

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЗИНА ЦИКЛОГЕКСАНОНА С PBr_3 . КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИС(4-БРОМ-3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕН-1-ИЛ)АМИНА

Ю.С. Панова, В.В. Суцев, А.В. Христолюбова, Н.В. Золотарева,
Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин, А.Н. Корнев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

Изучено взаимодействие азина циклогексанона с бромидом фосфора(III) без растворителя. Показано, что основным продуктом реакции является циклогексан-аннелированный 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (**2**, DDP- Br_2 , 57 %). Побочными продуктами синтеза оказались *трис*(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин (**3**, 8 %) и бромид аммония. Молекулярная структура соединения **3** изучена методом РСА. Кристаллическая ячейка содержит две пары энантиомеров и восемь сольватных молекул ТГФ, четыре из которых разупорядочены по двум положениям. Центральный атом азота N(7) в соединении **3** образует три связи с атомами фосфора DDP-фрагментов P(1), P(3), P(5), лежащими в одной плоскости. Располагающиеся ближе к центру молекулы атомы азота гетеропенталеновых фрагментов (N(2), N(4), N(6)) имеют плоскую конфигурацию (с суммой валентных углов 359,62; 359,50; 359,38° соответственно). В свою очередь, для атомов N(1), N(3), N(5) наблюдается большее отклонение от плоского строения (сумма валентных углов 353,85; 353,71; 353,96° соответственно). Периферийные связи фосфор–азот (P(2)–N(1) 1,689(2), P(4)–N(3) 1,691(3), P(6)–N(5) 1,690(2) Å) заметно короче соответствующих связей в соседних пятичленных циклах (P(1)–N(2) 1,744(2), P(3)–N(4) 1,738(3), P(5)–N(6) 1,733(2) Å). Различие в длинах связей фосфор–бром P(2)–Br(1) 2,4805(8), P(4)–Br(2) 2,4675(8), и P(6)–Br(3) 2,4836(8) Å может быть вызвано наличием различных коротких контактов $Br \cdots N$ между соседними молекулами соединения **3**, а также между соединением **3** и сольватными молекулами ТГФ. Предполагается, что соединение **3** образуется в ходе побочной реакции дибромиды DDP (**2**) с бромидом аммония, который появился в реакционной смеси в результате частичного разложения азина циклогексанона при длительном нагревании его с бромидом фосфора.

Ключевые слова: диазидифосфапенталены, диазафосфолы, азины.

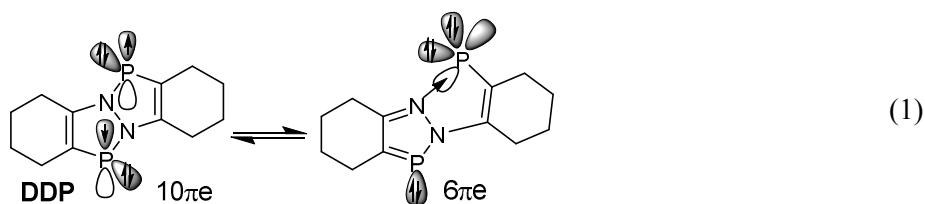
Введение

Объектами наших исследований являются 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP), которые в иерархии элементоорганических фосфорсодержащих гетероциклов принадлежат к классам аннелированных азафосфолов [1–8] и диазафосфолов [9–16], свойства которых хорошо изучены и описаны в многочисленных обзорах и статьях, из которых следует, что в основном эти соединения имеют ароматический характер [17], а свободная электронная пара атомов фосфора малоактивна в химических реакциях и, в частности, при комплексообразовании с металлами [18]. Тем не менее, аннелирование азафосфолов ароматическими циклами способствует увеличению их реакционной способности и открывает новые возможности практического применения, о чем, в частности, свидетельствует яркое название недавнего обзора М.Ф. Кейна («1,2-(Бенз)азафосфолы: медленное начало светлого будущего») [19]. Подобные соединения могут служить катализаторами гидрофункционализации неопределенных субстратов [20], реагентами для трансметаллирования [21] и метатезиса σ -связей [22].

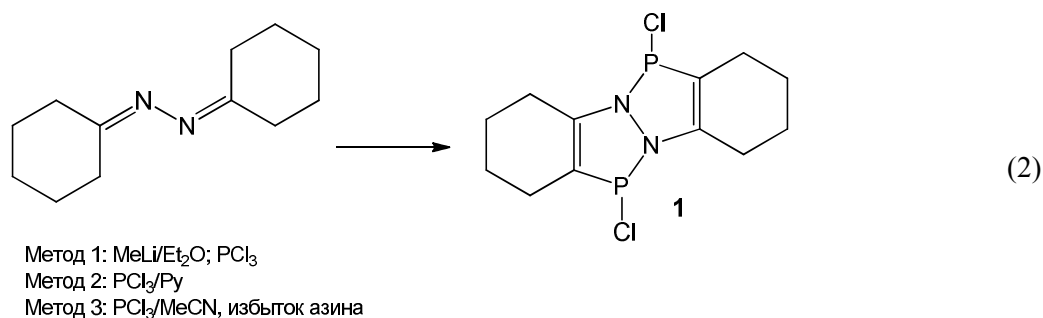
3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) представляют собой новый класс элементоорганических гетероциклов, главной особенностью которых является двойственность химических свойств, связанная с необычным электронным строением. По мере накопления эксперименталь-

Химия элементоорганических соединений

ного материала стало очевидным, что 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены являются стабилизированными формами синглетных фосфиниденов [23, 24]. Превращение 10- π -электронной гетеропенталеновой системы в стабилизированный фосфиниден происходит при удлинении связи P–N, чему способствуют слабые кислоты и основания Льюиса (схема 1).



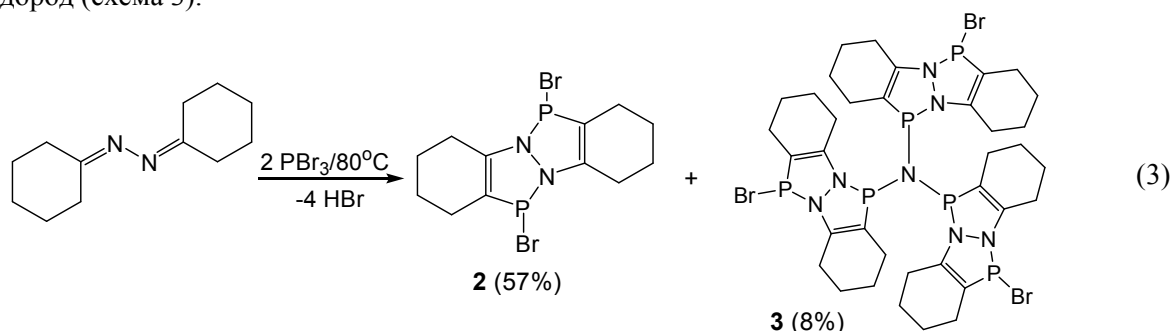
Согласно DFT расчетам нижняя свободная молекулярная орбиталь DDP имеет высокую локализацию у атома фосфора (фосфиниденового типа), когда длина P–N связи достигает значения 2,5 Å. Химические свойства DDP можно четко разделить на два типа. К первому типу относятся реакции гетероциклической системы (образование π -комплексов с органическими π -акцепторами [25], реакции циклоприсоединения [26]), ко второму – реакции стабилизированного синглетного фосфинидена (олигомеризация [23], комплексообразование с солями металлов и кислотами Льюиса [27–29], реакции окислительного присоединения [30–33], образование аддуктов с карбенами [34, 35]). Для синтеза дихлор-прекурсоров DDP нами использовались различные подходы, в частности, предварительное металлирование азина с последующей обработкой реакционной смеси трихлоридом фосфора [29], взаимодействие азина с PCl_3 в присутствии пиридина [29], проведение реакции в ацетонитриле с избытком азина в качестве акцептора HCl [36] (схема 2):



В настоящей работе мы сообщаем о безрастворном способе получения дибром-производного DDP, который обеспечивает хороший выход целевого продукта, однако сопровождается побочной реакцией, приводящей к неожиданному продукту – *трис*(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амину, охарактеризованному методом РСА.

Обсуждение полученных результатов

Азин циклогексанона реагирует с трибромидом фосфора при комнатной температуре с образованием желтой массы, при нагревании которой до 80 °С начинает интенсивно выделяться бромоводород (схема 3).



По окончании выделения бромоводорода (~ 2 ч) к остатку добавили тетрагидрофуран. Основная часть твердой массы при этом перешла в раствор, из которого при концентрировании вы-

делили основной продукт (**2**) с препаративным выходом 57 %. Дибромид **2** был охарактеризован нами ранее как один из продуктов реакции галоидных алкилов с DDP [31].

Оставшаяся масса обладала плохой растворимостью в тетрагидрофуране, однако, при кипячении перешла в раствор; в остатке – небольшое количество мелких бесцветных кристаллов, которые оказались неорганическим соединением – бромидом аммония, образовавшимся, очевидно, в результате частичного разложения азина циклогексанона при нагревании с PBr_3 .

Горячий раствор был отфильтрован от бромида аммония и при охлаждении дал бледно-желтые кристаллы нового соединения (**3**), которое, по данным PCA, представляет собой аминотрифосфин, в котором атом азота связан с тремя атомами фосфора DDP-фрагментов (рис. 1). Избранные длины связей и валентные углы для соединения **3** приведены в табл. 1; кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры – в табл. 2.

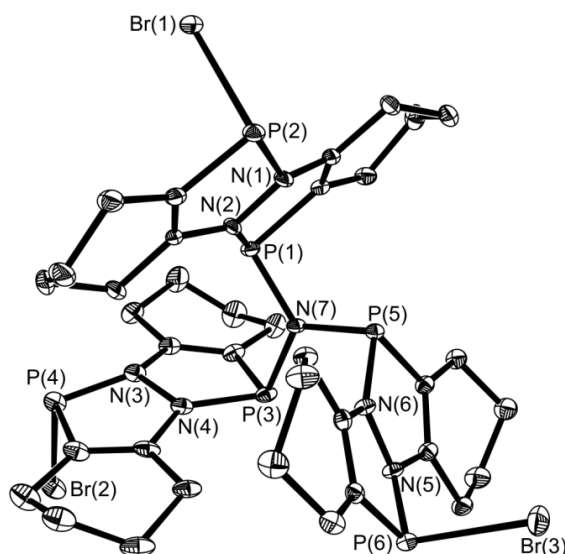


Рис. 1. Молекулярная структура *трис*(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин (3) (Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны)

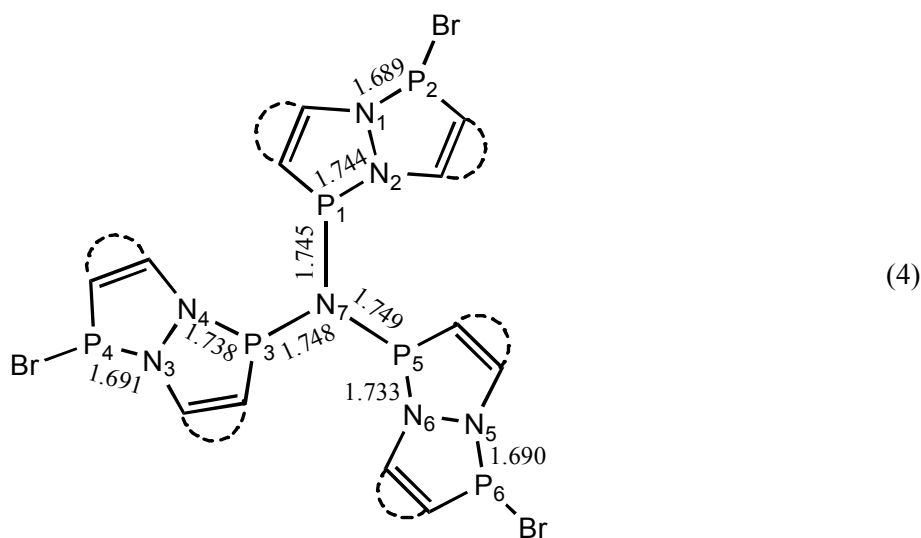
Таблица 1

Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) в соединении 3

Связь	d, Å	Угол	ω, град
P(1)–N(7)	1,745(2)	P(1)–N(7)–P(3)	120,01(13)
P(3)–N(7)	1,748(2)	P(1)–N(7)–P(5)	119,40(12)
P(5)–N(7)	1,749(2)	P(3)–N(7)–P(5)	120,60(12)
P(1)–N(2)	1,744(2)	N(2)–P(1)–N(7)	104,82(11)
P(3)–N(4)	1,738(3)	N(2)–P(1)–C(1)	87,10(12)
P(5)–N(6)	1,733(2)	N(7)–P(1)–C(1)	100,77(12)
P(2)–N(1)	1,689(2)	N(1)–P(2)–C(12)	88,59(12)
P(4)–N(3)	1,691(3)	N(1)–P(2)–Br(1)	101,41(9)
P(6)–N(5)	1,690(2)	C(12)–P(2)–Br(1)	99,67(10)
P(1)–C(1)	1,815(3)	C(6)–N(1)–N(2)	109,7(2)
P(3)–C(13)	1,808(3)	C(6)–N(1)–P(2)	129,93(18)
P(5)–C(25)	1,809(3)	N(2)–N(1)–P(2)	114,22(17)
P(2)–C(12)	1,775(3)	C(7)–N(2)–N(1)	109,9(2)
P(4)–C(24)	1,776(3)	C(7)–N(2)–P(1)	134,8(2)
P(6)–C(36)	1,768(3)	N(1)–N(2)–P(1)	114,91(17)
P(2)–Br(1)	2,4805(8)	C(6)–C(1)–C(2)	122,7(3)
P(4)–Br(2)	2,4675(8)	C(6)–C(1)–P(1)	112,8(2)
P(6)–Br(3)	2,4836(8)	C(2)–C(1)–P(1)	124,1(2)
N(1)–N(2)	1,411(3)	C(1)–C(6)–N(1)	115,0(2)
N(3)–N(4)	1,416(3)	N(5)–P(6)–Br(3)	103,08(9)
N(5)–N(6)	1,415(3)	N(3)–P(4)–Br(2)	104,55(9)

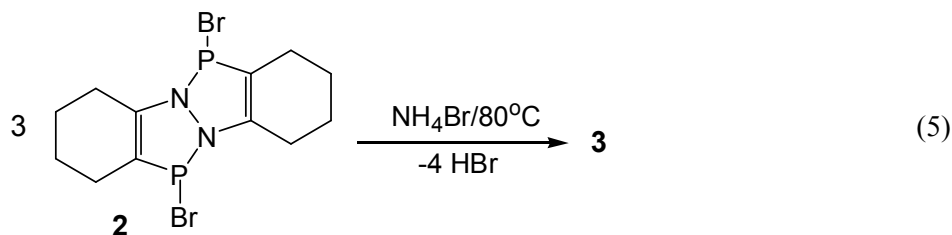
Химия элементоорганических соединений

Кристаллическая ячейка содержит две пары энантиомеров соединения **3** и восемь сольватных молекул ТГФ, четыре из которых разупорядочены по двум положениям. Центральный атом азота в соединении **3** плоский, что означает отсутствие у него основности за счет взаимодействия свободной электронной пары с тремя атомами фосфора. Взаимодействие это, однако, не вполне симметричное, о чем свидетельствуют немного различающиеся длины связей P(1)–N(7) 1,745(2), P(3)–N(7) 1,748(2), P(5)–N(7) 1,749(2). И, хотя эти различия близки к погрешности измерения, такая же закономерность присутствует и в других соединениях с плоским фрагментом NP₃, например в *трис*(дифенилфосфино)амине [37]. Различия в длинах связей P–N заметны и в соседних диазафосфольных фрагментах (схема 4).



Из схемы 4 видно, что более слабому P–N взаимодействию в центральном фрагменте NP₃ соответствует более сильное взаимодействие P–N в соседних диазафосфольных фрагментах. Геометрия атомов азота в гетеропенталеновых фрагментах различается. Атомы азота, располагающиеся ближе к центру молекулы (N(2), N(4), N(6)) имеют плоскую конфигурацию (с суммой валентных углов 359,62; 359,50; 359,38° соответственно), в то время как для атомов N(1), N(3), N(5) наблюдается большее отклонение от плоского строения (сумма валентных углов 353,85; 353,71; 353,96° соответственно). Такое отклонение влияет и на строение гетероциклов в целом. Пятичленные циклы, располагающиеся ближе к центру молекулы, имеют строение, близкое к планарному, со средним отклонением атомов от усредненной плоскости 0,025–0,028 Å, в то время как у периферийных циклов отклонение атомов заметно больше (0,050–0,057 Å). Рассматривая строение гетеропенталеновых фрагментов, можно также заметить, что периферийные связи фосфор–азот (P(2)–N(1) 1,689(2); P(4)–N(3) 1,691(3); P(6)–N(5) 1,690(2) Å) заметно короче соответствующих связей в соседних пятичленных циклах (P(1)–N(2) 1,744(2); P(3)–N(4) 1,738(3); P(5)–N(6) 1,733(2) Å). Это обстоятельство связано со способностью частичной ароматизации одного из пятичленных циклов за счет диффузной связи P–Br и более высокого положительного заряда на соответствующих атомах фосфора. Частичная ароматизация периферийных циклов заметна также и по удлинению двойных связей C=C (1,358(4)–1,365(4) Å) по сравнению с аналогичными связями в соседних пятичленных циклах (1,329(4)–1,340(4) Å). Длины связей P–Br в **3** различаются: P(2)–Br(1) 2,4805(8); P(4)–Br(2) 2,4675(8), и P(6)–Br(3) 2,4836(8) Å, так же как и суммы валентных углов при соответствующих атомах фосфора: P(2) 289,67; P(4) 293,62; P(6) 290,41°. Отчасти это может быть вызвано наличием различных коротких контактов Br⋯N между соседними молекулами соединения **3**, а также между соединением **3** и сольватными молекулами ТГФ.

Касательно механизма образования **3** можно предположить, что это соединение образовалось в результате побочной реакции дибромидом DDP (**2**) с бромидом аммония (схема 5), который появился в реакционной смеси в результате частичного разложения азина циклогексанона при длительном нагревании его с бромидом фосфора.



Заключение

Разработан безрастворный способ синтеза аннелированного 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена; выделен и структурно охарактеризован побочный продукт реакции – *трис*(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин.

Экспериментальная часть

Все работы по синтезу и выделению образцов проводили в вакууме и высокочистом аргоне с использованием техники Шленка. Тетрагидрофуран (ТГФ) был предварительно осушен путем дистилляции над натрием в присутствии бензофенона. Азин циклогексанона получен по описанной методике [38].

ИК-спектры полученных соединений в виде суспензий в вазелиновом масле регистрировались на ИК Фурье-спектрометре «ФСМ 1201» в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} .

Элементный анализ выполняли с использованием элементного анализатора «Elementar vario EL cube», позволяющего определять содержание Н, С, N. Содержание Р определяли по сухому остатку в ходе пиролиза с гравиметрическим окончанием, содержание галогена - в ходе пиролиза с серебряной сеткой.

Взаимодействие азина циклогексанона с PBr_3 без растворителя

Азин циклогексанона (1,92 г; 0,01 моль) осторожно смешивали с PBr_3 (5,42 г; 0,02 моль) при 0 °С. Образовавшуюся желтую кристаллическую массу нагревали 2 ч при 80 °С до окончания выделения HBr . К остатку добавляли тетрагидрофуран, перемешивали и декантировали раствор с не полностью растворившегося остатка в отдельную ампулу, из которой после удаления растворителя выделили дибромид DDP (**2**) (2,34 г, 57 %), охарактеризованный по спектрам ЯМР и ИК, описанным нами ранее [32]. Оставшуюся массу кипятили со второй порцией тетрагидрофурана, фильтровали. При остывании раствора до комнатной температуры выпадали бледно-желтые кристаллы соединения **3**. После перекристаллизации из ТГФ получили 0,27 г (8 %) продукта. Найдено, %: С, 42,08; Н, 4,86; Вг, 23,91; N, 9,69; Р, 18,44. Вычислено, %: С, 43,05; Н, 4,82; Вг, 23,87; N, 9,76; Р, 18,50. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1582 сл., 1340 сл., 1282 ср., 1243 ср., 1178 ср., 1152 ср., 1131 сл., 1072 сл., 1016 ср., 962 сл., 913 с, 850 ср., 800 с., 675 сл., 586 ср., 544 сл., 531 сл., 480 ср., 456 ср. Спектры ЯМР отсутствуют ввиду ограниченной растворимости.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединения **3** проведен на автоматическом дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ϕ - и ω -сканирование, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [39]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK использован для введения поправок на поглощение. Структура решена методом «dual-space» с использованием программы SHELXT [40]. Все неводородные атомы в соединении **3** уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [41]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$). В кристалле на каждую молекулу соединения **3** приходится 2 молекулы ТГФ, одна из которых разупорядочена по двум положениям. Для уточнения разупорядоченных фрагментов в **3** использовались инструкции EADP, ISOR, SADI и DFIX. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединения **3** приведены в табл. 2. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 2107815); ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 3

Параметр	3
Формула	$C_{44}H_{64}Br_3N_7O_2P_6$
M	1148,57
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки:	
$a, \text{Å}$	15,8722(5)
$b, \text{Å}$	16,4915(4)
$c, \text{Å}$	20,5385(5)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	111,198(3)
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	5012,3(3)
Z	4
ρ (выч.), г/см^3	1,522
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2,650
Размер кристалла, мм	$0,30 \times 0,20 \times 0,20$
$F(000)$	2352
θ , град.	3,017–29,999
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 22$ $-23 \leq k \leq 23$ $-28 \leq l \leq 28$
Число отражений собранных/независимых	99698/14604
R_{int}	0,0828
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0475 0,1061
R_1, wR_2 (по всем данным)	0,0867 0,1166
$GOOF$	1,064
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1,160/–0,839

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00400) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Номер Соглашения 13.ЦКП.21.0017 (075-15-2021-670)).

Литература

1. Bansal, R.K. Anellated Azaphospholes / R.K. Bansal // Phosphorous Heterocycles I. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. – P. 1–30. DOI: 10.1007/7081_2008_10.
2. Bansal, R.K. Recent Advances in the Chemistry of aAnellated Azaphospholes / R.K. Bansal, N. Gupta, S.K. Kumawat // Curr. Org. Chem. – 2007. – V. 11, no. 1. – P. 33–47. DOI: 10.2174/138527207779316499.
3. Heinicke, J.W. π -Excess-aromatic and Non-aromatic 1,3-Azaphospholes - Impact of Annulation and Multiple Reactivity / J.W. Heinicke // Pure Appl. Chem. – 2019. – V. 91, no. 5. – P. 761–771. DOI: 10.1515/pac-2018-0705.
4. Bansal, R.K. Anellated Heterophospholes and Phospholides and Analogies with Related Non-Phosphorus Systems / R.K. Bansal, J. Heinicke // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 3549–3578. DOI: 10.1021/cr000434c

5. Nyulászi, L. Aromaticity of Phosphorus Heterocycles / L. Nyulászi // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101, no. 5. – P. 1229–1246. DOI: 10.1021/cr990321x.
6. Bansal, R.K. M. Diels–Alder Reactions with the $>C=P$ -Functionality of Annelated Azaphospholes / R.K. Bansal, R., Gupta, M. Kour // *Synlett.* – 2015. – V. 26, no. 3. – P. 294–303. DOI: 10.1055/s-0034-1379708.
7. Reaction of 2-Cyano [(4-oxo-4 H-chromen-3-yl)methylidene] Acetohydrazide with Phosphorus Reagents: Synthesis and Evaluation of Anticancer Activities of Some Novel 1,2-Azaphospholes, 1, 2, 3-Diazaphospholidine, and 1, 3, 2-Diaza-phosphinanes Bearing a Chromone ring / T.E. Ali, M.M. Ali, S.M. Abdel-Kariem, M.M. Ahmed // *Synth. Commun.* – 2017. – V. 47, no. 16. – P. 1458–1470. DOI: 10.1080/00397911.2017.1332224.
8. Sauers, R.R. Ab Initio Calculations on 1,3,2-Diazaphospholes: New Heteroaromatic Systems / R.R. Sauers // *Tetrahedron.* – 1997. – V. 53, no. 7. – P. 2357–2364. DOI: 10.1016/S0040-4020(96)01192-1.
9. The Synthesis, Structure and Properties of Diazaphospholes: Reagents and Ligands for Asymmetric Synthesis / A. De la Cruz, K.J. Koeller, N.P. Rath, et al. // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54, no. 35. – P. 10513–10524. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00502-X.
10. 1*H*-1,2,3, σ 2-Diazaphospholes–Bond Delocalization in σ 2-Phospholes / J.H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1979. – V. 18, no. 5. – P. 412–413. DOI: 10.1002/anie.197904121.
11. Gupta, N. Recent Advances in the Chemistry of Diazaphospholes / N. Gupta // *Top Heterocycl Chem, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.* Eds: Gupta, R.R., Bansal, R.K. *Phosphorus Heterocycles II.* – 2010. – P. 175–206. DOI: 10.1007/7081_2009_20.
12. Alkorta, I. Computational Study of Azaphospholes: Anions and Neutral Tautomers / I. Alkorta, J. Elguero // *A Struct. Chem.* – 2016. – V. 27, no. 5. – P. 1531–1542. DOI: 10.1007/s11224-016-0780-3.
13. Aarbuzov, B. 2*H*-1,2,3-Diazaphospholes in Addition Reactions / B. Aarbuzov, E.N. Dianova, E.Y. Zabolina // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 1990. – V. 51, no. 1–4. – P. 327–327. DOI: 10.1080/10426509008040858.
14. Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes. 26. Synthesis and Structure of the 2-Metallo-1,2,3-diazaphospholes [cyclic] (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe-NP:C(NMe₂)-C(CO₂R):N (R= Et, tBu) / L. Weber, O. Kaminski, H.G. Stammler et al. // *Organometallics.* – 1995. – V. 14, no. 2. – P. 581–583. DOI: 10.1021/om00002a001.
15. Gholivand, K. ^{2,3}J(P,X) [X= H,C] Coupling Constants Dependency on the Ring Size, Hybridization and Substituents in New Diazaphospholes and Diazaphosphorinanes, NMR and X-ray Crystallography Studies / K. Gholivand, M. Pourayoubi, Z. Shariatinia // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26, no. 4. – P. 837–844. DOI: 10.1016/j.poly.2006.09.092.
16. 1*H*-1,2,3, σ 2-Diazaphospholes-Bond Delocalization in σ 2-Phospholes / J.H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1979. – V. 18, no. 5. – P. 412–413. DOI: 10.1002/anie.197904121.
17. Electronic Structure and Aromaticity of Azaphospholes / L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, № 23. – P. 9080–9084. DOI: 10.1021/ja00049a046.
18. Complexes of Azaphospholes: Synthesis and Structure of Pentacarbonyl-(η^1)-2-phosphaindolizine)chromium (0), -molybdenum(0), and -tungsten(0) / N. Gupta, C.B. Jain, J.W. Heinicke et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 1998, no. 8. – P. 1079–1086. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199808)1998:8<1079::AID-EJIC1079>3.0.CO;2-U.
19. Cain, M.F. 1, 2-(Benz) Azaphospholes: A Slow Beginning to a Bright Future / M.F. Cain // *Comments Inorg. Chem.* – 2020. – V. 40, no. 1. – P. 25–51. DOI: 10.1080/02603594.2019.1701447.
20. Wang, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation / D. Wang, D. Astruc // *Chem. Rev.* 2015. – V. 115. – P. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
21. The Stille Reaction, 38 Years Later / C. Cordovilla, C. Bartolome, J. Martinez-Illarduya et al. // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
22. Chong, C.C. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds / C.C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 127. – P. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.

23. The Nature of P ($\sigma 2\lambda 3 \leftrightarrow \sigma 2\lambda 1$) Dualism: 3a,6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene as a Form of Stabilized Singlet Phosphinidene / A.N. Kornev, Y.S. Panova, V.V. Sushev et al. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – P. 16144–16153. DOI:10.1021/acs.inorgchem.9b02690.
24. Kornev, A.N. Annulated 3a,6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene as a Form of Stabilized Singlet Phosphinidene / A.N. Kornev, Y.S. Panova, V.V. Sushev // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2020. – V. 195. – P. 905–909. DOI: 10.1080/10426507.2020.1804150.
25. Dual Reactivity of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene: π -Donor versus n-Donor / Y.S. Panova, V.V. Sushev, D.F. Doroado Daza, et al. // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – P. 11337–11346. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00913.
26. Реакции 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталенов с активированными ацетиленами / А.Н. Корнев, В.Е. Гальперин, Ю.С. Панова, и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2018. – Т. 11. – С. 2073–2078. DOI: 10.1007/s11172-018-2331-0.
27. Комплексы 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена с кислотами Льюиса (InI_3 , SbCl_3) / А.Н. Корнев, Ю.С. Панова, В.В. Сущев, и др. // *Коорд. хим.* – 2020. – Т. 46, № 2. – С. 91–97. DOI: 10.1134/S1070328420020050.
28. Новый тип координации фосфора с аналогами карбенов. $p(\pi)$ -Комплекс 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена с дихлоридом германия / А.Н. Корнев, В.В. Сущев, Н.В. Золотарева и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2015. – № 1. – С. 228–232. DOI: 10.1007/s11172-015-0848-z.
29. N,N'-Fused Bisphosphole: Heteroaromatic Molecule with Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus / A.N. Kornev, V.V. Sushev, Panova Y.S. et al. // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 3243–3252. DOI: 10.1021/ic500274h.
30. Окислительное присоединение гексахлордисилана к двухкоординационному и формально двухвалентному атому фосфора / А.Н. Корнев, В.В. Сущев, В.В. Киреева и др. // *Доклады АН.* – 2015. – Т. 462. – С. 550–554. DOI: 10.1134/S0012500815060063.
31. 1,1- and 1,4-Addition Reactions with 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene Containing Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus / A.N. Kornev, V.E. Galperin, V.V. Sushev et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 22. – P. 3629–3633. DOI: 10.1002/ejic.201600348.
32. Химические свойства 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена. Присоединение полигалогенуглеводородов / А.Н. Корнев, В.Е. Гальперин, В.В. Сущев, и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – Т. 11. – С. 2658–2667. DOI: 10.1007/s11172-016-1632-4.
33. Взаимодействие 1,4-дихлор-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталена с серой, селеном, и CS_2 : особенности структуры цвиттерийных продуктов / А.Н. Корнев, Д.Ф. Дорадо Даса, В.В. Сущев и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2018. – Т. 1. – С. 114–120. DOI: 10.1007/s11172-018-2045-3.
34. Аддукты двухкоординированного трехвалентного фосфора с карбенами / А.Н. Корнев, В.Е. Гальперин, В.В. Сущев, и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – Т. 10. – С. 2425–2429. DOI: 10.1007/s11172-016-1601-y.
35. Structural Variability of R_2C Adducts of 3a,6a-Diaza-1,4- diphosphapentalene: Tuning the $\text{N} \rightarrow \text{P}$ Bonding / A.N. Kornev, V.E. Galperin, Y.S. Panova et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017 – V. 643. – P. 1208–1214. DOI: 10.1002/zaac.201700223.
36. Синтез 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их галогенпроизводных. Особенности строения и поведения в растворах / Ю.С. Панова, А.В. Христолюбова, В.В. Сущев и др. // *Известия АН. Сер. Хим.* – 2021. – № 10. – С. 1973–1986.
37. Structure of *Tris*(diphenylphosphino)amine / J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* – 1987. – V. 43, no. 9. – P. 1795–1798. DOI: 10.1107/S0108270187090140.
38. Safari, J. Structure, Synthesis and Application of Azines: a Historical Perspective / J. Safari, S. Gandomi-Ravandi // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 46224–46249. DOI: 10.1039/C4RA04870A.
39. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system, version 1.171.40.84a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2020.
40. Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* – 2015. – V. 71, no. 1. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
41. Sheldrick, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

Панова Юлия Сергеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник сектора фосфорорганических соединений, Институт металлоорганической химии РАН. 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: panovayulya@yandex.ru.

Сущев Вячеслав Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник сектора фосфорорганических соединений, Институт металлоорганической химии РАН. 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsushev2@yandex.ru.

Христолюбова Александра Валерьевна – аспирант, Институт металлоорганической химии РАН. 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: sasha.sheyanova@bk.ru

Золотарева Наталья Владимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник сектора фосфорорганических соединений, Институт металлоорганической химии РАН. 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: natkamel@yandex.ru.

Румянцев Роман Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник сектора рентгенодифракционных исследований, Институт металлоорганической химии РАН. Нижний Новгород, 603137, ул. Тропинина, 49. E-mail: romanrum@iomc.ras.ru.

Фукин Георгий Константинович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель сектора рентгенодифракционных исследований, Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, 603137, ул. Тропинина, 49. E-mail: gera@iomc.ras.ru.

Корнев Александр Николаевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель сектора фосфорорганических соединений, Институт металлоорганической химии РАН, 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: akornev@iomc.ras.ru.

Поступила в редакцию 17 августа 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210401

ON THE INTERACTION OF CYCLOHEXANONE AZINE WITH PBr_3 . CRYSTAL STRUCTURE OF *TRIS*(4-BROMO-3a,6a-DIAZA-1,4-DIPHOSPHAPENTALEN-1-YL)AMINE

Yu.S. Panova, panovayulya@yandex.ru

V.V. Sushev, vvsushev2@yandex.ru

A.V. Khristolyubova, sasha.sheyanova@bk.ru

N.V. Zolotareva, natkamel@yandex.ru

R.V. Rumyantsev, romanrum@iomc.ras.ru

G.K. Fukin, gera@iomc.ras.ru

A.N. Kornev, akornev@iomc.ras.ru

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Rus. Acad. Sci., Nizhny Novgorod, Russian Federation

The interaction of cyclohexanone azine with phosphorus(III) bromide without a solvent has been studied. It has been shown that the main reaction product is cyclohexane-annelated 1,4-dibromo-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene (**2**, DDP- Br_2 , 57 %). The by-products of the synthesis are *tris*(4-bromo-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalen-1-yl)amine (**3**, 8 %) and ammonium bromide. The molecular structure of compound **3** has been studied by X-ray analysis. The crystal cell contains two pairs of enantiomers and eight THF solvate molecules, four of which are disordered over two positions. The central nitrogen atom N(7) in compound **3** forms three bonds with the phosphorus atoms of the DDP fragments P(1), P(3), P(5), located in the same plane. The nitrogen atoms of the heteropentalene fragments (N(2), N(4), N(6)) that are located closer to the center of the molecule have a planar configuration (with the sum of bond angles 359.62, 359.50, 359.38°, respectively). In its turn, for the N(1), N(3), N(5) atoms, a greater deviation from the planar structure is observed (the sum of bond angles is 353.85, 353.71, 353.96°, respectively). The peripheral phosphorus-nitrogen bonds (P(2)-N(1) 1.689(2), P(4)-N(3) 1.691(3), P(6)-N(5) 1.690(2) Å) are shorter than the corresponding bonds in neighboring five-membered rings (P(1)-

N(2) 1.744(2), P(3)-N(4) 1.738(3), P(5)-N(6) 1.733(2) Å). The difference in the phosphorus-bromine bond lengths P(2)-Br(1) 2.4805(8), P(4)-Br(2) 2.4675(8), and P(6)-Br(3) 2.4836(8) Å can be caused by the presence of various short contacts Br...H between the adjacent molecules of compound **3**, as well as between compound **3** and the THF solvate molecules. It is assumed that compound **3** is formed during the side reaction of DDP dibromide (**2**) with ammonium bromide, which appeared in the reaction mixture as a result of the partial decomposition of cyclohexanone azine upon prolonged heating with phosphorus bromide.

Keywords: diazadiphosphatelenes, diazaphospholes, azines.

References

1. Bansal R.K. Anellated Azaphospholes. *Phosphorous Heterocycles I*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 1–30. DOI: 10.1007/7081_2008_10.
2. Bansal R.K., Gupta N., Kumawat S.K. Recent Advances in the Chemistry of Anellated Azaphospholes. *Curr. Org. Chem.*, 2007, vol. 11 no. 1, pp. 33–47. DOI: 10.2174/138527207779316499.
3. Heinicke J.W. π -Excess-aromatic and Non-aromatic 1,3-Azaphospholes—Impact of Annulation and Multiple Reactivity. *Pure and Applied Chemistry*, 2019, vol. 91, no. 5, pp. 761–771. DOI: 10.1515/pac-2018-0705.
4. Bansal R.K., Heinicke J. Anellated Heterophospholes and Phospholides and Analogies with Related Non-Phosphorus Systems. *Chem. Rev.* 2001, vol. 101, pp. 3549–3578. DOI: 10.1021/cr000434c
5. Nyulászi L. Aromaticity of Phosphorus Heterocycles. *Chem. Rev.* 2001, vol. 101, no. 5, pp. 1229–1246. DOI: 10.1021/cr990321x.
6. Bansal R.K., Gupta R., Kour M. Diels–Alder Reactions with the $>C=P$ -Functionality of Anellated Azaphospholes. *Synlett*, 2015, vol 26, no. 3, pp. 294–303. DOI: 10.1055/s-0034-1379708.
7. Ali T.E., Ali M.M., Abdel-Kariem S.M., Ahmed M M. Reaction of 2-cyano[(4-oxo-4H-chromen-3-yl)methylidene]acetohydrazide with Phosphorus Reagents: Synthesis and Evaluation of Anticancer Activities of Some Novel 1,2-Azaphospholes, 1,2,3-Diazaphospholidine, and 1,3,2-Diazaphosphinanes Bearing a Chromone Ring. *Synth. Comm.*, 2017, vol. 47, no. 16, pp. 1458–1470. DOI: 10.1080/00397911.2017.1332224.
8. Sauers R.R. Ab Initio Calculations on 1, 3, 2-Diazaphospholes: New Heteroaromatic Systems. *Tetrahedron*, 1997, vol 53, no. 7, pp. 2357–2364. DOI: 10.1016/S0040-4020(96)01192-1.
9. De la Cruz, A., Koeller K.J., Rath N.P., Spilling C.D., Vasconcelos I.C. The Synthesis, Structure and Properties of Diazaphospholes: Reagents and Ligands for Asymmetric Synthesis. *Tetrahedron*, 1998, vol. 54, no. 35, pp. 10513–10524. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00502-X.
10. Weinmaier J.H., Lubert J., Schmidpeter A., Pohl S. 1H-1,2,3- σ 2-Diazaphospholes-Bond Delocalization in σ 2-Phospholes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, vol. 18, no. 5, pp. 412–413. DOI: 10.1002/anie.197904121.
11. Gupta N. Recent Advances in the Chemistry of Diazaphospholes in *Top Heterocycl Chem*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, Eds: Gupta, R.R., Bansal, R.K. Phosphorus Heterocycles II, pp. 175–206. DOI: 10.1007/7081_2009_20.
12. Alkorta I., Elguero J. A Computational Study of Azaphospholes: Anions and Neutral Tautomers. *Struct. Chem.*, 2016, vol. 27, no. 5, pp. 1531–1542. DOI: 10.1007/s11224-016-0780-3.
13. Arbuzov B., Dianova E.N., Zabortina E.Y., Ahmetkhanova I.Z., Butlerov A.M. 2H-1,2,3-Diazaphospholes in Addition Reactions. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1990, vol. 51, no. 1–4, pp. 327–327. DOI: 10.1080/10426509008040858.
14. Weber L., Kaminski O., Stammeler H. G., Neumann B. Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes. 26. Synthesis and Structure of the 2-Metallo-1,2,3-diazaphospholes [cyclic] (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe-NP:C(NMe₂)-C(CO₂R):N (R= Et, tBu). *Organometallics*, 1995, vol. 14, no. 2, pp. 581–583. DOI: 10.1021/om00002a001.
15. Gholivand K., Pourayoubi M., Shariatnia Z. ^{2,3}J(P,X) [X= H,C] Coupling Constants Dependence on the Ring Size, Hybridization and Substituents in New Diazaphospholes and Diazaphosphorinanes, NMR and X-ray Crystallography Studies. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, no. 4, pp. 837–844. DOI: 10.1016/j.poly.2006.09.092.
16. Weinmaier J.H., Lubert J., Schmidpeter A., Pohl, S. 1H-1,2,3- σ 2-Diazaphospholes-Bond Delocalization in σ 2-Phospholes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, vol. 18, no. 5, pp. 412–413. DOI: 10.1002/anie.197904121.

17. Nyulaszi L., Veszpremi T., Reffy J., Burkhardt B., Regitz M. Electronic Structure and Aromaticity of Azaphospholes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, no. 23, 9080–9084. DOI: 10.1021/ja00049a046.
18. Gupta N., Jain C. B., Heinicke J., Bansal R. K., Jones P.G. Complexes of Azaphospholes: Synthesis and Structure of Pentacarbonyl-(η^1)-2-phosphaindolizine)chromium (0), -molybdenum(0), and -tungsten(0). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, vol. 1998, no. 8, 1079–1086. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199808)1998:8<1079::AID-EJIC1079>3.0.CO;2-U.
19. Cain M.F. 1, 2-(Benz) Azaphospholes: A Slow Beginning to a Bright Future. *Comments Inorg. Chem.*, 2020, vol. 40, no. 1, pp. 25–51. DOI: 10.1080/02603594.2019.1701447.
20. Wang D.; Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* 2015, vol. 115, pp. 6621–6686. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203.
21. Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J., Espinet P. The Stille Reaction, 38 Years Later. *ACS Catal.* 2015, vol. 5, pp. 3040–3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
22. Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. Metal-Free σ -Bond Metathesis in 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, vol. 127, pp. 192–196. DOI: 10.1002/ange.201408760.
23. Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V., Dorado Daza D.F., Novikov A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Abakumov G.A. The Nature of P ($\sigma^2\lambda^3 \leftrightarrow \sigma^2\lambda^1$) Dualism: 3a,6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene as a Form of Stabilized Singlet Phosphinidene. *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, pp. 16144–16153. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02690.
24. Kornev A.N., Panova Y. S., Sushev V.V. Annelated 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene as a Form of Stabilized Singlet Phosphinidene. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2020, no. 195, pp. 905–909. DOI: 10.1080/10426507.2020.1804150.
25. Panova Y.S., Sushev V.V., Dorado Daza D.F., Zolotareva N.V., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Kornev A.N. Dual Reactivity of 3a, 6a-Diaza-1, 4-diphosphapentalene: π -Donor versus n-Donor. *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, pp. 11337–11346. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00913.
26. Kornev A.N., Galperin V.E., Panova Yu.S., Sushev V.V., Cherkasov A.V., Arapova A.V., Abakumov G.A. Reactions of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene with Activated Acetylenes. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2018, vol. 67, pp. 2073–2078. DOI: 10.1007/s11172-018-2331-0.
27. Kornev A.N., Panova Yu.S., Sushchev V.V., Galperin V.E., Sheyanova A.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumov G.A. 3a,6a-Diaza-1,4-Diphosphapentalene Complexes with Lewis Acids InI_3 and $SbCl_3$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, pp. 98–104. DOI: 10.1134/S1070328420020050.
28. Kornev A.N., Sushchev V.V., Zolotareva N.V., Arapova A.V., Galperin V.E., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. New Type of Coordination of Phosphorus to Carbene Analogs. $p(\pi)$ -Complex of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with Germanium Dichloride. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, pp. 228–232. DOI: 10.1007/s11172-015-0848-z.
29. Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Y.S., Lukoyanova O.V., Ketkov S.Yu., Baranov E.V., Fukin G.K., Lopatin M.A., Budnikova Y.G., Abakumov G.A. N,N'-Fused Bisphosphole: Heteroaromatic Molecule with Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus. *Inorg. Chem.*, 2014, vol. 53, pp. 3243–3252. DOI: 10.1021/ic500274h.
30. Kornev A.N., Sushchev V.V., Kireeva V.V., Galperin V.E., Zolotareva N.V., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. Oxidative Addition of Hexachlorodisilane to TwoCoordinate and Formally Divalent Phosphorus Atom. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 462, pp. 145–148. DOI: 10.1134/S0012500815060063.
31. Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A. 1,1- and 1,4-Addition Reactions with 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene Containing Two-Coordinate and Formally Divalent Phosphorus. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 22, pp. 3629–3633. DOI: 10.1002/ejic.201600348.
32. Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Panova Yu.S., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. Chemical Properties of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene. Addition of Polyhalohydrocarbons. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, no. 65, pp. 2658–2667. DOI: 10.1007/s11172-016-1632-4.
33. Kornev A.N., Dorado Daza D.F., Sushev V.V., Panova Yu.S., Galperin V.E., Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumov G.A. Reactions of Cyclohexene-annulated 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene with Sulfur, Selenium, and CS_2 : Structural Features of Zwitterionic Products. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, pp. 114–120. DOI: 10.1007/s11172-018-2045-3.

34. Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. Adducts of Dicoordinated Trivalent Phosphorus With Carbenes. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, pp. 2425–2429. DOI: 10.1007/s11172-016-1601-y.
35. Kornev A.N., Galperin V.E., Panova Y.S., Arapova A.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A., Structural Variability of R₂C Adducts of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene: Tuning the N→P Bonding. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, vol. 643, pp. 1208–1214. DOI: 10.1002/zaac.201700223.
36. Panova Yu.S., Khristolyubova, A.V., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Grishin M.D., Baranov E.V., Fukin G.K., Kornev A.N. Synthesis of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalenes and Their Halogen Derivatives. Specific Features of the Structure and Behavior in Solutions. *Russ. Chem. Bull.* 2021, vol. 10, pp. 1973–1986.
37. Ellermann, J., Köck, E., Zimmermann, H., Gomm, M. Structure of *Tris*(diphenylphosphino) amine. *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.*, 1987, vol. 43(9), pp. 1795–1798. DOI: 10.1107/S0108270187090140.
38. Safari J., Gandomi-Ravandi S. Structure, Synthesis and Application of Azines: a Historical Perspective. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 46224–46249. DOI: 10.1039/C4RA04870A.
39. Rigaku Oxford Diffraction. (2020). CrysAlis Pro software system, version 1.171.40.84a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland.
40. Sheldrick G.M., SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015, vol. 71(1), pp. 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370/
41. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015, vol. 71, pp. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

Received 17 August 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

О взаимодействии азина циклогексанона с PBr₃. Кристаллическая структура *трис*(4-бром-3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин / Ю.С. Панова, В.В. Сушев, А.В. Христюбова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 7–18. DOI: 10.14529/chem210401

FOR CITATION

Panova Yu.S., Sushev V.V., Khristolyubova A.V., Zolotareva N.V., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Kornev A.N. On the Interaction of Cyclohexanone Azine with PBr₃. Crystal Structure of *Tris*(4-bromo-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalen-1-yl)amine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021, vol. 13, no. 4, pp. 7–18. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210401