

Научный доклад

Фосфолы являются пятичленными ненасыщенными неароматическими гетероциклами, содержащими атом фосфора. Они активно используются в качестве лигандов для координационной химии, катализаторов для гомогенного катализа, а также для ингибирования дисульфидных редуктаз в противоопухолевых исследованиях. Другим не менее важным аспектом практического применения фосфолов является использование их в качестве «строительных блоков» для синтеза органических π -сопряженных полимерных материалов, имеющих большой потенциал применения в электронных и оптоэлектронных устройствах. Пятичленным гетероциклам, содержащим гетероатомы вместе с атомами фосфора в настоящее время уделяется все большее внимание в связи с их потенциальной возможностью служить прекурсорами для π -сопряженных материалов. Азафосфолы и 1,2,3-диазафосфолы, содержащие помимо двухкоординированного фосфора один или два атома азота, являются π -электронными соединениями, ароматический характер которых хорошо изучен и доказан. Они являются достаточно инертными по химическим свойствам и вступают лишь в реакции электрофильного замещения в кольце. Атом фосфора не поддается воздействию электрофильных агентов и является слабым сигма-донором при координации с металлами. Объектом нашего исследования является соединение **1**, полученное недавно в нашей лаборатории, которое содержит двухкоординированный атом фосфора и формально относится к классу азафосфолов, однако отличается коренным образом от них по химическим свойствам. Однако правильное название согласно номенклатуре (ИЮПАК) слишком длинное и не отображает наличие пенталеновой системы, поэтому мы используем название - 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален или аббревиатуру DDP. Согласно графическому изображению, молекула **1** должна быть бирадикалом. Однако синглетное состояние **1** оказалось выгоднее триплетного на 40 ккал/моль. Координационная активность DDP гораздо выше, чем у известных азафосфолов. Он демонстрирует новый тип комплексообразования с металлами, в котором неподеленная электронная пара при фосфоре не участвует; вместо этого, 10π -электронная система предоставляет два электрона для образования координационной связи атома фосфора с металлом. Уникальным свойством этого соединения является его способность иметь индуцируемую высокую плотность отрицательного заряда на одно атоме фосфора за счет переноса заряда от одного фосфора к другому и π -ароматизации одного из 5-членных гетероциклов. Таким образом, изучение необычных химических свойств 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**1**) имеет большое значение как для фундаментальной науки, так и для прикладной науки.

Цель данной работы – изучение химических свойств аннелированного 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**1**) и его производных в реакциях присоединения, замещения, окисления-восстановления; определение особенностей строения и гипервалентного взаимодействия N-P в производных DDP.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Выявление закономерностей присоединения галогенуглеводородов к DDP: оценка факторов, влияющих на образование 1,1- или 1,4- изомеров.
2. Разработка методов функционализации DDP.
3. Исследование влияния распределения и делокализации заряда в функциональных группах на характер связывания N-P в DDP-производных.
4. Изучение структурных особенностей полученных соединений, содержащих гипервалентные взаимодействия азот-фосфор.

Перейдём к первой части доклада – реакциям DDP с галогенуглеводородами.

Фундаментальный интерес представляет изучение поведения **1** в реакциях присоединения субстратов с полярными связями R-X, поскольку существует выбор между 1,1- и 1,4- типами присоединения (Слайд 6). В случае 1,4-присоединения образуются два трёхвалентных трёхкоординированных атома фосфора. Если происходит 1,1-присоединение, то прореагировавший атом фосфора становится гипервалентным (трёхвалентным четырёхкоординированным), а другой остается трёхвалентным двухкоординированным. Известно, что азафосфолы не реагируют с галогенуглеводородами по атому фосфора, в то время как третичные фосфины при взаимодействии с ними дают четвертичные фосфониевые соли. В отличие от фосфинов мы не наблюдаем образование фосфониевых солей с DDP, даже когда используем избыток галогенуглеводородов.

Трифенилхлорметан реагирует с DDP в ТГФ с образованием продукта 1,4-присоединения. Спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси содержит два дублета при 125.2 и 76.1 м.д. с $\text{KCCl}_3 J_{\text{P,P}}=17$ Гц от двух неэквивалентных атомов фосфора. Соединение **2** достаточно устойчиво при комнатной температуре в твердом состоянии. Однако раствор **2** претерпевает медленные превращения (в течение двух недель), сопровождающиеся образованием устойчивого трифенилметильного радикала, подтвержденного с помощью метода ЭПР. Вторым продуктом является дифосфин **3**, который мы охарактеризовали ранее.

В отличие от Ph_3CCl , реакция бензилхлорида с DDP проходит с образованием продукта 1,1-присоединения (**4**). Спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ соединения **4** содержит уширенный дублет при 57.5 м.д. с $\text{KCCl}_3 J_{\text{P,P}}=13$ Гц и уширенный сигнал при 169.1 м.д. Уширенные резонансы свидетельствуют о быстром обмене иона хлора в растворе, возможно, за счет диссоциации связи P-Cl. Структура соединения **4** была определена с помощью РСА. Атом фосфора в **4** имеет дисфеноидную геометрию. Расстояние P(2)-N(2) (2.191(2) Å) больше, чем сумма ковалентных радиусов элементов (1.73 Å), но достаточно короче, чем сумма соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.35 Å). Угол N(2)-P(2)-Cl(1) близок к линейному (174.77(4)°). В одном из 5-членных гетероциклов произошла $\beta\text{-}$ ароматизация, в результате чего длины связей P-C, P-N, N-C в нём имеют укороченные значения по сравнению с соседним гетероциклом. Связь C-C имеет длину, характерную для ароматических УВ. Однако если добавить к молекуле **4** акцептор электронов, например дихлорид германия, то в образующемся комплексе то гипервалентная связь N-P ставится нормальной ковалентной.

Взаимодействие азота и фосфора в молекуле **4** возможно за счёт перекрывания н.э.п. азота с вакантной антисвязывающей орбиталью $\sigma^*(\text{P-Cl})$.

При взаимодействии галогенуглеводородов, содержащих тройную связь, образуются фосфониевые соли. За,6а-Диаза-1,4-дифосфапентален реагирует с 1-бром-2-фенилацетиленом при комнатной температуре с образованием продукта 1,1-присоединения двух фенилэтинильных групп (**6**) и дибромдиазадифосфапенталена (**7**), который выделяется в виде желтых кристаллов и будет более подробно охарактеризован чуть позднее. Спектр ЯМР ^{31}P продукта 1,1-присоединения содержит дублет дублетов при 222.4 и -70.1 м.д., отнесенных к двухкоординированному и трехкоординированному атомам фосфора соответственно. Зарегистрированные хим.сдвиги находятся в областях, типичных для азафосфолов (190- 240 м.д.) и бисэтинилфосфинов. Геометрия молекулы **6**, оптимизированная методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d), изображена на слайде. Согласно расчетам, расстояние между атомом азота диазафосфольного цикла и атомом фосфора, содержащим этинильные заместители составляет 2.727 Å, что больше, чем сумма ковалентных радиусов (1.73 Å), но заметно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов элементов (3.35 Å). Соединение **6**, как мы выяснили, можно получить и другим путем, замещением атомов хлора в 1,4-

дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталене на фенилэтинильные группы при действии фенилэтиниллития. Стоит обратить внимание, что 1,1-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален оказался термически весьма устойчивым соединением, перегоняющимся без разложения при 250°C. Нами также была оптимизирована геометрия возможного изомерного продукта присоединения, 1,4-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена. Расчеты показали, что его образование на 13.9 ккал/моль менее выгодно по общей энергии, чем образование 1,1-изомера.

Перейдем к взаимодействиям DDP с полигалогенуглеводородами. Бромистый метилен при нагревании с DDP в толуоле дает два основных продукта, одним из которых является продукт замещения двух атомов брома на диазидифосфапенталеновые фрагменты (**9**), другим - продукт бромирования DDP (**10**). В условиях избытка метиленбромида (2:1) преобладает **9**, при избытке DDP – соответственно **10**. Продукт монозамещения, однако, обнаружен не был. Молекула **9** представляет собой ионное соединение, состоящее из дикатиона $[\text{CH}_2(\text{DDP})_2]^{2+}$ и двух бромид-анионов, находящихся на значительном удалении от атомов фосфора (2.9694(4) и 2.8872(4) Å) не превышающем, однако, сумму Ван дер Ваальсовых радиусов элементов (3.65 Å). Геометрия пятичленных гетероциклов после присоединения фосфора к атому углерода остается практически плоской. Сохранение плоской геометрии пятичленных гетероциклов связано, очевидно, с наличием положительного заряда на диазидифосфапенталеновых фрагментах, способствующего возникновению сопряжения, о чём свидетельствуют сокращённые длины связей P-N и P-C. Взаимное расположение DDP-фрагментов в молекуле **9** определяется невалентным взаимодействием одного из атомов брома (Br(1)) одновременно с двумя атомами фосфора (P(2) и P(3)), при этом атомы N—P—Br лежат практически на одной линии (углы N—P—Br равны 177.72(4) и 176.48(4)°, а угол P(2)—Br(1)—P(3) составляет 64.43(4)°. Координация Br...P осуществляется, предположительно, за счет взаимодействия неподеленных электронных пар аниона брома с антисвязывающими орбиталями $\sigma^*(\text{P—N})$, подобно аналогичным гипервалентным производным фосфора. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **9** в различных растворителях содержат уширенные синглеты при 45.0 м.д. (P(2), P(3)) и 203.3 м.д. (P(1), P(4)).

Интересно, что структура второго продукта данной реакции – дифосфиндибромида **10**, имеет много общего с соединением **9**. В частности, это соединение также содержит два гипервалентных (трехвалентных четырехкоординированных) атома фосфора, дополнительно координированных атомом брома таким образом, что линии связей N(2)-P(2) и N(3)-P(3) сходятся к атому Br(2) под углом ~ 46°. Контакты Br(2)...P(2) и Br(2)...P(3) составляют при этом соответственно 3.0861(8) и 2.7502(7) Å, что меньше суммы Ван дер Ваальсовых радиусов элементов (3.65 Å). Длина связи P(2)-P(3) (2.2853(9) Å) находится, тем не менее, в пределах нормы для дифосфинов. В то время как соединение **9** имеет уширенные сигналы в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, дифосфин **10** не дает спектра ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в интервале температур -50 – + 30°C. Отсутствие спектра, очевидно, так же связано с быстрыми процессами диссоциации-ассоциации во временной шкале ЯМР.

Реакция DDP с дибромдифторметаном во многом аналогична реакции с бромистым метиленом, однако, в данном случае, в условиях избытка CF_2Br_2 нам удалось выделить первичный продукт 1,4-присоединения (**11**). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **11** в растворе имеет в два сигнала от неэквивалентных атомов фосфора. Дублет при 130.3 м.д. с константой $^3J_{\text{P,P}} = 20$ Гц принадлежит атому фосфора, соединенному с бромом. Мультиплет при 44.1 м.д. (Рисунок 23) фактически представляет собой дублет дублета дублетов, образующийся при наложении спин-спиновых взаимодействий ядер атомов фосфора ($^3J_{\text{P,P}} = 20$ Hz) и ядра фосфора с диастереотопными атомами фтора с близкими, но различающимися константами $^2J_{\text{P,F}} \approx 60$ Hz. Соединение **11**

кристаллизуется с примесью 1,4-дибромо-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена **7** (в соотношении 95% **11** и 5% **7**), который занимает те же позиции в кристаллографической ячейке, что и **11**. Конформация пятичленных гетероциклов в **11** планарная. Плоскости гетероциклов пересекаются под углом 16.5(2)°.

Путем дробной перекристаллизации продуктов реакции DDP с CF₂Br₂ нам удалось выделить монокристаллы 1,4-дибромо-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**7**). Геометрия молекулы **7** во многом близка 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталену (DDPCl₂), охарактеризованному нами ранее. Конформация пятичленных гетероциклов в **7** близка к планарной. Длины С-С связей в гетероциклах составляют 1.347(2) Å, что соответствует С(sp²)-С(sp²) связям. Атом фосфора имеет пирамидальную геометрию с суммой валентных углов 291.05°. Анализ кристаллической упаковки выявил короткие контакты между атомами фосфора соседних молекул, которые образуют одномерную цепочку, изображенную на рисунке. Расстояния Р...Р между соседними молекулами в кристалле (3.199(1) Å) значительно короче, чем сумма Ванн дер Ваальсовых радиусов атомов фосфора (3.8 Å). Короткие межмолекулярные контакты хорошо известны для соединений пниктогенов. Возможной моделью для невалентных взаимодействий Р...Р является сопряжение неподеленной электронной пары атома фосфора с антисвязывающей орбиталью σ*(Р-N) соседней молекулы.

Реакция CF₂Br₂ с DDP в условиях избытка последнего не останавливается на первой стадии, а приводит к продукту замещения обоих атомов брома. Строение продукта **12** имеет большое сходство с продуктом взаимодействия CH₂Br₂ с избытком DDP (**9**). Отличие состоит лишь в том, что атомы брома образуют с атомами фосфора ковалентные связи. Для соединения **12** реализуется случай последовательного 1,4- и 1,1- присоединения. Атом фосфора Р(2В) становится при этом трехкоординированным, в то время как атом Р(1А) реализует две дополнительные валентности и становится четырехкоординированным с дисфеноидным окружением. Взаимное расположение DDP фрагментов в молекуле **12**, так же как и в аналоге **12**, определяется координационным взаимодействием одного из атомов брома (Br(1А)) одновременно с двумя атомами фосфора (Р(1А), Р(1В)) таким образом, что линии связей N(2А)-Р(1А) (угол N-Р-Br составляет 177.18(5)) и N(2В)-Р(1В) (174.92(5)) сходятся к атому Br(1А) под углом 69.32(1)°. Контакты Br(1А)...Р(1В) и Br(1А)...Р(1А) составляют при этом 3.0111(5) и 2.7057(5) Å, что существенно меньше суммы Ван дер Ваальсовых радиусов элементов (3.65 Å).

Известно, что связь С-Ф в галогенопроизводных углеводородов менее подвижна, чем С-Вг и С-Сl, и в стандартных условиях не вступает в реакции с обычными фосфинами. Нами было показано, что при не большом нагревании ДДП реагирует с триспентафторфенифосфином по связи С-Ф с образованием продукта 1,1-присоединения (**13**), что было подтверждено методами ЯМР ³¹Р и хромато-масс спектроскопии. Об образовании связи Р-Ф свидетельствует дублет в спектре ЯМР ³¹Р{¹Н} при 52.3 м.д. с КССВ ¹J_{Р,Ф} = 672 Гц. Дублет, в свою очередь, состоит из мультиплетов, отражающих взаимодействия ядер фтора и фосфора с КССВ ~16-19 Hz (³J_{Р,Ф}, ³J_{Р,Р}). Мультиплеты при 203.1 и -73.5 м.д. отнесены к атомам двухкоординированного фосфора и фосфора в окружении ароматических колец соответственно.

Реакция гексахлорциклопентадиена с 3 эквивалентами DDP в ТГФ протекает полностью в течение одного часа, давая два продукта - **14** и **15**. Поскольку соединение **14** обладает ограниченной растворимостью, его можно отделить от реакционной смеси с хорошим выходом простым концентрированием или охлаждением реакционной смеси. Дифосфин **15**, охарактеризованный ранее, остается в термохромном маточном растворе, демонстрируя два уширенных синглета при 104 и 106 м.д. в спектре ЯМР ³¹Р {¹Н}. Структура **14** была определена с

помощью метода РСА. Фрагмент кристаллической решётки представлен на слайде. На нем видно, что присутствуют короткие межмолекулярные контакты между атомами фосфора и фосфора и хлора соседних молекул. Переходя более подробно к рассмотрению структуры обозначим их буквами А и В. Стоит сказать, что произошла бп-ароматизация в пятичленном гетероцикле А. Он имеет плоскую конформацию. Связь С(7)-С(8) (1.394(4) Å) близка к тем, которые встречаются в ароматических соединениях, тогда как двойная связь С(1)-С(2) (1.331(4) Å) соседнего гетероцикла (В) частично выходит из сопряжения и имеет значение характерное для классических двойных связей С=С. Остальные связи гетероцикла А имеет укороченные значение по сравнению с аналогичными в гетероцикле В. Геометрия цикла В близка к планарной, однако атом фосфора выходит из плоскости цикла. Наиболее интересные аспекты структуры касаются связи Р-С. Она имеет укороченное значение по сравнению с одинарной связью Р-С, т.е. можно говорить ее частичной двоекванности. Атом С(13) имеет почти плоскую геометрию с суммой углов связи 359.57°. Атом Р(1) имеет тетраэдрическую конфигурацию, при том, что н.э.п. остаётся не задействованной в образовании связи Р-С. Предполагая двойное связывание Р(1)-С(13), трудно объяснить образование ковалентной связи Р(1)-N(1) и пирамидальную конфигурацию атома фосфора. Были проведены расчёты атомных зарядов для соединения 14, который показал, что по связи Р-С присутствует значительное распределение зарядов, с локализацией положительного заряда на атоме фосфора и отрицательного на атоме углерода. Таким образом мы имеем интересную ситуацию, когда атом фосфора заряжен положительно, имеет пирамидальную конфигурацию, однако н.э.п. остаётся не задействованной. Орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 локализованы на п-системе циклопентаденильного кольца и связи Р-С. Формы ВЗМО (НОМО) и ВЗМО-1(НОМО-1) и малая разность энергий (0,42 эВ) предполагают, что должна быть электронная делокализация. Распределение электронов в молекуле 14 может быть описано с помощью канонических структур Льюиса.

Структура Льюиса А отображает 14 в виде фосфаалкена. Связь N-P в этом случае не образуется. Оценка зарядов по Малликену указывает на то, что происходит заметное разделение заряда внутри связи Р(1)-С(13), которое отражает структура В. Структура С демонстрирует делокализацию отрицательного заряда по Ср-кольцу и предоставление неподелённой пары атома азота положительно заряженному атому фосфора, что приводит к образованию ковалентной связи N-P (структура D). Структуры Льюиса D, E, F и G демонстрируют делокализацию положительного заряда по диазафосфольному кольцу. Таким образом, молекула 14 может быть представлена в целом как цвиттерийон H со значительной делокализацией зарядов. Такая структура соответствует высокому значению расчетного дипольного момента (10.85 D). Следует отметить, что родственный трифенилфосфоний циклопентаденилид имеет также высокий дипольный момент 6.99 D.

Химические свойства соединения 14 представляют большой интерес, поскольку оно содержит необычный тип N-P связывания. Проведенные нами эксперименты показали, что фрагмент C₅Cl₄ легко отделяется от атома фосфора молекулы DDP в процессах восстановления или замещения. Так, реакция 14 с одноэлектронным восстановителем Cr₂Co приводит к образованию DDP количественно. Взаимодействие 14 с двумя эквивалентами фенола приводит к дифеноксипроизводному DDP (15) и 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиену (16), которые были идентифицированы методами ЯМР и хроматомасс-спектрологии.

Образование соединения 15 доказывали методом встречного синтеза в реакции DDPCl₂ (163) с фенолятом натрия (Слайд 22). Нагревание 14 с 5 эквивалентами сухого ацетона (полученного из комплекса NaI*Me₂CO) в растворе ТГФ дает только следовые количества алкена (CIC)₄C=CMe₂

(<1%), согласно масс-спектрометрическому анализу. Эти эксперименты демонстрируют довольно необычные химические свойства **14** по сравнению с фосфаалкенами или илидами фосфония.

Успешное получение необычного карбеноидного аддукта DDP с тетрахлорциклопентадиенилиденом, обладающего интересными химическими свойствами, заставило нас обратиться к поиску и синтезу других аналогичных соединений и анализу их структурных особенностей. При выборе синтетических подходов к R₂C-аддуктам DDP мы рассматривали различные варианты, и, в частности, реакции замещения атомов хлора в 1,4-дихлор-DDP.

Известно, что илиды фосфора, R₃P = CR₂, могут рассматриваться как продукты присоединения карбенов к третичным фосфинам. Атом фосфора в этих случаях становится четырехкоординированным пятивалентным. Однако комбинация карбенов с трехвалентным, но низкокоординированным фосфором DDP не превращает его в пятивалентное состояние. Получаемые таким образом продукты могут иметь либо цвиттерионную, либо фосфаалкеновую структуру. Различие между вышеупомянутыми структурами будет определяться наличием или отсутствием взаимодействия N→P или его силой. Разумеется, электронные свойства заместителей R₂C будут играть существенную роль в ситуации связывания N→P и, следовательно, в образовании того или другого типа соединений. Аддукты **1** с карбенами, очевидно, должны существенно отличаться по химическим свойствам от реагентов Виттига вследствие того, что положительный заряд будет рассредоточен по гетерофосфольному циклу. Для синтеза подобных соединений мы осуществили реакции DDPCl₂ с малонитрилом и натриевыми солями ацетилацетона и малонового эфира. Для получения подобных соединений мы использовали несколько способов. Добавление непосредственно карбенов, синтезируемых предварительно, или геминальных галогенуглеродов к DDP, добавление МОС к DDPCl₂.

Добавление малонитрила к DDPCl₂ (**8**) в присутствии Et₃N приводит к образованию производного дицианометилдена DDP (**17**). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} красного поликристаллического порошка, выделенного из реакционной смеси, содержит два синглета при 108.6 и 205.4 м.д., относящиеся к трём- и двухкоординированным атомам фосфора соответственно. Мы установили, что частота колебаний ν(CN) продукта (2203 см⁻¹) сдвигается на 70 см⁻¹ относительно малонитрила (2273 см⁻¹). Это еще раз свидетельствует о переносе заряда от DDP к фрагменту C(CN)₂ в **17**. Тестируя **17** в реакциях Виттига, мы не обнаружили активности относительно бензальдегида и ацетона.

Изначально предполагалось, что при взаимодействии DDPCl₂ (**8**) с ацетилацетонатом натрия будет происходить последовательное замещение двух атомов хлора на ацетилацетонатные фрагменты. Однако в ходе исследований выяснилось, что второй моль ацетилацетоната натрия расходуется на связывание хлористого водорода. В результате, нам по сути удалось получить аддукт DDP с диацил карбеном. Спектр ЯМР ³¹P {¹H} продукта **18** представляет собой дублет дублетов, один из которых (206.6 м.д.) находится в области, характерной для азафосфолов, второй (63.9 м.д., слегка уширенный) – лежит в диапазоне, типичном для аминодиалкилфосфинов. Константа спин-спинового взаимодействия ³J_{P,P} составляет 13 Гц. Идентичность спектров ³¹P и ³¹P {¹H} и отсутствие дополнительных расщеплений спектральных полос (²J_{P,H}) свидетельствует о депротонировании центрального атома углерода в ацетилацетонатном фрагменте. Геометрия молекулы **18**, оптимизированная методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31+G(d), имеет плоский диазидифосфателеновый остов, один из атомов фосфора которого имеет связь с ацетилацетонатным фрагментом, расположенную под углом 120.6° к плоскости пятичленного гетероцикла. ВЗМО аддукта локализована на связи P-C, имеющей кратный характер. Длина связи фосфор-углерод составляет 1.754 Å, что мало отличается от таковой в илидах, содержащих

карбонильную или карбоксильную группу: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COMe})_2$ (1.752 Å) и $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COOEt})_2$ (1.748 Å). Оказалось, что у данного соединения присутствует изомер с небольшой разницей в общих энергиях, порядка 0.8 ккал/моль. Изомеризация происходит за счет енолизации одного из ацильных фрагментов и образовании связи P-O. В результате чего происходит удлинение связей P-N и P-C, атом фосфора приобретает дисфеноидную конфигурацию. Небольшое уширение дублета в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 63.9 м.д., очевидно, является следствием равновесия в растворе между изомерами **18** и **18a**. Попытки выделения изомеров в виде монокристаллов для РСА к успеху не привели, поскольку со временем происходило их дальнейшее превращение в растворе. В течение 3х-4х дней наблюдалось исчезновение сигналов изомеров в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, и появление более сложного спектра, состоящего из нескольких пар дублетов с различными константами ССВ. Путем дробной кристаллизации реакционной смеси нам удалось выделить монокристаллы соединения **19**, которое образовалось в результате димеризации аддуктов **18** и **18a**. Из структуры полученного соединения видно, что один из атомов фосфора перешёл в 5-валентное 5-координированное состояние, а другой атом фосфора стал 3-валентным 3х-координированным. Оптимизация димера **19** методом B3LYP в базисе 6-31+G(d) привела к структуре, которая имеет выигрыш в общей энергии в 9.9 ккал/моль по сравнению с суммой общих мономеров. Стоит отметить, что аддукт диацилкарбена с двухкоординационным фосфором(III) демонстрирует новый тип ассоциации «голова к голове» с переходом гипервалентного состояния фосфора (в **18**) в «нормальные» валентные состояния (пятивалентное пятикоординационное и трехвалентное трехкоординационное) в димере **19**.

При добавлении натриймалонового эфира к DDPCl_2 мы ожидали получить похожий результат как в предыдущей реакции. Однако при взаимодействии эквивалентных количеств **8** и натриевой соли малонового эфира в ТГФ произошло замещение одного атома хлора на малонатный фрагмент. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в CDCl_3 продукта реакции **20** содержит два синглета при 223.5 м.д. и 13.5 м.д. от двух неэквивалентных атомов фосфора соответственно. Однако в спектре ЯМР ^{31}P при 13.5 м.д. наблюдается дублет с очень большой КССВ ($^1J_{\text{P,H}}=577$ Hz) свидетельствующей об образовании связи фосфор-водород. Геометрия молекулы **20** была оптимизирована методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31+G(d). Идентичный атом фосфора находится в тетраэдрической конфигурации с длиной связи фосфор-углерод 1.687 Å, которая даже короче, чем подобная связь P=C (1.748 Å) в родственном соединении $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$. Длина связи $\text{P}_{\text{Y1}}-\text{N}$ составляет 1.875 Å, что немного превышает сумму ковалентных радиусов. Точнее структуру полученного соединения можно описать как ионную, поскольку сигнал при 223.5 м.д. свидетельствует о незамещенном диазафосфольном кольце, содержащем двухкоординированный фосфор, а сигнал при 13.5 м.д. наблюдается у фосфониевых илидов, стабилизированных карбонильными группами.

Таким образом, при рассмотрении полученных аддуктов карбеноидных частиц R_2C с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталеном выяснилась интересная закономерность их структурной организации. Молекулы, содержащие электрон-делокализирующие группы (**17**, **18**, **14**), имеют ковалентные связи P-N (цикл "B"), длины которых не превышают сумму ковалентных радиусов элементов. Молекулы с другими R_2C заместителями, даже содержащие сильные электроноакцепторные группы, демонстрируют слабые невалентные взаимодействия азот-фосфор и, соответственно, большие расстояния P-N (близкие к сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов элементов). В то же время, длины связей P-CR₂ для соединений с неэлектроноделокализирующими заместителями лучше соответствуют двойным связям. Следует заметить также, что атом углерода C_{Y1} во всех соединениях имеет планарную sp^2 геометрию.

Получив необычные результаты, касающиеся структурных особенностей карбеноидных «аддуктов» DDP, наше внимание было обращено в сторону илидов фосфония, которые фактически являются фосфин-стабилизированными карбенами. Илиды фосфора являются чрезвычайно важным классом соединений с многих точек зрения. Их применение не ограничивается ставшим уже классическим способом синтеза олефинов (реакция Виттига). Илидный атом углерода обладает уникальными качествами, сочетающими основность, нуклеофильность и донорные свойства, благодаря которым илиды фосфора широко используются в качестве лигандов в координационной химии переходных и непереходных металлов. Наш интерес к электронным эффектам илидных группировок связан с изучением свойств 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (DDP), содержащего двухкоординационный и формально двухвалентный атом фосфора.

Одним из методов синтеза новых илидов фосфора является превращение одних илидов в другие с помощью реакций замещения у илидного атома углерода (трансилидирование). В связи с доступностью некоторых илидов фосфора этот путь обычно наиболее прост. Замещение происходит при взаимодействии Р-илида с галогенсодержащими электрофилами или с соединениями, имеющими активированную кратную связь. На первой стадии образуются фосфониевая соль, превращающаяся затем в новый илид в результате дегидрогалогенирования или миграции протона от α -атома углерода к анионному центру. Дегидрогалогенирование фосфониевой соли можно осуществить находящимся в избытке исходным илидом, вследствие чего образуется С-замещенный илид и фосфониевая соль.

Реакция $DDPCl_2$ (**8**) с двумя молями бензилидентрифенилфосфорана (БТФ) в ТГФ протекает при комнатной температуре со скоростью смешивания реагентов. Реакция протекает в две стадии. На первой из которых БТФ выполняет функцию нуклеофила, замещая атом хлора. Второй моль БТФ дегидрогалогенирует промежуточный продукт и выпадает в виде бесцветного осадка фосфониевой соли, а в растворе остается монозамещенный продукт **21** желтого цвета. Кристаллы продукта были выделены из ТГФ и ацетонитрила и охарактеризованы с помощью РСА.

Молекула **21** в кристаллической ячейке представлена в виде фосфорорганического катиона $[DDP-C(Ph)-PPh_3]^+$ и хлорид-иона, находящегося на расстоянии 2.980(2) Å от ближайшего атома фосфора, что существенно превышает сумму ковалентных радиусов элементов (2.04 Å). Илидный атом углерода C(13) в молекуле **21** находится в sp^2 -гибридизированном состоянии (сумма валентных углов 360°) и образует неравноценные связи с соседними атомами фосфора. Длины связей P(3)-C(13) 1.738(2) Å и P(2)-C(13) 1.721(2) Å находятся в интервале значений между типичной двойной (1.66 Å) и типичной одинарной связью P-C (1.87 Å), что свидетельствует об образовании делокализованной структуры $R=C=P$. Геометрия пятичленных гетероциклов в молекуле **21** близка к планарной. При сравнении пятичленных гетероциклов выявляются различия в длинах связей. Связь C(1)-C(2) (1.388(3) Å) входит в состав β -ароматического пятичленного кольца, в то время как связь C(7)-C(8) (1.330(3) Å) ближе к обычной двойной связи C=C в неароматическом пятичленном цикле. Для остальных связей, входящих в состав ароматического гетероцикла C(1)-P(1) (1.731(2) Å), N(1)-P(1) (1.701(2) Å), C(2)-N(2) (1.332(3) Å) наблюдается заметное укорочение по сравнению с аналогичными связями C(7)-P(2) (1.800(2) Å), N(2)-P(2) (1.841(2) Å), N(1)-C(8) (1.408(3) Å) в неароматическом гетероцикле.

Особый интерес при изучении свойств **21** представляет спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$, в котором наблюдаются существенные изменения химических сдвигов при использовании различных растворителей (Таблица 2). Химический сдвиг атома P(3), принадлежащего фосфониевому фрагменту Ph_3P-C , во всех случаях меняется незначительно (23.8 – 26.6 м.д.). В то же время, сигнал от атома P(1) варьируется от 145.0 м.д. в ТГФ до 204.6 м.д. в ацетонитриле. Такое значительное изменение химического сдвига мы связываем с существованием двух форм

соединения **21**: молекулярной **21 (m)** и ионной **21 (i)**. Для ароматических азафосфолов, содержащих двухкоординированный атом фосфора, характерны химические сдвиги ^{31}P в интервале 190 – 220 м.д. [46]. При диссоциации молекулярной формы **21m** происходит дополнительная электронная стабилизация за счет образования *бл*-ароматического пятичленного гетероцикла и делокализации положительного заряда во фрагменте $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Ph})-\text{P}$, при этом атом азота предоставляет заряженному фосфору уже неподеленную пару электронов с образованием донорно-акцепторной связи. Положение дублета дублетов, соответствующее атому фосфора P(2), закономерно сдвигается в область слабого поля (от 65 м.д. в ТГФ до 107 м.д. в MeCN и CH_2Cl_2). Интересно, что в смеси растворителей ТГФ и CH_2Cl_2 (1:1) сигналы ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ атомов P(3) и P(2) не наблюдаются, очевидно, из-за быстрого обмена во временной шкале ЯМР.

Добавление четырех эквивалентов БТФ к DDPCl_2 (**8**) в толуоле при комнатной температуре приводит к замещению двух атомов хлора на Ph_3PCPh -группы и образованию соединения **22**. Кристаллы **22** красного цвета, пригодные для РСА, были получены из ТГФ. Две бензильных группировки $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}$ - в молекуле **22** присоединены к атомам фосфора по одну сторону диазидифосфаталенового гетероцикла, согнутого по связи N-N. Геометрия пятичленных гетероциклов в молекуле **22** близка к планарной (отклонения атомов от усредненных плоскостей составляют 0.019 и 0.033 Å). Однако, в отличие от продукта монозамещения **21**, плоскости гетероциклов в **22** образуют значительный двугранный угол 31.7° . Атомы азота при этом обладают пирамидальной геометрией с суммой валентных углов 350.7° и 351.4° при N(1) и N(2) соответственно.

Илидные атомы углерода C(38) и C(13) находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии, о чем свидетельствует сумма валентных углов 359.99° и 357.33° соответственно. Интересно, что при переходе от соединения **21** к **22** длины связей P-C во фрагментах C-PPh₃ заметно укорачиваются (до 1.705(2) и 1.704(2) Å) и приобретают большую двоесвязанность. В то же время, соседние с ними связи фосфор-углерод удлиняются и приобретают характер одинарных связей (P(2)-C(38) 1.783(2) Å и 1.767(2) Å). Интересно, что связи азот-фосфор в соединении **22** (P(2)-N(2) 1.748(1), P(1)-N(1) 1.754(1) Å) заметно короче соответствующих связей в структуре **21** (P(2)-N(2) 1.841(2) Å) из-за отсутствия в них сопряжения.

Несмотря на то, что природа связей P(1)-C(13) и P(2)-C(38) имеет ковалентный характер, илидные группировки могут легко вступать в реакции обмена. При взаимодействии эквимольных количеств соединений **22** и DDPCl_2 в растворе ТГФ количественно образуется монохлорид **21**, судя по данным спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Известно, что хлориды фосфора при взаимодействии с хинонами и α -дикетонами окисляются до пятивалентного состояния. При взаимодействии азафосфолов с 3,5-ди(*трет.*-бутил)-ортобензохиноном первый эквивалент хинона присоединяется с образованием соединения пятивалентного четырёхкоординированного атома фосфора. Добавление второго эквивалента даёт продукт присоединения двух молекул хинона к одному атому фосфора с образованием цвиттер-ионного соединения.

В случае использования DDP наблюдается внешне похожая картина, однако атом фосфора после присоединения хинона остаётся трёхвалентным. 3,6-(Ди-*трет.*-бутил)-ортобензохинон реагирует в ТГФ при комнатной температуре с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфаталеном (**1**) с образованием продукта 1,1-присоединения (**23**). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта реакции **23** содержит два уширенных дублета при 202.9 и 135.7 м.д. с КССВ равной $^3J_{\text{P,P}}=14$ Гц от неэквивалентных атомов фосфора. Структуру соединения **23** определяли с помощью РСА. В результате реакции атом фосфора P(1) дисфеноидную геометрию, став трёхвалентным и четырёхкоординированным. Расстояние между атомами P(1) и N(2) (2.340 Å) больше, чем сумма

ковалентных радиусов атомов (1.73 Å), но не превышает суммы Ван дер Ваальсовых (3.35 Å). В пятичленном гетероцикле P(2)N(1)N(2)C(22)C(21) произошло укорачивание всех связей по сравнению с исходной молекулой DDP за счёт π -ароматизации цикла. Длина связи C(22)-C(21) составляет 1.409 Å, что характерно для подобных связей в ароматических соединениях. Связь C(15)-C(16) имеет длину (1.36 Å) близкую к классической двойной связи C=C. Плоскость бензохинового фрагмента располагается под углом в 101.12° по отношению к связи P(1)-C(15).

Вполне логичным было предположить, что при добавлении второго эквивалента 3,6-(ди-*трет.*-бутил)-ортобензохинона к **23** присоединение пойдёт к двухкоординированному атому фосфора. Однако, как оказалось, в результате реакции второй моль бензохинона присоединился к гипервалентному атому фосфора. Спектр ЯМР ^{31}P { ^1H } продукта реакции **24** содержит два дублета при 188.5 и -66.5 м.д. соответственно, с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{P,P}}=10$ Гц. Дублет при 188.5 м.д., принадлежащий двухкоординированному атому фосфора, сдвинут в сторону сильного поля по сравнению со значениями, характерными для азафосфолов (200-240 м.д.), а дублет при -66.5 м.д. соответствует шестикоординированному фосфору, связанному с двумя молекулами 3,6-(ди-*трет.*-бутил)-ортобензохинона. По сравнению со спектром ЯМР ^{31}P { ^1H } соединения **23**, КССВ уменьшается с 14 до 10 Гц.

Геометрия молекулы **24** была оптимизирована методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31+G(d) (Рисунок 51). Она содержит пятивалентный шестикоординированный атом фосфора, соединенный с двумя молекулами бензохинона, имеющий октаэдрическую конфигурацию (тетрагональная бипирамида). Длина P-N составляет 2.169 Å, что значительно меньше, чем в молекуле **23** (2.340 Å), и так же не превышает суммы Ван дер Ваальсовых радиусов (3.35 Å) [221]. Угол между плоскостями бензохиновых фрагментов равен 93.84°, а угол вдоль гипервалентного взаимодействия N-P-O близок к линейному (174.77°). Таким образом, можно сделать вывод, что DDP подвергается последовательному окислительному присоединению двух молекул 3,6-(ди-*трет.*-бутил)-ортобензохинона к одному атому фосфора с образованием продуктов **23** и **24**, содержащих четырёхкоординированный и шестикоординированный атомы фосфора соответственно. Невалентное взаимодействие P-N при этом сохраняется.

Восстановление органогалогенидов фосфора до дифосфинов или циклополифосфинов с помощью металлов (Li, Na, K, Zn, Mg) - хорошо известный процесс, который, однако, может идти далее с разрывом связи P-P и образованием фосфидов металлов. Реакции вторичных фосфинов с монохлорфосфинами и первичных с дихлорфосфинами известны на протяжении уже 80 лет, они идут с образованием соединений со связью P-P и сопровождаются выделением хлористого водорода. Нам было интересно проследить, как в этом отношении ведет себя DDP, поскольку он обладает заметными донорными свойствами.

Оказалось, что DDP восстанавливает дифенилхлорфосфин до тетрафенилдифосфина. Вторым продуктом является дифосфин охарактеризованный нами ранее. Терафенилдифосфин (**25**) осаждали в эфире. В маточнике остаётся дифосфин **3**, который даёт в спектре ЯМР ^{31}P два уширенных синглета при 103.1 и 104.9 м.д. Спектр ЯМР ^{31}P тетрафенилдифосфина (**25**) содержит синглет при -15 м.д. В масс-спектре **25** присутствует пик, принадлежащий молекулярному иону **25** с $m/z=369.82$.

В случае дихлорфенилфосфина восстановление проходит с образованием пентафенилциклофосфолана (**26**) и дифосфина **3**. Спектр ЯМР ^{31}P **26** содержит мультиплет при -3 м.д. Масс-спектр **26** содержит сигнал от молекулярного иона с $m/z=540.40$.

Наиболее интересный результат получился при взаимодействии DDP с трихлоридом фосфора. Реакцию проводили в гексане при комнатной температуре в инертной атмосфере. В результате взаимодействия сразу, количественно, выпадает красный фосфор. В растворе

образуется DDPCl_2 (**8**). Спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ маточного раствора, содержащий синглет при 107 м.д., свидетельствует об образовании соединения **8** [232]. Красно-коричневый осадок был исследован с помощью масс-спектрометрии. Наиболее интенсивный сигнал в масс-спектре соответствует молекулярному иону $[\text{P}_4]^+$ с $m/z = 123.9$.

Выводы

1. Изучены реакции 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**1**) с галогенуглеводородами, присоединение которых может идти как по двум атомам фосфора (1,4-присоединение), так и по одному (1,1-присоединение) в зависимости от совокупности факторов. Объемные заместители затрудняют 1,1-присоединение, что приводит к образованию 1,4-изомеров. Термодинамическим фактором, способствующим образованию 1,1-изомеров является сохранение ароматичности одного из диазафосфольных циклов и дополнительное гипервалентное взаимодействие $\text{N} \rightarrow \text{P}$. При наличии легкоуходящих групп в растворе существует равновесие между 1,1- и 1,4-изомерами.

2. Синтезирован ряд стабильных аддуктов карбеноидных частиц R_2C с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном (**1**). Рассмотрение их геометрического и электронного строения показало, что природа заместителя R_2C определяет структуру образующегося соединения и характер связи фосфор-азот в диазадифосфапенталеновом фрагменте. Электрон-делокализирующие группы $(\text{ClC})_4\text{C}$, $(\text{HC})_4\text{C}$, $(\text{NC})_2\text{C}$ и $(\text{MeCO})_2\text{C}$ способствуют ковалентному связыванию $\text{N}-\text{P}$ и образованию цвиттер-ионного соединения, в то время как R_2C заместители, не обладающие таким свойством, приводят к невалентному взаимодействию азот-фосфор.

3. Показано, что в реакции DDPCl_2 с бензилидентрифенилфосфораном образуются продукты замещения одного (**197**) и двух атомов хлора (**198**) на Rh_3PCPh -группу. Установлено, что наличие легко уходящей группы (анион хлора) способствует образованию стабилизированного катиона (**197i**) с делокализацией положительного заряда и заметным удлинением связи фосфор-азот (в цикле с трехкоординированным фосфором). С другой стороны, ковалентное $\text{P}-\text{C}$ связывание заместителей у обоих атомов фосфора в диазадифосфапенталеновом фрагменте приводит к существенному искажению его геометрии и пирамидализации атомов азота.

4. Установлено, что окислительное присоединение ди-*трет.*-бутилортобензохинона идёт к одному атому фосфора, в результате чего он становится гипервалентным (трёхвалентным четырёхкоординированным). Второй эквивалент бензохинона присоединяется к тому же атому фосфора, делая его пятивалентным шестикоординированным.

5. С помощью методов ЯМР ^{31}P и масс-спектропии показано, что при действии DDP на ароматические хлорфосфины происходит образование связи $\text{P}-\text{P}$, при этом Rh_2PCl восстанавливается до тетрафенилдифосфина, RhPCl_2 – до соответствующего пентафосфола, PCl_3 – до элементарного (красного) фосфора.

6. Нами было продемонстрировано, что при взаимодействии DDP с различными классами соединений, двухкоординированный атом P^{III} в нем сохраняет свою валентность.