

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

---

*На правах рукопису*

**РУДЗЕВИЧ ВАЛЕНТИН ЛЕОНІДОВИЧ**

***P-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ІМІНОФОСФІНИ ТА  
ДИФОСФЕНИ В РЕАКЦІЯХ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ***

(02.00.08 - Хімія елементорганічних сполук)

**А в т о р е ф е р а т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**К и ї в - 1997**



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті органічної хімії Національної Академії наук України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Романенко В.Д.**

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Колодяжний О.І.**  
(Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ)  
доктор хімічних наук, професор  
**Шульгін В.Ф.** (Сімферопольський державний університет ім. М. Фрунзе, м. Сімферополь)

Провідна організація: Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ

Захист дисертації відбудеться "14" квітня 1997 р. о 14 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д-01.72.01 при Інституті органічної хімії НАН України (253660, Київ-94, вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "16" березня 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

Григоренко Феценко Н.Г.

AB 37.190

## 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Стабільні сполуки двокоординованого тривалентного фосфору з (p-p) $\pi$ -кратними зв'язками з важкими елементами головних підгруп періодичної системи є об'єктами розгляду широкого розділу фосфорорганічної хімії. За останні два десятиріччя хімія цих сполук розвивалася швидкими темпами. Було синтезовано цілу низку раніше невідомих типів сполук і досліджено їх хімічні, спектральні властивості та будову. Ці сполуки є цікавими як для теоретичної, так і для препаративної хімії фосфору, а також для суміжних областей: елементарної, структурної хімії і т.д.

Сполуки двокоординованого фосфору (RP=E), як гетероаналоги олефінів, являють собою цікаві об'єкти для дослідження їх координаційних властивостей. Це зумовлено ще й тим, що можливість участі в комплексоутворенні неподіленої пари електронів атома фосфору, окрім  $\pi$ -системи подвійного зв'язку (як у випадку олефінів), значно розширює спектр утворюваних комплексів.

Враховуючи той факт, що олефінові комплекси з металами знайшли застосування як високоефективні каталізатори в реакціях полімеризації, координаційна хімія сполук двокоординованого фосфору розвивалася швидкими темпами. Було синтезовано велику кількість комплексів з різними типами координації та досліджено їх властивості.

В той же час, приділялося мало уваги комплексоутворенню сполук, що мають в своєму складі функціональні групи. В літературі, також, практично відсутні дані про координаційну хімію сполук, в складі яких є декілька альтернативних центрів координації.

Метою роботи було вивчення функціоналізованих похідних імінофосфінів та дифосфенів в реакціях

ІНСТИТУТ ХІМІЇ НАН України

комплексоутворення і застосування координаційних сполук для синтезу елементарганічних похідних.

Наукова новизна: Вперше розроблено метод синтезу фосфорароматичної системи в якості ендациклічного замісника в якій виступає атом двокоординованого фосфору - P-(2,5-диметил-1,2,3,-діазафосфол-4-іл)-N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніл  $\lambda^3$ -імінофосфін та вивчено його поведінку в реакціях з комплексами родію, платини та паладію.

Встановлено схему взаємодії P-хлор N-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну з координаційно ненасиченим містковим комплексом платини і показано, що першим продуктом реакції є  $\eta^1$ -комплекс.

Розроблено методи синтезу координаційних сполук та важкодоступних P-галогено- $\sigma^3, \lambda^5$ -біс(іміно)фосфоранів на основі літієвого похідного N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніламіно-N'-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну.

Показано, що при реакції амінозаміщених дифосфенів з трифторметансульфо кислотою селективно протонується атом азоту. Встановлено, що шляхом координації органічними лігандами можна стабілізувати невідомі до останнього часу фосфорні аналоги діазонієвих солей - 2,4,6-три(трет.-бутил)-фенілазаміщені фосфантриїлфосфонієві катіони.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на IX Міжнародному симпозиумі з хімії фосфору (С.-Петербург 1993 р.), XIV Міжнародній конференції з хімії фосфору (Єрусалим 1995 р.), Симпозиумі з органічної хімії (С.-Петербург 1995 р.), XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків 1995 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 4 статті та тези 4 доповідей.

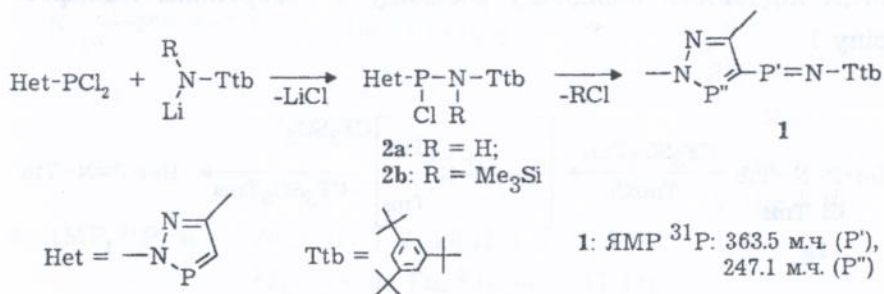
Обсяг і структура дисертації: Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури.

Перший розділ містить огляд літератури з методів синтезу координаційних сполук на основі імінофосфінів. Три наступних розділи - результати власних досліджень автора, кожен з яких супроводжується експериментальною частиною. Робота включає 5 малюнків та 11 таблиць. Загальний обсяг дисертації: 171 сторінка.

## 2. ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Синтез та лігандні властивості P-(2,5-диметил-1,2,3-діазафосфол-4-іл)-N-2,4,6-три(трет-бутил)феніл-λ<sup>3</sup>-імінофосфіну.

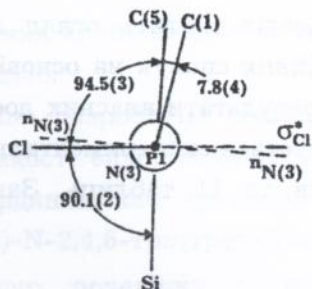
Амполідентатний P-(2,5-диметил-1,2,3-діазафосфол-4-іл)-заміщений імінофосфін **1** синтезовано нами двома методами. Ключовою стадією першого з них є дегідрохлорування амідохлорфосфіту **2a**. Альтернативний метод синтезу імінофосфіну **1** базується на каталітичному 1,2-елімуванні триметилхлорсилану з амідохлорфосфіту **2b**.



Спроби застосувати класичний підхід, який ґрунтується на реакції термічного елімування, не привели до прийнятних результатів. З'ясовано, що N-силілзаміщений амідохлорфосфіт **2b** має високу термічну стабільність і не піддається розкладу в киплячому толуолі.

Імовірно, що термічне елімування триметилхлорсилану з хлорфосфітів являє собою цис-відщеплення і проходить через

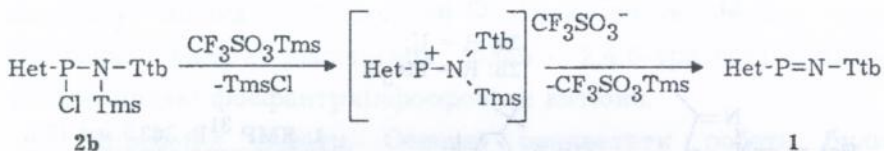
чотирьохцентровий перехідний стан. В такому випадку визначальною буде їх просторова будова. Як показало рентгеноструктурне дослідження, конформація молекули **2b** в кристалі досить несприятлива для процесу циселімінування: торсійний кут ClP(1)N(3)Si дорівнює 90.1(2)°.



Малюнок 1.

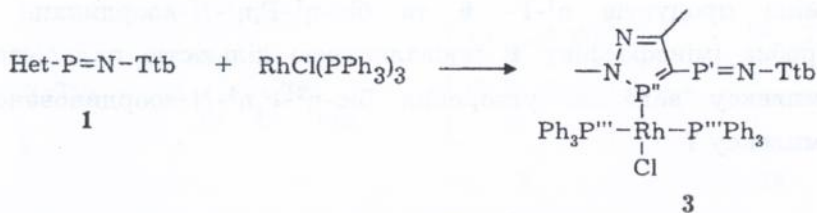
Ньюменівська проекція  
амідохлорфосфіту **2b**  
вздовж зв'язку P(1)-N(3).

Знайдено, що додавання каталітичної кількості силілтрифлату (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>) до толуольного розчину амідохлорфосфіту **2b** дає можливість відщепити хлорсилан з високим виходом вже при кімнатній температурі. Роль каталізатора полягає в генеруванні фосфенієвого катіону, який потім піддається швидкому розкладу з утворенням імінофосфіну **1**.



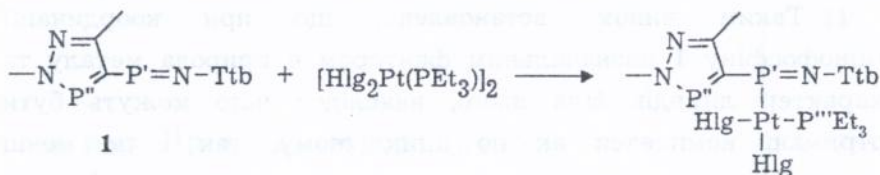
1

Реакція комплексу Вілкінсона (RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) з імінофосфіном **1** проходить по схемі транс-лігандного обміну за участю циклічного атома фосфору з утворенням комплексу **3**. Наявність констант спин-спінової взаємодії <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 238 Гц та <sup>2</sup>J<sub>P'P''</sub> = 190.5 Гц і магнітна еквівалентність атомів P''' у спектрі ЯМР <sup>31</sup>P свідчить про координацію по циклічному атому фосфору та транс-розташування лігандів.



3: ЯМР  $^{31}\text{P}$ , м.ч.: 397.0 (P'), 282.3 (P''), 30.0 (P''')  
 $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 190.5$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}''\text{P}'''} = 59.7$  Гц,  
 $^1\text{J}_{\text{RhP}''} = 238$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 190.5$  Гц

Взаємодія імінофосфіну **1** з містковими платиновими комплексами  $[\text{Hlg}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)]_2$  проходить без участі діазафосфольного циклу і веде до утворення комплексів **4** та **5**. Величини КССВ  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 17$  (13) Гц та  $^1\text{J}_{\text{PtP}'}$  = 4452 (4269) Гц свідчать про безпосередню координацію атома фосфору з платиною. Малі значення величини константи фосфор-фосфор типове для цис-заміщених комплексів платини.

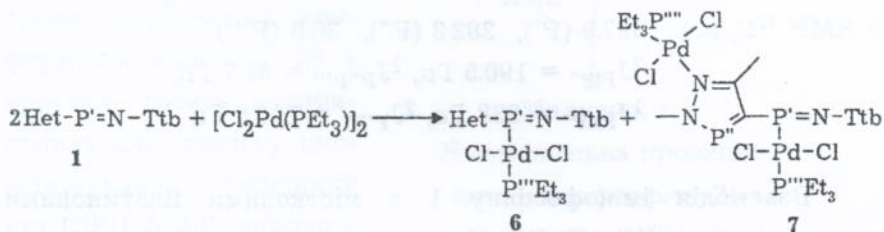


4: Hlg = Cl;  
 5: Hlg = Br

4: ЯМР  $^{31}\text{P}$ , м.ч.: 262.6 (P''), 214.0 (P'), 17.5 (P'''),  
 $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 51$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 17$  Гц,  
 $^1\text{J}_{\text{PtP}'}$  = 4452 Гц,  $^1\text{J}_{\text{PtP}'''} = 3214$  Гц.  
 5: ЯМР  $^{31}\text{P}$ , м.ч.: 261.1 (P''), 205.8 (P'), 18.9 (P'''),  
 $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 53$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 13$  Гц,  
 $^1\text{J}_{\text{PtP}'}$  = 4269 Гц,  $^1\text{J}_{\text{PtP}'''} = 3239$  Гц.

Реакція ж аналогічного паладієвого комплексу з імінофосфіном **1** в співвідношенні реагентів 1:2 приводить до

суміші продуктів  $\eta^1$ -P- **6** та біс- $\eta^1$ -P, $\eta^1$ -N-координації **7**. Обробка імінофосфіну **1** еквівалентною кількістю паладієвого комплексу веде до утворення біс- $\eta^1$ -P, $\eta^1$ -N-координованого комплексу **7**.



**6:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 254.2 (P''), 85.2 (P'), 28.7 (P'''),

$^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 93$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 690$  Гц.

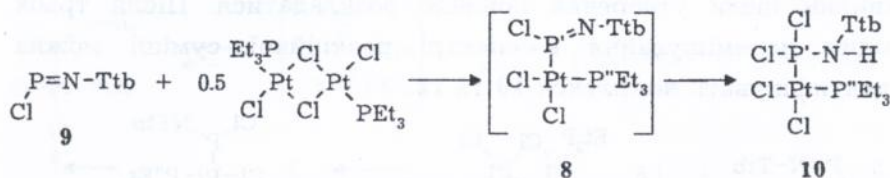
**7:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 251.5 (P''), 79.4 (P'), 29.8 (P'''), 36.0 (P''''),

$^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 107$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 680$  Гц.

Таким чином, встановлено, що при координації імінофосфіну **1** визначальним фактором є природа металу та характер лігандів біля нього, внаслідок чого можуть бути отримані комплекси як по ациклічному, так і по менш нуклеофільному циклічному атомах фосфору і навіть по імінному циклічному атому азоту.

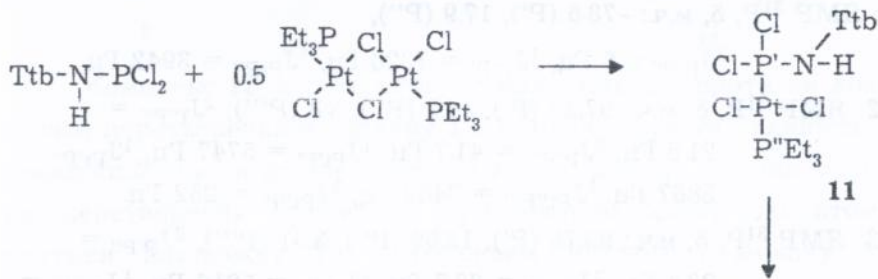
### Реакція P-хлор $\lambda^3$ -імінофосфіну з містковим платиновим комплексом.

Вивчення реакції приєднання координаційно ненасиченого місткового платинового комплексу  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)]_2$  до P-хлор імінофосфіну **9** показало, що замість очікуваної сполуки **8**, утворюється, з виходом 40%, комплекс **10**, у спектрі ЯМР  $^{31}\text{P}$  якого сигнал атома фосфору (P') спостерігається у вигляді дублету дублетів, що зумовлено присутністю N-H протона.

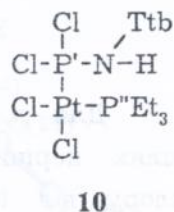


**10:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 71.9 (P'), 13.6 (P''),  $^2J_{\text{P}'\text{P}''} = 19.8$  Гц,  
 $^2J_{\text{P}'\text{H}} = 38.6$  Гц,  $^1J_{\text{PtP}'} = 5680$  Гц,  $^1J_{\text{PtP}''} = 3236$  Гц.

Зустрічний синтез також приводить до сполуки **10**: при взаємодії місткового комплексу платини з дихлорамідофосфітом утворюється з майже кількісним виходом комплекс **10**, причому реакція проходить через стадію транс-комплексу **11**.

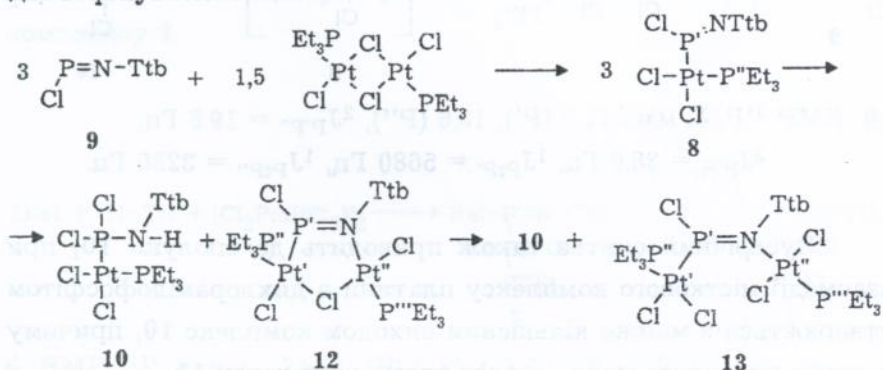


**11:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 120.2 (P'), 13.9 (P''),  
 $^2J_{\text{P}'\text{P}''} = 725$  Гц,  $^2J_{\text{P}'\text{H}} = 45$  Гц,  
 $^1J_{\text{PtP}'} = 3270$  Гц,  $^1J_{\text{PtP}''} = 2677$  Гц.  
 ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ ,  $\delta$ , м.ч.: -3975.5,  
 $^1J_{\text{PtP}'} = 3277$  Гц,  $^1J_{\text{PtP}''} = 2680$  Гц.



Щоб пояснити можливість утворення комплексу **10**, взаємодія імінофосфіну **9** та місткового платинового комплексу була досліджена більш детально методом ЯМР спектроскопії. Перша стадія реакції проходить швидко. Через десять хвилин після змішування реагентів в реакційній суміші з виходом ~90 %, утворюється нестійкий комплекс **8**, який через 15

хвилин після утворення починає розкладатися. Після трьох годин перемішування в спектрі реакційної суміші можна ідентифікувати комплекси **10** та **12**.



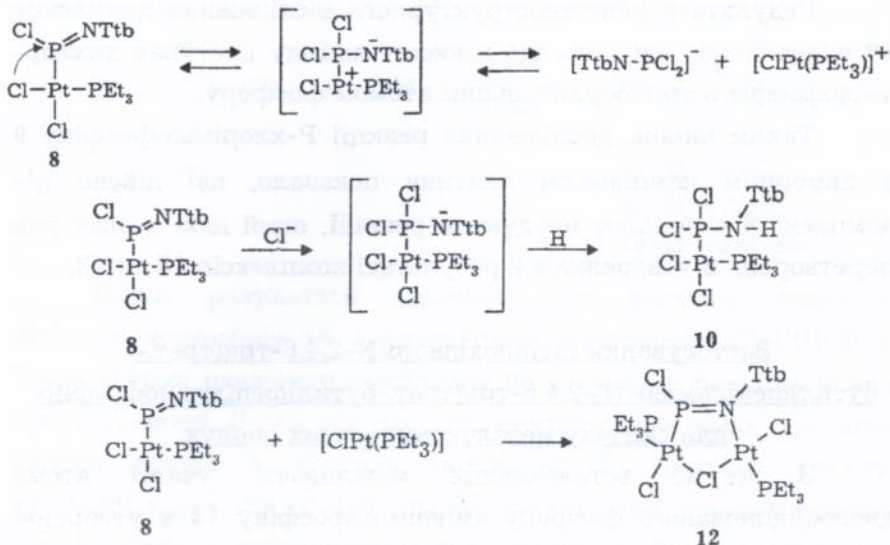
**8:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: -78.6 (P'), 17.9 (P''),

$^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} \approx 6$  Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}'}$  = 7320 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}''}$  = 3942 Гц.

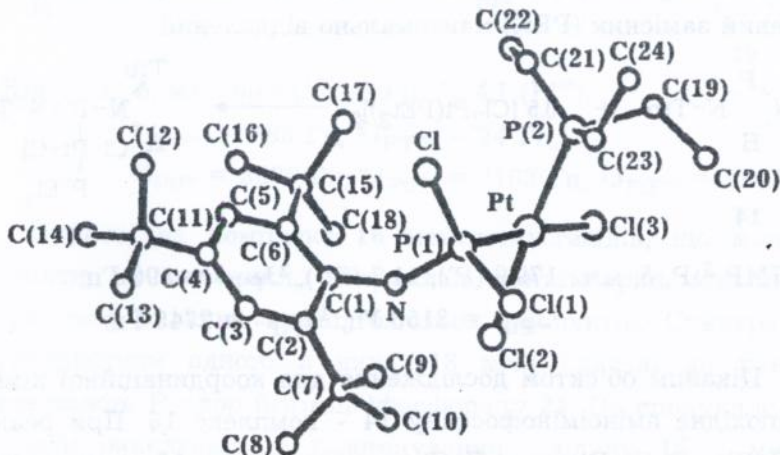
**12:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 97.29 (P'), 14.2 (P''), 3.8 (P'''),  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''}$  = 21.8 Гц,  $^3\text{J}_{\text{P}'\text{P}''\text{P}'''}$  = 41.7 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}'}$  = 5747 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}''}$  = 3867 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}''\text{P}'''}$  = 3409 Гц,  $^2\text{J}_{\text{Pt}''\text{P}''}$  = 252 Гц.

**13:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 93.76 (P'), 13.89 (P''), 3.01 (P'''),  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''}$  = 23.4 Гц,  $^3\text{J}_{\text{P}'\text{P}''\text{P}'''}$  = 27.7 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}'}$  = 5816 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}'\text{P}''}$  = 3963 Гц,  $^1\text{J}_{\text{Pt}''\text{P}'''}$  = 3314 Гц,  $^2\text{J}_{\text{Pt}''\text{P}''}$  = 150 Гц.

Для розкладу комплексу **8** можна припустити такий шлях: першим актом цього перетворення є міграція атома хлору від платини до фосфору з утворенням нестійкої проміжної молекули, яка в свою чергу розпадається на дихлорамідофосфітний аніон та платиновий залишок. Аніон є джерелом хлору, що приєднується до комплексу **8** з подальшим утворенням сполуки **10**. А координаційно ненасичений платиновий залишок в момент утворення вступає в реакцію комплексоутворення з атомом азоту комплексу **8**, утворюючи координаційну сполуку **12**, будова якої добре відповідає отриманим спектральним характеристикам.



Комплекс 12, в свою чергу, є малостійким і протягом доби зазнає перетворення в сполуку 13. Беручи до уваги наявність в реакційній суміші джерела атомів хлору, логічно прийняти, що це перетворення зумовлене приєднанням хлору до атома платини комплексу 12 з розривом місткового зв'язку та утворенням біс-η<sup>1</sup>-P,η<sup>1</sup>-N-комплексу 13.



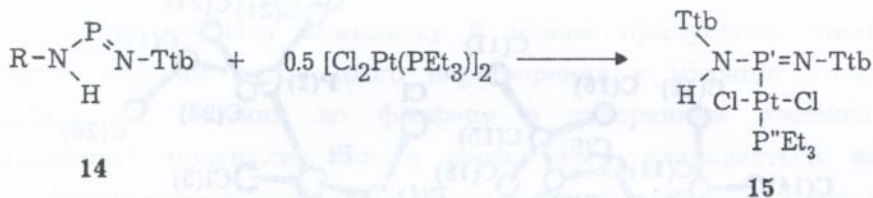
Малюнок 2. Загальний вигляд молекули платинового комплексу 10. Водневі атоми відсутні.

Результати рентгеноструктурного дослідження комплексу **10** однозначно доводять, що в якості ліганду виступає дихлорамідофосфіт з трикоординованим атомом фосфору.

Таким чином, дослідження реакції Р-хлорімінофосфіну **9** з димерним комплексом платини показало, що дійсно  $\eta^1$ -комплекс **8** є першим продуктом реакції, який далі зазнає ряд перетворень з утворенням в результаті комплексів **10** та **13**.

Застосування літійпохідного N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніламіно-N'-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну для синтезу металокомплексних сполук.

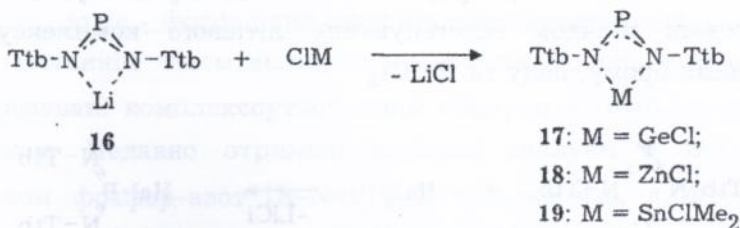
З метою встановлення можливості участі атома двокоординованого фосфору аміноімінофосфіну **14** в утворенні комплексних сполук ми дослідили його взаємодію з містковим комплексом платини. Змішування реагентів у співвідношенні 2:1 приводить до утворення кристалічного комплексу **15**. Це свідчить про те, що велика стерична перевантаженість атома фосфору в аміноімінофосфіні **14** суттєво не впливає на його здатність до координації і в даному випадку проявляється лише шляхом стабілізації транс-комплексу **15**, в якому більш розгалужений замісник (PEt<sub>3</sub>) максимально віддалений.



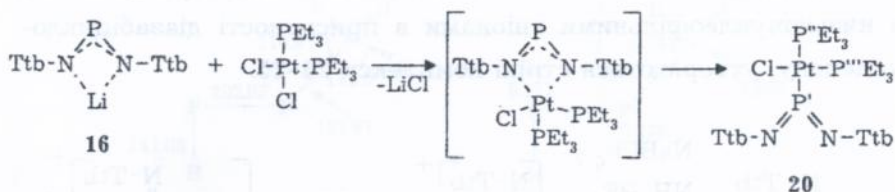
**15:** ЯМР <sup>31</sup>P, δ, м.ч.: 179.9 (P'), 11.7 (P''), <sup>2</sup>J<sub>P'P''</sub> = 590 Гц,  
<sup>1</sup>J<sub>PtP'</sub> = 3150 Гц, <sup>1</sup>J<sub>PtP''</sub> = 2745 Гц.

Цікавим об'єктом дослідження для координаційної хімії є літійпохідне аміноімінофосфіну **14** - комплекс **16**. При реакції Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, GeCl<sub>2</sub>·Diox та ZnCl<sub>2</sub> з комплексом **16** утворюються сполуки **17-19**, які являють собою жовті кристалічні речовини,

дуже чуттєві до вологи.



Цікаві результати отримані при вивченні взаємодії літійового комплексу **16** з платиновим комплексом  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ . Транс-форма вказаного комплексу не вступає в реакцію навіть при нагріванні. В той же час, цис-комплекс повільно, протягом тижня, реагує з літійовим похідним **16**. Першою стадією взаємодії є реакція обміну, проте, враховуючи нехарактерність для платини п'ятикоординаного стану та більшу спорідненість атома платини до фосфору, аніж до азоту, має місце міграція платинової групи до атома фосфору з утворенням комплексу **20**.



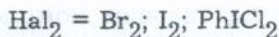
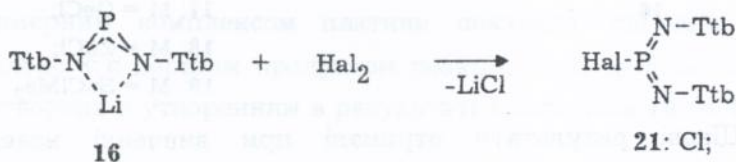
**20**: ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 80.4 (P'), 9.0 (P''), 4.1 (P'''),

$^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 585$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 24$  Гц,

$^1\text{J}_{\text{PtP}'} = 3626$  Гц,  $^1\text{J}_{\text{PtP}''} = 2163$  Гц,  $^1\text{J}_{\text{PtP}'''} = 3663$  Гц.

При дії на комплекс **16** металогалогенідів, що можуть виступати як окисники, наприклад пентахлорид молібдену, утворюється складна суміш багатьох продуктів. Спектральні характеристики одного з них (-18 м.ч.) близькі до раніше синтезованого Р-хлор біс(іміно)фосфорану **21**. Це спонукало нас дослідити окислювальне галогенування сполуки **16** з метою синтезу Р-галогено  $\sigma^3, \lambda^5$ -біс-(іміно)фосфоранів. Показано, що

P-галогено біс(іміно)фосфорани **21-23** можуть бути легко синтезовані шляхом галогенування літійового комплексу **16** розчинами бром, йоду та  $\text{PhICl}_2$ .



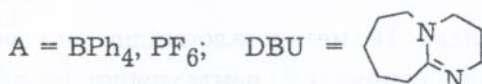
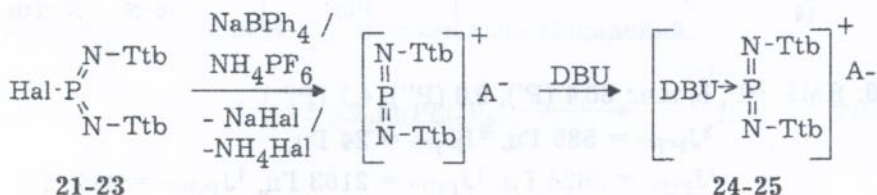
**21:** Cl;

**22:** Br;

**23:** I

ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: **21:** -17.4; **22:** -28.8; **23:** -41.7.

Велика кількість побічних продуктів при реакції літійпохідного **16** з пентахлоридом молібдену може бути пояснена тим, що  $\text{MoCl}_5$  як кислота Льюїса реагує з отриманим біс(іміно)фосфораном **21** з утворенням нестійкого фосфонієвого катіону. Дійсно, ми встановили, що, якщо ввести в реакцію солі з низьконуклеофільними аніонами в присутності діазабіциклоундецену, утворюються стійкі комплекси **24-25**.

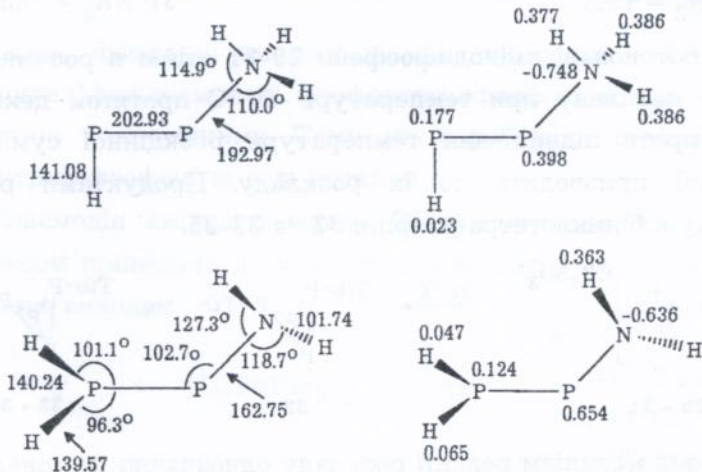


Таким чином, проведені дослідження показали, що літійовий комплекс **16** дає можливість реалізувати різноманітні способи координації в металокомплексах та спростити синтез важкодоступних P-галогено- $\sigma^3, \lambda^5$ -біс(іміно)фосфоранів.

Синтез донорно стабілізованих фосфантрилфосфонієвих іонів – фосфорних аналогів діазонієвих солей.

Останнім часом великий інтерес дослідників викликають стабілізовані комплексоутворенням сполуки з (p-p)<sub>n</sub>-потрійним зв'язком. Недавно отримані катіонні сполуки з потрійним зв'язком фосфор-азот [R-N≡P]<sup>+</sup>. В той же час, в літературі відсутні дані про синтез стабільних дифосфорних аналогів. Виходячи з цього, ми поставили собі за мету дослідити можливість генерування і стабілізації шляхом комплексоутворення фосфантрилфосфонієвих катіонів.

Класичний метод синтезу діазонієвих солей не може бути застосований в даному випадку в зв'язку з нестійкістю фосфеністої кислоти (HPO<sub>2</sub>). В той же час, вперше діазонієві солі були отримані за реакцією діазоаміносполук із сильними кислотами. В зв'язку з цим було логічним дослідити взаємодію амінозаміщених дифосфенів з трифторметансульфо кислотою.

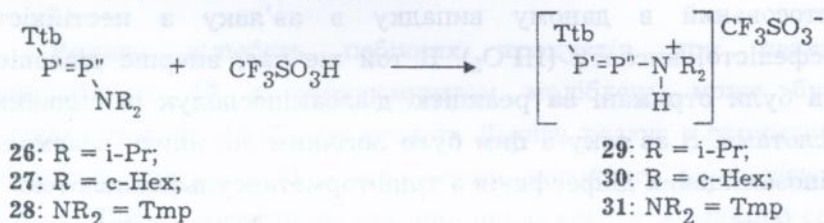


Малюнок 3. Результати ab initio розрахунків протонування модельного дифосфену H<sub>2</sub>N-P=P-H: геометричні параметри (ліворуч) та заряди на атомах (праворуч).

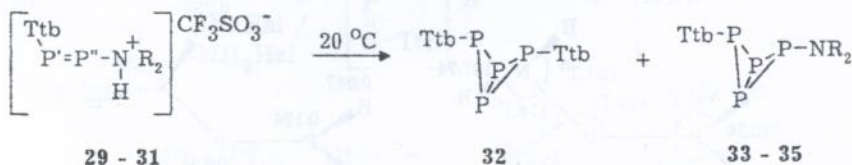
Першим кроком дослідження було теоретичне вивчення

протонування модельного дифосфену  $H_2N-P=P-H$ . Неемпіричні розрахунки показали, що N-протонування є більш вірогідне, оскільки N-H-протонувана молекула на 8.1 ккал/моль енергетично більш вигідна.

При вивченні реакції амінодифосфенів **26-28** з трифторметансульфо кислотою в хлористому метилені при  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  встановлено, що амінодифосфени селективно протонуються по атому азоту. Доказом існування протонуваних сполук **29-31** є ЯМР  $^{15}\text{N}$  спектр сполуки **31**. Сигнал атома азоту має вигляд псевдотриплету з константами щеплення на атомах фосфору та водню ( $^1J_{P''N} = 69\text{ Гц}$ ,  $^1J_{NH} = 70\text{ Гц}$ ).

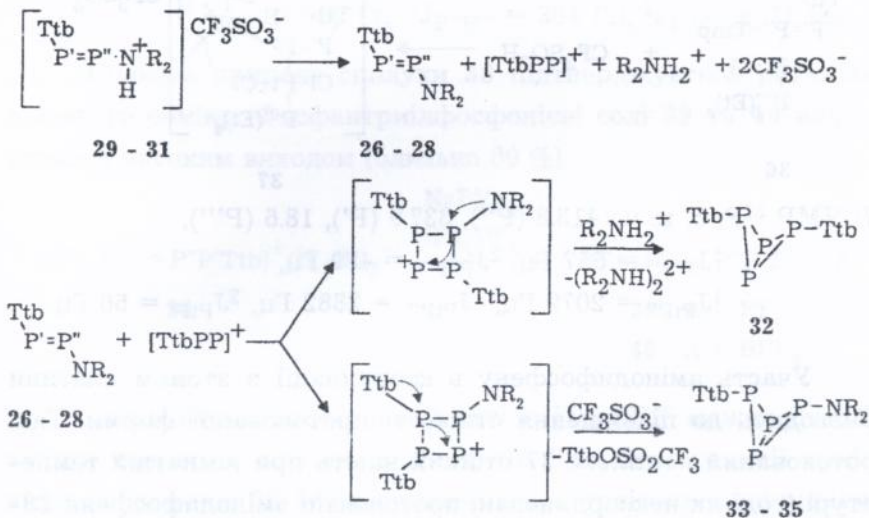


Протоновані амінодифосфени **29-31** стійкі в розчині хлористого метилену при температурі  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  протягом декількох годин, проте підвищення температури реакційної суміші до кімнатної призводить до їх розкладу. Продуктами реакції розкладу є біциклотетрафосфіни **32** та **33-35**.



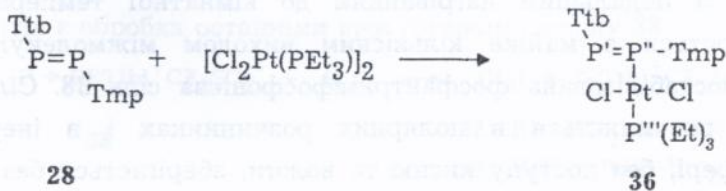
Хоча механізм реакції розкладу однозначно не доведений, ми вважаємо, що першою стадією процесу є розклад протонуваних амінодифосфенів **29-31** з утворенням високореакційноздатного фосфантрилфосфонієвого катіону  $[\text{TtbPP}]^+$ . Наступною стадією процесу є реакція [2+2]-циклоприседнання генерованого фосфантрилфосфонієвого катіону та

вихідних амінодифосфенів **26-28** з утворенням циклотетрафосфінових інтермедіатів, які шляхом зв'язування атомів фосфору та відновлювального елімінування одного з замісників дають біциклотетрафосфіни **32** та **33-35**.



Отже, фосфорні аналоги діазонієвих солей - 2,4,6-три-(трет.-бутил)фенілзаміщені фосфантрилфосфонієві солі у вільному стані є нестійкими. Тому ми спробували стабілізувати фосфантрилфосфонієві солі металом.

Взаємодія амінодифосфену **28** з містковим платиновим комплексом приводить до утворення комплексу **36** з практично кількісним виходом.

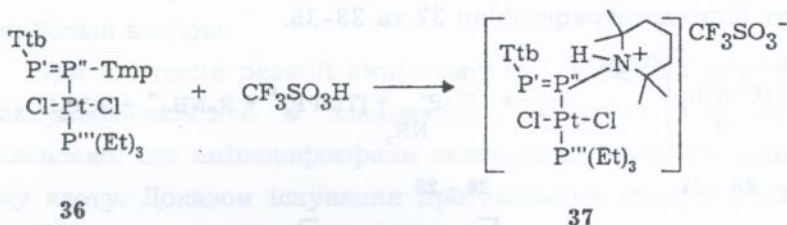


**36:** ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 407.1 (P'), 366.9 (P''), 9.6 (P'''),

$^1\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 583$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 556$  Гц,

$^1\text{J}_{\text{PtP}'} = 2598$  Гц,  $^1\text{J}_{\text{PtP}'''} = 2743$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{PtP}'} = 88$  Гц.

Взаємодія комплексу амінодифосфену **36** з трифторметансульфо кислотою в хлористому метилені при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводить до утворення протонованого комплексу **37**.



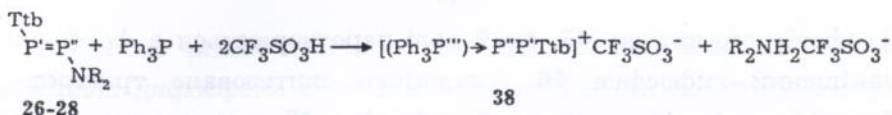
**37**: ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. ч.: 413.8 (P''), 337.9 (P'), 18.6 (P'''),

$^1J_{\text{P}'\text{P}''} = 557\text{ Гц}$ ,  $^2J_{\text{P}''\text{P}'''} = 489\text{ Гц}$ ,

$^1J_{\text{P}'\text{P}'''} = 2079\text{ Гц}$ ,  $^1J_{\text{P}'\text{P}''} = 2882\text{ Гц}$ ,  $^2J_{\text{P}'\text{P}'} = 50\text{ Гц}$ .

Участь амінодифосфену в координації з атомом платини призводить до підвищення стійкості протонованої форми. Так, протонований комплекс **37** стійкий навіть при кімнатній температурі (тоді як некоординовані протоновані амінодифосфени **29-31** починають розкладатися вже при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Отже, комплексоутворення з атомом металу приводить до стабілізації протонованої форми, хоча й не дає можливості отримати стійкі фосфантрилфосфонієві солі.

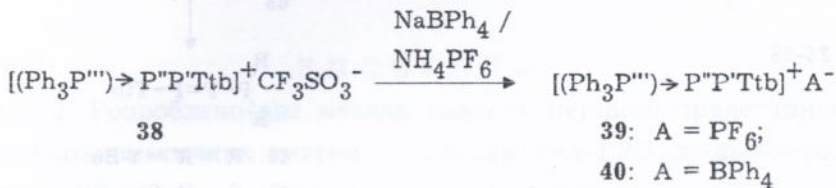
При додаванні двократного надлишку трифторметансульфокислоти до розчину еквімолярної суміші амінодифосфену **26-28** та трифенілфосфіну в хлористому метилені при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  з подальшим нагріванням до кімнатної температури утворюється з майже кількісним виходом міжмолекулярно донорностабілізована фосфантрилфосфонієва сіль **38**. Сіль **38** добре розчиняється в полярних розчинниках і в інертній атмосфері, без доступу кисню та вологи, зберігається без змін більше двох тижнів. У фосфорному спектрі катіону **38** спостерігається три групи сигналів, кожен з яких має вигляд дублету дублетів.



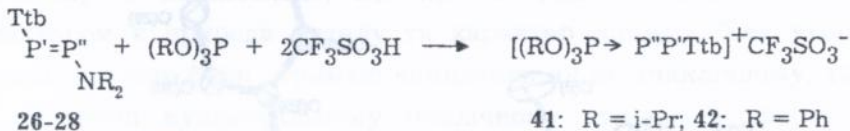
38: ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 25 (P'''), 334 (P''), 641 (P'),

$^1\text{J}_{\text{P}'\text{P}''} = 580$  Гц,  $^1\text{J}_{\text{P}''\text{P}'''} = 384$  Гц,  $^2\text{J}_{\text{P}'\text{P}'''} = 71$  Гц.

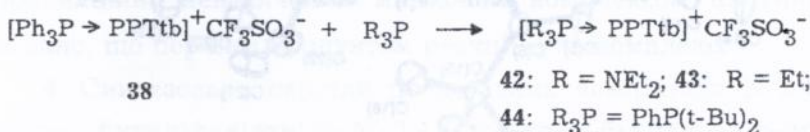
Сольова природа сполуки 38 підтверджується реакціями аніонного обміну. Фосфантрилфосфонієві солі 39 та 40 виділяються з високим виходом (близько 80 %).



Фосфантрилфосфонієвий катіон  $[\text{TtbPP}]^+$  можна стабілізувати також за допомогою фосфітів. Так, при реакції суміші амінодифосфенів 26-28 та трифеніл- або триізопропілфосфіту з трифторметансульфою кислотою в хлористому метилені при  $-78$  °C утворюються солі 41 та 42.

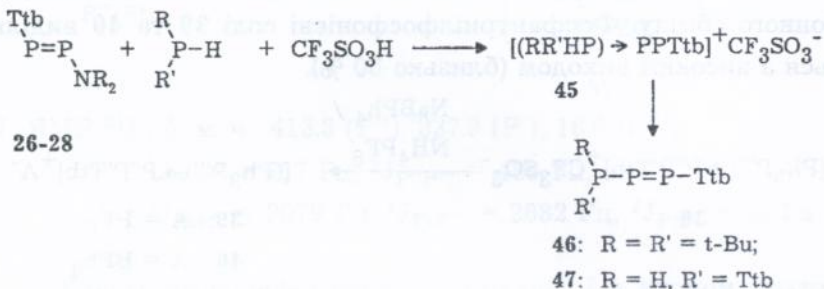


Альтернативним методом синтезу стабілізованих фосфантрилфосфонієвих солей у випадку більш основних фосфінів та фосфітів є обробка останніми вже готового катіону 38.

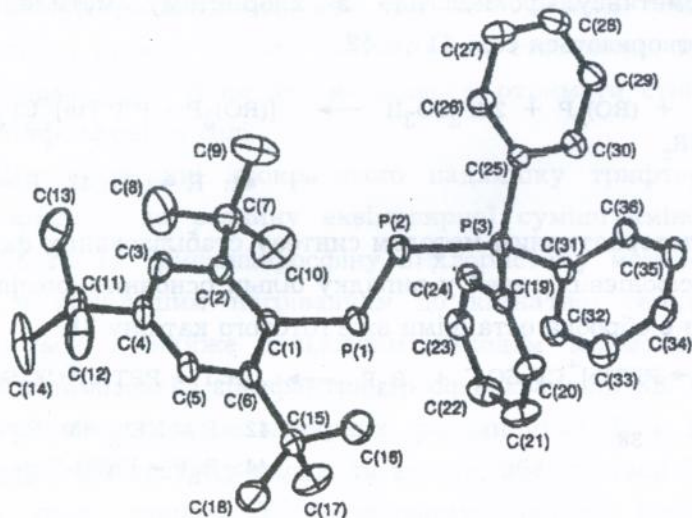


Взаємодія суміші амінодифосфенів 26-28 та дитретбутилфосфіну з еквімолярною кількістю трифторметансульфою кислотою також приводить до утворення стабілізованого фосфантрил-

фосфонієвого катіону **45**, який далі перетворюється в фосфінозаміщений дифосфен **46**. Аналогічно синтезовано три(трет-бутил)фенілфосфінозаміщений дифосфен **47**, щоправда в цьому випадку проміжний катіон не був зафіксований. Фосфінозаміщені дифосфени **46** та **47** виділені з високими виходами (вище 80%).



Як показало рентгеноструктурне дослідження в кристалічній структурі молекули **40** відсутні катіон-аніонні контакти. Центральний фрагмент C(1)P(1)P(2)P(3) практично планарний.



Малюнок 4. Загальний вигляд катіонної частини молекули донорно стабілізованої фосфантрилфосфонієвої солі **40**. Водневі атоми відсутні.

Таким чином, проведені дослідження показали, що амінозаміщені дифосфени селективно протонуються по атому азоту. Утворені протоновані сполуки стійкі при низьких температурах, але, розкладаючись, не утворюють фосфорних аналогів діазонієвих солей - фосфантрилфосфонієвих катіонів. В той же час при використанні міжмолекулярної донорної стабілізації вперше виділені в індивідуальному вигляді стабільні представники фосфантрилфосфонієвих солей.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено два методи синтезу першого представника фосфорароматичних систем Р-(2,5-диметил-1,2,3,-діазафосфол-4-іл)-N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніл- $\lambda^3$ -імінофосфіну, що має в якості ендциклічного замісника атом двокоординованого фосфору.

2. Вивчено координаційні властивості Р-(2,5-диметил-1,2,3,-діазафосфол-4-іл)-N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніл- $\lambda^3$ -імінофосфіну й встановлено, що при координації визначальним фактором є природа металу та характер лігандів біля нього, внаслідок чого були отримані комплекси як по ациклічному, так і по менш нуклеофільному циклічному атомах фосфору, а також по циклічному імінному атому азоту.

3. За допомогою спектроскопії ЯМР встановлено схему взаємодії Р-хлор N-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну з координаційно ненасиченим містковим комплексом платини і показано, що першим продуктом реакції є  $\eta^1$ -комплекс.

4. Синтезовано перший представник комплексів N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніламіно-N'-2,4,6-три(трет.-бутил)феніл-імінофосфіну з координацією по атому фосфору.

5. Вивчено реакції літієвого похідного N-2,4,6-три(трет.-бутил)феніламіно-N'-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну з галогенідами металів і синтезовані комплекси, в яких коорди-

нація здійснюється як через атоми азоту, так і через атом фосфору.

6. Розроблено простий метод синтезу важкодоступних Р-галогено- $\sigma^3, \lambda^5$ -біс(іміно)фосфоранів реакцією окислювального галогенування літєвого похідного N-2,4,6-три(трет.-бутил)-феніламіно-N'-2,4,6-три(трет.-бутил)фенілімінофосфіну.

7. Вивчено взаємодію амінозаміщених дифосфенів з трифторметансульфо кислотою й показано, що протонування проходить селективно по атому азоту з утворенням стійких при низьких температурах протонованих форм.

8. Встановлено, що координація атомом металу призводить до підвищення стійкості протонованих форм.

9. Розроблено метод синтезу перших представників стійких міжмолекулярно донорно стабілізованих 2,4,6-три(трет.-бутил)фенілзаміщених фосфантриїлфосфонієвих солей та встановлена їх будова.

10. Показано можливість синтезу фосфінозаміщених дифосфенів через стадію донорно стабілізованих фосфантриїлфосфонієвих солей.

Основний зміст дисертації викладено у таких публікаціях:

1. Romanenko V.D., Rudzevich V.L., Gudima A.O., Sanchez M., Rozhenko A.B., Chernega A.N., Mazieres M.R. // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1993. - 130. - P. 726-732.

2. Romanenko V.D., Rudzevich V.L., Rusanov E.B., Chernega A.N., Senio A., Sotiropoulos J.-M., Pfister-Guilouzo G., Sanchez M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1995. - N 13. P. 1383-1385.

3. Романенко В.Д., Рудзевич В.Л. // ЖОХ. - 1996. - 66, N 4. - С. 694-695.

4. Romanenko V.D., Rudzevich V.L., Rusanov E.B., Chernega A.N., Senio A., Sotiropoulos J.-M., Pfister-Guilouzo G., Sanchez M. // Phosph. Sulf. and Silicon. - 1996. - 111. P. 200.

## АНОТАЦІЇ

Рудзевич В.Л. Р-функционализованные иминофосфины и дифосфены в реакциях комплексообразования.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элемент-органических соединений. Институт органической химии Национальной Академии наук Украины. Киев. 1997.

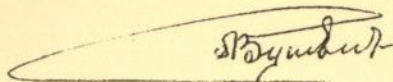
Защищается 4 научных работы, посвященных координационной химии функционализованных иминофосфинов, а также синтезу первых представителей межмолекулярно донорно стабилизированных 2,4,6-три(трет.-бутил)фенилзамещенных фосфантриилфосфониевых солей.

Rudzevich V.L. P-Functionalized Iminophosphines and Diphosphenes in the Complex Formation Reactions.

Thesis for the receiving the degree of the Candidate of Sciences (Chemistry). Speciality 02.00.08 Chemistry of Organoelement Compounds. Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, 1997.

4 scientific publications dealt with the chemistry of functionalized iminophosphines and synthesis of intermolecular donor-stabilized 2,4,6-tri(tert-butyl)phenylsubstituted phosphane-triylphosphonium salts.

Ключові слова: координаційні сполуки, комплекси, імінофосфіни, дифосфени, фосфантриїлфосфонієві солі.



436134

Ав 37.198  
**АВ 37.198**

---

Підписано до друку 14.02.97р. Формат 60x84/16.  
Ум. друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 1,0.  
Наклад 100. Зам. 74.

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-12-75, 227-37-86