

УДК 546.183:547.79:661.693

ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $\text{Se}\cdots\text{Se}$, $\text{N}\cdots\text{P}$, $\text{Se}\cdots\text{H}$ НА СТРУКТУРУ 1,4-бис(ФЕНИЛСЕЛЕНИЛ)-3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА В КРИСТАЛЛЕ И РАСТВОРЕ

© 2025 г. В. В. Сущев¹, Н. В. Золотарева¹, М. Д. Гришин¹, Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин¹,
А. Н. Корнев^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
*e-mail: akornev@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 03.07.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 16.07.2024 г.

Взаимодействие аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (DDPCl_2 , I) с 2 экв. фенилселенолята лития (PhSeLi) приводит к замещению атомов хлора на PhSe -группу и образованию исключительно *цис*-изомера аннелированного 1,4-бис(фенилселенил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (II) согласно данным РСА. В кристалле II обнаружено нековалентное взаимодействие $\text{Se}\cdots\text{Se}$ 3.968 Å. *Цис*-изомер II оказался на 6.0 ккал/моль термодинамически более выгодным, чем *транс*-I, согласно расчетам методом DFT/B3LYP/6-31G(d). В растворе существует равновесие между *цис*-1,4-бис(фенилселенил)- и 1,1-бис(фенилселенил)-формой, образуемой благодаря легкой миграции PhSe -группы. В стабилизации 1,1-изомера принимают участие нековалентные взаимодействия $\text{N}\cdots\text{P}$, $\text{Se}\cdots\text{H}$. Кристаллографическая информация для структуры (CCDC № 2357640).

Ключевые слова: диазадифосфапенталены, диазафосфолы, двухкоординированный фосфор, нековалентные взаимодействия селен-селен, азот-фосфор

DOI: 10.31857/S0132344X25010046, EDN: MNKNJO

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) — принадлежат к новому классу фосфоразотистых гетероциклов, обладающих 10πе-ароматической системой (схема 1) [1].

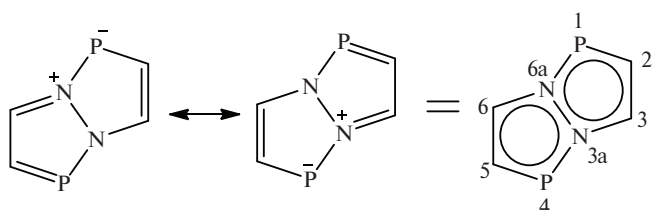


Схема 1

Из химических свойств DDP в первую очередь следует отметить их высокую донорную способность [2, 3], в отличие от родственных ази- и диазафосфолов [4, 5]. Диазадифосфапенталены оказались первыми фосфорорганическими гетероциклами, способными образовывать комплексы с переносом заряда с органическими π-акцепторами [2, 6, 7]. Функционализация диазадифосфапенталенов элементоорганическими заместителями, в состав которых входят легко

поляризуемые гетероатомы, представляет собой актуальную задачу в свете создания новых строительных блоков для материалов молекулярной электроники. Целью настоящей работы является функционализация аннелированного диазадифосфапенталена фенилселенидными заместителями по атомам фосфора. Рассматривается синтез и необычное строение *цис*-1,4-бис(фенилселенил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена, демонстрирующего нековалентное внутримолекулярное взаимодействие $\text{Se}\cdots\text{Se}$, участвующее в стабилизации *цис*-изомера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Операции по синтезу проводили в условиях вакуума и атмосфере высокочистого аргона. Тетрагидрофуран (ТГФ) очищали кипячением и перегонкой над натрием в присутствии бензофенона (кетил-Na). Фенилселенол (PhSeH) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки и хранили в ампуле под аргоном.

Синтез [*цис*-(PhSe)₂(DDP)] (II). К раствору аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифос-

фапенталена (I, [2]) (0.42 г, 1.0 ммоль) в 30 мл ТГФ добавляли при 0°C раствор фенилселенолята лития (0.33 г, 2.0 ммоль), приготовленного из PhSeH и BuLi (1 : 1) в том же растворителе. Реакционную смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре и концентрировали. Выпавшие красные кристаллы продукта перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Выход II 0.58 г (88%). Соединение II на воздухе неустойчиво вследствие гидролиза.

Найдено, %: C 57.92; H 4.60; N 4.19.

Для C₃₂H₃₀N₂P₂Se₂ (M = 664.02)

вычислено, %: C, 58.02; H, 4.564; N, 4.23.

Спектр ЯМР ¹H (THF-d₈; δ, м. д.): 8.00–6.50 (м, 18 H, Ar); 3.35–2.60 (м, 8 H, CH₂).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (THF-d₈; δ, м. д.): 113.7 (с), 227.1 (д, 55 Гц), 70.4 (д, 55 Гц).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1604 сл, 1586 сл, 1575 сл, 1558 ср, 1490 сл, 1435 сл, 1358 ср, 1340 ср, 1279 сл, 1170 с, 1122 с, 1074 ср, 1068 ср, 1039 сл, 1018 ср, 999 сл, 968 сл, 941 сл, 906 сл, 973 сл, 957 с, 780 с, 762 сл, 741 ос, 718 с, 690 с, 666 сл, 649 с, 640 сл, 596 ср, 534 сл, 497 ср, 470 сл, 463 ср, 452 с.

Спектры ЯМР ¹H, ³¹P, регистрировали на приборе Bruker AV400 (400 МГц). ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле 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”.

РСА соединения [цис-(PhSe)₂(DDP)] (II) проведено на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoKα-излучение, ω-сканирование, λ = 0.71073 Å). Экспериментальный набор интенсивностей был интегрирован с помощью программы SAINT [8]. Программа SADABS [9] использовались для введения поправок на поглощение. Структура решена “dual-space” методом с использованием программы SHELXT [10]. Все неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F²_{hkl} в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [11]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника (U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)). Параметр абсолютной структуры (Flack) для соединения II близок к нулю (0.025(3)). Поскольку уточнение с использованием инструкций TWIN/BASF не приводит к значимому изменению в факторах достоверности, структура финально уточнена как монокристалл.

Кристаллографическая информация для II депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2357640; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Квантовохимические расчеты молекул методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G(d) выполнены с использованием программы GAUSSIAN-09. Геометрия изомеров II соответствует энерге-

тическим минимумам. Нахождение стационарных точек при оптимизации геометрии подтверждается тем, что все вычисленные колебательные частоты оказались действительными.

Анализ топологии электронной плотности (ЭП) в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [12, 13] выполнен с использованием программы AIMAll [14].

Рассеивающий фактор независимой области ячейки (Кристаллический инвариом). Для получения кристаллического инвариома соединения II был проведен одноточечный расчет методом DFT (функционал PBE0 [15] с полноэлектронным базисным набором Jorge-DZP для всех атомов [16–20]) в программе CRYSTAL17 [21]. Параметры ячейки и координаты атомов соответствуют данным, полученным при рентгеноструктурном анализе. Программа VESTA Ver. 3.5.7 [22] использовалась для получения 36093 уникальных индексов Миллера (sin Θ/λ = 1.16 Å⁻¹). Опция XFAC программы CRYSTAL17 использовалась для создания набора теоретических структурных факторов для соединения II из функции электронной плотности. На основании рассчитанных структурных амплитуд с помощью программы MoPro [23] были получены заселенности сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и мультипольные параметры (P_{lm}), описывающие ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия (k, k') для каждого атома соединения II. Коэффициенты k, k' для атомов водорода были равны 1.2. Полученные значения P_{val}, P_{lm}, k и k' использовались (но сами не уточнялись) для уточнения координат и тепловых параметров атомов по экспериментальным отражениям в реальной симметрии кристалла II. Анализ топологии экспериментально-теоретической функции ρ(r) проводился с помощью пакета программ WINXPRO [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (I) с фенилселенолятом лития протекает в тетрагидрофуране с образованием единственного продукта II (схема 2), который был охарактеризован методом РСА.

Молекулярная структура II представлена на рис. 1, кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1; основные длины связей (Å) и валентные углы для соединения II (град) представлены в табл. 2.

Наиболее необычной деталью строения молекулы II является цис-расположение фенилселенидных заместителей с коротким контактом Se...Se, составляющим 3.9683(5) Å. Это значение лишь незначительно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов селена (3.8 Å) [25]. DDP-каркас при этом подвергается

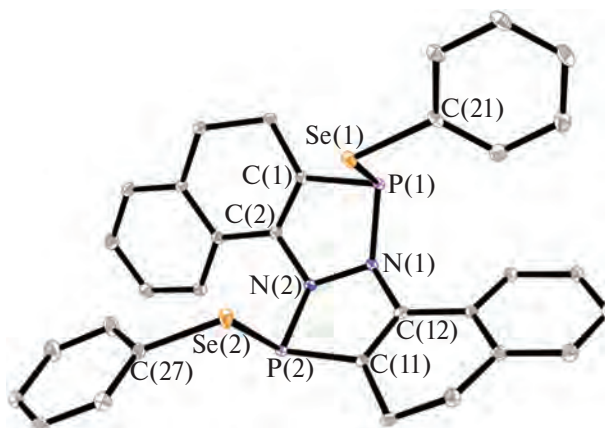
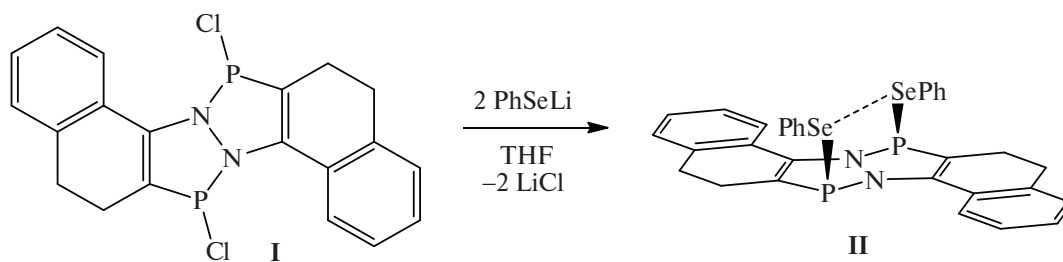


Рис. 1. Молекулярная структура соединения II. Приведены эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{32}H_{26}N_2P_2Se_2$
M	658.41
Температура, К	100(2)
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$P2_12_12_1$
a , Å	8.6947(8)
b , Å	16.0158(14)
c , Å	19.6883(17)
V , Å ³	2741.6(4)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.595
μ , мм ⁻¹	2.840
$F(000)$	1320
Размеры кристалла, мм	0.41 × 0.20 × 0.13
Область сбора данных по θ , град	2.429–30.033
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	38553
Независимых отражений	8021
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	7306
Число уточняемых параметров	343
R_{int}	0.0527
S	1.012
$R1/wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0263/0.0520
$R1/wR2$ (все отражения)	0.0328/0.0536
Остаточная электронная плотность ρ_{min}/ρ_{max} , е/Å ³	0.519/–0.448

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в соединении II

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Se(1)-P(1)	2.3029(7)	Se(2)-P(2)	2.3244(7)
Se(1)-C(21)	1.928(3)	Se(2)-C(27)	1.931(3)
P(1)-N(1)	1.755(2)	P(2)-N(2)	1.759(2)
P(1)-C(1)	1.794(3)	P(2)-C(11)	1.800(3)
N(1)-C(12)	1.398(3)	N(2)-C(2)	1.403(3)
C(1)-C(2)	1.344(4)	C(11)-C(12)	1.344(4)
N(1)-N(2)	1.434(3)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
P(1)Se(1)C(21)	99.33(8)	P(2)Se(1)C(27)	97.85(8)
N(1)P(1)Se(1)	108.90(8)	N(2)P(2)Se(2)	110.76(8)
N(1)P(1)C(1)	87.05(11)	N(2)P(2)C(11)	87.38(11)
C(1)P(1)Se(1)	96.78(8)	C(11)P(2)Se(2)	98.35(9)
P(1)N(1)N(2)	114.31(16)	P(2)N(2)N(1)	113.97(16)
P(1)N(1)C(12)	123.03(18)	P(2)N(2)C(2)	124.18(18)
C(12)N(1)N(2)	108.3(2)	C(2)N(2)N(1)	107.8(2)

сильному искажению. В молекуле имеется значительный перегиб по связи N(1)–N(2) с торсионными углами P(1)–(1)–N(2)–P(2) 127.3(1)° и C(12)–N(1)–N(2)–C(2) 155.9(2)°. В результате сумма валентных углов при атомах азота составляет 345.6(6)° для N(1) и 345.9(6)° для N(2) соответственно, а двугранный угол между плоскостями двух гетероциклов составляет 38.7°. Пятичленные циклы в соединении II неплоские, со средним отклонением атомов от усредненных плоскостей 0.058 (P(1)N(1)N(2)C(2)C(1)) и 0.050 Å (P(2)N(2)N(1)C(12)C(11)). Связи Se(1)–P(1) и Se(2)–P(2) образуют углы 75.7° и 72.4° с плоскостями соответствующих пятичленных гетероциклов. Заметим также, что связи Se(1)–P(1) 2.3029(7) и Se(2)–P(2) 2.3244(7) в II слегка удлинены в сравнении с одинарными связями Se–P (2.09–2.29 Å) в известных соединениях [26–28].

Можно предположить, что наблюдаемая конформация соединения II связана с реализацией внутримолекулярного Se...Se взаимодействия. В обзоре [29] проанализированы структурные данные соединений R–Se–X, имеющих межмолекулярные контакты Se...Se до 5.0 Å. Наиболее сильное взаимодействие Se...Se (3.80 Å) наблюдается при параллельном расположении связей R–Se (схема 3). Энергия такого межмолекулярного взаимодействия достигает ~2.3 ккал/моль.

В соединении II расположение связей Ph–Se также близко к параллельному, изображенному на схеме 3. Торсионный угол Se(1)–P(1)–P(2)–Se(2) составляет 14.5(2)°. На рис. 2 приведены структуры *цис*- и *транс*-изомеров II, геометрия которых оптимизирована методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

По структурным параметрам молекула *цис*-изомера II (а) (далее по тексту **IIa**) имеет близ-

кое сходство с экспериментально установленной структурой. Расчеты показали, что *цис*-изомер (IIa) оказался на 6.0 ккал/моль более выгодным по об-

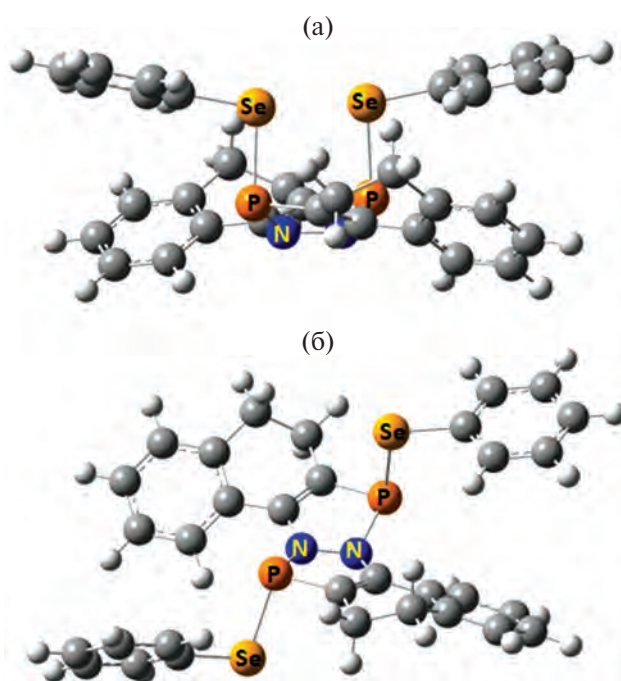
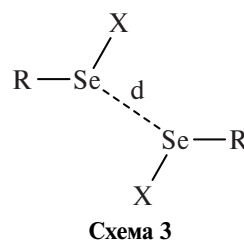


Рис. 2. Общий вид структур *цис*- (а) и *транс*- (б) изомеров II, оптимизированных методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

щей энергии, чем *транс*-изомер II (б) (далее по тексту **IIb**), в котором не наблюдается короткого контакта Se...Se. При этом стоит заметить, что DDP-каркас **IIb** имеет также значительные искажения. Торсионные углы P–N–N–P и C–N–N–C в **IIb** составляют 141.3° и 159.8° соответственно.

На сегодняшний день известно 15 структурно охарактеризованных 1,4-замещенных диазидифосфопенталенов [30]. Из них подавляющее большинство (**11**) являются *транс*-изомерами (с расположением заместителей по разные стороны DDP-каркаса). На образование *цис*- или *транс*-изомеров влияют несколько факторов, из которых, в первую очередь, следует выделить стерические влияния заместителей, внутри- и межмолекулярные взаимодействия в кристалле, а также особенности кристаллической упаковки.

Диазидифосфопенталены, содержащие легкополяризуемые группы P–X (X = Cl, Br, I, –SPh), имеют низкие барьеры инверсии конфигурации атомов фосфора, что приводит к равновесию *цис*- и *транс*-изомеров в растворе. Такими свойствами, в частности, обладают 1,4-дихлориды 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенов (схема 4) [31] и 1,4-*бис*(толилсульфанил)-DDP [32].

Кроме того, в донорных растворителях была обнаружена миграция атома хлора от одного атома фосфора к другому (схема 4), хотя присутствие 1,1-дихлорзамещенных DDP в растворе очень незначительное.

Для соединения II можно также предположить наличие пирамидальной инверсии в растворе и миграцию PhSe-группы. Спектр ЯМР ^{31}P соединения II подтвердил наши предположения. Два дублета (227.1 и 70.4 мд) с константой спин-спинового взаимодействия 55 Нз свидетельствуют о присутствии в растворе 1,1-изомерной формы, содержащей две PhSe-группы у одного атома фосфора (70.4 мд) и диазафосфольный фрагмент с двухкоординированным атомом фосфора (227.1 м.д.) (изомер **IIc**, рис. 3).

Кроме дублетов в спектре ЯМР ^{31}P присутствует синглет при 113.7 м.д., который можно отнести к 1,4-*цис*-форме **IIa**, имеющей два эквивалентных атома фосфора. 1,4-*Транс*-форма **IIb** в растворе, очевидно, не присутствует, поскольку она термодинамически наименее выгодна. Соотношение изомерных форм **IIa** и **IIc** в растворе по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P составляет 1 : 1.4.

Оптимизированная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) геометрия изомерной 1,1-формы соединения II приведена на рис. 3.

Расчеты показали, что 1,1-форма (**II(c)**) оказалась термодинамически даже более выгодной, чем 1,4-*цис*-форма на 3.1 ккал/моль, что согласуются с данными спектроскопии ЯМР ^{31}P . Таким образом, в растворе имеет место равновесие форм **IIa** и **IIc** (схема 5).

При образовании формы **IIc** происходит существенное удлинение одной из связей N–P. По

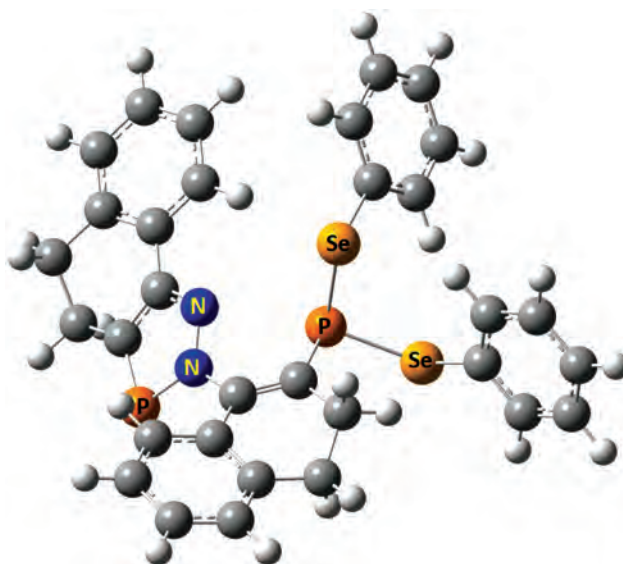
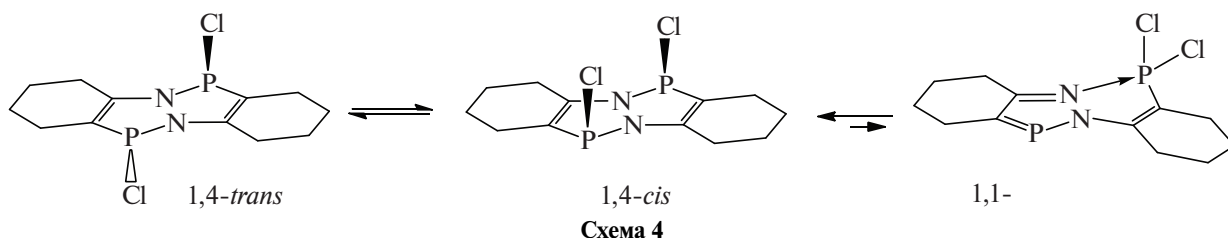


Рис. 3. Геометрия изомерной 1,1-(PhSe)₂-формы соединения **IIc**, оптимизированная методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

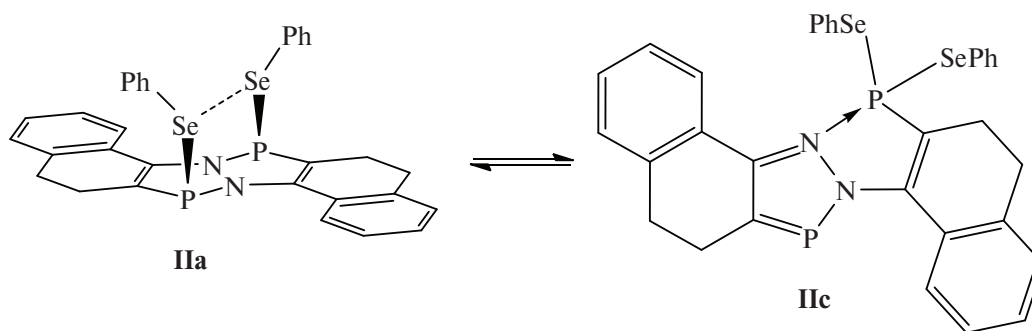


Схема 5

данным DFT расчетов, расстояние N...P составляет 2.793 Å, что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (3.35 Å) [25].

Изомерные формы IIa и IIc были исследованы в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) на наличие критических точек, соответствующих внутримолекулярным валентным и нековалентным взаимодействиям (рис. 4).

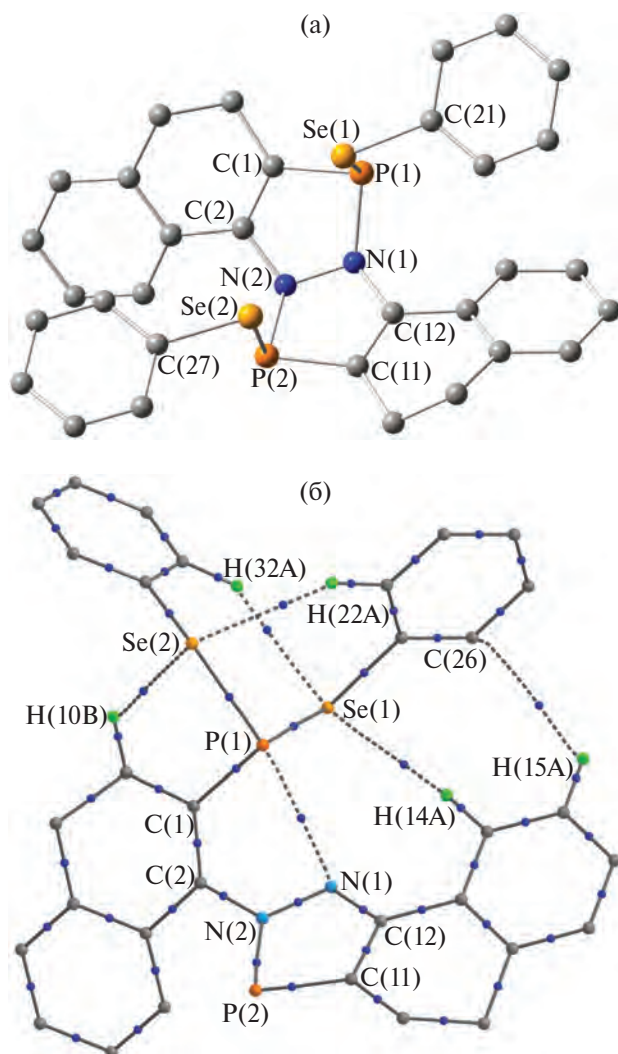


Рис. 4. Молекулярные графы изомерных форм IIa (а) и IIc (б). Приведены только атомы водорода, принимающие участие в реализации внутримолекулярных взаимодействий.

Энергия взаимодействия P(1)–N(1), рассчитанная по корреляционной зависимости, предложенной Эспиной с соавторами (EEML) [33, 34], составляет 81.5 ккал/моль для ковалентной связи в IIa и 4.0 ккал/моль для нековалентного взаимодействия в форме IIc (табл. 3). Энергии связей P(2)–C(11), P(2)–N(2), N(1)–N(2), N(1)–C(12) в форме IIc заметно увеличены по сравнению с таковыми в IIa вследствие ароматизации пятичленного цикла. По этой же причине полуторная связь C(11)–C(12) в IIc имеет меньшую энергию, чем двойная связь C(11)–C(12) в IIa. В остальном энергии взаимодействий в молекуле II отличаются для изомерных форм IIa и IIc не так существенно (табл. 3).

Помимо валентных взаимодействий в IIa наблюдается ожидаемый внутримолекулярный контакт между двумя атомами селена (Se(1)···Se(2) 1.1 ккал/моль) и два C···H контакта между атомами водорода фенилселенолята и атомами углерода DDP (0.4 и 0.4 ккал/моль). Очевидно, что в сумме эти контакты стабилизируют *цис*-форму изолированной молекулы IIa (1.9 ккал/моль).

Заметим, что нековалентное взаимодействие Se···Se в изомере IIc отсутствует, несмотря на близкое расстояние между атомами селена (3.724 Å), что еще раз свидетельствует о его направленном характере.

В свою очередь, для изомерной формы IIc удастся обнаружить критические точки (3, –1), соответствующие четырем Se···H и одному C···H внутримолекулярным контактам. Общая энергия этих нековалентных взаимодействий составляет 8.7 ккал/ммоль (табл. 3).

Валентные взаимодействия в гетеропенталеновом каркасе, за исключением P–N и одного P–C контакта характеризуются отрицательным значением лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в соответствующих критических точках (3, –1). Отметим, что связи P(1)–N(1), P(2)–N(2) в IIa и P(2)–N(2), P(2)–C(11) в IIc, несмотря на положительное значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ могут быть также отнесены к типу ковалентного полярного взаимодействия (shared interaction) за счет отрицательных значений электронной энергии $he(\mathbf{r})$ [35–38]. В свою очередь, P(1)–N(1) в IIc и все без исключения неко-

Таблица 3. Основные топологические характеристики в критических точках (3, –1) для изомерных форм Па и Пс

Связь	$v(\mathbf{r})$, а.е.		$\rho(\mathbf{r})$, а.е.		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, а.е.		$h_c(\mathbf{r})$, а.е.		E_{EML} , ккал/моль	
	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс
Se(1)–P(1)	–0.075	–0.078	0.100	0.105	–0.075	–0.097	–0.047	–0.051	23.5	24.5
Se(2)–P(2)	–0.075		0.101		–0.075		–0.047		23.6	
Se(2)–P(1)		–0.077		0.102		–0.084		–0.049		24.1
Se(1)–C(21)	–0.168	–0.167	0.150	0.151	–0.123	–0.133	–0.099	–0.100	52.8	52.3
Se(2)–C(27)	–0.168	–0.159	0.150	0.147	–0.123	–0.123	–0.099	–0.095	52.8	49.8
P(1)–N(1)	–0.260	–0.013	0.138	0.021	0.161	0.054	–0.110	0.000	81.5	4.0
P(2)–N(2)	–0.260	–0.303	0.138	0.143	0.162	0.375	–0.110	–0.105	81.6	95.2
P(1)–C(1)	–0.312	–0.263	0.166	0.156	–0.047	–0.144	–0.162	–0.149	97.9	82.4
P(2)–C(11)	–0.312	–0.394	0.166	0.178	–0.046	0.255	–0.162	–0.165	97.9	123.7
N(1)–C(12)	–0.651	–0.960	0.299	0.347	–0.893	–0.810	–0.437	–0.581	204.2	301.3
N(2)–C(2)	–0.651	–0.569	0.298	0.283	–0.894	–0.854	–0.437	–0.391	204.1	178.6
C(1)–C(2)	–0.490	–0.481	0.332	0.330	–0.915	–0.904	–0.360	–0.353	153.8	150.9
C(11)–C(12)	–0.491	–0.385	0.332	0.300	–0.915	–0.765	–0.360	–0.288	153.9	120.9
N(1)–N(2)	–0.425	–0.582	0.307	0.370	–0.485	–0.686	–0.273	–0.377	133.2	182.7
Se(1)…Se(2)	–0.004		0.009		0.022		0.001	1.1		
C(8)…H(32A)	–0.001		0.003		0.009		0.001	0.4		
C(18)…H(26A)	–0.001		0.003		0.010		0.001	0.4		
Se(1)…H(14A)		–0.004		0.008		0.025		0.001		1.3
Se(1)…H(32A)		–0.008		0.014		0.040		0.001		2.4
Se(2)…H(10B)		–0.008		0.013		0.043		0.002		2.4
Se(2)…H(22A)		–0.007		0.013		0.037		0.001		2.2
C(26)…H(15A)		–0.001		0.003		0.009		0.001		0.4

валентные взаимодействия в Па и Пс имеют положительные значения как лапласиана электронной плотности, так и электронной энергии, что позволяет отнести их к “взаимодействию закрытых оболочек” (closed-shell interaction). В данном типе взаимодействия атомов доминирует отток электронной плотности от критической точки в сторону ядер, что характерно для ионных и водородных связей, а также ван-дер-ваальсовых и специфических взаимодействий [38].

Для того чтобы исследовать экспериментально-теоретическую топологию электронной плотности в кристалле, мы использовали подход, основанный на рассеивающем факторе независимой области ячейки (кристаллический инвариант). Этот подход надежно себя зарекомендовал при изучении топологии электронной плотности в отсутствии прецизионных рентгеноструктурных исследований [39–44]. Здесь представляется важным понять реализуются ли Se…Se взаимодействия в кристалле (рис. 5). Отметим, что расстояния Se…Se в кристалле составляют 3.9683(5) Å и заметно превосходят аналогичные расстояния после оптимизации геометрии молекулы Па (3.6771 Å). Энергия Se…Se взаимодействия в кристалле Па составляет 0.7 ккал/моль и ожидаемо меньше по сравнению

с изолированной молекулой (1.1 ккал/моль). С точки зрения распределения деформационной электронной плотности эти взаимодействия являются “пик-пик” взаимодействиями (рис. 6). Очевидно, что энергии Se…Se взаимодействия в кристалле Па недостаточно, чтобы стабилизи-

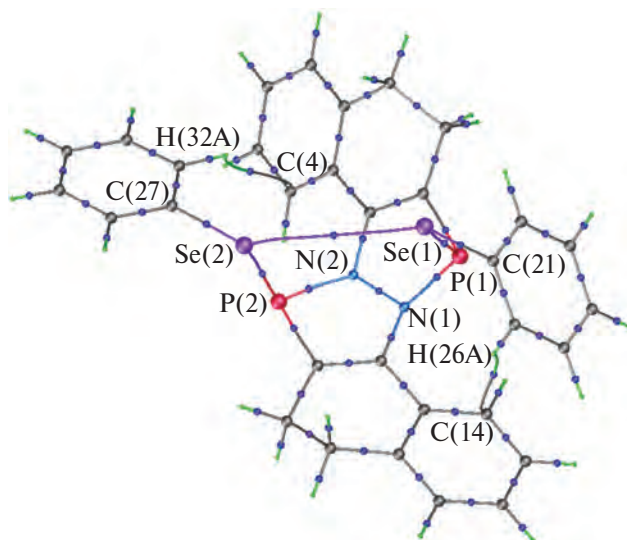


Рис. 5. Экспериментально-теоретический молекулярный граф соединения Па.

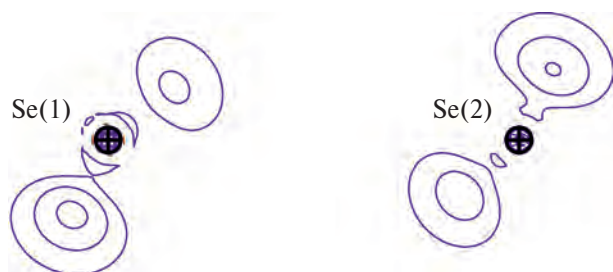


Рис. 6. Распределение деформационной электронной плотности в области контакта Se...Se.

ровать *цис*-конформацию. Однако в Па реализуются два внутримолекулярных C(4)⋯H(32A) и C(14)⋯H(26A) взаимодействия (рис. 5), энергия которых составляет 2.8 ккал/моль. Кроме того, атомы селена принимают участие в Se(1)⋯H(7) и Se(2)⋯H(15) межмолекулярных взаимодействиях. Энергия этих взаимодействий равна 2.3 ккал/моль. По-видимому, в сумме эти взаимодействия и стабилизируют *цис*-конформацию молекулы Па в кристалле (фиксируют расположение атомов селена в кристалле). Общая энергия всех вышеотмеченных составляет 5.8 ккал/моль. Отметим, что эта величина хорошо согласуется с разницей энергии между *цис*- и *транс*-конформациями в II по данным DFT расчетов (6.0 ккал/моль).

Интересно отметить, что, согласно теории Бейдера [12, 13], связь Se(1)–C(21) является ковалентной ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$), а Se(2)–C(27) – промежуточной ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$). Возможно, это связано с несколько различным распределением зарядов на этих связях. Атом Se(1) имеет несколько больший отрицательный заряд ($-0.17e$), по сравнению с Se(2) атомом ($-0.11e$). В свою очередь, атом C(21) имеет менее отрицательный заряд ($-0.08e$) по сравнению с C(27) атомом ($-0.12e$). Отметим, что в кристалле атомы селена заряжены более отрицательно, чем по данным расчета ($-0.04e$). Взаимодействия P–N и N–N являются промежуточными ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$), а P–Se – ковалентными ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$). Заряды на атомах азота ($-0.79e$, $-0.84e$) и фосфора ($1.15e$, $1.09e$) с учетом отличия в агрегатном состоянии (кристалл и газовая фаза) хорошо согласуются с расчетными.

Таким образом, с помощью методов РСА, ЯМР ^{31}P и квантово-химических расчетов было показано, что синтезированный нами *бис*(фенилселенил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфатентален имеет различное строение в кристалле и растворе. В стабилизации 1,4-*цис*-формы в кристалле принимают участие нековалентные внутримолекулярные взаимодействия Se...Se, C...H, в то время как стабильности 1,1-формы в растворе способствуют нековалентные взаимодействия N...P, Se...H.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания FFSE-2023-0003 по теме “Рациональный дизайн, новые аспекты строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений” (№ 123031000054-5) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Yu.S. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3243.
2. Panova Y.S., Sushev V.V., Dorado Daza D.F. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 11337.
3. Panova Yu., Khristolyubova A., Zolotareva N. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 5890.
4. Gupta N. // Phosphorus Heterocycles II. Topics in Heterocyclic Chemistry / Bansal R. ed. Berlin: Heidelberg Springer, 2010. V. 21. P. 175.
5. Karaghiosoff K., Cleve C., Schmidpeter A. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1986. V. 28. № 1–2. P. 289.
6. Zolotareva N.V., Sushev V.V., Panova Y.S. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88(2). P. e202200438.
7. Grishin M.D., Zolotareva N.V., Panova Yu.S. et al. // Mendelev Comm. 2023. V. 33. P. 631.
8. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
9. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
12. Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ., 1990.
13. Cortes-Guzman F., Bader R.F.W. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 662662.
14. Keith T.A. AIMAll. Version 17.11.14. Overland Park KS USA: TK Gristmill Software, 2017. <https://aim.tkgristmill.com/>
15. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
16. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
17. Feller D. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1571.
18. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 1045.
19. Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R. et al. // J. Mol. Struc. 2005. V. 718. P. 219.
20. Camiletti G.G., Machado S.F., Jorge F.E. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 2434.

21. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
22. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
23. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
24. Stash A.I., Tsirelson V.G. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
25. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 871.
26. Parveen S., Kilian P., Slawin A.M. et al. // Dalton Trans. 2006. V. 21. P. 2586.
27. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Sukhov B.G. et al. // Mendeleev Comm. 2012. V. 22. № 1. P. 18.
28. Artem'ev A.V., Gusarova N.K., Malysheva S.F. et al. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 16. P. 2141.
29. Veljković I.S., Kretić D.S., Veljković D.Ž. // CrystEngComm. 2021. T. 23. № 18. C. 3383.
30. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // The Cambridge structural database. Structural Science. 2016. V. B72(2). P. 171.
31. Панова Ю.С., Христолобова А.В., Суцев В.В., и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. С. 1973 (Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Sushev V.V., et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2021. V. 70. P. 1973).
32. Sushev V.V., Zolotareva N.V., Grishin M.D., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. Suppl. 3. P. S713.
33. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
34. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. P. 457.
35. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. // Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-Ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry. IOP Publ., Bristol, 1996.
36. Cremer C., Kraka E. // Croat. Chim. Acta. 1984. V. 57. P. 1259.
37. Bader R.F.W. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7314.
38. Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. Rev. V. 78. P. 283.
39. Fukin G.K., Cherkasov A.V. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
40. Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
41. Rumyantsev R.V., Zhigulin G.Yu., Zabrodina G.S. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 41.
42. Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Belyakova A.V. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 2792.
43. Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 12625.
44. Bubnov M.P., Zolotukhin A.A., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 9151.

Influence of Noncovalent Se...Se, N...P, and Se...H Interactions on the Structures of 1,4-Bis(phenylselenyl)-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene in Crystal and Solution

V. V. Sushev^a, N. V. Zolotareva^a, M. D. Grishin^a, R. V. Rumyantsev^a, G. K. Fukin^a, and A. N. Kornev^{a,*}

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: akornev@iomc.ras.ru

The reaction of annelated 1,4-dichloro-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene (DDPCl₂, I) with 2 equivalents of lithium phenyl selenolate (PhSeLi) results in the substitution of the chlorine atoms by the PhSe group and formation of exclusively *cis* isomer of annelated 1,4-bis(phenylselenyl)-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene (II) according to the XRD data. The noncovalent Se...Se interaction (3.968 Å) is observed in the crystal of compound II. The *cis*-II isomer is by 6.0 kcal/mol thermodynamically more favorable than *trans*-I according to the DFT/B3LYP/6-31G(d) calculations. The *cis*-1,4-bis(phenylselenyl) and 1,1-bis(phenylselenyl) isomers (the latter is formed due to the easy migration of the PhSe group) are equilibrated in the solution. Noncovalent N...P and Se...H interactions participate in the stabilization of the 1,1-isomer. The crystallographic structural information is available at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CIF file CCDC no. 2357640).

Keywords: diazadiphosphapentalenes, diazaphospholes, two-coordinated phosphorus, selenium–selenium and nitrogen–phosphorus noncovalent interactions