Изучение магнитных свойств биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов и проведение магнето-структурных корреляций.

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: «Изучение магнитных свойств 1,2-дифосфациклопентадиенидных производных переходных металлов, установление магнито-структурных корреляций».

4.2. В соответствии с Соглашением о научном сотрудничестве Институтом твердого тела и изучения материалов им. Лейбница (иностранным партнером) будут выполнены следующие работы: «Измерение магнитной восприимчивости 1,2-дифосфациклопентадиенидных производных переходных металлов».

В рамках работ по третьему этапу госконтракта совместно с коллегами из Института твердого тела и изучения материалов общества Лейбница (IFW, Дрезден, Германия) и Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского РАН (Казань, Россия) было запланировано проведение

исследование магнитных свойств новых биядерных комплексов марганца и меди, содержащих в качестве мостикового лиганда, связывающего металлоцентры, 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион. Для измерения магнитной восприимчивости в широком интервале температур предложено использовать SQUID-магнетометр. Это достаточно сложная и дорогостоящая установка, работа датчика которой основана на сложном физическом явлении – макроскопической квантовой интерференции. Главный элемент датчика (SQUID) чувствителен к магнитному потоку и представляет собой кольцеобразную структуру из сверхпроводящего материала (например, ниобия) с одним или двумя слабыми джозефсоновскими контактами. Эти кольца возбуждаются высокочастотным сигналом с помощью высокочастотных катушек, включенных в колебательный контур. Полученные данные позволят определить наличие и характер обменных взаимодействий, реализуемых между неспаренными электронами. Более того, для определения месторасположения неспаренных электронов в полученных комплексах, в дополнение к выше описанному методу, было запланировано использовать спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Данный метод позволяет изучать системы с ненулевым электронным спиновым магнитным моментом (т.е. обладающие одним или несколькими неспаренными электронами). Особое внимание планируется уделить выявлению магнето-структурных корреляций – зависимости магнитных свойств комплексов переходных металлов от типа связывания 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд – металл, а также природы металла и дополнительных лигандов. Образцы изучаемых биядерных комплексов марганца и меди, содержащих 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион были наработаны нами на предыдущем этапе с хорошими выходами и высокой степенью чистоты по разработанной нами методике, которая заключается во взаимодействии 1-триметилстаннил-1,2-дифосфолов (**2**) с галогенидами марганца (I) и меди (I).

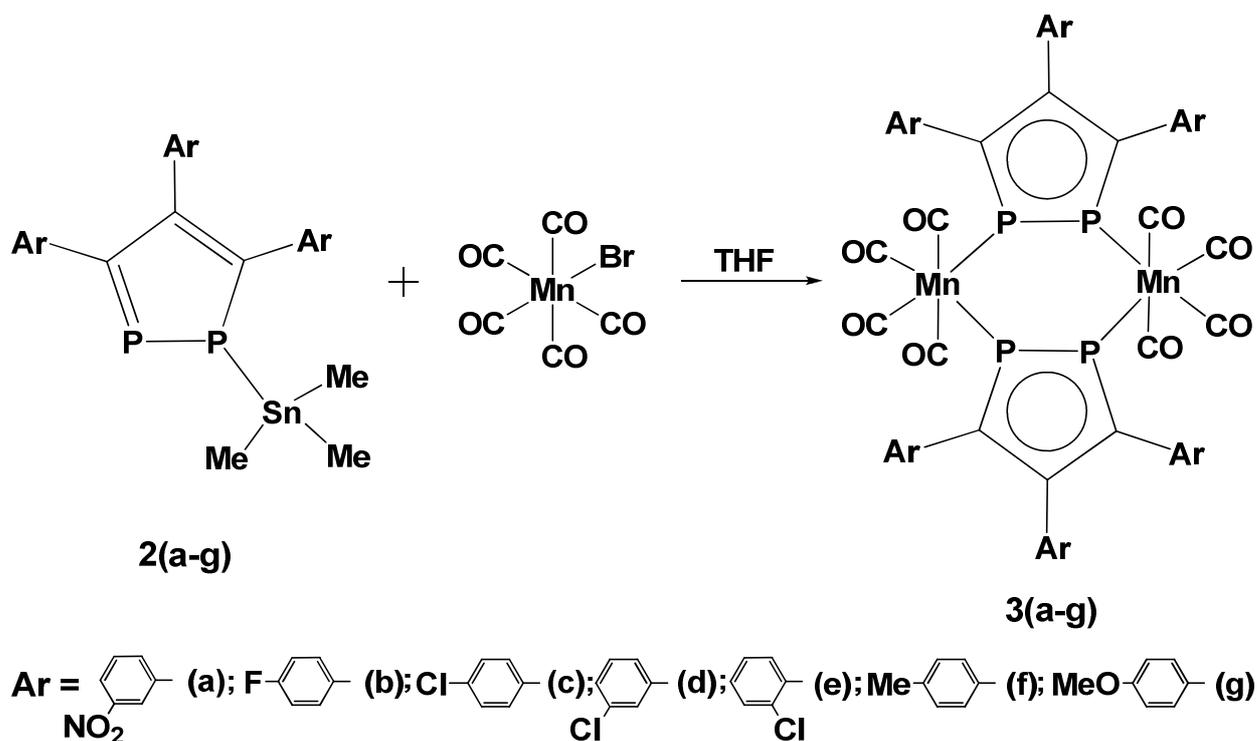


Схема 1. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (I) (3).

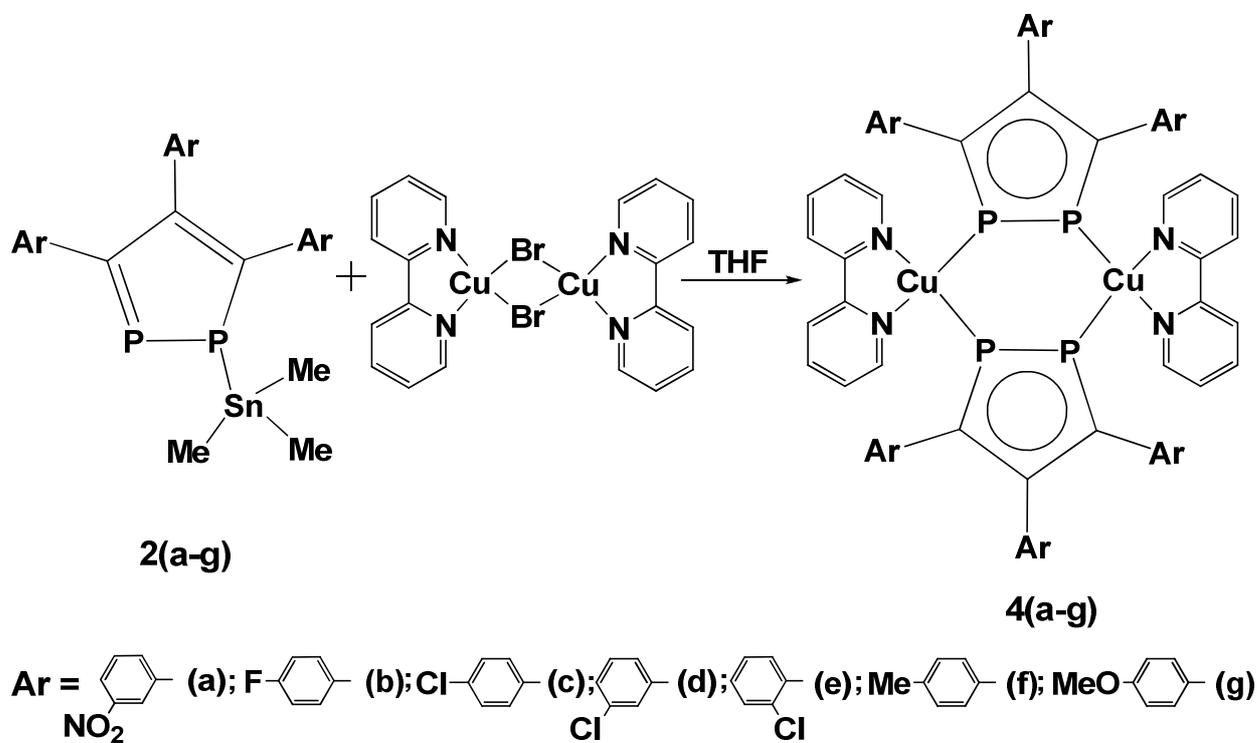


Схема 2. Синтез биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди (I) (4).

**Изучение магнитных свойств комплексов переходных металлов,
содержащих 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд и
установление магнето-структурных корреляций.**

Для измерения статической магнитной восприимчивости и проведения исследований с использованием метода ЭПР спектроскопии на примере биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца (3) и меди (4), полученных на предыдущем этапе госконтракта, было необходимо разработать методики приготовления образцов в инертной атмосфере, поскольку данные соединения являются чувствительными к кислороду и влаге воздуха. Основные манипуляции с полученными комплексами проводятся с использованием линии Шленка, однако использование данной техники для приготовления образцов для измерения статической магнитной восприимчивости является трудоемкой. В связи с этим, для подобных целей наиболее удобно и эффективно применять главбокс (glove-box), который представляет собой замкнутое пространство, заполненное инертным газом и снабженное перчатками для проведения различных манипуляций с веществами, а также специальным вакуумируемым шлюзом, который соединяется как с внутренней частью главбокса, так и с внешней средой и служит для высушивания и дегазирования посуды и оборудования (рисунок 1). Все основные операции, приготовление образцов и их взвешивание, необходимо выполнять в главбоксе во избежание разложения образцов.

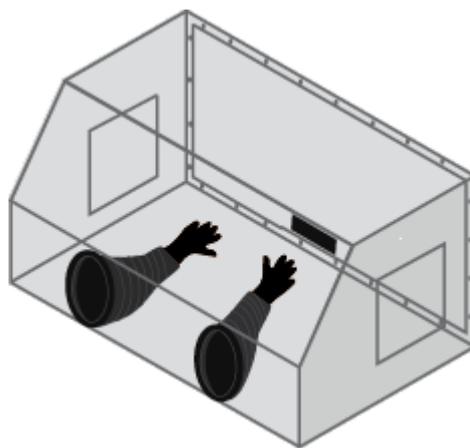


Рисунок 1. Схематическое изображение гловбокса.

Подготовка образцов для измерения статической магнитной восприимчивости с применением гловбокса проводилась следующим образом. Сосуд Шленка, содержащий исследуемый комплекс, полипропиленовый прободержатель поместили в вакуумируемый шлюз, несколько раз провели процедуру дегазации и заполнили инертным газом. Дегазацию проводили удаляя воздух из шлюза при помощи вакуумного насоса и запуская инертный газ. Далее в атмосфере инертного газа переместили сосуд с комплексом и прободержатель в основной отсек, взвесили пустой прободержатель. Затем перенесли небольшое количество комплекса из сосуда Шленка в прободержатель таким образом, чтобы он занял объем не более половины объема прободержателя, а вес пробы был более 3 мг (рисунок 2).

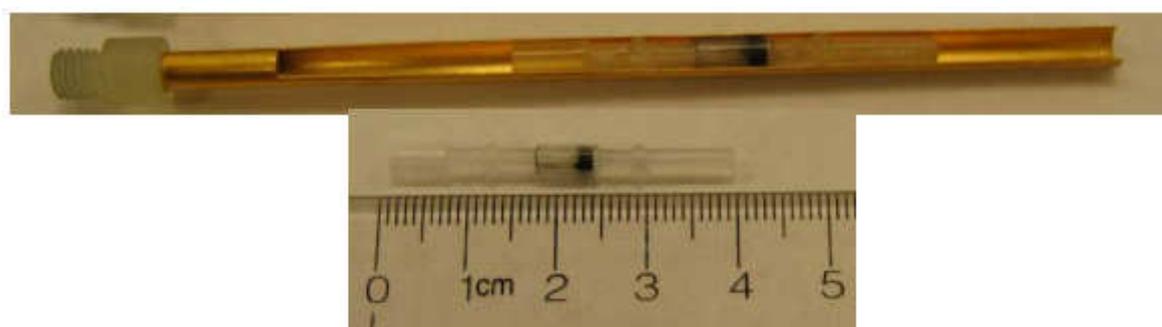


Рисунок 2. Полипропиленовый прободержатель и латунный картридж.

После того, как проба приготовлена в месте соединения крышки и прободержателя нанесли тонкий слой эпоксидной смолы, чтобы избежать попадания кислорода и влаги воздуха. Далее прободержатель извлекли из главбокса, поместили в латунный картридж и проводили измерения магнитной восприимчивости.

По данной методике нами были подготовлены образцы для измерений магнитной восприимчивости следующих биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов:

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

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

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

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

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

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

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

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди];

бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди].

Измерение статической магнитной восприимчивости χ в широком интервале температур (2 - 300 К) в магнитном поле 1Т показало наличие парамагнетизма в исследуемых соединениях. При этом изменение магнитной восприимчивости от температуры хорошо соответствует закону Кюри-Вейса $\chi = C/(T-\theta)$, где C - константа Кюри и зависит только от структуры вещества, а θ температура Кюри-Вейса (рисунок 3).

Для комплекса (**3b**) температура Кюри-Вейса составляет -1.63 К, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между неспаренными электронами ионов марганца. Эффективный магнитный момент комплекса (**3b**) составляет $2.41\mu_B$, что существенно ниже чем для Mn (II) в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$, $\mu_{eff} = 5.92\mu_B$) или Mn (I) в высокоспиновом состоянии ($S = 2$, $g = 2$, $\mu_{eff} = 4.9 \mu_B$), однако ближе по значению к эффективному магнитному моменту Mn (II) в низкоспиновом состоянии ($S = 1/2$, $g = 2$, $\mu_{eff} = 1.73 \mu_B$).

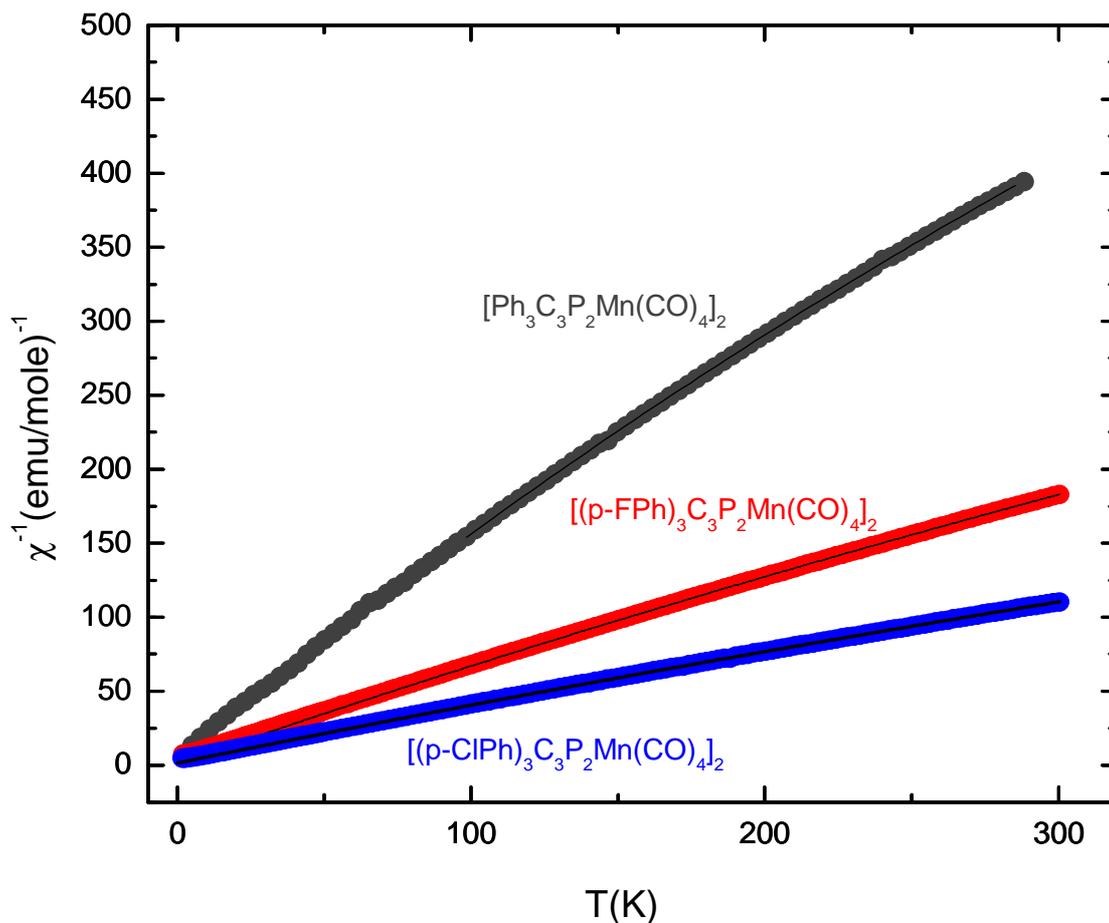


Рисунок 3. Зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} от температуры на примере биядерных комплексов марганца (**3b,c,h**)

Было установлено, что на магнитные свойства биядерных комплексов марганца влияют заместители в ареновых кольцах 1,2-дифосфациклопентадиенидного фрагмента. Наибольший эффект влияния заместителей был отмечен для комплексов содержащих акцепторные группы в пара-положении ареновых фрагментов 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда. Так, наибольший эффективный магнитный момент был зафиксирован для пара-хлорфенил замещенного комплекса марганца и более того, в ряду водород-фтор-хлор наблюдается увеличение значения эффективного магнитного момента (1.55 μ_B , 2.41 μ_B и 3.15 μ_B соответственно), что полностью совпадает с ростом энергии сродства к электрону в данном ряду. Подобная зависимость магнитных свойств

биядерных комплексов марганца (**3a-g**) от заместителей в ареновом кольце 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда позволяет предположить, что причиной возникновения парамагнетизма в ряду биядерных комплексов марганца является существенное перераспределение электронной плотности и, в частности, перенос заряда типа металл-лиганд с образованием ионов марганца (II). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, расстояние марганец-марганец составляет в среднем 5.2 Å (рисунок 4). Следовательно, антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов марганца могут реализовываться исключительно посредством 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

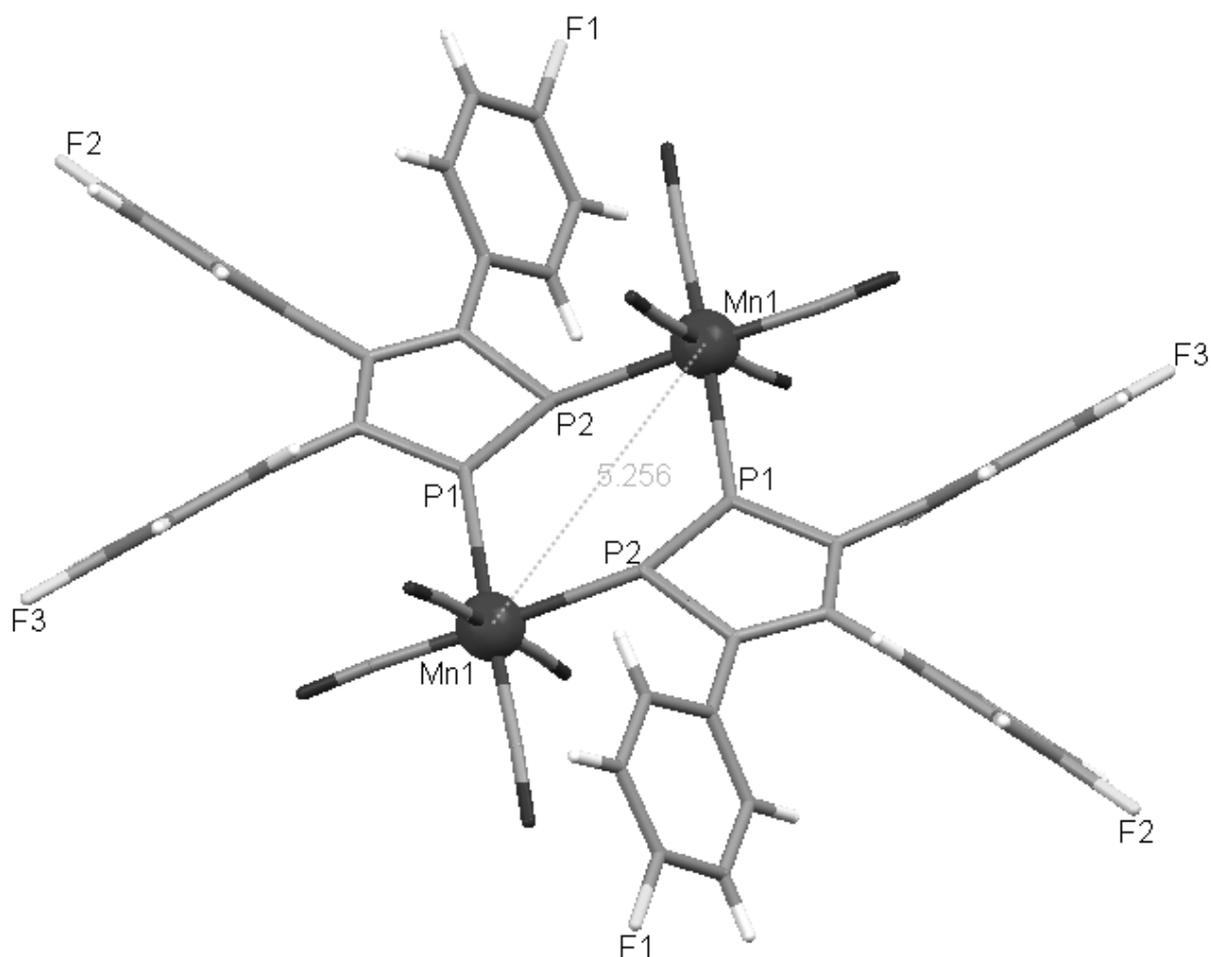


Рисунок 4. Молекулярная структура бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца] (**3b**)

Схожие магнитные свойства были обнаружены и на примере биядерных комплексов марганца, содержащих ацетонитрил (**3i**) или трифенилфосфин (**3j**) как лиганд у атома марганца (рисунок 5).

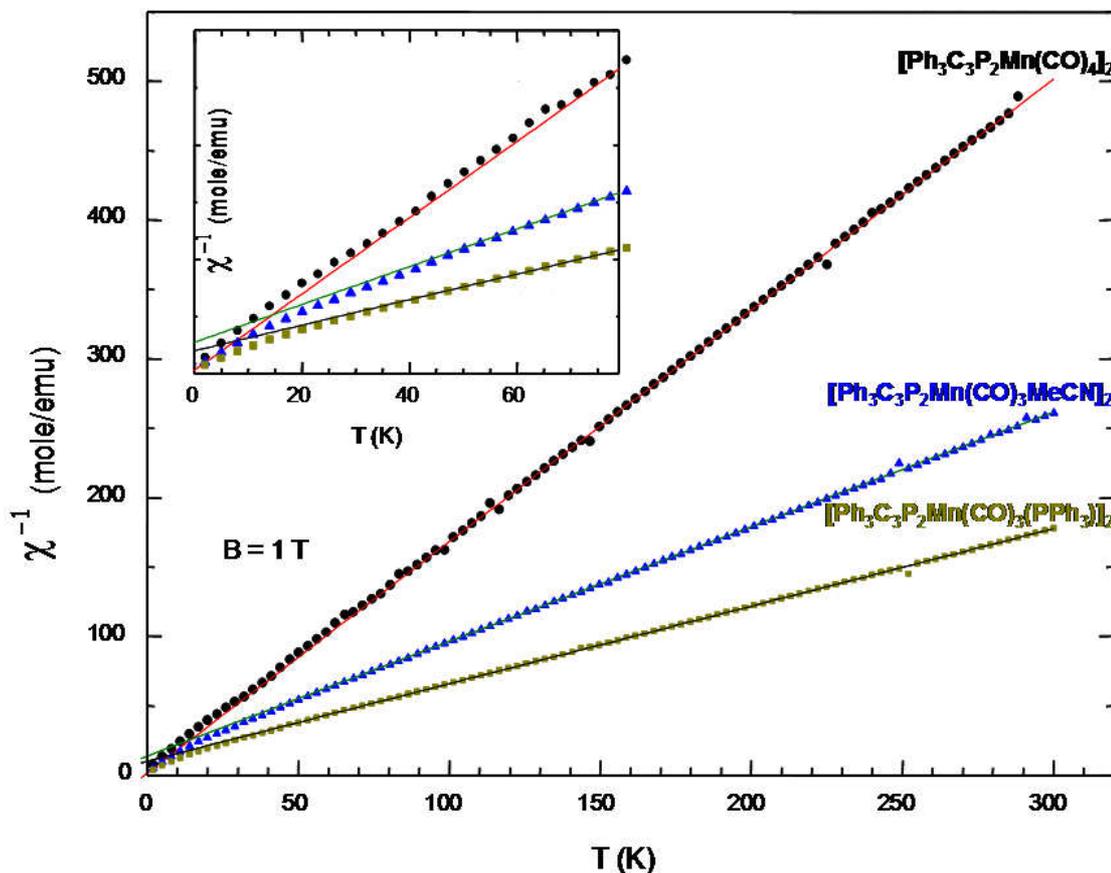


Рисунок 5. Зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} биядерных комплексов марганца (**3h**), (**3i**) и (**3j**) от температуры.

Для всех биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца, содержащих различные со-лиганды (CO, CH_3CN , PPh_3), значения эффективного магнитного момента μ_{eff} равны $1.55\mu_{\text{B}}$, $2.20\mu_{\text{B}}$ и $2.67\mu_{\text{B}}$ соответственно. Полученные данные соответствуют эффективному магнитному моменту низкоспинового иона Mn (II) ($S = 1/2$, $g = 2$, $\mu_{\text{eff}} = 1.73\mu_{\text{B}}$). Однако наиболее важным представляется очевидная зависимость эффективного магнитного момента от природы со-лиганда у атома марганца: в случае комплекса (**3h**), содержащего сильный π -акцептор как CO,

наблюдается наименьшее значение эффективного момента, который значительно увеличивается при замене CO на слабый π -акцепторный и сильный σ -донорный лиганд PPh_3 в случае комплекса (**3j**).

Подобная зависимость магнитных свойств от природы заместителей в арильном фрагменте и со-лигандов у атомов металла указывает на значительное перераспределение электронной плотности в биядерных комплексах марганца. Кроме того, уменьшение π -акцепторных свойств со-лигандов находит отражение в значительном увеличении значения температуры Кюри-Вейса θ . Это приобретает особое значение в температурном интервале 20 – 30 К, в котором наблюдается отклонение экспериментальной магнитной восприимчивости от закона Кюри-Вейса, который в целом прекрасно описывает зависимость χ от температуры при $T \gg \theta$.

Таким образом, на основании экспериментальных данных о зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры можно сделать вывод, что в биядерных комплексах марганца, содержащих 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд, (**3a-j**) имеет место реализация переноса заряда типа металл-лиганд (MLCT) с образованием ионов Mn (II), определяющих возникновение парамагнетизма. Антиферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами атомов марганца осуществляется посредством 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и амплитуда данного антиферромагнитного взаимодействия в системе может быть эффективно настроена путем подбора комбинации заместитель-со-лиганд. Кроме того, необходимо отметить, что были изучены магнитные свойства биядерных комплексов меди (**4a-g**), для которых также наблюдаются слабые антиферромагнитные взаимодействия между ионами меди (II) образующимися в результате реализации переноса заряда типа металл-лиганд (MLCT). Значения магнитных моментов ионов металлов имеют схожие величины и соответствуют меди (II) в низкоспиновом

состоянии. Наибольший эффект влияния на реализацию MLCT оказывают акцепторные группы в пара-положении ареновых фрагментов, как например хлор, фтор и т.д.

Дополнительная информация о магнитных свойствах биядерных комплексов марганца была получена методом спектроскопии ЭПР. На рисунках 6 и 7 представлены спектры ЭПР порошков биядерных комплексов марганца (**3b,c,h,i,j**) (зависимость магнитного поля в зависимости от мощности поглощенного излучения $dP(H)/dH$), полученные при частоте ν 9.5 ГГц.

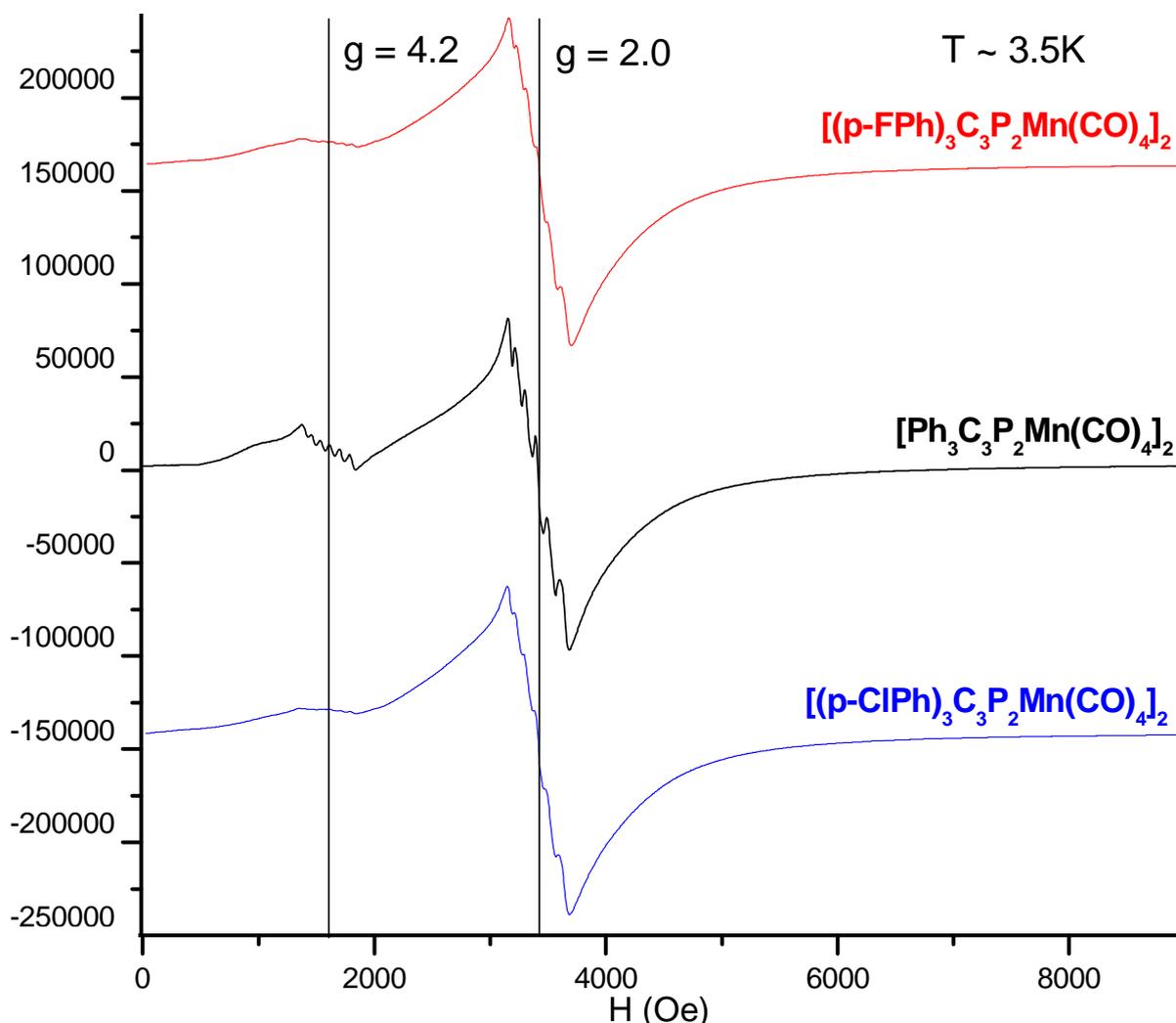


Рисунок 6. Спектры ЭПР биядерных комплексов марганца (**3b,c,h**).

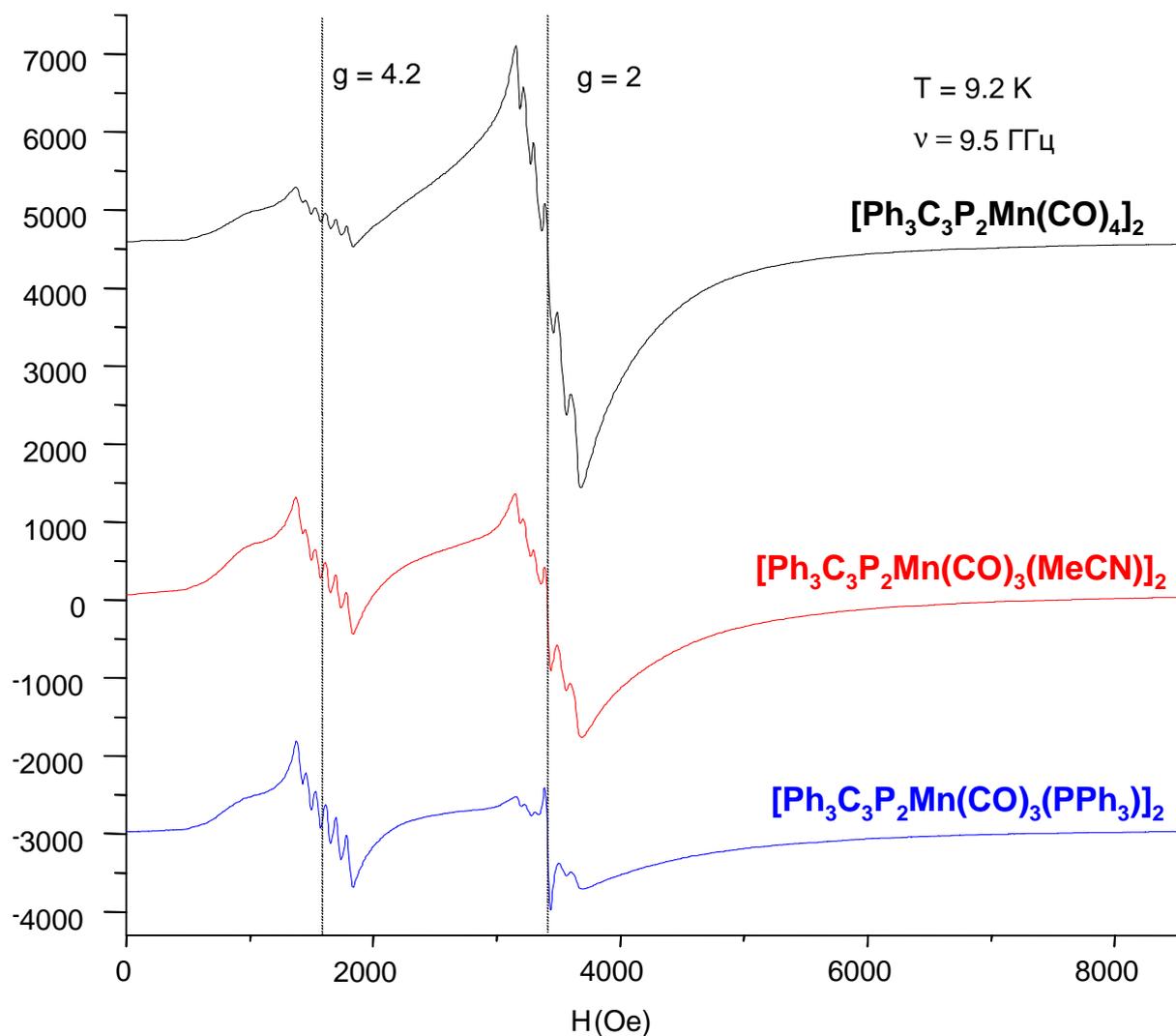


Рисунок 7. Спектры ЭПР биядерных комплексов марганца (**3h-j**).

Спектр ЭПР каждого комплекса содержит два сигнала, один из которых находится в центре поля H , соответствующая g -фактору $g = 2.0$, второй имеет g -фактор $g = 4.2$. Структура сигналов описывается сверхтонким взаимодействием $H_{\text{HF}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ спина электрона S с ядерным спином I ядра Mn ($I^{\text{Mn}} = 5/2$). С учетом мультиплетности ядерного спина марганца ($2I^{\text{Mn}} + 1 = 6$) можно ожидать секстет линий ЭПР, разделение которых определяется величиной тензора СТВ A . На самом деле, оба сигнала всех трех комплексов содержат 6 частично разрешенных линий с разницей примерно ~ 80 Э, что характерно для низкоспиновых комплексов марганца (II) [8]. Отметим, что A тензор может быть частично анизотропным [8], что приводит к усреднению спектров, то есть уширению линий и перекрыванию сателлитов, что и

наблюдается в нашем случае. Кроме того, некоторое усреднение сигналов может иметь место и вследствие магнитной анизотропии.

Появление второго сигнала в спектре ЭПР с $g = 4.2$ заслуживает особого внимания. Изолированный низкоспиновый ($S = 1/2$) ион Mn (II) в низко-симметричном окружении лигандов характеризуется практически изотропным g -фактором со значением около 2 [9]. Вследствие этого только одна линия (сверхтонкое расщепление) вследствие изменения резонанса $+1/2 \Leftrightarrow -1/2$ ($\Delta S^z = \pm 1$) в пределах спинового дублета Крамера является ожидаемой для значения “целого” резонансного поля $H_{\text{res}} = h\nu/g\mu_B|\Delta S^z|$ (h является постоянной Планка).

Вместе с тем, более сложный спектр ЭПР наблюдается в том случае, если спины S_1 и S_2 двух ионов марганца в комплексе образуют спиновый димер с обменным взаимодействием. Значимый спин-гамильтониан $H = JS_1S_2 + S_1 \cdot D \cdot S_2 + g\mu_B(S_1 + S_2)H$ включает изотропные и анизотропные обменные взаимодействия, а также Зеемановские взаимодействия первого, второго и третьего порядка соответственно [10]. Изотропный обмен J ответственен за формирование мультиплетной структуры, характеризующийся общим спином $S_{\text{tot}} = S_1 \pm S_2$, в то время как анизотропный терм D снимает вырождение спина магнитоактивного триплетного состояния $S_{\text{tot}} = 1$ в отсутствии внешнего магнитного поля (расщепление в нулевом поле). В магнитном поле, в зависимости от относительной интенсивности анизотропных и Зеемановских взаимодействий и от ориентации вектора поля H относительно оси D -тензора, “чистое” спин-триплетное состояние $|S_{\text{tot}}^z\rangle = |+1\rangle, |0\rangle$ и $|-1\rangle$ могут частично или полностью смешиваться. Следовательно, в дополнении к разрешенным ЭПР переходам $\Delta S_{\text{tot}}^z = \pm 1$ могут также наблюдаться формально запрещенные переходы $\Delta S_{\text{tot}}^z = \pm 2$. В сильно анизотропных системах интенсивность последних может становиться сравнимой с главными переходами [9] давая интенсивные сигналы с удвоенным эффективным g -фактором $g_{\text{eff}} = g|\Delta S^z| \approx 2g$.

Именно такой эффект и имеет место в биядерных комплексах марганца. Порядок значения изотропных взаимодействий J составляет, согласно данным магнетохимии, около ~ 10 К. Как правило, $|J| \gg |D|$ и поэтому вклад анизотропной части магнитного обмена примерно сопоставим с Зеемановскими взаимодействиями (~ 0.5 К), что обеспечивает значительную долю димерного спинового состояния, дающего сигнал в ЭПР спектре с g -фактором $g = 4.2$ (рисунок 6 и 7). Увеличение интенсивности последнего совпадает с увеличением магнитного момента биядерных комплексов марганца при изменении лиганда. Поскольку анизотропия обменных взаимодействий возникает вследствие релятивистских спин-орбитальных эффектов, можно предположить, что «тюнинг» электронной плотности в комплексах путем замены лигандов увеличивает орбитальный вклад в магнетизм биядерных комплексов марганца при переходе от сильных π -акцепторов в (3h) к слабым в (3j) больше, чем увеличение акцепторных свойств заместителей в ареновых фрагментах 1,2-дифосфациклопнтадиенидного лиганда.

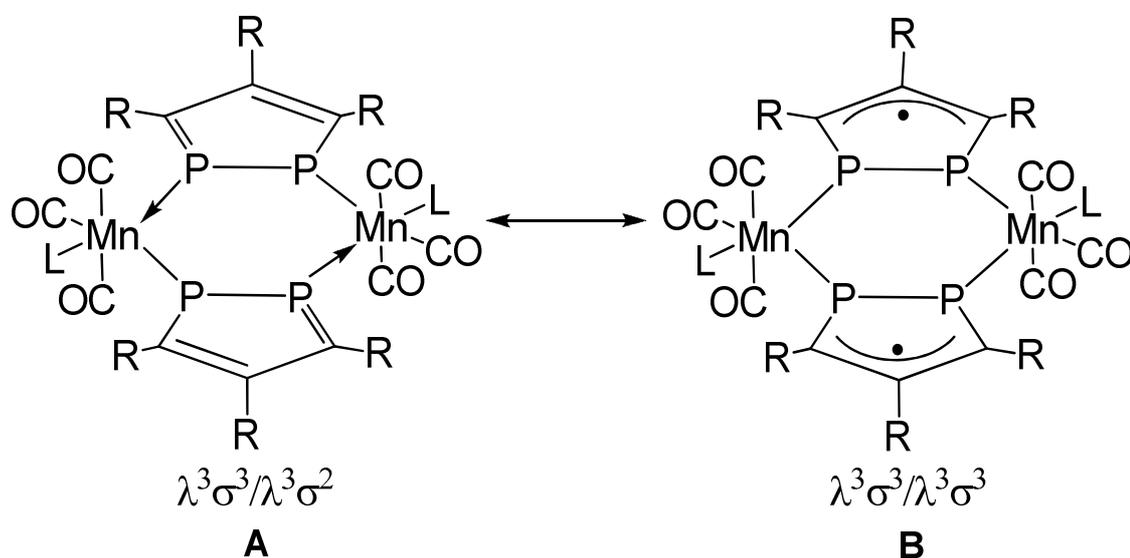


Рисунок 8. Возможные граничные структуры на примере биядерных комплексов марганца.

Поскольку, возникновение парамагнетизма в биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексах марганца обусловлено реализацией переноса заряда типа металл-лиганд, то следовательно, можно предположить наличие двух граничных структур (**A**) и (**B**), представляющих различные типы связывания 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд-металл (рисунок 8). с участием трехвалентных двух- и трехкоординированных атомов фосфора. Структура типа (**A**) является примером образования классическим комплекса, в котором каждый атом марганца является одновалентным диамагнитным, одна из связей металл-лиганд является простой ковалентной связью, а вторая донорно-акцепторной. Вместе с тем, только в структуре (**B**) каждый атом марганца является двухвалентным с электронной конфигурацией d^5 и может быть иметь неспаренные электроны. Более того, в случае реализации структуры типа (**B**) длины связей центрального шестичленного кольца, образованного атомами марганца и фосфора, должны быть усреднены.

Чтобы определить, какая из граничных структур (**A** или **B**) наиболее полно отражает строение биядерных комплексов, рассмотрим более детально данные рентгеноструктурного анализа комплексов марганца (**3b,c,h**), и в частности, валентные углы у атомов фосфора, которые являются отражением координационного числа атомов фосфора. При этом для трехвалентного двухкоординированного атома фосфора ($\lambda^3\sigma^2$) сумма валентных углов должна составлять 360° , в то время как для трехвалентного трехкоординированного ($\lambda^3\sigma^3$) – $270-330^\circ$.

Сумма валентных углов у атомов фосфора биядерных комплексов марганца (**3b,c,h**) представлена в таблице 1.

Как следует из представленных данных, сумма валентных углов у каждого атома фосфора примерно одинакова и составляет $\sim 343^\circ$. Тем самым, вклад структуры (**B**), содержащей трехвалентные атомы фосфора, является

максимальным. В соответствии с этим, каждый атом марганца должен быть двухвалентным и соответственно парамагнитным.

Таблица 1 Сумма валентных углов ($^{\circ}$) у атомов фосфора в биядерных комплексах (3b), (3c), (3h), содержащих 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд.

	$\sum_{\text{углов}} (P_1), ^{\circ}$	$\sum_{\text{углов}} (P_2), ^{\circ}$
$[(p\text{-FPh})_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (3b)	342.52	343.45
$[(p\text{-ClPh})_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (3c)	344.33	343.32
$[\text{Ph}_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (3h)	343.37	339.43
$[(p\text{-ClPh})_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})]_2$ (4c)	343.91	338.50

Вместе с тем, следует отметить еще одну структурную особенность биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов (3) и (4) – расстояния фосфор-фосфор между двумя параллельными 1,2-дифосфациклопентадиенидными кольцами составляет $\sim 3.2 \text{ \AA}$, что значительно меньше, чем значение суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов фосфора ($R_{\text{атома фосфора}} = 1.8 \text{ \AA}$). Тем самым, создается возможность дополнительного перекрывания молекулярных орбиталей, что ведет к отсутствию неспаренных электронов на 1,2-дифосфациклопентадиенидном кольце.

Таким образом, по результатам проведенных нами магнито-структурных корреляций (анализа зависимости магнитных свойств от строения 1,2-дифосфациклопентадиенидных биядерных комплексов), было установлено, что реализация мостикового типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда в биядерных комплексах

переходных металлов является ключевым фактором приводящим к возникновению переноса заряда типа металл-лиганд с одновременной реализацией обменных взаимодействий. При этом амплитуда реализуемых взаимодействий наиболее эффективно контролируется природой заместителя находящегося в пара-положении аренового кольца 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда. Кроме того, на магнитные свойства биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов существенное влияние оказывает и природа со-лигандов находящихся у атомов металла. Таким образом, комбинируя в одной молекуле акцепторные группы в ареновых заместителях 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с донорными со-лигандами можно эффективно настраивать магнитные свойства синтезируемых комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, нами были выполнены все работы, заявленные в рамках третьего этапа госконтракта. Разработаны методики приготовления образцов в инертной атмосфере, для измерения статической магнитной восприимчивости и проведения исследований с использованием метода ЭПР спектроскопии на примере следующих комплексов: 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[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфа-циклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфа-циклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-хлор-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-метокси-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]. Проведены измерения магнитной восприимчивости в широком интервале температур (4-300К) для следующих биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов: 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[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид тетракарбонил марганца]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-нитрофенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-фторфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*мета*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*орто*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-толил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]; бис[$\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-метоксифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид 2,2`-бипиридин меди]. По результатам исследования проведенного в рамках третьего этапа госконтракта можно сделать вывод, что наибольшее влияние на реализацию переноса заряда с металл-лиганд оказывают акцепторные группы в пара-положении ареновых фрагментов, такие как фтор, хлор и т.д..

Приложение 1

к отчету по 3 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.

Статья опубликованная за отчетный период.

Organic &
Biomolecular
ChemistryDynamic 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 Vasilii 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*, α -diphenylnitrene or *N*-*tert*-butyl- α -phenylnitrene 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-diphosphabicyclo[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 heterophospholes led to products with either C–N or P–N bonds depending on the substituents of the diazoalkane.⁷ The cycloadducts 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 ylides¹⁰ 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 phosphacyclopenta-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 cycloaddition 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 regioselective [2 + 3] cycloaddition reactions of 2*H*-phospholes with mesitylnitrile oxide¹² which lead to the bicyclic phosphaisooxazolines.

However, in our opinion, use of 1,3-dipoles containing N–O bonds in reactions with phosphalkenes 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 diazophospholanes⁸ or bicyclic phosphiranes.¹⁵ However, we have found that 1-alkyl-1,2-diphospholes (1) react with diphenyldiazomethane 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).

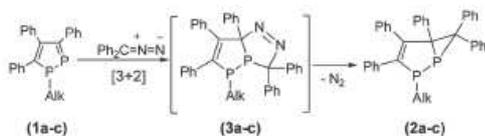
^aA. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str., 8, 420088 Kazan, Russia.

E-mail: miluykov@iopc.ru; Fax: +7-843-273-18-72

^bIFW Dresden, POB 270116, D-01171 Dresden, Germany

^cInstitut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, Johannisallee 29, 04103 Leipzig, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Copies of NMR ¹H, ¹³C, ³¹P 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



Alk = *i*Pr (a), Pr (b), Bu (c)

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

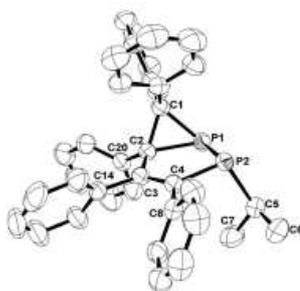


Fig. 1 ORTEP view of 2-isopropyl-3,4,5,6,6-pentaphenyl-1,2-diphosphabicyclo[3.1.0]hex-3-ene (**2a**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–C1 1.884(2); P1–C2 1.890(2); P1–P2 2.183(9); P2–C4 1.827(2); P2–C5 1.869(3); C1–C2 1.561(3); C2–C3 1.516(3); 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 N₂ 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 ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} NMR spectroscopy, and **2a** was additionally structurally characterized by X-ray structure analysis (Fig. 1).

The ³¹P{¹H} NMR spectra of **2a–c** reveal two doublets at 23 and –123 ppm with a large coupling constant ¹J_{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 (Σ(∠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 (Σ(∠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 ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} 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}

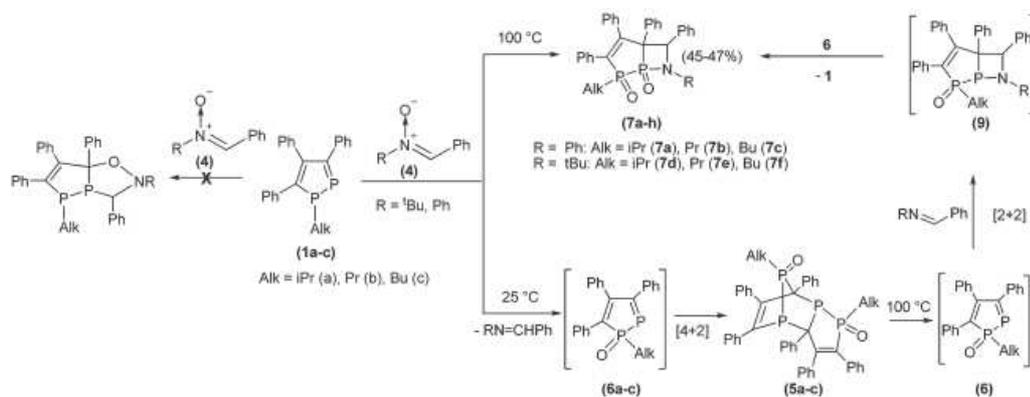
Moreover, the reactivity of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) toward nitrones (**4**) clearly depends on the temperature. Thus, heating 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) and 10% excess of nitrones (**4**) up to 100 °C in toluene leads to formation of 1-alkyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-phenyl(*tert*-butyl)-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-enes (**7**) (eqn (2)). The ³¹P{¹H} NMR spectrum of the reaction mixtures shows only two doublets in the range of 45 and 35 ppm with ¹J_{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 P₂C₃ and 4-membered PNC₂ 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 nitrene to form 1-alkyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[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 ³¹P{¹H} 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).

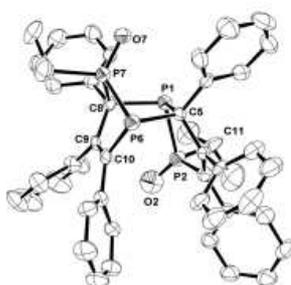


Fig. 2 ORTEP view of 2,3,4,4a,5,6-hexaphenyl-1-isopropyl-1-oxo-1,7,7a-triphospha-4,7-(isopropylphosphinidene-oxide)-indene (5a). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–P2 2.195(18); P1–C5 1.878(4); P1–C8 1.930(4); P2–O2 1.385(7); P2–C3 1.805(4); P2–C11 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).

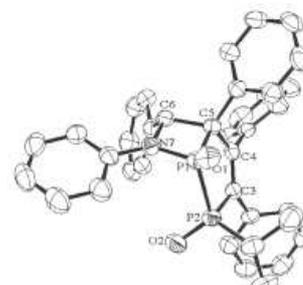


Fig. 3 ORTEP view of 1-isopropyl-2,3,4,5,6-pentaphenyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphospha-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7a). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: P1–O1 1.472(11); P2–O2 1.484(12); P1–P2 2.194(6); P1–N7 1.655(13); P1–C5 1.840(15); P2–C3 1.812(15); 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 N₂ 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 (¹H: 400 MHz; ³¹P: 161.7 MHz; ¹³C: 100.6 MHz). SiMe₄ was used as the internal reference for ¹H and ¹³C NMR chemical shifts, and 85% H₃PO₄ as the external reference for ³¹P NMR spectroscopy. 1-Alkyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-dienes (**1a–d**)^{13a} and diphenyldiazomethane²⁵ 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

Kappa Apex II CCD diffractometer using graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ (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-97²⁸ 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.

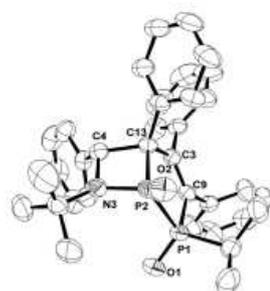


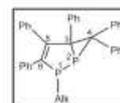
Fig. 4 The ORTEP view of 1-isopropyl-2,3,4,5-tetraphenyl-6-tert-butyl-1,7-dioxo-6-azo-1,7-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (**7d**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): P1–O1 1.481(12); P2–O2 1.467(13); P1–C9 1.811(17); P1–C11 1.813(18); P1–P2 2.224(8); 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).

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

Compound reference	2a	5a	7a	7d
Chemical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{P}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_1.5\text{P}_2$	$2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{P}_2) \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{P}_2$
Formula mass	538.57	768.71	723.79	565.60
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
<i>a</i> (Å)	10.185(2)	10.7260(10)	11.3080(9)	10.231(3)
<i>b</i> (Å)	10.300(2)	19.139(2)	11.3298(9)	14.736(4)
<i>c</i> (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, <i>Z</i>	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 $wR(F^2)$ 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 $wR(F^2)$ values (all data)	0.1536	0.0836	0.1211	0.1160

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-diphosphabicyclo-[3.1.0]hex-3-ene (**2a**) with m.p. = 220 °C.



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

³¹P{¹H} NMR (CDCl_3 , ppm): 23.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 278.5$ Hz, P¹), –123.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 278.5$ Hz, P²).

¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 , ppm): 20.83 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, Me), 20.94 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, Me), 25.89 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 54.68 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 36.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C⁴), 73.48 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 39.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, C³), 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, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, *o*-C^{Ph}), 129.50 (dd, $J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, *o*-C^{Ph}), 131.29 (s, *o*-C^{Ph}), 134.01 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, *o*-C^{Ph}), 134.91 (d, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *o*-C^{Ph}), 137.83 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.07 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.63 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz,

$^3J_{CP} = 1.8$ 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, *C⁶*), 150.25 (dd, $^2J_{CP} = 3.3$ Hz, $^2J_{CP} = 1.5$ Hz, *C⁵*).

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 (w), 1489 (m), 1552 (w), 1594 (m), 1804 (m), 1881 (w), 1945 (m), 2858 (w), 2921 (w), 2950 (w), 3022 (w), 3058 (w), 3078 (m).

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (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.

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

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 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, *C⁴*), 74.00 (d, $^1J_{CP} = 39.3$ Hz, *C⁵*), 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, *C⁶*), 149.25 (d, $^2J_{CP} = 2.9$ Hz, *C⁵*).

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).

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (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.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 0.87 (t, $^2J_{\text{HH}} = 5.6$ 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).

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

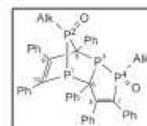
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , ppm): 14.92 (d, $^3J_{CP} = 3.2$ Hz, Me), 21.23 (d, $^2J_{CP} = 7.9$ Hz, CH_2), 24.79 (d, $^2J_{CP} = 17.2$ Hz, CH_2), 28.34 (dd, $^1J_{CP} = 20.4$ Hz, $^2J_{CP} = 9.1$ Hz, PCH_2), 54.23 (dd, $^1J_{CP} = 35.1$ Hz, $^2J_{CP} = 0.9$ Hz, *C⁴*), 74.16 (d, $^1J_{CP} = 39.8$ Hz,

C⁵), 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, *C⁶*), 150.49 (d, $^2J_{CP} = 1.7$ Hz, *C⁵*).

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).

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2$ (552.62): calcd C 82.59, H 6.20, P 11.21; found C 82.55, H 6.10, P 11.35.

2,3,4a,4,5,6-Hexaphenyl-1-isopropyl-1-oxo-1,7,7a-triphospha-4,7-(isopropylphosphinidene-oxide)-indene (5a). Dry *N-tert*-butyl-alpha-phenylnitron (4a) (0.16 g, 0.90 mmol) or *N*-alpha-diphenylnitron (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.



^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 1.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.4$ Hz, 3H, Me), 1.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz, 3H, Me), 1.43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.9$ Hz, 3H, Me), 1.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.6$ Hz, 3H, Me), 2.40 (m, 1H, CH), 2.53 (m, 1H, CH), 6.80 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, Ph), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ 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, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, Ph).

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 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, *C⁵*), 74.29 (dd, $^1J_{CP} = 19.3$ Hz, $^2J_{CP} = 10.5$ Hz, *C⁶*), 126.61 (s, *p-C^{Ph}*), 126.70

(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, ³J_{CP} = 4.7 Hz, ²J_{CP} = 9.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 131.26 (dd, ²J_{CP} = 7.1 Hz, ²J_{CP} = 14.2 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 132.78 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 134.29 (d, ³J_{CP} = 6.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.96 (dd, ²J_{CP} = 15.6 Hz, ²J_{CP} = 14.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 137.36 (d, ³J_{CP} = 7.6 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.43 (dd, ¹J_{CP} = 12.9 Hz, ²J_{CP} = 3.9 Hz, C⁷), 141.09 (dd, ¹J_{CP} = 17.93 Hz, ²J_{CP} = 3.8 Hz, C⁸), 155.63 (d, ²J_{CP} = 18.1 Hz, C⁹), 157.28 (dd, ²J_{CP} = 16.5 Hz, ²J_{CP} = 15.8 Hz, C¹⁰).

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 (m), 1408 (m), 1438 (m), 1496 (m), 1592 (m), 2870 (w), 2875 (w), 2930 (m), 2962 (m), 3052 (m).

C₄₈H₄₄O₂P₄ (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.

2,3,4a,4,5,6-Hexaphenyl-1-propyl-1-oxo-1,7,7a-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- α -phenylnitronone (**4a**) (0.11 g, 0.63 mmol) as light yellow powder (0.19 g, 79%); m.p. 165 °C.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 1.01 (tr, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, Me), 1.07 (tr, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, Me), 1.78 (m, 2H, CH₂), 1.85 (m, 2H, CH₂), 1.97 (m, 2H, CH₂), 2.01 (m, 2H, CH₂), 6.79 (tr, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, Ph), 6.88 (d, ³J_{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, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, ppm): 93.6 (ddd, ¹J_{PP} = 167.8 Hz, ²J_{PP} = 42.6 Hz, ³J_{PP} = 18.9 Hz, P²), 67.3 (dd, ¹J_{PP} = 270.7 Hz, ²J_{PP} = 18.9 Hz, P₄), -10.1 (dd, ¹J_{PP} = 270.7 Hz, ²J_{PP} = 42.6 Hz, P₃), -31.6 (d, ¹J_{PP} = 167.8 Hz, P₁).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, ppm): 15.64 (d, ³J_{CP} = 6.7 Hz, Me), 15.89 (d, ²J_{CP} = 6.5 Hz, Me), 17.98 (d, ²J_{CP} = 15.7 Hz, CH₂), 18.56 (d, ²J_{CP} = 18.2 Hz, CH₂), 31.63 (dd, ¹J_{CP} = 46.5 Hz, ²J_{CP} = 10.1 Hz, CH₂), 37.17 (dd, ¹J_{CP} = 52.7 Hz, ²J_{CP} = 25.8 Hz, CH₂), 73.57 (dd, ¹J_{CP} = 27.6 Hz, ²J_{CP} = 7.8 Hz, C⁵), 75.2 (dd, ¹J_{CP} = 19.3 Hz, ²J_{CP} = 9.5 Hz, C⁶), 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, ³J_{CP} = 3.4 Hz, ²J_{CP} = 9.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 131.56 (dd, ²J_{CP} = 5.9 Hz, ²J_{CP} = 18.4 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 132.03 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 133.37 (dd, ²J_{CP} = 7.2 Hz, ²J_{CP} = 14.7 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 134.38 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.87 (dd, ²J_{CP} = 17.5 Hz, ²J_{CP} = 3.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 139.42 (dd, ¹J_{CP} = 16.0 Hz, ²J_{CP} = 4.1 Hz, C⁷), 140.01 (dd, ¹J_{CP} = 23.5 Hz, ²J_{CP} = 3.4 Hz, C⁸), 153.92 (d, ²J_{CP} = 17.2 Hz, C⁹), 155.55 (dd, ²J_{CP} = 15.3 Hz, ²J_{CP} = 13.9 Hz, C¹⁰).

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).

C₄₈H₄₄O₂P₄ (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.

2,3,4a,4,5,6-Hexaphenyl-1-butyl-1-oxo-1,7,7a-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- α -phenylnitronone (**4a**) (0.13 g, 0.73 mmol) as light yellow powder (0.22 g, 76%); m.p. 168 °C.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 0.71 (tr, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, Me), 0.78 (tr, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, Me), 1.16 (m, 2H, CH₂), 1.21 (m, 2H, CH₂), 1.26 (m, 2H, CH₂), 1.30 (m, 2H, CH₂), 1.88 (m, 4H, 2CH₂), 6.65 (tr, ³J_{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, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, Me), 7.44 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Ph), 7.66 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, Ph), 7.69 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, ppm): 92.5 (ddd, ¹J_{PP} = 165.3 Hz, ²J_{PP} = 41.5 Hz, ³J_{PP} = 18.5 Hz, P₂), 66.3 (dd, ¹J_{PP} = 266.7 Hz, ²J_{PP} = 18.5 Hz, P₄), -9.2 (dd, ¹J_{CP} = 266.7 Hz, ²J_{CP} = 41.5 Hz, P₃), -30.5 (d, ¹J_{AB} = 165.9 Hz, P₁).

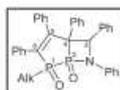
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, ppm): 14.56 (s, Me), 14.89 (s, Me), 15.23 (d, ²J_{CP} = 6.5 Hz, CH₂), 15.91 (d, ²J_{CP} = 8.5 Hz, CH₂), 17.68 (d, ²J_{CP} = 14.7 Hz, CH₂), 19.63 (d, ²J_{CP} = 19.2 Hz, CH₂), 33.64 (dd, ¹J_{CP} = 36.5 Hz, ²J_{CP} = 15.7 Hz, CH₂), 36.3 (dd, ¹J_{CP} = 46.9 Hz, ²J_{CP} = 21.3 Hz, CH₂), 73.57 (dd, ¹J_{CP} = 27.5 Hz, ²J_{CP} = 8.7 Hz, C⁵), 74.25 (dd, ¹J_{CP} = 19.3 Hz, ²J_{CP} = 10.5 Hz, C⁶), 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, ³J_{CP} = 4.2 Hz, ²J_{CP} = 9.5 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 131.26 (dd, ²J_{CP} = 5.9 Hz, ²J_{CP} = 15.6 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 132.05 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 133.45 (dd, ²J_{CP} = 8.8 Hz, ²J_{CP} = 14.2 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 134.38 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 135.87 (dd, ²J_{CP} = 17.5 Hz, ²J_{CP} = 3.8 Hz, *ipso*-C^{Ph}), 138.43 (dd, ¹J_{CP} = 15.8 Hz, ²J_{CP} = 6.8 Hz, C⁷), 141.05 (dd, ¹J_{CP} = 22.6 Hz, ²J_{CP} = 4.8 Hz, C⁸), 154.52 (d, ²J_{CP} = 18.2 Hz, C⁹), 158.73 (dd, ²J_{CP} = 14.4 Hz, ²J_{CP} = 13.1 Hz, C¹⁰).

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).

C₅₀H₄₈O₂P₄ (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 -diphenylnitronone (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.



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

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 13.24 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, Me), 14.12 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, Me), 30.18 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 37.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, CH), 65.41 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, C^3), 68.80 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 26.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C^4), 126.27 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.56 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.83 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.35 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.68 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.91 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.34 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.40 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.52 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.72 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.86 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.96 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.39 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 131.46 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 136.13 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 136.95 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 137.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 137.91 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 139.37 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, C^5), 155.13 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 26.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1238 (s, $\text{P}=\text{O}$), 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).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2$ (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-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7b). In a similar manner **7b** was obtained from *N*- α -diphenylnitron (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.

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

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 10.34 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, Me), 13.25 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, CH_2), 30.48 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 35.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, CH_2), 65.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C^3), 67.23 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 25.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C^4), 126.16 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.43 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.64 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.29 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.56 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.80 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.24 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.37 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.53 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.72 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.86 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.96 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.40 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 131.54 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 136.45 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 136.95 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 137.38 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 137.92 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 140.12 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, C^5), 156.47 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 30.33$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1236 (s, $\text{P}=\text{O}$), 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).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2$ (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-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7c). In a similar manner **7c** was obtained from *N*- α -diphenylnitron (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.

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

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

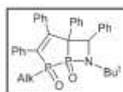
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 11.23 (s, Me), 14.45 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, CH_2), 18.12 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, CH_2), 30.64 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 33.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, CH_2), 64.44 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, C^3), 68.13 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 26.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C^4), 126.25 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.56 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.87 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.38 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.68 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.92 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.35 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.40 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.54 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.72 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.85 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.96 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.28 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 131.66 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 135.36 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 136.87 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 137.49 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 138.91 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, $\text{ipso-C}^{\text{Ph}}$), 140.37 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, C^5), 154.92 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1231 (s, $\text{P}=\text{O}$), 1365 (w), 1392 (m), 1434 (m), 1457 (m), 1493 (w), 1588 (m), 1641 (w), 2897 (m), 2970 (s), 2992 (w), 3052 (m).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2$ (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-diphosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (7d). Dry *N*-tert-butyl-

α -phenylnitron (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.



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

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 1.14 (s, Me), 15.07 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, Me), 15.74 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, Me), 29.82 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 35.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, CH), 54.84 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.1$ Hz, C^3), 61.28 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C^{Btu}), 69.28 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C^4), 126.25 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.81 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.29 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.32 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.67 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.90 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.40 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.49 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.70 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.88 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.97 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.39 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 130.84 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 135.68 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 136.05 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 137.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 138.46 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, C^5), 154.50 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 27.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1219 (s, $\text{P}=\text{O}$), 1365 (m), 1433 (w), 1454 (m), 1491 (m), 1598 (m), 1637 (w), 2890 (w), 2968 (s), 2982 (w), 3027 (w), 3053 (m).

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2$ (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 -phenylnitron (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.

^1H NMR (C_6D_6 , ppm): 1.26 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, Me), 1.41 (s, 9H, ^tBu), 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.01 (m, 2H, CH_2), 5.40 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1H, C(Ph)H), 6.53 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, Ph), 6.66 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, Ph), 6.90–7.08 (m, 5H, Ph),

7.16–7.32 (m, 8H, Ph), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, Ph), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, Ph).

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 3.13 (s, Me), 15.78 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, Me), 12.25 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.2$ Hz, CH_2), 34.56 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 43.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, CH_2), 56.93 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.2$ Hz, C^3), 62.82 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C^{Btu}), 71.57 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 29.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C^4), 126.52 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.87 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.23 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.55 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.13 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.43 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.60 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.84 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.96 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.43 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.51 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.58 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 131.34 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 135.68 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 136.71 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 137.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 139.93 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C^5), 153.93 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 28.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 13.8$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1215 (m, $\text{P}=\text{O}$), 1365 (w), 1428 (w), 1450 (m), 1492 (m), 1600 (w), 1637 (m), 2891 (w), 2967 (s), 2984 (w), 3032 (w), 3057 (m), 3061 (m).

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2$ (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 -phenylnitron (4a) (0.13 g, 0.74 mmol, 10% excess) and 1-butyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-diene (1e) (0.26 g, 0.67 mmol) as a white powder (0.17 g, 44%); m.p. 247 °C.

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

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , ppm): 2.65 (s, Me), 14.67 (s, Me), 15.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, CH_2), 18.43 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, CH_2), 29.45 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 33.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, CH_2), 53.71 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.4$ Hz, C^3), 61.34 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C^{Btu}), 67.95 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 25.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C^4), 126.32 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 126.94 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.33 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.67 (s, $p\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.84 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 127.92 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.35 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.49 (s, $m\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.73 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.90 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 128.98 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 129.42 (s, $o\text{-C}^{\text{Ph}}$), 130.88 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 135.86 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 136.16 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 137.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, $ipso\text{-C}^{\text{Ph}}$), 138.44 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C^5), 155.71 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ 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, $\text{P}=\text{O}$), 1229 (s, $\text{P}=\text{O}$), 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).

C₃₆H₃₉NO₂P₂ (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

- (a) R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1963, **2**, 565; (b) R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1963, **2**, 633.
- A. J. M. Burrell and I. Coldham, *Curr. Org. Synth.*, 2010, **7**, 312.
- (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.
- K. V. Gothelf and K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 863.
- (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.
- R. K. Bansal, N. Gupta and N. Gupta, *Heteroat. Chem.*, 2004, **15**, 271.
- B. A. Arbuzov and E. N. Dianova, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1986, **26**, 203.
- (a) B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, R. T. Galiasarkova 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.
- (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.
- (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.
- (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.
- (a) J. Steinbach, P. Binger and M. Regitz, *Synthesis*, 2003, **17**, 2720; (b) F. Zurmühlen and M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **332**, C1.
- (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. Baccaredo, 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. Frommelt, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 2077; (f) K. M. Pietrusiewicz, I. Salamoneczyk, W. Wieczorek, A. Brandi, S. Cicchi and A. Goti, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 9083; (g) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baccaredo and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3319.
- (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.
- X. Guo, L. Feng, Q. Wang, Z. Li; and F. Tao, *J. Heterocycl. Chem.*, 2006, **43**, 353.
- F. Mathey, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 997.
- S. Maurer, C. Burkhart and G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2504.
- S. Maurer, T. Jikyo and G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 2195.
- L. D. Quin, J. Szweczyk, K. M. Szweczyk and A. T. McPhail, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3341.
- G. Keglevich, L. Toke, Z. Boeskei and V. Harmat, *Heteroat. Chem.*, 1997, **8**, 527.
- R. Kluger, F. Kerst, D. G. Lee, E. A. Dennis and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3919.
- L. D. Quin, *Rev. Heteroat. Chem.*, 1990, **3**, 39.
- J. F. Fisher, S. O. Meroueh and S. Mobashery, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 395.
- H. R. Hudson and G. Keglevich, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2008, **183**, 2256.
- M. I. Javed and M. Brewer, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 189–195.
- APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006).
- A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo and D. Viterbo, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1991, **47**, 744.
- SHELX97 includes SHELXS97, SHELXL97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 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.
- L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

к отчету по 3 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 Livorness, J. Electron spin resonance study of the manganese (II) chelate of tetrasodium 3,10,17,24-tetrasulphonatophthalocyanine / J. Livorness, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, G. R. Sinclair // *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 2*. – 1984. – V.80. – P.425-436.

9 Pilbrow, J. R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* / J. R. Pilbrow // Clarendon Press, Oxford, 1990. – 265pp.

10 Kahn, O. *Molecular Magnetism* / O. Kahn // Wiley-VCH: New York, 1993. - 396 p.