ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

120-

ХРИСТОЛЮБОВА АЛЕКСАНДРА ВАЛЕРЬЕВНА

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К За,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)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Корнев Александр Николаевич

Нижний Новгород - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР:	11
1. Синтез и химические свойства аза-, диаза- и триазафосфолов	13
1.1. Синтез азафосфолов	13
1.1.1. Синтез моноциклических азафосфолов	13
1.2.1. Синтез аннелированных азафосфолов	15
1.2. Химические свойства азафосфолов	
1.2.1. Химические свойства моноциклических азафосфолов	
1.2.2. Химические свойства аннелированных азафосфолов	19
1.3. Синтез диазафосфолов	
1.3.1. Синтез моноциклических диазафосфолов	23
1.3.2. Синтез аннелированных диазафосфолов	
1.4. Химические свойства диазафосфолов	27
1.4.1. Химические свойства моноциклических диазафосфолов	27
1.4.2. Химические свойства аннелированных диазафосфолов	
1.5. Синтез триазафосфолов	
1.5.1. Синтез моноциклических триазафосфолов	
1.5.2. Синтез аннелированных триазафосфолов	
1.6. Химические свойства триазафосфолов	
1.6.1. Химические свойства моноциклических триазафосфолов	
1.6.2. Химические свойства аннелированных триазафосфолов	
1.7. Координационные свойства аза-, диаза- и триазафосфолов	
1.8. Спектроскопия ³¹ Р ЯМР Р, N-гетерофосфолов	
1.9. Пенталены и гетеропенталены	41
2. Синтез и химические свойства 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов ((DDP) и их
дихлоро-производных	
2.1. Дихлориды DDP на основе азинов циклогексанона и α-тетралона	
2.2. Восстановленные формы DDP (1 и 2)	
2.3. Координационная активность DDP	
2.4. Комплексы DDP с <i>π</i> -акцепторами	50
2.5. Реакции присоединения DDP	
2.6. Образование сопряженных ассоциатов	55

2.7. Аддукты DDP с карбенами и их тяжелыми аналогами
2.8. Взаимодействие DDP с активированными ацетиленами
3. Заключение по литературному обзору 58
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
1. Синтез дихлоридов DDP из кетазинов
1.1. Структурные особенности 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и побочных продуктов их синтеза
1.2. Поведение 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов в растворе (спектры ЯМР ³¹ Р)
1.3. Побочные продукты синтеза дихлоридов DDP – диазафосфолы 219 и 220 80
1.4. Данные масс-спектрометрии и дифференциальной сканирующей калометрии (ДСК) для дихлоридов DDP и диазафосфолов
1.5. Восстановление 1,4-дихлор-За,6а-диазадифосфапенталенов
1.6. Структурные особенности За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов
1.7. Данные масс-спектрометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) диазадифосфапенталенов
2. 2,2'-Азобиспиридин в координационной химии фосфора
2.1. Реакции 2,2'-азобиспиридина с PCl ₃
2.2. Реакции трихлорида фосфора с 2,2'-гидразобиспиридином (hbpy) и его производными
2.3. Реакции дилитиевой соли 2,2'-гидразобиспиридина с PCl ₃ и (Et ₂ N) ₂ PCl 94
2.4. Квантово-химические расчёты
2.5. Взаимодействие 235 и 237 с кислотами Льюиса (SiCl ₄ , PCl ₅) 101
3. Использование 2,2'-дибромгидразотолуола в качестве прекурсора 105
ГЛАВА З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 112
Общие положения 112
Спектроскопические методы анализа соединений 113
Рентгеноструктурный анализ 113
Квантово-химические расчеты119
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ 120
ВЫВОДЫ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введение

Актуальность работы

За, 6а-Диаза-1, 4-дифосфапенталены (DDP) P.Nмолодой класс гетероциклов, обладающих уникальным набором химических свойств и их разнообразием, обусловленным принадлежностью соединений данных одновременно к двум классам: к классу гетеропенталенов (аннелированных азафосфолов) и к классу фосфиниденов (производным одновалентного фосфора), гетероциклическая структура которых является своеобразной маской и не позволяет с первого взгляда оценить особенности электронного строения (схема 1).



Превращение 10-*п*-электронной гетеропенталеновой системы в стабилизированный синглетный фосфиниден происходит при удлинении связи P-N, чему способствуют слабые кислоты и основания Льюиса. DFT-расчеты показывают, что нижняя свободная молекулярная орбиталь DDP имеет высокую локализацию у атома фосфора (фосфиниденового типа), когда длина P-N-связи достигает значения 2.5 Å [1].

Химические свойства 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов можно достаточно К на типа. первому типу относятся четко разделить два реакции гетероциклической системы (образование л-комплексов с органическими лакцепторами [2], реакции циклоприсоединения [3]), ко второму – реакции фосфинидена стабилизированного синглетного (олигомеризация [1], комплексообразование с солями металлов и кислотами Льюиса [4,5], реакции окислительного присоединения [6-9], образование аддуктов с карбенами [10,11]). моменту начала диссертационной работы было К описано лишь два аннелированных За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (1 [12], 2 [13], схема 2).



Говоря о За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенах, как о новом классе соединений, необходимо определить их место в ряду известных фосфор-азотистых гетероциклов. Ближайшими родственниками DDP являются 1,2-азафосфолы, 1,2,3-диазафосфолы, аннелированные a также ИХ производные, включая гетеропенталены.

Азафосфолам и диазафосфолам посвящено достаточно много оригинальных статей и обзоров [14-17], из которых следует, что в основном эти соединения имеют ароматический характер, а свободная электронная пара атомов фосфора малоактивна в химических реакциях и, в частности, при комплексообразовании с металлами.

Тем не менее, аннелирование азафосфолов ароматическими циклами способствует увеличению их реакционной способности и открывает новые возможности практического применения, о чем, в частности, свидетельствует яркое название обзора Matthew F. Cain "1,2-(Benz)Azaphospholes: A Slow Beginning to a Bright Future" [18]. Подобные соединения могут служить катализаторами гидрофункционализации непредельных субстратов [19], реагентами для трансметаллирования [20] и метатезиса σ-связей [21].

За,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены могут быть интересны не только в плане химических свойств, но и как строительные блоки для материалов органической электроники. Сегодня особое внимание в мировой литературе уделяется олигомерам, содержащим фосфольный блок [22-24]. Согласно расчетным данным в олигофосфолах с ростом длины цепи значение ширины запрещенной зоны (energy gap) плавно уменьшается, оставаясь при этом заметно меньше, чем значения ширины запрещенной зоны олигопирролов и олиготиофенов [23]. В свете вышесказанного За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены вызывают особый интерес: система аннелированных гетерофосфолов, содержащая

двухкоордирированный атом фосфора скрыто-фосфиниденового типа, является принципиально новой и демонстрирует уникальные электронные и химические Недавно получен DDP свойства. был комплекс с органическим электроноакцептором – 1,2,4,5-тетрацианобензолом [2]. 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 диазадифосфапенталенов родственных И аннелированных гетерофосфолов.

Вышеприведенные сведения о За,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.

Как свойства DDP было упомянуто, изучены на примере ДВУХ аннелированных соединений 1 и 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. В связи с этим цель данной работы заключалась в За, 6а-диаза-1, 4-дифосфапенталенам синтетических поиске подходов К 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-За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов из кетазинов с различными заместителями;

- синтез DDP путем восстановления 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталенов 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 исследования

- 1,4-Дихлор-За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены и их восстановленные формы - За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP);

- 2,2'-азобиспиридин и продукты его взаимодействия с галогенидами фосфора;

- триазафосфолы, полученные в ходе реакций азобиспиридина с PCl₃;

- 2,2'-дибромгидразотолуол и продукты его фосфорилирования.

Методы исследования

Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной диссертации методикам. Работы проводились в вакууме (0.01 мм рт. ст) или аргоне (осч) с использованием техники Шленка. Выделение и очистку полученных соединений осуществляли с помощью возгонки, дистилляции или перекристаллизации. Для определения структуры, а также физико-химических характеристик полученных соединений применяли методы ИК-, УФ-, массспектроскопии, элементного анализа, ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна

За,ба-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 PCl₃. 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 αуглеродного атома на азот кетазина.

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 Et₂N-замещенного 1,2,4,3-триазафосфола с SiCl₄ впервые получен гетеропентален, содержащий в своем каркасе атомы азота, фосфора и кремния.

В процессе фосфорилирования 2,2'-дибромазотолуола впервые обнаружено миграционное внедрение (Et₂N)₂P-группы по связи азот-азот.

Положения, выносимые на защиту:

• Синтез и охарактеризование новых производных 1,4-дихлор-За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов на основе азинов ацетофенона, ацетона, 3-пентанона, 1,3дифенил-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 (Et₂N)₂P-группы по связи азот-азот в ходе фосфорилирования 2,2'-дибромазотолуола.

Теоретическая и практическая значимость работы

Система аннелированных гетерофосфолов, содержащая двухкоордирированный атом фосфора скрыто-фосфиниденового типа, является принципиально новой и демонстрирует уникальные электронные и химические свойства, что и обуславливает высокую теоретическую значимость настоящей работы. Практическая значимость работы состоит в разработке методик

получения новых производных 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов, являющихся строительными блоками для получения олигомеров и полимеров, имеющих большой потенциал в создании материалов для молекулярной электроники.

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 ДСК, ИК, МЅ, ЭПР. ЯМР - спектры записаны к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН) и асп. Беликовым А.А. (ИМХ РАН), ИК - спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. (ИМХ РАН), к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены в группе д.х.н. Фукина Г.К. (ИМХ РАН), квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Корневым А.Н. (ИМХ РАН) и к.х.н. Новиковым А.С. (СПбГУ), анализ ДСК выполнен к.х.н. Араповой А.В. и к.х.н. Золотухиным А.А. (ИМХ РАН), хроматографические и масс-спектрометрические исследования выполнены к.х.н. Ковылиной Т.А. и к.х.н. Куликовой Т.И. (ИМХ РАН).

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на 27й Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), XX Всероссийской конференцим 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, 2019).

Публикации

Основное содержание работы опубликовано 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.

Структура и объем диссертации

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

Соответствие диссертации паспорту специальности

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 п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и полностью отражают их специфику.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР:

Синтез и химические свойства азафосфолов и родственных соединений. Структурные особенности и реакционная способность 3a,6a-диаза-1,4дифосфапенталена как представителя нового класса аннелированных диазафосфолов

Поскольку 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены принадлежат к классу аннелированных диазафосфолов, в литературном обзоре будут подробно рассмотрены синтез и химические свойства этих и родственных им соединений. Известные на сегодняшний день свойства самих 3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталенов (изученных в ИМХ РАН) помещены в отдельную главу.

1.1. Азафосфолы, диазафосфолы и родственные соединения

О многообразии азафосфолов и родственных им диаза- и триазафосфолов можно судить из приведенной таблицы 1, в которой можно выделить две основные группы. К первой относятся соединения, содержащие фосфора. двухкоординированный атом Такие гетероциклы являются ароматическими (6*π*е), в которых атом азота поставляет в π-систему два электрона. Вторая группа содержит трехкоординированный атом фосфора, электронная пара которого в меньшей степени неподеленная способна предоставлять электроны для ароматизации. В литературном обзоре будет представлен наиболее многочисленный класс ароматических азафосфолов.



Таблица 1. Примеры ароматических и неароматических гетерофосфолов

1. Синтез и химические свойства аза-, диаза- и триазафосфолов

Существуют различные синтетические подходы к азафосфолам: реакции конденсации, циклизации, циклоприсоединения, которые будут более подробно изложены ниже.

1.1. Синтез азафосфолов

1.1.1. Синтез моноциклических азафосфолов

Получение 1,2-азафосфолов:

Региоселективная циклизация 1,3,2-диазафосфоло-4,5-дикарбонитрилов (3) с симметричными и несимметричными алкинами в хлороформе при комнатной температуре приводит к образованию производных 1,2-азафосфолов (4, 5) (схема 3) [25].



1,2-Азафосфолы (7) могут быть получены путем взаимодействия метиленаминофосфанов (6) с активированными ацетиленами (схема 4) [26].

$$R_{2}PN=CPh_{2} \xrightarrow{R'-C\equiv C-R'} Me \xrightarrow{N} Ph \\ Me \xrightarrow{P} Ph \qquad (4)$$

$$R=Me; \qquad 6 \qquad R' 7 R'$$

$$R'=CO_{2}Me$$

Существует другой синтетический подход к различным алкил/арил замещенным 1,2-азафосфолам (9), который состоит из двух стадий. Первая стадия: реакция трихлоримида ванадия $R-N=VCl_3$ (R = i-Pr, t-Bu) с фосфаалкинами $R_1-C=P$ ($R_1=t-Bu$ и другие трет. алкилы), в результате чего

образуется циклоаддукт (8). Вторая стадия: взаимодействие 8 с ацетиленами (R'/R" = H/Pr, H/Ph, Me/Me, Ph/Ph, Me/Ph) (схема 5) [27].



Получение 1,3-азафосфолов:

При конденсации (2-аминоэтил)бензилфосфина (10) с гидрохлоридами иминоэфира (11) с последующим вакуумным пиролизом образуется 1,3-азафосфол (12) (схема 6) [28-31].



Производные оксазолия (13) в присутствии КF вступают в реакцию конденсации с трис(триметилсилил)фосфином (14) с образованием 1,3-азафосфолов (15) (схема 7) [32].



Реакция циклоприсоединения дифенилнитрилилида (16) с (триметилсилил)фосфаалкеном (17) или фосфаалкином дает 1,3 – азафосфолы (18) (схема 8) [32-34].



1.2.1. Синтез аннелированных азафосфолов

[4+1] Циклоконденсация

Разработан простой метод синтеза азафосфолов из 1,2-дизамещенных циклоиминиевых солей посредством их [4+1]-циклоконденсации с использованием PCl₃ или P(NMe₂)₃. Реакцию с трихлоридом фосфора проводили в присутствии основания (Et₃N), тогда как реакция с P(NMe₂)₃ не требует дополнительного основания. Так, конденсацией солей 1,2-диалкилциклоиминия (**19**) с PCl₃ в присутствии Et₃N можно получить 1,3-азафосфолы [35, 36], аннелированные с пиридином (2-фосфаиндолизины) **20** [37-39], тиазолином (**21a**) [40], бензотиазолом (**21b**), оксазолином (**21c**) [41] и хинолином (**22**) [37] (схемы 9, 10).



[3+2] Циклоприсоединение

[3+2] Циклоприсоединение азометиновых илидов или иминов с 1,3диполярофилами было применено для получения пирролов и пиразолов соответственно [42-44]. По аналогии, фосфаалкины использованы как 1,3диполярофилы для введения двухкоординированного фосфора к множеству аннелированных азафосфолов [34, 45, 46].

Так, по реакции [3+2] циклоприсоединения бис(этоксикарбонил)метилида пиридиния (23) (X = Y = CH, R = H, R₁ = CO₂Et) с *трет.*-бутилфосфатином (24) получаются 2-фосфаиндолизины (25) [47]. Реакции N-дицианометилида пиридина (23) (X = Y = CH, R₁ = CN), пиридазина (23) (X = N, Y = CH, R₁ = CN) и пиразина (23) (X = CH, Y = N, R₁ = CN) дают смесь двух региоизомеров (26, 27). Однако, при введении *трет.*-бутильной или изопропокси группы в иминиевый фрагмент молекулы (23) (X = Y = CH, R₁ = t-Bu или *i*-PrO), образуется только один региоизомер в каждом случае (схема 11) [47].



1,5-Электроциклизация

Как известно, аллидины N-циклоиминия подвергаются внутримолекулярной 1,5-электроциклизации с последующим 1,2-элиминированием с образованием аннелированных пирролов [48]. По аналогии, с помощью этого метода были получены 1,3-азафосфолы. Так, взаимодействие дихлорофосфинометилидов

пиридиния (29), полученные по реакции бромидов N-(алкоксикарбонил)пиридиния (28) с Et₃N и PCl₃, приводит к бис(пиридиний илидил)фосфений хлоридам (30). Последние подвергаются внутримолекулярной 1,5-электроциклизации с образованием 1,3-бис(алкоксикарбонил)-2фосфанидолизинов (31) (схема 12) [49, 50].



Восстановительная циклизация

Хейнике (Heinicke) с коллегами [51-55] разработали двухстадийный синтез 1*H*-1,3-бензоазафосфолов (**34**), включающий катализируемую никелем (или палладием) реакцию 2-бромо или 2-хлороанилидов (**32**) с триэтилфосфитом, с последующей восстановительной циклизацией (**33**) избытком LiAlH₄ (схема 13).



1.2. Химические свойства азафосфолов

1.2.1. Химические свойства моноциклических азафосфолов

Химические свойства 1,2 – азафосфолов:

a) Алкилирование 1,2-азафосфолов с помощью алкилтрифторметансульфоната:

Прозводные 1,2 – азафосфола (35) реагируют с алкилтрифторметансульфонатами (36) в мягких условиях и с хорошей селективностью, давая 1,2-азафосфолиевые соединения (37) с количественными выходами (схема 14) [27].

б) Реакции производных 1,2-азафосфола с азо-соединениями:

Реакция 1,2-азафосфола (**38**) с двумя эквивалентами азо-соединения (**39**) протекает при 25 °С и дает аддукт (**40**) цвиттер-ионного характера (схема 15) [27].



в) Реакция производных 1,2-азафосфола с ацетиленами:

Прозводные азафосфолов (**41**) реагируют с ацетиленами (реакция Дильса-Альдера) с образованием азафосфанорборнадиенов (**42**) с достаточно высоким выходом (60-70%) целевого продукта (схема 16) [27].



 $R = {}^{t}Bu; R_{2} = {}^{t}Pen, {}^{t}Bu$ $R_{2} = CO_{2}Me, CO_{2}Et, CF_{3}, CN$

1.2.2. Химические свойства аннелированных азафосфолов Реакции электрофильного замещения

1-Незамещенные 2-фосфаиндолизины (43) подвергаются реакции электрофильного замещения с бромом, в результате чего образуются 1-бром-2фосфаиндолизины. В отличие от индолизинов [56], реакция 2-фосфаиндолизина 43 с бромом является региоселективной, в результате чего образуется только 1бром-производное (44) (схема 17) [56].



$$R_2$$
=COPh, CO₂Et, CN O
 R_3 =H, Me, Bu; NBS= NBr O

1,2-Присоединение по >С=Р- или -N=Р- связям

Поскольку связи >C=P- и -N=P- являются полярными, они подвергаются воздействию протонных реагентов, что приводит к продуктам 1,2-присоединения, в которых протон связан либо с углеродом, либо с азотом.

2-Фосфаиндолизин 43 подвергается гидролизу образованием с цвиттерионного соединения 45, которое в дальнейшем превращается в соль N-[37]. Однако, при анаэробном гидролизе пиридиния (46) 1-бром-2фосфаиндолизина 44 происходит отщепление атома брома и окисление атома

фосфора (интермедиат 47), в результате чего образуется производное фосфоновой кислоты (48) (схема 18) [56, 57].



R₂=COPh, CO₂Et, CN R₃=H, Me, Bu

[2+4] Циклоприсоединение

Было обнаружено, что >C=P-фрагмент в гетерофосфолах подвергается реакции Дильса-Альдера (ДА) гораздо быстрее, чем соответствующая карбоциклическая система. Теоретические расчеты полученных продуктов показывают, что присутствие атома фосфора в них снижает энергетический барьер активации по сравнению с аналогичной углеродной системой из-за более слабой π -связи C = P [58-60].

1,3-Бис(этоксикарбонил)-[1,3]азафосфоло[5,1-а]изохинолин (49) подвергается реакции [2+4]-циклоприсоединения с 2,3-диметилбутадиеном (ДМБ, 50) в присутствии S₈ или MeI при комнатной температуре с образованием 51 (R = Me) (схема 19) [61, 62]. Реакция 49 с изопреном (50) в присутствии MeI приводит к образованию двух изомеров 52 и 52' (62% и 38% соответственно) (схема 20) [62].



Реакция 2-фосфаиндолизина (как диенофила) (43) [63] с ДМБ при кипячении в толуоле в присутствии серы не приводит к желаемому продукту. В то время как 43 в присутствии серы и метилиодида дает продукт [2+4]-циклоприсоединения 53 при комнатной температуре (схема 21) [62, 64].



[1+4] Циклоприсоединение

1,3-Азафосфолы из-за повышенной электронной плотности на атоме фосфора (+М эффект), подвергаются окислительному [1+4] циклоприсоединению с гетеродиенами, такими как о-хиноны, α-дикетоны, α-диимины с образованием спироциклических продуктов. Так, в результате реакции 2-фосфаиндолизина (43) с тетрахлор-*о*-бензохиноном (54) (2 экв.ТСQ) образуется спироциклический продукт 55 (схема 22) [65].



Практическое применение азафосфолов:

Азафосфолы нашли свое применение в гомогенном катализе [66]. Так, первые попытки применения 2-фосфаиндолизинов 43 в качестве катализаторов гидроформилирования стирола показали неплохие результаты. Их л-акцепторная способность имеет большое значение для гомогенного катализа. Они повышенную реакционную способность демонстрируют И улучшенную региоселективность, ПО сравнению с классическими фосфино-родиевыми комплексами, которые хорошо зарекомендовали себя для этих целей [67, 68]. Производные азафосфолов могут служить катализаторами гидрофункционализации непредельных субстратов (схема 23) [21], реагентами для трансметаллирования (схема 24) [20].





 $R = C_p$, Ph, CCPh X = halogen

1.3. Синтез диазафосфолов

1.3.1. Синтез моноциклических диазафосфолов

Путем реакции конденсации 1,3-бис(диметиламино)-2-фосфааллильных катионов (**62**) с гидразидами образуются 1,2,4-диазафосфолы (**63**) (схема 25) [69].



R = H, Me, Ph $R_1 = H, t-Bu, Ph$

Моноциклические 1,2,4-диазафосфолы (65) образуются в реакции катионов оксадиазолия (64) с трис(триметилсилил)фосфином (схема 26) [70].



При взаимодействии первичных диазоалканов с фосфаалкенами образуются 1,2,4-диазафосфолы [71]. Так, в реакции литио- или других металлированных диазометанов (**66**) с Р-хлортриметилфосфаэтенами (**67**) при -78 °C выделены фосфавинилдиазоалканы (**68**) в качестве промежуточных продуктов, которые при более высоких температурах (**68**) подвергаются циклизации до формирования 1,2,4-диазафосфолов (**69**) [72, 73]. Промежуточный продукт (**68**) может реагировать с ¹Ви-С≡Р путем циклоприсоединения с образованием фосфоалкенилзамещенного 1,2,4-диазафосфола (**70**) (схема 27).



Реакция диаминомалеодинитрила (71) с PCl₃ в кипящем ацетонитриле приводит к образованию циклического хлорфосфина (72), который при обработке триэтиамином с последующим алкилированием дает 1,3,2 - диазафосфолы (74) (схема 28) [25, 74].



Сложные эфиры ацетилендикарбоновой кислоты или ацетиленмонокарбоновой кислоты взаимодействуют с 1,2,4,3-триазафосфолами (75) с образованием карбоксильных производных 1,2,3-диазафосфолов (76) (схема 29) путем замещения нитрильного фрагмента [75].

$$N = \begin{pmatrix} R_{1} \\ MeO_{2}C - C \equiv C - CO_{2}Me \\ R^{-N} \\ P^{-N} \\ 75 \end{pmatrix} \xrightarrow{R_{1} - C \equiv N} R^{-N} \\ R^{-N} \\ R^{-N} \\ P^{-N} \\ CO_{2}Me$$
(29)

 $R/R_1 = Me/Ph, SiMe_3/NMe_2$

Хлорангидриды (77) реагируют с трис(триметилсилил)-фосфином (78), давая 2-триметилсилил-1,2,3-диазафосфолы (79) с хорошим выходом (схема 30) [33].

$$\begin{array}{c} O & R \\ C - C & + P(SiMe_3)_3 \end{array} \xrightarrow{N} Me_3Si - N \\ CI & 77 & N_2 & 78 \end{array} \xrightarrow{N} Me_3Si - N \\ P & OSiMe_3 \end{array}$$
(30)

 $R = CO_2Me, CO_2Et, CONEt_2, PO_3Me_2$

С помощью реакции [4+1] циклоконденсации можно получить диазафосфолены (80), которые при диссоциации дают катионы фосфения (81), привлекшие внимание в последние время в качестве фосфорных аналогов «карбенов Ардуенго» (Arduengo carbenes) (схема 31) [76-82].

$$R = N \sum_{P} N = R \xrightarrow{R} R = N \underbrace{6\pi}_{P} N = R \quad (31)$$

$$80 \quad X \qquad 81$$

Одним из основных синтетических подходов к катионам фосфения является присоединение трихлорида фосфора к 1,4-диазенам (82) с последующим замещением галогена на трифлат-анион и образованием 2,4-дихлор-1,3диалкил(арил)-замещенных производных (83, 83') (подход А) (схема 32) [83, 84]. Вторым подходом является реакция метатезиса 2,2-дихлор-1,2-дигидро-1,3,2диазасилолов (84) или дианионов диазена с PCl₃, приводящая к 2-хлор-1,3диалкил-замещенным продуктам (85, 85') (подход Б) (схема 32) [85, 86].



Реакции [3+2] циклоприсоединения широко применяются для синтеза диазафосфолов. Так, например, объемистый *трет.*-бутилфосфаэтин подвергается региоспецифическому циклоприсоединению с диазоалканами с образованием 1,2,4-диазафосфолов с количественными выходами [87-89]. Следуя той же методике, N-фосфино[1,2,4]диазафосфол (**88**) был получен количественно по реакции бис(диизопропиламино)диазометана (**86**) с трет.-бутилфосфаэтином (**87**) при комнатной температуре (схема 33) [90].



В попытке исследовать синтетическую значимость арилзамещенных фосфоалкинов с использованием аналогичной методики, Реджиц (Regitz) и коллеги обнаружили, что объёмистый мезитилфосфаэтин (**89**) вступает в реакцию

циклоприсоединения с α-азоалканами (90) при низкой температуре, приводящую к 3*H*-1,2,4-диазафосфолам (91). Последние становятся ароматическими в результате 1,5-сигматропного сдвига, образуя 1,2,4-диазафосфолы (92) с хорошими выходами [91] (схема 34).



1.3.2. Синтез аннелированных диазафосфолов

[4+1] Циклоконденсация

По реакции [4+1] циклоконденсации 1-алкил-2-аминоциклоиминиевых солей (93) с трихлоридом фосфора в присутствии Et₃N синтезируются 1,4,2диазафосфолы, аннелированные с пиридином (94) (схема 35) [92], тиазолом (95) и их 5,6-дигидро- (96) и бензо- (97) производные (схема 36) [35, 93].





Конденсация 2-аминопиридинов (**98**) с хлорметилдихлорфосфином в присутствии триэтиламина приводит к образованию 1,4,2-диазафосфоло[4,5а]пиридинов (**99**) [94, 95]. Необходимо отметить, что в отличие от [4+1] циклоконденсации, этот способ делает доступными α-незамещенные продукты (схема 37).



1.4. Химические свойства диазафосфолов

1.4.1. Химические свойства моноциклических диазафосфолов

1,2,4-Диазафосфолы устойчивы к гидролизу (даже устойчивы к концентрированной соляной кислоте) [69]. Однако такие соединения разлагаются 30%-м водным раствором перекиси водорода и брома в сухой среде до фосфорной кислоты и PBr₃ соответственно [33].

1,2,4-Диазафосфолы (100) реагируют с кислотами Льюиса (например, с BF₃), а также алкилируются и протонируются по одному атому азота пятичленного кольца с образованием солей (101), (102, 103) (схема 38).



1,2,4-Диазафосфолы (100) металлируются бутиллитием селективно в положение 5 (104). В результате последующей реакции с электрофильными галогенидами получают 5-метил-, 5-станнил- и 5-борилдиазафосфолы (105) (схема 39) [96].



 $E = Me, Me_2B, Me_3Sn$

При добавлении HX (X = Cl, Br, I) к 1,2,3-диазафосфолам (106) наблюдается образование 3-галогендигидродиазафосфола (107), который находится в равновесии с галогенидом диазафосфолия (108). Это равновесие сильно зависит от заместителя R_1 у атома азота и от R_2 у углерода в 4 положении. Для R_1/R_2 = Ph/H, COMe/H, Me/Cl, Ph/Cl предпочтительна ионная форма диазафосфола [97]. В последнем случае диазафосфол (108) присутствует в равновесии в небольшой концентрации, как это демонстрирует реакция с серой с образованием продукта (109) (схема 40) [98].



2-Ацетил-1,2,3-диазафосфолы (110) реагируют с циклопентадиеном по типу [4+2] циклоприсоединения с образованием эндо- и экзо- циклоаддуктов (111, 112)

с умеренными выходами в зависимости от условий реакции. Если остановить реакцию через 5 мин при комнатной температуре, то получается исключительно эндо-продукт (111) с выходом 65-75%. Продление времени реакции до 3 дней приводит к выделению только экзо-продукта (112) с выходом 50-75% (схема 41) [99].



По реакции [4+1] циклоприсоединения 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфола (113) с диацетилдипропилдиимином образуется спироциклический азаилид (114) (схема 42).



2-Ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфолы (115) реагируют с (1-диазо-2оксоаллил)силанами (116) с формированием циклоаддукта (117). При нагревании 117 образуется трициклический продукт (118) (схема 43) [100].



1,2,3-Диазафосфолы обычно не реагируют с алифатическими и ароматическими альдегидами или кетонами [97, 101]. Однако, при добавлении к 1,2,3-диазафосфолу (**119**) циклогексанона в присутствии воды наблюдается очень медленное взаимодействие реагентов с образованием (**120**) (схема 44) [102].



Необычное присоединение гексафторацетона к 2,5-диметилдиазафосфолу (121) дает 4-гидроксиалкильное производное (122) (схема 45) [33].



Реакция 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфола (**123**) с изоцианатом привела к образованию 4-карбамоильного производного (**124**) (схема 46) [103].



2-Фенил-5-метил-1,2,3-диазафосфол (125) при УФ - облучении теряет водород и дает 4,4'-бис(диазафосфолил) (126) (схема 47) [104, 105].



1.4.2. Химические свойства аннелированных диазафосфолов

N-алкилирование

1,4,2-Диазафосфоло[4,5-а]пиридины (**127**) [92] и 1,2,3-диазафосфоло[4,5а]пиридины (**128**) [77] не реагируют с МеІ, однако при взаимодействии с Me₂SO₄ образуют σ²-N-метилированные соли (**129**, **130**) (схемы 48, 49).



1,2-Присоединение по >C=P- или -N=P- связям

Присоединение спиртов к 1,2,3-диазафосфоло[1,5-а]пиридину **131** происходит только в присутствии окислителей (S или Se) и каталитического количества соответствующего алкоксида натрия с образованием в конечном счете соединения **132** (схема 50) [77].



Метатезис σ-связей:

Производные диазафосфолов могут применяться в реакциях метатезиса σсвязей (схема 51) [113].



Практическое применение диазафосфолов:

Диазафосфолены нашли свое применение в качестве лигандов в координационной химии, а также в получении комплексов, обладающих каталитической активностью в реакциях органического синтеза (схема 52) [106].



Исследование диазафосфолов показало, что отдельные их представители обладают инсектицидной, бактерицидной, противовирусной, противоопухолевой и антиканцерогенной активностью [107-112].

1.5. Синтез триазафосфолов

1.5.1. Синтез моноциклических триазафосфолов

Триазафосфолы синтезируются по реакции [3+2] циклоприсоединения. Так, 3*H*-1,2,3-триазафосфол (**140**) с количественным выходом [114] был получен по реакции между азидом (**138**) и фосфалкином (**139**) (схема 53). Такие реакции протекают селективно и без катализатора [115].



Для получения триазафосфолов также были использованы замещенные фосфаалкены. Так, 1-хлор-2-триметилсилил-2-фосфаэтилен (141) реагирует с органическими азидами с образованием промежуточного 4,5-дигидро-3*H*-1,2,3,4-триазафосфола (141'), который самопроизвольно ароматизируется с отщеплением Me₃SiCl, в результате чего формируется триазафосфол 142 (схема 54) [116].



Трифенилфосфонио-замещённый 3*H*-1,2,3-триазафосфол (**144**) может быть получен по реакции фенилазида и 2-алкил- или 2-арилтрифенилфосфониохлорфосфаалкена тетрахлоралюмината (**143**) (схема 55) [117].



1.5.2. Синтез аннелированных триазафосфолов

[4+1] Циклоконденсация

1,2,4,3-Триазафосфоло[1,5-а]пиридины (146) [118] успешно образуются в результате [4+1] циклоконденсации 1,2-диаминопиридиниевых иодидов (145) [119] с P(NMe₂)₃ в кипящем бензоле (схема 56).



R₁, R₂, R₃ = H, Me

1,2,4,3-Триазафосфол **148** получается по реакции конденсации хлорида 2,3диаминотиазолия (**147**) с P(NMe₂)₃ или PCl₃ (схема 57). Использование последнего не требует добавления основания, что указывает на высокую склонность к образованию кольца азафосфола [120].



1.6. Химические свойства триазафосфолов

1.6.1. Химические свойства моноциклических триазафосфолов

3-TMS- или 3*H*-замещенные триазафосфолы (**149**) претерпевают 1,2 - смещение R'-силильной группы с образованием 2*H* изомера (**150**), который в дальнейшем подвергается гидролизу с образованием **151** (схема 58) [88].



Производные триазафосфолов (152) активно взаимодействуют со спиртами или аминами, давая продукты (153), реагирующие с серой или селеном с образованием (154) (схема 59) [33, 118].



Сероводород и сера вместе реагируют с 2-метил-5-фенил-1,2,4,3триазафосфолом (155) с образованием дигидротриазафосфольного производного (156). Без участия сероводорода сера реагирует медленно с триазафосфолом с формированием тримерного триазафосфолсульфида (157) (схема 60) [121].



При взаимодействии триазафосфола **158** с 2-гидрокси-производными бензальдегида, ацетофенона и бензофенона (**159**) наблюдается присоединение фенильной группы по связи P=N исходного триазафосфола, при этом атом углерода карбонильной группы (-C=O) встраивается по связи P-NMe того же исходного триазафосфола **158**. В результате чего атом фосфора окисляется с образованием (**160**) (схема 61) [122].



R = H, Me, Ph

1.6.2. Химические свойства аннелированных триазафосфолов

1,2-Присоединение по >*C*=*P*- *и* -*N*=*P*- *связям*

Аннелированные 1,2,4,3-триазафосфолы **161** реагируют с Et₂NH в присутствии серы или селена с образованием продуктов **162** (схема 62). В отсутствии S или Se реакция с Et₂NH не идет [123].



Известно, что ацетилендикарбоксилаты (164) замещают нитрилы в 1,2,3,4триазафосфолах (163) с образованием карбоксильных производных 1,2,3диазафосфолов (165) по механизму циклоприсоединения-циклореверсии [65, 75] (схема 63).



Практическое применение триазафосфолов:

Триазафосфолы нашли применение свое В качестве лигандов В координационной химии. Эти пятичленные гетероциклы, а также ИХ соответствующие комплексы с металлами, привлекли определенный интерес в качестве *п*-сопряженных компонентов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs) [114].

1.7. Координационные свойства аза-, диаза- и триазафосфолов

Известно ограниченное количество металлокомплексов с аза-, диаза-, триазафосфолами, что связано с их относительно невысокой координационной активностью.
Комплексы азафосфолов

1,2-Азафосфолы не дают прочных металлокомплексов, в то время как 1,3диазафосфолы за счет мезомерного эффекта N→C→P способны к комплексообразованию с металлами VI группы.

При взаимодействии с $M(CO)_5$ •THF (M = Cr, Mo, W) 2-фосфаиндолизины (43) дают комплексы $\eta^1(P)(2$ -фосфаиндолизин) $M(CO)_5$ (166) [125] (схема 64).





Аналогичным образом были получены комплексы $\eta^{1}(P)(1,3-$ азафосфолоксазолин/тиазолин)М(СО)₅ (**167**) [126] (схема 65).



Особенностью строения полученных комплексов является расположение атома металла в плоскости лиганда (рисунок 1).



Рисунок 1. Строение комплекса $\eta^{1}(P)(2-\phi oc\phi a u H go n u s u H) Cr(CO)_{5}$.

Комплексы диазафосфолов

Р-Координированные комплексы 1,2,3-диазафосфолов с карбонилами металлов (Cr, W) были получены в начале 1980-х годов [33, 46, 127]. Позднее Крайджкамп (Kraaijkamp) и коллеги наблюдали [128] как Р-, так и N-координацию в комплексах 1,2,3-диазафосфолов **168** с MX₂(PEt₃) (M = Pt, Pd; X = Cl, Br). Метанолиз этих комплексов приводит к раскрытию диазафосфольного кольца и образованию пятичленных металлоциклических Р, N-хелатов (**170**) (схема 66) [129].



Комплексы триазафосфолов

3*H*-1,2,3,4-Триазафосфолы способны координироваться за счет неподеленных электронных пар атомов азота или фосфора.



Координационная химия триазафосфолов была изучена очень мало. Известны два примера металлокомплексов 1,2,3,4-триазафосфола [130], однако

охарактеризован структурно лишь один (**b**, рис.2). Примеры металлокомлексов представлены на схеме 67.





В биметаллическом комплексе **b** один из атомов платины Pt(1) координирован тремя атомами фосфора (P(1), P(2), P(3)) триазафосфольных лигандов, в то время как Pt(2) образует мостик с двумя атомами фосфора P(3) и P(2) и с Pt(1) и имеет η^2 -взаимодействие с молекулой норборнена. Связь Pt(1)-P(1) (2.183(3) Å) укорочена по сравнению с уже известными длинами связей Pt-P 2.285-2.514 Å [130].

Триазафосфол 171 реагирует с эквимольным количеством $Re(CO)_5Br$ в дихлорметане при t = 80°C с образованием комплекса 172, в котором атом фосфора не принимает участия в координации с металлом (схема 68) [114].



1.8. Спектроскопия ³¹Р ЯМР Р, N-гетерофосфолов

Химические сдвиги в спектрах ³¹Р ЯМР фосфор-азотистых гетерофосфолов зависят от нескольких факторов: дополнительного гетероатома в кольце, размера аннелированного кольца, природы заместителя.

Химические сдвиги двухкоординированного атома фосфора в ненасыщенных аннелированных гетерофосфолах лежат в диапазоне от +495 до -5 м.д., но большинство значений химических сдвигов находятся между +300 до +50 м.д [16]. В зависимости от природы элементов в кольце, смежных с атомом фосфора, значения хим.сдвигов в ³¹Р имеют тенденцию смещаться в область слабого поля в порядке C < N < P, As < S(Se). Так, химические сдвиги ЯМР ³¹Р азафосфолов лежат в диапазоне δ 60-128 м.д. [51], наличие дополнительного атома азота в гетерофосфольном кольце, например, в диазафосфолах, вызывает смещение сигнала в область слабого поля - сигналы лежат в диапазоне δ 184-270 м.д. [131], триазафосфолы – соответственно при δ 265-292 м.д [123].

Аннелирование азафосфолов с пятичленным кольцом приводит к смещению сигналов в спектре ЯМР ³¹Р в область слабого поля примерно на 20 м.д. по сравнению с аннелированием с шестичленным кольцом.



Заместители в гетерофосфольном кольце оказывают сильное влияние на значения химических сдвигов в фосфорном спектре ЯМР. Так, например, группа заместителей с +М-эффектом (аминогруппа в 2-анилино $\delta = 7.6$ м.д. или 2-

(диметиламино) 1,3-бензофосфоле δ = -4.6 м.д.) вызывают сильный экранирующий эффект, тогда как заместители с -М-эффектом приводят к деэкранированию (2-карбокси-1-метил-1,3-бензазафосфол δ = 127.4).



1.9. Пенталены и гетеропенталены

Пенталены – класс соединений, содержащих два аннелированных циклопентадиенильных кольца. Незамещенный пентален (173) содержит 8*π*-электронов, и является плоской сопряженной 8*π* антиароматичной молекулой [132].



Гетеропенталены - производные пенталенов, содержащих один гетероатом или более. Самыми многочисленными являются гетеропенталены с двумя гетероатомами X и Y; при этом X и Y могут являться как одним и тем же, так и разными атомами (O, NH, P, S, Se, Te) [133, 134].



Гетеропенталены широко используются в качестве строительных блоков в получении органических полупроводников [135-137]. Такие органические полупроводники находят применение в тонкопленочных (TFTs), органических полевых (OFETs) транзисторах [138, 139], органических светодиодах (OLED) [140]. Гетеропенталены также используются в качестве сенсибилизирующих красителей в солнечных батареях [141, 142]. Гетеропенталены, содержащие в качестве гетероатома фосфор были изучены мало. В 2014 году [12] был получен первый гетеропентален с цепочкой атомов PNNP, свойства которого будут описаны ниже.

2. Синтез и химические свойства 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов (DDP) и их дихлоро-производных

2.1. Дихлориды DDP на основе азинов циклогексанона и а-тетралона

К началу диссертационной работы известно два представителя класса DDP (1,2)- на основе азинов циклогексанона (174) [143] и α-тетралона (175) [1]. Циклогексан-аннелированный За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (1) и его аналог 2 были получены в две стадии, путем взаимодействия соответствующих азинов с PCl₃ с последующим восстановлением образовавшихся дихлоридов DDP (176, 177, рисунки 3 и 4) металлическим магнием или марганцем (схемы 69, 70) [1, 12].



Рисунок 3. Молекулярная структура **176** с тепловыми эллипсоидами 30%-ой вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связей (Å) и величины углов (°): P(1)-N(1A) 1.693(1), P(1)-C(1) 1.798(2), P(1)-Cl(1) 2.1762(6), N(1)-C(2) 1.390(2), N(1)-N(1A) 1.413(2), C(1)-C(2) 1.347(2); N(1A)-P(1)-C(1) 88.11(6), N(1A)-P(1)-Cl(1) 104.35(5), C(1)-P(1)-Cl(1) 99.09(5), C(2)-N(1)-N(1A) 109.5(1).



Рисунок 4. Молекулярная структура **177** с тепловыми эллипсоидами 30%-ой вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связей (Å) и величины углов (°): P(1)-N(1) 1.705(2), P(1)-Cl(1) 2.1687(5), P(2)-N(2) 1.718(2), P(2)-Cl(2) 2.1752(5), N(1)-N(2) 1.424(2), P(1)- C(1) 1.787(2), P(2)-C(11) 1.774(2), N(1)-C(12) 1.388(2), N(2)-C(2) 1.400(2), C(1)-C(2) 1.357(2), C(2)-C(3) 1.469(2), C(3)-C(8) 1.410(2); N(1)-P(1)-C(1) 87.82(5), N(1)-P(1)-Cl(1) 103.42(4), C(1)- P(1)-Cl(1) 98.94(5), N(2)-P(2)-C(11) 88.38(5), N(2)-P(2)-Cl(2) 104.95(4), C(11)-P(2)-Cl(2) 98.21(5), C(12)-N(1)-N(2) 109.5(2), N(2)-N(1)-P(1) 115.87(8), C(2)-N(2)-N(1) 108.30(9), N(1)-N(2)-P(2) 113.59(8).

Молекула дихлорида **176** имеет центр симметрии, расположенный в середине связи N(1)-N(1A). Пятичленные гетероциклы не плоские, со средним отклонением атомов P(1), C(1), C(2), N (1) и N (1A) от плоскости - 0.051 Å. Длины C-C связей в гетероциклах составляют 1.347 Å и находятся в диапазоне близком к классическим двойным C-C связям. Плоские фрагменты PCCN лежат в одной плоскости. Атомы фосфора принимают пирамидальную конфигурацию, с суммой валентных углов 291.55° и достаточно длинными P-Cl связями (2.1762(6) Å).

В соединении 177 гетеропенталеновый фрагмент имеет изгиб по связи азотазот. Двугранный угол между РССNN плоскостями составляет 161.98(7) °. Значения длин Р-Сl (2.1687(5) Å и 2.1752(5) Å) связей в 177 практически не отличаются от длин Р-Cl связей родственного дихлорида 176. В литературе известен единственный пример получения подобного дихлорида (179) из азина 3,3-диметил-2-бутанона (178) при действии на него PCl₃ (схема 71).



Дегалогенировать полученный дихлорид удалось только сплавом К/Na, однако, восстановление сопровождалось разрывом связи N-P и образованием циклогексафосфана **180** [143].

2.2. Восстановленные формы DDP (1 и 2)

Как говорилось выше, полученные дихлориды DDP 176 и 177 восстанавливаются под действием Mg или Mn до свободных DDP 1 и 2 (схемы 69, 70, рисунки 5, 6).



Рисунок 5. Молекулярная структура **1** с тепловыми эллипсоидами 30%-ой вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связей (Å) и величины углов (°): P(1)-N(1) 1.733(5), P(1)-C(1) 1.755(5), N(1)-N(1A) 1.368(11), N(1)-C(6A) 1.373(8), C(1)-C(6) 1.335(7), C(1)-C(2) 1.529(6), C(2)-C(3) 1.545(6), C(6)-N(1A) 1.373(8); N(1)-P(1)-C(1) 88.8(3), N(1A)-N(1)-C(6A) 108.8(6), N(1A)-N(1)-P(1) 114.4(5), C-(6A)-N(1)-P(1) 136.7(4), C(6)-C(1)-P(1) 110.0(4), C(2)-C(1)-

P(1) 130.7(4), C(1)-C(6)-N(1A) 117.9(5), C(1)-C(6)-C(5) 128.9(5), N(1A)-C(6)-C(5) 113.2(5).



Рисунок 6. Молекулярная структура **2** с тепловыми эллипсоидами 30%-ой вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связей (Å) и величины углов (°): P(1)-N(1A) 1.742(2), N(1)-N(1A) 1.388(2), P(1)-C(1) 1.731(2), N(1)-C(2) 1.383(2), C(1)-C(2) 1.382(2), C(2)-C(3) 1.463(2), C(3)-C(8) 1.413(2), C(8)-C(9) 1.511(2), C(9)-C(10) 1.532(2), C(1)-C(10) 1.504(2); C(1)-P(1)-N(1A) 88.19(5), C(2)-N(1)-N(1A) 110.9(2), C(2)-N(1)-P(1A) 134.88(8), N(1A)-N(1)-P(1A) 114.2(2).

Центросимметричная структура 1 характеризуется наличием плоского DDP - каркаса. Длина связи между двумя атомами углерода во фрагменте PCCN (1.335 Å) соответствует таутомерной связи в диеновых углеводородах. Длины связей С-P, P-N, N-N и N-C типичны для 1,2,3-диазафосфолов. Важно отметить, что короткие контакты между атомами фосфора соседних молекул в кристалле (4.180 Å) превышают сумму Ван дер Ваальсовых радиусов (3.60 Å).

Молекула 2 также является центросимметричной; гетеропенталеновый фрагмент в 2 плоский, что обусловлено его ароматизацией. Ароматизация также вносит изменения в длину связей в гетероциклах, вызывая некоторое удлинение связей С-С и Р-N и укорочение связей С-Р и N-N по сравнению с соответствующими дихлоридами.



Рисунок 6. Молекулярная структура **2** с тепловыми эллипсоидами 30%-ой вероятности. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связей (Å) и величины углов (°): P(1)-N(1A) 1.742(2), N(1)-N(1A) 1.388(2), P(1)-C(1) 1.731(2), N(1)-C(2) 1.383(2), C(1)-C(2) 1.382(2), C(2)-C(3) 1.463(2), C(3)-C(8) 1.413(2), C(8)-C(9) 1.511(2), C(9)-C(10) 1.532(2), C(1)-C(10) 1.504(2); C(1)-P(1)-N(1A) 88.19(5), C(2)-N(1)-N(1A) 110.9(2), C(2)-N(1)-P(1A) 134.88(8), N(1A)-N(1)-P(1A) 114.2(2).

Основным состоянием молекул **1**, **2** является синглетное. Триплетное состояние, согласно расчетным данным (B3LYP 6-31G(d)) существенно выше по энергии (на 40 ккал/моль). Значения параметров ароматичности NICS(0) = -11,44 и NICS(1) = -9,25 соответствуют ароматическому характеру циклических C_2N_2P -фрагментов.

Хотя DDP относится к классу аннелированных азафосфолов, обнаруженные химические свойства указывают на то, что мы имеем дело с представителем нового класса соединений. Аннелированный За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален представляет собой уникальную систему, которую можно рассматривать ароматическую систему $(\sigma^2 \lambda^3 - P)$, одновременно как 10π-электронную содержащую неподелённую электронныеую пару на каждом атоме фосфора, и как $(\sigma^2 \lambda^1 - P).$ Наиболее стабилизированный фосфиниден убедительным доказательством того, что DDP может быть в виде двух форм, являются его химические свойства, в частности, олигомеризация.



Исследование методом РСА показало, что полученное вещество представляет собой тетрамер DDP 181, образованный в результате разрыва связи N-P с последующей олигомеризацией фосфиниденовых звеньев (схема 72, рисунок 7).



Рисунок 7. Молекулярная структура **181**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Выдерживание соединения **181** в толуольном растворе в течение некоторого времени (1 месяц) привело к образованию исходного DDP **1**. Такая трансформация вызвана действием солнечного света. При УФ-облучении этот процесс протекает за 15-20 минут (схема 73).



Изучая поведение диазадифосфапенталена 2, было обнаружено, что подобный тетрамер 182 образуется при использовании катализатора Et₂O·BF₃ с почти количественным выходом (схема 74, рисунок 8).



Рисунок 8. Молекулярная структура **182**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Аннелированные За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены содержат два эквивалентных атома фосфора, поскольку молекулы центросимметричны.

Координация с одним атомом фосфора нарушает симметрию и влияет на изменение свойств второго атома фосфора, делая его менее активным.

2.3. Координационная активность DDP

Известно, что координация металлов с 1,3-азафосфолами осуществляется в плоскости гетероцикла (схемы 64, 65, рис.1, стр.38) [125, 145, 146].

DDP демонстрирует другой способ координации, при котором атом металла располагается над плоскостью гетероцикла. Было обнаружено, что многие галогениды металлов и кислоты Льюиса (SnCl₂, HgCl₂ [12], GeCl₂ [5], InI₃, SbCl₃ [4], Ph₃B [1]) координируются таким образом (схемы 75, 76). Примеры таких комплексов (**183**, **184**) представлены на рисунке 9.



Рисунок 9. Примеры комплексов DDP с $GeCl_2$ и $SnCl_2$ по данным PCA.

При исследовании реакционной способности DDP выяснилось, что образованию тетрамера способствуют субстраты, способные образовывать слабые комплексы с DDP. Так, добавление 0.1 экв. Ph₃B к раствору DDP **1** в толуоле дает

тетрамер **181** за 30 мин. В то же время добавление 1 экв. трифенилбора приводит к образованию слабого комплекса **185** (схема 77, рисунок 10).



Рисунок 10. Молекулярная структура **185**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Таким образом, DDP демонстрирует новый тип комлексообразования, при котором 10π-электронная гетероароматическая система предоставляет два электрона для образования P→M связи, тогда как неподеленная электронная пара атома фосфора не принимают участие в координации с металлами.



2.4. Комплексы DDP с π -акцепторами

DDP (2) образует с 1, 2, 3, 4-тетрацианобензолом (TCNB, 186) π-комплекс черного цвета 187 (схема 78, рисунок 11).



Рисунок 11. Молекулярная структура **187**. Тепловые эллипсоиды даны с уровнем вероятности 30%. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: P(1)-C(2A) 1.733(4), P(1)-N(1) 1.736(3), N(1)-C(1) 1.383(5), N(1)-N(1A) 1.390(6), C(1)-C(2) 1.392(6), N(2)-C(14) 1.143(7), N(3)-C(15) 1.139(6); C(2A)-P(1)-N(1) 88.94(18), C(1)-N(1)-N(1A) 111.0(4), C(1)-N(1)-P(1) 135.0(3), N(1A)-N(1)-P(1) 114.1(3), N(1)-C(1)-C(2) 113.2(4), C(1)-C(2)-P(1A) 112.8(3), N(2)-C(14)-C(11) 178.7(6), N(3)-C(15)-C(13) 179.1(5).

Гетеропенталеновый фрагмент и TCNB в комплексе **187** почти параллельны, с отклонением всего 1.41°. Расстояние между центром шестичленного кольца TCNB и центром связи N (1)-N(1A) молекулы DDP составляет 3.404 Å, что свидетельствует о наличии межмолекулярного π ···· π взаимодействия. На основе квантово-химических расчетов, изучения электронных спектров и электрохимических измерений была оценена энергетическая щель HOMO-LUMO (~1.40 eV).

За,6а-Диаза-1,4-дифосфапентален (2) реагирует с тетрахлортерефталонитрилом (ТСТРN, 188) (схема 79, рисунок 12) иначе. В этом случае происходит внедрение атомов двухкоординированного фосфора по двум связям C-Cl TCTPN, расположенным в пара-положении друг к другу (189).



Рисунок 12. Молекулярная структура **189**. Тепловые эллипсоиды даны с уровнем вероятности 30%. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей [Å] и углы [°]: Cl(1)-P(1) 2.0429(14), P(2)-N(2) 1.700(3), P(2)-C(11) 1.709(3), N(1)-C(12) 1.330(4), N(1)-N(2) 1.357(4), N(2)-C(2) 1.433(4), N(3)-C(24) 1.144(4), C(1)-C(2) 1.332(5), C(11)-C(12) 1.396(5); C(1)-P(1)-C(21) 103.55(15), C(1)-P(1)-Cl(1) 101.35(11), C(21)-P(1)-Cl(1) 98.15(11), N(2)-P(2)-C(11) 88.04(15), N(1)-N(2)-P(2) 117.5(2), N(3)-C(24)-C(22) 174.1(19).

В данном комплексе, в отличие от аналогичного комплекса DDP на основе азина циклогексанона, отсутствуют нековалентные взаимодействия $N(1)\cdots P(1)$ и $N(1A)\cdots P(1A)$. Таким образом, налицо двойственность электронной природы DDP, который может быть и π -донором, и n-донором (схема 80):



2.5. Реакции присоединения DDP

Субстраты с полярными связями R-X, взаимодействуют с DDP с образованием продуктов 1,1- или 1,4- присоединения (схема 81). В случае 1,4- присоединения оба атома фосфора становятся трёхкоординированными. При 1,1- присоединении, прореагироваший атом фосфора становится, как правило, гипервалентным (трёхвалентным четырёхкоординированным), а другой остается трёхвалентным двухкоординированным.



Так, DDP дает продукты присоединения по атому фосфора в реакциях с алкилгалогенидами, перфторарильными производными и с активированными хлораренами. В этих реакциях наблюдается образование 1,1-(190) или 1,4 (191) продуктов присоединения (схема 82) [7, 8].



Предполагается, что механизм присоединения RCl к атому фосфора DDP представляет собой нуклеофильное замещение галогена, подобное образованию фосфониевых солей. Однако конечное расположение атома галогена зависит от двух факторов: силы нековалентного взаимодействия N—P (которое определяется

электроотрицательностью заместителей у фосфора) и стерических затруднений. Из-за достаточно объемной группы Ph₃C в **191 с**уществование 1,1-продукта присоединения невозможно. Соединение **190** содержит гипервалентный атом фосфора (трехвалентный, четырехкоординационный), демонстрирующий нековалентное взаимодействие N…P, (2.191 (1) Å).

Во всех случаях 1,1-присоединение протекает на первой стадии. Продукты 1,4-присоединения образуются на второй стадии, связанной с обратимой диссоциацией заместителя (обычно галогена) (схема 83) [1].



Особым случаем реакции присоединения является взаимодействие DDP (1) с гексахлороциклопентадиеном, приводящее к необычному цвиттер-ионному соединению (192), в котором отсутствует вращение Ср-кольца вокруг оси связи С-Р (схема 84) [11].



Интересно, что при добавлении бромфенилацетилена к DDP (1) образуется исключительно 1,1-дизамещенный DDP (193) (схема 85) [147].



Взаимодействие DDP (1) с галогенидами кремния протекает, как правило, с образованием смеси продуктов (в результате реакций диспропорционирования, восстановления, замещения). Однако при низких температурах, как в случае с гексахлордисиланом, возможно образование соединения (194), представляющего собой продукт присоединения Si₂Cl₆ по одному атому фосфора (схема 86) [6].



Реакции аннелированных За,6а-диазадифосфапенталенов с элементарными серой и селеном приводят к присоединению двух атомов S или Se к одному атому фосфора (195) (схема 87) [9]. Особенностью этих структур является то, что гетеропенталеновый каркас сохраняет плоскую геометрию со значительным удлинением связи N-P. Эти соединения являются цвиттер-ионными, о чем свидетельствуют их электронные расчетные структуры со значительной делокализацией отрицательного заряда в фрагментах PS₂ (PSe₂) и положительного заряда в диазафосфольном кольце.



2.6. Образование сопряженных ассоциатов

Эквимолярная смесь DDP (1) и его дихлорпроизводного 176 фактически представляет собой мостиковый димер Р-Р (196). Захват хлоридом германия аниона хлора превращает эту смесь в солеподобный димер 197 (схема 88), который охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа [12]. Необычная (взаимодействие структура димера π-систем положительно быть объяснена заряженных гетероциклов) может концепцией стэгинг-

ароматичности, предполагающей делокализацию *π*-электронов в пространстве [148].



Удаление растворителя из растворов 196 дает темно-фиолетовую тонкую пленку, демонстрирующую очень широкую полосу поглощения в диапазоне 800-1100 соответствующую образованию HM, сопряженных ассоциатов с межмолекулярным взаимодействием, сочетающим π -стэкинг И Cl-Pнековалентную связь между соседними блоками (схема 89):



2.7. Аддукты DDP с карбенами и их тяжелыми аналогами

Известно, что илиды фосфония $R_3P=CR_2$ могут рассматриваться как продукты присоединения карбена к третичным фосфинам. Атом фосфора в этом случае становится четырехкоординированным пятивалентным, однако комбинация карбенов с гиповалентным фосфором DDP **198** не может обеспечить пятивалентное состояние атому фосфора (схема 90).



DFT расчеты методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) показали, что атом углерода в аддуктах $R_2C=DDP$ (где R_2C - норборнен C, Ph_2C , $(C_6F_5)_2C$, Cl_2C , Ac_2O) находится в sp² конфигурации, а длины связей N-P варьируются от нековалентного 2.7815Å

(R_2 =норборнен) до ковалентного 1.8839Å { R_2 =(CH₃C(O))₂}. Дифторкарбен и более тяжелые аналоги (Me₂Si, Cl₂Si, Cl₂Ge и Cl₂Sn) демонстрируют другую координацию с атомом фосфора, обнаруживая пирамидальную геометрию элементов IV главной группы. Расстояния связей N-P в лиганде DDP в этих случаях изменяются незначительно (1.76-1.79Å). Удалось зафиксировать аддукт диацилкарбена с DDP (**199**), который находится в равновесии со своей енольной формой (**199a**) в растворе (схема 91) [10].



Аддукт **199** демонстрирует повышенную реакционную способность, превращаясь в димер (**200**), содержащий связь Р-Р, согласно данным рентгеноструктурного анализа (схема 92).



2.8. Взаимодействие DDP с активированными ацетиленами

Циклогексан-аннелированный За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (1) имеет несколько активных центров, которые могли бы реагировать с ацетилендикарбоксилатом (два низкокоординированных атома фосфора, кратные связи С-С, С-Р и С-N), приводя к смеси продуктов. Однако при его (ди-трет-бутил)ацетилендикарбоксилатом взаимодействии с (201)при соотношении 1 : 1 в ТГФ при комнатной температуре образуется единственный продукт 202 с выходом, близким к количественному (схема 93) [3].



Была проведена аналогичная реакция 1 с (диметил)ацетилендикарбоксилатом 203 с добавлением карбазола. В этом случае количественно образуется продукт 207, содержащий один фрагмент исходного DDP (1), два фрагмента дикарбоксилата и один карбазола (схема 94).



Предполагается, что первой стадией реакции соединений 1 и 203 является 1,3-присоединение с образованием интермедиата 204. Интермедиат образует со второй молекулой 203 активный цвиттер-ион 205, который далее присоединяет молекулу карбазола.

3. Заключение по литературному обзору

Аза-, диаза-, триазафосфолы представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Такие гетерофосфолы достаточно активно вступают в реакции конденсации, Дильса-Альдера, , присоединения по кратным связам (C=P, C=N). Подобные соединения могут служить катализаторами гидрофункционализации непредельных субстратов, а также в гомогенном катализе, реагентами для трансметаллирования, и метатезиса σ-связей. Несмотря на то, что аза-, диаза-, триазафосфолы обладают невысокой координационной активностью, они все же могут образовывать комплексы с металлами IV группы и платиновой группы.

Как видно из лит.обзора, свойства 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов **1**, **2** коренным образом отличающиеся от свойств родственных азафосфолов.

DDP представляет собой Молекула уникальную систему, которую рассматривать ароматическую одновременно можно как 10π -электронную систему и как стабилизированный фосфиниден. Многочисленные реакции присоединения, необычный тип координации DDP с металлами, обратимая За, 6а-1, 4-диазадифосфапенталенов, олигомеризация представленные В литературном обзоре, наглядно демонстрируют фосфиниденовую природу этих молекул. Разумеется, двух представителей DDP, полученных до начала настоящей диссертационной работы, недостаточно для того, чтобы уверенно говорить о новом классе. Кроме того, вполне вероятно, что периферийные заместители могут коренным образом влиять на свойства гетеропенталеновой системы. Поэтому для дальнейшего изучения химических свойств и структурных особенностей DDP необходимо расширить синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталенам с различными периферийными заместителями, а также синтезировать родственные гетеропенталены с дополнительными гетероатомами в молекуле, что и будет представлено ниже в главе обсуждения результатов.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение результатов состоит из трех разделов. Первый раздел (основной) посвящен синтезу За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их производных исходя из кетазинов. Второй раздел затрагивает реакции галогенидов фосфора(III) с 2,2'- азобиспиридином – уникальным лигандом, известным своей способностью координировать два атома металла с образованием гетеропенталеновых структур. В третьем разделе описана попытка получения За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов исходя из 1,2-бис(2-бром-4-метилфенил)диазена, результатом которой явилась обнаруженная нами новая перегруппировка – миграционное внедрение (R₂N)₂P- группы по связи азот-азот.

1. Синтез дихлоридов DDP из кетазинов

Первоначально для получения 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (176) использовалось предварительное металлирование азина циклогексанона (174) метиллитием в диэтиловом эфире с последующей обработкой реакционной смеси трихлоридом фосфора (схема 95) [143].



Использовался также пиридин в качестве акцептора HCl и растворителя одновременно [98]. Оба метода оказались весьма трудоемкими в плане выделения **176** в чистом виде. Путем подбора условий реакции удалось найти более удобный способ получения **176** и других дихлоридов диазадифосфапенталенов с использованием ацетонитрила в качестве растворителя.

Так, азин ацетофенона (**208**) дает соответствующий 1,4-дихлор-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (**209**) с выходом 75 % (схема 96).



Акцептором HC1 в данной реакции является сам азин ацетофенона. Использование для этих целей триэтиламина или пиридина значительно затруднило выделение **209** в чистом виде и не привело к увеличению его препаративного выхода.

Ацетофеноны, содержащие донорные заместители в *пара*-положении (Ме, OMe), показали повышенную реакционную способность по отношению к трихлориду фосфора, но индивидуальных продуктов в этих реакциях выделить не удалось. С другой стороны, нами было обнаружено, что азины, имеющие в ароматическом кольце атом галогена (*p*-F, *m*-Cl, *p*-I), не реагируют с трихлоридом фосфора. Этот факт свидетельствует о высокой зависимости реакции фосфорилирования электронных эффектов заместителей в азинах.

Азин ацетона (**210**) реагирует с PCl_3 слишком бурно при комнатной температуре с образованием смеси продуктов, однако, нам удалось выделить и охарактеризовать желаемый продукт (**211**) при проведении реакции при пониженной температуре с выходом 15% (схема 97).



Растворы соединения 211 оказались нестойкими, и дальнейшие изучение его химических свойств не проводилось.

Дихлор- (**213**) и дибром-диазадифосфапенталены (**214**) образуются в результате реакции азина 3-пентанона (**212**) с PCl₃ или PBr₃ с достаточно высокими выходами (78 и 71% соответственно). В качестве акцептора HCl в данном случае выступает триэтиламин (схема 98).



Взаимодействие азинов дибензилкетона (215) и пропиофенона (216) с PCl₃ в ацетонитриле приводит к соответствующим дихлоридам 217 и 218 с выходами 58% и 44% соответственно (схемы 99, 100), однако сопровождается образованием моноциклических продуктов - диазафосфолов 219 и 220, которые были также выделены и охарактеризованы.



Интересно, что добавки пиридина повышают выход дихлорида **217**, но занижают выход **218** в пользу образования моноциклического продукта **220**.

Из приведенных схем видно, что для синтеза дихлоридов DDP из кетазинов необходимым условием является наличие в кетазине -CH₂-группы в α-положении к двойной связи. В азине бутанона-2 таких групп две, причем они не эквивалентны, что предполагает образование нескольких изомерных соединений.

Действительно, попытки синтеза «стандартным способом» с использованием в качестве растворителей ацетонитрила или дихлорметана, к успеху не привели, поскольку разделение близких по строению изомерных продуктов оказалось проблематичным. Выход был найден в проведении синтеза без растворителя. Смесь азина бутанона-2 и трихлорида фосфора нагревали при 80-90°С до

прекращения выделения газообразного HCl. В этих условиях мы зафиксировали образование лишь одного изомера дихлорида DDP (**222**) (схема 101).



Соединение **222** было выделено с удовлетворительным препаративным выходом 32%. Побочным продуктом данной реакции оказался 4,5-диметил-2*H*-1,2,3-диазафосфол (**223**), образование которого можно объяснить частичным разрушением продуктов (или интермедиатов) под действием выделяющегося HCl при нагревании реакционной смеси.

Безрастворный способ получения производных DDP показал хороший результат при синтезе дибромида DDP (224) из азина циклогексана (174) и PBr₃.

Реакция сопровождалась выделением НВг при нагревания реакционной смеси до 80 °C. Аналитические данные для соединения 224 полностью соответствовали дибромиду DDP охарактеризованному ранее [8]. В данной реакции мы также обнаружили неожиданный побочный продукт, – трифосфиноамин (225), в котором центральный атом азота связан с тремя атомами фосфора DDP-фрагментов (схема 102).



Можно предположить, что соединение **225** образовалось в результате вторичной реакции дибромида DDP (**224**) с бромидом аммония (схема 103), который появился в реакционной смеси в результате частичного разложения азина циклогексанона при длительном нагревании его с бромидом фосфора:



Азин инданона (226), в отличие от всех других использованных нами азинов, вступает в реакцию лишь с одной молекулой PCl₃ с образованием диазафосфола 227 (схема 104).



Образование диазафосфолов, очевидно, является следствием существования равновесия между депротонированными формами азинов и переноса реакционного центра с углерода на азот (схема 105).



Таким образом, реакции кетазинов с галогенидами фосфора в подавляющем большинстве случаев приводили к желаемому результату – образованию дигалогенидов диазадифосфапенталенов, однако было выявлено и существенное влияние природы азина на ход реакции и образование побочных дииазафосфолов.

Наиболее удобным растворителем для синтеза дихлоридов DDP оказался ацетонитрил.

1.1. Структурные особенности 1,4-дихлор-За,6а-диаза-1,4дифосфапенталенов и побочных продуктов их синтеза

1.1.1. 1,4-Дихлор-За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены

1,4-Дихлор-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (**209**) в кристаллическом виде был получен в виде транс-изомера, в котором атомы галогена располагаются по разные стороны относительно усредненной плоскости гетеропенталенового каркаса. Молекулярная структура соединения представлена на рисунке 13. Основные длины связей (Å) и величины углов (°) в **209** приведены в таблице 2.



Рисунок 13. Молекулярная структура соединения **209**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности (кроме H1 и H9).

Cl(1)-P(1)	2.1639(4)	N(2)-P(1)-C(1)	87.31(5)
Cl(2)-P(2)	2.1806(4)	N(2)-P(1)-Cl(1)	102.47(4)
P(1)-N(2)	1.7102(11)	C(1)-P(1)-Cl(1)	97.84(4)
P(1)-C(1)	1.7826(13)	N(1)-P(2)-C(9)	88.02(5)
P(2)-N(1)	1.7183(11)	N(1)-P(2)-Cl(2)	103.06(4)
N(1)-C(2)	1.3838(16)	C(9)-P(2)-Cl(2)	99.83(4)
N(1)-N(2)	1.4186(14)	C(10)-N(2)-N(1)	110.49(10)
N(2)-C(10)	1.3980(15)	C(10)-N(2)-P(1)	134.22(8)
C(1)-C(2)	1.3533(17)	N(1)-N(2)-P(1)	115.28(8)
C(1)-H(1)	0.919(18)	C(2)-N(1)-N(2)	109.27(9)
C(9)-H(9)	0.937(17)	C(2)-N(1)-P(2)	132.00(8)
C(9)-C(10)	1.4780(16)	N(2)-N(1)-P(2)	113.20(8)

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и величины углов (°) соединения 209.

C(9)-C(10)	1.3563(17)	C(2)-C(1)-H(1)	123.7(11)
		P(1)-C(1)-H(1)	122.4(11)
		C(1)-C(2)-N(1)	113.58(11)

Молекула **209** не имеет центра симметрии. Гетеропенталеновый фрагмент в молекуле (**209**) не плоский, однако отклонение от усредненной плоскости не превышает 0.12 Å. Длины связей C(1)-C(2) 1.3533(17) и C(9)-C(10) 1.3563(17) в гетероциклах находятся в диапазоне, близком к классическим двойным C-C связям в алкенах [149]. Двугранный угол между РССNN плоскостями составляет 163.52 Å. В кристаллическом состоянии обнаружены близкие контакты $Cl(1)\cdots P(2)$ (3.54 Å) и $Cl(2)\cdots P(1)$ (3.76 Å) (рисунок 14). Длины связей Cl(1)-P(1) 2.1639(4) и Cl(2)-P(2) 2.1806(4) близки по значению с родственными соединениями **176** и **177**.



Рисунок 14. Фрагмент кристаллической упаковки **209**. Атомы водорода не приведены. Рh-заместители представлены каркасными линиями.

1,4-Дихлор-3,6-диметил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (**211**), также кристаллизуется в виде транс-изомера. Молекулярная структура соединения представлена на рисунке 15. Основные длины связей (Å) и величины углов (°) в приведены в таблице 3.



Рисунок 15. Молекулярная структура соединения **211**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. **Таблица 3**. Избранные длины связей (Å) и величины углов (°) соединения **211**.

Cl(1)-P(1)	2.2021(4)	N(1)-P(1)-C(1)	87.68(4)
P(1)-N(1)	1.7006(9)	N(1)-P(1)-Cl(1)	102.39(3)
P(1)-C(2)	1.7840(10)	C(1)-P(1)-Cl(1)	99.47(3)
N(1)-C(2#)	1.3868(13)	C(2)-N(1#)-N(1)	109.99(10)
N(1)-N(1#)	1.4094(15)	C(1)-N(1)-P(1)	133.91(7)
C(1)-C(2)	1.3541(14)	N(1#)-N(1)-P(1)	114.85(8)
		C(1)-C(2)-N(1)	113.59(9)

Молекула **211** имеет центр симметрии, расположенный в середине связи N-N. Атомы фосфора имеют пирамидальную геометрию с суммой углов 289.54°. Сумма валентных углов при атомах азота составляет 358.75°. В кристаллическом состоянии обнаружены межмолекулярные контакты С…Р (3.46 Å) (рисунок 16). Длины связей P-Cl близки по значению к таковым у других дихлоридов DDP (**176**, **177**).



Рисунок 16. Фрагмент кристаллической упаковки 211. Атомы водорода не приведены.

Молекулярная структура 1,4-Дибром-2,5-диметил-3,6-диэтил-1*H*,4*H*-3а,6адиаза-1,4-дифосфапенталена **214** представлена на рисунке 17. Также, как и в дихлоридах DDP атомы брома находятся в транс-положении относительно усредненной плоскости гетеропенталенового фрагмента. Основные длины связей и величины углов в приведены в таблице 4.



Рисунок 17. Молекулярная структура соединения **214**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

P(1)-N(1)	1.6967(13)	N(1)-P(1)-C(2)	88.18(6)
P(1)-C(2)	1.7959(15)	N(1)-P(1)-Br(1)	104.00(5)
P(1)-Br(1)	2.3898(4)	C(2)-P(1)-Br(1)	96.84(5)
N(1)-N(1#)	1.402(2)	C(1)-N(1#)-N(1)	110.16(14)
C(2)-P(1)	1.7959(15)	C(1)-N(1)-P(1#)	133.57(10)
C(1)-C(2)	1.352(2)	N(1)-N(1)-P(1#)	114.46(12)

Таблица 4. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) соединения 214.

Молекула **214** имеет центр симметрии, расположенный в середине связи N-N. Пятичленные гетероциклы не плоские. Среднее отклонение атомов от усреднённой плоскости гетероцикла составляет 0.0508 Å. Сумма валентных углов при атомах азота 358.19°. Длины C(sp²)-C(sp²) связей составляют 1.352(2) Å. Атомы фосфора имеют пирамидальную геометрию с суммой валентных углов 289.02°.

3,6-Дибензил-1,4-дихлор-2,5-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален

(217) был получен в кристаллическом виде также исключительно в виде трансизомера. Молекулярная структура соединения представлена на рисунке 18. Основные длины связей и величины углов в приведены в таблице 5.



Рисунок 18. Молекулярная структура соединения **217**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

P(1)-N(1)	1.7066(9)	N(1)-P(1)-C(1)	88.26(5)
P(1)-C(1)	1.8030(11)	N(1)-P(1)-Cl(1)	101.04(4)
P(1)-Cl(1)	2.1536(4)	C(1)-P(1)-Cl(1)	97.14(4)
P(2)-N(2)	1.6863(9)	N(2)-P(2)- C(16)	87.86(5)
P(2)-C(16)	1.8007(11)	N(2)-P(2)-Cl(2)	100.97(4)
P(2)-Cl(2)	2.1597(4)	C(16)-P(2)-Cl(2)	100.69(4)
N(1)-C(17)	1.3901(13)	C(17)-N(1)-N(2)	109.53(8)
N(1)-N(2)	1.4081(12)	C(17)-N(1)-P(1)	131.31(8)
N(2)-C(2)	1.3839(13)	N(2)-N(1)-P(1)	113.03(7)
$C(1)-\overline{C(2)}$	1.3572(14)	C(2)-N(2)-N(1)	111.17(8)

Таблица 5. Основные длины связей (Å) и величины углов (°) соединения 217.

Молекула **217** в кристалле не имеет центра симметрии; гетеропенталеновый фрагмент не плоский. Среднее отклонение атомов от усредненной плоскости гетероцикла составляет 0.069Å. Бензильные фрагменты (PhCH₂-) расположены, как и атомы хлора в транс-положении относительно плоскости каркаса. Атомы фосфора имеют пирамидальную геометрию с суммой валентных углов при P(1) и P(2) 286.54° и 289.54° соответственно. Сумма валентных углов при атомах азота N(1) и N(2) составляет 353.88° и 359.15° соответственно.

Монокристаллы 1,4-дихлор-2,5-диметил-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталена **218** получены путем кристаллизации из тетрагидрофурана.

Кристаллическая ячейка соединения **218** содержит две идентичные по строению независимые молекулы, незначительно отличающиеся положениями Ph-заместителей при атоме C(4). Наличие двух молекул A и Б соединения **218** обусловлено, по-видимому, их различным межмолекулярным окружением в кристалле.

Молекулярная структура **218** (**A**) представлена на рисунке 19. Основные длины связей (Å) и величины углов (°) в приведены в таблице 6.



Рисунок 19. Молекулярная структура соединения **218** (**A**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Таблица 6. Избранные длины связей (Å) и величины углов (°) молекул A и Б соединения 218.

Молекула А								
P(1)-N(1)	1.693(3)	N(1)-P(1)-C(2)	87.94(15)					
P(1)-Cl(1)	2.1732(13)	N(2)-P(2)-C(11)	88.41(15)					
P(2)-Cl(2)	2.1671(13)	N(2)-N(1)-P(1)	115.7(2)					
P(1)-C(2)	1.809(4)	C(12)-N(1)-P(1)	134.2(2)					
P(2)-N(2)	1.699(3)	N(1)-N(2)-C(3)	108.7(3)					
P(2)-C(11)	1.800(4)	N(1)-N(2)-P(2)	114.41(8)					
N(1)-N(2)	1.417(4)	C(3)-N(2)-P(2)	114.2(2)					
N(1)-C(12)	1.399(4)	C(3)-C(2)-P(1)	111.7(3)					
N(2)-C(3)	1.408(4)	C(1)-C(2)-P(1)	120.1(3)					
C(2)-C(3)	1.497(5)	N(1)-P(1)-Cl(1)	104.65(12)					
C(11)-C(12)	1.355(5)	N(2)-P(2)-Cl(2)	104.33(12)					

Молекула Б								
P(1)-N(1)	1.695(3)	N(1)-P(1)-C(2)	88.12(16)					
P(1)-Cl(1)	2.1849(13)	N(2)-P(2)-C(11)	88.04(16)					
P(2)-Cl(2)	2.1552(13)	N(2)-N(1)-P(1)	115.1(2)					
P(1)-C(2)	1.809(4)	C(12)-N(1)-P(1)	134.5(3)					
P(2)-N(2)	1.703(3)	N(1)-N(2)-C(3)	108.7(3)					
P(2)-C(11)	1.800(4)	N(1)-N(2)-P(2)	114.1(2)					
N(1)-N(2)	1.415(4)	C(3)-N(2)-P(2)	130.4(2)					
N(1)-C(12)	1.390(5)	C(3)-C(2)-P(1)	111.5(3)					
N(2)-C(3)	1.398(5)	C(1)-C(2)-P(1)	120.5(3)					
C(2)-C(3)	1.503(5)	N(1)-P(1)-Cl(1)	104.33(12)					
C(11)-C(12)	1.356(5)	N(2)-P(2)-Cl(2)	104.82(12)					

В представленных молекулах пятичленные гетероциклы не плоские со средним отклонением атомов от усредненной плоскости – 0.045Å (**218A**) и 0.055Å (**218Б**). Атомы фосфора имеют пирамидальную конфигурацию с суммой валентных углов в диапазоне 289.2 - 290.82°.

Монокристаллы 1,4-дихлор-2,3,5,6-тетраметил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталена **222** были получен путем перекристаллизации из ацетонитрила. Молекулярная структура **222** представлена на рисунке 20. Основные длины связей и величины углов в приведены в таблице 7.



Рисунок 20. Молекулярная структура соединения **222**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Cl(1)-P(1)	2.1836(4)	N(1)-P(1)-C(1)	88.20(5)
P(1)-N(1)	1.6936(10)	N(1)-P(1)-Cl(1)	104.28(4)
P(1)-C(1)	1.7840(10)	C(1)-P(1)-Cl(1)	98.70(4)
N(1)-C(2#)	1.3868(13)	C(2)-N(1#)-N(1)	109.98(11)
N(1)-N(1#)	1.4068(17)	C(2)-N(1#)-P(1#)	133.73(8)
C(1)-C(2)	1.3528(16)	N(1#)-N(1)-P(1)	114.73(10)

Таблица '	7. Изб	ранные	длины	связей	(Å`) и	величины	углов	(°)	соединения	222	2
-----------	--------	--------	-------	--------	-----	-----	----------	-------	-----	------------	-----	---

Молекула **222** имеет центр симметрии, расположенный в середине связи N-N Пятичленные гетероциклы в данном соединении не плоские. Среднее отклонение атомов от усредненной плоскости составляет 0.047 Å. Атом фосфора имеет пирамидальную геометрию с суммой валентных углов 291.18°. Сумма валентных углов при атомах азота составляет 358.44°.
1.1.2. Структурные данные побочных продуктов 219, 220, 225.

Выделенные при синтезе некоторых дихлоридов DDP диазафосфолы обладают, как правило, большей растворимостью, чем целевые дихлориды, легко отделяются и перекристаллизовываются.

Кристаллическая ячейка 219 содержит две независимые молекулы А и Б, параметры которых отличаются незначительно (рисунок 21, таблица 8).



Рисунок 21. Молекулярная структура соединения **219** (**A**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности (кроме H4).

Пятичленные гетероциклы в молекулах **219A** и **219Б** плоские. Сумма валентных углов (в А и В) при атомах N(2) составляет 359.94° и 359.95° соответственно. Атом фосфора является трехвалентным двухкоординированным. Длины связей C(1)-C(2) составляют 1.421(6) Å и 1.417(6) Å (для А и В), что типично для ароматических углеводородов.

Похожее строение имеет диазафосфол 220 (рисунок 22, таблица 8)



Рисунок 22. Молекулярная структура соединения **220**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности (кроме H4).

Пятичленный гетероцикл является плоским. Сумма валентных углов при атоме N(2) составляет 359.91°. Атом фосфора является трехвалентным двухкоординированным.

C_5 N_1 C_8	219		
$\begin{vmatrix} \mathbf{C}_{4} \\ \mathbf{C}_{4} \\ \mathbf{P}_{3} \\ \mathbf{H} \end{vmatrix}$	А	Б	220
N(1)-N(2)	1.356(4)	1.363(5)	1.3507(11)
N(2)-P(3)	1.694(3)	1.690(3)	1.7050(9)
P(3)-C(4)	1.713(4)	1.709(4)	1.7116(10)
C(4)-C(5)	1.420(6)	1.416(6)	1.4149(13)
C(5)-N(1)	1.335(5)	1.336(5)	1.3381(13)
N(2)-C(6)	1.430(5)	1.432(5)	1.4355(13)
C(6)-C(7)	1.329(6)	1.334(6)	1.3343(14)
C(6)-C(8)	1.503(6)	1.503(6)	1.4912(12)

Таблица 8. Основные длины связей [Å] в молекулах 219 и 220.

Монокристаллы трифосфиноамина 225, образовавшегося при синтезе дибромида DDP 224, были получены перекристаллизацией из горячего тетрагидрофурана. Молекулярная структура 225 приведена на рисунке 23, избранные длины связей и валентные углы для соединения 225 приведены в таблице 9.



Рисунок 23. Молекулярная структура соединения **225**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ой вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы (ТГФ) опущены для ясности.

P(1)-N(7)	1.745(2)	P(1)-N(7)-P(3)	120.01(13)
P(3)-N(7)	1.748(2)	P(1)-N(7)-P(5)	119.40(12)
P(5)-N(7)	1.749(2)	P(3)-N(7)-P(5)	120.60(12)
P(1)-N(2)	1.744(2)	N(2)-P(1)-N(7)	104.82(11)
P(3)-N(4)	1.738(3)	N(1)-P(2)-Br(1)	101.41(9)
P(5)-N(6)	1.733(2)	N(3)-P(4)-Br(2)	104.55(9)
P(2)-N(1)	1.689(2)	N(2)-N(1)-P(2)	114.22(17)
P(4)-N(3)	1.691(3)	N(1)-N(2)-P(1)	114.91(17)
P(2)-Br(1)	2.4805(8)		
P(4)-Br(2)	2.4675(8)		
P(6)-Br(3)	2.4836(8)		
N(1)-N(2)	1.411(3)		
N(3)-N(4)	1.416(3)		

Таблица 9. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) в соединении 225.

Кристаллическая ячейка содержит две пары энантиомеров соединения **225** и восемь сольватных молекул ТГФ, четыре из которых разупорядочены по двум положениям. Центральный атом азота в соединении **225** плоский, что означает отсутствие у него основности за счет взаимодействия свободной электронной пары с

1.415(3)

N(5)-N(6)

тремя атомами фосфора. Взаимодействие это, однако, не вполне симметричное, о чем свидетельствуют немного различающиеся длины связей P(1)-N(7) 1.745(2), P(3)-N(7) 1.748(2), P(5)-N(7) 1.749(2). И, хотя эти различия близки к погрешности измерения, такая же закономерность присутствует и в других соединениях с плоским фрагментом NP₃, например в трис(дифенилфосфино)амине [150]. Различия в длинах связей P-N заметны и в соседних диазафосфольных фрагментах (схема 106).



Из схемы 106 видно, что более слабому P-N взаимодействию в центральном фрагменте NP₃, соответствует более сильное взаимодействие P-N в соседних диазафосфольных фрагментах. Геометрия атомов азота в гетеропенталеновых фрагментах различается. Атомы азота, располагающиеся ближе к центру молекулы (N(2), N(4), N(6)) имеют плоскую конфигурацию (с суммой валентных углов 359.62, 359.50, 359.38° соответственно), в то время как для атомов N(1), N(3), N(5) наблюдается большее отклонение от плоского строения (сумма валентных углов 353.85, 353.71, 353.96° соответственно). Такое отклонение влияет и на строение гетероциклов в целом. Пятичленные циклы, располагающиеся ближе к центру молекулы, имеют строение, близкое к планарному, со средним отклонением атомов от усредненной плоскости 0.025-0.028 Å, в то время как у периферийных циклов отклонение атомов заметно больше (0.050-0.057 Å). Рассматривая строение гетеропенталеновых фрагментов, можно также заметить, что периферийные связи фосфор-азот (P(2)-N(1) 1.689(2), P(4)-N(3) 1.691(3), P(6)-N(5) 1.690(2) Å) заметно короче соответствующих связей в соседних пятичленных циклах (P(1)-N(2) 1.744(2), 1.738(3). P(5)-N(6)1.733(2) Å). Это обстоятельство P(3)-N(4)связано co способностью частичной ароматизации одного из пятичленных циклов за счет диффузной связи P-Br и более высоком положительном заряде на соответствующих атомах фосфора. Частичная ароматизация периферийных циклов заметна также и по C=C. 1.358(4)-1.365(4) Å), удлинению двойных связей по сравнению с аналогичными связями в соседних пятичленных циклах (1.329(4)-1.340(4) Å). Длины связей P-Br в 225 различаются: P(2)-Br(1) 2.4805(8), P(4)-Br(2) 2.4675(8), и P(6)-2.4836(8) Å, так же как и суммы валентных углов при соответствующих Br(3)Р(6) 290.41°. Отчасти это может быть атомах фосфора: P(2) 289.67, P(4) 293.62, вызвано наличием различных коротких контактов Br…H между соседними молекулами соединения 225, а также между соединением 225 и сольватными молекулами ТГФ [151].

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

Проблема интерпретации спектров ЯМР дихлор-диазадифосфапенталенов была обнаружена ранее при описании свойств соединений **176** и **177**, полученных из азинов циклогексанона и α-тетралона соответственно (схема 107) [1, 12].



В спектре ЯМР ${}^{31}P{}^{1}H$ дихлорида **176** в хлористом метилене имеется один синглет, в то время как в ТГФ наблюдаются два синглета, которые мы связываем со стабилизацией цис- и транс-изомеров (схема 108).



Дихлорид 177 демонстрирует еще более сложное поведение, связанное с миграцией атомов хлора от одного атома фосфора к другому, что, в свою очередь, связано с 6π е-ароматизацией пятичленного цикла по аналогии с 3-хлор-1,3,2диазафосфаленами [79, 152]. Сигнал 218.9 м.д. в спектре ЯМР ³¹Р{¹H} 177 в ТГФ соответствует двухкоординированному фосфору, в то время как сигнал от PCl₂ группы в ТГФ не проявляется даже при низкой температуре вследствие нековалентного взаимодействия N····P, имеющего неустойчивый (динамический) характер [144].

Спектры ЯМР ³¹Р{¹H} дихлоридов **209**, **213**, **217**, **218** и **222** представлены двумя резонансами в области 105-120 м.д. соответствующими (1,4-дихлор)-цис- и (1,4-дихлор)-транс-изомерам. Сигналы, характерные для 1,1-изомеров, не наблюдаются. В качестве примера на рисунке 24 представлены спектры ЯМР 31 Р{¹H} дихлоридов DDP на основе азинов ацетофенона (**209**, верхний) и пропиофенона (**218**, нижний).



Рисунок 24. Пример спектров ЯМР ³¹Р{¹H} (THF-d₈, T=233K) соединений **209** и **218**.

Полагаем, что наиболее интенсивные сигналы в спектрах принадлежат трансизомерам, которые и получаются при кристаллизации.

Характер спектров ЯМР для дихлоридов **213**, **217**, **222** идентичен, сигналы находятся в той же области, что и на рисунке 24.

Дихлорид, полученный из азина ацетона (211) показывает очень широкие сигналы при 108.2, 110.1 м.д., свидетельствующие о динамических процессах в растворе. В спектрах ЯМР 31 Р{ 1 H} дихлоридов 209, 213, 217, 218 и 222 в хлористом метилене также наблюдается два резонанса. Из спектров ранее изученных и вновь полученных дихлоридов диазадифосфапенталенов можно сделать вывод, что периферические заместители играют существенную роль в стабилизации их изомерных форм в растворе. Роль растворителей, в которых производится изучение спектров, также заметна.

Хлористый метилен, очевидно, способствует быстрой пирамидальной инверсии атомов фосфора в дихлордиазадифосфапенталенах, однако, спектрально это зафиксировано только для дихлорида **176**.

О спектрах ЯМР ³¹Р дихлоридов диазадифосфапенталенов можно также сказать, что они не тривиальны. Так, для соединения **209** вместо ожидаемых двух дублетов с константой ${}^{2}J_{(P,H)}$ наблюдаются мультиплеты, характерные для спиновых систем АА'XX'; дихлорид **218**, содержащий близлежащие к фосфору

метильные группы, вместо ожидаемых двух квартетов демонстрирует более сложные мультиплеты (рисунок 25).



Рисунок 25. Пример спектров ЯМР ³¹Р (ТНГ-*d*₈, 233К) соединений 209 и 218.

В то же время спектры ЯМР ${}^{31}P{}^{1}H$ и ${}^{31}P$ циклогексан-аннелированного дихлорида **176** имеют вид синглетов без видимых отличий, что очевидно связано с быстрыми динамическими процессами в растворе.

1.3. Побочные продукты синтеза дихлоридов DDP – диазафосфолы 219, 220 и 227

Диазафосфолы **219**, **220** в спектрах ЯМР ³¹Р{¹H} демонстрируют по два синглета (220.4, 228.8 м.д.) и (229.7, 235.1 м.д.) соответственно, область которых соответствует двухкоординированному фосфору в азафосфолах [16]. Спектр диазафосфола **227** представлен одним синглетом (191.1 м.д.). Можно предположить, что **219** и **220** представлены двумя геометрическими изомерами, в то время как у производного инданона **227** возможен только один изомер.



1.4. Данные масс-спектрометрии и дифференциальной сканирующей калометрии (ДСК) для дихлоридов DDP и диазафосфолов

В масс-спектрах дихлоридов диазадифосфапенталенов наблюдается, как правило, малоинтенсивный молекулярный ион (~5%), а наибольшую интенсивность дают ионы, образующиеся при отрыве галогенов (рисунок 26, 27).



Рисунок 26. Масс-спектр 1,4-дихлор-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4дифосфапентален (**209**).



Рисунок 27. Масс-спектр 1,4-дихлор-2,5-диметил-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**218**).

В отличие от дихлоридов DDP, выделенные при их синтезе диазафосфолы имеют в масс-спектре наиболее интенсивные пики, соответствующие молекулярным ионам (рисунок 28).



 Рисунок
 28.
 Масс-спектр

 d][1,2,3]диазафосфола
 227.

2-(1Н-инден-2-ил)-2,8-дигидроиндено[1,2-

Данные дифференциальной сканирующей калометрии дихлоридов диазадифосфапенталенов демонстрируют, как правило, острый эндотермический пик, соответствующий плавлению образца с последующим его разложением. Примеры ДСК-грамм дихлоридов DDP приведены на рисунках 29, 30.



Рисунок 29. ДСК-грамма 1,4-дихлор-2,5-диметил-3,6-диэтил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена **213**.



Рисунок 30. ДСК-грамма 1,4-дихлор-2,5-диметил-3,6-дифенил-1*H*,4*H*-3а,6адиаза-1,4-дифосфапенталена **218**.

1.5. Восстановление 1,4-дихлор-За,6а-диазадифосфапенталенов

Для восстановления дихлоридов **213**, **217**, **218** и **222** использовались металлические магний и марганец (схемы 109, 110, 111, 112). Наилучший результат показал марганец. Восстановление магнием в ряде случаев сопровождалось образованием побочных неидентифицированных продуктов.



В спектрах ЯМР ³¹Р{¹H} соединений **228-231** наблюдаются синглеты при 184 м.д., 174 м.д., 192 м.д., 180 м.д. соответственно. Хим. сдвиги у диазадифосфапенталенов смещены на 30 - 40 м.д. в сильнопольную область по сравнению с родственными диазафосфолами [131]. На рисунке 31 изображены ЯМР спектры соединений **228-231**.



Рисунок 31. Спектры ЯМР ³¹Р{¹H} соединений **228-231**.

Реакция дихлорида DDP на основе азина ацетофенона (209) с магнием или марганцем дает смесь продуктов, и не приводит к желаемому диазадифосфапенталену. Заметим, что дихлорид 209 является единственным из изученных, в котором в качестве заместителя у ближайшего к фосфору атому углерода является атом водорода. Дихлорид DDP на основе азина ацетона (211) также содержит α-CH группу, соседствующую с атомом фосфора, растворы этого соединения неустойчивы.

1.6. Структурные особенности За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов

Согласно данным РСА молекулы 2,5-диметил-3,6-диэтил-1Н,4Н-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена 3,6-дибензил-2,5-дифенил-3а,6а-диаза-1,4-(228),дифосфапенталена (229),2,5,3,6-тетраметил-1Н,4Н-3а,6а-диаза-1,4-И дифосфапенталена (231)являются центросимметричными, с плоским гетеропенталеновым каркасом и очень близкими значениями длин связей в каркасе (рисунки 32, 33, 34, таблица 10).



Рисунок 32. Молекулярная структура **228**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.



Рисунок 33. Молекулярная структура соединения **229**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.



Рисунок 34. Молекулярная структура **231**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Таблица 10. Избранные длины связей соединений 228, 229, 231.

$\begin{array}{c c} & & & P_1 & & C_1 \\ & & & & & \\ C_{2\#} & & & N_1 & & \\ & & & & C_2 \\ & & & & & C_2 \\ & & & & & C_1 \\ & & & & & & C_2 \\ & & & & & & C_2 \end{array}$	228	229	231
P(1)-C(1)	1.7537(13)	1.7534(8)	1.7570(13)
P(1)-N(1)	1.7257(11)	1.7306(7)	1.7251(12)
C(2)-N(1#)	1.3767(16)	1.3804(9)	1.3832(16)
C(1)-C(2)	1.3797(17)	1.3754(11)	1.375(2)
N(1)-N(1#)	1.377(2)	1.3728(12)	1.375(2)

Интересно, что молекула 2,5-диметил-3,6-дифенил-3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталена (**230**) не центросимметрична, что может быть связано с различной позицией фенильных групп в кристалле. Отсутствие центральной симметрии сказалось на незначительном различии в длинах связей между атомами DDP-каркаса (рисунок 35).



Рисунок 35. Молекулярная структура **230**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

Валентные углы в соединениях **228-231** имеют несущественные различия и близки к таковым для ранее описанных диазадифосфапенталенов на основе азинов циклогексанона [12] и тетралона [1].

1.7. Данные масс-спектрометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) диазадифосфапенталенов

Отличительной особенностью масс-спектров диазадифосфапенталенов является наличие молекулярного иона высокой интенсивности. В качестве примера приведен масс-спектр 3,6-дибензил-2,5-дифенил-3а,6а-диаза-1,4дифосфапенталена (**229**) (рисунок 36).





ДСК-грамма диазадифосфапенталенов имеет острый эндотермический пик, соответствующий плавлению образца (рисунок 37).





По результатам данной работы, касающейся синтеза новых DDP, дихлоридов DDP, изучения их физико-химических характеристик опубликована статья в журнале Известия Академии наук. Серия химическая [153]

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

Выбор 2,2'-азобиспиридина и изучение его реакций с PCl₃ обусловлены данными квантово-химических расчетов (DFT B3LYP/6-31G(d)), которые показали возможность существования гетеропенталенов, содержащих фосфор в гипервалентном и гиповалентном состоянии:



Приведенные на рисунке молекулы имеют локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии.

Как известно, 2,2'-азобиспиридин, формально являющийся производным распространённого 2,2'-бипиридина, образует широко различные типы Структурно охарактеризованные комплексы abpy комплексов. металлов включают в основном моно- и биядерные координации I и II типов с образованием пятичленного хелатного кольца [154, 155], тогда как координация только по пиридиновой группе 3-го типа [156] и тридентантная координация 4-го типа наблюдаются редко (схема 113) [157, 158].



В большинстве своем моноядерные комплексы (I) могут быть описаны как комплексы невосстановленного *abpy*, содержащие -N=N- связи с межатомным

расстоянием 1.25-1.30 Å. Однако, в некоторых комплексах (Ru, Os) 2,2'азобиспиридин существует в виде анион-радикала, демонстрирующего удлиненную -N-N- связь (1.34-1.37 Å) [159-161]. Что касается комплекса *abpy* с PCl₃, то степень окисления атома фосфора в аддукте не очевидна (схема 114).



Мы изучили реакции 2,2'-азобиспиридина и его восстановленной формы (2,2'-гидразобиспиридин) с PCl₃.

2.1. Реакции 2,2'-азобиспиридина с PCl₃

2,2'-Азобиспиридин реагировал с избытком PCl₃ в толуоле или дихлорметане в течение ночи. Спектр ЯМР ³¹Р реакционной смеси демонстрирует слабый сигнал при -92.9 м.д., который находится в области, типичной для циклических соединений, содержащих пятивалентный атом фосфора в Cl₃N₂ окружении [162]. Охлаждение реакционной смеси или удаление растворителя ведет к потере растворимости продукта в органических растворителях (THF, Et₂O, PhMe, CH₂Cl₂). Элементный анализ светло-коричневого некристаллического твёрдого продукта соответствует соотношению *abpy/PCl₃* = 1:1. Анаэробный гидролиз аддукта *abpy*-PCl₃ (**232**) в водно-основной среде дает 2,2'-гидразобиспиридин (*hbpy*), что подтверждает восстановление *abpy* трихлоридом фосфора. Реакция аддукта *abpy*-PCl₃ (**232**) с метанолом приводит к *hbpy*(HCl)₂ (**233**) вместе с триметилфосфатом, согласно спектру ЯМР ³¹Р (схема 115).

$$\begin{array}{c} abpy\text{-PCI}_3 \xrightarrow{\text{M36. MeOH}} & \overbrace{233}^{N} \xrightarrow{\text{N}} \xrightarrow{\text{N}} & + (\text{MeO})_3\text{P=O} + \text{MeCI} & (115) \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ \end{array}$$

Спектроскопия комбинационного рассеяния подтверждает восстановление азобиспиридина трихлоридом фосфора, поскольку полоса 1300 см⁻¹ (N=N, *abpy*) отсутствует в продукте.

Оптимизация геометрии предполагаемого аддукта *abpy-PCl*₃ методом B3LYP в базисе 6-31G(d) приводит к структуре **232** как показано на рисунке 38. Длина связи азот-азот в соединении **232** (1.397 Å) свидетельствует об ее одинарном характере, тогда как длина соседней C=N связи в 5-ти членном кольце (1.306 Å) соответствует длине двойной связи.

Атом фосфора в соединении **232** имеет тригонально-бипирамидальное окружение, в котором один атом хлора и атом азота «бывшего» пиридинового кольца занимают аксиальное положения. Таким образом, оптимизированная структура может быть представлена как соединение пятивалентного фосфора с восстановленным *abpy* каркасом.



Рисунок 38. Оптимизированная молекула аддукта **232** методом DFT/B3LYP в базисе *6-31G(d)* и его графическая формула с избранными длинами связей.

Отметим, что родственные соединения, содержащие фосфиновую группу вместе с 2-пиридилазо-фрагментом, подвергаются внутримолекулярному окислительному присоединению с образованием соединений пятивалентного фосфора (схема 116) [162].



Несмотря на все полученные косвенные данные, аддукт 232 (abpy-PCl₃) мы бы не стали относить к индивидуальному мономолекулярному соединению. Вероятнее всего, аддукт *abpy*-PCl₃ является координационным полимером, имеющим нерегулярную структуру с множеством межмолекулярных контактов Р-Cl, Cl-Cl, N-P. Уширение полос поглощения в ИК спектре подтверждает это Тем не менее, окисление атома фосфора PCl_3 И предположение. В соответствующее восстановление *abpy* при их взаимодействии установлены вне всякого сомнения.

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

После смешивания растворов 2,2'-гидразобиспиридина (**234**) и PCl₃ в ТГФ образуется обильный светло-желтый осадок, содержащий все продукты реакции (поскольку маточник содержал только растворитель). После многократной перекристаллизации из различных растворителей мы смогли выделить только 15% чистого фосфоросодержащего продукта **235** согласно схеме 117.



Использование триэтиламина для связывания HCl приводит к увеличению выхода продукта **235** до 25%. Других фосфоросодержащих продуктов в реакции не наблюдалось. Низкий препаративный выход соединения **235** вызван трудностью отделения от побочных продуктов (гидрохлоридов).

Структура соединения 235 определена с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 39). Длины связей (Å) и валентные углы (°) соединения 235 представлены в таблице 11.



Рисунок 39. Молекулярная структура соединения **235**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

P(1)-N(2)	1.6839(8)	N(2)-P(1)-N(3)	85.64(4)
P(1)-N(3)	1.7056(8)	N(2)-P(1)-Cl(1)	102.51(3)
P(1)-Cl(1)	2.2247(3)	N(3)-P(1)-Cl(1)	99.54(3)
N(3)-C(1)	1.3992(11)	P(1)-N(3)-C(1)	112.53(6)
C(1)-N(1)	1.3058(12)	N(3)-C(1)-N(1)	115.57(8)
N(1)-N(2)	1.3986(11)	C(1)-N(1)-N(2)	106.30(7)
N(2)-C(6)	1.4008(11)	N(1)-N(2)-P(1)	118.44(6)
		N(1)-N(2)-C(6)	119.14(7)

Таблица 11. Основные длины связей и валентные углы соединения 235.

Комплекс 235 хирален, в элементарной ячейке содержится две пары энантиомеров. Атом фосфора P(1) в соединении 235 имеет пирамидальную геометрию. Длина P(1)-Cl(1) связи 2.2247(3) Å соответствует длинам связей P-Cl в родственных 1,3,2-диазафосфолидинах. Пятичленный гетероцикл в комплексе 235 неплоский, но атомы азота N(1) и N(2) лежат в плоскости аннелированного шестичленного гетероцикла, тогда как атом фосфора отклонён от этой плоскости на 0.23 Å.

Длина связи азот-азот в соединении 235 [1.399(2) Å] соответствует одинарной N-N связи, тогда как соседняя связь N(1)-C(1) 1.306(2) Å имеет

характер двойной связи (по сравнению с одинарной связью N(2)-C(6) 1.401(2) Å). Пиридиновое кольцо после координации с фосфором частично теряет свою ароматичность и демонстрирует заметные различия между чередующимися связями. Анализ кристаллической упаковки соединения **235** показал наличие коротких контактов H····Cl и H····N.

Спектр ЯМР ³¹Р (рисунок 40) соединения **235** в пиридине содержит синглет при 115 м.д. Измерения ЯМР спектров в обычных органических растворителях недоступно из-за низкой растворимости продукта **235**.



Рисунок 40. Спектр ЯМР 31 Р 1 Н 1 соединения **235** в пиридине.

2.3. Реакции дилитиевой соли 2,2'-гидразобиспиридина с PCl₃ и (Et₂N)₂PCl

Путём реакции дилитиевой соли *abpy* с PCl₃, мы попытались синтезировать ряд производных *abpy*, в которых атом фосфора находится в гипервалентном состоянии.

Однако индивидуальных продуктов из смеси выделить не удалось. Тем временем, взаимодействие дилитиевой соли **236** с (Et₂N)₂PCl неожиданно привело к соединению **237**, содержащему только один атом фосфора, входящий в *abpy* каркас (схема 118).



Спектр ЯМР ³¹Р соединения **237** показывает синглет при 82.9 м.д. В этой реакции наблюдается второй фосфорсодержащий продукт – трис(диметиламино)фосфин ((Et₂N)₃P), о чем свидетельствует синглет при 118.3 м.д. в ³¹Р ЯМР спектре (рисунок 41).



Рисунок 41. Спектр ${}^{31}P{}^{1}H$ реакционной смеси 236 с 2 экв. (Et₂N)₂PCl.

Структура соединения 237 определена с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 42). Длины связей (Å) и валентные углы (°) соединения 237 представлены в таблице 12.



Рисунок 42. Молекулярная структура соединения **237**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

P(1)-N(3)	1.656(2)	N(3)-P(1)-N(2)	106.36(5)
P(1)-N(2)	1.739(2)	N(3)-P(1)-N(4)	103.74(5)
P(1)-N(4)	1.758(2)	N(2)-P(1)-N(4)	83.19(5)
N(4)-C(1)	1.396(2)	P(1)-N(4)-C(1)	113.41(8)
C(1)-N(1)	1.298(2)	N(4)-C(1)-N(1)	116.30(2)
N(1)-N(2)	1.412(2)	C(1)-N(1)-N(2)	106.55(9)
N(2)-C(6)	1.384(2)	N(1)-N(2)-P(1)	118.63(7)
		N(1)-N(2)-C(6)	117.57(9)
		P(1)-N(2)-C(6)	122.99(8)

Таблица 12. Основные длины связей и валентные углы соединения 237.

Комплекс 237 хирален, в элементарной ячейке содержится две пары энантиомеров. Согласно рентгеноструктурному анализу, атом фосфора в соединении 237 имеет пирамидальную конфигурацию. Длина связи P(1)-N(3) [1.656(2) Å] находится в диапазоне типичном для одинарных P-N связей фосфиноаминов [163], но заметно короче эндоциклических P(1)-N(2) 1.739(2) Å и P(1)-N(4) 1.758(2) Å связей в 5-членном гетероцикле соединения 237. Вместе с тем, сумма углов вокруг N(3) близка к 360°, показывая его тригональнопланарное окружение. Этот феномен ранее наблюдался и обсуждался для родственных 2-амино-1,3,2-диазафосфаленов и триаминофосфинов [80, 164], и может быть связан, скорее всего, с необходимостью и возможностью более эффективно гасить большой положительный заряд на атоме фосфора.

Изучение механизма реакции показало, что элиминирование $(Et_2N)_3P$ наблюдается только после присоединения второго эквивалента $(Et_2N)_2PC1$ к дилитиевой соли *hbpy* (**236**), тогда как присоединение первого эквивалента $(Et_2N)_2PC1$ приводит к образованию интермедиата **236'** (схема 119).



В ³¹Р ЯМР спектре соединения **236'** наблюдается два близко расположенных уширенных сигнала при $\delta = 111.0$ и 113.3 м.д., которые свидетельствуют,

очевидно, о существовании координационных мод для монолитиевого производного, которые немного отличаются друг от друга.

Было установлено, что диэтиламидная группа в соединении **237** может быть легко заменена на галоген (*Cl, Br*) при действии *PCl*₃ или *PBr*₃, соответственно (схема 120).



Структура соединения 238, установленная с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 43), показывает близкое сходство с хлор-содержащим аналогом 235. Молекула 238 также хиральна, как и молекулы 235 и 237, в элементарной ячейке содержится две пары энантиомеров. Анализ кристаллической упаковки соединения 238 показал наличие коротких контактов H…Br и H…N. Длины связей и валентные углы соединения 238 представлены в таблице 13.



Рисунок 43. Молекулярная структура соединения **238**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 13. Основные длины связей и валентные углы соединения 23
--

P(1)-N(1)	1.7034(12)	N(1)-P(1)-N(3)	85.68(6)
P(1)-N(3)	1.6836(12)	N(3)-P(1)-Br(1)	102.10(4)
Br(1)-P(1)	2.4441(4)	N(1)-P(1)-Br(1)	99.75(4)
N(2)-N(3)	1.3925(16)	P(1)-N(1)-C(5)	112.55(9)
N(2)-C(5)	1.3097(17)	N(1)-C(5)-N(2)	115.44(12)
N(1)-C(5)	1.3989(17)	C(5)-N(2)-N(3)	106.32(11)
N(3)-C(6)	1.4068(17)	N(2)-N(3)-C(6)	118.96(11)

Рассматривая кристаллические структуры комплексов 235, 237 и 238, было замечено, что во всех трёх комплексах атом азота пиридильного фрагмента развернут к атому фосфора. К тому же, расстояния между атомами азота и фосфора для 235, 237 и 238 соответственно (2.827, 2.912, 2.824 Å) значительно короче, чем сумма Ван дер Ваальсовых радиусов данных элементов (3.35 Å). Для более детального изучения полученных комплексов было проведены квантовохимические расчеты.

2.4. Квантово-химические расчёты

Чтобы подтвердить или опровергнуть гипотезу существования нековалентных взаимодействий в соединениях 235, 237 и 238, мы выполнили DFT расчёты в базисе M06-2X/6-311++G(d,p) и провели топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бэйдера (QTAIM метод) [165]. QTAIM метод не выявил наличие соответствующих критических точек (3,-1) ля внутримолекулярных нековалентных взаимодействий N…P в соединениях 235, 237 и 238; пренебрежимо малые значение индексов связей Виберга (0.03-0.04), рассчитанные с помощью NBO анализа, дополнительно подтверждают это наблюдение [166]. Результат QTAIM анализа в виде молекулярной схемы для соединения 237 представлен на рисунке 44.



Рисунок 44. Результат QTAIM анализа в виде молекулярного графа для соединения 237.

Контурная диаграмма распределения Лапласиана $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, направленности связей, и избранные поверхности нулевого потока (слева) и изоповерхности (справа) из RDG анализа [167] указывают на отсутствие каких-либо внутримолекулярных нековалентных взаимодействий N…P в **237** (рисунок 45).



Рисунок 45. Контурная диаграмма распределения Лапласиана **▼**²*ρ*(*r*), связевые пути, и избранные поверхности нулевого потока (слева) и изоповерхности (справа) для соединения 237.

Чтобы объяснить схожую и стабильную ориентацию пиридильного фрагмента по отношению к атому фосфора в соединениях 235 и 237, в отсутствии нековалетного взаимодействия, мы провели оптимизацию геометрии изомеров 235' и 237' методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d) (схема 121).



Было установлено, что оптимизированные геометрии соединений 235' и 237' соответствуют энергетическому минимуму, о чем свидетельствует отсутствие мнимых частот при расчетах. Молекулы 235 и 237 энергетически более выгодны на 7.7 и 8.7 ккал/моль соответственно, чем их изомеры 235' и 237'. Этот результат

может быть объяснён с помощью Кулоновского притяжения в первом случае (между отрицательно заряженным атомом азота и положительно заряженным атомом фосфора) и Кулоновского отталкивания в другом случае (между отрицательно заряженными атомами азота), распределение зарядов по Малликену в комплексах 235, 235′, 237, 237′ показаны на рисунке 46.



235

235'



237

237'

Рисунок 46. Распределение зарядов по Малликену в комплексах 235, 235', 237, 237'.

Были теоретически оценены значения барьеров вращения для пиридильного фрагмента И Et₂N-группы соединении 237, В используя сканирование потенциальной поверхности энергии в базисе B3LYP/6-31G(d). На основании 237, полученных равновесных геометрий соединения определены

соответствующие двугранные углы N-C-N-P и C-N-P-N, соответственно, отсканированные в диапазоне 180° с шагом 5°, при условии, что энергетические барьеры связаны с вращением этих двугранных углов, которые могут быть оценены как разница между полученными минимальными и максимальными значениями рассчитанных общих энергий. Значения барьеров вращения, рассчитанные с помощью этого метода относительно малы и очень близки другу к другу, 13.2 (пиридильный) и 13.0 (Et₂N) ккал/моль.

2.5. Взаимодействие 235 и 237 с кислотами Льюиса (SiCl₄, PCl₅)

Поскольку молекулы 235 и 237 содержат основные льюисовские центры, мы попытались выяснить их координационную активность. Тогда как хлорзамещенный триазафосфолен 235 не реагирует с тетрахлоридом кремния, диэтиламино-производное 237 легко образует аддукт 239 путём координации двух атомов азота к атому кремния (схема 122). Стоит отметить, что расщепление связи N-P под действием SiCl₄ не наблюдается.



В ³¹Р ЯМР спектре соединения **239** наблюдается синглет при 75 м.д., сигнал сдвинут в более сильное поле приблизительно на 7 м.д. по сравнению с соединением **237**.

Рентгеноструктурный анализ соединения **239** показывает, что молекула SiCl4 входит в состав молекулы **237** с образованием хелатного пятичленного гетероцикла (рисунок 47). 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). Длина связи Si-Cl сопоставима с

длиной связи в комплексах тетрахлорида кремния с азотистыми основаниями. Атом кремния образует более короткую связь с атомом азота пятичленного кольца [Si(1)-N(2) 1.8749(9) Å] по сравнению с координационной связью [Si(1)-N(3) 1.9462(9) Å], образуемой с участием пиридильного фрагмента (Py→Si). Длины связей и валентные углы соединения **239** представлены в таблице 14.



Рисунок 47. Молекулярная структура соединения **239**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Si(1)-N(2)	1.8749(9)	Cl(4)-Si(1)-Cl(1)	177.30(2)
Si(1)N(3)	1.9462(9)	N(3)-Si(1)-Cl(2)	171.63(3)
Si(1)-Cl(1)	2.2384(4)	N(2)-Si(1)-Cl(3)	173.70(3)
Si(1)-Cl(2)	2.1591(4)	Cl(2)-Si(1)-Cl(3)	93.00(2)
Si(1)-Cl(3)	2.1681(4)	N(2)-Si(1)-N(3)	79.91(4)
Si(1)-Cl(4)	2.1816(4)	N(5)-P(1)-N(1)	104.02(5)
P(1)-N(5)	1.6409(11)	N(5)-P(1)-N(4)	104.06(5)
P(1)-N(1)	1.7293(9)	N(1)-P(1)-N(4)	83.17(4)
P(1)-N(4)	1.7909(10)	C(6)-N(2)-N(1)	108.98(8)
N(2)-C(6)	1.3343(13)	C(1)-N(1)-N(2)	111.97(8)
N(2)-N(1)	1.4138(12)	C(1)-N(1)-P(1)	126.49(7)
N(1)-C(1)	1.3643(13)	N(2)-N(1)-P(1)	117.39(7)

	\sim		U				AAA
Таблица 14	Основные	лпины	связеи	и вапентные	VULL	соелинения	2.49
таолица тт.	Ochobildic	длипы	CD/JOH .		yr Jidi	соединения	

Также стоит отметить, что координация SiCl₄ приводит к заметному перераспределению длин связей в пятичленном кольце. Связь атома фосфора с атомом азота пиридильного фрагмента ослабляется [1.758(2) Å в соединении **237**

и 1.791(2) Å в соединении 239] вместе с ослаблением π -характера связи C=N [1.298(2) Å в соединении 237 и 1.334(2) Å в соединении 239]. Кристаллическая структура соединения 239 имеет множество H····Cl и C···Cl межмолекулярных коротких контактов; коротких контактов Cl···Cl не наблюдалось в отличие от родственной молекулы SiCl₄(phen) [168, 169].

Так как пятичленный цикл в соединении **235** имеет подвижный атом галогена, мы попытались зафиксировать образующийся при отрыве хлорид-иона 6πе-ароматический триазафосфоленовый катион посредством добавления PCl₅ (схема 123).



Однако эксперимент показал, что редокс процесс привел к образованию комплекса **240** с пятивалентным атомом фосфора и высвобождению PCl₃ (схема 124); атом фосфора в соединении **240** имеет тетраэдрическую конфигурацию.



Соединение 240 имеет солеподобную природу и низкую растворимость в обычных растворителях, что препятствует изучению спектров ЯМР. Однако, в маточном растворе реакционной смеси содержится три синглета. Два из них мы отнесли к PCl₃ (δ = 219.6 м.д.) и катионной части соединения 240 (δ = 4.2 м.д.). Третий сигнал (-220.7 м.д.) может быть отнесён к аддукту PCl₅ с азотным основанием, но не к гексахлорфосфонат аниону (от -280 до -310 м.д.). Кристаллы соединения 240, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращивали из реакционной смеси при комнатной температуре (рисунок 48). Атом фосфора в

катионной части комплекса **240** хирален и имеет тетраэдрическую конфигурацию; в элементарной ячейке содержится пара энантиомеров вместе с сольватной молекулой CH₂Cl₂. Оба пятичленных кольца в соединении **240** плоские, двугранный угол между плоскостями составляет 89.0°. Упаковка кристаллической структуры соединения **240** имеет множество коротких контактов C…H, C…Cl, H…Cl и Cl…Cl. Длины связей и валентные углы соединения **240** представлены в таблице 15.



Рисунок 48. Молекулярная структура соединения **240**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, сольватная молекула CH₂Cl₂ опущены для ясности.

P(1)-N(2)	1.641(2)	N(2A)-P(1)-N(2)	125.14(11)
P(1)-N(3)	1.648(2)	N(2)-P(1)-N(3)	90.03(7)
N(1)-N(2)	1.404(2)	N(2)-P(1)-N(3A)	120.17(7)
N(1)-C(1)	1.303(2)	N(3A)-P(1)-N(3)	113.80(11)
N(3)-C(1)	1.409(2)		
N(2)-C(6)	1.413(2)		

Таблица 15. Основные длины связей и валентные углы соединения 240.

Было полезным сравнить соединение **240** с другими *abpy*-содержащими производными: тетраэдрический атом фосфора(V) более тесно связан с *abpy* лигандом. Связи N-P в комплексе **240** короче приблизительно на 0.05 Å по

сравнению с соединением 235 и на 0.1 Å по сравнению с диэтиламинопроизводным 237. Другие длины связей в *abpy* фрагментах соединений 235, 237 и 240 отличаются незначительно.

Отметим, что внутримолекулярный N····P контакт N(4)-P(1), 2.764 Å явно короче, чем соответствующие расстояния N····P в соединениях 235, 237 и 238 (2.827, 2.912, 2.824 Å соответственно), которые имеют прямую зависимость с зарядом на атоме фосфора. Известно, что спироциклические тетраазофосфониевые катионы, 240, подобные комплексу могут быть образованы путем реакций 1,3,2-диазафосфаленов с диаза-1,3-бутадиенами циклоприсоединения [170]. Результаты наших исследований реакций галогенидов фосфора с производными 2,2'-азобиспиридина опубликованы в журнале Eur. J. Inorg. Chem. [171].

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

Нашей первоначальной целью был синтез бензаннелированного диазадифосфапенталена (**245**) по схеме 125:



Соединение **243** с четырьмя атомами лития в молекуле было получено (гидролиз контрольного образца приводил к гидразотолуолу), но в реакции с PCl₃, проводившейся при -70°C образовалась смесь неидентифицированных продуктов. В дальнейшем мы использовали частичное металлирование **242** и вместо активного PCl₃ использовали более мягкий реагент – (Et₂N)₂PCl.

Исходные 2,2'-дибромазотолуол (241) и 2,2'-дибромгидразотолуол (242) получали в соответствии со схемой 126.



Были опробованы и другие методы синтеза **241**, в частности, окисление 2бром-4-метиланилина гипохлоридом натрия [172], приводящие, однако, к трудно разделяемой смеси продуктов. Методика восстановления гидразингидратом в присутствии следов кислорода используется для восстановления азосоединений [173]; для синтеза соединения **241** данная методика применялась впервые.

Изученные нами молекулярные структуры соединений **241 и 242** показаны на рисунках 49 и 50.

Молекула 241 является центросимметричной и практически плоской. Ароматические кольца находятся в *транс*-положении относительно связи N-N. Длина которой 1.254(4) Å, что соответствует длине двойной связи -N=N- в азосоединениях.



Рисунок 49. Молекулярная структура соединения **241**. Тепловые эллипсоиды изображены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Основные длины связи (Å) и валентные углы (°): N(1)-C(1) 1.430(3), C(1)-C(2) 1.394(3), C(2)-Br(1) 1.897(2), N(1)-N(1#) 1.254(4); N(1#)-N(1)-C(1) 113.2(2).

Согласно рентгеноструктурным исследованиям молекула **242** имеет неплоское строение (рисунок 50). Торсионный угол C(1)-N(1)-N(2)-C(8) равен

81.1(3)°. Расстояние N(1)-N(2) (1.402(3) Å) соответствует длине одинарной связи N-N в арилгидразинах [164, 174].



Рисунок 50. Молекулярная структура соединения **242**. Тепловые эллипсоиды изображены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, кроме H(1) и H(2), опущены для ясности. Основные длины связи (Å) и валентные углы (°): Br(1)-C(2) 1.905(2), Br(2)-C(9) 1.903(2), N(1)-N(2) 1.402(3), N(1)-C(1) 1.409(3), N(1)-H(1) 0.84(3), N(2)-C(8) 1.400(3), N(2)-H(2) 0.868(5), C(1)-C(2) 1.396(3), C(8)-C(9) 1.393(3), N(2)-N(1)-C(1) 116.0(2), N(2)-N(1)-H(1) 116.4(19), C(1)-N(1)-H(1) 109.0(19), C(8)-N(2)-N(1) 119.9(2).

Анализ кристаллической упаковки соединения 242 показал наличие коротких контактов С…Н и N…H (рисунок 51). В кристалле молекулы 242 связываются попарно в центросимметричные димеры посредством контактов N(1)…H(2) (2.50(2) Å), что меньше длины обычного ван-дер-ваальсового N…Hвзаимодействия (2.64 Å) [175]. Вдоль направления оси *с* димеры связываются друг с другом в ступенчатые цепочки посредством коротких контактов C(11)…H(1) (2.77(3) Å).



Рисунок 51. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 242.

Соединение **242** обработали двумя эквивалентами MeLi при –70 °C (схема 127). В данных условиях литиирование протекало исключительно по связи N-H.



Полученная соль использовалась в реакциях *in situ*. Последующее взаимодействие дилитиевой соли **246** с бис(диэтиламино)хлорфосфином привело к образованию продукта **247** (схема 128).



Структура молекулы 247 установлена с помощью метода РСА (рисунок 52). Катионная часть молекулы содержит неплоский шестичленный гетероцикл. Атомы фосфора в этом цикле имеют тетраэдрическую конфигурацию. Эндоциклическая связь P(1)-N(1) (1.561(3) Å) формально имеет двойной характер
и по длине соответствует связям P-N в фосфазенах [164]. Две другие эндоциклические связи P(1)-N(2) и P(2)-N(2) (1.722(3) Å и 1.695(3) Å соответственно), а также экзоциклические связи P(1)-N(4) и P(2)-N(6) (1.623(3) и 1.632(3) Å) лежат в диапазоне одинарных связей P-N, характерных для фосфинаминов [174]. Основные длины связей и валентные углы представлены в таблице 16.



Рисунок 52. Молекулярная структура соединения **247**. Тепловые эллипсоиды изображены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности.

N(1)-C(1)	1.384(4)	P(1)-N(1)-C(1)	126.0(2)
N(2)-C(8)	1.455(4)	P(1)-N(2)-P(2)	118.23(16)
C(1)-C(2)	1.420(4)	N(1)-P(1)-N(2)	106.84(14)
C(8)-C(9)	1.403(5)	N(1)-P(1)-N(3)	112.96(15)
C(9)-Br(1)	1.894(4)	N(1)-P(1)-N(4)	113.53(16)
P(1)-N(1)	1.561(3)	N(2)-P(1)-N(3)	111.02(14)
P(1)-N(2)	1.722(3)	N(2)-P(1)-N(4)	108.14(14)
P(1)-N(3)	1.636(3)	N(3)-P(1)-N(4)	104.32(15)
P(1)-N(4)	1.623(3)	C(2)-P(2)-N(2)	108.59(15)
P(2)-N(5)	1.617(3)	C(2)-P(2)-N(5)	109.72(15)
P(2)-N(6)	1.632(3)	C(2)-P(2)-N(6)	110.60(15)
P(2)-C(2)	1.766(3)	N(2)-P(2)-N(5)	110.30(14)
		N(2)-P(2)-N(6)	108.92(14)
		N(5)-P(2)-N(6)	108.69(15)

Таблица 16. Основные длины связей (Å) и валентные углы (°) соединения 247.

Анализ протонного спектра молекулы 247 показал полное соответствие интегральных интенсивностей сигналов с молекулярной структурой. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} соединения 247 содержит дублет дублетов (${}^{2}J_{P,P} = 15$ Гц), соответствующий неэквивалентным атомам фосфора δ 50.1 и 13.5 м.д (рисунок 53).



Рисунок 53. Спектр ЯМР ${}^{31}P{}^{1}H}$ соединения 247.

Соединение 247 относительно устойчиво к воздействию кислорода и влаги воздуха. Выдерживание кристаллического образца в течение 3 часов на воздухе не вызвало изменений в ИК-спектре.

Очевидно, что соединение **247** могло образоваться только путем внедрения (Et₂N)₂P-группы (перегруппировки) по связи азот-азот. Ранее нами было показано [176], что движущей силой таких перегруппировок является наличие отрицательного заряда на гидразидном атоме азота, способствующего удлинению связи N-N и ее дальнейшему расщеплению. Учитывая ранее полученные результаты, касающиеся миграционного внедрения фосфиновых групп по связи N-N, можно предложить механизм реакции, приведенный на схеме 129.

На первой стадии происходит фосфорилирование молекулы 246 по одному атому азота. Сольватирование атома лития приводит к увеличению отрицательного заряда на гидразидном атоме азота, что способствует ослаблению и дальнейшему расщеплению связи N-N. В результате (Et₂N)₂P-группа встраивается между атомами азота с образованием пятивалентного атома фосфора.



Далее образовавшийся интермедиат **246**′ фосфорилируется вторым эквивалентом бис(диэтиламино)-хлорфосфина по второму атому азота с последующим арилированием атома фосфора (Et₂N)₂P-группы с образованием продукта **247**.

Мы считаем, что дилитиевые (246) и тетралитиевые (243) производные 2,2'дибромгидразотолуола далеко не исчерпали своих возможностей в синтезе, тем не менее, на данном этапе нам удалось обнаружить новую перегруппировку – миграционное внедрение (Et₂N)₂P-группы по связи N-N, приводящую к гетероциклическому соединению с неизвестным ранее каркасом (CCNPNP). Сведения о новой перегруппировке производных 2,2'-дибромгидразотолуола опубликованы нами в журнале Известия Академии наук. Серия химическая [177].

ГЛАВА З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие положения

Все реакции, а также выделение и очистка веществ были проведены с использованием стандартной аппаратуры Шленка при пониженном давлении (1-5·10⁻² мм рт ст) или с использованием инертной атмосферы (аргон).

Растворители

Растворители были предварительно осушены стандартными методами [178] путем дистилляции над соответствующим осушителем с использованием инертной атмосферы.

<u>Толуол</u> (PhMe), <u>бензол</u> (PhH) и <u>гексан</u> (C₆H₁₄) предварительно осушены кипячением над натрием и отогнаны при атмосферном давлении.

<u>Тетрагидрофуран</u> (THF) и <u>диэтиловый эфир</u> (Et₂O) предварительно осушены кипячением над натрием с добавлением бензофенона до образования синей окраски (кетила), перегнаны при атмосферном давлении.

<u>Пиридин</u> (Ру) после перегонки над щелочью дополнительно выдерживали над гидридом кальция.

<u>Хлористый метилен</u> (CH₂Cl₂) и <u>ацетонитрил</u> (CH₃CN) перегоняли над оксидом фосфора.

Реагенты

<u>Азины</u> ацетофенона, ацетона, диэтилкетона, дибензилкетона, пропиофенона, инданона, бутанона-2 получены по описанным в литературе методикам [179].

<u>Метиллитий</u> (CH₃Li) приготовлен в соответствии с известной методикой [180]

<u>Бис(диэтиламино)хлорфосфин</u> ((Et₂N)₂PCl) приготовлен в соответствии с известной методикой [181].

<u>2-Бромо-6-метиланилин</u>, <u>гидразин-гидрат</u>, <u>2-аминопиридин</u> были приобретены в Sigma-Aldrich со. и использованы без дальнейшей очистки.

<u>Треххлористый фосфор</u> (PCl₃), <u>трехбромистый фосфор</u> (PBr₃) и <u>четыреххлористый кремний</u> (SiCl₄) очищали перегонкой с использованием инертной атмосферы.

<u>2,2'-Азобиспиридин</u> и <u>2,2'-гидразобиспиридин</u> приготовлены в соответствии с известными методиками [182, 183].

<u>Триэтиламин</u> (Et₃N) перегоняли над P₂O₅ перед использованием.

Спектроскопические методы анализа соединений

ИК спектры записаны на спектрофотометрах Bruker Vertex 70, Perkin-Elmer 577 и Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer System 2000 в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹ в вазелиновом масле, жидкой пленке, или таблетках KBr.

Масс-спектры записаны на спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra (Ion Trap analiser), оснащенном капиллярными колонками TR 5MS 60 м × 0.25 мм с гелием как газоносителем. Методом хромато-масс-спектроскопии анализировались соединения с массами 29-600. Анализ более тяжелых соединений осуществляется методом прямого ввода образца в испаритель.

Электронные спектры поглощения и фотолюминесценции записаны на спектрометре Perkin-Elmer Lambda UV-vis при 25 °C.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектры снимались в дейтерированных растворителях на спектрометре Bruker DPX-200, Bruker Avance Neo 300 (300 МГц) и Bruker AV400 (400 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) по δ-шкале, значения констант спин-спинового взаимодействия (*J*) приведены в Гц.

Элементный анализ выполняли с использованием элементного анализатора «Elementar vario EL cube», позволяющего определять содержание H, C, N. Содержание P определяли по сухому остатку в ходе пиролиза с гравиметрическим окончанием, содержание галогена - в ходе пиролиза с серебряной сеткой.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования соединений 209, 211, 214, 217-220, 222, 225, 228-231, 235, 237-242, 247 проведены на дифрактометрах *Bruker D8 Quest*

(209, 217-220, 222, 230, 231, 235, 236, 237, 240, 247), Agilent Xcalibur E (211, 225, **229**) (φ- и ω-сканирование, MoK_a -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å) и SMART APEX (240-242). Экспериментальные наборы интенсивностей были интегрированы с помощью программ SAINT [184] (209, 217-220, 222, 230, 231, 235, 237-242) и CrysAlisPro [185] (211, 225, 229). Все структуры решены «dual-space» методом с помощью программы SHELXT [186] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^{2}_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели «наездника». Атомы водорода H(1) и H(3) в 209, 211; H(4) в 219, 220; H(1) и H(3) в 242 найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. В соединении 219 фенильные кольца PhCH-групп разупорядочены по двум положениям. В кристалле **225** на каждую молекулу соединения приходится 2 молекулы $T\Gamma \Phi$, одна из которых разупорядочена по двум положениям. Для уточнения разупорядоченных фрагментов в 225 использовались инструкции EADP, ISOR, SADI и DFIX. В катионной части соединения 247 три Еt-заместителя в диэтиламиногруппах также разупорядочены по двум положениям. Кристаллы 239 и 241 имеют сольвальные молекулы тетрагидрофуран и хлористый метилен соответственно. Учёт поглощения произведён в программах SADABS [187] (для 209, 217-220, 222, 228, 229, 230, 235, 237-242, 247) и SCALE3 ABSPACK [185] (для 211, 231). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов 209, 211, 214, 217- 220, 222, 225, 228-231, 235, 237-240, 241, 242 приведены в таблицах 17, 18, 19. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС) под номерами 2064973 (209), 2064978 (211), 2064974 (217), 2064975 (218), 2064976 (219), 2064977 (220), 2107815 (225), 2064979 (229), 2064980 (230), 1826171 (235), 1826172 (237), 1826173 (238), 1826174 (**239**), 1826175 (**240**), 1884977 (**241**), 1884978 (**242**), 1884979 (**247**).

Соединение	209	211	214	217	218	219
Формула	$C_{16}H_{12}Cl_2N_2P_2$	$C_6H_8Cl_2N_2P_2$	$C_{10}H_{16}Br_2N_2P_2$	$C_{30}H_{24}Cl_2N_2P_2$	$C_{18}H_{16}Cl_2N_2P_2$	C ₃₀ H ₂₅ N ₂ P
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)
М	365.12	240.98	386.01	545.35	393.17	444.49
Кристаллическая система	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	P2(1)/c	P2(1)/n	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	9.5501(3)	4.6343(1)	4.9052(3)	9.4677(3)	9.8055(9)	7.7484(5)
b, Å	9.6229(3)	7.0934(3)	16.2445(9)	15.6746(5)	10.1555(10)	12.9447(8)
$c, \mathrm{\AA}$	9.6785(3)	7.8278(2)	9.0426(5)	18.0855(6)	18.2183(17)	24.0767(16)
α, град.	111.366(1)	95.383(3)	90	90	82.286(4)	97.723(2)
β , град.	109.190(1)	99.520(2)	97.366	102.6234(11)	86.530(4)	90.189(2)
<i>у</i> , град.	93.392(1)	102.473(3)	90	90	74.880(3)	90.111(2)
$V, Å^3$	765.94(4)	245.537(14)	714.59(7)	2619.05(15)	1734.9(3)	2393.0(3)
Z	2	1	2	4	4	4
d_{pacy} , мг/см ³	1.583	1.630	1.794	1.383	1.505	1.234
μ , MM ⁻¹	0.628	0.932	5.873	0.393	0.561	0.135
F000	372	122	380	1128	808	936
Размеры кристалла, мм	0.206 x 0.156 x 0.059	0.20 x 0.20 x 0.20	0.34 x 0.27 x 0.16	0.45 x 0.39 x 0.37	0.39 x 0.17 x 0.05	0.32 x 0.31 x 0.06
θ , град.	2.31 - 28.00	2.97 - 28.00	2.508-31.180	2.31 - 34.34	2.25 - 27.88	2.48 - 26.07
	-12<=h<=12	-6<=h<=6	-7<=h<=7	-15<=h<=15	-12<=h<=12	-9<=h<=9
HKL	-12<=k<=12	-9<=k<=9	-23<=k<=23	-24<=k<=24	-13<=k<=13	-15<=k<=16
	-12<=l<=12	-10<=l<=10	-13<=l<=13	-28<=l<=28	-23<=l<=23	-24<=l<=29
Количество собранных отражений	7801	3982	11843	50239	20638	23133
Независимые отражения (R_{int})	3694 (0.0198)	1177 (0.0133)	2310 (0.0398)	10944 (0.0340)	8197 (0.0643)	9411 (0.0449)
Данные / ограничения / параметры	3694 / 0 / 207	1177 / 0 / 60	2310 / 0 / 75	10944 / 0 / 325	8197 / 0 / 438	9411 / 144 /669
$S(F^2)$	1.032	1.036	1.024	1.037	1.030	1.084
$R \left[I > 2\sigma(I) \right]$	R1 = 0.0260,	R1 = 0.0171,	R1 = 0.0232,	R1 = 0.0389,	R1 = 0.0707,	R1 = 0.0778,
	wR2 = 0.0699	R2 = 0.0452	wR2 = 0.0554	wR2 = 0.0928	wR2 = 0.1799	wR2 = 0.1967
	R1 = 0.0290,	R1 = 0.0178,	R1 = 0.0271,	R1 = 0.0548,	R1 = 0.0959,	R1 = 0.1162,
л (по всем данным)	wR2 = 0.0713	wR2 = 0.0456	wR2 = 0.0569	wR2 = 0.1002	wR2 = 0.1958	wR2 = 0.2126

Таблица 17. Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений 209, 211, 214, 217, 218, 219, 220, 222, 225, 228-231.

Соединение	220	222	225	228	229	230	231
Формула	$C_{18}H_{17}N_2P$	$C_8H_{12}Cl_2N_2P_2$	$C_{44}H_{64}Br_3N_7O_2P_6$	$C_{10}H_{16} N_2P_2$	$C_{30}H_{24}N_2P_2$	$C_{18}H_{16}N_2P_2$	$C_8H_{12}N_2P_2$
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
М	292.30	269.04	1148.57	226.19	474.45	322.27	198.14
Кристаллическая система	триклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P-1	P.1	P _{2(1)/c}	P.1	P _{2(1)/c}	P-1	$C_{2/m}$
<i>a</i> , Å	7.4686(4)	5.2313(4)	15.8722(5)	6.0191(2)	5.9245(2)	7.7935(3)	9.5179(7)
b, Å	9.3908(6)	7.7691(6)	16.4915(4)	7.4918(3)	12.8981(3)	8.9659(4)	6.9596(5)
$c, \mathrm{\AA}$	12.1108(7)	8.1046(6)	20.5385(5)	7.7911(3)	15.4688(3)	12.3986(5)	7.5725(6)
α, град.	105.136(2)	90.429(2)	90	61.933(4)	90	103.356(2)	90
<i>β</i> , град.	96.680(2)	107.618(2)	111.198(3)	69.888(4)	98.290(2)	102.945(2)	105.454(3)
γ, град.	109.268(2)	105.975(2)	90	85.133(3)	90	105.100(1)	90
$V, Å^3$	754.66(8)	300.33(4)	5013.3(3)	289.85(2)	1169.69(5)	775.69(6)	483.47(6)
Ζ	2	1	4	1	2	2	2
d_{pacu} , мг/см ³	1.286	1.487	1.522	1.296	1.347	1.380	1.361
μ , mm $^{-1}$	0.177	0.771	2.650	0.340	0.208	0.277	0.397
F_{000}	308	138	2352	120	496	336	208
Размеры кристалла, мм	0.17x0.16x0.11	0.459x0.293x0.197	0.30×0.20×0.20	0.42x0.39x0.36	0.72x0.24x0.14	0.45x0.25x0.13	0.422x0.214x0.17
<i>θ</i> , град.	2.43 - 30.09	2.65-29.998	3.017-29.999	3.095-32.288	3.10 - 29.00	2.56 - 29.00	2.791-27.983
	-10<=h<=10	-7<=h<=7,	$-22 \le h \le 22$	-8<=h<=8	-8<=h<=8	-10<=h<=10	-12<=h<=12,
HKL	-13<=k<=13	-10<=k<=10,	$-23 \le k \le 23$	-11<=k<=11	-17<=k<=17	-12<=k<=12	-9<=k<=9,
	-17<=l<=17	-11<=1<=11	$-28 \le l \le 28$	-11<=1<=11	-21<=l<=21	-16<=l<=16	-9<=1<=9
Количество собранных отражений	12623	7205	99698	10478	21332	9869	2447
Независимые отражения (<i>R_{int}</i>)	4385 (0.0210)	1758 (0.0515)	14604 (0.0828)	1926 (0.0225)	3107 (0.0488)	4103 (0.0178)	620 (0.0204)
Данные / ограничения / параметры	4385 / 0 / 196	1758 / 0 / 66	14604 / 49 / 582	1926 / 0 / 66	3107 / 0 / 154	4103 / 0 / 201	620 / 0 / 51
$S(F^2)$	1.035	1.056	1.064	1.061	1.034	1.062	1.078
$D[I > 2-\langle I \rangle]$	R1 = 0.0330,	R1 = 0.0245,	R1 = 0,0475,	R1 = 0.0227,	R1 = 0.0357,	R1 = 0.0294,	R1 = 0.0216,
$K \left[I > 20(I) \right]$	wR2 = 0.0862	wR2 = 0.0602	wR2 = 0,1061	wR2 = 0.0609	wR2 = 0.0842	wR2 = 0.0751	wR2 = 0.0521
	R1 = 0.0374,	R1 = 0.0330,	R1 = 0,0867,	R1 = 0.0246,	R1 = 0.0524,	R1 = 0.0346,	R1 = 0.0226,
к (по всем данным)	wR2 = 0.0891	wR2 = 0.0620	wR2 = 0,1166	wR2 = 0.0619	wR2 = 0.0893	wR2 = 0.0771	wR2 = 0.0526

Таблица 17 (продолжение). Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений 209, 211, 214, 217, 218, 219, 220, 222, 225, 228-231.

Соединение	235	237	238	239	240
Формула	$C_{10}H_8ClN_4P$	$C_{14}H_{18}N_5P$	C ₁₀ H ₈ Br N ₄ P	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₄ N ₅ OPSi	C21 H18Cl8 N8 P2
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
М	250.62	287.30	295.08	529.30	727.97
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/n	P2(1)/n
<i>a</i> , Å	7.7133(4)	7.2939(3)	7.7949(7)	8.5021(4)	9.8515(4)
b, Å	9.2557(4)	20.1377(9)	9.2688(9)	16.0538(7)	11.6103(5)
<i>c</i> , Å	15.0165(7)	10.5394(5)	15.2413(15)	18.0906(8)	12.8984(6)
α, град.	90	90	90	90	90
<i>β</i> , град.	92.833(10)	109.618(10)	92.668(2)	100.224(10)	104.4523(7)
γ, град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1070.75(9)	1458.19(11)	1099.98(18)	2430.00(19)	1428.62(11)
Ζ	4	4	4	4	2
d_{pacy} , мг/см ³	1.555	1.309	1.782	1.447	1.692
μ,MM^{-1}	0.481	0.187	3.858	0.623	0.931
F_{000}	512	608	584	1096	732
Размеры кристалла, мм	0.21 x 0.13 x 0.11	0.21 x 0.13 x 0.11	0.34 x 0.25 x 0.16	0.60 x 0.30 x 0.26	0.35 x 0.12 x 0.04
heta, град.	2.586-29.998	2.287-25.998	2.573-29.999	2.499-29.996	2.341-27.999
	-10<=h<=10	-8<=h<=8	-10<=h<=10	-11<=h<=11	-13<=h<=13
HKL	-13<=k<=13	-24<=k<=24	-13<=k<=13	-22<=k<=22	-15<=k<=15
	-21<=l<=21	-13<=1<=13	-21<=l<=21	-25<=l<=25	-17<=l<=17
Количество собранных отражений	14619	14167	15128	33881	14149
Независимые отражения (R_{int})	3100 (0.0160)	2834 (0.0167)	3183 (0.0263)	7037 (0.0208)	3439 (0.0295)
Данные / ограничения / параметры	3100 / 0 / 145	2834 / 0 / 183	3183 / 0 / 145	7037 / 0 / 273	3439 / 0 / 183
$S(F^2)$	1.085	1.018	1.059	1.055	1.041
$R \left[I > 2\sigma(I) \right]$	R1 = 0.0261,	R1 = 0.0295,	R1 = 0.0228,	R1 = 0.0277,	R1 = 0.0326,
	wR2 = 0.0705	wR2 = 0.0774	wR2 = 0.0554	wR2 = 0.0720	wR2 = 0.0766
	R1 = 0.0270,	R1 = 0.0309,	R1 = 0.0263,	R1 = 0.0300,	R1 = 0.0443,
л (по всем данным)	wR2 = 0.0711	wR2 = 0.0783	wR2 = 0.0566	wR2 = 0.0731	wR2 = 0.0813

Таблица 18. Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений 235, 237-240.

Таблица 19. Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений **241**, **242**, **247**.

Соединение	241	242	247
Формула	$C_{14}H_{12}Br_2N_2$	$C_{14}H_{14}Br_2N_2$	$C_{30}H_{52}Br_2N_6P_2$
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)
М	368.08	370.09	718.53
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2(1)/n	P2(1)/c	P2(1)/c
<i>a</i> , Å	7.9417(7)	8.2028(6)	10.5032(3)
b, Å	5.8247(5)	21.2226(16)	14.9735(5)
$c, \mathrm{\AA}$	14.1111(13)	7.9316(6)	21.6912(7)
α, град.	90	90	90
β, град.	91.3166(13)	93.2473(14)	96.439(2)
<i>у</i> , град.	90	90	90
$V, Å^3$	765.94(4)	1379.01(18)	3389.85(19)
Z	2	4	4
d_{pacy} , мг/см ³	1.583	1.783	1.408
μ , MM ⁻¹	0.628	5.862	2.515
F ₀₀₀	372	728	1496
Размеры кристалла, мм	0.206 x 0.156 x 0.059	0.50 x 0.22 x 0.08	0.35 x 0.20 x 0.05
θ , град.	2.31 - 28.00	1.919-28.00	2.328-28.00
	-12<=h<=12	-10<=h<=10	-13<=h<=13
HKL	-12<=k<=12	-24<=k<=28	-19<=k<=19
	-12<=l<=12	-7<=l<=10	-28<=l<=28
Количество собранных отражений	7801	9603	40162
Независимые отражения (<i>R</i> _{int})	3694 (0.0198)	3315 (0.0243)	8168 (0.0504)
Данные / ограничения / параметры	3694 / 0 / 207	3315 / 1 / 173	8168 / 85 / 425
$S(F^2)$	1.032	1.041	1.035
$P[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0260,	R1 = 0.0308,	R1 = 0.0511,
$K \left[l \ge 20(l) \right]$	wR2 = 0.0699	wR2 = 0.0737	wR2 = 0.1281
$\mathcal{B}(\pi_{0},\pi_{0},\pi_{0},\dots,\pi_{n})$	R1 = 0.0290,	R1 = 0.0396,	R1 = 0.0676,
Л (ПО ВСЕМ Данным)	wR2 = 0.0713	wR2 = 0.0767	wR2 = 0.1347
Остаточные макс. и мин. электронной плотности, е/Å ³	0.360 / -0.347	0.998/-0.634	3.263/-2.206

Квантово-химические расчеты

DFT расчеты, представленные в данной работе (для соединения 232), выполнены в приближении B3LYP в базисе 6-31G(d) с использованием программного комплекса Gaussian 09. Для соединений 235, 237 и 238 были выполнены DFT расчёты в базисе M06-2X/6-311++G(d,p), а также проведен для каждого соединения топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бэйдера (QTAIM метод) [165]. Метод NBO [188]. использовался для установления распределения заряда в молекулах 235, 235', 237, 237'.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ

1,4-Дихлор-3,6-дифенил-1Н,4Н-За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (209):



К раствору азина ацетофенона (1.22 г, 5.15 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили PCl₃ (1.41 г, 10.3 ммоль, избыток). Реакционную смесь выдерживали 4 часа при комнатной температуре. Ацетонитрил заменили толуолом; выпавший осадок гидрохлорида азина

ацетофенона отфильтровали. Толуол удаляли В вакууме; остаток перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 0.46 г (75 %). Т.пл. 180°С (разл.). Найдено (%): С, 52.67; Н, 3.34; Сl, 19.39; N, 7.70; P, 17.00. С₁₆H₁₂Cl₂N₂P₂. Вычислено (%): C, 52.63; H, 3.31; Cl, 19.42; N, 7.67; P, 16.97. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, THF-d₈, δ, м.д.): 6.10 (м, 2 H), 7.40-8.00 (м, 10 H, 2 Ph). Спектр **ЯМР** ¹³С (100 МГц, THF-d₈, δ, м.д.): 152.4 (*C*N), 132.4, 131.2, 130.3, 130.0, 106.4 (*C*P, m). Спектр **ЯМР** ³¹**Р**{¹**H**} (162 МГц, 223 К, THF-d₈, δ, м.д.): 112.23 (с), 121.20 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1580 сл, 1522 с, 1353 ср, 1305 сл, 1196 сл, 1088 с, 1029 ср, 1000 сл, 948 ср, 813 ср, 773 ср, 742 с, 731 с, 656 сл, 644 сл, 615 ср, 536 сл. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 364.0 [M-H]⁺ (4), 329.0 [M-C1]⁺ (100), 294.08 [M-2C1]⁺ (50). Электронный спектр (λ_{max} , нм): 320 (ТГФ).

1,4-Дихлор-3,6-диметил-1Н,4Н-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (211):



К охлажденному до -20 °С раствору азина ацетона (1.12 г, 10.0 ммоль) в 30 мл CH₃CN добавили 2.74 г PCl₃ (20.0 ммоль) в 20 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживали при -20°С в течение 15 минут, затем концентрировали в вакууме при -20 °С. Выпавшие желтые

кристаллы продукта **211** отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. **Выхо**д 0.36 г (15 %) соединения **211**. Найдено (%): C, 29.86; H, 3.38; Cl, 29.37; N, 11.59; P, 25.74. C₆H₈Cl₂N₂P₂. Вычислено (%): C, 29.90; H, 3.35; Cl, 29.42; N, 11.62; P, 25.70. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, THF-d₈, δ, м.д., *J*/Гц): 2.40 (с, 6 H, 2 CH₃), 5.4-5.9 (м, 2

H). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, THF-d₈, δ, м.д., *J*/Гц): 108.2 (ушир), 110.1 (ушир). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 3086 сл, 1551 ср, 1335 ср, 1148 ср, 1035 ср, 818 ср, 784 сл, 750 ср, 564 ср, 542 ср.

1,4-Дихлор-2,5-диметил-3,6-диэтил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (213):



К раствору азина диэтилкетона (1.68 г, 10 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) переконденсировали PCl₃ (2.74 20 ммоль. избыток). Реакционную Г, смесь выдерживали течение при В часа комнатной температуре. Цвет раствора светло-желтый. Заменили ацетонитрил на диэтиловый эфир и добавили Et₃N (0.4

г, 4 ммоль) для связывания HCl в виде соли (Et₃N*HCl). Отфильтровались от белого осадка, раствор сконцентрировали, стали выпадать желтые кристаллы. Растворитель декантировали, кристаллы промывали новой порцией Et₂O, сушили в вакууме. **Выхо**д 0.46 г (78 %). Найдено (%): C, 40.54; H, 5.48; Cl, 23.58; N, 9.33; P, 20.99. Вычислено (%): C, 40.43; H, 5.43; Cl, 23.86; N, 9.43; P, 20.85. $C_{10}H_{16}Cl_2N_2P_2$. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, 233 K, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.27 (т, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.6, 3H) 2.05 (т, ³*J*_{*P*,*H*} = 7.6, 3H), 2.70 (кв, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.6, 2H). Спектр **ЯМР** ¹³C{¹H} (101 МГц, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 10.6 (т, -*C*H₃, ²*J*_{*C*,*P*} = 13.1), 13.4 (с, -*C*H₂-*C*H₃), 20.0 (т, -*C*H₃-*C*H₂, ³*J*_{*C*,*P*</sup> = 4.8), 113.6 (с, *C*P), 148.0 (м, *C*N). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, 233 K, THF-d₈, δ , м.д): 113.5 (с), 110.2 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1591 с., 1350 ср., 1300 ср., 1243 сл., 1183 с., 1102 сл., 1060 с., 1048 ср., 967 сл., 903 с., 807 с., 787 ср., 654 с., 495 с., 454 ср. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 226.20 [M-2Cl]⁺ (98), 211.13 [M-2Cl-CH₃]⁺ (100), 169.23 [M-2Cl-4CH₃]⁺ (80).}

Электронный спектр (λ_{max} , нм): 360, 270.

1,4-Дибром-2,5-диметил-3,6-диэтил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (214):



К раствору азина диэтилкетона (0.84 г, 5 ммоль) прилили PBr₃ (2.71)г, 10 ммоль, избыток) в (50 ацетонитриле Реакционную смесь мл). выдерживали В течение часа при комнатной температуре. Цвет раствора оранжевый. Заменили

ацетонитрил на диэтиловый эфир и добавили Et₃N (0.4 г, 4 ммоль) для связывания HBr в виде соли (Et₃N*HBr). Отфильтровались от белого осадка, раствор сконцентрировали, стали выпадать оранжевые кристаллы. Растворитель декантировали, кристаллы перекристаллизовали из толуола. Выход 0.27 г (71 %). Найдено (%): С, 31.17; Н, 4.22; Br, 41.61; N, 7.33; Р, 16.13. Вычислено (%), С, 31.12; H, 4.18; Br, 41.40; N, 7.26; P, 16.05. C₁₀H₁₆Br₂N₂P₂. Спектр **ЯМР** ¹Н (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Γ ц): 1.32 (т, ${}^{2}J_{HH} = 7.7, 3H$) 2.07 (т, ${}^{3}J_{PH} = 7.5, 3H$), 2.72 (кв, $^{3}J_{HH}$ = 7.6, 2H). Спектр **ЯМР** $^{13}C{^{1}H}$ (101 МГц, CDCl₃, δ , м.д): 10.0 (м, -*C*H₃), 12.3 (с, -CH₂-CH₃), 20.0 (т, -CH₃-CH₂), 114.6 (м, CH₃-C=), 148.5 (с, -CH₂-C=). Спектр **ЯМР** ³¹**Р**{¹**H**} (162 МГц, CDCl₃, δ, м.д): 126 (с). Спектр **ЯМР** ¹³**С**{¹**H**} (101 МГц, CDCl₃, δ , M.g): 10.0 (M, -CH₃), 12.3 (c, -CH₂-CH₃), 20.0 (T, -CH₃-CH₂, ${}^{3}J_{CP} = 4.5$), 114.6 (м, *CP*), 148.5 (с, *CN*). ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1651 сл., 1624 сл., 1583 сл., 1307 сл., 1242 сл., 1180 ср., 1106 сл., 1065 сл., 1053 сл., 973 сл., 902 сл., 813 ср., 650 ср., 502 ср. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 306.92 [М-Cl]⁺ (40), 169.22 [M-2Cl-4CH₃]⁺ (100).

Взаимодействие азина дибензилкетона с PCI3. Синтез 3,6-дибензил-1,4дихлор-2,5-дифенил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена (217) и 5-бензил-2-(1,3-дифенилпроп-1-ен-2-ил)-4-фенил-2H-1,2,3-диазафосфола

(219):



К раствору азина дибензилкетона (0.59 г, 1.5 ммоль) в 20 мл ацетонитрила добавили 0.47 г пиридина (6.0 ммоль) и избыток PCl₃ (0.38 г, 2.8 ммоль). Реакционную смесь выдерживали 3 часа при 60 °С. Ацетонитрил заменили толуолом; выпавший осадок гидрохлорида

отфильтровали, раствор сконцентрировали. Желтые пиридина кристаллы продукта 217 перекристаллизовывали из смеси толуола с гексаном. Выход 0.48 г Т. пл. 165 °С. Из маточного толуольного раствора дробной (58) %). перекристаллизацией выделили второй продукт – диазафосфол 219 (0.17 г, 25 %), обладающий более высокой растворимостью, чем дихлорид 217. Т. пл. 75-78 °С. Найдено для **217** (%): C, 66.12; H, 4.40; Cl, 12.95; N, 5.10; P, 11.41. C₃₀H₂₄Cl₂N₂P₂. Вычислено (%): C, 66,07; H, 4,44; Cl, 13,00; N, 5,14; P, 11,36. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, CD₂Cl₂, δ, м.д.): 4.20 (м, 4 H, 2 CH₂), 7.15-7.60 (м, 20 H, 4 Ph). Спектр **ЯМР** ¹³С{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, δ, м.д.): 32.18, 32.32 (*C*H₂), 127.20, 127.24, 128.01, 128.47, 128.58, 128.79, 128.87, 128.96, 129.21, 129.36, {132.1 (ipso-C, Ph)}, {135.8, 135.6 (ipso-*C*, Bn)}, {145.1, 144.9 (*C*N)}. Спектр **ЯМР** ³¹**Р**{¹**H**} (162 МГц, CD₂Cl₂, δ, м.д.): 109.4 (с), 105.6 (с). ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1600 ср, 1573 ср, 1491 ср, 1350 ср, 1315 сл, 1297 сл, 1259 ср, 1195 сл, 1162 ср, 1952 пл, 1072 ср, 1038 ср, 1015 с, 955 с, 928 ср, 896 ср, 839 с, 760 с., 738 с, 695 с, 653 сл, 621 сл, 582 ср, 553 с, 520 с, 485 ср, 464 с. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 473.9 [М-2С1]⁺ (5), 443.9 [M-2Cl-P]⁺ (30), 416.0 [M-2Cl-2P]⁺ (10), 325.0 [M-2Cl-2P-PhCH₂]⁺ (100).



Найдено для **219** (%): C, 81,10; H, 5,71; N, 6,27; P, 6,94. C₃₀H₂₅N₂P. Вычислено (%): C, 81,06; H, 5,67; N, 6,30; P, 6,97. Спектр **ЯМР** ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, δ, м.д.): 4.17 (c, 2 H, PhC*H*₂), 4.44 (c, 2 H, PhC*H*₂), 7.00 - 7.50 (м, 20 H, 4 Ph), 5.33 (с, 1 H, =C*H*-Ph). Спектр **ЯМР** ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д., *J*/Гц): 33.7 (с, *C*H₂), 35.7 (д, ³*J*_{C,P} = 7, *C*H₂), 120.1 (д, ⁴*J*_{C,P} = 11 =*C*H), 125.9, 126.4, 127.31, 127.41, 128.21, 128.26, 128.47, 128.56, 128.58, 128.69, 133.18 (д, ²*J*_{C,P} = 21, ipso-Ph), 136.79 (д, ¹*J*_{C,P} = 209), 139.65, 141.62 (д, 9 Hz, ipso-Ph), 155.44 (д, *J* = 7, ipso-Ph), 157.2 (д, ²*J*_{C,P} = 35, *C*N). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 220.8 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1642 ср, 1598 ср, 1493 ср, 1276 ср, 1263 ср, 1201 ср, 1156 сл, 1136 сл, 1076 с, 1032 с, 970 ср, 928 ср, 912 сл, 858 с, 836 сл, 772 ср, 748 с, 728 с, 698 с, 665 сл, 651 сл, 598 сл, 573 ср, 557 сл, 543 сл, 518 с, 460 ср. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (*I*_{OTH} (%)): 444.0 [M]⁺(100), 416.0 [M-P]⁺ (5), 325.0 [M-P-PhCH₂]⁺ (28).

1,4-Дихлор-2,5-диметил-3,6-дифенил-1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (218):



К раствору азина пропиофенона (1.27 г, 4.8 ммоль) в 30 мл CH₃CN добавили 0.26 г PCl₃ (1.92 ммоль). Реакционную смесь нагревали в вакуумированной ампуле при 85 °C в течение часа, затем выдерживали 12 часов при 20 °C. Выпавшие желтые кристаллы

продукта **196** отфильтровывали и перекристаллизовали из ТГФ. **Выход** 0.17 г (44 %), т.пл. 220-225 °С (т. разл. > 250 °С). Найдено (%): С, 54.90; Н, 4.14; Сl, 18.13; N, 7.16; P, 15.70. С₁₈H₁₆Cl₂N₂P₂. Вычислено (%): С, 54.99; Н, 4.10; Cl, 18.03; N, 7.12; P, 15.76. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 1.96-2.06 (м, 6 H, 2 CH₃), 7.52-7.66 (м, 10 H, 2 Ph). Спектр **ЯМР** ¹³С{¹H} (100 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 11.04 (м, *C*H₃), 115.80 (м, ipso-C), 128.80 (м, *C*P), 128.90 (рага), 129.91 (meta), 130.24 (orto), 145.2 (m, *C*N). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д.): 114.3 (с), 118.6 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1602 сл, 1159 сл, 1581 ср, 1570 ср, 1488 ср, 1336 с, 1237 сл, 1177 с, 1157 ср, 1076 ср, 1033 оч сл, 1011 ср, 933 сл, 927 сл, 889 ср, 775 с, 763 с, 741 ср, 706 с, 684 сл, 659 сл, 648 ср, 612 сл, 594 ср, 515 сл. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 357 [M-Cl]⁺ (100), 322 [M-2Cl]⁺ (45). Электронный спектр (пиридин) (λ_{max}/HM): 457.



4-Метил-5-фенил-2-(1-фенилпроп-1-ен-1-ил)-2H-1,2,3*диазафосфол (220)* в виде двух изомеров (220а, 220b) был получен как побочный продукт описанной выше реакции, которая проводилась с добавкой 4-х эквивалентов

пиридина для связывания HCl. **Выход** 20 %. Найдено (%): C, 74.00; H, 5.92; N, 9.63; P, 10.53. C₁₈H₁₇N₂P. Вычислено (%): C, 73.96; H, 5.86; N, 9.58; P, 10.60. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.80 (дд, 3 H, CH₃, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.3, ⁵*J*_{*H*,*P*} = 1.3, **220a**), 1.84 (дд, 3 H, CH₃, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.0, ⁵*J*_{*P*,*H*} = 1.0, **220b**), 2.44 (д, 3 H, CH₃, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.0, ⁵*J*_{*P*,*H*} = 1.4.1, **220a**), 2.56 (д, 3 H, CH₃, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.3, ⁵*J*_{*H*,*P*} = 1.3, **220a**), 7.19-7.32 (м, 8 H, Ph), 7.35-7.47 (м, 8 H, Ph), 7.60-7.63 (м, 2 H, Ph), 7.63-7.67 (м, 2 H, Ph). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 229.7 (с, **220a**), 235.1 (с, **220b**). Спектр **ЯМР** ³¹P (162 МГц, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 229.7 (к, ³*J*_{*P*,*H*</sup> = 13.2, **220a**), 234.9-235.3 (м, **220b**). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 3057 сл, 1650 сл, 1599 сл, 1576 сл, 1492 сл, 1421 сл, 1349 ср, 1308 сл, 1250 ср, 1226 сл, 1174 сл, 1154 ср, 1073 ср, 1025 сл, 1006 ср, 993 сл, 948 ср, 918 сл, 894 ср, 838 ср, 771 с, 698 с, 668 сл, 634 сл, 606 ср, 519 ср. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{оттн} (%)): 293 [M-H]⁺ (100), 277 [M-CH₃]⁺ (32).}

1,4-Дихлор-2,3,5,6-тетраметил -1H,4H-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (222):



В потоке аргона к азину бутанона-2 (0.27 г, 1.86 ммоль) добавили PCl₃ (0.38 г, 2.79 ммоль). Реакция протекала без растворителя при нагревании реакционной смеси 80-90 °C в масляной бане в течение 2 часов. Далее к смеси добавили CH₃CN, раствор желтый, на дне раствора бесцветные кристаллы **223**. Декантировали раствор от кристаллического

продукта, промыли бесцветные кристаллы 3 раза. Из маточного раствора выпали желтые кристаллы **222**, промыли новой порцией ацетонитрила и просушили в вакууме. Выход 0.25 г (31.5 %). Найдено (%): С, 35.65; Н, 4.40; Сl, 26.30; Н, 10.44;

Р, 23.07. С₈H₁₂Cl₂N₂P₂. Вычислено (%): С, 35.71; Н, 4.50; Сl, 26.35; N, 10.41; Р, 23.02. Спектр **ЯМР** ¹**H** (300 МГц, d₈-THF, δ , м.д., *J*/Гц): 2.01 (т, ³*J*_{*P,H*}= 7.6, 6H) 2.29 (с, 6H). Спектр **ЯМР** ¹**H**{³¹**P**} (300 МГц, d₈-THF, δ , м.д., *J*/Гц): 2.03 (с, 6H) 2.31 (с, 6H). Спектр **ЯМР** ³¹**P**{¹**H**} (300 МГц, THF-d₈, δ , м.д.): 112.7 (с), 110.8 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1591 с., 1390 с., 1375 сл., 1186с., 1006 с., 908с., 831 с., 653 с., 562 с., 511 с., 452 с. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (*I*_{отн} (%)): 232.9 [M-Cl]⁺ (100), 198 [M-2Cl]⁺ (80).

4,5-Диметил-2H-1,2,3-диазафосфол (223) был получен как побочный продукт описанной выше реакции из ацетонитрила. Выход 0.16 г (51 %).

Найдено (%): С, 42.03; Н, 6.21; N, 24.50; Р, 27.20. Вычислено (%): С, 42.11; Н, 6.18; N, 24.55; Р, 27.15. Спектр **ЯМР** ¹**H** (300 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Γ ц): 2.37 (д, ${}^{3}J_{P,H} = 13.1$, 3H) 2.29 (д, ${}^{4}J_{P,H} = 1.7$, 3H). Спектр **ЯМР** ¹**H**{ 31 **Р**} (300 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Γ ц): 2.37 (с, 3H) 2.61 (с, 3H). Спектр **ЯМР** ³¹**P**{ 1 **H**} (162 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Γ ц): 212.8 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Γ ц): 212.8 (м). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1631 ср., 1561 сл., 1217 сл., 1172 сл., 1048 сл., 993 сл., 913 сл., 873 сл., 833 сл., 778 сл., 639 сл., 519 сл., 464 с. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{0TH} (%)): 113.13 (100).

Трис(4-Бром-За, 6а-диаза-1, 4-дифосфапентален-1-ил)амин (225):



Азин циклогексанона (174) (1.92 г, 0.01 моль) осторожно смешивали с PBr₃ (5.42 г, 0.02 моль) при 0°С. Образовавшуюся желтую кристаллическую массу нагревали 2 ч при 80°С до окончания выделения HBr. К остатку добавляли тетрагидрофуран, перемешивали, и декантировали раствор с не полностью растворившегося остатка в отдельную ампулу, из

которой после удаления растворителя выделили дибромид DDP (**224**) (2.34 г, 57 %), охарактеризованный по спектрам ЯМР и ИК, описанным нами ранее. Оставшуюся массу кипятили со второй порцией тетрагидрофурана, фильтровали. При остывании раствора до комнатной температуры выпадали бледно-желтые

кристаллы соединения **225**. Соединение **225** перекристаллизовали из ТГФ и сушили в вакууме. Выход 0.27 г (8%) продукта. Найдено (%): С, 42.08; Н, 4.86; Вг, 23.91; N, 9.69; P, 18.44. С₄₄Н₆₄Вг₃N₇O₂P₆. Вычислено (%): С, 43.05; Н, 4.82; Вг, 23.87; N, 9.76; P, 18.50. **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1582 сл, 1340 сл, 1282 ср, 1243 ср, 1178 ср, 1152 ср, 1131 сл, 1072 сл, 1016 ср, 962 сл, 913 с, 850 ср, 800 с, 675 сл, 586 ср, 544 сл, 531 сл, 480 ср, 456 ср. Спектры ЯМР отсутствуют ввиду ограниченной растворимости.

2-(1Н-инден-2-ил)-2,8-дигидроиндено[1,2-d][1,2,3]диазафосфол (227):



К суспензии азина инданона (0.32 г, 1.23 ммоль) в 20 мл CH₂Cl₂ добавили PCl₃ (0.34 г, 2.45 ммоль) и нагревали при 50 °C с перемешиванием до полного растворения осадка. Черно-коричневый раствор выдерживали в течение 12

часов при 20 °С. Растворитель заменили на толуол, раствор отфильтровали от черного осадка, сконцентрировали. Желтые кристаллы **227** промыли толуолом и сушили в вакууме. **Выход** 0.09 г (36 %), т.пл. ~ 210 °С. Найдено (%): С, 75.03; Н, 4.60; N, 9.68; P, 10.69. С₁₈Н₁₃N₂P. Вычислено (%): С, 74.99; Н, 4.55; N, 9.72; P, 10.74. Спектр **ЯМР** ¹H (400 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 4.03 (с, 2 H, CH₂), 4.07 (с, 2 H, CH₂), 7.05 (с, 1 H, C₅H₃), 7.12 (тд, 1 H, C₆H₄, *J* = 7.5, 1.3), 7.20-7.36 (м, 4 H, C₆H₄), 7.39-7.43 (м, 1 H, C₆H₄), 7.51-7.55 (м, 1 H, C₆H₄), 7.79 (д, 1 H, C₆H₄, *J* = 7.5). Спектр **ЯМР** ¹³С{¹H} (100 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 32.3 (с, CH₂), 38.2 (д, CH₂, *J* = 8.1), 113.2 (д, N-C=CH, *J* = 10.4), 120.4 (с, C₆H₄), 123.2 (с, C₆H₄), 123.7 (с, C₆H₄), 124.2 (с, C₆H₄), 125.4 (с, C₆H₄), 126.6 (с, C₆H₄), 126.93 (д, C₆H₄, *J* = 2.9), 127.29 (д, C₆H₄, *J* = 1.8), 138.10 (д, *J* = 12.5), 138.70 (д, *J* = 2.6), 143.84 (с), 144.01 (д, *J* = 8.8), 149.99 (д, *J* = 13.5), 158.30 (д, *J* = 35.5), 167.32 (д, *J* = 7.0). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 191.1. **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1592 ср, 1571 сл, 1402 сл, 1366 ср, 1351 ср, 1337 ср, 1308 сл, 1296 сл, 1264 сл, 1256 сл, 1204 сл, 1154 сл, 1020 сл, 953 сл, 943 сл, 823 ср, 819 сл, 759 ср, 752 с, 683 сл, 635 сл, 595 сл, 577 сл, 548 сл, 513 сл. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 288 [M]⁺ (100).

2,5-Диметил-3,6-диэтил-1Н,4Н-За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (228):



Раствор 213 (0.88 г, 2.95 ммоль) в 25 мл ТГФ добавили к активированному марганцу (порошок). Раствор перемешивали течение Швет В часа. раствора становился темно-красным, который вскоре Отфильтровались стал желтым. OT

порошкообразного марганца. Заменили ТГФ на толуол, отфильтровались от MnCl₂, раствор сконцентрировали, стали выпадать светло-оранжевые кристаллы прямоугольной формы. Толуольный раствор декантировали, промыли новой порцией толуола, высушили в вакууме. **Выхо**д 0.26 г (38.8 %). Найдено (%): C, 53.15; H, 7.15; N, 12.44; P, 27.55. C₁₀H₁₆N₂P₂. Вычислено (%): C, 53.10; H, 7.13; N, 12.38; P, 27.39. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, C₆D₆, δ , м.д., *J*/Гц): 1.06 (т, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.5, 3H) 2.07 (д, ³*J*_{*P*,*H*} = 12.9, 3H), 2.58 (кв, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.5, 2H). Спектр **ЯМР** ¹**H**{³¹P} (400 МГц, C₆D₆, δ , м.д., *J*/Гц): 1.06 (т, ³*J*_{*H*,*H*} = 7.6, 2H). Спектр **ЯМР** ³¹**P**{¹**H**} (162 МГц, C₆D₆, δ , м.д.): 184.01 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, C₆D₆, δ , м.д., *J*/Гц): 1.84.00 (д, ³*J*_{*P*,*H*} = 11.4). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/cm⁻¹: 1588 сл., 1307 сл., 1248 сл., 1213 сл., 1177 ср., 1109 сл., 1062 ср., 973 ср., 887 сл., 866 сл., 792 ср., 665 ср., 627 сл., 496 ср. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 226.11 [M]⁺(100), 211.15 [M-CH₃]⁺(70).

3,6-Дибензил-2,5-дифенил-За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (229):



Раствор дихлорида **217** (0.12 г, 0.22 ммоль) в 25 мл ТГФ добавили к избытку порошка марганца (0.06 г, 1.1 ммоль), предварительно прогретому в вакууме. Суспензию перемешивали в течение часа. В ходе реакции цвет

раствора менялся от темно-красного до оранжевого. Реакционную смесь фильтровали, растворитель (ТГФ) заменили на толуол; выпавший MnCl₂(THF)₂ отфильтровали, раствор сконцентрировали. Выпавшие оранжевые кристаллы **229**

перекристаллизовывали из ТГФ. **Выход** 0.06 г (52 %). Т.пл. 210-212 °С. Найдено (%): С, 75.90; Н, 5.15; N, 5.87; P, 13.10. С₃₀H₂₄N₂P₂. Вычислено (%): С, 75.94; H, 5.10; N, 5.90; P, 13.06. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 4.33 (с, 4 H, CH₂), 7.10-7.60 (м, 20 H, 4 Ph). Спектр **ЯМР** ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 33.27 (с, CH₂), 127.2 (д, ¹J_{CP} = 102), 134.0 (д, ²J_{C-P} = 24, *ipso* Ph), 128.12, 128.48, 128.52, 128.74, 129.25, 129.35, 134.81 (*ipso* Ph), 150.40 (м, CN). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, CD₂Cl₂, δ , м.д.): 174.24 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1597 сл, 1492 сл, 1411 сл, 1343 сл, 1325 сл, 1307 сл, 1271 сл, 1251 сл, 1171 ср, 1071 ср, 1029 ср, 1011 сл, 976 сл, 964 сл, 934 сл, 911 сл, 881 сл, 843 сл, 825 сл, 765 с, 709 ср, 689 ср, 650 сл, 582 сл, 553 сл, 523 ср, 469 сл. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{0TH} (%)): 474.0 [M]⁺ (100), 383.0 [M-PhCH₂]⁺ (12).

2,5-Диметил-3,6-дифенил-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (230):



Раствор дихлорида пропиофенона **218** (0.23 г, 0.66 ммоль) в 15 мл ТНГ добавили к порошку марганца (0.121 г, 2.2 ммоль), предварительно прогретому в вакууме. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 75 °C.

Смесь фильтровали, тетрагидрофуран заменили на толуол; выпавший осадок хлорида марганца отфильтровали, раствор сконцентрировали. Ярко-оранжевые кристаллы продукта **230** промыли гексаном и сушили в вакууме. **Выход** 0.14 г (63 %). Т. разл. ~ 180 °C. Найдено (%): С, 67.13; Н, 5.03; N, 8.67; P, 19.24. $C_{18}H_{16}N_2P_2$. Вычислено (%): С, 67.08; H, 5.00; N, 8.69; P, 19.22. Спектр **ЯМР** ¹**H** (400 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 2.32 (д, 6 H, 2 CH₃, ³*J*_{P,H} = 13.3), 7.41-7.46 (м, 2 H, Ph), 7.52-7.57 (м, 4 H, Ph), 7.65 (д, 4 H, Ph, *J* = 7.3). Спектр **ЯМР** ³¹**P**{¹**H**} (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). Спектр **ЯМР** ³¹**P** (162 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 192.6 (с). 3*J*_{P,H} = 13.0). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), *v*/см⁻¹: 1597 сл, 1574 сл, 1321 ср, 1304 ср, 1284 сл, 1175 ср, 1163 ср, 1155 ср, 1074 сл, 1014 сл, 916 сл, 857 сл, 789 сл, 770 сл, 759 ср, 745 ср, 707 ср, 698 ср, 686 сл, 663 сл, 638 сл, 609 сл, 524 сл, 498 сл. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (*I*_{0TH} (%)): 322 [M]⁺ (100), 205 [M-PhC₂Me]⁺ (34), 116 [PhC₂Me]⁺ (24). Электронный спе

2,5,3,6-Тетраметил-1Н,4Н-За,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (231):



Раствор **219** (0.106 г, 3.95 ммоль) в 15 мл ТГФ добавили к активированному марганцу (порошок). Раствор перемешивали в течение часа. Цвет раствора стал

оранжевым. Отфильтровались от порошкообразного марганца. Заменили ТГФ на толуол, отфильтровались от MnCl₂, раствор сконцентрировали и выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов. Оранжевые кристаллы промыли толуолом и сушили в вакууме. **Выхо**д 0.04 г (56.4 %). Т.разл. ~ 124°С. Найдено (%): С, 48.44; H, 6.13; N, 14.19; P, 31.31. Вычислено (%): С, 48.49; H, 6.10; N, 14.14; P, 31.26. C₈H₁₂N₂P₂.Спектр **ЯМР** ¹H (400 МГц, C₆D₆, δ , м.д., *J*/Гц): 1.93 (с, 3H) 2.06 (д, ³*J*_{*P*,*H*} = *12.9*, 3H). Спектр **ЯМР** ¹³C{¹H} (101 МГц, C₆D₆, δ , м.д., *J*/Гц): 10.77 (д, -CH₃, ²*J*_{*C*,N} = 28.2), 11.79 (дд, -CH₃, *J*_{*C*,*P*} = 9.5, *J*_{*C*,*P*} = 1.4), 140.14 (с, *C*P), 140.58 (с, *C*N). Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (162 МГц, C₆D₆, δ , м.д): 180.06 (с). **ИК**спектр (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1588 сл., 1307 сл., 1248 сл., 1213 сл., 1177 ср., 1109 сл., 1062 ср., 973 ср., 887 сл., 866 сл., 792 ср., 665 ср., 627 сл., 496 ср. **Масс**спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (*I*_{отн} (%)): 197.98 [M]⁺ (100). Электронный спектр (ТГФ) ($\lambda_{max}/$ нм): 431.

Синтез аддукта 2,2'-азобиспиридин-PCl₃ (232):



Раствор PCl₃ (0.93 г., 6.77 ммоль) в 10 мл толуола или дихлорметана добавили к раствору 2,2-азобиспиридина (0.5 г., 2.71 ммоль) в 10 мл того же растворителя. выдерживали Смесь В течение ночи, затем растворитель удаляли В вакууме С остатками трихлорида фосфора. Продукт теряет растворимость

после удаления растворителя и может быть промыт чистым ТГФ и CH₂Cl₂. Осадок отфильтрован и высушен в вакууме. **Выход** 1.51 г (94 %). **ИК спектр** (v[~], см⁻¹): 1642 (ср), 1608 (ср), 1554 (сл), 1528 (сл), 1285 (ср), 1227 (сл), 1163 (ср), 1107 (сл), 1027 (сл), 992 (ср), 934 (сл), 854 (ср), 771 (с), 738 (сл), 677 (сл), 619 (сл), 545 (ср), 516 (ср). Найдено, (%): C, 37.40; H, 2.47; Cl, 32.95; P, 9.56; C₁₀H₈Cl₃N₄P (319.96).

Вычислено, (%): C, 37.35; H, 2.51; Cl, 33.08; P, 9.63.

3-Хлор-2-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидро-[1,2,4,3]триазафосфоло[4,5-а]пиридин (235):



1) Избыток PCl₃ (0.66 г., 4.83 ммоль) был добавлен к раствору Et₂NP-производного **237** (0.23 г, 0.80 ммоль) в 20 мл Et₂O; моментально выпал желтый кристаллический осадок **235**. Раствор сконцентрировали; кристаллы отделены от маточного раствора, промыты диэтиловым

эфиром и высушены в вакууме. **Выход** 0.19 г (95 %). Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (81 МГц, Ру, 243 К, δ, м.д.): 115.0 (с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1639 ср., 1612 сл., 1592 ср., 1568 сл., 1543 сл., 1527 сл., 1446 с., 1340 сл., 1291 с., 1259 сл., 1213 сл., 1160 сл., 1146 сл., 1075 сл., 1048 сл., 1033 уш. сл., 990 сл., 855 ср., 833 сл., 789 с., 749 с., 739 с., 699 сл., 681 ср., 620 сл., 520 ср.

Найдено, (%): С, 47.89; Н, 3.26; Сl, 14.11; Р, 12.32; С₁₀Н₈ClN₄P (250.62).

Вычислено, (%): C, 47.92; H, 3.22; Cl, 14.15; N, 22.35; P, 12.36.

2) Трихлорид фосфора (0.33 г., 2.4 ммоль) добавлен к смеси Et₃N (0.16 г., 1.61 ммоль) и *hbpy* (0.15 г., 0.8 ммоль) в 100 мл ТГФ. Сразу образовался обильный осадок. Осадок (смесь **235** и Et₃N(HCl)) отфильтровали и экстрагировали горячим ТГФ. Растворимость **235** в горячем ТГФ немного лучше, чем Et₃N(HCl), что позволило отделить **235** из маточного раствора с выходом 25% (0.49 г).

Синтез дилитиевой соли 1,2-ди(пиридин-2-ил)гидразина (236):



К раствору 2,2'-гидразопиридина (0.15 г, 0.8 ммоль) в 10 мл ТГФ добавили 0.85 М раствор MeLi в диэтиловом эфире (0.85 М, 1.89 мл., 1.6 ммоль) при -70 °C. Цвет реакционной смеси моментально изменился с

бледно-желтого на темно-красный. Образованный в ходе реакции газ CH₄ был зафиксирован. Полученную дилитиевую соль использовали *in situ*.

Синтез N,N-диэтил-2-(пиридин-2-ил)-[1,2,4,3]триазафосфоло[4,5 а]пиридин-3(3H)-амин (237):



Раствор (Et₂N)₂PCl (0.34 г, 1.6 ммоль) в 3 мл ТГФ был добавлен к раствору **236** (дилит.соль) (0.8 ммоль) в ТГФ при -70 °C. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Цвет раствора изменился с тёмно-красного на оранжевый. Заменили толуол на ТГФ

и отфильтровались от хлорида лития. Заменили толуол на гексан, раствор сконцентрировали и оставили при комнатной температуре. После образования желтых кристаллов соединения 237 маточный раствор декантировали, кристаллический осадок промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход 0.2 г (89%). Найдено, (%): С, 58.58; Н, 6.27; Р, 10.82; С₁₄Н₁₈N₅P (287.30). Вычислено, (%): C, 58.53; H, 6.31; P, 10.78. Спектр **ЯМР** ¹**H** (C₆D₆, 300 K, δ , м.д.): 8.20 (ддд, J =4.9, 1.8, 0.8 Гц, 1 H), 7.78 (д, J = 8.4 Гц, 1 H), 7.24-7.19 (м, 1 H), 6.78 (ддт, J = 7.2, 5.0, 1.2 Гц, 1 Н), 6.58 (дд, J = 9.5, 1.1 Гц, 1 Н), 6.4 (ддд, 7.2, 4.9, 1.0 Гц, 1 Н), 6.18 (ддт, J = 9.5, 6.1, 1.1 Гц, 1 Н), 5.34 (ддд, J = 7.1, 6.3, 1.1 Гц, 1 Н), 2.84 (м, 4 Н, *CH*₂CH₃), 0.78 (т, J = 7.1 Гц, 6 H,CH₂*CH*₃). Спектр **ЯМР** ¹³С (C₆D₆, 50 МГц, δ , м.д.): 157.63 (д. J = 11.0 Гц), 147.65 (д. J = 8.0 Гц), 147.25 (с), 137.48 (с), 132.02 (с), 131.58 (с), 130.42 (д, J = 1.9 Гц), 115.51-114.73 (м), 109.38 (д, J = 1.2 Гц), 105.49 (д, $J = 7.7 \Gamma_{\text{II}}$), 40.43 (д, $J = 18.3 \Gamma_{\text{II}}$), 14.16 (д, $J = 3.0 \Gamma_{\text{II}}$). Спектр **ЯМР** ³¹**Р**{¹**H**} (C₆D₆), 81 МГц, б, м.д.): 82.9. **ИК-спектр** (вазелиновое масло) v/см⁻¹: 1634 с., 1604 ср., 1591 с., 1555 с., 1525 ср., 1434 с., 1400 сл., 1345 с., 1303 с., 1203 ср., 1175 ср., 1159 сл., 1141 ср., 1059 ср., 1045 с., 1015 с., 995 сл., 982 сл., 970 (ср), 930 ср., 918 сл., 852 ср., 787 ср., 764 ср., 748 ср., 730 сл., 713 сл., 676 с., 659 ср., 542 ср., 514 ср.

3-Бром-2-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидро-[1,2,4,3]триазафосфоло[4,5-а]пиридин (238):



Избыток PBr₃ (0.56 г., 2.08 ммоль) был добавлен к раствору **237** (0.1 г., 0.35 ммоль) в 20 мл Et₂O; моментально образовался жёлтый кристаллический продукт. Раствор был сконцентрирован, осадок был отделён от маточного раствора, промыт диэтиловым

эфиром и высушен в вакууме. **Выхо**д 0.08 г (79%). Найдено, (%): C, 40.67; H, 2.76; Br, 27.03; P, 10.44; C₁₀H₈BrN₄P (295.08). Вычислено, (%): C, 40.70; H, 2.73; Br, 27.08; P, 10.50. Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (81 МГц, CH₂Cl₂, 243 K, δ, м.д.): 135.5 (уш.с). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1637 ср., 1614 оч. сл., 1592 ср., 1568 сл., 1539 сл., 1525 сл., 1444 с., 1339 сл., 1304 сл., 1290 с., 1263 сл., 1210 сл., 1159 сл., 1144 сл., 1077 сл., 1049 ср., 991 сл., 855 ср., 834 оч. сл., 788 с., 751 (с), 743 с., 700 сл., 683 ср., 621 сл., 518 ср.



Комплекс 239 (с SiCl₄):

К раствору 237 (0.11 г., 0.38 ммоль) в 10 мл ТГФ был добавлен SiCl₄ (0.5 г., 2.94 ммоль). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Раствор сконцентрировали, оранжевые кристаллы отфильтровали, промыли тетрагидрофураном и просушили в вакууме. **Выхо**д

0.12 г (68.6%). Найдено, (%): С, 40.80; Н, 5.02; Сl, 26.83; С₁₈H₂₆Cl₄N₅OPSi (529.30). Вычислено, (%): С, 40.84; Н, 4.95; Cl, 26.79. Спектр **ЯМР** ³¹P{¹H} (81 МГц, ТГФ, 243 К, δ, м.д.): 75.1. **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1631 с., 1617 с., 1566 сл., 1508 с., 1352 ср., 1306 сл., 1267 сл., 1204 сл., 1160 ср., 1131 сл., 1092 сл., 1036 сл., 1017 с., 1001 сл., 947 сл., 892 ср., 788 сл., 767 (с), 757 с., 734 ср., 687 сл., 669 сл., 659 сл., 601 сл., 544 сл., 472 оч. с., 456 оч. с.

(R)-2,2'-Ди(пиридин-2-ил)-2H,2'H-3,3'спироби[[1,2,4,3]триазафосфоло[4,5а]пиридин]-3-иум гексахлорфосфат (240):



Раствор PCl₅ (0.09г., 0.46 ммоль) в CH₂Cl₂ добавили к суспензии **235** (0.13 г., 0.52 ммоль) в 5 мл этого же растворителя. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Раствор декантировали и сконцентрировали. Желтые кристаллы отфильтровали, промыли CH₂Cl₂ и просушили в вакууме. **Выход** 0.06 г

(34.6%). Найдено, (%): С, 34.60; Н, 2.53; Сl, 30.00; Р, 8.46; С₂₁Н₁₈Сl₈N₈P₂. Вычислено, (%): С, 34.65; Н, 2.49; Cl, 38.96; Р, 8.51. **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1643 ср., 1620 сл., 1599 ср., 1571 сл., 1553 ср., 1530 сл., 1449 с., 1339 сл., 1305 сл., 1290 ср., 1255 сл., 1182 ср., 1171 сл., 1148 сл., 1132 сл., 1101 сл., 1058 сл., 994 оч. уш., 852 ср., 807 сл., 773 ср., 749 ср., 738 ср., 679 сл., 563 сл., 491 сл., 481 сл., 445 с.

(Е)-1,2-Бис(2-бром-4-метилфенил)диазен (241):



К раствору 2-бром-6-метиланилина (3.0 г, 1.6 ммоль) в толуоле (100 мл) добавили оксид марганца(IV) (12.0 г, 138.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение недели при 120 °C с обратным холодильником. После окончания

реакции реакционную смесь отфильтровали от оксида марганца, раствор концентрировали. Полученный продукт очистили с помощью возгонки от исходного 2-бром-6-метиланилина при 125-140 °С (при давлении ~7 Ра). Остаток растворили в толуоле, раствор сконцентрировали, кристаллический продукт **241** промыли и сушили в вакууме. **Выход** 1.6 г (55 %). Найдено (%): C, 45.73; H, 3.34; Br, 43.50. $C_{14}H_{12}Br_2N_2$. Вычислено (%): C, 45.69; H, 3.29; Br, 43.42. Спектр **ЯМР** ¹**H** (200 МГц, CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 2.40 (с, 6 H, 2 CH₃); 7.19 (д, 2 H, =C(5)H, =C(5A)H, *J* =8.4); 7.57 (с, 2 H, =C(3)H, =C(3A)H); 7.69 (д, 2 H, =C(6)H, =C(6A)H, *J*

=8.1). Спектр **ЯМР** ¹³**С** (50 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 20.1 (с, CH₃); 118.1 (с, CBr); 126.3 (с, =C_{aryl}H); 128.9 (с, =C_{aryl}H); 134.1 (с, =C_{aryl}H); 143.3 (с, =<u>C</u>CH₃); 147.6 (с, =<u>C</u>-N). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 1618 сл., 1593 ср., 1253 сл., 1226 сл., 1207 сл., 1129 сл., 1043 с., 964 сл., 872 ср., 834 с., 763 ср., 670 ср., 573 ср., 463 ср. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 368.05 [M]⁺ (100), 199.51 [M-PhCH₃Br]⁺ (40), 168.38 [M-PhCH₃Br-N₂]⁺ (21), 90.52 [M-PhCH₃Br-N₂-Br]⁺ (54).

1,2-Бис(2-бром-4-метилфенил)гидразин (242):



К раствору 241 (0.51 г, 1.38 ммоль) в 20 мл этилового спирта добавили 100-кратный мольный избыток гидразингидрата (6.90 г, 138.5 ммоль), смесь перемешивали в течение 1 сут. Для протекания реакции необходим доступ

воздуха к реакционной смеси. Раствор приобрел желтый цвет. Реакционную смесь сконцентрировали, желтые кристаллы **242** промыли этиловым спиртом и высушили в вакууме. **Выход** 0.43 г (84%). Найдено (%): С, 45.40; Н, 3.86; Вг, 43.25. $C_{14}H_{14}Br_2N_2$. Вычислено (%): С, 45.44; Н, 3.81; Вг, 43.18. Спектр **ЯМР** ¹**H** (200 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 2.20 (с, 6 H, 2 CH₃); 6.10 (ш.с, 2 H, N(1)H, N(2)H); 6.80 (д, 2 H, =C(6)H, =C(13)H, *J* = 8.2 Гц); 6.90 (д, 2 H, =C(5)H, =C(12)H, *J* = 8.4 Гц); 7.30 (с, 2 H, =C(3) H, =C(10)H). Спектр **ЯМР** ¹³**C** (50 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 20.1 (с, CH₃); 107.4 (с, CBr); 113.2 (с, =C_{aryl}H); 129.2 (с, =C_{aryl}H); 130.4 (с, =C_{aryl}H); 132.8 (с, =<u>C</u>CH₃); 142.5 (с, =<u>C</u>-N). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 3343 сл., 3275 сл., 1603 ср., 1571 сл., 1500 с., 1298 ср., 1281 ср., 1230 сл., 1207 сл., 1150 сл., 1035 с., 997 сл., 952 сл., 866 с., 824 с., 805 с., 671 сл., 635 сл.уш., 555 сл. **Масс-спектр** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*₀-H, (%)): 370.27 [M]⁺ (94), 290.44 [M-Br]⁺ (20), 210.56 [M-Br-PhCH₃]⁺ (100), 186.42 [M-Br-PhCH₃-N₂]⁺ (60), 106.51 [M-Br₂-PhCH₃-N₂]⁺ (32), 77.48 [M-Br₂-PhCH₃-N₂]⁺ (24).

Дилитиевая соль 1,2-бис(2-бром-4-метилфенил)гидразина (246):



К раствору 242 (0.18 г, 0.48 ммоль) добавили 0.92 *М* раствор MeLi в диэтиловом эфире (1.0 мл, 0.97 ммоль) при -70 °С. Цвет реакционной смеси моментально изменился с бледно-желтого на темно-красный. Полученную дилитиевую соль

246 использовали при данной температуре in situ.

3-(2-Бром-4-метилфенил)-2,2,4,4-тетракис(диэтиламино)-6-метил-3,4дигидро-2λ⁵-бензо[е][1,3,2,4]диазадифосфинин-4-ийбромид (247):



К раствору дилитиевой соли **246** (0.48 ммоль) при -70 °С добавили (Et₂N)₂PC1 (0.2 мл, 0.97 ммоль) в диэтиловом эфире. Реакционную смесь выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Цвет раствора стал оранжево-красным. Маточный раствор вместе с LiC1 в виде взвеси

декантировали с желтых кристаллов **247**, кристаллы промыли диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. **Выход** 0.16 г (47%). Найдено (%): С, 50.07; Н, 7.21; Br, 22.31; Р 8.70. С₃₀H₅₂Br₂N₆P₂. Вычислено (%): С, 50.15; Н, 7.29; Br, 22.24; Р, 8.62. Спектр **ЯМР** ¹**H** (200 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 0.90-1.10 (м, 24H, CH₂C<u>H₃</u>); 2.34 (д, 6H, CH₃, *J* =7.1); 2.92-3.54 (м, 16 H, C<u>H</u>₂CH₃); 6.80 (т, =CH, *J* =15.8); 7.20 (д, =CH, *J* =8.0); 7.41-7.60 (м, =CH); 7.85 (д, =CH, *J* =8.1); 8.20 (д, =CH, *J* =7.9). Спектр **ЯМР** ¹³**С** (50 МГц, THF-d₈, δ , м.д., *J*/Гц): 10.5(д, CH₂CH₃, *J* =3.8); 11.1 (д, CH₂CH₃, *J* =4.1); 12.8 (д.д., CH₂CH₃, *J* =6.8, *J* =3.0); 18.5 (с, CH₂CH₃); 22.4 (с, CH₃); 23.2 (с, CH₃); 122.5 (с, =CH), 128.8 (д, =CH, *J* =10.2); 131.1 (с, =CH), 133.8 (с, =CCH₃), 135.5 (с, =CH), 136.1 (с, =CH), 140.1 (с, =C-N). Спектр **ЯМР** ³¹**P**{¹**H**} (81 МГц, THF-d₈, δ , м.д.): 50.04 (д, *J* =15.2 Гц); 13.47 (д, *J* =15.5 Гц). **ИК-спектр** (вазелиновое масло), v/см⁻¹: 3397 сл.уш., 1600 ср., 1545 сл., 1333 ср., 1261 ср., 1205 с., 1160 с., 1096 ср., 1047 ср., 1018 с., 981 сл., 957 сл., 944сл., 905 с., 873 ср., 835 ср., 740 ср., 709 ср., 686 сл., 650 ср., 606 ср., 558 ср., 532 ср., 509 сл., 478 сл. **Масс**- **СПЕКТР** (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{0TH} (%)): 638.64 [M]⁺ (74), 566.40 [M-N(CH₂CH₃)]⁺ (78), 493.32 [M-(N(CH₂CH₃)₂)₂]⁺ (82), 463.31 [M-(N(CH₂-CH₃)₂)₂-Et]⁺ (72), 417.38 [M-(N(CH₂CH₃)₂)₂-Et₂N]⁺ (78), 392.23 [M-(N(CH₂CH₃)₂)₂-Et₂N-Et]⁺ (66), 351.24 [M-(N(CH₂CH₃)₂)₂-(Et₂N)₂]⁺ (80), 321.37 [M-(N(CH₂-CH₃)₂)₂-(Et₂N)₂-(CH₃)₂]⁺ (100), 273.34 [M-(N(CH₂-CH₃)₂)₂-(Et₂N)₂-Br]⁺ (56), 226.35 [M-(N(CH₂-CH₃)₂)₂-(Et₂N)₂-Br-NP]⁺ (80), 136.30 [M-(N(CH₂-CH₃)₂)₂-(Et₂N)₂-Br-NP-Tol]⁺ (56).

выводы

1. Рассмотрены синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам (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 диазадифосфапенталенов и моноциклических диазафосфолов из кетазинов. Показано, что акцепторные заместители в азинах препятствуют их реакции с PCl₃.

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.

 Обнаружена новая перегруппировка (NNP^{III} →NP^VN), приводящая к производному диазадифосфинина при фосфорилировании 2,2'дибромгидразотолуола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kornev, A.N. The Nature of $P(\sigma^2 \lambda^3 \leftrightarrow \sigma^2 \lambda^1)$ Dualism: 3a,6a-Diaza-1,4diphosphapentalene as a Form of Stabilized Singlet Phosphinidene / Kornev, A.N., Panova Yu. S, Sushev V.V., Dorado Daza D.F., Novikov A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Abakumov G.A // Inorganic Chemistry.- 2019.- Vol.-58.-No 23.- P. 16144-16153

Panova, Y.S. Dual Reactivity of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene: π-Donor versus n-Donor / Panova Y. S., Sushev V. V., Dorado Daza D. F., Natalia V. Zolotareva N.V., Rumyantcev R.V., Fukin G.K., Kornev A.N // Inorganic Chemistry. - 2020.-Vol.- 59.-№ 16.-P. 11337-11346.

Kornev, A.N. Reactions of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with activated acetylenes / Kornev A. N., Galperin V. E., Panova Yu. S., Sushev V. V., Cherkasov A. V., Arapova A. V., Abakumov G. A // Russian Chemical Bulletin.-2018.-Vol.-67.-№ 11.- P. 2073-2078

4. Kornev, A.N. 3a,6a-Diaza-1,4-Diphosphapentalene Complexes with Lewis Acids InI₃ and SbCl₃ / Kornev A. N., Panova Yu. S., Sushev V. V., Galperin V. E., Sheyanova A. V., Fukin G. K., Baranov E. V., Abakumova G. A // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2020.-Vol.-46.-№ 2.- P. 98-104.

Kornev, A.N. New type of coordination of phosphorus to carbene analogs. p(π)-Complex of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with germanium dichloride / Kornev
 A. N., Sushev V. V., Zolotareva N. V., Arapova A. V., Galperin V. E., Cherkasov A. V., Abakumov G. A // Russian Chemical Bulletin.-2015.-Vol.-64.-№ 1.- P. 228-232.

6. Kornev, A.N. Oxidative addition of hexachlorodisilane to two-coordinate and formally divalent phosphorus atom / Kornev A. N., Sushev V. V., Kireeva V. V., Galperin V. E., Zolotareva N. V., Cherkasov A. V., Abakumov G. A // Doklady Chemistry.-2015.-Vol.-462.-№ 2.-P. 145-148.

7. Kornev, A.N. 1,1- and 1,4-Addition Reactions with 3a,6a-Diaza-1,4diphosphapentalene Containing Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus / Kornev A. N., Galperin V. E., Sushev V.V., Zolotareva N. V., E. V. Baranov, G. K. Fukin, Abakumov G. A // European Journal of Inorganic Chemistry.-2016.-Vol.-462.-№ 22.-P. 3629-3633.

8. Kornev, A.N. Chemical properties of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene. Addition of polyhalohydrocarbons / Kornev A. N., Galperin V. E., Sushev V. V., Panova Yu. S., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Abakumov G. A // Russian Chemical Bulletin.-2016.-Vol.-65.-№ 11.-P. 2658-2667.

 Kornev, A.N. Reactions of cyclohexene-annulated 3a,6a-diaza-1,4diphosphapentalene with sulfur, selenium, and CS₂: structural features of zwitterionic products / Kornev A. N., Dorado Daza D. F., Sushev V. V., Panova Yu. S., Galperin V. E., Fukin G. K., Baranov E. V., Abakumov G. A // Russian Chemical Bulletin.-2018.-Vol.-67.-№ 1.-P. 114-120.

10. Kornev, A.N. Adducts of dicoordinated trivalent phosphorus with carbenes / Kornev A. N., Galperin V. E., Sushev V. V., Zolotareva N. V., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Abakumov G. A // Russian Chemical Bulletin.-2016.-Vol.-65.-№ 10.-P. 2425-2429.

11. Kornev, A.N. Structural Variability of R2C Adducts of 3a,6a-Diaza-1,4diphosphapentalene: Tuning the N→P Bonding / Kornev A. N., Galperin V. E., Panova Yu. S., Arapova A. V., Baranov E. V., Fukin G. K., Abakumov G. A // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.-2017.-Vol.-643.-№ 19.-P. 1208-1214.

12. Kornev, A.N. N,N'-Fused Bisphosphole: Heteroaromatic Molecule with Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus. Synthesis, Electronic Structure, and Chemical Properties / Kornev A. N., Sushev V. V., Panova Y. S., Lukoyanova O. V., Ketkov S. Yu., Baranov E.V., Fukin G. K., Lopatin M. A., Budnikova Yu. G., Abakumov G. A // Inorganic Chemistry.-2014.-Vol.-53.- № 6.-P. 3243-3252.

13. Kornev, A.N. Annelated 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene as a form of stabilized singlet phosphinidene / Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-2020.-Vol.-195.-№ 11.-P. 905-909.

14. Bansal, R.K., Phosphorous Heterocycles I: Anellated Azaphospholes / R.K. Bansal.-Springer Berlin Heidelberg.-2009.- P. 1-30.

15. Gupta, N. Phosphorus Heterocycles II: Recent Advances in the Chemistry of Diazaphospholes / Gupta, N.- Springer Berlin Heidelberg.-2010.- P. 175-206.

16. Bansal, R.K. Anellated Heterophospholes and Phospholides and Analogies with Related Non-Phosphorus Systems / Bansal R.K., J. Heinicke // Chemical Reviews.-2001.-Vol.-101.-№ 11.-P. 3549-3578.

17. Nyulászi, L. Aromaticity of Phosphorus Heterocycles / Nyulászi L // Chemical Reviews.-2001.-Vol.-101.-№ 5.-P. 1229-1246.

Cain, M.F. 1,2-(Benz)Azaphospholes: A Slow Beginning to a Bright Future / Cain
 M.F // Comments on Inorganic Chemistry.-2020.-Vol.-40.-№ 1.-P. 25-51.

19. Noyori, R. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes / Noyori R., Hashiguchi S // Accounts of Chemical Research.-1997.-Vol.-30.-№ 2.-P. 97-102.

20. Cordovilla, C. The Stille Reaction, 38 Years Later / Cordovilla C., Bartolome C., Martínez-Ilarduya J. M., Espinet P // ACS Catalysis.-2015.-Vol.- 5.-№ 5.-P. 3040-3053.

21. Chong, C.C. Metal-Free σ-Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds / Chong C.C., Hirao H., Kinjo R // Angewandte Chemie International Edition.-2015.-54.-№ 1.-P. 190-194.

22. Baumgartner, T. Organophosphorus π-Conjugated Materials / Baumgartner, T.,
Réau R // Chemical Reviews.-2006.-106.-№ 11.-P. 4681-4727.

23. Hissler, M. Linear organic π -conjugated systems featuring the heavy Group 14 and 15 elements / Hissler M., Dyer P.W., Réau R // Coordination Chemistry Reviews.-2003.-Vol.-244.-No 1-2.-P. 1-44.

24. Matano, Y. Synthesis and Structure–Property Relationships of Phosphole-Based π Systems and Their Applications in Organic Solar Cells / Matano Y// The Chemical Record.-2015.-Vol.-15.-No 3.-P. 636-650.

25. Karaghiosoff, K. 1,3,2-Diaza-/1,2-Azaphosphol-Umwandlung mit Acetylenen / Karaghiosoff K., Klehr H., Schmidpeter A // Chemische Berichte.-1986.-Vol.-119.-№ 2.-P. 410-419.

26. Hassanin, N.M. The synthesis of 1, 2-azaphospholes, 1, 2-azaphosphorines and 1,
2-azaphosphepines / Hassanin, N. M., Ali, T. E., Assiri, M. A., Elshaaer, H. M., &
Abdel-Kariema, S. M // Arkivoc.-2020.-Vol.-1.-P.- 472-498.

27. Peters, C. ChemInform Abstract: Organophosphorus Compounds. Part 150. Imidovanadium(V)-Complexes as Reaction Partners for Kinetically Stabilized Phosphaalkynes. 1-Aza-2-phospha-4-vanada(V)-cyclobutenes: Precursors in the Synthesis of 1H-1,2-Azaphospholes / Peters C., Tabellion F., Schröder M., Bergstraber U., Preuss F., Regitz M // Cheminform.-2000.-Vol.-2000.-№ 03.-P. 417-428.

28. Tzschach, A. Organoarsen-Verbindungen. XXVI. Zur Synthese der 1.3-Azarsoline / Tzschach, A., Heinicke J // Journal für Praktische Chemie.-1976.-Vol.-318.-№ 3.-P. 409-412.

29. Heinicke, J. 1H-1,3-azaphosphole - neue phosphaaromaten / Heinicke, J // Tetrahedron Letters.-1986.-27.-№ 47.-P. 5699-5702.

30. Heinicke, J. Zur Synthese der 1,3-Azaphospholine-1 / Heinicke, J, Tzschach A // Zeitschrift für Chemie.-1986.-Vol.-26.-№ 11.-P. 407-408.

31. Heinicke, J. (p-p) π-As=C-Verbindungen: Synthese von 2-Methyl-1H-1,3-azarsol / Heinicke, J // Zeitschrift für Chemie.-1989.-Vol.-29.-№ 2.-P. 71-72.

32. Markl, G. 1,3λ³-Thiaphosphole / Markl G., Eckl E., Jakobs U // Tetrahedron Letters.-1987.-Vol.-28.-№ 14.-P. 2119-2122.

33. Schmidpeter, A. 4.3 - Heterophospholes, in Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry, F. Mathey, Editor. 2001, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 363-461.

34. Regitz, M. Phosphaalkynes-Syntheses, Reactions, Coordination Behavior [New Synthetic Methods (73)] / Regitz, M., Binger P // Angewandte Chemie International Edition in English.-1988.- Vol.-27.-№ 11.- P. - 1484-1508.

35. Bansal, R. 3-Alkylthiazol-2-ylidenaminodichlorophosphines / Bansal R.K., Kabra
V., Munjal R., Gupta N // Indian J. Chem..-1994.-Vol.-33.-№ 11.-P.992-998.

36. Bansal, R.K. Synthesis of new functionalized dichlorophosphines: precursors of dicoordinated phosphorus heterocycles / Bansal, R.K., Sharma D.C., Mahnot R // Tetrahedron Letters.-1991.-Vol.-32.-№ 44.-P. 6433-6436.

37. Bansal, R.K. 2-Phosphaindolizines / Bansal R.K., Karaghiosoff K., Gupta N., Schmidpeter A // Chemische Berichte.-1991.-Vol.-124.-№ 3.-P. 475-480.

38. Bansal, R. Synthesis of Some New 2-Phosphaindolizines (IV) / Bansal R.K., V Kabra V., Gupta N., Karaghiosoff K // ChemInform.-1992.-Vol.-31.-№ 28.-P. 254-256.

39. Gupta, N. 2-phosphaindolizines / Gupta N., Jain C. B., Heinicke J., Bharatiya N., Bansal R. K., Jones P. G // Heteroatom Chemistry.-1998.-Vol.- 9.-№ 3.-P. 333-339.

40. Bansal, R.K. 1, 3-azaphospholo[5, 1-b]thiazolines and benzothiazoles / Bansal R.
K., Mahnot R., Sharma D. C // Heteroatom Chemistry.-1992.-Vol.-3.-P. 351-357.

41. Bansal, R.K. Synthesis and properties of a 5,6-dihydro-1.3-azaphospholo[5,1b]oxazole / Bansal R. K., Jain C. B., Gupta N., Kabra V., Karaghiosoff K., Schmidpeter A // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-1994.-Vol.-86.-№ 1-4.-P. 139-143.

42. Pilgram, K.H. Comprehensive Heterocyclic Chemistry: Two Fused Fivemembered Heterocyclic Rings: (i) Classical Systems // Pergamon: Oxford.-1984.-P. 973-1026.

43. Greenhill, J.V. Comprehensive Heterocyclic Chemistry : Pyrroles with Fused Sixmembered Heterocyclic Rings: (ii) b- and c-Fused // Pergamon: Oxford.-1984.- P. 497-529.

44. Flitsch, W. Comprehensive Heterocyclic Chemistry: Pyrroles with Fused Sixmembered Heterocyclic Rings: (i) a-Fused / Katritzky A.R., Rees C.W // Pergamon: Oxford.-1984.-P. 443-495.

45. Regitz, M. Phosphaalkynes: new building blocks in synthetic chemistry / Regitz, M // Chemical Reviews.-1990.-Vol.-90.-№ 1.-P. 191-213.

46. Regitz, M. Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry / Regitz,M., Scherer O.J., Appel R // Stuttgart: Thieme.-1990.

47. Bergstraber, U. A new access to phosphaindolizines by [3+2] cycloaddition of azomethine ylides onto phosphaalkynes / Bergstraber, U., Hoffmann A., Regitz M // Tetrahedron Letters.-1992.-Vol.-33.-№ 8.-P. 1049-1052.

48. Taylor, E.C. 1,5-Dipolar cyclizations / Taylor, E.C., Turchi I.J // Chemical Reviews.-1979.-Vol.-79.-№ 2.-P. 181-231.

49. Bansal, R.K. 2-Phosphaindolizines via 1,5-electrocyclization / Bansal, R.K., Surana A., Gupta N // Tetrahedron Letters.-1999.-Vol.-40.-№ 8.-P. 1565-1568.

50. Schmidpeter, A. Jochem G., Spontaneous dissociation of phosphoniumylidylchlorophosphines to ionic phosphenium chlorides / Schmidpeter, A. Jochem G // Tetrahedron Letters.-1992.-Vol.-33.-№ 4.-P. 471-474.

51. Bansal, R.K. 1H-1,3-Benzazaphospholes: The Organometallic Route and a New Three-Step Synthesis with Reductive Ring Closure / Bansal R. K., Gupta N., Heinicke J., Nikonov G.N., Saguitova F., Sharma D. C // Synthesis.-1999.-Vol.-1999.-№ 02.-P. 264-269.

52. Heinicke, J. Synthesis of 1H-1,3-benzazaphospholes: substituent influence and mechanistical aspects / Heinicke J., Gupta N., Surana A., Peulecke N., Witt B., Steinhauser K., Bansal R.K., Jones P. G // Tetrahedron.-2001.-Vol.-57.-№ 50.-P. 9963-9972.

53. Aluri, B.R. Bulky N-Substituted 1,3-Benzazaphospholes: Access via Pd-Catalyzed C-N and C-P Cross Coupling, Lithiation, and Conversion to Novel P=C-P^tBu₂ Hybrid Ligands / Aluri B. R., Kindermann M. K., Jones P. G., Dix I., Heinicke J // Inorganic Chemistry.-2008.-Vol.-47.-№ 15.-P. 6900-6912.

54. Adam, M.S.S. 3-Amino- and 3-acylamido-2-phosphonopyridines: synthesis by Pd-catalyzed P-C coupling, structure and conversion to pyrido[b]-anellated PC–N heterocycles / Adam M. S. S., Kühl O., Kindermann M. K., Heinicke J. W., Jones P. G // Tetrahedron.-2008.-Vol.-64.-№ 34.-P. 7960-7967.

55. Heinicke, J., et al., Contributions to the Chemistry of Twofold-Coordinated Group 15/14 Element Heterocycles (A Personal Account) / Heinicke J., Aluri B. R., Adam M. S. S., Ullah F // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-2009.-Vol.-184.-№ 6.-P. 1627-1647.

56. Bansal, R.K. Substitution of 2-phosphaindolizines by bromine and by chlorophosphines / Bansal R. K., Gupta N., Kabra V // Heteroatom Chemistry.-1992.-Vol.-3.-№ 4.-P. 359-366.

57. Bansal, R.K. 2-Substituted Cycloiminium Salts in Azaphosphole / Bansal R. K., Karaghiosoff K., Gandhi N., Schmidpeter A // Synthesis. Synthesis.-1995.-Vol.1995ю-№ 4.-Р. 361-369.
58. Bachrach, S.M. and M. Liu, Diels-Alder reactions of aza- and phospha-1,3butadienes with ethylene. An ab initio study / Bachrach S.M., Liu M // The Journal of Organic Chemistry.-1992.-Vol.-57.-№ 25.-P. 6736-6744.

59. Bachrach, S.M. Diels–Alder Reaction of an Ene-Phospha-Yne / Bachrach, S.M // The Journal of Organic Chemistry.-1997.-Vol.-62.-№ 17.-P. 5801-5803.

60. Wannere, C.S. Diels-Alder Reaction of Phosphaethene with 1,3-Dienes: An ab Initio Study / Wannere C.S., Bansal R.K., Schleyer P.v.R // The Journal of Organic Chemistry.-2002.-Vol.-67.-№ 26.-P. 9162-9174.

61. Bansal, R.K. 1,3-azaphospholo[5,1-a]isoquinolines / Bansal R.K., Hemrajani L., Gupta N // Heteroatom Chemistry.-1999.-Vol.-10.-№ 7.-P. 598-604.

62. Bansal, R.K. Stereo- and regioselectivity in Diels–Alder reactions of 1,3azaphospholo[5,1-a]isoquinoline and -[1,5-a]pyridine / Bansal R. K., Jain V. K., Gupta N., Gupta N., Hemrajani L., Baweja M., Jones P. G // Tetrahedron.-2002.-Vol.-58.-№ 8.-P. 1573-1579.

63. Bansal, R.K. Theoretical investigation of an unusual substituent effect on the dienophilicity of >C=P- functionality present in 2-phosphaindolizines / Bansal R. K., Gupta N., Dixit G., Kumawat S. K // Journal of Physical Organic Chemistry.-2009.-Vol.-22.-No 2.-P. 125-129.

64. Bansal, R.K. Diastereo- and regioselective Diels-Alder reactions of 2phosphaindolizines / Bansal R. K., Gupta N., Kumawat S. K., Dixit G // Tetrahedron.-2008.-Vol.-64.-№ 27.-P. 6395-6401.

65. Bansal, R.K. Cycloaddition reactions of heterophospholes / Bansal, R.K., Gupta N // Heteroatom Chemistry.-2004.-Vol.-15.-№ 3.-P. 271-287.

66. Mathey, F., Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: 7 - Applications of Phosphorus Heterocycles in Homogeneous Catalysis / F. Mathey // Elsevier Science Ltd: Oxford.-2001.-P. 753-772.

67. Breit, B. Highly regioselective hydroformylation under mild conditions with new classes of π -acceptor ligands / Breit B // Chemical Communications.-1996.-Vol.-17.- P. 2071-2072.

68. Breit, B. Probing new classes of π -acceptor ligands for rhodium catalyzed hydroformylation of styrene / Breit B // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 1999.-Vol.-143.-No 1-3.-P. 143-154.

69. Schmidpeter, A. 1H-1,2,4-Diazaphospholes via 2-Phosphaallyl Chlorides / Schmidpeter A., Willhalm A // Angewandte Chemie International Edition in English.-1984.-Vol.-23.-№ 11.-P. 903-904.

70. Markl, G. 4-Hydroxy-1, $3\lambda^3$ -azaarsole 3-hydroxy-1.2.4 λ^3 -diazaphosphole - 3hydroxy-1,2,4 λ^3 -diazaarsole heterocyclische phenole / Markl, G., Pflaum S // Tetrahedron Letters.-1988 -Vol.-29.-No 27.-P. 3387-3390.

71. Keller, H. Bis- and tris(diazomethyl)phosphanes - new building blocks for the synthesis of phosphorus heterocycles / Keller H., Regitz M // Tetrahedron Letters. - 1988.-Vol.-29.-№ 8.-P. 925-928.

72. Schnurr, W. Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, Cycloaddition von Diazoverbindungen an ein P-Chloro-phosphaalken / Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, Cycloaddition of Diazo Compounds onto a P-Chloro-phosphaalkene / Schnurr W., Regitz M // Zeitschrift für Naturforschung B.-1988.-Vol.-43.-№ 10.-P. 1285-1292.

73. Schnurr, W. Unusually Coordinated Phosphorus Compounds; Phosphavinyldiazoalkane/1,2,4-Diazaphosphole Cyclization / Schnurr W., Regitz M // Synthesis.-1989.-Vol.-7.-P. 511-515.

74. Karaghiosoff, K. 1,3,2-diazaphosphole derivatives from the reaction of PCl_n $(NR_2)_{3-n}$ with diaminomaleonitrile 1,3,2-diazaphosphole derivatives from the reaction of PCln (NR2)3-n with diaminomaleonitrile / Karaghiosoff K., Majoral J. P., Meriem A., Navech J., Schmidpeter A // Tetrahedron Letters.-1983.-Vol.-24.-No 21.-P. 2137-2140.

75. Schmidpeter, A. Überführung von Triazaphospholen in Diazaphosphole durch Acetylenaddition/Nitrileliminierung / Conversion of Triazaphospholes into Diazaphospholes by Acetylene Addition/Nitrile Elimination / Schmidpeter A., Klehr H // Zeitschrift für Naturforschung B.-1983.-Vol.-38.-№ 11.-P. 1484-1487.

76. Gudat, D. Stability and Electrophilicity of Phosphorus Analogues of Arduengo Carbenes-An Experimental and Computational Study / Gudat D., Haghverdi, A., Hupfer H., Nieger M // Chemistry A European Journal.-2000.-Vol.-6.-№ 18.-P. 3414-3425.

77. Bansal, R.K. 1,2,3-Diazaphospholo[1,5-a]pyridines / Bansal R. K., Pandey G., Gupta R., Karaghiosoff K., Schmidpeter, A // Synthesis.-1995.-Vol.2.-P. 173-175.

78. Sauers, R.R. Ab initio calculations on 1,3,2-diazaphospholes: New heteroaromatic systems / Sauers, R.R // Tetrahedron.-1997.-Vol.-53.-№ 7.-P. 2357-2364.

79. Burck, S., 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenes - A Crystal Structural Study / Burck S., Gudat D., Nättinen K., Nieger M., Niemeyer M., Schmid D // European Journal of Inorganic Chemistry.-2007.-Vol.-32.-P. 5112-5119.

80. Benko, Z. Pyrido-annellated diazaphospholenes and phospholenium ions / Benko Z., Burck S., Gudat D., Nieger M., Nyulászi L., Shore N // Dalton Transactions.-2008.-Vol.-36.-P. 4937-4945.

 Arbuzov, B. Synthesis and molecular and crystal structures of triethylammonium 2,2,5-triphenyl-1,3,2,5-dioxaboratophosphorinane hydrate / Arbuzov B. A., Nikonov G. N., Litvinov I. A., Naumov V. A // Journal of Structural Chemistry.-1992.-Vol.-33.-P. 274-278.

82. Mironov, V. Synthesis and spatial structure of 2-pentafluorophenoxy-4-oxo-5,6benzo-1,3,2-dioxaphosphorinane with alpha-diimines. Preparation of λ^4 -1,3,2diazaphospholenes / Mironov V. F., Ivkova G. A., Burnaeva L. M., Gryaznova T. V., Konovalova I. V., Gryaznov P. I., Kibardin A. M., Musin R. Z., A. N. Pudovik // Russian Journal of General Chemistry.-1998.-Vol.-68.-No 4.-P. 592-596.

83. Gudat, D. Novel Aspects of Phosphorus Analogues of Arduengo Carbenes: from Very Stable Phosphenium Ions to Umpolung of P-H Bonds / Gudat, D., Haghverdi A., Nieger M // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-2001.-Vol.-168.-№ 1.-P. 203-208.

84. Gudat, D. Reactions of diaminophosphenium and 1,3,2-diazaphospholenium triflates with silver salts / Gudat D., Holderberg A. W., Kotila S., Nieger, M // Chemische Berichte.-1996.-Vol.-129.-№ 4.-P. 465-469.

85. Denk, M.K. Aromatic Phosphenium Cations / Denk M.K., Gupta S., Lough A.J // European Journal of Inorganic Chemistry.-1999.-Vol.- 1999.-№ 1.-P. 41-49.

86. Denk, M.K. Aromatic phosphenium cations / Denk M.K., Gupta S., Ramachandran R // Tetrahedron Letters.-1996.-Vol.-37.-№ 50.-P. 9025-9028.

87. Rösch, W. [3+2]-Cycloaddition Reactions of a Stable Phosphaalkyne - Transition from Singly to Doubly Coordinated Phosphorus / Rösch W., Regitz M // Angewandte Chemie International Edition in English.-1984.-Vol.-23.-№ 11.-P. 900-901.

88. Rösch, W. Phosphorus compounds with unusual coordination - 1,2,3,4triazaphospholes by [3+2]-cycloaddition of azides to a stable phosphaalkyne / Rösch W., Facklam T., Regitz M // Tetrahedron.-1987.-Vol.-43.-№ 14.-P. 3247-3256.

89. Rösch, W., U. Hees, and M. Regitz, Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 1,2,4-Diazaphosphole durch [3+2]-Cycloaddition von Diazoverbindungen an ein stabiles Phosphaalkin / Rösch W., Hees U., Regitz M // Chemische Berichte.-1987.-Vol.-120.-№ 10.-P. 1645-1652.

90. Sanchez, M. From 2-Phosphino-2H-Phosphirene to 1-Phosphino-1H-Phosphirene, $1\lambda^5, 2\lambda^3$ -Diphosphete, and 1,2-Dihydro- $1\lambda^3, 2\lambda^3$ -Diphosphete: an Experimental and Theoretical Study / Sanchez M., Réau R., Marsden C. J., Regitz M., Bertrand, G // Chemistry - A European Journal.-1999.-Vol.-5.-No 1.-P. 274-279.

91. Mack, A. Organophosphorus Compounds. Part 129. Mesitylphosphaacetylene: Synthesis and Reactivity Studies of a New Phosphaalkyne / Mack A., Pierron E., Allspach T., Bergsträßer U., Regitz, M // Synthesis.-1998.-Vol.-29.-№ 50.-P.- 1305-1313

92. Konstantin, K. 1.4.2-Diazaphospholo[4,5-a]pyridine / 1.4.2-Diazaphospholo[4,5a]pyridines / Konstantin K., Raj K.B., Neelima G // Zeitschrift für Naturforschung B.-1992.-Vol.-47.-№ 3.-P. 373-378.

93. Bansal, R.K. Synthesis of New Heterocycles with Dicoordinated Phosphorus: 3-Substituted Thiazolo[3,2-d][1,4,2]diazaphosphole and its 5,6-Dihydro and Benzo Derivatives / Bansal R. K., Mahnot R., Sharma D. C., Karaghiosoff K // Synthesis.-1992.-Vol.-1992.-№ 3.-P. 267-269.

94. Litvinov, I.A. 2-Aminopyridiniomethylphosphonite: A hydrogen-bonded polymer from the hydrolysis of 1,3,4-diazaphospholo[1,2-a]pyridine / Litvinov I. A., Karaghiosoff K., Schmidpeter A., Zabotina E. Y., Dianova E. N // Heteroatom Chemistry.-1991.-Vol.-2.-№ 3.-P. 369-376.

95. Karaghiosoff, K. 1,4,2-Diazaphospholothiazoles and -pyridines by a Hantzsch-Type Condensation Using Chloromethyldichlorophosphane / Karaghiosoff K., Cleve C., Schmidpeter A., Mahnot R., Gandhi, N., Bansal, R. K // Chemische Berichte.-1995.-Vol.-128.-№ 6.-P. 581-587.

96. Rösch, W. Phosphor (III)-verbindungen ungewohnlicher koordination: addition von tert-butillithium an 2H-1,2,3-diazaphosphole / Rösch W., Regitz M // Phosphorus and Sulfur and the Related Elements.-1984.-Vol.-21.-№ 1.-P. 97-104.

97. Vasil'ev, A.F. Reaktion substituierter Hydrazone mit Phosphortrichlorid / Vasilev A. F., Vilkov L. V., Ignatova N. P., Melnikov N. N., Negrebeckij V. V., Svecov-Silovskij N. I., Chajkin L. S // Journal für Praktische Chemie.-1972.-Vol.-314.-№ 5-6.-P. 806-814.

98. Weinmaier, J.H. Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen: Zur Chemie der $1,2,3\sigma^2$ -Diazaphosphole - 4-Phosphino- und 4-Phosphorylderivate / Weinmaier J.H., Brunnhuber G., Schmidpeter A // Chemische Berichte.-1980.-Vol.-113.-No 6.-P. 2278-2290.

99. Guo, X.-Y. Synthesis of 2-Acyl-2H-1,2,3-diazaphospholes and their diels-alder reaction with cyclopentadiene / Guo X.-Y., Wang Q.-R., Tao F.-G // Chinese Journal of Chemistry.-2004.-Vol.-22.-№ 9.-P. 1003-1007.

100. Kerth, J. Cycloadducts from Diazocumulenes and 1,2,3(λ^3)-Diazaphospholes: Thermolysis Generates Products Derived from 3-Alkenylidene-1,2,3(λ^5)diazaphospholes / Kerth, J., Maas G // European Journal of Organic Chemistry.-1999.-Vol.-1999.-No 10.-P. 2633-2643.

101. Ignatova, N.P. Some products of the reaction of phenylhydrazones and phosphorus trichloride / Ignatova N.P., Mel'nikov N.N., Shvetsov-Shilovskii N.I // Chemistry of Heterocyclic Compounds.-1967.-Vol.-3.-№ 2.-P. 601-602.

102. Arbuzov, B. 2H-1,2,3-Diazaphospholes in Addition Reactions / Arbuzov B., Dianova E. N., Zabotina E. Y., Ahmetkhanova I. Z., Butlerov A. M // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-1990.-Vol.-51.-№ 1-4.-P.327.

103. Arbuzov, B. Reactions of diazaphospholes with isocyanates / Arbuzov B., Dianova E., Zabotina E // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical scienc.-1986.-Vol.-35.-№ 1.-P. 154-156.

104. Arbuzov, B.A. Reactions of diazaphospholes with isocyanates / Arbuzov B.A., Dianova E.N., Zabotina E.Y // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.-1984.-Vol.-33.-№ 5.-P. 1086-1087.

105. Arbuzov, B.A. Structure of the UV irradiation product of 5-methyl-2-phenyl-1,2,3-diazaphosphole / Arbuzov B.A., Dianova E.N., Zabotina E.Y // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.-1987.-Vol.-36.-№ 3.-P. 580-582.

106. Gudat, D. Complexes with phosphorus analogues of imidazoyl carbenes: unprecedented formation of phosphenium complexes by coordination induced P-Cl bond heterolysis / Gudat D., Haghverdi A., Nieger M // Journal of Organometallic Chemistry.-2001.-Vol. 617.-P. 383-394.

107. Venugopal, M. Synthesis and antimicrobial activity of 2-substituted-2,3-dihydro-5-propoxy-1H-1,3,2-benzodiazaphosphole 2-Oxides / Venugopal M., Reddy B. S., Reddy C. D., Berlin K. D // Journal of Heterocyclic Chemistry.-2001.-Vol.-38.-№ 1.-P. 275-279.

108. Gholivand, K. 2,3J(P,X) [X=H, C] coupling constants dependency on the ring size, hybridization and substituents in new diazaphospholes and diazaphosphorinanes, NMR and X-ray crystallography studies / Gholivand K., Pourayoubi M., Shariatinia Z // Polyhedron.-2007.-Vol.-26.-№ 4.-P. 837-844.

109. Riley, T.A. 1,2,4-Diazaphosphole nucleosides. Synthesis, structure, and antitumor activity of nucleosides with a λ^3 phosphorus atom / Riley T. A., Larson S. B., Avery T. L., Finch R. A., Robins R. K // Journal of Medicinal Chemistry.-1990.-Vol.-33.-No 2.-P. 572-576.

110. Sidwell, R.W. Ribavirin: An antiviral agent / Sidwell R.W., Robins R.K., Hillyard I.W // Pharmacology & Therapeutics.-1979.-Vol.-6.-№ 1.-P. 123-146.

111. Smith, R. A. Ribavirin: a broad spectrum antiviral agent / Smith R. A., KirkpatrickW // Academic Press, Inc., New York, USA.-1980.-P.-237.

112. Witkowski, J.T., et al., Design, synthesis, and broad spectrum antiviral activity of 1-β-D-ribofuranosyl-1,2,4-triazole-3-carboxamide and related nucleosides / Witkowski J. T., Robins R. K., Sidwell R. W., Simon L. N // Journal of Medicinal Chemistry.-1972.-Vol.-15.-№ 11.-P. 1150-1154.

113. Burck, S. Structures, dynamic behaviour, and reactivity of P-cyclopentadienylsubstituted 1,3,2-diazaphospholenes / Burck S., Gudat D., Nieger M., Tirreé J // Dalton Transactions.-2007.-Vol.-19.-P. 1891-1897.

114. Sklorz, J.A.W. Recent Developments in the Chemistry of 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole Derivatives / Sklorz J.A.W., Müller C // European Journal of Inorganic Chemistry.-2016.-Vol.-2016.-№ 5.-P. 595-606.

115. Sklorz, J. Functionalized 3H-1,2,3,4-Triazaphosphole Derivatives: Synthesis and Structural Characterization of Novel Low-Coordinate Phosphorus Heterocycles / Sklorz
J. A. W., Schnucklake M., Kirste M., Weber M., Wiecko J., Müller C // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.-2016.-Vol.-191.-№ 3.-P. 558-562.

116. Fuchs, E.P.O. Ungewöhnlich koordinierte Phosphorverbindungen: XXIV. Methylidinphosphan (HC≡P), ein neuer Cycloadditionspartner für 1,3-Dipole / Fuchs E.
P. O., Hermesdorf M., Schnurr W., Rösch W., Heydt H., Regitz M., Binger, P // Journal of Organometallic Chemistry.-1988.-Vol.-338.-№ 3.-P. 329-340.

117. Schrödel, H.-P. Triphenylphosphonio-Substituted 1,2,3,4-Triazaphospholes and 1,2,4-Diazaphospholes / Schrödel H.-P., Schmidpeter // Chemische Berichte.-1997.-Vol.-130.-№ 1.-P. 89-94.

118. Raj, K.B. Synthesis of [1,2,4,3]Triazaphospholo[1,5-a]pyridines / Bansal R. K., Gandhi N., Schmidpeter A., Karaghiosoff K // Zeitschrift für Naturforschung B.-1995.-Vol.-50.-№ 4.-P. 558-562. 119. Okamoto, T. Reaction of N-Aminopyridinium Derivatives: Synthesis of s-Triazolo [1,5- α]-pyridine Ring / Okamoto T., Hirobe M., Tamai Y., Yabe E // Chemical&Pharmaceutical bulletin.-1966.-14.-No 5.-P. 506-512.

120. Schmidpeter, A. Four- and Five-Membered Phosphorus Heterocycles. Part 84.
(1,5) Anellated 1,2,4,3-Triazaphospholes / Schmidpeter A., Steinmueller F., Zabotina E
// ChemInform.-1994.-Vol.-25.-№ 18.

121. Schmidpeter, A. Sulfur derivatives of 3-methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphole / Schmidpeter A., Steinmüller F., Karaghiosoff K // Heteroatom Chemistry.-1994.-Vol.-5.-№ 4.-P. 385-390.

122. Schmidpeter, A. The Interlocking of Salicylic Aldehydes and Ketones with a 2H-1,2,4,3-Triazaphosphole / Schmidpeter A., Steinmüller F., Nöth H // Chemische Berichte.-1996.-Vol.-129.-№ 12.-P. 1493-1495.

123. Bansal, R.K. Synthesis of [1,2,4,3]Triazaphospholo[1,5-α]pyridines / Bansal R.
K., Gandhi N., Schmidpeter A., Karaghiosoff K // Zeitschrift für Naturforschung B.1995.-Vol.-50.-№ 4.-P. 558-562.

124. Albini, A. Heteropentalenes. The thermal addition of pyrazolo- and triazolobenzotriazoles to dimethyl acetylenedicarboxylate / Albini A., Bettinetti G., Minoli G // The Journal of Organic Chemistry.-1984.-Vol.-49.-№ 15.-P. 2670-2676.

125. Gupta, N. Complexes of Azaphospholes: Synthesis and Structure of Pentacarbonyl-(η^1)-2-phosphaindolizine)chromium(0), -molybdenum(0), and - tungsten(0) / Gupta N., Jain C. B., Heinicke J., Bansal R. K., Jones P. G // European Journal of Inorganic Chemistry.-1998.-Vol.-1998.-No 8.-P. 1079-1086.

126. Jain, C.B. Thiazoline- and oxazoline-annulated (η¹-P)-1,3-azaphosphole-(pentacarbonyl)chromium, -molybdenum and -tungsten complexes / Jain C. B., Sharma D. C., Gupta N., Heinicke J., Bansal R. K. // Journal of Organometallic Chemistry.-1999.-Vol.-577.-№ 2.-P. 337-341.

127. Schmidpeter, A. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: Two Nonadjacent Heteroatoms with at least One Phosphorus, Arsenic, or Antimony / Katritzky A.R., Rees C.W., Scriven E.F.V // Pergamon: Oxford.-1996.-P. 715-738.

128. Kraaijkamp, J.G. Bonding mode variations in palladium(II) and platinum(II) azaphosphole complexes; identification by hydrogen, phosphorus-³¹, and platinum-¹⁹⁵ NMR of N- and P-coordination, Pt-Cl addition to P, and dimerization / Kraaijkamp J. G., Grove D. M., Van Koten G., Schmidpeter A // Inorganic Chemistry.-1988.-27.-№ 15.-P. 2612-2617.

129. Kraaijkamp, J.G. ¹H, ³¹P and ¹⁹⁵Pt NMR characterization, and X-ray molecular structures of five- and six-membered platinum(II) and palladium(II) metallacycles from the alcoholysis of di- and triazaphosphole complexes / Kraaijkamp J. G., Grove D. M., van Koten G., Ernsting J. M., Schmidpeter A., Goubitz K., Schenk H // Inorganica Chimica Acta.-1997.-265.-№ 1.-P. 47-57.

130. Choong, S.L. Using "click" chemistry to access a new class of tripodal P3-ligand containing P=C bonds / Choong S.L., Jones C // Dalton Transactions.-2010.-Vol.-39.-№ 25.-P. 5774-5776.

131. Karaghiosoff, K. 1.4.2-Diazaphospholo[4,5-a]pyridine / Karaghiosoff K., Bansal
R.K., Gupta N // Zeitschrift für Naturforschung B.-1992.-Vo.-47.-№ 3.-P.- 373-378.

132. Bally, T. Pentalene: Formation, Electronic, and Vibrational Structure / Bally T., Chai S., Neuenschwander M., Zhu Z // Journal of the American Chemical Society.-1997.-Vol.-119.-№ 8.-P. 1869-1875.

133. Boyt, S.M. Synthesis of organometallic pentalenide complexes / Boyt S.M., Jenek N.A., Hintermair U // Dalton transactions.-2019.-Vol.-48.-№ 16.-P. 5107-5124.

134. Janiga, A. 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole and Its π-Expanded Analogues / Janiga A., Gryko D.T // Chemistry - An Asian Journal.-2014.-Vol.-9.-№ 11.-P. 3036-3045.

135. Elmasly, S. Synthesis and electro-polymerisation of a novel heteropentalene mesomeric betaine: preparation of a novel low band-gap conjugated polymer / Elmasly S., Gehre A., Skabara P. J., Stanforth S. P., Vilela, F // Tetrahedron Letters.-2011.-Vol.- 52.-№ 4.-P. 526-529.

136. Vachal, P. General facile synthesis of 2,5-diarylheteropentalenes / Vachal P., Toth L.M // Tetrahedron Letters.-2004.-Vol.-45.-№ 38.-P. 7157-7161.

137. Stanforth, S.P. Semi-empirical evaluation of substituted terthiophenes as polythiophene precursors / Stanforth, S.P // Journal of Heterocyclic Chemistry.-1999.-Vol.- 36.-№ 1.-P. 137-140.

138. McCulloch, I. Semiconducting Thienothiophene Copolymers: Design, Synthesis, Morphology, and Performance in Thin-Film Organic Transistors / McCulloch I., Heeney M., Chabinyc M. L., DeLongchamp D., Kline R. J., Cölle M., Zhang W // Advanced Materials.-2009.-Vol.-21.-№ 10-11.-P. 1091-1109.

139. Shirota, Y. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices / Shirota Y., Kageyama H // Chemical Reviews.-2007.-Vol.-107.-№ 4.-P. 953-1010.

140. Holzer, B. Towards efficient initiators for two-photon induced polymerization: fine tuning of the donor/acceptor properties / Holzer B., Lunzer M., Rosspeintner A., Licari G., Tromayer M., Naumov S., Fröhlich J // Molecular Systems Design & Engineering.-2019.-Vol.-4.-№ 2.-P. 437-448.

141. Martins, L.M. Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach / Martins L. M., de Faria Vieira S., Baldacim G. B., Bregadiolli B. A., Caraschi J. C., Batagin-Neto A., da Silva-Filho L. C // Dyes and Pigments.-2018.-Vol.-148.-P. 81-90.

142. Biswas, A.K. Can fused-pyrrole rings act as better π -spacer units than fused-thiophene in dye-sensitized solar cells? A computational study / Biswas A.K., Das A., Ganguly B // New Journal of Chemistry.-2016.-Vol.-40.-No 11.-P. 9304-9312.

143. Kornev, A.N. The Reaction of Cyclohexanone Azine with PCl₃. Synthesis of Annulated Dichlorodiazaphosphole and its Unusual Transannulation / Kornev A. N., Gorak O. Y., Lukoyanova O. V., Sushev V. V., Panova J. S., Baranov E. V., Abakumov G. A // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.-2012.-Vol.-638.-№ 7-8.-P. 1173-1178.

144. Armbruster, F. Von Ketazinen zu 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enen, -penta-3,5-dienen,1,5-Diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dienundeinemCyclohexaphosphan / From Ketazines to 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enes, -penta-3,5-dienes,1,5-Diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien,and

Cyclohexaphosphane // Zeitschrift für Naturforschung B.-2006.-Vol.-61.-№ 3.-P. 225-236.

145. Ghalib, M. Syntheses of 2-Unsubstituted 1H-1,3-Benzazaphospholes from N-Formyl-2-bromoanilides / Ghalib M., Niaz B., Jones P. G., Heinicke J. W // Heteroatom Chemistry.-2013.-Vol.-24.-№ 6.-P. 452-459.

146. Kraaijkamp, J.G. Phosphorus coordination of di- and tri-azaphospholes in platinum(0) complexes: x-ray molecular structure of tris(triphenylphospine)-1,5-dimethyl-1,2,4,3-triazaphosphole platinum(0) [Pt(PPh₃)₃P=NN(Me)C(Me=N] / Kraaijkamp J. G., van Koten G., Vrieze K., Grove D. M., Klop E. A., Spek A. L., Schmidpeter A // Journal of Organometallic Chemistry.-1983.-Vol.-256.-№ 2.-P. 375-389.

147. Kornev, A.N. Reaction of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene with Substituted Acetylenes / Kornev A. N., Galperin V. E., Panova Y. S., Sushev V. V., Fukin G. K., Baranov E. V., Abakumov G. A // Russian Journal of General Chemistry.-2019.-Vol.-89.-№ 1.-P. 51-58.

148. Aihara, J. Origin of Stacked-Ring Aromaticity / Aihara J // The Journal of Physical Chemistry A.-2009.-Vol.-113.-№ 27.-P. 7945-7952.

149. Rhine, W.E. 1,2-Hydrogen abstraction: the characterization of $[Li(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2]_2[C_{12}H_8]$. A dilithium complex obtained by the 1,2 deprotonation of acenaphthylene / Rhine W.E., Davis J.H., Stucky G // Journal of Organometallic Chemistry.-1977.-Vol.-134.-No 2.-P. 139-149.

150. Ellermann, J. Structure of tris (diphenylphosphino) amine / Köck E., Zimmermann H.L., Gomm M // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.-1987.-Vol.-43.-№ 9.-P.-1795-1798.

151. Панова Ю.С. О взаимодействии азина циклогексанона с PBr3. Кристаллическая структура трис(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амина / 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.-С.-7-18.

152. Gudat, D. Cation Stabilities, Electrophilicities, and "Carbene Analogue" Character of Low Coordinate Phosphorus Cations / Gudat D // European Journal of Inorganic Chemistry.-1998.-Vol.-1998.-№ 8.-P. 1087-1094.

153. Панова Ю.С. Синтез За,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.-С.-1973-1986.

154. Kaim, W. Complexes with 2,2'-azobispyridine and related 'S-frame' bridging ligands containing the azo function / Kaim W // Coordination Chemistry Reviews. - 2001.-Vol. 219-221.-P. 463-488.

155. Baldwin, D.A. Complexes of 2,2'-azopyridine with iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(I), and copper(II). Infrared study / Baldwin D.A., Lever A.B.P., Parish R.V // Inorganic Chemistry.-1969.-Vol.-8.-№ 1.-P. 107-115.

156. Bardají, M., M. Barrio, and P. Espinet, Photosensitive azobispyridine gold(i) and silver(i) complexes / Bardají M., Barrio M., Espinet P // Dalton Transactions.-2011.-Vol.-40.-№ 11.-P. 2570-2577.

157. Camalli, M. Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'azopyridine II. Crystal and molecular structure of $SnMe_2Br_2AZP$ and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies / Camalli M., Caruso F., Mattogno G., Rivarola E // Inorganica Chimica Acta.-1990.-Vol.-170.-No 2.-P. 225-231.

158. Tsurugi, H. Salt-Free Reducing Reagent of Bis(trimethylsilyl)cyclohexadiene Mediates Multielectron Reduction of Chloride Complexes of W(VI) and W(IV) / Tsurugi H., Tanahashi H., Nishiyama H., Fegler W., Saito T., Sauer A., Mashima K // Journal of the American Chemical Society.-2013.-Vol.-135.-№ 16.-P. 5986-5989.

159. Das, A. Application of a Structure/Oxidation-State Correlation to Complexes of Bridging Azo Ligands / Das A., Scherer T. M., Mobin S. M., Kaim W., Lahiri G. K // Chemistry - A European Journal.-2012.-Vol.-18.-№ 35.-P. 11007-11018.

160. Pramanik, K. Azo Anion Radical Complexes of Osmium and Related Nonradical Species / Pramanik K., Shivakumar M., Ghosh P., Chakravorty A // Inorganic Chemistry.-2000.-Vol.-39.-№ 2.-P. 195-199.

161. Sengupta, S. New Rhenium(I) and Rhenium(II) Species Assembled by Stereospecific Azopyridine Chelation / Sengupta S., Chakraborty I., Chakravorty A // European Journal of Inorganic Chemistry.-2003.-Vol.-2003.-№ 6.-P. 1157-1160.

162. Schmidpeter, A. Phosphazene. LXXV [1] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. LI [2]. Monomere und dimere $1,2,4,3\lambda^5$ -Triazaphosphole / Schmidpeter A., Tautz H., Schreiber F // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.-1981.-Vol.-475.-No 4.-P. 211-231.

163. Burck, S. 2-Amino-substituted 1,3,2-Diazaphospholenes / Burck S., Gudat D., Lissner F., Nättinen K., Nieger M., Schleid T // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.-2005.-Vol.-631.-№ 13-14.-P. 2738-2745.

164. Fei, Z. The chemistry of phosphinoamides and related compounds / Fei Z., Dyson P.J // Coordination Chemistry Reviews.-2005.-Vol.-249.-№ 19.-P. 2056-2074.

165. Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / Bader R.F.W // Chemical Reviews.-1991.-Vol.-91.-№ 5.P.- 893-928.

166. Glendening, E. Natural resonance theory of chemical reactivity, with Illustrative application to intramolecular Claisen rearrangement / Glendening E., Weinhold F // Tetrahedron.- 2018.-74.-№ 37.-P. 4799-4804.

167. Johnson, E.R. Revealing Noncovalent Interactions / Johnson E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W // Journal of the American Chemical Society.-2010.-Vol.-132.-№ 18.-P. 6498-6506.

168. Fester, G.W. Reactions of Hydridochlorosilanes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline: Complexation versus Dismutation and Metal-Catalyst-Free 1,4-Hydrosilylation / Fester G. W., Eckstein J., Gerlach D., Wagler J., Brendler, E., Kroke E // Inorganic Chemistry.-2010.-Vol.-49.-№ 6.-P. 2667-2673.

169. Bechstein, O. Halogenaustausch an Siliciumtetrahalogeniden. XIII. Zur Struktur und Reaktivität von Siliciumtetrahalogenid-Pyridin-Komplexen / Bechstein O., Ziemer B., Hass D., Trojanov S. I., Rybakov V. B., Maso G. N // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.-1990.-Vol.-582.-№ 1.-P. 211-216.

170. Caputo, C.A. N-Heterocyclic phosphenium cations: syntheses and cycloaddition reactions / Caputo C. A., Price J. T., Jennings M. C., McDonald R., Jones N. D // Dalton Transactions.-2008.-№ 26.-P. 3461-3469.

171. Panova Yu.S. 2,2'-Azobispyridine in Phosphorus Coordination Chemistry: A New Approach to 1,2,4,3 Triazaphosphole Derivatives / Panova Y.S., Sheyanova A.V., Zolotareva N.V., Sushev V.V., Arapova A.V., Novikov A.S., Baranov E.V., Fukin G.K., Kornev A.N // Eur. J. Inorg. Chem.-2018.-P. 4245-4254.

172. Avan, I. Microwave-Assisted Synthesis of 2,2'-Azopyridine-Labeled Amines, Amino Acids, and Peptides / Avan I // Synthesis.-2016.-Vol.-48.-№ 03.-P. 365-378.

173. Koppes, W.M. Azo bond hydrogenation with hydrazine, R-NHNH₂, and hydrazobenzene / Koppes W. M., Moran J. S., Oxley J. C., Smith J. L // Tetrahedron Letters.-2008.-Vol.-49.-№ 20.-P. 3234-3237.

174. Chaplin, A.B. Revisiting the electronic structure of phosphazenes / Chaplin A.B., Harrison J.A., Dyson P.J // Inorg Chem.-2005.-Vol.-44.-№ 23.-P. 8407-17.

175. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state / Steiner T // Angew Chem Int Ed Engl.- 2002.-Vol.-41.-№ 1.-P. 49-76.

176. Kornev, A.N. The Intramolecular Rearrangement of Phosphinohydrazides $[R'_2P-NR-NR-M] \rightarrow [RN=PR'_2-NR-M]$: General Rules and Exceptions. Transformations of Bulky Phosphinohydrazines $(R-NH-N(PPh_2)_2, R = {}^{t}Bu, Ph_2P) / Kornev A. N., Sushev V. V., Panova Y. S., Belina N. V., Lukoyanova O. V., Fukin G. K. Hey-Hawkins E // Inorganic Chemistry.-2012.-Vol.-51.-No 2.-P. 874-881.$

177. Панова Ю.С. Миграционное внедрение бис(диметиламино)фосфидной группы по связи N-N в реакции замещенного гидразобензола с (Et₂N)₂PCl / 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.-С. 132-138.

178. Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K. Techniques of organic chemistry: Organic solvents: Physical properties and methods of purification. – 1986.

179. Safari, J. Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective / Safari J., Gandomi-Ravandi S // RSC Advances.-2014.-Vol.-4.-№ 86.-P. 46224-46249.

180. Талалаева, А.Л. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий / Талалаева, А.Л., К.А. Кочешков // Наука.- 1971.-Т.2.

181. Dellinger, D.J. Solid-Phase Chemical Synthesis of Phosphonoacetate and Thiophosphonoacetate Oligodeoxynucleotides / Dellinger D. J., Sheehan D. M., Christensen N. K., Lindberg J. G., Caruthers M. H // Journal of the American Chemical Society.-2003.-Vol.-125.-№ 4.-P. 940-950.

182. Rivarola, E. Synthesis and structural studies by infrared and Mössbauer spectroscopy of adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine / Rivarola E., Silvestri A., Alonzo G., Barbieri R., Herber R. H // Inorganica Chimica Acta.-1985.-Vol.-99.-№ 1.-P. 87-93.

183. Kucharska, E. Vibrational study, crystal structure and quantum calculations of 2,2'azobipyridine and 4,4'-dimethyl-3,3'-dinitro-2,2'-azobipyridine / Kucharska E., Hanuza J., Waśkowska A., Talik Z // Chemical Physics.-2004.-Vol.-306.-№ 1.-P. 71-92.

184. Reduction, B.S.D., Correction Program v. 8.38 A. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2017.

185. ABSPACK, S., Empirical Absorption Correction, CrysAlisPro 1.171. 38.46-Software Package. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.

186. Sheldrick, G., SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison. WI, 2003.

187. Sheldrick, G., SADABS v. 2014/5. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2014.

188. Carpenter, J.E. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure / Carpenter J.E., Weinhold F // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.-1988.-Vol.-169.-P. 41-62.