

ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

РУСАНОВ ЕДУАРД БОРИСОВИЧ

УДК 548.737 + 541.571.3

ПРОСТОРОВА ТА ЕЛЕКТРОННА БУДОВА
 $\sigma^{3\lambda 5}$ -ІМІНОФОСФОРАНІВ І ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

02.00.08. - ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНИХ СПОЛУК

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ
КАНДИДАТА ХІМІЧНИХ НАУК

КИЇВ -1997





Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті органічної хімії НАН України.

Наукові керівники: доктор хімічних наук
Чернега Олександр Миколайович
провідний науковий співробітник
Інституту органічної хімії НАН України;

кандидат хімічних наук
Поволоцький Марко Йосипович
завідуючий відділу №7
Інституту органічної хімії НАН України.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук
Шермолович Юрій Григорович
провідний науковий співробітник
Інституту органічної хімії НАН України;

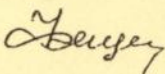
доктор фізико-математичних наук
Поліщук Аркадій Петрович,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики НАН України.

Провідна установа: Київський Національний університет ім.
Тараса Шевченка

Захист відбудеться "18" грудня 1997 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.72.01 Інституту органічної хімії НАН України за адресою: 253660, Київ-94, вул.Мурманська, 5.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотечі Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий 17 листопада 1997

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор  Фещенко Н.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливими досягненнями останніх років у галузі хімії фосфороорганічних сполук (ФОС) є результати досліджень сполук п'ятивалентного фосфору з координаційним числом 3 ($\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів). Варто зауважити, що до останніх трьох десятиріч такі сполуки не були відомі, а їх існування вважалося неможливим. Розробка нових синтетичних підходів і широке застосування нових фізико-хімічних методів суттєво змінили уявлення про валентні можливості фосфору та природу хімічного зв'язування за його участю. У зв'язку з цим дуже важливим є дослідження точної геометрії, конформації, особливостей і характерних закономірностей просторової та електронної будови нових класів ФОС. Розвиток цього наукового напрямку є актуальною задачею не тільки для хімії ФОС, але і для теорії хімічної будови в цілому. Однак в літературі про просторову та електронну будову $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранів до початку наших досліджень було не так вже й багато відомостей. Зокрема, експериментальні та квантовохімічні дані не дозволяли дати відповіді на ряд принципових питань щодо особливостей просторової та електронної будови $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранів. До таких проблем відносяться: а) вплив електроноакцепторних замісників на просторову та електронну будову фосфоранів; б) характер взаємного впливу кратних зв'язків у несиметричних фосфоранах; в) специфіка прояву ефекту п-п спряження; г) *цис-транс* ізомерія; д) причини "скручування" кратних зв'язків.

Мета роботи - систематичне вивчення рентгеноструктурним і квантовохімічним методами різноманітних за структурою $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів, виявлення особливостей та закономірностей їх просторової будови, характеру впливу різних електронних і стеричних факторів на будову цих сполук в залежності від типу замісників та місця їх приєднання. Дослідження продуктів перетворень фосфоранів проводилось для встановлення їх структурних формул і з'ясування шляхів протікання реакцій, визначення конформації та особливостей геометричних характеристик нових гетероциклів.

Основні завдання, об'єкти та методи дослідження. Об'єктами досліджень були обрані нові типи $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів, вперше синтезовані в ІОХ НАНУ (акад. Л.М.Марковський із співавт.), і отримані в Київському університеті (А.І.Брусиловець) продукти хімічних перетворень $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів. При цьому ставились такі завдання: 1) об'єктивна і однозначна ідентифікація нових сполук; 2) отримання високоточних геометричних характеристик; 3) вивчення особливостей та закономірностей просторової і електронної будови; 4)

дослідження деяких хімічних властивостей $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів шляхом рентгеноструктурного визначення структури отриманих продуктів у тих випадках, коли іншими методами це здійснити не вдавалось. Логіка проведення дослідження була побудована таким чином. Спочатку методом спектроскопії ЯМР було детально охарактеризовано широкий ряд $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів (М.Й.Поволоцький). На основі аналізу даних ЯМР виявлено спектральні закономірності, які притаманні цьому класові сполук, та відібрано для рентгеноструктурного дослідження об'єкти з характеристиками, що максимально розрізняються - "ключові" сполуки. Для інтерпретації отриманих структурних даних було використано квантовохімічні розрахунки *ab initio* (6-31+G** базис).

Наукова новизна та практична значимість роботи Рентгеноструктурним методом вперше встановлено будову і визначено геометричні параметри молекул 8-ми нових $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів та 6-ти продуктів їх перетворень. Отриманий експериментальний матеріал в сукупності з детальним аналізом літературних даних і результатами *ab initio* розрахунків 40 модельних молекул дозволив виявити ряд загальних закономірностей просторової та електронної будови $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів, пояснити особливості їх будови та поглибити існуючі уявлення про природу хімічного зв'язування в фосфоранових системах. Результати роботи можуть служити методичною основою для інтерпретації спектральних даних та фізико-хімічних властивостей ФОС і сприяти цілеспрямованому пошуку нових сполук із заданою будовою.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на VI Всесоюзній нараді з органічної кристалохімії (Київ, 1991), XIV Європейській кристалографічній конференції (Енсхеде, Нідерланди, 1992), 17 Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових статей та тези 3 доповідей.

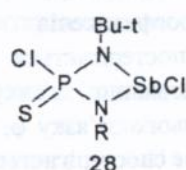
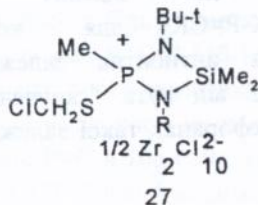
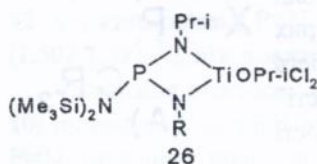
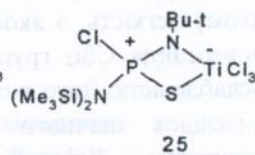
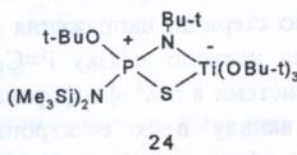
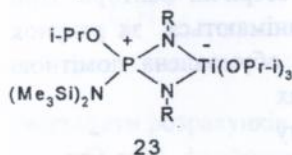
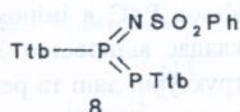
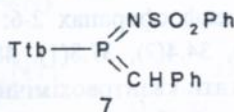
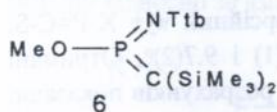
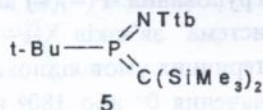
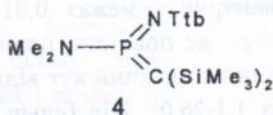
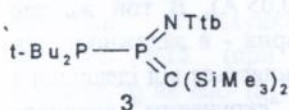
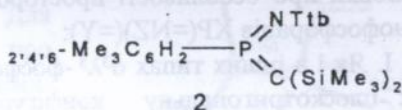
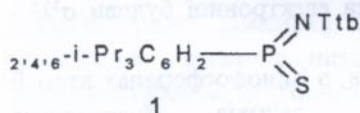
Особистий внесок здобувача. Рентгеноструктурні експерименти, розшифрування кристалічних структур та неемпіричні квантовохімічні розрахунки модельних молекул виконано особисто автором. Всі отримані результати обговорено і підготовлено до публікації при його активній участі.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків і списку використаних літературних джерел.

Повний обсяг дисертації складає 158 сторінок, включаючи 18 рисунків і 13 таблиць. Бібліографія нараховує 172 джерела.

В першій главі проаналізовано літературні дані по дослідженню фізико-хімічними методами $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів різних типів. В другій главі наведено результати власних досліджень просторової та електронної будови $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів. В третій главі розглянуто отримані автором результати дифракційних досліджень продуктів перетворення $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів. В четвертій главі описано умови проведення рентгеноструктурних експериментів і розшифрування структур, а також квантовохімічних розрахунків. В додатках приведені координати атомів, досліджених методом РСТА сполук.

Структурні формули досліджених методом РСТА сполук



Ttb = 2,4,6-Bu^t-C₆H₂; R = SiMe₃

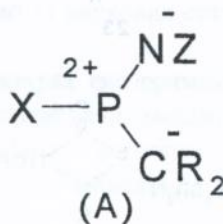
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Будова $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів.

До нашої роботи структурними методами було охарактеризовано лише три $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфорани - біс(іміно)фосфорани $X-P[(=NR)]_2$. Нами вперше отримано структурні дані для "несиметричних" імінофосфоранів з системами зв'язків $X-P(=NR)(=CR_2)$, $X-P(=NR)(=S)$, $X-P(=NR)(=PR')$ (сполуки 1-8). Лише нещодавно (Е.Нікке та інші, 1995) з'явилося повідомлення про рентгеноструктурне дослідження молекули $TtbP(=NTtb)(=O)$.

В результаті проведених нами рентгеноструктурних досліджень і детального аналізу літературних даних (при цьому було використано Кембріджський банк структурних даних) стало можливим зробити такі висновки про особливості просторової та електронної будови $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів $XP(=NZ)(=Y)$:

І. Як і в інших типах $\sigma^{3\lambda^5}$ -фосфоранів, в імінофосфоранах атом Р має плоскотригональну конфігурацію зв'язків (центральне угруповання $-P(=)(=)$ планарне в межах 0.01-0.05 Å). В той же час система зв'язків $X-P=N-Z$ не повністю планарна - в залежності від стеричних умов відповідний торсійний кут відхиляється від ідеального значення 0° або 180° на 1.1-26.0°. Ще більш "скрученим" виявився зв'язок $P=C$ в імінометиленфосфоранах 2-6: торсійний кут $X-P=C-Si$ складає відповідно 3.5(1), 34.4(2), 37.8(1), 48.8(1) і 9.7(2)°. Отримані структурні дані та результати квантовохімічних розрахунків показали, що основною причиною такої "скрученості" є стеричні фактори. При цьому легкість, з якою стеричні напруження знімаються за рахунок повертання CSi_2 групи навколо зв'язку $P=C$, обумовлена помітною ослабленістю його π -системи в $\sigma^{3\lambda^5}$ -фосфоранах внаслідок значного вкладу в їх електронну структуру "ілідної" форми (А). Цікаво відзначити, що на відміну від фосфаалкенів $X-P=CR_2$, для котрих спостерігається чітка антибатна залежність довжини зв'язку $P=C$ від кута "скрученості" цього зв'язку ϕ , в фосфоранах такої залежності не спостерігається.



II. Внаслідок рентгеноструктурного дослідження близьких за складом імінометиленфосфоранів 2-6 знайдено, що в молекулі 6 (рис.1) зв'язки P=N 1.519(1) та P=C 1.625(1) Å трохи укорочені в порівнянні з відповідними інтервалами значень 1.531-1.555(2) і 1.639-1.660 Å, знайденими для 2-5. На підставі тільки структурних даних зробити однозначний висновок про причини відзначеного вкорочення важко. Можливо лише припустити, що воно обумовлене впливом електроноакцепторного замісника OMe. Для детального з'ясування питання про вплив електроноакцепторних замісників на структуру $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранів були виконані розрахунки модельних молекул 9-12 (при цьому було розглянуто як *цис*- (ц) так і *транс*- (т) ізомери відносно зв'язку P=N).

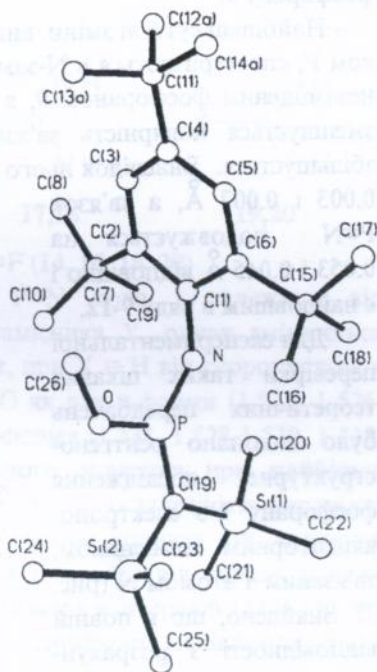
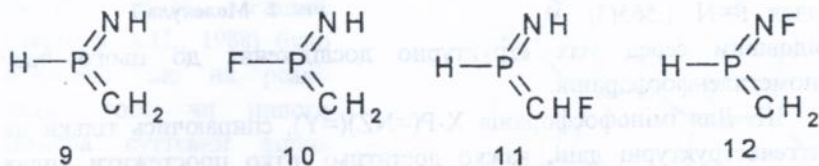


Рис. 1 Молекула 6



Результати розрахунків дозволяють зробити такі висновки:

- В $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранах зв'язок P=N більш чутливий до введення електроноакцепторного замісника, ніж зв'язок P=C: в ряду молекул 9-12 довжина зв'язку P=N варіює в більш широкому інтервалі значень (1.502-1.582 Å), ніж довжина зв'язку P=C (1.610-1.633 Å).

- Введення електроноакцепторного замісника до атома P (молекула 10) призводить до збільшення полярності як зв'язку P=C, так і зв'язку P=N. Внаслідок цього зв'язок P=C в 10ц і 10т скорочується на 0.011 і 0.016 Å, а зв'язок P=N - на 0.027 і 0.020 Å відповідно.

- Геометричні характеристики фосфорану 11 мало відрізняється від

фосфорану 9.

- Найбільш суттєві зміни, викликані електроноакцепторним замісником F, спостерігаються в N-заміщеній молекулі 12. Так, у порівнянні з незаміщеним фосфораном 9, в 12 через перерозподіл зарядів суттєво зменшується полярність зв'язку P=N, а полярність зв'язку P=C збільшується. Внаслідок цього зв'язок P=C в 12ц і 12г скорочується на 0.003 і 0.007 Å, а зв'язок P=N подовжується на 0.053 і 0.045 Å відповідно і є найдовшим в ряду 9-12.

Для експериментальної перевірки таких цікавих теоретичних передбачень було виконано рентгеноструктурне дослідження фосфорану 7 з електроноакцепторним замісником, зв'язаним з атомом N (рис. 2). Знайдено, що в повній відповідності з розрахунками, зв'язок P=C 1.617(3) Å є самим коротким, а зв'язок P=N 1.565(3) Å - найдовшим серед усіх структурно досліджених до цього часу імінометиленфосфоранів.

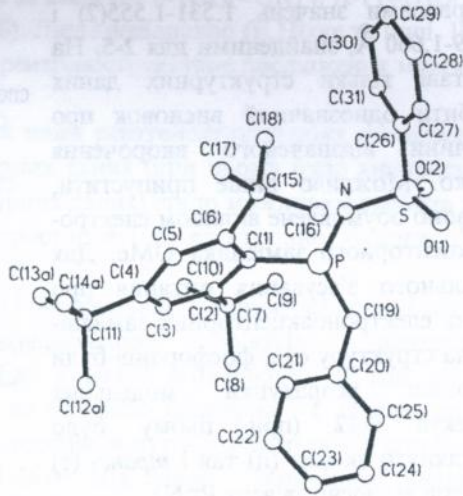
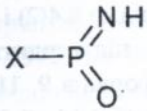


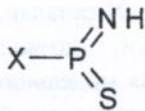
Рис. 2 Молекула 7

III. Для імінофосфоранів X-P(=NZ)=(Y), спираючись тільки на рентгеноструктурні дані, важко достатньо чітко простежити вплив замісника Y на зв'язок P=N і валентні кути NPY та PNZ. Так, в ряду Y = CR₂, NR, O, PR, S довжина зв'язку P=N змінюється в інтервалах значень, що перекриваються 1.519(1)-1.565(3), 1.501(2)-1.549(3), 1.489(2), 1.550-1.559(3), 1.530(1) Å відповідно. Можна лише відзначити, що при найбільш електроноакцепторному заміснику Y = O зв'язок P=N має найменше значення серед усіх структурно досліджених σ³λ⁵-імінофосфоранів. Очевидно, що уявна відсутність залежності довжини зв'язку P=N від типу імінофосфорана обумовлена "маскуючим" впливом замісників X і Z. У зв'язку з цим для з'ясування питання про роль і ступінь впливу замісника Y на зв'язок P=N були виконані *ab initio*

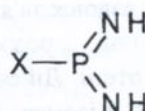
розрахунки модельних молекул 13-20.



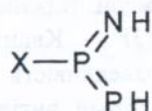
13,14



15,16



17,18



19,20

X=H (13, 15, 17, 19); X=F (14, 16, 18, 20)

Розрахунки показали, що зв'язок P=N хоча і залежить від електроноакцепторних властивостей замісника Y, однак змінюється лише у вузькому інтервалі значень. Так, при X = H він скорочується в ряду замісників Y = CH₂, PH, S, NH, O як для ц-форми (1.529, 1.526-1.528, 1.519, 1.515, 1.506 Å), так і для т-форми (1.531, 1.528-1.530, 1.519, 1.515, 1.507 Å), досягаючи мінімального значення при найбільш електровід'ємному заміснику Y = O. При X = F ця залежність виражена значно слабше. Заміна замісника Y мало впливає на значення валентного кута NPУ: при X = H для ц-ізомера він варіює в дуже вузькому інтервалі 127.6-130.8°, а для т-ізомера в інтервалі 135.8-140.9°.

IV. Як показали експериментальні структурні дослідження, $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфорани можуть існувати як у вигляді *транс*-, так і у вигляді *цис*-ізомера відносно зв'язку P=N. Раніше (Чернега А.Н., 1988) було показано, що на реалізацію того чи іншого ізомера суттєвий вплив справляють внутрішньомолекулярні стеричні взаємодії. Порівняння молекулярних структур сполук 1-6 дозволило висунути гіпотезу, що важливе значення мають також і електронні фактори. Так, переважна більшість фосфоранів, у тому числі 1-3 і 5 (рис.3), існують у вигляді

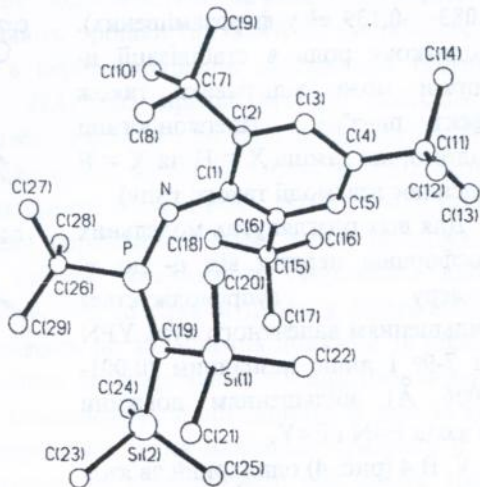


Рис. 3 Молекула 8

т-ізомеру (горсійний кут $\text{XPNZ} \approx 170\text{-}180^\circ$). Однак сполуки 4 та 6 з електроноакцепторним замісником X (NMe_2 і OMe) являють собою ц-ізомери: горсійний кут вздовж зв'язку $\text{P}=\text{N}$ складає відповідно $8.4(2)$ і $5.1(3)^\circ$. Квантовохімічні розрахунки дозволили підтвердити справедливість цієї гіпотези. Дійсно, для модельних фосфоранів 9, 11-12 більш вигідним є т-ізомер (відповідно на 2.89, 3.45-4.14, 4.58 Ккал/моль), однак для 10 на 0.82 Ккал/моль вигіднішим є ц-ізомер. Більш того, порівняння структур 9, 10, 13-20 показало, що цей ефект в тій чи іншій мірі проявляється не тільки в імінометиленфосфоранах, а і в інших типах імінофосфоранів. Так, для всіх розглянутих незаміщених молекул ($\text{X} = \text{H}$), т-ізомер помітно вигідніший. Однак у фторзаміщених фосфоранах картина суттєво змінюється: для 14, 16, і 20 т-ізомер хоча і більш вигідний, однак ΔE між ц- і т-формами в декілька разів менша, ніж в незаміщених аналогах. А для 10 і 18 ц-форма виявляється більш вигідною. Аналіз розподілення зарядів показав, що стабілізація ц-форми в значній мірі обумовлена електростатичною взаємодією. Так, заміна $\text{X} = \text{H}$ на $\text{X} = \text{F}$ призводить до суттєвого посилення притягання $\delta^+(\text{X})\dots\delta^-(\text{H})$ (добуток $q_{\text{H}}q_{\text{N}}$ збільшується від -0.007 до $-0.025 e^2$ в незаміщених фосфоранах до -0.083 до $-0.139 e^2$ у фторзаміщених). Додаткову роль в стабілізації ц-форми може відігравати також ефект $\text{p}_\text{N}-\sigma^*\text{P}-\text{X}$ гіперкон'югації (відомо, що заміна $\text{X} = \text{H}$ на $\text{X} = \text{F}$ підсилює взаємодії такого типу).

Для всіх розглянутих модельних фосфоранів перехід від ц- до т-ізомеру супроводжується збільшенням валентного кута YPN на $7\text{-}9^\circ$ і лише незначним ($0.001\text{-}0.006 \text{ \AA}$) збільшенням довжини зв'язків $\text{P}=\text{N}$ і $\text{P}=\text{Y}$.

В. В 4 (рис. 4) одинарний зв'язок $\text{P}-\text{N}$ $1.636(1) \text{ \AA}$ помітно укорочений, що обумовлено,

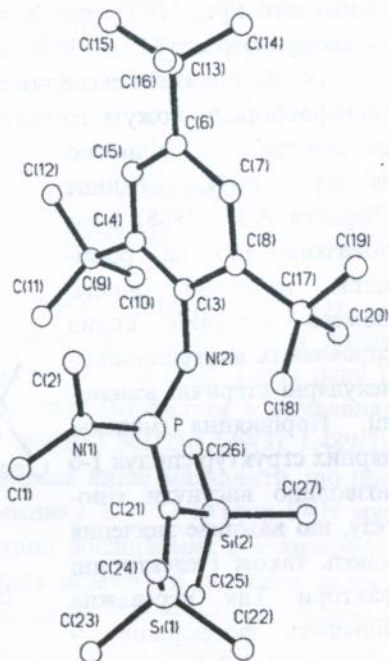
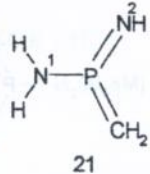


Рис. 4 Молекула 4

можливо, спряженням НЕП атома N(1) з фосфорановою π -системою (конформація цієї молекули дозволяє таку взаємодію). Однак з цим припущенням знаходиться у протиріччі скорочення зв'язків P=N 1.5309(9) і P=C 1.649(2) Å в 4 у порівнянні з фосфоранами 2, 3 і 5 (відповідно 1.541-1.555(2) і 1.654-1.660(2) Å).

Для з'ясування питання про характер структурних та енергетичних наслідків ефектів спряження в фосфоранах виконано *ab initio* розрахунки модельної молекули 21. При цьому було розглянуто дві граничні конформації: А - група NH₂ копланарна площині молекули (конформація найбільш сприятлива для $n(N)$ - π спряження); Б - група NH₂ ортогональна площині молекули (конформація, в якій НЕП аміногрупи та π -системи взаємно ортогональні і спряження між ними практично виключено).



Розрахунки показали, що стерично більш напружена планарна конформація А вигідніша, ніж Б, на 4.57 Ккал/моль, що погоджується з припущенням про стабілізацію планарної конформації за рахунок ефекту n - π спряження. Перехід від ортогональної конформації до планарної призводить до скорочення одинарного зв'язку P-N¹ на 0.032 Å і сплюснення піраміди атома N¹ (сума валентних кутів збільшується від 342.5 до 358.1°). Однак, при цьому зв'язки P=N² і P=C не подовжуються: зв'язок P=C в 21А не змінюється, а зв'язок P=N навіть трошки (на 0.006 Å) скорочується. Причина, мабуть, криється в перерозподіленні електронної густини при переході від 21Б до 21А, що призводить до збільшення позитивного заряду на атомі Р (на 0.101e) і до збільшення негативних зарядів на атомах С і N² (відповідно на 0.058 і 0.041 e), тим самим призводячи до зростання полярності зв'язків P-N¹, P=N² і P=C. Таким чином, для зв'язку P-N¹ ефект спряження і ефект зміни поляризації діють в одному напрямку (обидва викликають скорочення цього зв'язку), а для зв'язків P=N² і P=C ці ефекти діють у протилежних напрямках. Спряження призводить до збільшення довжини зв'язків, а зростання полярності призводить до скорочення довжин цих зв'язків. Для зв'язку P=C ці ефекти компенсують один одного, а для зв'язку P=N² другий ефект навіть переважає, тому внаслідок сумарної їх дії довжина цього зв'язку не тільки не збільшується, але навіть трохи скорочується.

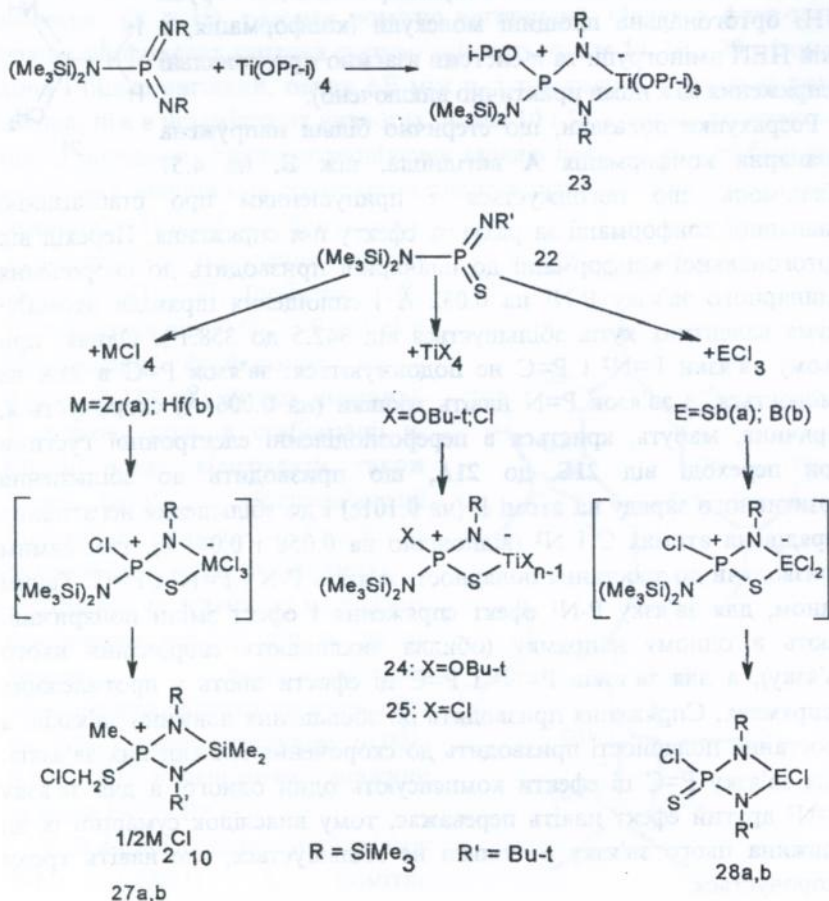
Таким чином, рентгеноструктурні та квантовохімічні дані показали,

що в імінофосфоранах структурні наслідки спряження суттєво відрізняються від "класичної схеми".

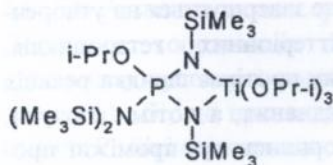
Будова продуктів перетворення $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів за даними рентгеноструктурних досліджень

Вивчено взаємодію бісімінофосфорана з алкоксидами титану, а також імінотіофосфорана 22 з алкоксидами і алкоксихлоридами титану, хлоридами титану та гафнію(IV), бору та стибію (III). Лише за допомогою комбінації методів ЯМР та РСТА вдалося виявити, що при цьому можуть утворюватись різноманітні типи фосфоровмісних

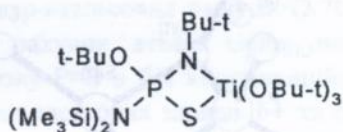
СХЕМА



сполук. В усіх випадках спочатку іде реакція по типу 1,2-приєднання по кратному зв'язку P=N з утворенням цвіттеріонних сполук. У випадку використання як реагента алкоксидів титану була не виключена можливість замкнення гетероциклу через атом кисню алкоксигрупи. Однак рентгеноструктурне дослідження сполук **23** і **24** показало, що будова цих сполук описується циклічною структурою з ендодиклічними замісниками NSiMe₃ і S.



23



24

На відміну від діазадифосфетидинових та споріднених до них систем, в котрих ендодиклічні зв'язки P-N_{ендо} помітно довші у порівнянні із зв'язками P-N_{ексо}, в **23** і **24**, навпаки P-N_{ендо} 1.563(3)-1.600(3) Å суттєво коротші, ніж зв'язки P-N_{ексо} 1.643(3) та 1.668(3) Å, що можливо, пов'язане з переважною делокалізацією позитивного заряду на ендодиклічних зв'язках внаслідок цвіттеріонної природи циклів. Для з'ясування характеру впливу електровід'ємних замісників на геометрію чотиричленних металоциклів проведено також рентгеноструктурне

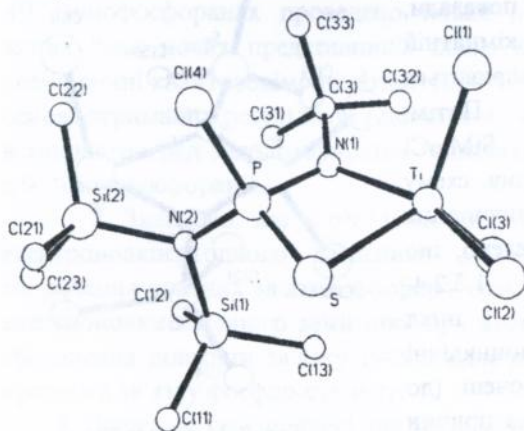


Рис. 5 Молекула 25

дослідження продукту взаємодії тіофосфорану **22** з TiCl₄ (рис.5). Порівняння основних геометричних параметрів молекул **24** і **25** показало, що заміна алкоксильних замісників при атомі Ti на атомі Cl призводить до суттєвого перерозподілу геометричних параметрів гетероциклу: зв'язки Ti-N(1) і Ti-S скорочуються відповідно

від 2.168(3) до 2.054(4) та від 2.565(1) до 2.402(2) Å, у той час як зв'язки P-N(1) і P-S подовжуються від 1.592(3) до 1.628(4) та від 2.000(1) до 2.014(2) Å відповідно.

На відміну від $TiCl_4$, взаємодія тіофосфорану **22** з $ZrCl_4$ і $HfCl_4$ проходить значно складніше (див. схему на стор.10). Спектроскопічні дослідження ЯМР ^{31}P , ^{13}C , 1H показали, що ця реакція багатостадійна і не завершується на утворенні цвіттеріонних гетероциклів. Спочатку протікає швидка реакція 1,2-присднання, а потім сполуки, що утворились як проміжні продукти, зазнають глибоких перетворень (в реакції приймає участь також молекула розчинника CH_2Cl_2). Рентгеноструктурне дослідження продукту взаємодії фосфорана **22** з $ZrCl_4$ однозначно показало, що кінцевим продуктом реакції є сполука **27a** (рис.6).

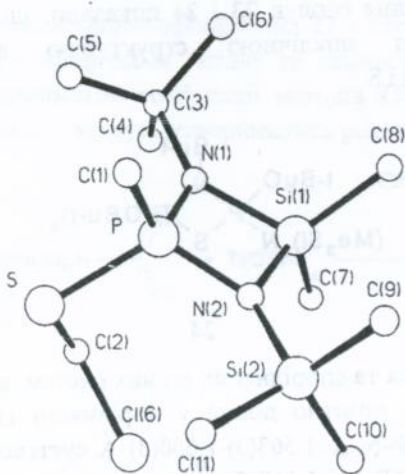


Рис. 6 Катіон молекули **27a**

Досить незвичайно протікає взаємодія тіофосфорану **22** з BCl_3 і $SbCl_3$. ЯМР дослідження показали, що у розчині при кімнатній температурі спочатку утворюються цвіттеріонні гетероцикли. Потім, внаслідок відщеплення $SiMe_3Cl$ утворюється сполука **28a** (див. схему на стор. 10). У результаті виконання РСТА **28a** об'єктивно доведено, що продукт реакції вміщує 1,3,2,4-діазафосфастибатединовий цикл (рис.7). В молекулі **28a** ендоциклічні зв'язки P-N суттєво вкорочені (до 1.616 і 1.610 Å). Однією з причин такого ефекту є регібридизація атома



Рис. 7 Молекула **28a**

P, яка викликана збільшенням валентного кута N(1)PN(2) до $94.8(4)^\circ$ в порівнянні з інтервалом $81.5-85.5^\circ$, знайденим у електронейтральних чотиричленних фосфоровмісних циклах. Ще одним фактором, що призводить до вкорочення зв'язків P-N у **28a**, може також бути збільшення позитивного заряду на атомі P під впливом електровід'ємного замісника (атом Cl). Особливістю кристалічної будови сполуки **28a** є наявність сильно скороченого міжмолекулярного контакту Sb...S' (0.5-x, -0.5+y, 0.75-z). Відстань між цими атомами $3.037(3) \text{ \AA}$ значно менша суми їх ван-дер-ваальсових радіусів (3.70 \AA). Додаткова координація стибію за рахунок атома сірки зміщує електронну густину з подвійного зв'язку P=S в бік координаційного зв'язку Sb...S', що призводить до появи часткових зарядів δ^+ та δ^- на атомах P і Sb і служить ще однією з причин скорочення зв'язків P-N.

У четвертій главі наведено кристалографічні параметри досліджених сполук і описано умови проведення рентгеноструктурних експериментів, розшифрування структур та квантовохімічних розрахунків.

Основні результати роботи та висновки

1. Для з'ясування будови, встановлення точної молекулярної геометрії і визначення впливу замісників на систему кратних зв'язків в $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранах проведено повне рентгеноструктурне дослідження 8-ми нових представників цього класу сполук та виконано неемпіричні квантовохімічні розрахунки 40 модельних фосфоранів. На основі отриманих результатів і детального аналізу літературних даних встановлено ряд закономірностей просторової та електронної будови $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів.

2. Знайдено, що в $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранових системах введення електроноакцепторного замісника до атома P призводить до скорочення кратних зв'язків фосфор - елемент, у той час як наявність електроноакцепторного замісника при атомі N є причиною сильного збільшення довжини зв'язку P=N і одночасного скорочення другого кратного зв'язку фосфор-елемент.

3. Показано, що знайдені для фосфоранів відмінності структурних проявів п-п спряження від класичних уявлень обумовлені значним

впливом на розподілення геометричних параметрів ефектів зміни полярності зв'язків.

4. Знайдено, що в $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранах ефект *цис-транс* ізомерії відносно зв'язку $P=N$ в значній мірі залежить від електронних факторів.

5. Для об'єктивного встановлення будови продуктів перетворення $\sigma^3\lambda^5$ -імінофосфоранів і дослідження особливостей молекулярної геометрії чотиричленних фосфоразотних гетероциклів визначені кристалічні структури 6-ти нових сполук. Визначено, що продуктами реакцій *N,N*-біс(триметилсиліл)амід-*N'*-трет-бутил-аміду тіофосфенової кислоти з похідними металів можуть бути як цвіттеріонні та електронейтральні фосфоровмісні сполуки, так і гетероциклічні катіони. При цьому фосфоровмісні гетероцикли можуть перегруповуватись.

6. Вивчено вплив розподілу зарядів на геометричні параметри чотирьохчленних фосфоразотних гетероциклів.

Основний зміст дисертації викладено в працях:

1. Чернега А.Н., Русанов Э.Б., Рубан А.В., Романенко В.Д. Молекулярная структура $\sigma^3\lambda^5$ -иминометилефосфоранов // Ж.структ. химии. - 1991. - Т.32, N 5. - С.117-128.

2. Romanenko V.D., Ruban A.V., Drapailo A.B., Chernega A.N., Rusanov E.B. (2,4,6-Tri-tert-butylphenylimino)thio- and seleno-phosphoranes. Synthesis and structural characterization // Heteroatom Chem. - 1992. - V.3, N 2. - P.181-187.

3. Чернега А.Н., Русанов Э.Б., Романенко В.Д. Молекулярная структура Р-метокси-С,С-біс(триметилсиліл)метилеф-*N*-(2,4,6-трет-бутилфеніл)имино- $\sigma^3\lambda^5$ -фосфорана // Ж.структ.химии. - 1992. - Т.33, N 5. - С.158-160.

4. Русанов Э.Б., Брусиловец А.И., Чернега А.Н. Строение продуктов присоединения алкоксидов титана к *N,N,N',N''*-тетракіс(триметилсиліл)аміду діімідофосфенової кислоти і *N,N*-біс(три-метилсиліл)амід-*N'*-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти // Ж. общ. химии. - 1992. - Т.62, N 11. - С.2551-2558.

5. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Чернега А.Н. Строение продукта присоединения хлористого метилена к комплексу тетрахлорида

циркония с 1-трет-бутил-2,4,4-триметил-2-тио-3-три-метилсилил-1,3,2,4-диазафосфасилатедином // Ж.общ.химии. - 1995. - Т.65. N11. - С.1819-1822.

6. Лис Т., Русанов Э.Б., Чернега А.Н., Брусиловец А.И. Молекулярная и кристаллическая структура 1-трет-бутил-2-бис(триметилсилил)-амино-2-хлор-4,4,4-трихлор-3,1,2,4-гиаазафосфатитанетидина // Ж.стр.химии. - 1996. - Т.37. N12. - С.409-411.

7. Брусиловец А.И. Русанов Э.Б., Чернега А.Н., Бджола В.Г. Строение и некоторые свойства продуктов присоединения изопропоксихлоридов титана к N,N,N'-трис(триметилсилил)амиду имидофосфенистой кислоты // Ж.общ.химии. - 1996. - Т.66. N2. С.228-232.

8. Брусиловец А.И. Русанов Э.Б., Чернега А.Н. Строение продуктов присоединения трихлоридов сурьмы и бора к N,N-бис(триметилсилил)амид-N'-трет-бутилимиду тиофосфеновой кислоты // Ж.общ.химии. - 1997. - Т.67, N7. С. 1070-1075.

9. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. Реакции алкоксидов титана с N,N-бис(триметилсилил)амидом-N'-трет-бутилимидом тиофосфеновой кислоты // Ж.общ.химии. - 1989. - Т.59, N 8. - С. 1893-1894.

10. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Холодович В.В. Реакции алкоксидов титана с N,N,N,N"-тетракис(триметилсилил)амидом диимидофосфеновой кислоты // Ж.общ.химии. - 1989. - Т.59, N 9. - С. 2149- 2150.

11. Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Трачевский В.В. Реакции тетрахлоридов циркония и гафния с N,N-бис(триметилсилил)-амидом-N'-трет-бутилимидом тиофосфеновой кислоты // Ж. общ.химии. - 1995. - Т.65, N 11. - с. 1816-1818.

АНОТАЦІЇ

Русанов Е.Б. Просторова та електронна будова $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів і продуктів їх перетворень.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.08 - хімія елементоорганічних сполук. - Інститут органічної хімії НАН України, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено дослідженню будови $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів за допомогою рентгеноструктурного метода і *ab initio* квантово-хімічних розрахунків. Встановлено ряд закономірностей просторової та електронної структури $\sigma^{3\lambda^5}$ -імінофосфоранів. Досліджено вплив стеричних факторів та різноманітних електронних ефектів на геометричні параметри і конформацію фосфоранів. Вивчено деякі хімічні властивості імінофосфоранів шляхом визначення структури продуктів їх перетворень.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, квантовохімічні розрахунки, імінофосфорани, просторова та електронна будова.

Русанов Э.Б. Пространственное и электронное строение $\sigma^{3\lambda^5}$ -иминофосфоранов и продуктов их превращений.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений. - Институт органической химии НАН Украины, Киев, 1997.

Диссертация посвящена исследованию строения $\sigma^{3\lambda^5}$ -иминофосфоранов с помощью рентгеноструктурного метода и *ab initio* квантово-химических расчетов. Установлен ряд закономерностей пространственной и электронной структуры $\sigma^{3\lambda^5}$ -иминофосфоранов. Исследовано влияние стерических факторов и разнообразных электронных эффектов на геометрические параметры и конформацию фосфоранов. Изучены некоторые химические свойства иминофосфоранов путем определения структуры продуктов их превращений.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, расчеты *ab initio*, иминофосфораны, пространственное и электронное строение.

Rusanov E.B. Molecular and electronic structure of $\sigma^{3\lambda^5}$ -iminophosphoranes and products of their transformations.

Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.08-chemistry of organoelement compounds.- Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

The dissertation is devoted to investigation of the structure of $\sigma^{3\lambda^5}$ -iminophosphoranes by the methods of X-ray crystallography and quantum-chemical *ab initio* calculations. A number of characteristic features of the molecular and electronic structure of $\sigma^{3\lambda^5}$ -iminophosphoranes has been established. The influence of steric factors and different electronic effects on geometrical parameters and conformation of phosphoranes has been investigated. Some chemical properties of iminophosphoranes have been elucidated on the base of X-ray studies of their transformation products.

Key words: X-ray crystallography, *ab initio* calculations, iminophosphoranes, molecular and electronic structure.

Підписано до друку 29.09.97р. Формат 60x90/16.
Ум. друк. арк. 1.0, Обл.-вид. арк. 0,8.
Наклад 100. Зам. 296.

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

1135730

AB 38921
AB 38921