УДК 546.183:547.79:661.693

2,3,5,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1*H*,4*H*-3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕН И ЕГО 1,4-ДИХЛОРПРОИЗВОДНОЕ: СПЕЦИФИКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

© 2023 г. В. В. Сущев[1], А. В. Христолюбова[1], Н. В. Золотарева[1], М. Д. Гришин[1], Ю. С. Панова[1], Р. В. Румянцев[1], Г. К. Фукин[1], А. Н. Корнев[1,*]

[1] Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина 49, Нижний Новгород, 603137 Россия
**e-mail: akornev@iomc.ras.ru*

Поступило в редакцию 29 мая 2023 г.
После доработки 12 июля 2023 г.
Принято к печати 17 июля 2023 г.

Взаимодействие азина бутанона-2 с трихлоридом фосфора в тетрагидрофуране или хлористом метилене дает смесь изомерных дихлоридов диазадифосфапенталенов. Проведение реакции без растворителя приводит к 1,4-дихлор-2,3,5,6-тетраметил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталену ($DDPCl_2$) (32%) и продукту расщепления гетеропенталенового каркаса – 4,5-диметил-2*H*-1,2,3-диазафосфол-1-ийхлориду (29%), в то время как в ацетонитриле единственным продуктом реакции является дихлорид $DDPCl_2$ (60%). Восстановление последнего порошком марганца в тетрагидрофуране приводит к образованию 2,3,5,6-тетраметил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с выходом 57%.

Ключевые слова: диазадифосфапенталены, кетазины, диазафосфолы, циклическая вольтамперометрия, топология электронной плотности

DOI: 10.31857/S0044460X23080097, **EDN:** IYBWZG

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) принадлежат к особому классу фосфорорганических гетероциклов, демонстрирующих дуализм химических свойств, что связано с их необычным электронным строением. DDP фактически являются стабилизированными формами синглетных фосфиниденов [1, 2], находящихся в равновесии с их 10π*e*-ароматическими формами (схема 1).

Каждая форма имеет отличительные черты реакционной способности. Фосфиниденовая форма проявляет себя в реакциях олигомеризации [1], комплексообразования с солями металлов и кислотами Льюиса [3, 4], окислительного присоединения [5–8], образования аддуктов с карбенами [9, 10]. Для гетероароматической 10π*e*-формы характерными реакциями являются образование π-комплексов с органическими π-акцепторами [11, 12], реакции циклоприсоединения [13], каркасные перегруппировки [14]. Разнообразие химических свойств диазадифосфапенталенов и возможность их использования в качестве строительных

Схема 1.

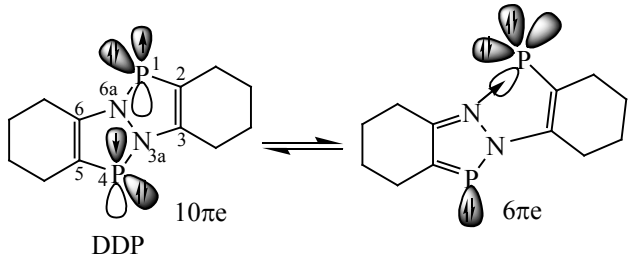
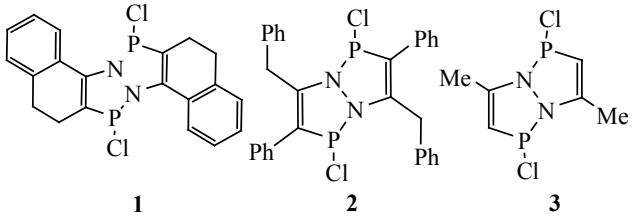
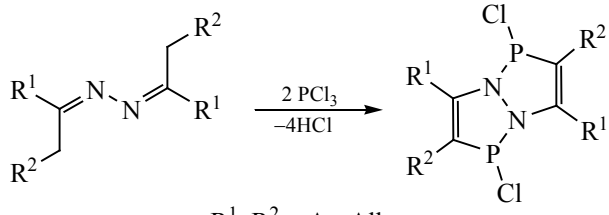


Схема 2.



1 **2** **3**

Схема 3.



R^1, R^2 = Ar, Alk.

блоков для создания материалов молекулярной электроники делает актуальным расширение списка доступных DDP, тем более что незначительные вариации в периферическом окружении, как нами было замечено, могут вызывать существенные изменения донорной активности и химических свойств. В качестве примера можно привести дихлориды DDP **1** и **2**, потенциалы восстановления которых существенно различаются [15] (E_p^f –0.42 и –1.43 В соответственно), или дихлорпроизводное **3**, растворы которого осмоляются при комнатной температуре, в то время как аналоги **1** и **2** термически весьма устойчивы (схема 2).

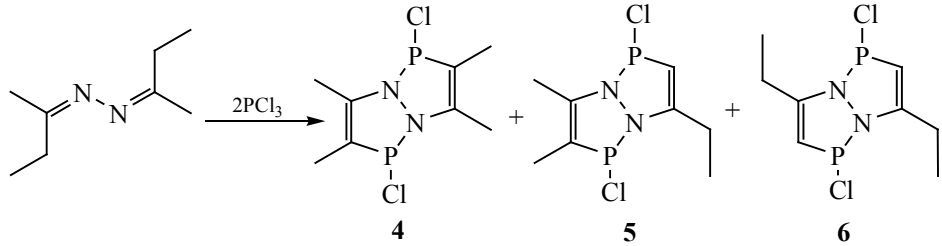
Целью настоящей работы является синтез перметилированного 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентаналена, анализ кристаллической структуры целевого соединения и промежуточных продуктов, изучение их окислительно-восстановительных свойств.

На сегодняшний день единственным методом синтеза производных 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентаналенов остается реакция азинов с тригалогенидами фосфора [15]. Главным критерием для выбора азина является наличие в нем активной α-CH_2-группы, способной к замещению протонов (схема 3).

Следует отметить, что наличие в азине неэквивалентных α-CH_2-групп может привести к образованию сразу нескольких изомерных продуктов (схема 4). Первые эксперименты показали, что проведение реакции азина бутанона-2 с трихлоридом фосфора в хлористом метилене, действительно, приводит к смеси изомеров. В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ реакционной смеси наблюдается набор синглетов в области 108–113 м. д., характерной для дихлоридов DDP [15]. Попытки выделить из образовавшегося масла индивидуальные продукты оказались безуспешными.

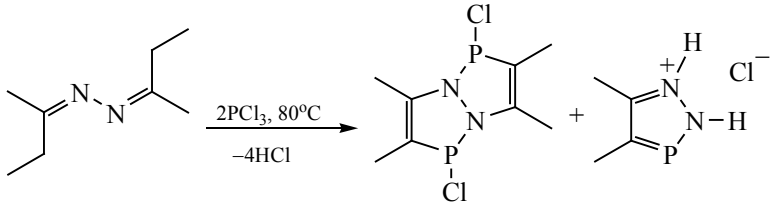
В качестве альтернативного метода синтеза дихлоридов DDP мы ряде случаев использовали реакцию азина с PCl_3 без растворителя. Этот метод дает, как правило, невысокие выходы дигалогенидов DDP, поскольку приводит к частичному разрушению гетеропенталенового каркаса [16]. Следуя общей методике, азин бутанона-2 смешивали с небольшим избытком трихлорида фосфора и реакционную смесь нагревали при 80°C до окончания выделения хлористого водорода. Оставшуюся после нагревания массу обрабатывали ацетонитрилом. Из маточного раствора нам удалось выделить искомый дихлорид **4** с выходом 32%; в остатке был обнаружен продукт разрушения гетеропента-

Схема 4.



4 **5** **6**

Схема 5.



4 **7**

ленового каркаса – гидрохлорид диазафосфола **7** (схема 5).

Соединения **4** и **7** были выделены в виде монокристаллов, что позволило исследовать их строение методом РСА. Молекулярная структура дихлорида **4** представлена на рис. 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений **4**, **7** и **8** приведены в табл. 1. Как и подавляющее большинство родственных DDP-дигалогенидов [15], соединение **4** кристаллизуется в виде *транс*-изомера. Гетеропенталеновый каркас незначительно искажен. Среднее отклонение атомов от усредненной плоскости составляет 0.042 Å,

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений **4**, **7** и **8**

Комплекс	**4**	**7**	**8**
Брутто-формула	$C_8H_{12}Cl_2N_2P_2$	$C_4H_8ClN_2P$	$C_8H_{12}N_2P_2$
M	269.04	150.54	198.14
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	*P*-1	$P2_1/c$	*C*2/*m*
a, Å	5.2313(4)	7.0502(7)	9.5179(7)
b, Å	7.7691(6)	13.8954(13)	6.9596(5)
c, Å	8.1046(6)	7.0733(7)	7.5725(6)
α, град	90.429(2)	90	90
β, град	107.618(2)	94.941(3)	105.454(3)
γ, град	105.975(2)	90	90
V, Å^3	300.33(4)	690.36(12)	483.47(6)
Z	1	4	2
$d_{выч}$, мг/см^3	1.487	1.448	1.361
μ, мм$^{-1}$	0.771	0.683	0.397
Размер кристалла, мм	0.46 × 0.29 × 0.20	0.32 × 0.20 × 0.13	0.42 × 0.21 × 0.17
F(000)	138	312	208
θ, град	2.650–30.082	2.932–29.568	2.791–32.368
Число отражений собранных/независимых	7195/1768	22950/1928	3347/930
R_{int}	0.0515	0.0627	0.0228
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0242	0.0482	0.0267
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0697	0.1132	0.0630
R_1 [по всем данным]	0.0328	0.0541	0.0300
wR_2 [по всем данным]	0.0621	0.1163	0.0646
S	1.088	1.133	1.125
Остаточная электронная плотность (max/min), *e*/Å^3	0.357/–0.309	0.806/–0.532	0.353/–0.319

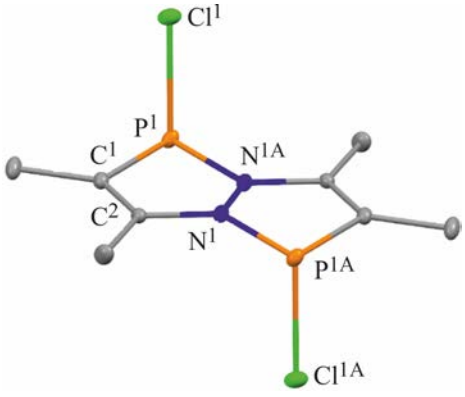


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **4** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода опущены для ясности. Операция симметрии, используемая для генерации эквивалентных атомов в комплексе **4** (A): $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$. Избранные длины связей (Å) и углы (град): $P^1–N^{1A}$ 1.6939(10), $P^1–C^1$ 1.7971(12), $P^1–Cl^1$ 2.1837(4), $N^1–N^{1A}$ 1.4055(17), $N^1–C^2$ 1.3946(14), $C^1–C^2$ 1.3526(15); $C^1P^1N^{1A}$ 88.19(5), $C^1P^1Cl^1$ 98.70(4), $N^{1A}P^1Cl^1$ 104.29(4), $N^{1A}N^1P^{1A}$ 114.73(9), $C^2N^1P^{1A}$ 133.70(7), $C^2N^1N^{1A}$ 110.01(11).

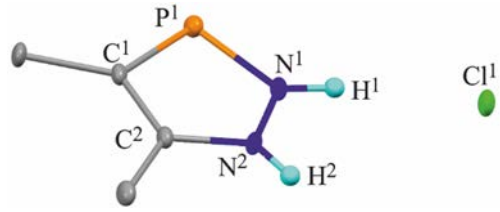


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **7** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением H^1 и H^2, не приведены для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы (град): $P^1–N^1$ 1.670(2), $P^1–C^1$ 1.730(2), $N^1–N^2$ 1.337(3), $N^1–H^1$ 0.84(4), $N^2–C^2$ 1.339(3), $N^2–H^2$ 0.85(3), $C^1–C^2$ 1.393(3); $N^1P^1C^1$ 89.84(10), $N^2N^1P^1$ 114.00(14), $N^1N^2C^2$ 113.66(19).

а наибольшее (у атомов азота) достигает 0.075 Å. Связи углерод–углерод в цикле имеют характер двойных [1.3526(15) Å]. Метильные заместители при двойных связях образуют торсионный угол 3.6°. Основные геометрические характеристики в соединении **4** находятся в согласии с таковыми у родственных дихлорпроизводных [15].

Побочный продукт реакции – гидрохлорид 4,5-диметил-1,2,3-диазафосфола **7** – выделен с выходом 29% в виде бесцветных кристаллов. По данным РСА, диазафосфольный цикл в соединении **7** плоский (рис. 2); отклонение атомов от усредненной плоскости не превышает 0.005 Å. Распределение длин связей в диазафосфольном цикле соответствует ароматическому состоянию. Молекулы в кристалле **7** формируют бесконечные стопки (рис. 3). Расстояние между центрами ароматических колец в стопке составляет 3.57 Å, что свидетельствует о наличии межмолекулярного π···π-взаимодействия [17]. Хлорид-ионы «сшивают» соседние стопки за счет водородных связей NH···Cl···HN [2.20(3) и 2.23(4) Å]. Отметим, что оба этих расстояния существенно короче границы (2.67 Å), разделяющей укороченные (ван-дер-ваальсовые) и сокращенные контакты. Сокращенные контакты, как правило, свидетельствуют о наличии специфических взаимодействий, которые значительно сильнее обычных ван-дер-ваальсовых, заметно влияют на структуру и свойства молекулярных кристаллов [18].

Для выяснения природы взаимодействия молекул **7** в кристалле мы использовали экспериментально-теоретическую топологию электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера [19]. Для этого был применен подход, основанный на асферическом рассеивающем факторе независимой области ячейки [20, 21]. Как видно, на экспериментально-теоретическом молекулярном графе в стопке молекул **7** реализуются не только взаимодействия между атомами формирующими π-систему (C^1 и N^2), но и между атомами хлора и водорода (рис. 4).

Согласно корреляции Эспинозы–Моллинса–Лекомта [22], энергия взаимодействий между соседними молекулами соединения **7** в стопке составляет 2.5 ккал/моль. Вследствие малой кривизны

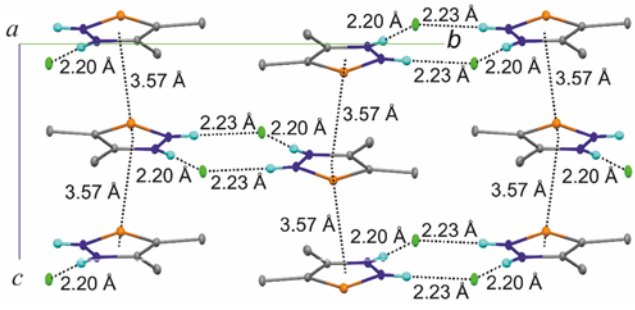


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **7**. Атомы водорода, не принимающие участие в межмолекулярных NH···Cl взаимодействиях, не приведены для ясности.

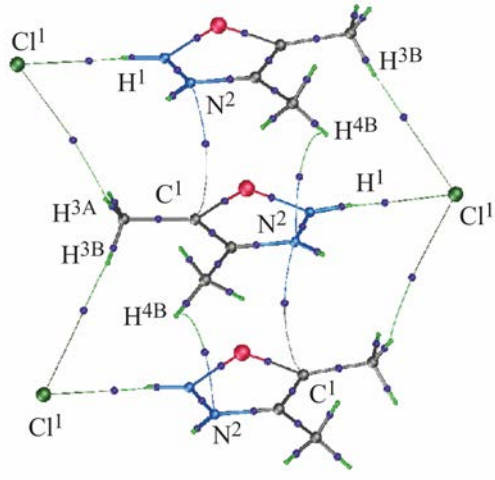


Рис. 4. Экспериментально-теоретический молекулярный граф фрагмента кристаллической упаковки соединения **7**. Приведены только критические точки (3, –1).

электронной плотности при реализации π···π-взаимодействий практически невозможно найти все «ожидаемые» критические точки (3, –1) и связевые пути соответствующие этим взаимодействиям. На рис. 5 представлен экспериментально-теоретический молекулярный граф, соответствующий реализации взаимодействий NH···Cl···HN между стопками. Энергия четырех взаимодействий H···Cl составляет 20.1 ккал/моль. По-видимому, именно эти взаимодействия объединяют молекулы гидрохлорида 4,5-диметил-1,2,3-диазафосфола в димерные пары в растворе, из которых формируется стопочный мотив упаковки в кристалле. Заряд на атоме хлора в молекуле **7** составляет –0.3*e*, а органическая часть соединения заряжена положительно (0.3 *e*).

Строение соединений **4** и **7** было подтверждено данными спектроскопии ЯМР. В спектре ЯМР $^{31}P\{^{1}H\}$ дихлорида **4** при комнатной температуре наблюдается синглет (111.7 м. д.), переходящий в два синглета при 228 K, что объясняется торможением инверсии конфигурации атомов фосфора при понижении температуры. У ранее исследованных дихлоридов DDP в ТГФ при комнатной температуре наблюдались два сигнала, соответствующих *цис*- и *транс*-изомерам, различающимся положением атомов хлора относительно плоскости гетеропенталенового каркаса [15]. В спектре ЯМР ^{1}H метильные группы при двойной связи проявляются в виде синглета при 2.30 м. д. (CH_3CN) и мультиплета при 2.04 м. д. (CH_3CP), вызванного сложным спин-спиновым взаимодействием вви-

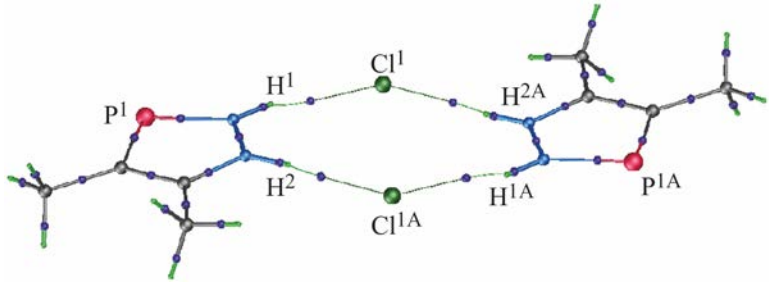


Рис. 5. Экспериментально-теоретический молекулярный граф, визуализирующий H…Cl взаимодействия между соседними стопками молекул **7**. Приведены только критические точки (3, –1). Индексом «A» отмечена молекула из соседней стопки.

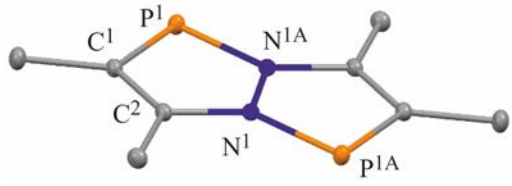


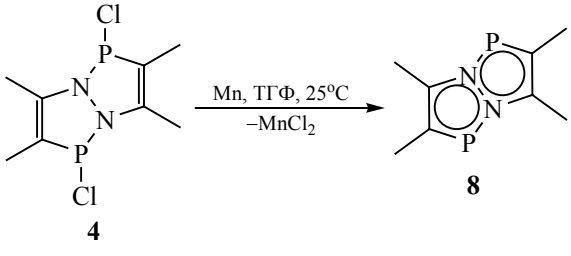
Рис. 6. Общий вид молекулы соединения **8** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и углы (град): P^1–N^{1A} 1.7258(11), P^1–C^1 1.7563(12), N^1–N^{1A} 1.3738(19), N^1–C^2 1.3832(15), C^1–C^2 1.3752(18); $N^{1A}P^1C^1$ 88.29(5), $N^{1A}N^1C^2$ 111.83(12), $N^{1A}N^1P^{1A}$ 114.38(10), $C^2N^1P^{1A}$ 133.79(9).

ду магнитной неэквивалентности атомов фосфора [15]. Мультиплет при 2.04 м. д. переходит в синглет в спектре ЯМР $^1H\{^{31}P\}$. В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ соединения **7** регистрируется синглет при 212.8 м. д. в низкопольной области, характерной для диазафосфолов. Метильные группы проявляются в спектре ЯМР ^1H в виде дублетов при 2.62 и 2.37 м. д. с J_{HP} 1.8 и 13.1 Гц соответственно.

Отсутствие изомерных дихлоридов **5** и **6** при нагревании азина бутанона-2 с трихлоридом фосфора (схема 4) можно объяснить их неустойчивостью и превращением в условиях реакции. Мы полагаем, что эта неустойчивость связана с наличием реакционноспособной CH-группы в гетеропенталеновом каркасе (напомним, что дихлорид DDP **3**, имеющий CH-группу рядом с атомом фосфора, выделен при температуре <0°C, а его растворы дают смолообразные продукты уже при комнатной температуре).

В результате поиска оптимальных условий синтеза перметилированного дихлорида DDP **4** мы обнаружили наиболее эффективный способ. Азин бутанона-2 смешивали с трихлоридом фосфора (~ 1:2) без растворителя; к образовавшейся желтой массе добавляли ацетонитрил, и после перемешивания удаляли в вакууме. Эту операцию повторяли дважды. Ацетонитрил в данном случае выступает в качестве акцептора HCl, который уходит вместе с удалением растворителя в вакууме или при декантации. Известно, что ацетонитрил легко дает аддукты с безводными HCl и HBr. В случае HBr такой аддукт $[H_2N{=}C(Me)NHC(Me)Br_2]Br$ зафиксирован в кристаллическом виде [23]. После перекристаллизации выход **4** составил 61%. В данных условиях мы не фиксировали образования побочных продуктов **5**, **6**, или **7**. Значительное увеличение выхода соединения **4** в данном случае и отсутствие побочных продуктов могут свидетельствовать об обратимости реакции азина с PCl_3.

Схема 6.



4 **8**

Синтез перметилированного 1*H*,4*H*-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентадиена **8** осуществляли восстановлением дихлорида **4** порошкообразным марганцем в тетрагидрофуране (схема 6). Оранжевые кристаллы соединения **8** были выделены с выходом 57%. Восстановление металлическим магнием также возможно, однако реакция не заканчивается на образовании соединения **8** и может давать побочные неидентифицированные продукты.

В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ DDP **8** наблюдается синглет при 180.0 м. д. в области, характерной для диазадифосфапенталенов [15]. Спектр ЯМР ^1H содержит две группы протонов, одна из которых принадлежит ближайшей к атому фосфора метильной группе (дублет при 2.06 м. д., $^3J_{HP}$ 12.9 Гц). Протоны второй метильной группы регистрируются уширенным синглетом при 1.93 м. д.

Электронный спектр поглощения соединения **8** содержит длинноволновую полосу при 431 нм, в то время как у родственного дихлорида **4** λ_{max} наблюдается при 357 нм. О термической устойчивости соединения **8** можно судить по кривой ДСК, демонстрирующей узкий эндотермический пик плавления при 155°C с последующим разложением.

Согласно данным РСА (рис. 6) центросимметричная молекула **8** имеет плоский гетеропенталеновый каркас, длины связей в котором отвечают ароматической природе полученного диазадифосфапентадиена, и сравнимы с таковыми у ранее полученных 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталенов

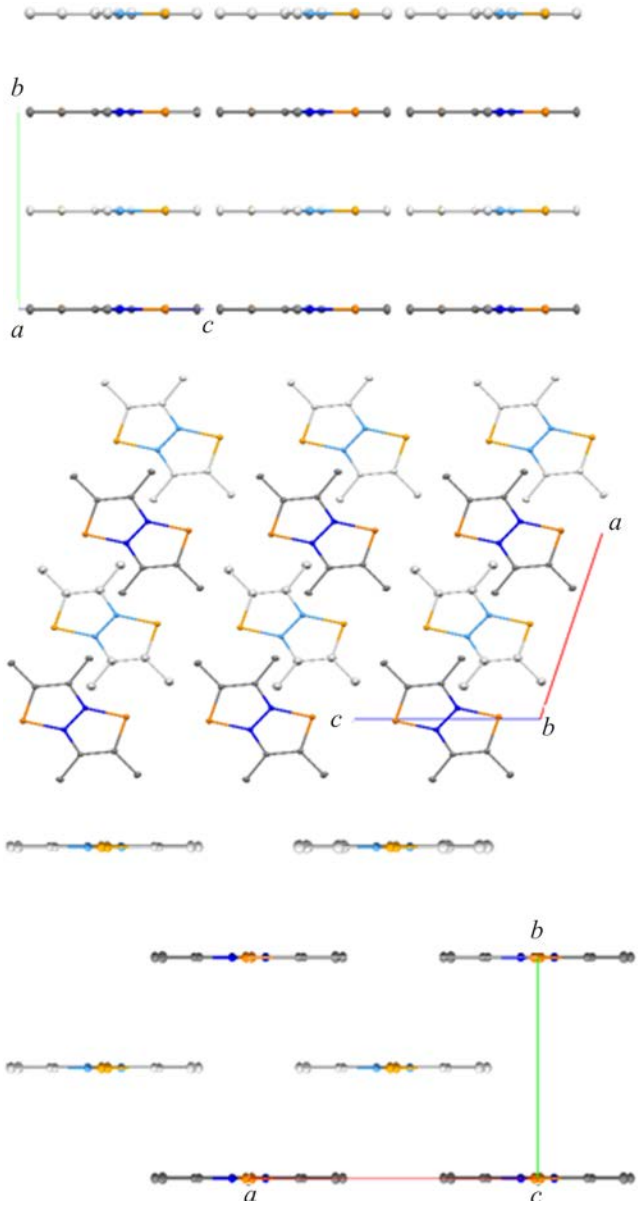


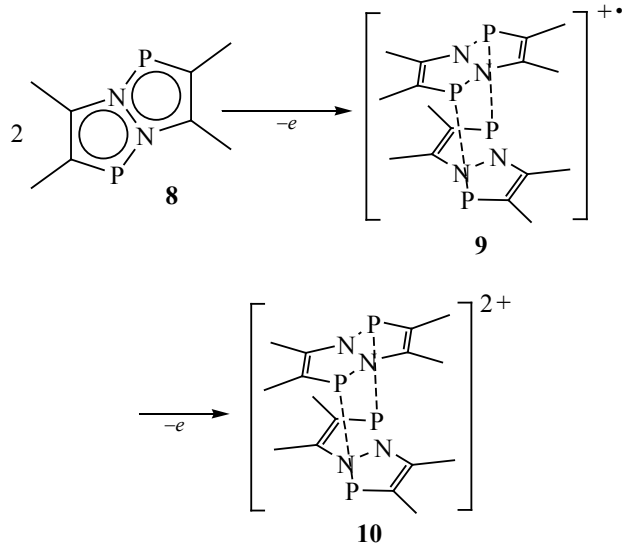
Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **8** в трех проекциях. Атомы водорода не приведены для ясности. Молекулы нечетных и четных слоев приведены в светлом и темном оттенках соответственно.

[15]. Атомы углерода метильных заместителей лежат в плоскости DDP-каркаса. В кристалле молекулы **8** располагаются слоями с короткими контактами P···P [3.3731(7) Å] между молекулами в слое (рис. 7). Расстояние между слоями (параллельными плоскостями) составляет 3.48 Å. Такое значение подходит для реализации межмолекулярного π···π-взаимодействия [17]. Однако молекулы в соседних слоях смещены друг относительно друга таким образом, что расстояния между центрами гетероциклов (>5.5 Å) значительно превышают геометрический критерий существования такого взаимодействия (3.8 Å) [17].

Для соединений **4** и **8** были определены окислительно-восстановительные потенциалы методом циклической вольтамперометрии в ДМФА (рис. 8). В целом, внешний вид полученных кривых ЦВА схож с ранее представленными данными для диазадифосфапенталенов и их дихлоропроизводных [15]. Из рисунка видно, что DDP **8** очень легко окисляется (0.10 В). Два последующих пика окисления (1.00 и 1.48 В), очевидно, соответствуют катионным формам **9** и **10**, образующимся при стабилизации первичного катион-радикала второй молекулой DDP **9** и дальнейшим его окислением (схема 7). Как нам удалось выяснить, диазадифосфапенталены склонны к образованию двухпалубных структур дикатионного типа, представляющих собой ароматическую 18-электронную π-систему [24].

Окисление дихлорида **4** протекает при потенциале 1.35 В. Первый пик окисления при 0.06 В мы относим не к дихлориду, а к свободному DDP **8**, образующемуся при диспропорционировании дихлорида в донорном растворителе – диметил-

Схема 7.



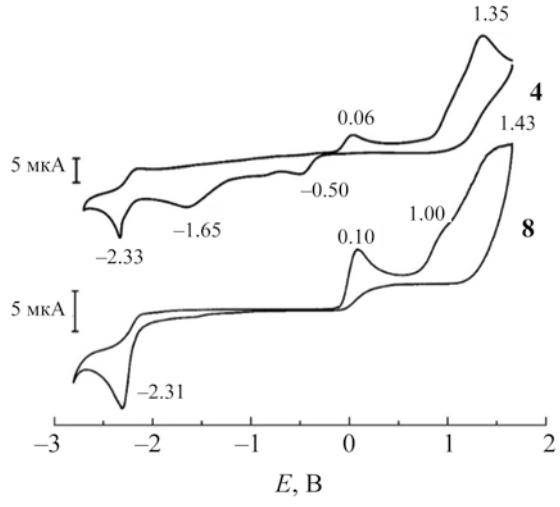


Рис. 8. Циклическая вольтамперометрия соединений **4** и **8** в ДМФА, *v* 100 мВ/с (5мМ., электролит 0.1 М. $TBAPF_6$, потенциалы приведены относительно Ag/AgCl).

формамиде. Подобные закономерности мы наблюдали ранее для других дихлоридов [15]. В хлористом метилене или ацетонитриле процесс диспропорционирования не протекает, и «лишних» пиков на анодной ветке не наблюдается.

Картина восстановления дихлорида **4** также не отличается простотой. С уверенностью можно сказать, что восстановление соединения **4** наблюдается при потенциале –1.65 В, типичном для дихлоридов DDP [15]. Последующий пик восстановления при –2.33 В соответствует восстановлению свободного DDP **8** и совпадает с пиком кривой ЦВА при восстановлении чистого образца **8**. Первый пик восстановления дихлорида **4** при –0.5 В предположительно можно отнести ко второму продукту, образующемуся при его диспропорционировании в диметилформамиде. Ранее нами было продемонстрировано, что n-донорные молекулы могут эффективно стабилизировать высокий положительный заряд на атомах фосфора гетеропенталенового каркаса [25]. При проведении электрохимического окисления в диметилформамиде такое действие может оказывать сам растворитель: $>P^+ + Me_2NC(O)H \rightarrow >POCH{=}NMe_2^+$.

В результате проведенной работы нами получены и полностью охарактеризованы перметилированный 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален, его 1,4-дихлорпроизводное и гидрохлорид 4,5-диметил-2*H*-1,2,3-диазафосфола. Кристаллическая структура последнего дополнительно изучена с использованием экспериментально-теоретической топологии электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера. В кристалле гидрохлорида 4,5-диметил-2*H*-1,2,3-диазафосфола наблюдаются межмолекулярные π-взаимодействия в стопке, оцененные в 2.5 ккал/моль, а также водородные связи NH···Cl···HN между стопками, оцененные в ~5 ккал/моль на каждое взаимодействие H···Cl. Для 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален и его 1,4-дихлорпроизводного определены окислительно-восстановительные потенциалы методом ЦВА. Показано, что полученный 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален имеет низкий потенциал пика окисления (0.10 В), что свидетельствует о его высокой донорной способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы соединений проводили в условиях вакуума и атмосфере высокочистого аргона. Тетрагидрофуран очищали кипячением и перегонкой над натрием в присутствии бензофенона (кетил-Na). Хлористый метилен и ацетонитрил перегоняли над P_2O_5. Азин бутан-2-она получали по ранее описанной методике [26].

Спектры ЯМР ^1H, ^{31}P, ^{13}C регистрировали на приборах Bruker AV300 (300 МГц) и Bruker AV400 (400 МГц). Электронные спектры поглощения были записаны на PerkinElmer Lambda UV-vis-спектрометре. ИК спектры в вазелиновом масле регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне от 4000 до 400 $см^{-1}$. Элементный анализ выполняли с использованием элементного анализатора Elementar vario EL cube, позволяющего определять содержание H, C, N, S. Содержание P определяли по сухому остатку в ходе пиролиза с гравиметрическим окончанием.

Рентгеноструктурное исследование соединений **4**, **7** и **8** проведено на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, ω- и φ-сканирование, λ 0.71073 Å) при 100 K. Экспериментальные наборы интенсивностей были интегрированы с помощью программы SAINT [27]. Программу SADABS [28] использовали для введения поправок на поглощение. Все структуры были решены с ис-

пользованием программы SHELXT [29] и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} с помощью программного пакета SHELXTL [30]. Атомы водорода H^1 и H^2 в соединении **7** и водороды в соединении **8** локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. Все остальные атомы водорода в соединениях **4** и **7** помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели *наездника*, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$.

Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений **4**, **7** и **8** приведены в табл. 1. Структуры депонированы в Кембриджском банке рентгеноструктурных данных [2266281 (**4**), 2266282 (**7**) и 2266283 (**8**)].

Асферический рассеивающий фактор независимой области ячейки (кристаллический инвариом). Для получения кристаллического инвариома комплекса **7** методом DFT проведен одноточечный расчет (функционал PBE0 [31] с полноэлектронным jorge-DZP базисом для всех атомов [32, 33]) с помощью программы Crystal17 [34]. Программу VESTA (версия 3.5.7) [35] применяли для создания 9097 уникальных индексов Миллера с обратным разрешением $\sin\theta/\lambda = 1.155$ Å^{-1}. На основе рассчитанных в программе CRYSTAL17 структурных амплитуд с использованием программы MoPro [36] получены значения заселенностей сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и описывающих ее деформацию мультипольных параметров (P_{lm}) вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия (k, k') для каждого из атомов в комплексе **7**. Полученные значения P_{val}, P_{lm}, k и k' использовали (но сами не уточнялись) для уточнения координат атомов и их тепловых параметров по экспериментальным отражениям рутинного набора данных в реальной симметрии комплекса **7**. Топологический анализ экспериментально-теоретической функции распределения электронной плотности проводили с помощью программы WinXPRO [37].

Циклическая вольтамперометрия. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата Corrtest CS300 (Китай) в среде аргона. Рабочий электрод – стеклоуглеродный электрод диаметром 1 мм, вспомогательный электрод – платиновая проволока диаметром 0.5 мм, электрод сравнения – Ag/AgCl. Фоновый электролит – 0.1 M. *n*-Bu_4NPF_6 (≥99.0%, для электрохимических измерений, Sigma Aldrich). Диметилформамид (≥99.8%, безводный, VWR Chemicals) использовался без предварительной очистки, хранился в ампулах в атмосфере сухого аргона. Компенсация потери омического напряжения осуществлялась методом положительной обратной связи, численное значение сопротивления определяли методом прерывания электрохимической цепи.

1,4-Дихлор-2,3,5,6-тетраметил-1*H*,4*H*-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (4). *a*. К азину бутанона-2 (140 мг, 1.0 ммоль) добавили PCl_3 (275 мг, 2.0 ммоль) при охлаждении льдом. Реакционную смесь нагревали при 80–90°C в течение 2 ч до окончания выделения хлористого водорода. К полученной желтой массе добавили ацетонитрил, смесь интенсивно встряхивали и фильтровали от выпавших бесцветных кристаллов гидрохлорида диазафосфола **7**. Фильтрат концентрировали, выпавшие желтые кристаллы продукта **4** промывали холодным ацетонитрилом, сушили в вакууме. Выход 86 мг (32%). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 1591 с, 1324 с, 1186 с, 1006 с, 910 ср, 831 с, 655 ср, 562 с, 511 с, 452 с. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, ТГФ-d_8), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.04 м (6H, CH_3, $^3J_{HP}$ 7.6), 2.30 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{1}H{^{31}P} (400 МГц, ТГФ-d_8), δ, м. д.: 2.04 с (6H, CH_3); 2.30 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{31}P{^{1}H} (162 МГц, ТГФ-d_8, 228K): 112.7, 110.8 (298 K: 111.7 уш. с). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 232.9 (100) $[M - Cl]^+$, 198 (80) $[M - 2Cl]^+$. Найдено, %: C 35.65; H 4.43; Cl 26.30; N 10.44; P 23.07. $C_8H_{12}Cl_2N_2P_2$. Вычислено, %: C 35.71; H 4.50; Cl 26.35; N 10.41; P 23.02.

4,5-Диметил-2*H*-1,2,3-диазафосфол-1-ийхлорид (7) был получен как побочный продукт при синтезе соединения **4**. Выход 44 мг (29%). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, 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. Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, CD_2Cl_2), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.37 д (3H, CH_3, $^3J_{HP}$ 13.1), 2.62 д (3H, CH_3, $^4J_{HP}$ 1.8), 16.30 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{1}H{^{31}P} (300 МГц, CD_2Cl_2), δ, м. д.: 2.37 с (3H, CH_3), 2.62 с (3H, CH_3), 16.30 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P{^{1}H} (162 МГц, CD_2Cl_2), δ, м. д. (*J*, Гц): 212.8 с.

Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CD_2Cl_2), δ_P, м. д. (*J*, Гц): 212.8 к ($^3J_{HP}$ 13.1). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 113.13 (100) $[M - 2H - Cl]^+$. Найдено, %: C 31.86; H 5.40; Cl 23.51; N 18.56; P 20.62. $C_4H_8ClN_2P$. Вычислено, %: C 31.91; H 5.36; Cl 23.55; N 18.61; P 20.57.

б. К азину бутанона-2 (140 мг, 1.0 ммоль) добавляли PCl_3 (275 мг, 2.0 ммоль) при охлаждении льдом. К полученной смеси добавляли ацетонитрил и после растворения продукта растворитель удаляли в вакууме. Операцию повторяли 2 раза. В остатке – дихлорид **4**, выход после перекристаллизации 161 мг (60%).

2,3,5,6-Тетраметил-1*H*,4*H*-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (8). Раствор дихлорида **4** (269 мг, 1.0 ммоль) в 15 мл ТГФ добавляли к прокаленному при 150°C порошку марганца (избыток). Раствор перемешивали в течение 1 ч. Оранжевый раствор фильтровали. ТГФ заменяли на толуол, выпавший осадок $MnCl_2$ отфильтровали, фильтрат концентрировали и выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. Оранжевые кристаллы продукта **8** промывали холодным толуолом и сушили в вакууме. Выход 113 мг (57%), т. пл. ~124°C (разл.). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 1588 с, 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. Электронный спектр (ТГФ), λ_{max}, нм: 431. Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, C_6D_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.93 с (3H, CH_3), 2.06 д (6H, CH_3, $^3J_{HP}$ 12.9). Спектр ЯМР ^{13}C{^{1}H} (101 МГц, C_6D_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 140.3 д (CP, $^1J_{CP}$ 44.0), 127.0 м (CN), 11.78 д. д ($\underline{C}H_3CN$, *J* 9.6, 1.1), 10.77 д ($\underline{C}H_3CP$, *J* 28.1). Спектр ЯМР ^{31}P{^{1}H} (162 МГц, C_6D_6): δ_P 180.0 м. д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 198.0 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 48.44; H 6.13; N 14.19; P 31.31. $C_8H_{12}N_2P_2$. Вычислено, %: C 48.49; H 6.10; N 14.14; P 31.26.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Христолюбова Александра Валерьевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3555-1841

Панова Юлия Сергеевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5738-252X

Золотарева Наталья Вадимовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3209-2929

Гришин Матвей Даниилович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5190-1552

Румянцев Роман Валерьевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0198-3806

Фукин Георгий Константинович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1184-5418

Корнев Александр Николаевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6054-3355

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00400-П) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (грант «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием», уникальный идентификатор RF 2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670). Исследования топологии экспериментально-теоретической электронной плотности выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00336).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V., Dorado Daza D.F., Novikov A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Abakumov G.A.* // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. P. 16144. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02690
2. *Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2020. Vol. 195. P. 905. doi 10.1080/10426507.2020.1804150
3. *Корнев А.Н., Панова Ю.С., Сущев В.В., Гальперин В.Е., Шеянова А.В., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Абакумов Г.А.* // Коорд. хим. 2020. Т. 46. С. 91; *Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V., Galperin V.E., Sheyanova A.V., Fukin G K., Baranov E.V., Abakumov G.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. P. 98. doi 10.1134/S1070328420020050
4. *Panova Yu., Khristolyubova A., Zolotareva N., Sushev V., Galperin V., Rumyantcev R., Fukin G., Kornev A.* // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. P. 5890. doi 10.1039/d1dt00747e
5. *Корнев А.Н., Сущев В.В., Киреева В.В., Гальперин В.Е., Золотарева Н.В., Черкасов А.В., Абакумов Г.А.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. С. 550; *Kornev A.N., Sushchev V.V., Kireeva V.V., Galperin V.E.,*

Zolotareva N.V., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. // Doklady Chem. 2015. Vol. 462. P. 145. doi 10.1134/S0012500815060063

6. *Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 22. P. 3629. doi 10.1002/ejic.201600348
7. *Корнев А.Н., Гальперин В.Е., Сущев В.В., Панова Ю.С., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Абакумов Г.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016, С. 2658; *Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Panova Yu.S., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. P. 2658. doi 10.1007/s11172-016-1632-4
8. *Корнев А.Н., Дорадо Даса Д.Ф., Сущев В.В., Панова Ю.С., Гальперин В.Е., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Абакумов Г.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. С. 114; *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.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. P. 114. doi 10.1007/s11172-018-2045-3
9. *Корнев А.Н., Гальперин В.Е., Сущев В.В., Золотарева Н.В., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Абакумов Г.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. С. 2425; *Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. P. 2425. doi 10.1007/s11172-016-1601-y
10. *Kornev A.N., Galperin V.E., Panova Y.S., Arapova A.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A.* // Z. anorg. allg. Chem. 2017. Vol. 643. P. 1208. doi 10.1002/zaac.201700223
11. *Panova Y.S., Sushev V.V., Doroado Daza D.F., Zolotareva N.V., Rumyantcev R.V., Fukin G.K., Kornev A.N.* // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. 11337. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c00913
12. *Zolotareva N.V., Sushev V.V., Panova Y.S., Khristolyubova A.V., Grishin M.D., Rumyantcev R.V., Fukin G.K., Kornev A.N.* // ChemPlusChem. 2023. Vol. 88. N 2. P. e202200438. doi 10.1002/cplu.202200438
13. *Корнев А.Н., Гальперин В.Е., Панова Ю.С., Сущев В.В., Черкасов А.В., Арапова А.В., Абакумов Г.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 2073; *Kornev A.N., Galperin V.E., Panova Yu.S., Sushev V.V., Cherkasov A.V., Arapova A.V., Abakumov G.A.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. P. 2073. doi 10.1007/s11172-018-2331-0
14. *Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Kornev A.N.* // New J. Chem. 2021. Vol. 45. P. 18491. doi 10.1039/D1NJ03341G
15. *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. Т. 70. С. 1973; *Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Grishin M.D., Baranov E.V., Fukin G.K., Kornev A.N.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. P. 1973. doi 10.1007/s11172-021-3305-1
16. *Панова Ю.С., Сущев В.В., Христолюбова А.В., Золотарева Н.В., Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Хим. 2021. Т. 13. № 4. С. 7. doi 10.14529/chem210401
17. *Janiak C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885. doi 10.1039/B003010O
18. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Усп. хим. 1995. Т. 64. № 5. С. 446; *Zefirov Yu.V., Zorky P.M.* // Russ. Chem. Rev. 1995. Vol. 64. P. 415. doi 10.1070/RC1995v064n05ABEH000157
19. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990. P. 458.
20. *Fukin G.K., Cherkasov A.V.* // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. N 2. P. 182. doi 10.1016/j.mencom.2021.03.012
21. *Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Khamylov V.K.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. Vol. 531. P. 120734. doi 10.1016/j.ica.2021.120734
22. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
23. *Ошанина И.В., Кокорева Н.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Еременко И.Л., Нефедов С.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Т. 11. С. 2274; *Oshanina I.V., Kokoreva N.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Eremenko I.L., Nefedov S.E.* // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 11. P. 2205. doi 10.1007/BF02494282
24. *Sushev V., Panova Yu., Khristolyubova A., Zolotareva N., Grishin M., Rumyantcev R., Kozlova E., Fukin G., Kornev A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. P. e202300252. doi 10.1002/ejic.202300252
25. *Сущев В.В., Панова Ю.С., Христолюбова А.В., Золотарева Н.В., Гришин М.Д., Баранов Е.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н.* // Коорд. хим. 2023. Т. 49. № 4. С. 217; *Sushev V.V., Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Zolotareva N.V., Grishin M.D., Baranov E.V., Fukin G.K., Kornev A.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2023. Vol. 49. N 4. P. 218. doi 10.1134/S1070328423700458
26. *Safari J., Gandomi-Ravandi S.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 46224. doi 10.1039/C4RA04870A
27. SAINT, Data Reduction and Correction Program; Bruker AXS: Madison, WI, 2014.
28. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldric, G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. N 1. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

31. *Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. P. 9982. doi 10.1063/1.472933
32. *Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L.* // J. Chem. Inf. Model. B.P. Vol. 59. P. 4814. doi 10.1021/acs.jcim.9b00725
33. *Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R., Jorge F.E.* // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 718. N 1–3. P. 219. doi 10.1016/j.theochem.2004.11.037
34. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. Vol. 8. P. e1360. doi 10.1002/wcms.1360
35. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272. doi 10.1107/S0021889811038970
36. *Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C.* // J. Appl. Crystallogr. 2005. Vol. 38. P. 38. doi 10.1107/S0021889804025518
37. *Stash A.I., Tsirelson V.G.* // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 2086. doi 10.1107/S1600576714021566

2,3,5,6-Tetramethyl-1*H*,4*H*-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene and Its 1,4-Dichloro Derivative: Specifics of Synthetic Approaches

V. V. Sushev[a], A. V. Khristolyubova[a], N. V. Zolotareva[a], M. D. Grishin[a], Yu. S. Panova[a], R. V. Rumyantcev[a], G. K. Fukin[a], and A. N. Kornev[a,*]

[a] *G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603137 Russia*
**e-mail: akornev@iomc.ras.ru*

Received May 29, 2023; revised July 12, 2023; accepted July 17, 2023

Reaction of azine-2-butanone with PCl_3 in THF or methylene chloride gives a mixture of isomeric diazadiphosphapentalene dichlorides. Carrying out the reaction without solvent leads to 1,4-dichloro-2,5,3,6-tetramethyl-1*H*,4*H*-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene ($DDPCl_2$) (32%) and the cleavage product of the heteropentalene backbone – 4,5-dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphospholium chloride (29%), while in acetonitrile the only reaction product is dichloride $DDPCl_2$ (60%). The reduction of the latter with manganese powder in tetrahydrofuran leads to 2,5,3,6-tetramethyl-1*H*,4*H*-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene in 57% yield. The products were investigated by X-ray diffraction analysis and cyclic voltammetry method.

Keywords: diazadiphosphapentalenes, ketazines, diazaphospholes, cyclic voltammetry, electron density topology