

На правах рукописи



ХРИСТОЛЮБОВА АЛЕКСАНДРА ВАЛЕРЬЕВНА

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К
3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНАМ И
РОДСТВЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕТАЗИНОВ И
2,2'-АЗОБИСПИРИДИНА С ГАЛОГЕНИДАМИ ФОСФОРА**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

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

Научный руководитель: **КОРНЕВ Александр Николаевич,**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий сектором фосфорорганических соединений ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Официальные оппоненты: **ОСМАНОВ Владимир Кимович,**
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры производственной безопасности, экологии и химии ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

МУСИНА Эльвира Ильгизовна,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 13 апреля 2022 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1193> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Гущин А.В. Гущин

ширины запрещенной зоны олигопирролов и олиготиофенов. В свете вышесказанного 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены вызывают особый интерес: система аннелированных гетерофосфолов, содержащая двухкоординированный атом фосфора скрыто-фосфиниденового типа, является принципиально новой и демонстрирует уникальные электронные и химические свойства. Недавно был получен комплекс DDP с органическим электроноакцептором – 1,2,4,5-тетрацианобензолом. Это первый пример образования донорно-акцепторного π -комплекса с фосфорорганическими гетероциклами. Узкая энергетическая щель ВЗМО-НСМО, оцененная из электронного спектра поглощения (1.40 эВ), демонстрирует перспективность дальнейших исследований диазидифосфапенталенов и родственных аннелированных гетерофосфолов.

Вышеприведенные сведения о 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенах, включающие аспекты их уникального электронного строения, реакционной способности и возможности практического применения в качестве строительных блоков для материалов молекулярной электроники составляют **актуальность настоящей работы**. К моменту начала

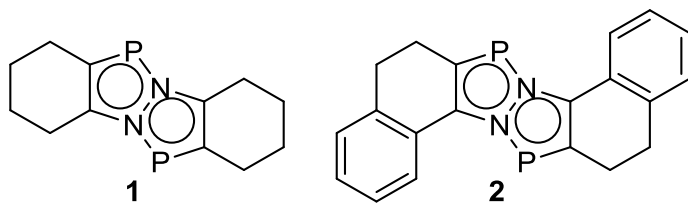


Схема 2.

диссертационной работы было описано лишь два аннелированных 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**1**, **2**, схема 2). Разумеется, двух соединений

недостаточно для того, чтобы уверенно говорить о новом классе. Кроме того, вполне вероятно, что периферийные заместители могут коренным образом влиять на свойства гетеропенталеновой системы. **Целью данной работы** был поиск синтетических подходов к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам с различными периферийными заместителями, а также синтез родственных гетеропенталенов с дополнительными гетероатомами в молекуле.

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

-синтез 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов из кетазинов с различными заместителями;

- синтез DDP путем восстановления 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов металлами различных групп;
- изучение структурных особенностей, электронного строения и химических свойств производных DDP;
- изучение процессов миграции атомов галогенов в дигалоидных производных DDP;
- синтез гетеропенталенов и родственных азафосфолов исходя из 2,2'-азобиспиридина и 2,2'-дибромазотолуола.

Объекты и методы исследования.

- 1,4-Дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены и их восстановленные формы
- 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP);
- 2,2'-азобиспиридин и продукты его взаимодействия с галогенидами фосфора;
- триазафосфолы, полученные в ходе реакций 2,2'-азобиспиридина с PCl_3 ;
- 2,2'-дибромгидразотолуол и продукты его фосфорилирования.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены представляют собой новый класс соединений, демонстрирующих уникальные свойства, которые, с одной стороны, значительно отличаются от свойств родственных диазафосфолов, а с другой стороны, требуют принципиально новых теоретических представлений для объяснения своих свойств. В ходе настоящей работы были получены и охарактеризованы новые производные диазадифосфапенталенов в реакциях кетазинов с PCl_3 . Впервые показано, что возможность протекания таких реакций существенным образом зависит от природы азина. Акцепторные заместители (галогены) в замещенных ацетофенонах препятствуют протеканию данной реакции. Установлено, что синтез DDP в ряде случаев сопровождается конкурирующим процессом образования моноциклических продуктов – замещенных диазафосфолов, что вызвано переносом реакционного центра с α -углеродного атома на азот кетазина. В процессе фосфорилирования 2,2'-дибромазотолуола впервые обнаружено миграционное внедрение $(Et_2N)_2P$ -группы по связи азот-азот. Впервые изучены реакции 2,2'-азобиспиридина и его производных с галогенидами фосфора. Показано, что основными продуктами данных реакций являются 1,2,4,3-

триазафосфолы. При комплексообразовании Et_2N -замещенного 1,2,4,3-триазафосфола с SiCl_4 впервые получен гетеропентален, содержащий в своем каркасе атомы азота, фосфора и кремния.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез и характеристика новых производных 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенов на основе азинов ацетофенона, ацетона, 3-пентанона, 1,3-дифенил-2-пропанона, пропиофенона, бутанона-2.

- Молекулярное строение продуктов восстановления 1,4-дихлоридов DDP.

- Динамическое поведение дихлор-производных DDP в растворах и его зависимость от природы растворителя.

- Способ синтеза 1,2,4,3-триазафосфолов из 2,2'-азобиспиридина и галогенидов фосфора. Способ синтеза гетеропенталена, содержащего атомы фосфора и кремния.

- Миграционное внедрение $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}$ -группы по связи азот-азот в ходе фосфорилирования 2,2'-дибромазотолуола.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Личный вклад автора заключался в синтезе, выделении и идентификации новых соединений, снятии спектров ЯМР, подготовке образцов для анализа методами ДСК, ИК, МС.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК: Eur. J. Inorg. Chem., 2018; Изв. АН. Сер. хим., 2020, 2021; Вестник ЮУрГУ, 2021 и 13 тезисах докладов.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследований были представлены на 27й Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), XX Всероссийской конференцией молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2017), V Всероссийской конференции по органической химии с

международным участием (Владикавказ, 2018), XXIII Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2018), XXIV Нижегородской сессии молодых ученых (г. Арзамас, 2019), международной конференции “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures) (Нижний Новгород, 2019), XXV Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2020).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 188 наименования. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста и включает 19 таблиц и 53 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальностей. Тема диссертационной работы соответствует заявленной специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений» и 6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и полностью отражают их специфику.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (№ 19-13-00400) и РФФИ (№ 19-33-90171).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 (литературный обзор) собраны основные сведения о синтезах и свойствах аза-, диаза- и триазафосфолов, а также 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

1. Получение дихлоридов DDP из кетазинов

Основной подход к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам на сегодняшний день включает синтетическую цепочку: кетон → кетазин → дихлорид DDP → DDP.

Выбор кетонов и азинов ограничен соединениями, содержащими CH_2 группу при двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ соответственно. В качестве исходных азинов нами использовались азины 3-пентанона, пропиофенона, инданона-2, 1,3-дифенил-2-пропанона, ацетона, бутанона-2, и замещенные в кольцо азины ацетофенона.

До проведения настоящей работы одной из стадий синтеза было весьма трудоемкое и небезопасное металлизирование азина циклогексанона метиллитием. В результате поиска наиболее оптимальных условий синтеза дихлоридов DDP нами был предложен синтез в ацетонитриле и синтез без растворителя (схема 3).

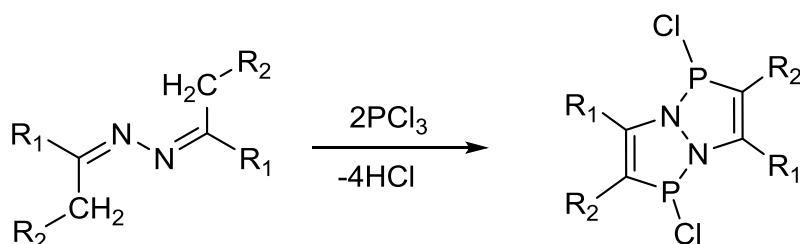
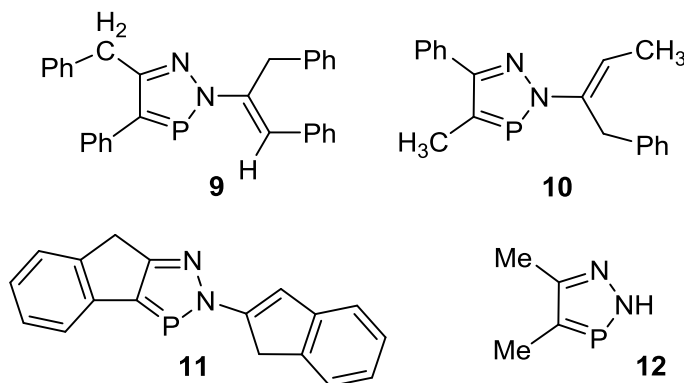


Схема 3.

$\text{R}_1/\text{R}_2 = \text{Ph}/\text{H}$ (**3**, 75 %), Et/Me (**4**, 78%),
 Me/H (**5**, 15 %), PhCH_2/Ph (**6**, 58 %),
 Ph/CH_3 (**7**, 44 %), CH_3/CH_3 (**8**, 32 %)

При проведении реакции в ацетонитриле в качестве акцептора HCl в одних случаях использовался сам азин, в других случаях добавлялся триэтиламин. Конкретные условия подбирались с тем расчетом, чтобы уменьшить образование в ряде случаев побочных продуктов реакции – диазафосфолов (**9**, **10**).



Азин инданона-2 при обработке PCl_3 давал исключительно диазафосфол **11**. Образование диазафосфолов, очевидно, является следствием существования равновесия между депротонированными

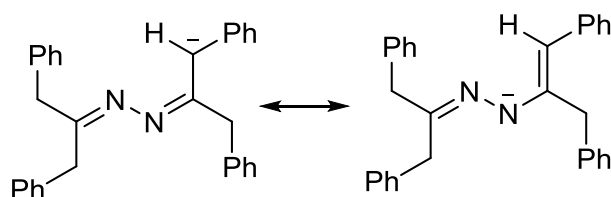
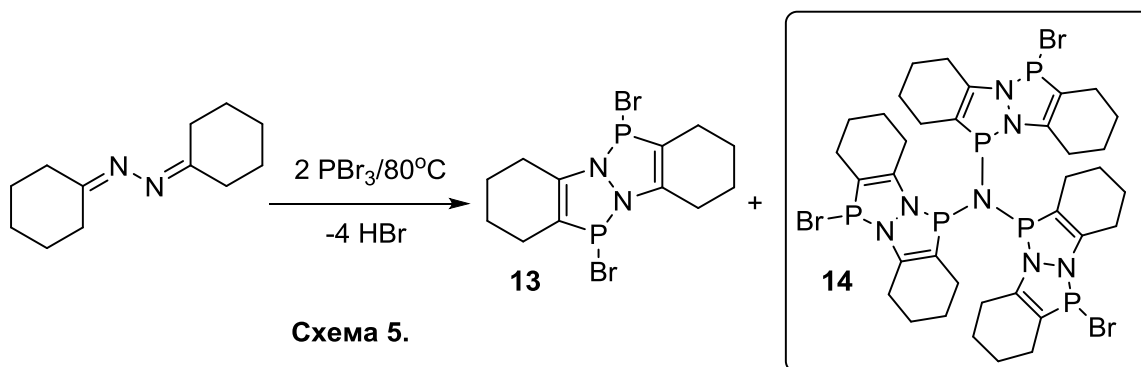


Схема 4.

формами азинов и переноса реакционного центра с углерода на азот (схема 4).

Безрастворный способ синтеза дихлоридов и дибромидов DDP заключался в нагревании смеси кетазина и галогенида фосфора (PCl_3 или PBr_3) при 80°C до окончания выделения газообразного HCl (HBr). Этот метод давал удовлетворительные выходы галогенидов DDP, однако сопровождался частичным разрушением гетеропенталенового каркаса. Так, в реакции азина бутанона-2 с PCl_3 в качестве побочного продукта зафиксирован диазафосфол **12**. В реакции азина циклогексанона с PBr_3 основным продуктом является дибромид DDP (**13**). Частичное разрушение гетеропенталенового каркаса приводит к образованию бромида аммония, который, в свою очередь, реагируя с **13** дает трифосфиноамин (**14**), в котором центральный атом азота связан с тремя атомами фосфора DDP-фрагментов (схема 5).



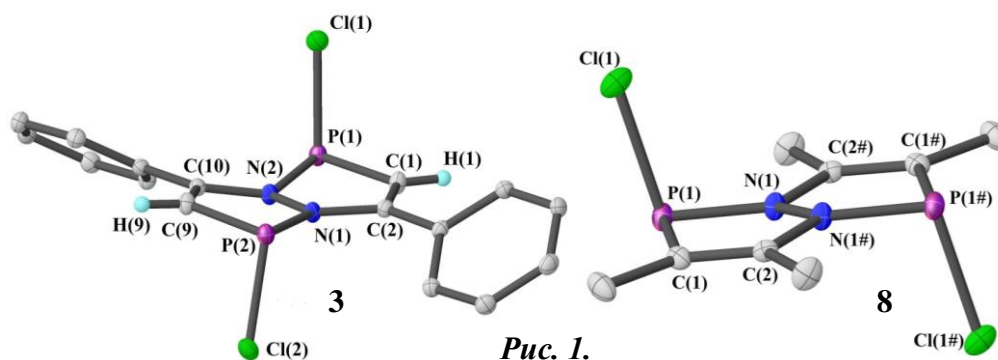
Природа заместителей в кетазине играет существенную роль в синтезе дихлоридов DDP. Азин ацетофенона реагирует с PCl_3 с образованием целевого продукта **3**. Однако замещение атома водорода в ароматическом кольце ацетофенона на атомы галогенов дает азины, которые не вступают в реакцию с PCl_3 . Наличие донорных заместителей в кольце (Me -, MeO -) придает азину повышенную реакционную способность, приводящую к смеси продуктов.

Таким образом, реакции кетазинов с галогенидами фосфора в подавляющем большинстве случаев приводили к желаемому результату – образованию дигалогенидов диазадифосфопенталенов, однако было выявлено и существенное влияние природы азина на ход реакции и образование побочных диазафосфолов. Наиболее удобным растворителем для синтеза дихлоридов DDP оказался ацетонитрил.

1.1. Структурные особенности 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталенов и диазафосфолов

1.1.1. 1,4-Дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталены

Рентгеноструктурные исследования показали, что дихлор-диазадифосфепенталены **3-8** кристаллизуются исключительно в виде транс-изомеров, в которых атомы галогена располагаются по разные стороны относительно усредненной плоскости гетеропенталенового каркаса (рис. 1). Интересно отметить, что молекулы дихлоридов, содержащих алкильные заместители в DDP-каркасе, имеют центр симметрии, расположенный в середине связи N-N. В молекулах, содержащих ароматические группы (Ph-, PhCH₂-) центр симметрии отсутствует, что, очевидно, вызвано, различным расположением Ph-групп в кристалле. В качестве примера на рисунке 1 приведены структуры молекул **3** и **8**.



Гетеропенталеновый каркас у всех дихлоридов не плоский, однако, отклонение от усредненной плоскости не превышает 0.12 Å, и суммы углов при атомах азота разнятся от 353.88° до 359.15°. Длины связей, составляющих каркас молекул лежат в диапазонах: N-N 1.4068(17)-1.4186(14) Å, N-C 1.3868(13)-1.399(4) Å, C=C 1.352(2)-1.3572(17) Å, C-P 1.7826(13)-1.809(4) Å, P-N 1.6936(10)-1.7102(11) Å.

Для наименее стерически затрудненных соединений **3** и **5** в кристаллическом состоянии обнаружены межмолекулярные взаимодействия Cl(1)··P(2) (3.54 Å) и Cl(2)··P(1) (3.76 Å) соответственно. В соединении **5** имеются также симметричные контакты C··P (3.46 Å).

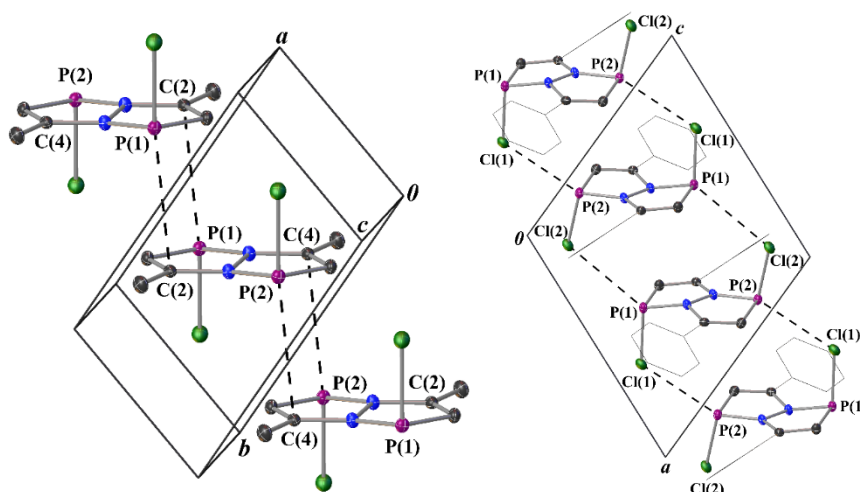


Рис. 2.

1.1.2. Структурные данные побочных продуктов (9, 10, 14)

Выделенные при синтезе некоторых дихлоридов DDP диазафосфолы (9, 10, рис. 3) обладают, как правило, большей растворимостью, чем целевые дихлориды, легко отделяются и перекристаллизуются. Длины связей в пятичленных циклах (N-N 1.3507(11)-1.363(5) Å, N-C 1.430(5)-1.4355(13) Å, C-C 1.4149(13)-1.420(6) Å, C-P 1.709(4)-1.713(4) Å, P-N 1.690(3)-1.705(9) Å) вместе с плоским строением, подтверждают их ароматическую природу.

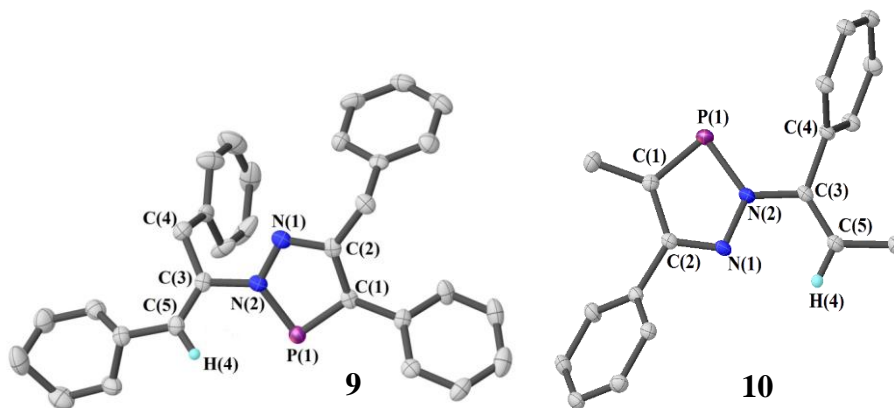


Рис.3.

Молекула трифосфиноамина **14** (рис. 4), имеет плоский центральный атом азота, что означает отсутствие у него основности за счет взаимодействия свободной электронной пары с тремя атомами фосфора. Взаимодействие это, однако, не вполне симметричное, о чем свидетельствуют немного различающиеся длины связей P-N.

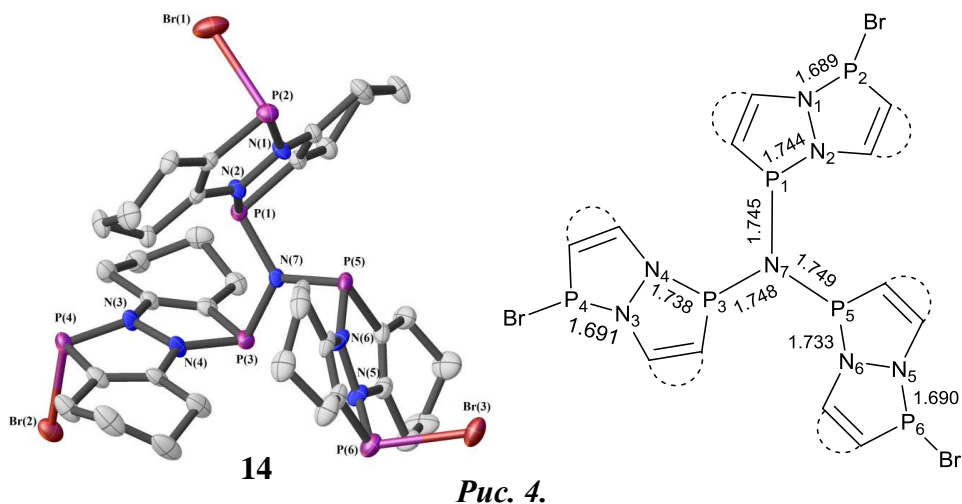


Рис. 4.

1.2. Поведение 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов в растворе (спектры ЯМР ^{31}P)

Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ дихлоридов **3-8** представлены двумя синглетами в области 105-120 м.д. соответствующими 1,4-цис- и транс-изомерам. В качестве примера на рисунке 5 представлены ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры дихлоридов DDP на основе азинов ацетофенона (**3**, верхний) и пропиофенона (**7**, нижний).

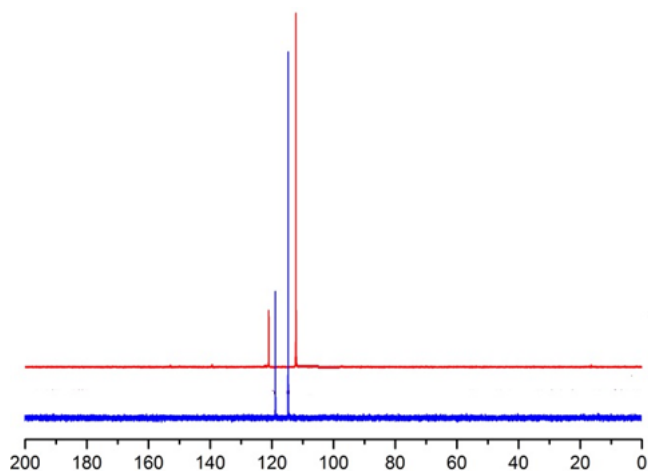


Рис.5.

Соединение **5** показывает очень широкие сигналы при 108.2, 110.1 м.д., свидетельствующие о динамических процессах в растворе.

Характер спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ дихлоридов зависит от природы растворителя, что мы связываем с различной мобильностью атомов галогена в различных средах. В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ дихлорида (**15**) в ТГФ наблюдаются два синглета, однако в хлористом метиле имеет один синглет, который начинает уширяться только при

температуре ниже -50°C . Как мы полагаем, тетрагидрофуран лучше стабилизирует изомерные формы дихлоридов диазидифосфопенталенов за счет торможения инверсии конфигурации атомов фосфора (схема 6).

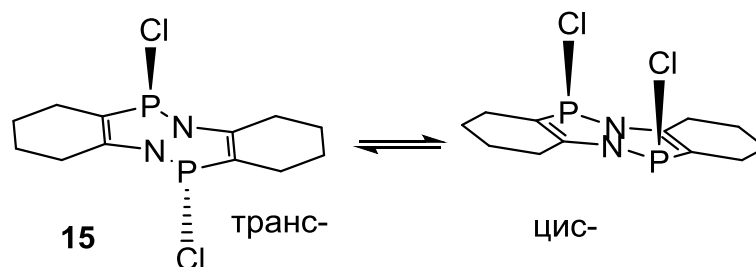


Схема 6.

Дихлорид DDP на основе азина тетралона-1 **16** (полученный и охарактеризованный ранее) демонстрирует еще более сложное поведение в растворе (схема 7). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в ТГФ содержит два синглета (114.7, 120.9 м.д.) от 1,4-формы (**16a**), и синглет при 218.9 м.д., соответствующий двухкоординированному атому фосфора 1,1-формы (**16b**). PCl_2 -группа не дает сигнала, что имеет аналогию с изученными нами ранее соединениями гипервалентного фосфора на основе пиразола (DOI: 10.1002/ejic.201500102).

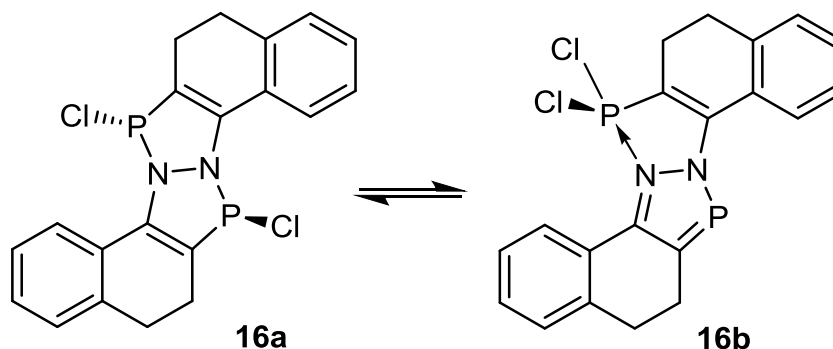


Схема 7.

Интересно, что в хлористом метиле спектра ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ не наблюдается вовсе, а в толуоле проявляются синглеты только от 1,4-формы (**16a**).

О спектрах ЯМР ^{31}P дихлоридов диазидифосфопенталенов можно также сказать, что они не тривиальны. Так, для соединения **3** вместо ожидаемых двух дублетов с константой $^2J_{(\text{P},\text{H})}$ наблюдаются мультиплеты, характерные для спиновых систем $\text{AA}'\text{XX}'$; дихлорид **7**, содержащий близлежащие к фосфору метильные группы, вместо ожидаемых двух квартетов демонстрирует более сложные мультиплеты (рис.6). В то же время спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^{31}P циклогексан-

аннелированного дихлорида (**15**) имеют вид синглетов без видимых отличий, что очевидно связано с быстрыми динамическими процессами в растворе.

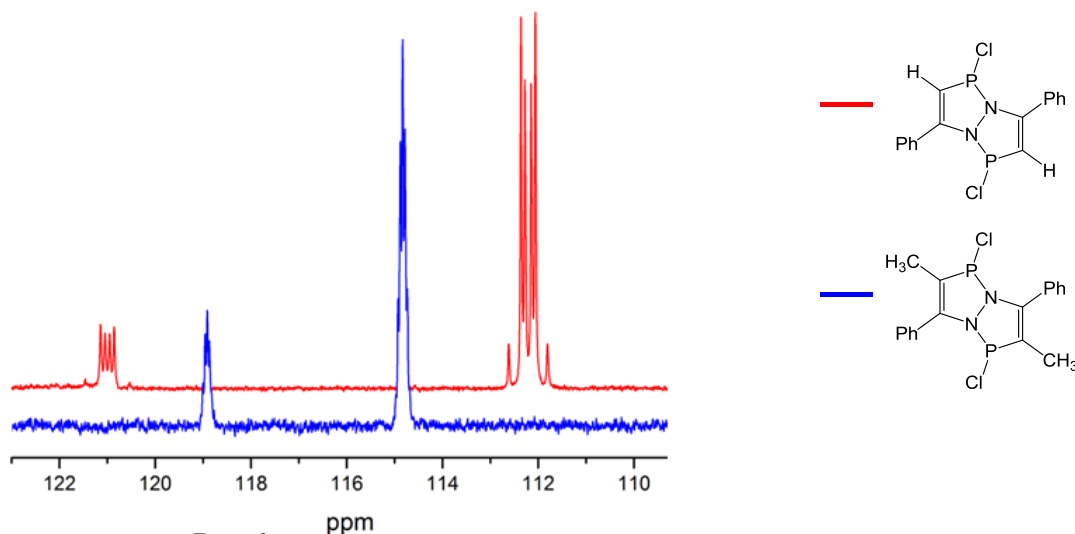
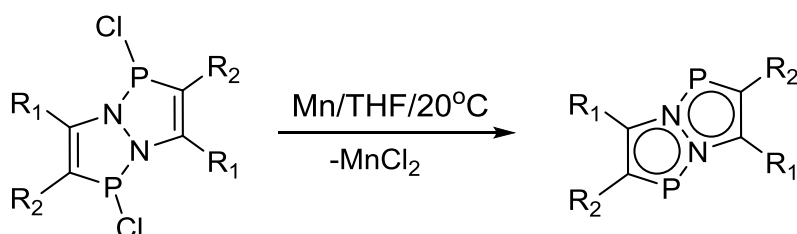


Рис. 6.

1.3. За,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены

Для синтеза диазадифосфапенталенов использовалось восстановление соответствующих дихлоридов металлическим марганцем (схема 8). Восстановление магнием сопровождалось образованием побочных неидентифицированных продуктов.



R₁/R₂ = Et/Me (**17**, 39 %), PhCH₂/Ph (**18**, 52 %), Ph/CH₃ (**19**, 63 %), CH₃/CH₃ (**20**, 57 %)

Схема 8.

Полученные диазадифосфапенталены представляют собой оранжево-красные кристаллы, чувствительные к кислороду воздуха. В реакции дихлорида **3** с магнием или марганцем образуется смесь продуктов. Использование металлического натрия в качестве восстановителя, приводит к изомеризации каркаса DDP (DOI: 10.1039/D1NJ03341G).

Согласно данным РСА молекулы **17**, **18**, **20** являются центросимметричными, с плоским гетеропенталеновым каркасом (рис. 7).

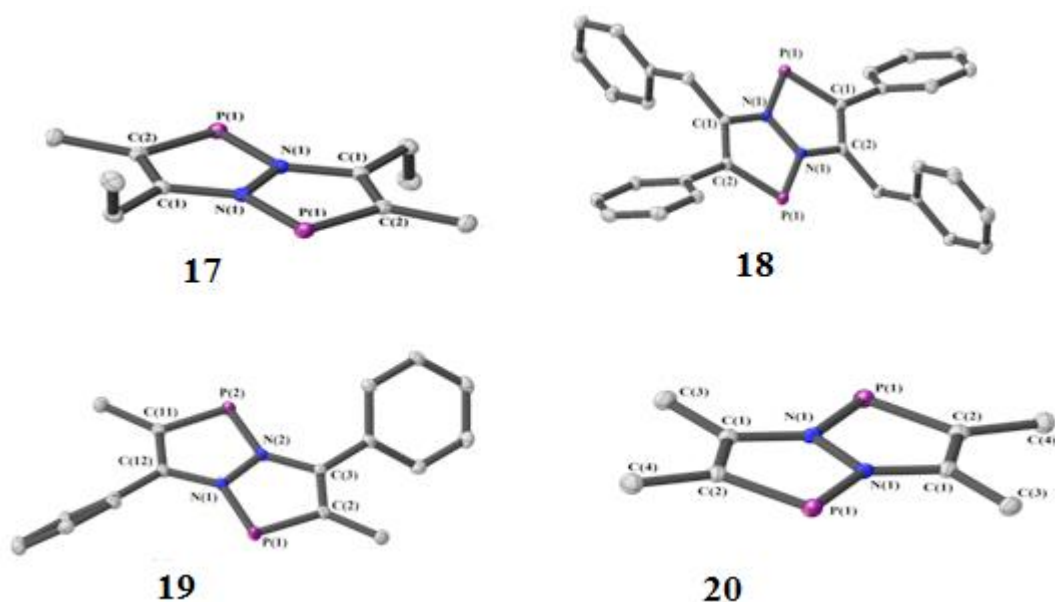


Рис.7.

Молекула **19** не имеет центра симметрии, что может быть связано с различной позицией фенильных групп в кристалле. Длины связей, составляющих каркас молекул лежат в достаточно узких диапазонах: N-N 1.3728(12)-1.377(2) Å, N-C 1.3767(16)-1.3837(14) Å, C=C 1.375(2)-1.3811(15) Å, C-P 1.7445(12)-1.7570(13) Å, P-N 1.7251(12)-1.7306(7) Å.

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединений **17-20** наблюдаются синглеты при 184, 174, 192, 180 м.д. соответственно. Область полученных DDP соответствует двухкоординированному атому фосфора в пятичленном цикле. На рисунке 8 изображены ЯМР спектры полученных DDP **17-20**.

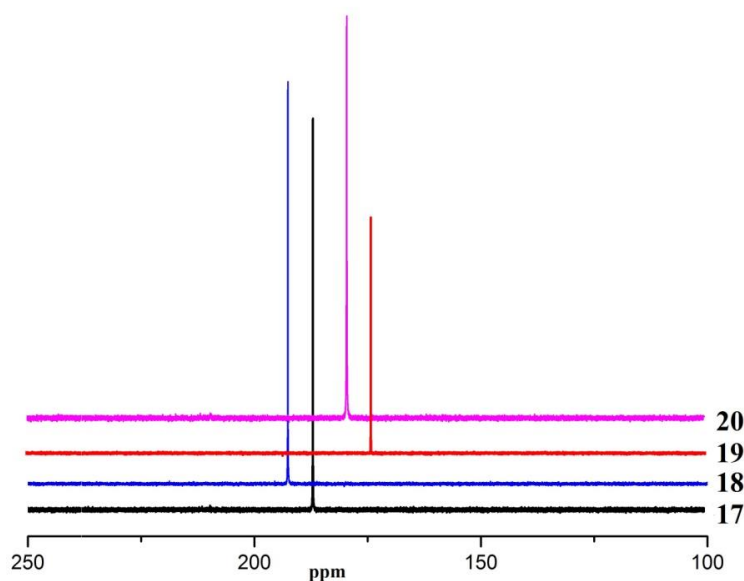
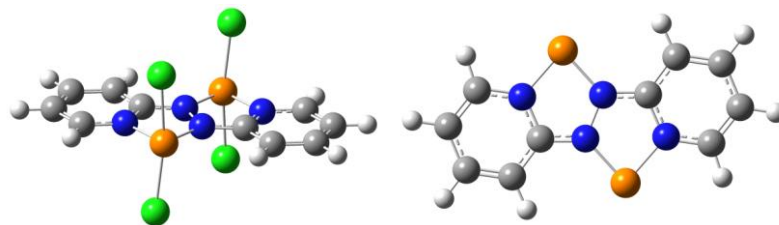


Рис.8.

2. 2,2'-Азобиспиридин в координационной химии фосфора

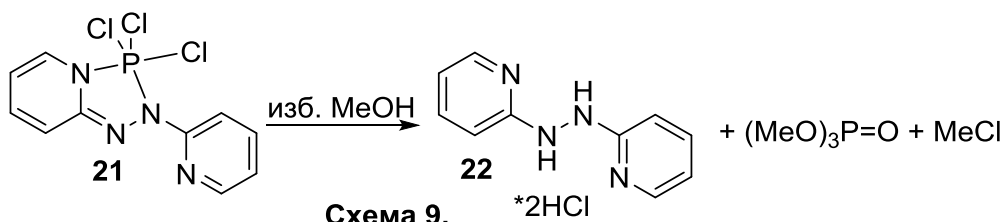
Выбор 2,2'-азобиспиридина (*abpy*) и изучение его реакций с PCl_3 обусловлены данными квантово-химических расчетов, которые показали возможность существования гетеропенталенов, содержащих фосфор(III) в гипервалентном и гиповалентном состояниях:



Кроме того, известны комплексы металлов и боранов с *abpy*, имеющих гетеропенталеновую структуру.

2.1. Взаимодействие 2,2'-азобиспиридина с PCl_3

Взаимодействие 2,2'-азобиспиридина с избытком PCl_3 в толуоле или дихлорметане приводит к продукту состава $abpy/\text{PCl}_3 = 1:1$, имеющему в спектре



ЯМР ^{31}P синглет при -92.9 м.д., который находится в области,

типичной для циклических соединений, содержащих пятивалентный атом фосфора в Cl_3N_2 окружении. Метанолиз аддукта $abpy\text{-PCl}_3$ **21** дает 2,2'-гидразобиспиридин (*hbpy*) и триметилфосфат $(\text{MeO})_3\text{PO}$, что свидетельствует об окислении PCl_3 при комплексообразовании с 2,2' - азобиспиридином (схема 9).

Оптимизация геометрии предполагаемого аддукта $abpy\text{-PCl}_3$ методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d) дает структуру **21** показанную на рисунке 9. Длина связи азот-азот в соединении **21** (1.397 \AA) свидетельствует об ее одинарном характере, тогда как длина соседней $\text{C}=\text{N}$ связи в 5-ти членном кольце (1.306 \AA) соответствует длине двойной связи. Атом фосфора в соединении **21** имеет тригонально-бипирамидальное окружение, в котором один атом хлора и атом азота «бывшего» пиридинового кольца занимают аксиальные положения. Таким образом,

рассчитанная структура может быть представлена как соединение пятивалентного фосфора с восстановленным *abpy* каркасом.

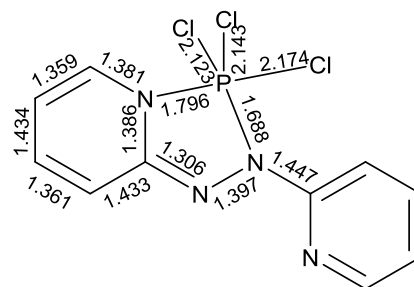
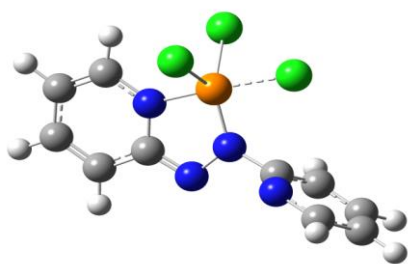


Рис.9.

Аддукт **21** обладает крайне низкой растворимостью, и, вероятно, является координационным полимером с множеством межмолекулярных контактов P-Cl, Cl-Cl, N-P.

2.2. Реакции трихлорида фосфора с 2,2'-гидразобиспиридином (*hbpy*) и его производными

2,2'-Гидразобиспиридин реагирует с трихлоридом фосфора с образованием единственного продукта (**24**), одновременно являясь акцептором HCl (схема 10, рис. 10):

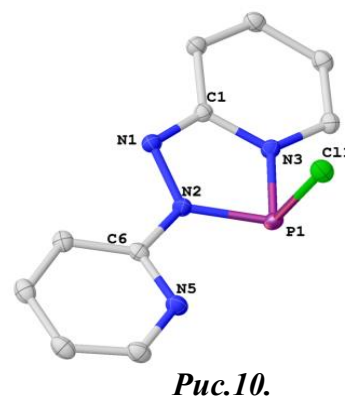
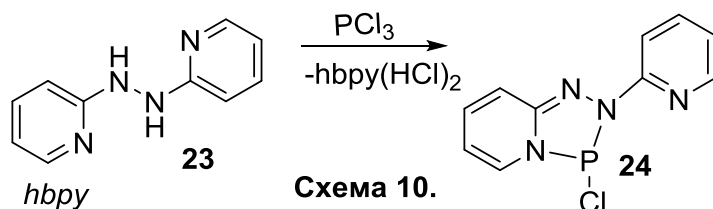


Рис.10.

Невысокий препаративный выход **24** (25%) обусловлен трудностью очистки от гидрохлорида 2,2'-азобиспиридина.

2.3. Реакции дилитиевой соли 2,2'-гидразобиспиридина с PCl_3 и $(Et_2N)_2PCl$

С целью получения производного *abpy* (**26**), мы провели реакцию дилитиевой соли *abpy* (**25**) с PCl_3 , в котором атом фосфора находится в гипервалентном состоянии. Однако ввиду полной нерастворимости полученных продуктов выделить индивидуальные соединения не удалось. Тем временем, взаимодействие дилитиевой соли *hbpy* **25** с $(Et_2N)_2PCl$ неожиданно привело к соединению **27**,

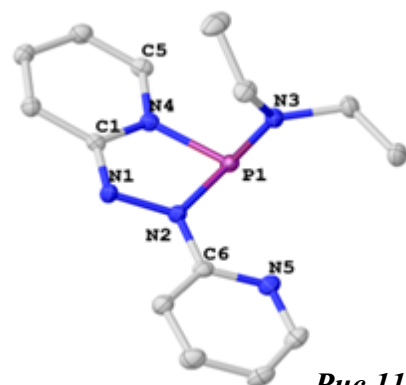


Рис.11.

содержащему только один атом фосфора (схема 11, рис.11).

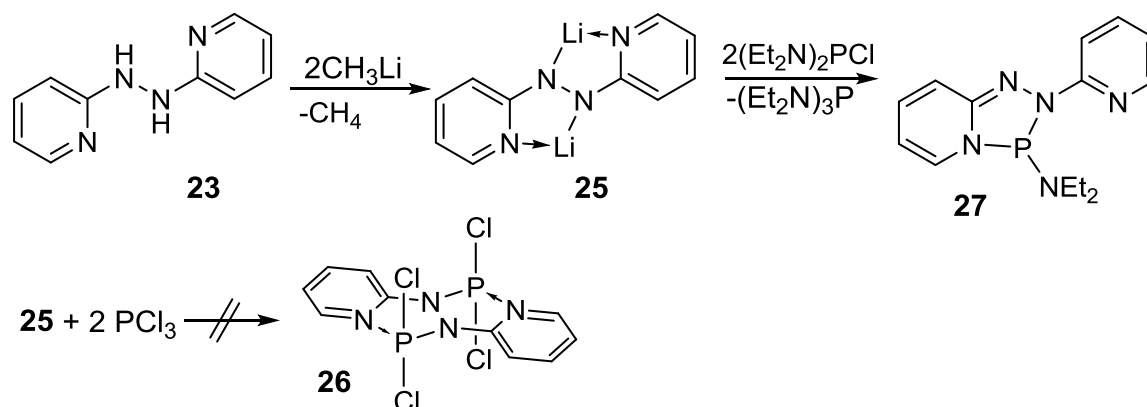


Схема 11.

Спектр ЯМР ^{31}P соединения **27** показывает синглет при 82.9 м.д. В этой реакции наблюдается второй фосфорсодержащий продукт – трис(диметиламино)фосфин ((Et_2N) $_3\text{P}$), о чем свидетельствует синглет при 118.3 м.д. в ^{31}P ЯМР спектре. Изучение механизма реакции показало, что элиминирование (Et_2N) $_3\text{P}$ наблюдается только после реагирования второго эквивалента (Et_2N) $_2\text{PCl}$, тогда как присоединение первого эквивалента (Et_2N) $_2\text{PCl}$ приводит к образованию интермедиата **25'** (схема 12).

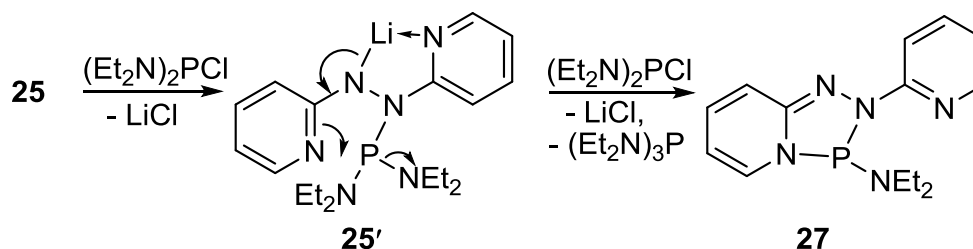


Схема 12.

Было установлено, что диэтиламинная группа в соединении **27** может быть легко и с количественным выходом заменена на галоген (*Cl*, *Br*) при действии PCl_3 или PBr_3 , соответственно (схема 13).

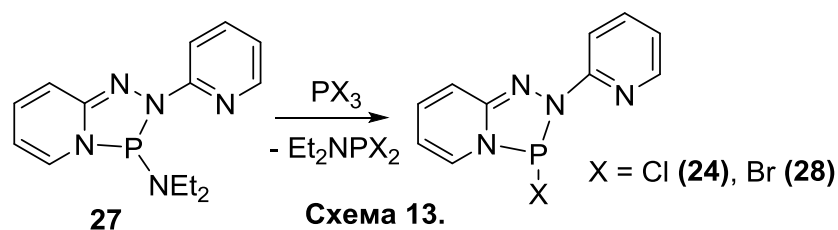
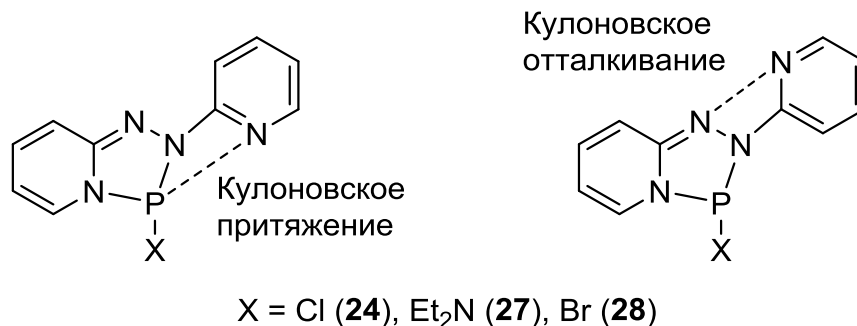


Схема 13.

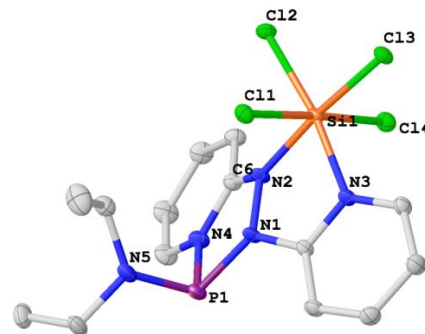
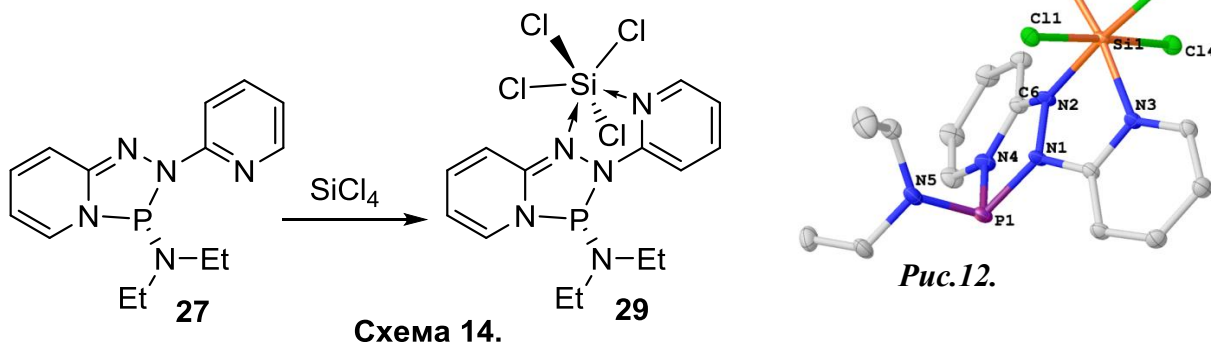
Рассматривая кристаллические структуры полученных триазафосфолов, можно заметить, что во всех случаях атом азота пиридинского фрагмента повернут к атому

фосфора, и расстояния P...N для **24**, **27** и **28** (2.827, 2.912, 2.824 Å соответственно) значительно короче, чем сумма Ван дер Ваальсовых радиусов данных элементов (3.35 Å). Этот факт можно объяснить наличием кулоновского притяжения или отталкивания между гетероатомами:



2.4. Взаимодействие **24** и **27** с кислотами Льюиса (SiCl₄ и PCl₅)

Поскольку молекулы **24** и **27** содержат основные льюисовские центры, мы попытались выяснить их координационную активность. В то время как хлорзамещенный триазафосфол **24** не реагирует с тетрахлоридом кремния, диэтиламинопроизводное **27** легко образует аддукт **29** путём координации двух атомов азота к атому кремния (схема 14, рис.12).



В ³¹P ЯМР спектре соединения **29** наблюдается синглет при 75 м.д., сигнал сдвинут в более сильное поле на 7 м.д. по сравнению с соединением **27**. Рентгеноструктурный анализ соединения **29** показывает, что молекула SiCl₄ входит в состав молекулы **27** с образованием хелатного пятичленного гетероцикла (рис.12). Гиперкоординированный атом кремния находится слегка в искаженном октаэдрическом окружении, где два атома хлора находятся в аксиальном положении, а два других атома хлора лежат в экваториальной плоскости вместе с атомами азота N(2) и N(3).

Так как пятичленный цикл в соединении **24** имеет подвижный атом галогена, мы попытались зафиксировать образующийся при отрыве хлорид-иона бленароматический триазафосфолоновый катион посредством добавления PCl_5 (схема 15).

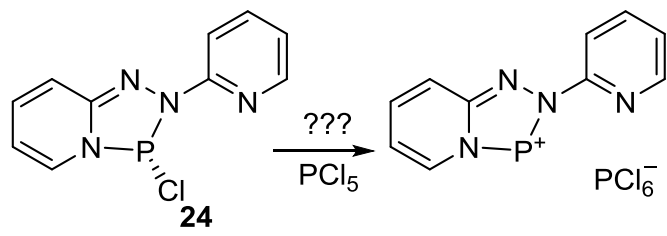


Схема 15.

Однако эксперимент показал, что редокс процесс привел к образованию комплекса **30** с пятивалентным атомом фосфора и высвобождению PCl_3 (схема 16, рис. 13); атом фосфора в соединении **30** имеет тетраэдрическую конфигурацию.

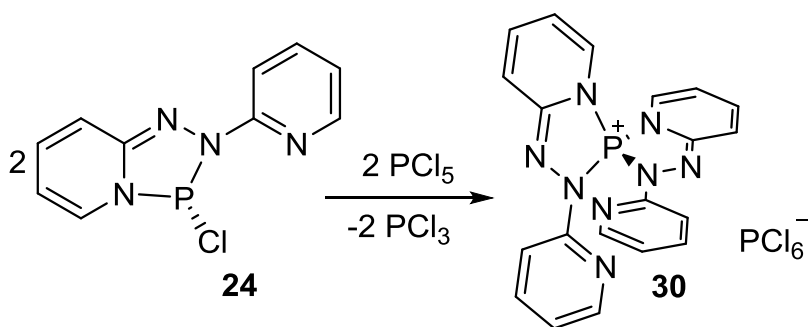


Схема 16.

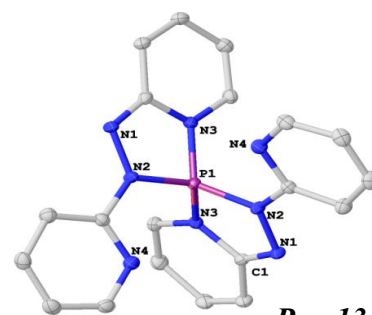


Рис.13.

Интересно, что атомы азота свободных пиридинильных фрагментов в структуре **30** также повернуты в сторону фосфора; внутримолекулярный контакт $\text{N}(4)\cdots\text{P}(1)$ 2.764 Å в **30** оказался короче, чем соответствующие расстояния $\text{N}\cdots\text{P}$ в соединениях **24**, **27** и **28**, что определяется, очевидно, более высоким зарядом на атоме фосфора.

3. Использование 2,2'-дибромгидразотолуола в качестве прекурсора

Нашей первоначальной целью был синтез бензаннелированного диазидифосфенталена по схеме 17:

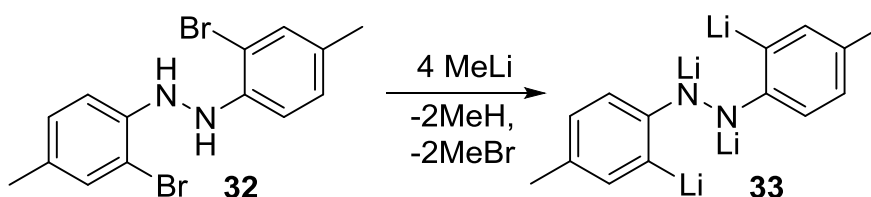


Схема 17.

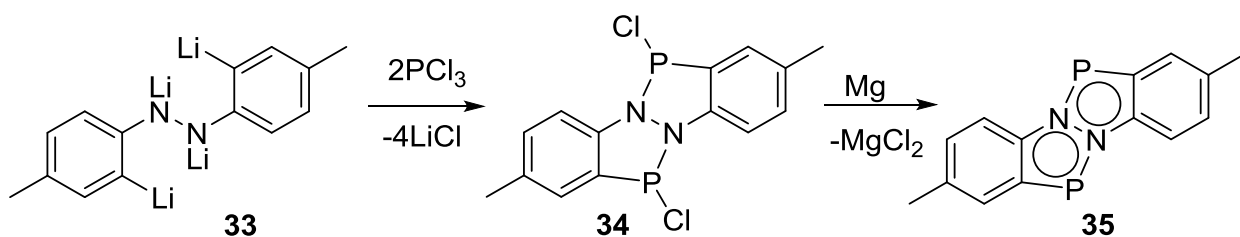


Схема 17 (продолжение).

Исходный 2,2'-дибромгидразотолуол (**32**) был получен в две стадии, окислительным дегидрированием 2-бром-4-метил-анилина оксидом марганца(IV) с последующим восстановлением образовавшегося 2,2'-дибромазотолуола (**31**) гидразин-гидратом (схема 18).

Согласно данным РСА молекула **31** является centrosимметричной и практически плоской. Ароматические кольца находятся в *транс*-положении относительно двойной связи азот-азот. Молекула **32** имеет неплоское строение, согласно рентгеноструктурным исследованиям (рис.14).

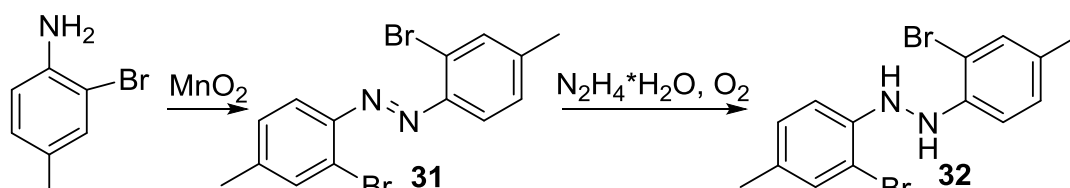


Схема 18.

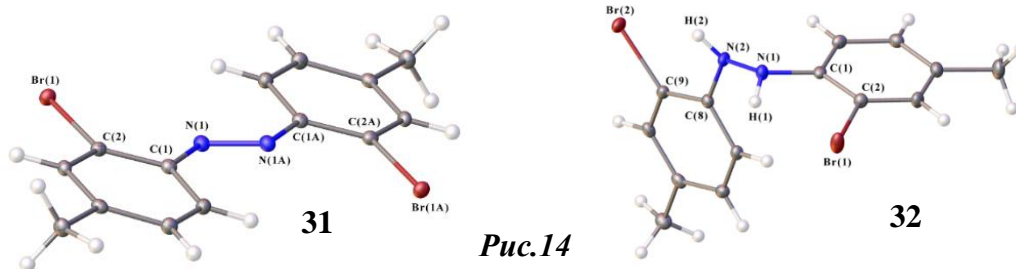
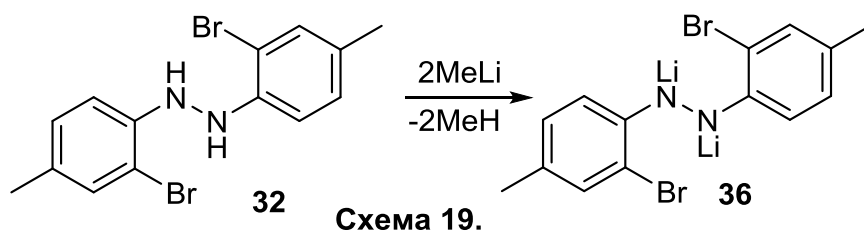
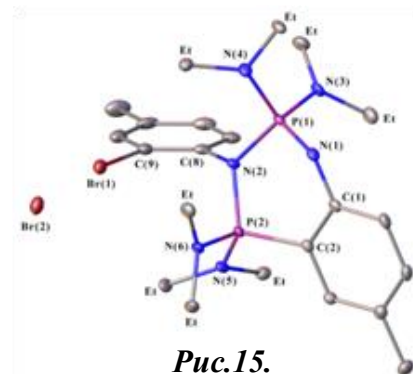
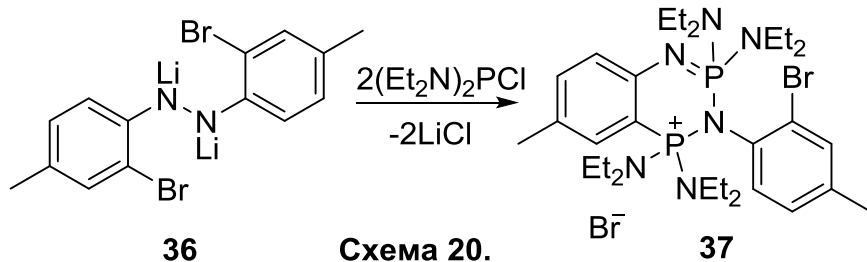


Рис.14

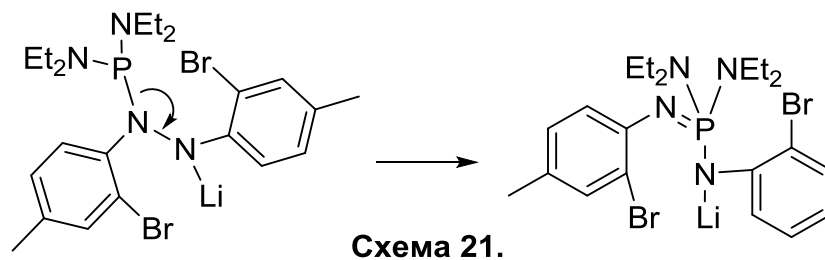
Соединение **32** при обработке 4 экв MeLi при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ дает 4х-литиевое производное **33**, что подтверждается гидролизом с образованием гидразотолуола. Соединение **33** оказалось чрезвычайно реакционноспособным, что приводило к образованию смеси продуктов даже при низких температурах. При действии 2-х эквивалентов MeLi на **32** металлируются только атомы азота (схема 19).



Последующее взаимодействие дилитиевой соли **36** с бис(диэтиламино)хлорфосфином привело к образованию продукта **37** (схема 20, рис. 15).



Ключевой стадией образования **37** является новая перегруппировка: миграционное внедрение $(Et_2N)_2P$ -группы по связи азот-азот (схема 21).



ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенам (DDP) и родственным соединениям, использующие в качестве прекурсоров а) кетазины, б) 2,2'-азобиспиридин и в) 2,2'-дибромазотолуол.
2. Разработаны новые способы синтеза 1,4-дихлоридов диазидифосфопенталенов и моноциклических диазафосфолов из кетазинов. Показано, что акцепторные заместители в азидах препятствуют их реакции с PCl_3 .
3. Выявлено сложное динамическое поведение дихлоридов DDP в растворах, зависящее как от заместителей в DDP, так и растворителя, связанное с инверсией пирамидальной конфигурации атомов фосфора и миграцией галогена от одного атома фосфора к другому.

4. Получен ряд новых 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов с алкильными и арильными заместителями восстановлением 1,4-дихлоридов DDP металлическим марганцем в тетрагидрофуране.
5. 2,2'-Азобиспиридин впервые использован в координационной химии фосфора: на его основе разработан новый метод синтеза триазафосфолов; получен первый гетеропентален, содержащий атомы фосфора, кремния и азота в гетероцикле.
6. Обнаружена новая перегруппировка ($\text{NNP}^{\text{III}} \rightarrow \text{NP}^{\text{V}}\text{N}$), приводящая к производному диазадифосфинина при фосфорилировании 2,2'-дибромгидразотолуола.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Panova, Y. 2,2'-Azobispyridine in Phosphorus Coordination Chemistry: A New Approach to 1,2,4,3-Triazaphosphole Derivatives / Y.S. Panova, **A.V. Sheyanova**, N.V. Zolotareva, V.V. Sushev, A.V. Arapova, A.S. Novikov, E.V. Baranov, G.K. Fukin, A.N. Kornev // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 4245-4254.
2. Панова, Ю. Миграционное внедрение бис(диметиламино)фосфидной группы по связи N-N в реакции замещенного гидразобензола с $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ / Панова Ю.С., **Шеянова А.В.**, Сущев В.В., Баранова Е.В., Корнев А.Н., Черкасов А.В., Абакумов Г.А. // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 1, 132-138.
3. Панова, Ю. Синтез 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их галогенпроизводных. Особенности строения и поведения в растворах / Панова Ю.С., **Христолюбова А.В.**, Сущев В.В., Золотарева Н.В., Гришин М.Д., Баранов Е.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, 10, 1973-1986.
4. Панова Ю.С. О взаимодействии азина циклогексанона с PBr_3 . Кристаллическая структура трис(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин / Панова Ю.С., Сущев В.В., **Христолюбова А.В.**, Золотарева Н.В., Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н. // *Вестник ЮУрГУ. Серия химия.* 2021, Т.13, № 4, 7-18.
5. **Шеянова А.** Синтетические подходы к 1,4-диаза-3а,6а-дифосфапенталенам / Шеянова А.В., Панова Ю.С., Сущев В.В., Корнев А.Н. //

Сборник тезисов конференции «24 НИЖЕГОРОДСКАЯ СЕССИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ (технические, естественные, математические науки)», г. Н. Новгород, 2019, с. 163.

6. **Sheyanova, A.** Synthetic approaches to 1,4-diaza-3a,6a-diphosphapentalenes / A.V. Sheyanova, Y.S. Panova, V.V. Sushev, A.N. Kornev // Book of abstracts of V Razuvaev Lectures, N. Novgorod, 2019, P136.

7. **Шеянова, А.** 2,2'-азобиспиридин в координационной химии фосфора / Шеянова А.В., Панова Ю.С., Золотарева Н.В., Корнев А.Н. // Сборник тезисов конференции «XXIII НИЖЕГОРОДСКАЯ СЕССИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ (технические, естественные, математические науки)», г. Н. Новгород, 2018, с. 98.

8. Kornev, A. Dynamic processes in solution of diazadiphosphapentalenes and their derivatives / A.N. Kornev, Y.S. Panova, V.V. Sushev, **A.V. Sheyanova** // Сборник тезисов конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», г. Казань, 2018, р.О-1.

9. **Шеянова, А.** 2,2'-Азобиспиридин в координационной химии фосфора / Шеянова А.В. // Сборник тезисов конференции «Веснянка-2018», Москва, 2018, с.32.

10. **Шеянова, А.** Триазафосфолы на основе 2,2'-азобиспиридина. Синтез, химические свойства и структурные особенности / Шеянова А.В., Панова Ю.С., Золотарева Н.В., Корнев А.Н. // Сборник тезисов конференции «V Всероссийская конференция по органической химии с международным участием», г. Владикавказ, 2018, с.236.

11. Panova, Y. 1,1-1,4 Isomerism in disubstituted derivatives of diazadiphosphapentalene / Panova Y.S., **Sheyanova A.V.**, Sushev V.V., Kornev A.N // Book of abstracts of 22nd International conference on Phosphorus Chemistry, Budapest, Hungary, 2018, P081.

12. **Sheyanova, A.** 2,2'-azobispyridine in the phosphorus coordination chemistry / Sheyanova A.V., Panova Y.S., Zolotareva N.V // Book of abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod, 2017, p.159.

13. **Шеянова, А.** Получение соединений фосфора на основе 2,2'-азопиридина / Шеянова А.В., Панова Ю.С., Золотарева Н.В. // Сборник тезисов конференции «XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)», г. Нижний Новгород, 2017 с. 218.

14. Panova, Y. Azopyridine-based hypervalent phosphorous(III) compounds / Panova Y.S., Zolotareva N.V., **Sheyanova A.V.**, Kornev A.N. // Book of abstracts of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry, Kazan, 2016, p. 234.

15. **Христолюбова, А.** Синтез 1,4-дихлор-3а,6а-дизадифосфепенталенов и их динамическое поведение в растворе / Христолюбова А.В., Панова Ю.С., Сущев В.В., Корнев А.Н. // Сборник тезисов конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», г. Казань, 2020, с. 179.

16. **Христолюбова, А.** Молекулярные перегруппировки линейных и циклических систем, содержащих цепочку атомов P^(III)-N-N / Христолюбова А.В., Панова Ю.С., Корнев А.Н. // Сборник тезисов конференции «25 НИЖЕГОРОДСКАЯ СЕССИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ (технические, естественные, математические науки)», г. Н. Новгород, 2020, с.178.

17. **Христолюбова, А.** Синтез новых производных 3а,6а-дизадифосфепенталена / Христолюбова А.В., Панова Ю.С., Сущев В.В., Золотарева Н.В., Корнев А.Н. // Сборник тезисов конференции «XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)», г. Н. Новгород, 2021, с. 137.