



ГАЛЬПЕРИН ВАДИМ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ –
ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НОВОГО КЛАССА АННЕЛИРОВАННЫХ
ДИАЗАФОСФОЛОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук.

**Научный
руководитель:**

Корнев Александр Николаевич
доктор химических наук

**Официальные
оппоненты:**

Брель Валерий Кузьмич
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Османов Владимир Кимович

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры производственной безопасности экологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

**Ведущая
организация:**

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр» Российской академии наук

Защита диссертации состоится «14» декабря 2018 года в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.130.02 при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского и Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/852>

Автореферат разослан « » _____ 2018 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
д.х.н, профессор



А. В. Гушин

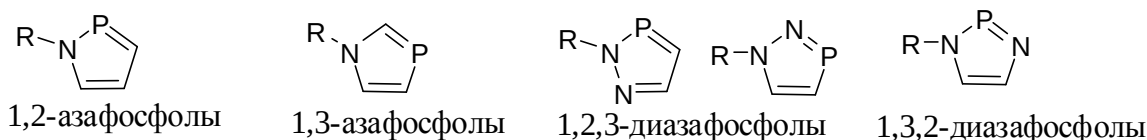
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фосфолы являются ненасыщенными, как правило неароматическими пятичленными гетероциклами, обладающими поляризуемой, электроноизбыточной *цис*-диеновой π -системой, связанной с атомом фосфора.

Одним из наиболее важных свойств фосфолов является их способность функционировать в качестве лигандов в координационной химии. В последнее время эта область значительно активизировалась, отчасти потому, что некоторые из комплексов могут быть использованы как катализаторы в важных органических реакциях. Благодаря наличию неподелённой электронной пары у атома фосфора, фосфолы могут вести себя, с одной стороны, как классические двухэлектронные донорные лиганды. С другой стороны, обладая двойными связями, они способны координироваться с помощью циклической диеновой системы.

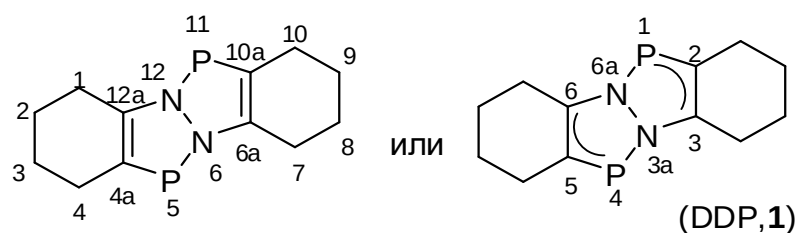
Другим, не менее важным аспектом практического применения фосфолов, является использование их в качестве «строительных блоков» для синтеза органических π -сопряженных полимерных материалов, имеющих большой потенциал применения в электронных и оптоэлектронных устройствах. Пятичленным гетероциклом, содержащим гетероатомы вместе с атомом фосфора, в настоящее время уделяется все большее внимание в связи с их потенциальной возможностью служить прекурсорами для π -сопряженных материалов.

Азафосфолы являются пятичленными 6π -ароматическими гетероциклами, содержащими атом σ^2, λ^3 -фосфора и атом σ^3, λ^3 -азота.

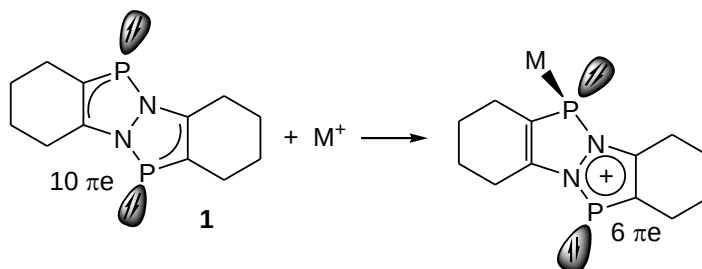


Двухкоординированный атом фосфора вносит один π -электрон в ароматический секстет, в то время как атом азота поставляет два электрона, что в целом дает пятичленную 6π -электронную ароматическую систему. Большинство азафосфолов, однако, являются низкорекционными соединениями. Атом фосфора, входящий в состав азафосфолов, не поддается воздействию электрофильных реагентов и является слабым σ -донором при комплексообразовании с металлами.

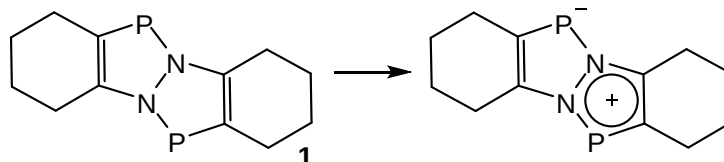
Недавно нами был получен 1,2,3,4,7,8,9,10-октагидро-6*H*,12*H*-[1,2,3]бензодиазафосфоло[2,1*a*][1,2,3]бензодиазафосфол (**1**), принадлежащий к классу аннелированных диазафосфолов, содержащий двухкоординированный атом фосфора и плоский гидразиновый блок (по другой классификации дициклогексан-аннелированный 3*a*,6*a*-диаза-1,4-дифосфапентален (DDP, **1**)), но обладающий принципиально новыми химическими свойствами [*Inorg. Chem.* **2014**, 6, 3243-3252].



Графическая формула 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена необычна в том плане, что ее невозможно изобразить с помощью канонических льюисовых структур. Согласно графическому изображению, молекула **1** должна быть бирадикалом. Однако синглетное состояние **1** оказалось выгоднее триплетного на 40 ккал/моль. Координационная активность DDP существенно 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.



Уникальность свойств **1** определяется высокой поляризуемостью π-системы и возможностью иметь индуцируемую внешним (+) зарядом повышенную электронную плотность на одном из атомов фосфора за счет переноса заряда от другого атома фосфора и 6π-ароматизации одного из гетероциклов.



Очевидно, что изучение химических свойств 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**1**) имеет большое значение как для фундаментальной науки (лиганд в координационной химии, стабилизация активных частиц, низковалентные соединения фосфора), так и для прикладной науки (комплексы для гомогенного катализа, строительные блоки для π-сопряженных полимерных материалов, нелинейно-оптические полимеры), и может открыть новые аспекты как в химии гетероциклических соединений фосфора в частности, так и химии элементоорганических соединений в целом.

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 делокализации заряда в функциональных группах на характер связывания N-P в DDP-производных.

4. Изучение структурных особенностей полученных соединений, содержащих гипервалентные взаимодействия азот-фосфор.

Объектами исследования в данной работе являются аннелированный 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален и его производные, полученные в ходе экспериментов.

Методология и методы исследования. В ходе работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач, сочетающий методы тонкого органического синтеза и современных физико-химических методов исследований. Исходные и полученные соединения чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому при их синтезе, выделении и идентификации использовалась техника Шленка. Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным и разработанным в рамках данной работы методикам. Выделение и очистку полученных соединений осуществляли с помощью возгонки и перекристаллизации. Для определения структуры и физико-химических характеристик полученных соединений, применяли методы ИК-, УФ-, масс-спектро스코пии, элементного анализа, ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна. Впервые показано, что при взаимодействии моно- и полигалогеналкилов с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном образуются продукты 1,1- или 1,4-присоединения в зависимости от субстрата, где атом фосфора(III) сохраняет свою валентность, в то время как реакции присоединения галогенуглеводородов для обычных азафосфолов неизвестны. Показано, что продукты 1,1-присоединения галоидалкилов и хинонов характеризуются наличием гипервалентного (трёхвалентного четырёхкоординированного) атома фосфора.

Впервые осуществлен синтез стабильных «аддуктов» карбенов с DDP. Исследования R_2C -производных показали, что N-P связывание в каркасе DDP определяется природой R_2C фрагмента. Электрон-делокализирующие группы $(ClC)_4C$, $(HC)_4C$, $(NC)_2C$, и $(MeCO)_2C$ поддерживают ковалентное N-P связывание и образование цвиттер-ионных соединений, в то время как R_2C заместители, не обладающие таким качеством, способствуют формированию слабого нековалентного взаимодействия N-P.

Впервые изучен процесс трансилидирования между 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном и бензилидентрифенилфосфораном ($Ph_3P=CHPh$), приводящий к продуктам монозамещения и дизамещения атомов хлора на $Ph_3P=CPh$ - группу в зависимости от мольного соотношения реагентов. Показано, что продукт монозамещения может существовать в растворе как в ионной, так и в молекулярной формах в зависимости от типа растворителя.

Впервые показано, что 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален ведёт себя как восстановитель по отношению к хлоридам фосфора, восстанавливая дифенилхлорфосфин до тетрафенилдифосфина, дихлорфенилфосфин - до

пентафенилциклопентафосфолана $(\text{PhP})_5$, трихлорид фосфора - до элементарного (красного) фосфора.

Положения, выносимые на защиту:

- Взаимодействие галоидных алкилов с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном, приводящее к продуктам 1,1- и 1,4-присоединения.
- Синтез карбеноидных производных 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (“ R_2C -аддуктов”)
- Изменение характера N-P связывания в DDP-каркасе в зависимости от способности R_2C -заместителей к делокализации заряда.
- Реакции трансилидирования 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена при взаимодействии с бензилидентрифенилфосфораном.
- Восстановление хлорфосфинов 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены сведения о химических свойствах 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена - первого представителя нового класса аннелированных азафосфолов (гетеропенталенов), расширяющие известные представления о свойствах и структуре фосфорсодержащих гетероциклов. Показано, что DDP демонстрирует совершенно иные химические свойства по сравнению с обычными азафосфоланами, обусловленные специфическим электронным строением.

Практическая значимость работы состоит в разработке подходов к функционализации 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена – синтезу производных DDP, являющихся строительными блоками для получения олигомеров и полимеров, имеющих большой потенциал в создании материалов для органической электроники.

Степень разработанности темы. Активное развитие химии азафосфолов началось с середины 80-х годов 20 века. За это время накоплено значительное количество информации об их строении, химических свойствах и возможном практическом применении. В тоже время, информация о представителях этого класса, полученных на основе производных гидразина, практически отсутствует, что открывает широкое поле для фундаментальных исследований в этой области.

В своей работе автор опирался на работы отечественных и зарубежных учёных, специализирующихся в области химии азафосфолов. Наибольший вклад в развитие этого направления внесли иностранные учёные, такие как А. Ардуенго, Р.К. Бансаль, Н. Гупта, Дж. Хейнике, А. Шмидптер. Среди отечественных специалистов стоит отметить работы Б. А. Арбузова, И. А. Литвинова, А.Н. Пудовик.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, снятии спектров ЯМР, подготовке образцов для анализа ДСК, ИК, MS, ЭПР. Диссертант принимал

непосредственное участие в постановке целей и задач исследований, обработке и анализе полученных результатов, планировании и выполнении экспериментов, написании тезисов и отчётов, подготовке материалов для научных статей. ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О. В. (ИМХ РАН), к.х.н. Хамалетдинова Н. М. (ИМХ РАН), эксперименты ЭПР выполнены к.х.н. Куропатовым В.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О. В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены расчётной группой д.х.н. Фукина Г. К. (ИМХ РАН), квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Корневым А.Н. (ИМХ РАН), ДСК выполнен Араповой А. В. (ИМХ РАН), хроматографические и масс-спектрометрические исследования выполнены Ковылиной Т. А. (ИМХ РАН).

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из наименований. Работа изложена на 194 страницах машинописного текста и включает 123 схемы, 63 рисунка, 20 таблиц.

Степень достоверности и апробация результатов. Все полученные результаты и описанные процессы в полной мере исследованы современными физико-химическими методами, охарактеризованы кристаллографически и спектрально, их состав подтвержден элементным анализом.

Результаты исследований докладывались на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Казань, 2014 г.), 20-ой Нижегородской сессии молодых учёных (г. Арзамас, 2015 г.), Международной конференции «Металлоорганическая и координационная химия: проблемы и достижения» (VI Разуваевские чтения, г. Нижний Новгород, 2015 г.), «Оргхим-2016» XIX Молодёжная конференция-школа по органической химии (Санкт-Петербург, 2016 г.), XXI Международной конференции по химии фосфора (г. Казань, 2016 г.), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Нижний Новгород, 2017 г.), XX Молодёжной школе-конференции по органической химии (г. Казань, 2017 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 7 тезисах докладов конференций.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской Академии наук. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. Работа поддержана грантами РНФ № 14-13-01015 и № 14-13-01015-П.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. В литературном обзоре описаны последние достижения в области методов получения, применения и реакционной способности аза- и диазафосфолов, а также приведены некоторые данные о свойствах и прикладном использовании фосфолов. Обсуждение результатов содержит собственные данные по изучению химических свойств DDP и его производных. В экспериментальной части приводится описание методик получения исходных соединений, продуктов реакций и их физико-химических свойств.

Реакции 1,1- и 1,4 – присоединения к DDP

Взаимодействие DDP с моногалогенуглеводородами

Реакция DDP с трифенилхлорметаном

Трифенилхлорметан реагирует с DDP в ТГФ с образованием продукта 1,4-присоединения (Схема 1).

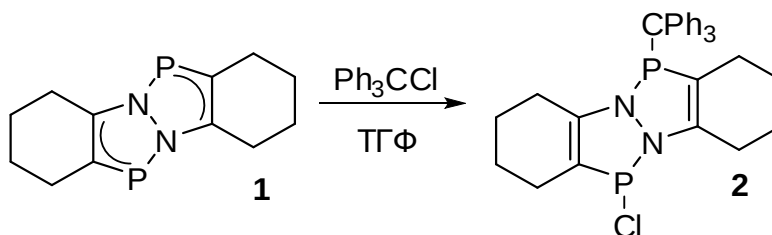


Схема 1

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси содержит два дублета при 125.2 и 76.1 м.д. с КССВ $^3J_{\text{P,P}} = 17$ Гц от двух неэквивалентных атомов фосфора.

Соединение **2** достаточно устойчиво при комнатной температуре в твердом состоянии. Однако в растворе **2** претерпевает медленное превращение (в течение двух недель), сопровождающееся образованием устойчивого трифенилметильного радикала, что было подтверждено методом ЭПР. Вторым продуктом является дифосфин **3**, охарактеризованный нами ранее.

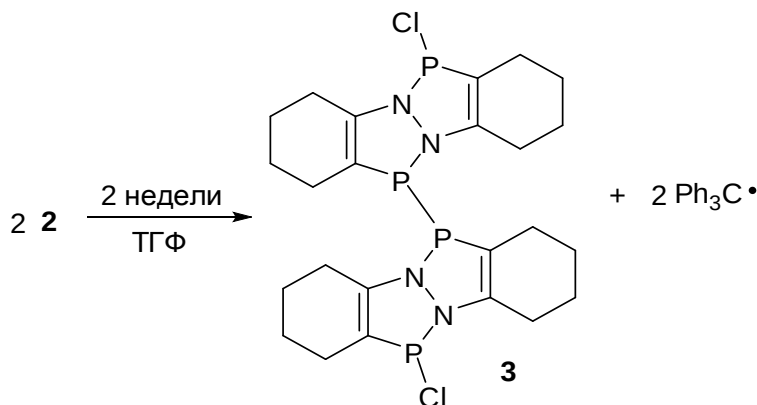


Схема 2

Реакция DDP с бензилхлоридом

В отличие от Ph_3CCl , реакция бензилхлорида с DDP протекает иначе, с образованием продукта 1,1-присоединения (**4**) (Схема 3).

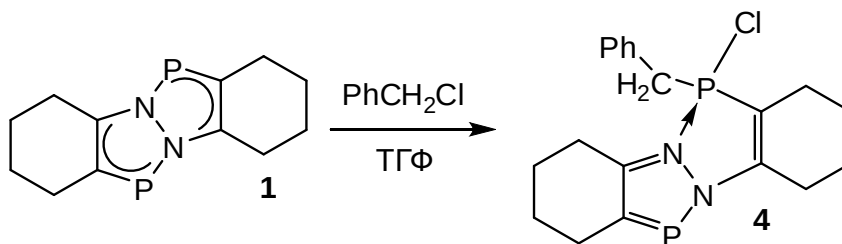


Схема 3

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **4** содержит дублет при 57.5 м.д. с КССВ $^3J_{\text{P,P}} = 13$ Гц и уширенный сигнал при 169.1 м.д.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование продукта 1,1-присоединения. Молекулярная структура **4** изображена на рисунке 1.

В то время как угол $\text{N}(2)\text{-P}(2)\text{-Cl}(1)$ близок к линейному ($174,77(4)^\circ$), угол между плоскостью $\text{P}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(2)\text{C}(1)$ и гипервалентной связью $\text{N}\rightarrow\text{P}$ составляет $150,0^\circ$. Атом фосфора в **4** имеет дисфеноидную геометрию с аксиальным расположением атомов азота $\text{N}(2)$ и хлора $\text{Cl}(1)$. Расстояние $\text{P}(2)\text{-N}(2)$ ($2.191(2)$ Å) больше, чем сумма ковалентных радиусов элементов (1.73 Å), но заметно короче суммы соответствующих Ван дер Ваальсовых радиусов (3.35 Å).

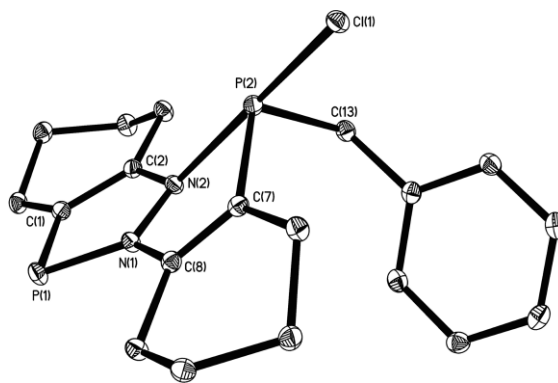


Рисунок 1. Молекулярная структура **4**.

Стоит отметить, что гипервалентное взаимодействие $\text{N}(2)\text{-P}(2)$ в соединении **4** может трансформироваться в обычную ковалентную связь при диссоциации или отрыве хлорид-иона. Добавление дихлорида германия, который склонен формировать комплексный анион $[\text{GeCl}_3]^-$, дает комплексную соль **5**, содержащую «нормальную» связь P-N в катионном фрагменте (Схема 4).

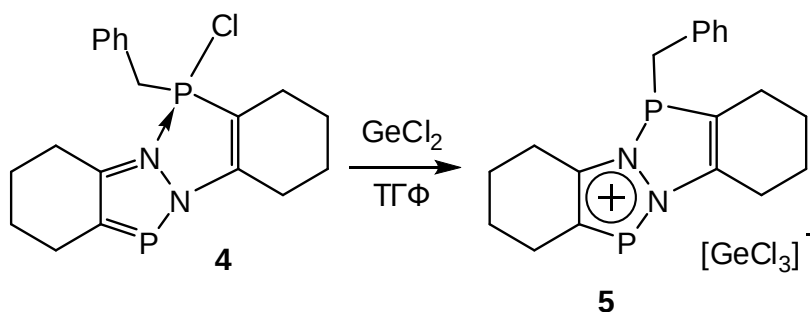


Схема 4

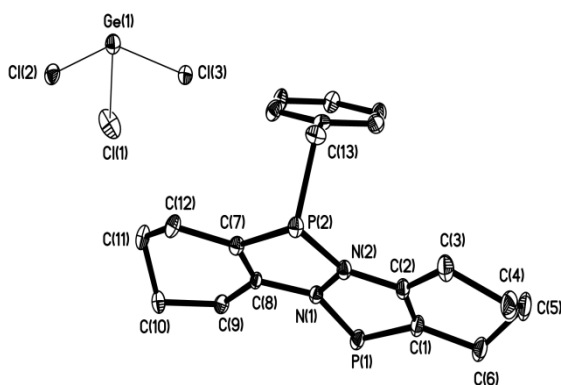


Рисунок 2. Молекулярная структура 5.

Молекулярная структура 5 изображена на рисунке 2.

Фосфор-азотная связь P(2)-N(2) укорачивается от 2.191(2) Å в **4** до 1.785(3) Å в **5**, становясь, таким образом, ковалентной.

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **5** содержит два синглета при 86.2 и 214.3 м.д., соответствующих трех- и двухкоординированным атомам фосфора, соответственно. Стоит отметить, что не наблюдается КССВ между магнитно-неэквивалентными атомами фосфора.

Реакция DDP с 1 – бром – 2 - фенилацетиленом

3а,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 дибромдизаадифосфапенталена (**7**), который выделяется в виде желтых кристаллов (Схема 5).

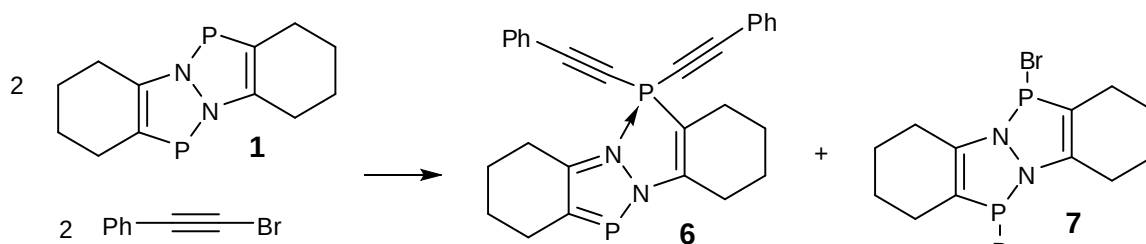


Схема 5

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта 1,1-присоединения содержит дублет дублетов при 222.4 и -70.1 м.д., отнесенных к двухкоординированному и трехкоординированному атомам фосфора соответственно. Геометрия соединения **6** была оптимизирована с помощью метода DFT/B3LYP в базе 6-31G(d). 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 (DDPCl₂, **8**) на фенилэтинильные группы при действии фенилэтиниллития (Схема 6).

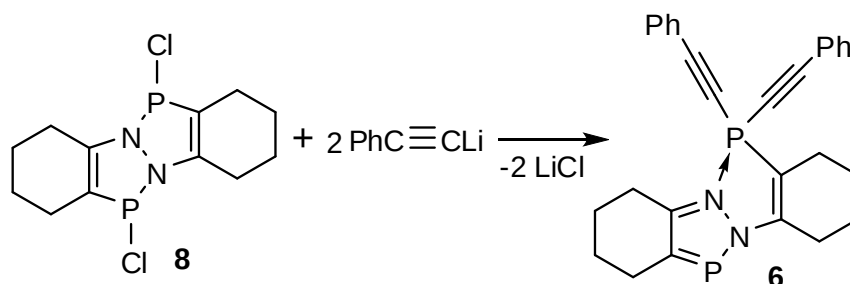


Схема 6.

Нами также была оптимизирована геометрия возможного изомерного продукта присоединения, 1,4-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена. Расчеты показали, что его образование на 13.9 ккал/моль менее выгодно по общей энергии, чем образование 1,1-изомера.

Взаимодействие DDP с полигалогенуглеводородами

Реакция DDP с дибромметаном

Бромсодержащие полигалогенуглеводороды реагируют с DDP достаточно активно. Бромистый метилен при нагревании с DDP в толуоле дает два продукта, одним из которых является продукт замещения двух атомов брома (**9**), другим - продукт бромирования DDP (**10**) (Схема 7). 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) (Рисунок 3).

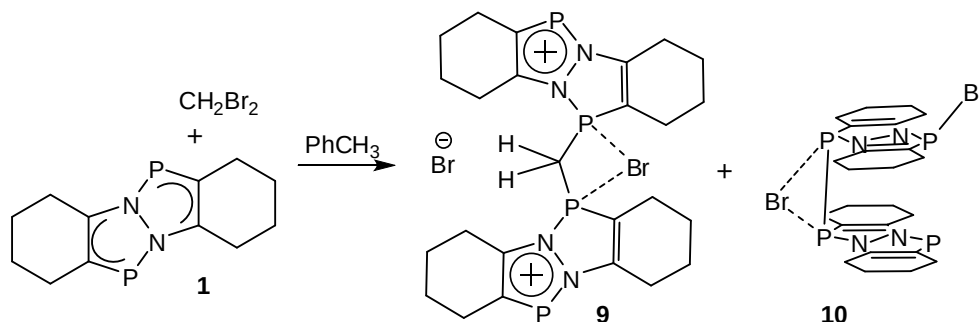


Схема 7

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)°.

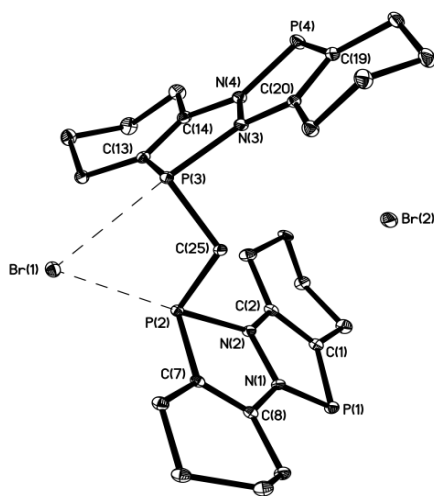


Рисунок 3. Молекулярная структура **9**.

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. Молекулярная структура **10** изображена на рисунке 4. Расположение DDP-фрагментов в **10** также определяется координационным взаимодействием одного из атомов брома (Br(2)) одновременно с двумя атомами фосфора (P2, P3) 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}P { ^1H }, дифосфин **10** не дает спектра ЯМР ^{31}P { ^1H } в интервале температур -50 – + 30°C. Отсутствие спектра, очевидно, так же связано с быстрыми

процессами диссоциации-ассоциации во временной шкале ЯМР.

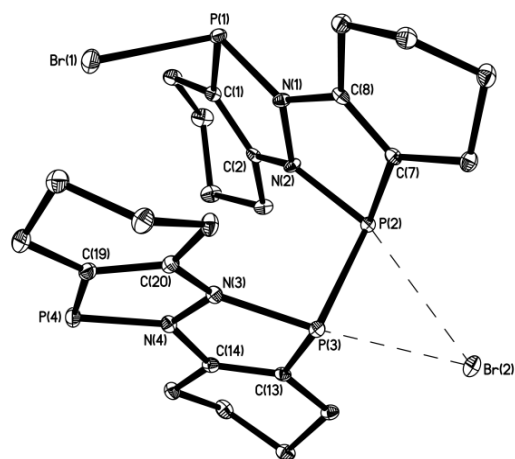


Рисунок 4. Молекулярная структура **10**.

Реакция DDP с дибромдифторметаном

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**) (Схема 8).

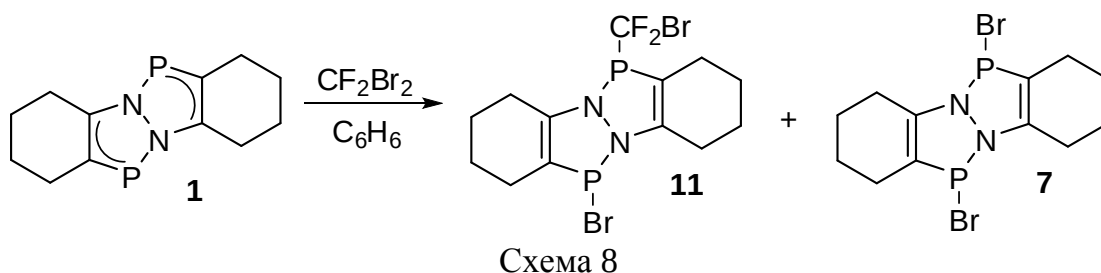


Схема 8

Соединение **11** кристаллизуется с примесью 1,4-дибромо-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена **7** (в соотношении 95% **11** и 5% **7**), который занимает те же позиции в кристаллографической ячейке, что и **11** (Рисунок 5).

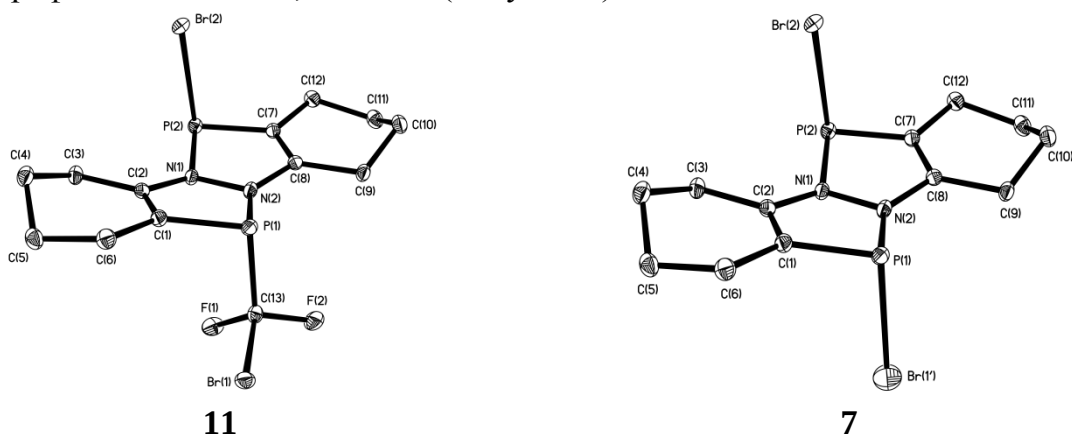


Рисунок 5. Молекулярные структуры соединений **11** и **7**.

Путем дробной перекристаллизации продуктов реакции DDP с CF_2Br_2 нам удалось выделить монокристаллы 1,4-дибромо-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена (**7**) в чистом

виде. Геометрия молекулы **7** (Рисунок 5) во многом близка 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталену (DDPCl₂), охарактеризованному нами ранее.

Реакция CF₂Br₂ с DDP в условиях избытка последнего не останавливается на первой стадии, а приводит к продукту замещения обоих атомов брома (**12**) (Схема 9). Для соединения **12** реализуется случай последовательного 1,4- и 1,1- присоединения. Атомы брома образуют с атомами фосфора ковалентные связи. Молекулярная структура **12** изображена на рисунке 6. Атом фосфора P(2B) становится при этом трехкоординированным, в то время как атом P(1A) реализует две дополнительные валентности и становится четырехкоординированным с дисфеноидным окружением.

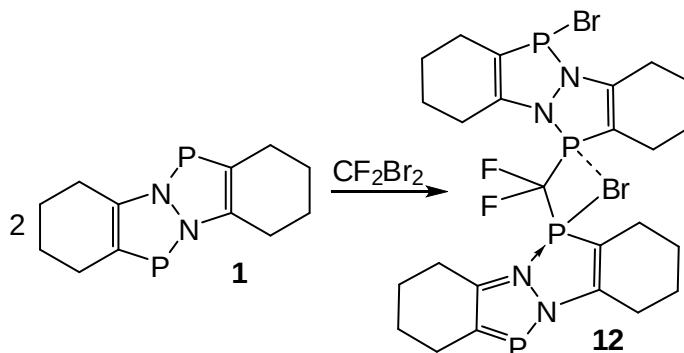


Схема 9

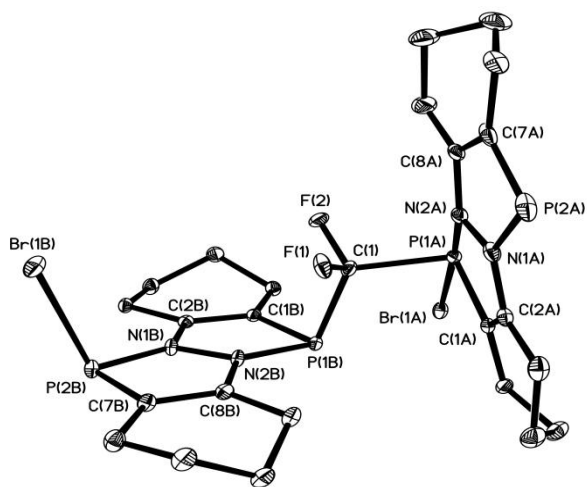


Рисунок 6. Молекулярная структура **12**.

Взаимное расположение DDP фрагментов в молекуле **12**, так же как и в аналоге **9**, определяется координационным взаимодействием одного из атомов брома (Br(1A)) одновременно с двумя атомами фосфора (P(1A), P(1B)) таким образом, что линии связей N(2A)-P(1A) (угол N-P-Br составляет 177.18(5)) и N(2B)-P(1B) (174.92(5)) сходятся к атому Br(1A) под углом 69.32°. Контакты Br(1A)⋯P(1B) и Br(1A)⋯P(1A) составляют при этом 3.0111(5) и 2.7057(5) Å, что существенно меньше суммы Ван дер Ваальсовых радиусов элементов (3.65 Å).

Реакция DDP с трис(пентафторфенил)фосфином.

Известно, что связь C-F в галогенопроизводных углеводородов менее подвижна, чем C-Br и C-Cl, и в стандартных условиях не вступает в реакции с обычными фосфинами. Нами было показано, что при не большом нагревании DDP реагирует с трис(пентафторфенил)фосфином по связи C-F с образованием продукта 1,1-присоединения (Схема 10), что было подтверждено методами ЯМР ³¹P и хромато-масс-спектрологии.

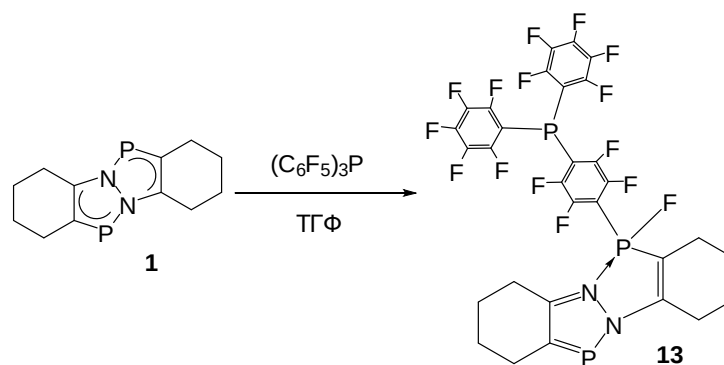


Схема 10

Об образовании связи P-F свидетельствует дублет в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 52.3 м.д. с КССВ $^1J_{\text{P,F}} = 672$ Гц. Дублет, в свою очередь, состоит из мультиплетов, отражающих взаимодействия ядер фтора и фосфора с КССВ $\sim 16\text{--}19$ Гц ($^3J_{\text{P,F}}$, $^3J_{\text{P,P}}$). Мультиплеты при 203.1 и -73.5 м.д. отнесены к атомам двухкоординированного фосфора и фосфора в окружении ароматических колец соответственно.

Реакция DDP с гексахлорциклопентадиеном

Реакция гексахлорциклопентадиена с тремя эквивалентами DDP в ТГФ идёт с образованием двух продуктов **14** и **3** (Схема 11).

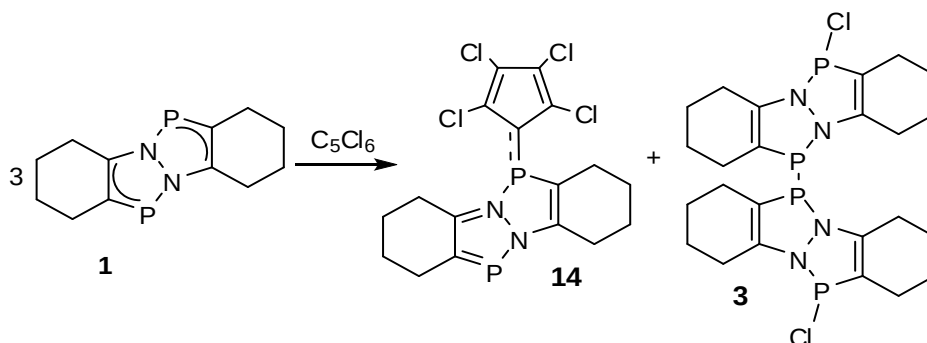


Схема 11

Молекулярная структура соединения **14** с нумерацией атомов показана на рисунке 7 вместе с графической формулой для ясности.

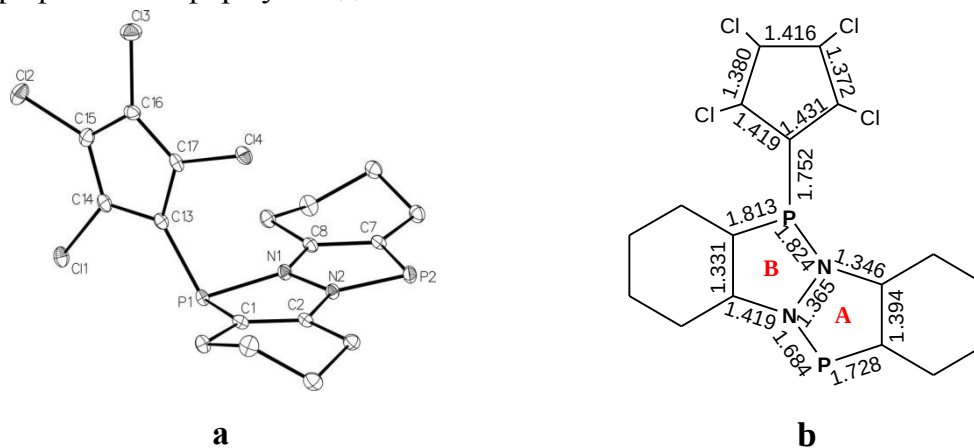


Рисунок 7. (а) Молекулярная структура **14**; (б) Графическая формула **14** с основными длинами связей в Å.

Наиболее интересные аспекты структуры связаны с длинами связей P(1)-C(13), N(1)-P(1) и геометрией атома фосфора. Фактически, расстояние P(1)-C(13), 1,752(3) Å заметно короче, чем типичная одинарная связь, что свидетельствует о наличии двоевязанности. Атом C(13) имеет почти плоскую геометрию с суммой валентных углов равной 359.57°. Предполагая двойное связывание P(1)-C(13), трудно объяснить образование ковалентной связи P(1)-N(1) и пирамидальную конфигурацию атома фосфора.

Анализ распределения зарядов показал, что положительный заряд в основном локализован на трёхкоординированном атоме фосфора. Атом углерода C(13) Ср-кольца имеет наибольший отрицательный заряд (-0.153 e), в то время как другие атомы Ср-кольца имеют заряды по Малликену в диапазоне -0.094 – (-0.134), что свидетельствует о значительной делокализации электронной плотности по кольцу. Структуру соединения **14** можно описать структурами Льюиса, изображенными на схеме 12.

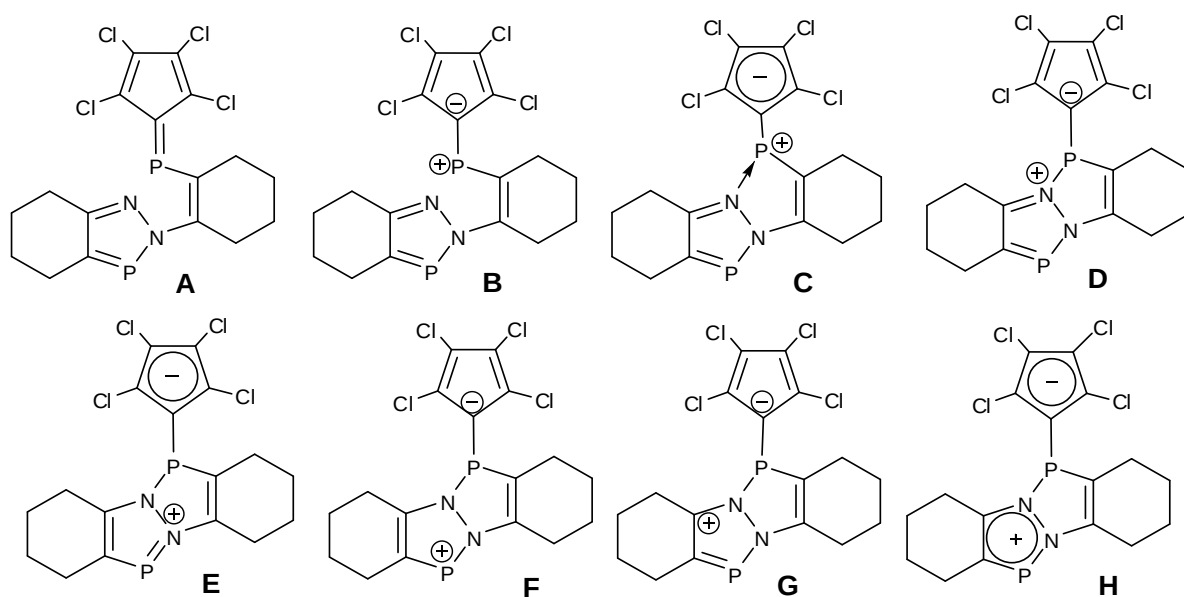


Схема 12

Структура Льюиса **A** 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 по связи P(1)-C(13), которое отражает структура **B**. Структура **C** демонстрирует делокализацию отрицательного заряда по Ср-кольцу и предоставление неподелённой пары атома азота положительно заряженному атому фосфора, что далее приводит к образованию ковалентной связи N-P (**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 цвиттер-ион **H** со значительной делокализацией зарядов. Такая структура соответствует высокому значению расчетного дипольного момента (10.85 D).

Успешное получение необычного карбеноидного «аддукта» DDP с тетрахлорциклопентадиенилиденем, заставило нас обратиться к поиску и синтезу других аналогичных соединений и анализу их структурных особенностей.

Структурное разнообразие «аддуктов» карбенов с DDP

Синтез «аддукта» дицианометилидена DDP

Добавление малононитрила к DDPCl_2 (**8**) в присутствии Et_3N приводит к образованию соединения **15**, представляющего собой красный поликристаллический порошок. (Схема 13).

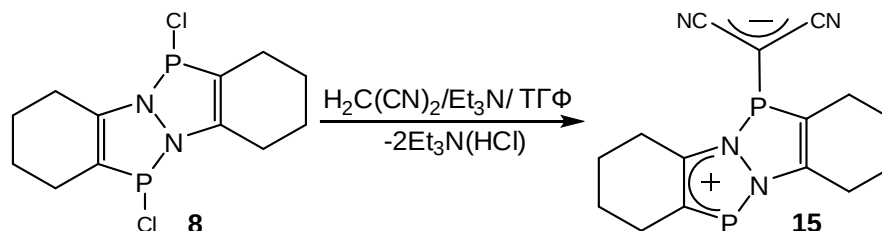


Схема 13

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **15** в ТГФ- d_8 содержит два синглета при 108.6 и 205.4 м.д., относящиеся к трёх- и двухкоординированному атомам фосфора соответственно. Мы установили, что частота колебаний связи $\nu(\text{CN})$ в продукте **15** (2203 см^{-1}) сдвигается на 70 см^{-1} относительно аналогичной связи в исходном малононитриле (2273 см^{-1}), что свидетельствует о переносе заряда от DDP к фрагменту $\text{C}(\text{CN})_2$ в **15**.

«Аддукт» DDP с диацетилкарбеном

Изначально предполагалось, что при взаимодействии DDPCl_2 (**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 (Схема 14).

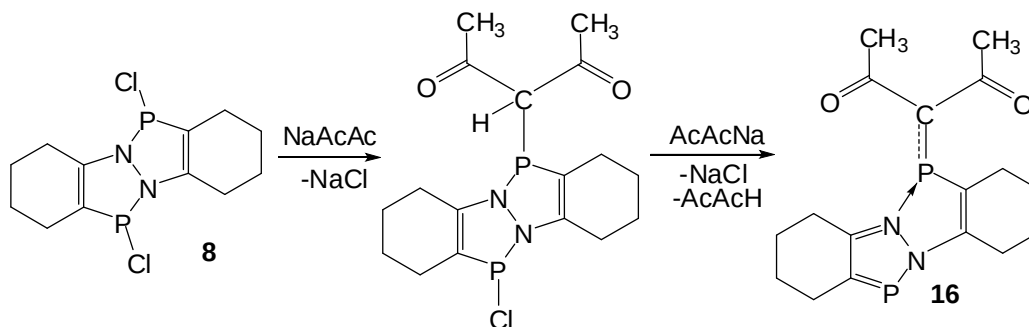


Схема 14

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта **16** представляет собой дублет дублетов при 206.6 м.д. и 63.9 м.д. с КССВ $^3J_{\text{P,H}} = 13$ Гц. Идентичность спектров ^{31}P и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и отсутствие дополнительных расщеплений спектральных полос ($^2J_{\text{P,H}}$) свидетельствует о депротонировании центрального атома углерода в ацетилацетонатном фрагменте.

Попытки выделения **16** в виде монокристаллов для РСА к успеху не привели, поскольку со временем происходило его дальнейшее превращение в растворе. Через 4 дня нам удалось выделить монокристаллы соединения **17**, которое образовалось в результате димеризации аддукта **16** (Схема 15). Рентгеноструктурные исследования

показали, что димеризация приводит к образованию связи между атомами фосфора P(1)–P(2) (2.201(1) Å), с которыми связан ацетилацетонатный фрагмент. Один из ацетилацетонатных фрагментов переходит в енольную форму, образуя связь атома кислорода O(3) с атомом фосфора P(1) (1.715(3) Å) соседнего фрагмента. В результате этого, атом фосфора P(1) становится пятивалентным, и его окружение можно описать как тригональную бипирамиду.

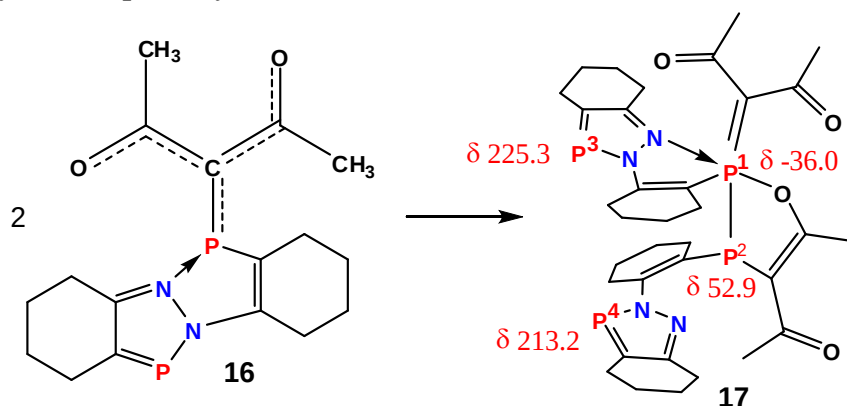


Схема 15

Известно, что стерически незатрудненные фосфаалкены ($RP=CR_2$) могут димеризоваться по принципу «голова к хвосту». Аддукт диацилкарбена с двухкоординированным фосфором(III) (16) демонстрирует иной тип ассоциации - «голова к голове» с переходом гипервалентного состояния фосфора (в 16) в «нормальные» валентные состояния (пятивалентное пятикоординированное и трехвалентное трехкоординированное) в димере 17.

Влияние электронных свойств заместителя R_2C на структурные особенности R_2C - «аддуктов» DDP и природу N-P связывания

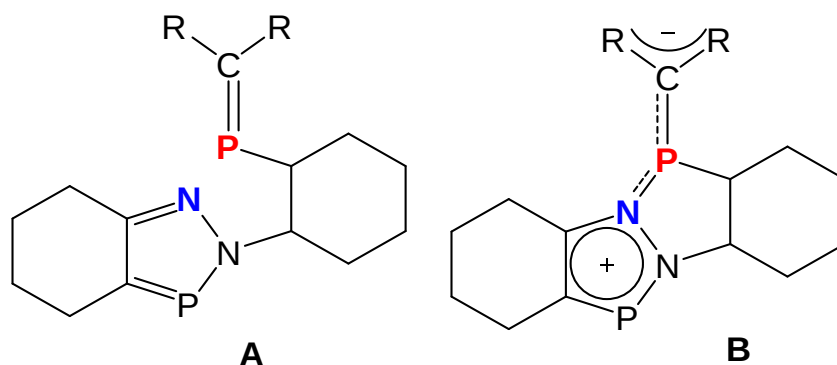


Схема 17

Таким образом, наше исследование R_2C -производных 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (1) показало, что связь N-P в DDP-фрагменте определяется природой R_2C -группы. Электрон-делокализирующие группы $(ClC)_4C$, $(NC)_2C$, $(HC)_4C$ и $(MeCO)_2C$ способствуют ковалентному характеру связи N-P и образованию цвиттер-ионных соединений согласно структуре B, тогда как заместители R_2C , которые не обладают таким свойством, содержащие даже акцепторные заместители, ведут к нековалентному

взаимодействию N-P и результирующая молекула имеет структуру **A**. В то же время длины связей P-CR₂ для соединений с заместителями, не обладающими электрон-делокализирующими свойствами, лучше соответствуют двойным связям (Таблица 1). Следует также отметить, что «илидный» атом углерода во всех соединениях имеет плоскую sp²-геометрию.

Таблица 1. Избранные длины связей (Å) в аддуктах DPP-CR₂.

Связь	R ₂ C							
	(MeCO) ₂ C ^[b] 16	(ClC) ₄ C ^[c] 14	(NC) ₂ C ^[b] 15	(HC) ₄ C ^[b]	Ph ₂ C ^[b]	Me ₂ C ^[b]	(C ₆ F ₅) ₂ C ^[b]	Cl ₂ C ^[b]
C _{yl} -P	1.754	1.752	1.754	1.729	1.706	1.698	1.694	1.689
P-N	1.884	1.824	1.952	1.994	2.771	2.697	2.407	2.621

^[b] структуры, оптимизированные методом DFT/B3LYP в базисе 6-31+ G(d); ^[c] PCA.

Получив необычные результаты, касающиеся структурных особенностей карбеноидных «аддуктов» DDP, наше внимание было обращено в сторону илидов фосфония, которые формально также являются аддуктами карбенов с третичными фосфинами. Интерес представляли возможности трансилидирования и аспекты сопряжения в продуктах, сочетающих в себе фрагменты DDP и илида фосфония.

Реакции трансилидирования с участием DDPCl₂

Мы использовали реакцию трансилидирования для введения илидных групп (Ph₃P=CPh-) к диазидифосфапенталеновому остову с целью изучить их влияние на электронное строение и геометрию образующихся продуктов.

Реакция бензилидентрифенилфосфорана с DDPCl₂ (2:1)

Реакция DDPCl₂ (**8**) с двумя молями бензилидентрифенилфосфорана (БТФ) в ТГФ протекает при комнатной температуре с образованием продукта монозамещения **19** и соли бензилтрефенилфосфония в виде бесцветного осадка (Схема 18). Кристаллы продукта, полученные из ТГФ, были охарактеризованы с помощью PCA.

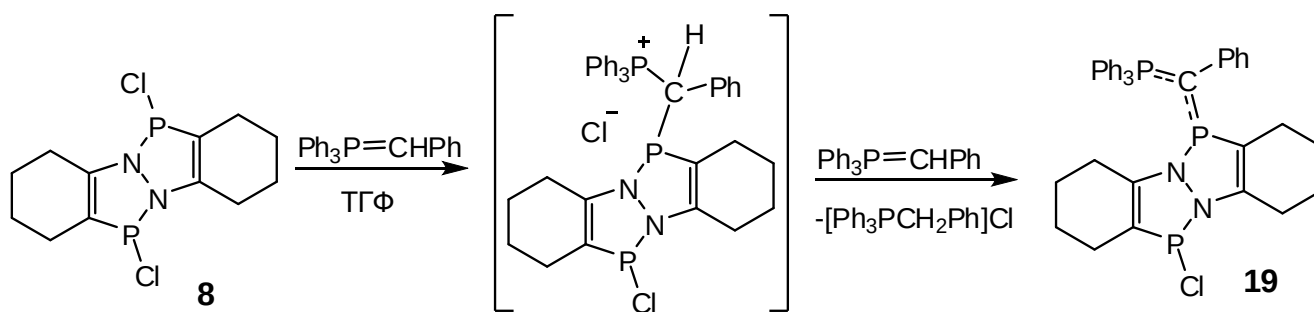


Схема 18

Молекулярная структура соединения **19** изображена на рисунке 8. Илийный атом углерода C(13) в молекуле **19** находится в sp^2 -гибридизированном состоянии (сумма валентных углов 360°) и образует неравноценные связи с соседними атомами фосфора.

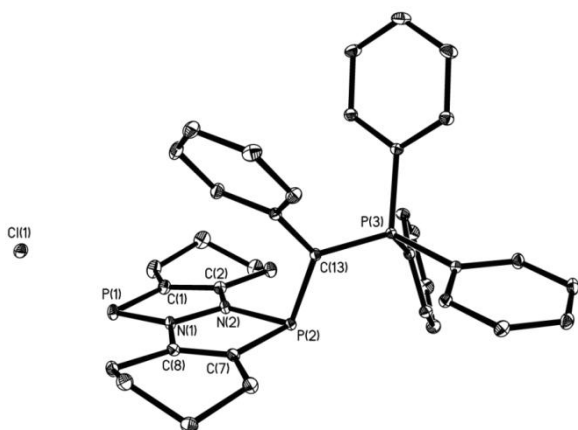


Рисунок 8. Молекулярная структура **19**

Геометрия пятичленных гетероциклов в молекуле **19** близка к планарной.

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 $P^{\equiv}C^{\equiv}P$.

При изучении спектра ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ соединения **19** выяснилось, что его параметры сильно зависят от используемого растворителя (Таблица 2).

Таблица 2. Данные спектров ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ для соединения **19** в различных растворителях.

Растворитель	δ , м.д.			$J_{P,P}$, Гц	
	P(1)	P(2)	P(3)	$J_{2,3}$	$J_{1,2}$
ТГФ	145.0	65.1	23.8	188	26
пиридин	194.0	92.1	25.4	195	13
PhCN	199.0	100.0	25.0	195	10
CH ₂ Cl ₂	203.2	107.7	25.9	193	7
MeCN	204.6	106.7	26.6	193	7

Химический сдвиг атома P(3), принадлежащего фосфониевому фрагменту Ph₃P-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 **19**: молекулярной **19** (**m**) и ионной **19** (**i**) (Схема 22).

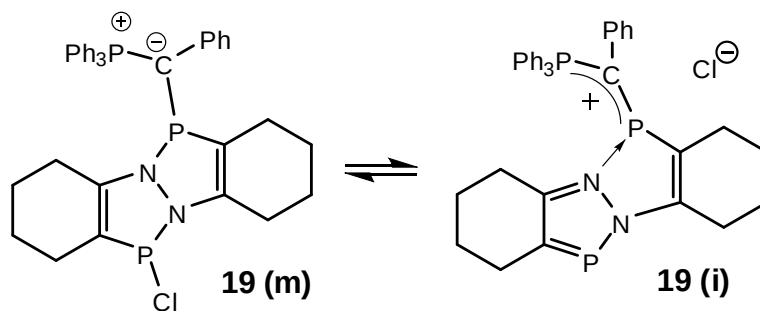


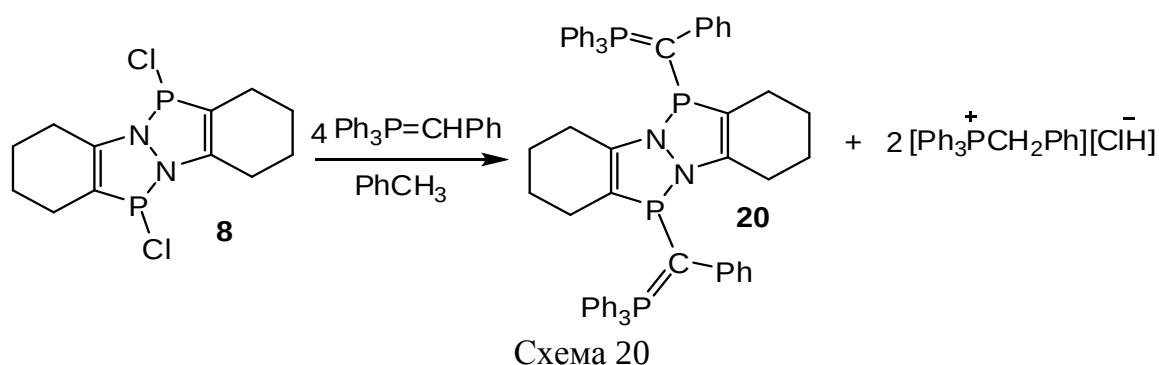
Схема 19

Для ароматических азафосфолов, содержащих двухкоординированный атом фосфора, характерны химические сдвиги ^{31}P в интервале 190 – 220 м.д. При

диссоциации молекулярной формы **19** происходит дополнительная электронная стабилизация за счет образования π -ароматического пятичленного гетероцикла и делокализации положительного заряда во фрагменте $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{Ph})-\text{P}$. При этом 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.

Реакция бензилидентрифенилфосфорана с DDPCl_2 (4:1)

Добавление четырёх эквивалентов БТФ к DDPCl_2 (**8**) в толуоле при комнатной температуре приводит к замещению двух атомов хлора на Ph_3PCPh -группы и образованию соединения **20** (Схема 20).



Две бензилидных группировки $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}-$ в молекуле **20** присоединены к атомам фосфора по одну сторону диазидифосфапенталенового остова, согнутого по связи N-N. Молекулярная структура соединения **20** изображена на рисунке 9. Геометрия

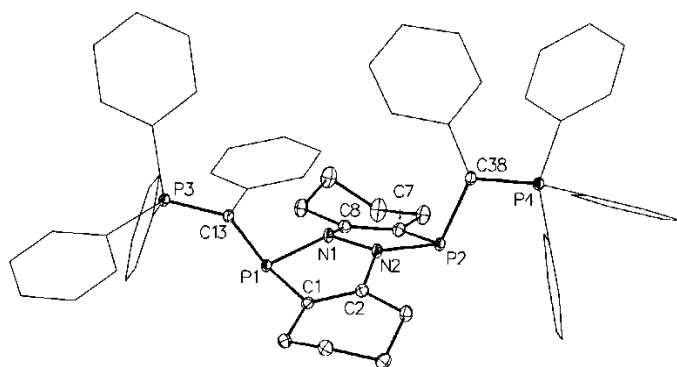


Рисунок 9. Молекулярная структура **20**.

пятичленных гетероциклов в молекуле **20** близка к планарной. 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 свидетельствуют суммы валентных углов 359.99° и 357.33° соответственно.

Интересно, что при переходе от соединения **19** к **20** длины связей P-C во фрагментах $\text{C}-\text{PPh}_3$ 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).

Окислительно-восстановительные реакции с участием DDP

Окислительное присоединение 3,6-ди-*трет.*-бутил-о-бензохинона к DDP

3,6-Ди-*трет.*-бутил-о-бензохинон реагирует в ТГФ при комнатной температуре с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном (**1**) с образованием продукта 1,1-присоединения (**21**) (Схема 21).

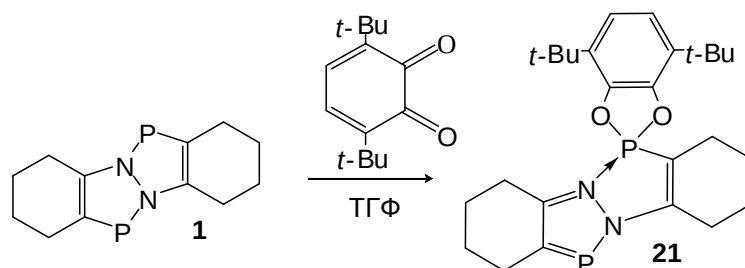
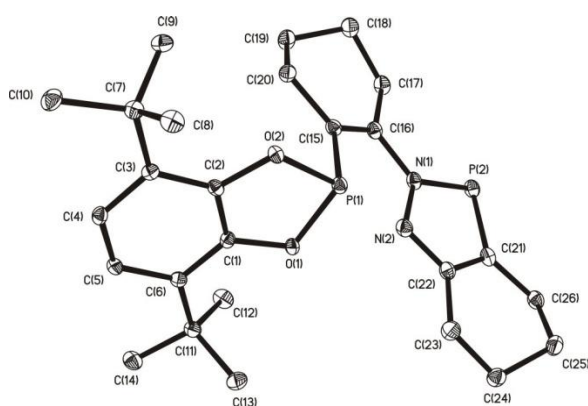


Схема 21

Молекулярная структура соединения **21** представлена на рисунке 10. Атомы кислорода 3,6-ди-*трет.*-бутил-о-бензохинона присоединились к атому фосфора P(1), в



результате чего он приобрел дисфеноидную геометрию, став трехвалентным и четырехкоординированным. 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).

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. Расстояния

Рисунок 10. Молекулярная структура соединения **21**.

P(1)-O(1) и P(1)-O(2) составляют 1.690(1) Å и 1.712(3) Å соответственно. Угол между плоскостью цикла P(2)N(1)N(2)C(22)C(21) и наклонной прямой, образованной связью N→P составляет 137.79°. Плоскость бензохинонового фрагмента располагается под углом в 101.12° по отношению к связи P(1)-C(15).

Интересным оказалось то, что второй молекула бензохинона присоединяется к гипервалентному атому фосфора (Схема 22).

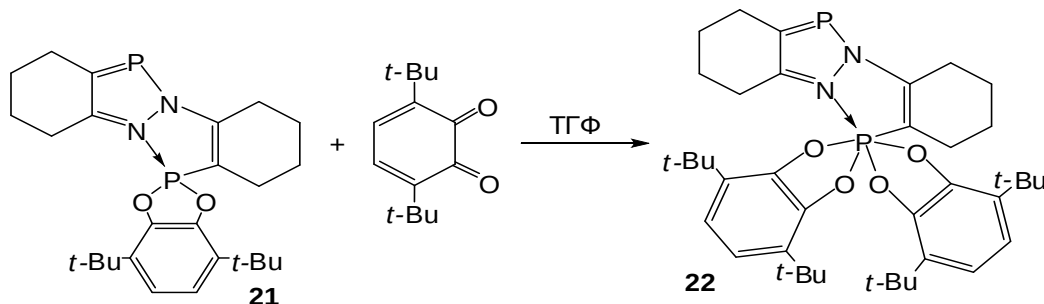


Схема 22

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта реакции **22** содержит два дублета при 188.5 и -66.5 м.д. от двух неэквивалентных атомов фосфора, с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{P,P}} = 10$ Гц, что на 4 Гц меньше соответствующей константы, найденной для соединения **21** ($^3J_{\text{P,P}} = 14$ Гц).

Геометрия молекулы **22**, оптимизированная методом функционала плотности B3LYP в базе 6-31+G(d), представляет собой тетрагональную пирамиду с расстоянием P-N (2.169 Å) большим, чем сумма ковалентных радиусов.

Восстановление органохлорфосфинов с помощью DDP

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 (**23**) (Схема 23), охарактеризованного методами ЯМР ^{31}P , хромато-масс-спектрологии и элементного анализа. Вторым продуктом является дихлордифосфин **3**, описанный нами ранее. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения (**23**) содержит синглет при -15 м.д. В масс-спектре кристаллов **23** присутствует пик, принадлежащий молекулярному иону с $m/z = 369.82$.

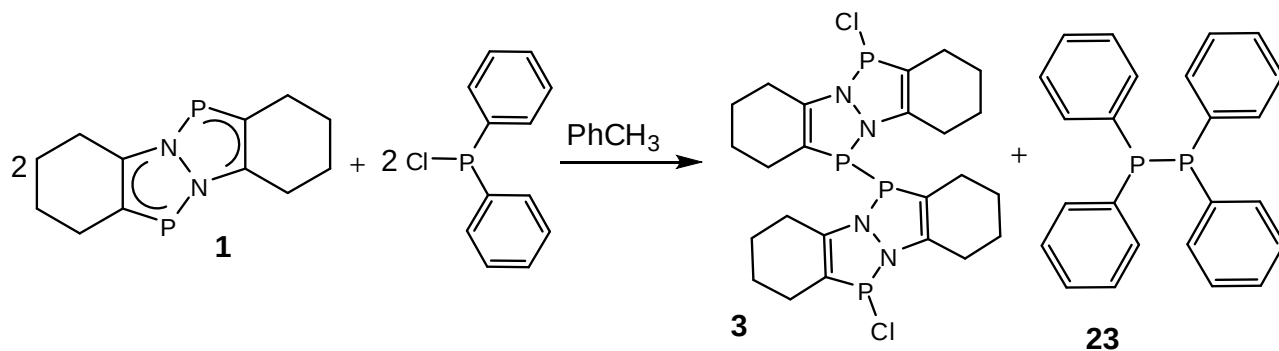


Схема 23

В случае фенилдихлорфосфина восстановление проходит с образованием пентафенилциклофосфолана (**24**) и дифосфина **3** (Схема 24). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта **24** содержит мультиплет при -3 м.д. Масс-спектр соединения **24** содержит сигнал от молекулярного иона с $m/z = 540.4$.

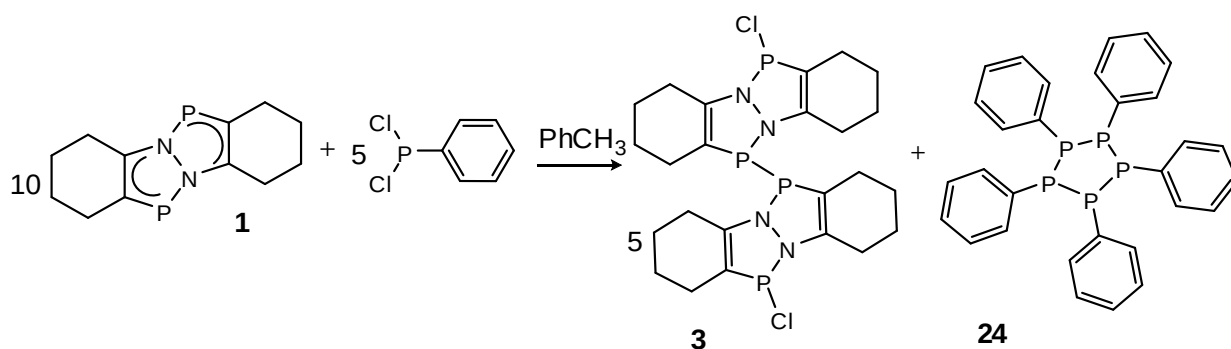


Схема 24

Наиболее интересный результат получился при взаимодействии DDP с трихлоридом фосфора. Реакцию проводили в гексане при комнатной температуре в инертной атмосфере. В результате взаимодействия, количественно, выпадает красный фосфор (Схема 25).

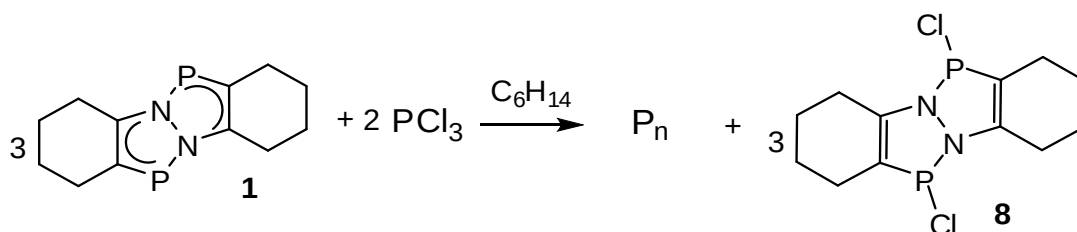


Схема 25

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ маточного раствора, содержащий синглет при 107 м.д., свидетельствует об образовании соединения **8**. 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 3a,6a-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 3a,6a-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 N-P и

образованию цвиттер-ионных соединений, 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 (**19**) и двух атомов хлора (**20**) на Ph_3PCPh -группу. Установлено, что наличие легко уходящей группы (анион хлора) способствует образованию стабилизированного катиона (**19i**) с делокализацией положительного заряда и заметным удлинением связи фосфор-азот (в цикле с трехкоординированным фосфором). С другой стороны, ковалентное P-C связывание заместителей у обоих атомов фосфора в диазидифосфатенталеновом фрагменте приводит к существенному искажению его геометрии и пирамидализации атомов азота.
4. Установлено, что окислительное присоединение 3,6-ди-*трет.*-бутил-о-бензохинона 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 P-P, при этом Ph_2PCl восстанавливается до тетрафенилдифосфина, $PhPCl_2$ – до соответствующего пентафенилциклопентафосфолана, PCl_3 – до элементного (красного) фосфора.
6. Нами было продемонстрировано, что при взаимодействии DDP с различными классами соединений, двухкоординированный атом P^{III} в нем сохраняет свою валентность.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kornev, A. N. 1, 1-and 1, 4-Addition Reactions with 3a, 6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene Containing Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus / A. N. Kornev, **V. E. Galperin**, V. V. Sushev, N. V. Zolotareva, E. V. Baranov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Т. 2016, №. 22. – С. 3629-3633.
2. Kornev, A. N. Chemical properties of 3a, 6a-diaza-1, 4-diphosphapentalene. Addition of polyhalohydrocarbons/ A. N. Kornev, **V. E. Galperin**, V. V. Sushev, Y. S. Panova, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Т. 65, №. 11. – С. 2658-2667.
3. Kornev, A. N. Adducts of dicoordinated trivalent phosphorus with carbenes / A. N. Kornev, **V. E. Galperin**, V. V. Sushev, N. V. Zolotareva, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Т. 65, №. 10. – С. 2425-2429.
4. Kornev, A. N. Reaction of benzyldenetriphenylphosphorane with 1, 4-dichloro-3a, 6a-diaza-1, 4-diphosphapentalene / A. N. Kornev, **V. E. Galperin**, Yu. S. Panova, V. V. Sushev, A. V. Arapova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Т. 66, №. 9. – С. 1636-1642.
5. Kornev, A. N. Structural Variability of R_2C Adducts of 3a, 6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene: Tuning the $N \rightarrow P$ Bonding/ A. N. Kornev, **V. E. Galperin**, Y. S. Panova, A. V. Arapova, E. V. Baranov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2017. – Т. 643, №. 19. – С. 1208-1214.
6. **Гальперин, В. Е.** Трехвалентный четырехкоординационный фосфор в производных 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена / В. Е. Гальперин, В. В. Сущев, А. Н. Корнев // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. – Казань. – 2014. – С. 629
7. **Гальперин, В. Е.** Химические свойства гиповалентного фосфора. Поведение 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена в реакциях присоединения / В.Е. Гальперин, А.Н. Корнев// XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2015. – С. 76.
8. **Galperin, V. E.** Chemical properties of hypovalent phosphorus. Behavior of 3a, 6a-diaza-1,4-diphosphapentalene in addition reactions/V. E. Galperin, A. N. Kornev // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” (VI Razuvaev Lectures): Book of abstracts. – N. Novgorod. - 2015. – Y7.
9. **Galperin, V. E.** Adducts of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with carbenes/V. E. Galperin, A.N. Kornev // The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry: Book of abstracts. – Kazan. - 2016. - p. 231
10. **Гальперин, В. Е.** Аддукты 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена с карбенами/В. Е. Гальперин, А.Н. Корнев // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016»: Тезисы докладов. - Санкт-Петербург (пос. Репино). -2016. - С. 78.
11. **Гальперин, В. Е.** Аддукты карбенов с 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталеном/В. Е. Гальперин, А. Н. Корнев // Молодежная школа конференция по органической химии «Пчёлка»: Тезисы докладов. - Казань. – 2017. - с. 27
12. **Galperin, V. E.** Adducts of carbenes with 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene/V. E. Galperin, A. N. Kornev // 27th International Chugaev Conference of Coordination Chemistry: Book of Abstracts. - N. Novgorod. - 2017. - p. Y43

