

УДК 547.76

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА НА ОСНОВЕ N,N'-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 9,10-ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ

Академик РАН **Г. А. Абакумов**¹, **Н. О. Дружков**¹, **Г. Г. Казаков**^{1,2,*},
Г. К. Фукин¹, **Р. В. Румянцев**¹, член-корреспондент РАН **В. К. Черкасов**^{1,2}

Поступило 04.09.2019 г.

Впервые были синтезированы N-гетероциклические фосфолы на основе N,N'-дизамещённых 9,10-фенантредииминов. Восстановлением фосфолбромидов были получены димерные 1,3,2-диазафосфолы. При использовании наиболее стерически загруженного фенантредиимина дифосфол способен диссоциировать на фосфор-центрированные радикалы при рекордно низких (220 К) температурах для данного класса соединений, что позволит осуществить синтез новых фосфорорганических и металлокомплексных соединений в мягких условиях.

Ключевые слова: фенантредиимины, фосфолы, N-гетероциклы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524894368-372>

Стерическое экранирование — эффективный и хорошо отработанный методически подход для стабилизации реакционноспособных центров, в том числе и радикальных. Ярким примером его реализации являются стабильные N-гетероциклические карбены Ардуенго [1] и их тяжёлые аналоги (Si-, Ge-, Sn-) [2], в которых стерическое экранирование создаётся объёмными заместителями при атомах азота.

Аналогичный приём использован в работах Р. Эдге [3] и Д. Гудата [4] для стабилизации высоко-реакционноспособных связей P—P в дифосфанах и фосфор-центрированных радикалов.

Одними из перспективных азотных лигандов для стабилизации реакционного центра являются N,N'-дизамещённые 9,10-фенантредиимины (схема 1). Их особенностью является сочетание расширенной π-системы фенантрена и возможности регулирования стерических и электронных факторов путём изменения заместителей при атомах азота. Ранее в ИМХ РАН были исследованы редокс-активная природа и координационные возможности лигандов [5]. Позднее были также синтезированы и исследованы [6] стабильные гермилены и станнилены на основе 9,10-фенантредииминов и изучено их взаимодействие со стабильными органическими радикалами.

¹ Институт металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева

Российской Академии наук, Нижний Новгород

² Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского

*E-mail: gkazakov@iomc.ras.ru

В данной работе мы сообщаем о получении новых N-гетероциклических соединений фосфора на основе N,N'-дизамещённых 9,10-фенантредииминов. Для изучения были выбраны диимины разной стерической загруженности с 2,6-диметилфенильными (dmp) и 2,6-диизопропилфенильными (dipp) заместителями при азотах.

Одним из удобных методов получения диазафосфолов является взаимодействие дииминов с трибромидом фосфора в присутствии циклогексена в качестве акцептора брома [7]. Методика оказалась применима в случае фенантредииминов и позволила синтезировать фосфолбромиды с выходами более 80%.

Полученные соединения (**1**, **2**) имеют светлоромановый цвет, нерастворимы в предельных углеводородах и ограниченно растворимы в ароматических. Их строение (рис. 1) было определено методами ¹H-, ¹³C- и ³¹P-ЯМР-спектроскопии и подтверждено РСА. В ¹H-ЯМР-спектрах наблюдаются сигналы атомов водорода эквивалентных алкильных групп арильных заместителей при атомах азота, что

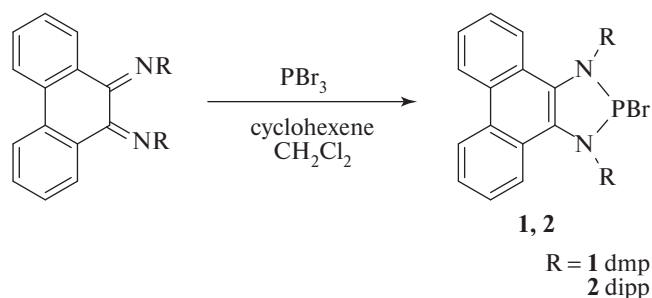


Схема 1. Синтез фосфолбромидов.

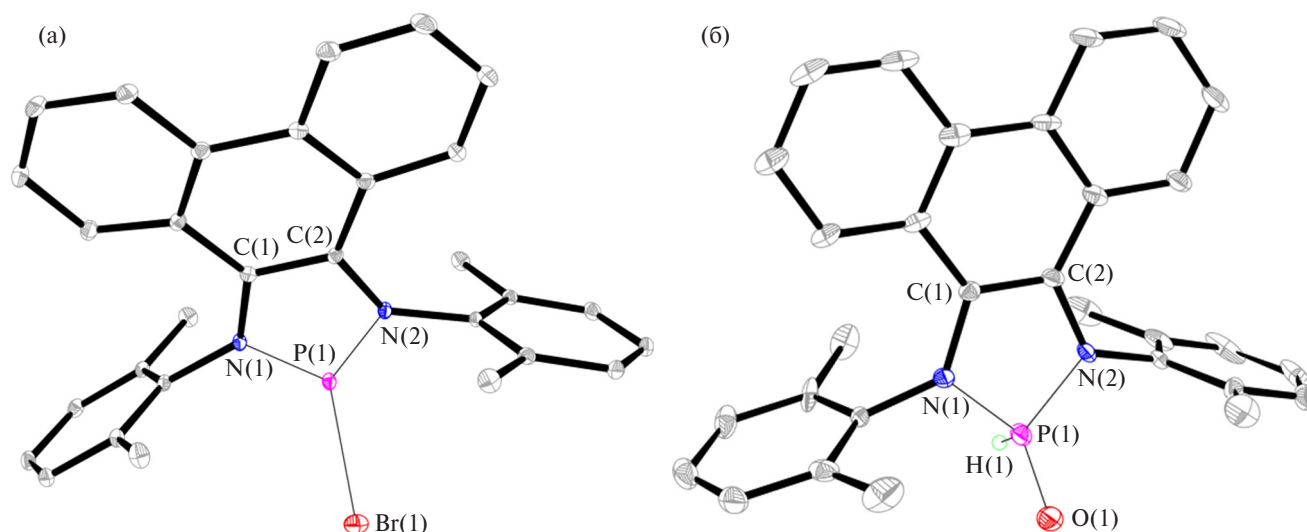


Рис. 1. Молекулярное строение соединений **1** (а) и **3** (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-й вероятностью. Атомы водорода не приведены для наглядности.

говорит о симметричности (Е,Е-конфигурации) диамидного фрагмента, тогда как свободный диимин имеет несимметричную (Е,З) конфигурацию [8]. В ^{31}P -ЯМР-спектре имеется один пик в районе 165 м.д., что коррелирует с аналогичными соединениями на основе DAD (диазадиенов), BIAN и *o*-фенилендиамин [7, 9, 10].

Полученные соединения, как и их аналоги, обладают высокой чувствительностью к кислороду и следам влаги. Для изучения продуктов взаимодействия с водой был проведён гидролиз тетрагидрофурановых растворов **1** и **2**.

Предполагаемая схема гидролиза (схема 2) включает в себя образование фосфинистой кислоты, которая переходит в фосфолоксид в результате таутомерного превращения.

Выделенные продукты гидролиза представляют собой светло-жёлтые кристаллы. В ^1H -ЯМР-спектрах присутствуют сигналы от несимметричных алкильных групп, что говорит об изменении окружения у центрального атома фосфора, и дублеты 8,6 м.д. (**3**) и 8,8 м.д. (**4**) с константами 644 и 642 Гц соответственно. В $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -спектрах наблюдаются

дублеты 4,67 м.д. для **3** и 9,4 м.д. для **4** с теми же константами, что говорит о связи P–H. Её наличие также подтверждается данными ИК-спектроскопии: интенсивные полосы поглощения 2380 см^{-1} для *dmp*- и 2360 см^{-1} для *dipp*-замещённых фосфолоксидов являются характерными для подобных соединений [11]. Строение продуктов подтвердилось методом PCA.

Молекулярная структура **4** идентична структуре **3**. Длины связей в NCCN-фрагментах **1**, **3** и **4** (табл. 1) указывают на дианионную форму фенантрендииминового лиганда. Все P–X (X = N, Br, O, H) длины связей в **1**, **3** и **4** находятся в согласии между собой и с ранее опубликованными родственными соединениями [7, 12–14]. Структуры задепонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 1915709, 1915711 и 1915710 для **1**, **3** и **4** соответственно).

N-гетероциклические фосфолгалогениды являются удобными синтонами для получения соединений со связью фосфор–фосфор, таких как дифосфолы [3, 4, 10]. Их особенностью является лабильная P–P-связь, склонная к гомолитической диссо-

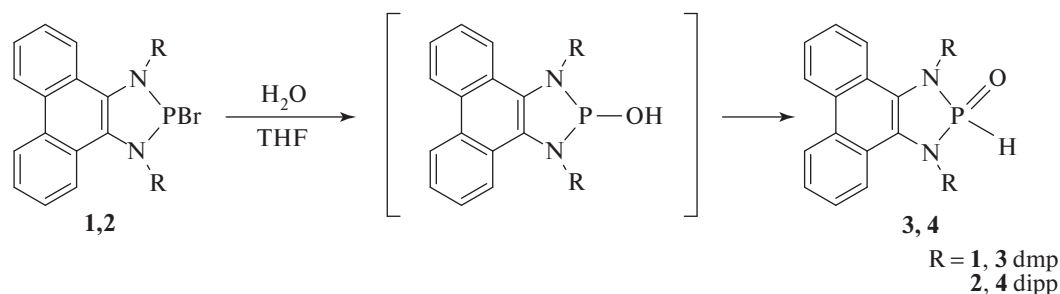


Схема 2. Гидролиз фосфолбромидов.

Таблица 1. Избранные длины связей и углы в соединениях **1**, **3** и **4**

Связь	Длина связи, Å		
	1	3	4
P(1)–N(1)	1,6745(11)	1,671(3)	1,6562(11)
P(1)–N(2)	1,6766(11)	1,666(3)	1,6562(11)
C(1)–N(1)	1,4133(16)	1,415(4)	1,4200(15)
C(2)–N(2)	1,4120(16)	1,416(4)	1,4200(15)
C(1)–C(2)	1,3795(17)	1,375(4)	1,371(3)
P(1)–Br(1)	2,5296(4)		
P(1)–O(1)		1,478(3)	1,436(2)
P(1)–H(1)		1,322(19)	1,310(10)
Угол	90,33(5)°	91,88(12)°	92,57(8)°
N(1)–P(1)–N(2)	1,6745(11)	1,671(3)	1,6562(11)
$\Sigma < @P$	302,9(5)°	654(2)°	656(2)°

циации. Нами были предприняты попытки получения димеров восстановлением синтезированных диазафосфобромидов **1** и **2** магнием в тетрагидрофуране (схема 3). Выделить в индивидуальном виде удалось только 1,1',3,3'-тетракис(2,6-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетрагидро-2,2'-бифенантро-[9,10]-(1,3,2)-диазафосфол (**5**) в виде тёмно-коричневых игольчатых кристаллов со слоистой структурой, не пригодных к РСА. Продукты также обладают высокой чувствительностью к влаге и, взаимодействуя с ней, превращаются в описанные ранее фосфолоксиды.

С помощью контроля методом ^{31}P -ЯМР установлено, что в обоих случаях реакции завершаются в течение 30 мин. При комнатной температуре для

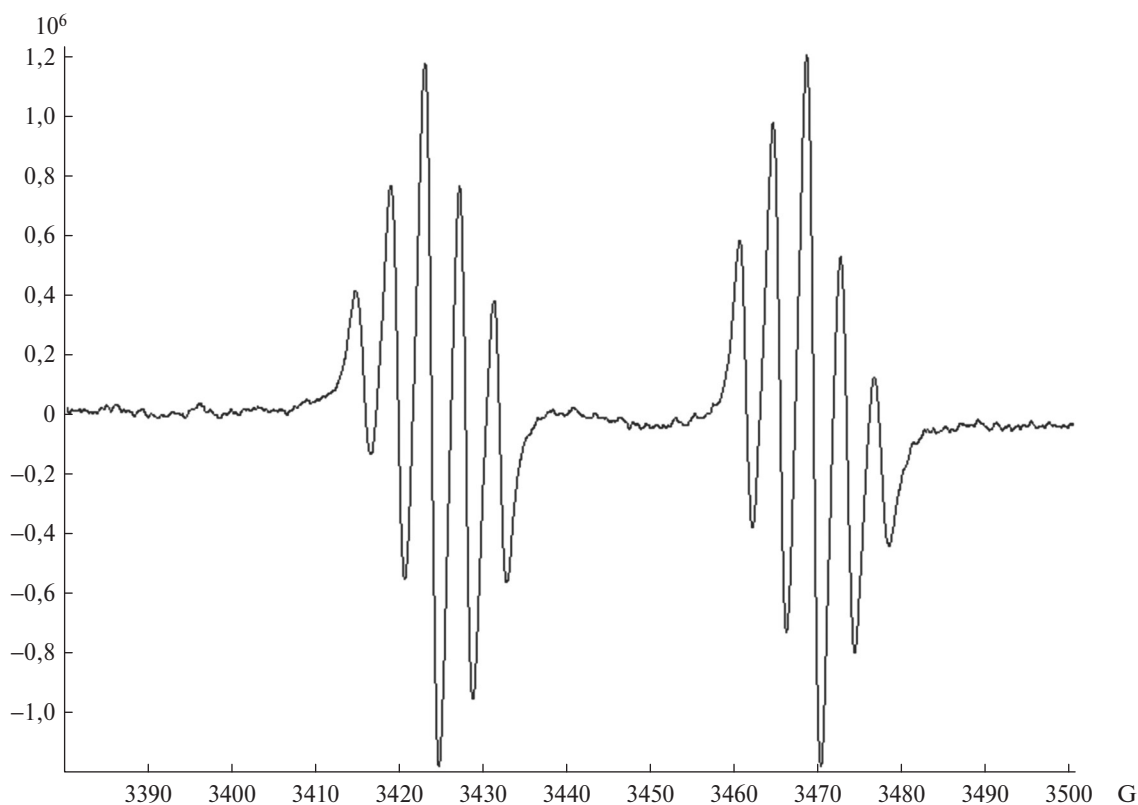


Рис. 2. Спектр ЭПР для фосфор-центрированного радикала на основе dipp-замещённого фенантредиимина при 300 К в толуоле. Параметры спектра: $g = 2,0020$; $a(^{31}\text{P}) = 4,55$ мТс, $a(^{14}\text{N}) = 0,4$ мТс (2N) ($g = 2,0022$; $a(^{31}\text{P}) = 4,49$ мТс, $a(^{14}\text{N}) = 0,39$ мТс (2N) для **5**).

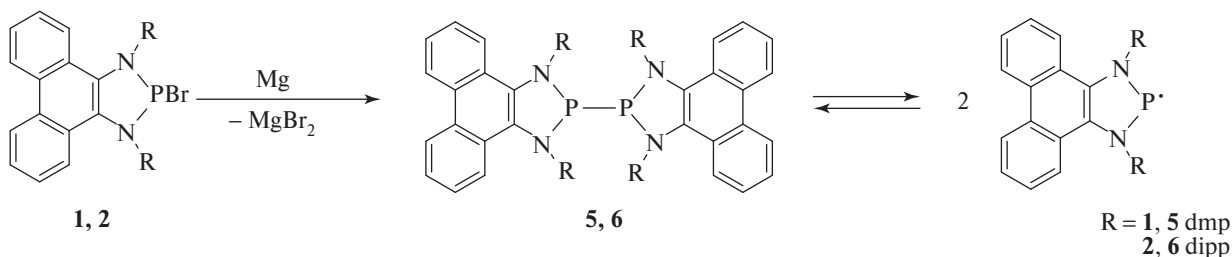


Схема 3. Синтез диазафосфоловых димеров.

диметилфенил-замещённого диимина наблюдается расход исходного фосфолбромида при 163 м.д. и накопление сигнала дифосфола при 161 м.д., тогда как для диизопропилфенил-замещённого расход бромидов при 164 м.д. не приводит к образованию новых сигналов. Зафиксировать уширенные ^{31}P - и ^1H -спектры для него удалось только при температуре 220 К.

Характерной особенностью N-гетероциклических дифосфолов является их способность диссоциировать на два радикала при повышенных температурах [3, 10]. При изучении толуольных растворов полученных дифосфолов (**5**, **6**) методом ЭПР удалось зарегистрировать спектры фосфор-центрированных радикалов при 300 К (рис. 2). Спектры представляют собой дублет квинтетов, обусловленный расщеплением неспаренного электрона на ядре фосфора ^{31}P (4,5 мТс) и двух эквивалентных ядрах азота ^{14}N (0,4 мТс). При понижении температуры до 273 К сигнал от диметилфенил-замещённого дифосфола исчезает, тогда как диизопропилфенил-замещённый диссоциирует даже при 220 К, что говорит о рекордно низкой температуре диссоциации данного представителя ряда димерных диазофосфолов. В литературе известен только один пример дифосфола, диссоциирующего на диазафосфольные радикалы при комнатной температуре [3].

По-видимому, такое поведение связано с возрастающим экранированием фосфора при переходе от 2,6-диметилфенильного заместителя к 2,6-диизопропилфенильному, что повышает степень диссоциации димера. Этим объясняются уширенные сигналы в ЯМР-спектрах N-гетероциклических дифосфолов (**5**, **6**) и, возможно, проблемы с кристаллизацией.

Проведённые исследования показали способность N,N'-дизамещённых 9,10-фенантрендииминов стабилизировать низковалентное состояние фосфора. Рекордно низкая температура образования стабильных фосфор-центрированных радикалов позволит осуществлять синтез новых фосфор-органических и металлокомплексных соединений в мягких условиях.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания с использова-

нием научного оборудования Центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 361–363.
2. *Asay M., Jones C., Driess M.* // Chem. Rev. 2010. V. 111. P. 354–396.
3. *Edge R., Less R.J., McInnes E.J.L., Muther K., Naseri V., Rawson J.M., Wright D.S.* // ChemComm. 2009. P. 1691–1693.
4. *Puntigam O., Förster D., Giffin N.A., Burck S., Bender J., Ehret F., Hendsbee A.D., Nieger M., Masuda J.D., Gudat D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 2041–2050.
5. *Абакумов Г., Дружков Н., Кочерова Т., Кожанов К., Муругова А., Егорова Е.* // ДАН. 2016. Т. 467. № 4. С. 418.
6. *Druzhkov N.O., Kazakov G.G., Shavyrin A.S., Baranov E.V., Egorova E.N., Piskunov A.V., Abakumov G.A.* // Inorg. Chem. Comm. 2018. V. 90. P. 92–96.
7. *Dube J.W., Farrar G.J., Norton E.L., Szekely K.L.S., Cooper B.F.T., Macdonald C.L.B.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 4377–4384.
8. *Cherkasov V.K., Druzhkov N.O., Kocherova T.N., Shavyrin A.S., Fukin G.K.* // Tetrahedron. 2012. V. 68. P. 1422–1426.
9. *Gudat D., Haghverdi A., Hupfer H., Nieger M.* // Chem.: Eur. J. 2000. V. 6. P. 3414–3425.
10. *Ould D.M., Rigby A.C., Wilkins L.C., Adams S.J., Platts J.A., Pope S.J., Richards E., Melen R.L.* // Organometallics. 2017. V. 37. P. 712–719.
11. *De la Cruz A., Koeller K.J., Rath N.P., Spilling C.D., Vasconcelos I.C.F.* // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 10513–10524.
12. *Caputo C.A., Brazeau A.L., Hynes Z., Price J.T., Tuononen H.M., Jones N.D.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 5261–5265.
13. *Herrmannsdörfer D., Kaaz M., Puntigam O., Bender J., Nieger M., Gudat D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. P. 4819–4828.
14. *Chang Y.-C., Lee Y.-C., Chang M.-F., Hong F.-E.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 808. P. 23–33.

N-HETEROCYCLIC COMPOUNDS OF PHOSPHORUS BASED ON N,N'-DISUBSTITUTED 9,10-PHENANTHRENE-DIIMINES

Academician of the RAS **G. A. Abakumov**¹, **N. O. Druzhkov**¹, **G. G. Kazakov**^{1,2},
G. K. Fukin¹, **R. V. Rumyantsev**¹, Corresponding Member of the RAS **V. K. Cherkasov**^{1,2}

¹*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russian Federation*

²*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation*

Received September 4, 2019

N-heterocyclic phospholes based on N,N'-disubstituted 9,10-phenanthrenediimines were synthesized. Dimeric 1,3,2-diazaphospholes were obtained by reduction of 2-bromo diazaphospholes. In case phenanthrenediimine with the most sterically hindrance, diphosphole can dissociate into phosphorus-centered radicals at record low temperatures (220 K) for this class. This behavior will allow the synthesis of new metal complexes and phosphorus-organic compounds under mild conditions.

Keywords: phenanthrenediimines, phospholes, N-heterocycles.