

Д. Д. Некрасов, С. Н. Шуров, Ю. Т. Стручков

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 5-АРИЛ-2,3-ДИГИДРО-
2,3-ФУРАНДИОНОВ С N-ЦИАНОТРИФЕНИЛФОСФИНИМИНОМ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТА
6-*n*-ТОЛИЛ-2-ТРИФЕНИЛФОСФИНИМИНО-4Н-1,3-ОКСАЗИН-4-ОНА
С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Методом РСА установлено строение 6-*n*-толил-2-трифенилфосфинимино-4Н-1,3-оксазин-4-она. Проведено моделирование его образования из 5-*n*-толуоилкетена и N-цианотрифенилфосфинимина полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO-PM3. Показано, что реакция протекает по согласованному механизму.

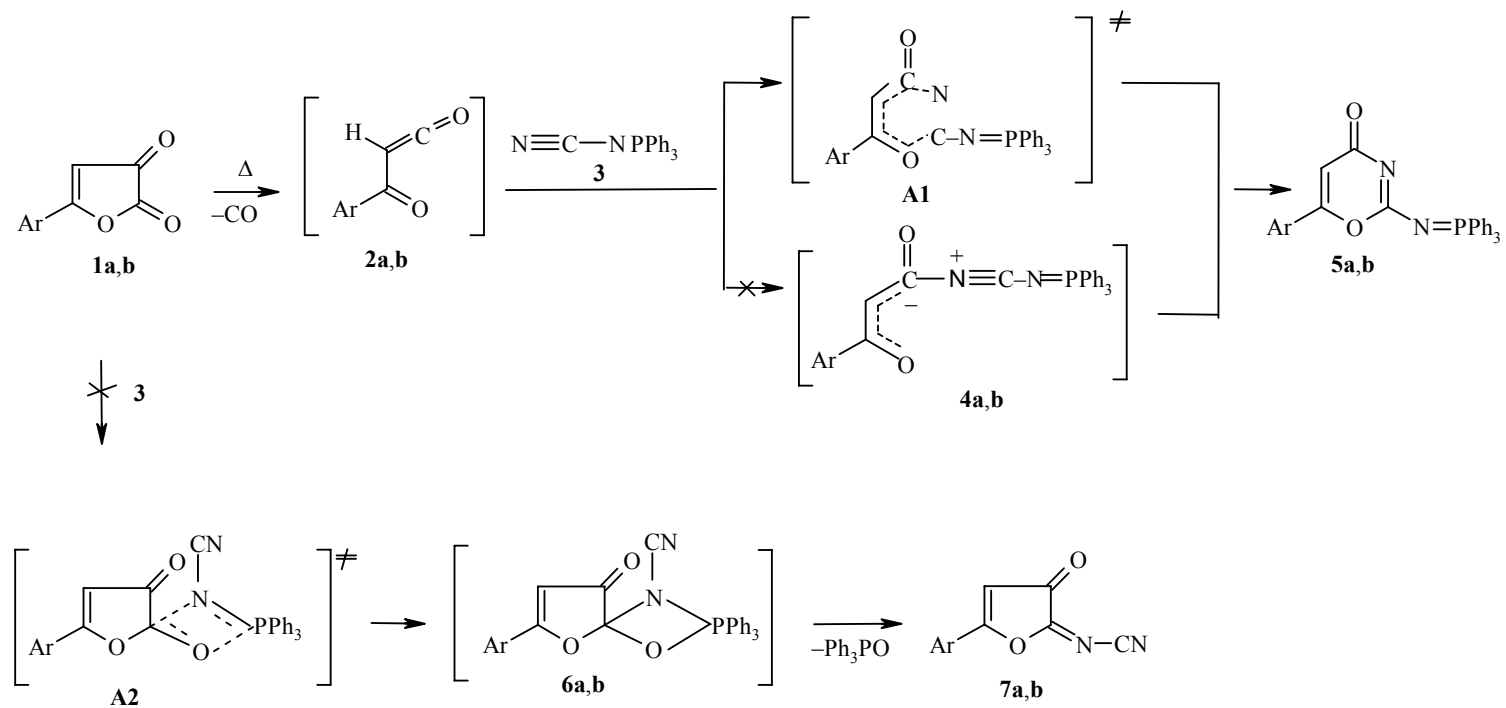
Ключевые слова: 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионы, 6-арил-2-трифенилфосфинимино-4Н-1,3-оксазин-4-оны, ароилкетены, N-цианотрифенилфосфинимин, переходное состояние, полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО, РСА.

В предварительном сообщении [1] мы предположили, что продуктами реакции 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов **1a,b** с N-цианотрифенилфосфинимином (**3**) являются 6-арил-2-трифенилфосфинимино-4Н-1,3-оксазин-4-оны **5a,b**.

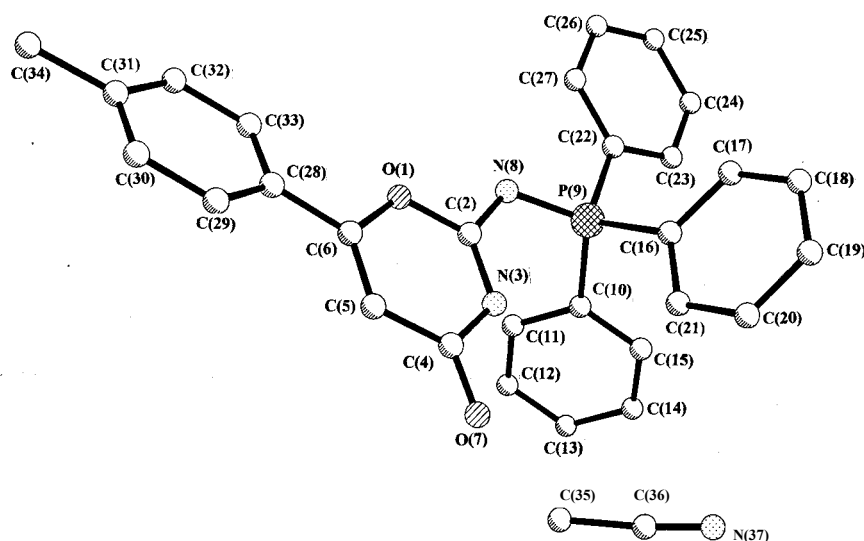
Для более надежного установления строения продуктов данной реакции мы провели рентгеноструктурное исследование монокристалла 6-*n*-толил-2-трифенилфосфинимино-4Н-1,3-оксазин-4-она (**5b**), который, как оказалось, образует сольват (1:1) с ацетонитрилом, растворителем, использованным для перекристаллизации. Общий вид молекулы показан на рисунке, длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2, а координаты неводородных атомов – в табл. 3.

Атом фосфора имеет обычную искаженную тетраэдрическую конфигурацию связей. Расстояния P–C_(Ph) 1.798(2)–1.816(2) Å (среднее 1.807(2) Å) обычны для четырехкоординированных соединений фосфора [2]. Валентные углы при атоме фосфора находятся в пределах 103.7(1)–117.3(1)°, причем среднее значение угла C–P₍₉₎–N₍₈₎ (111.4(1)°) несколько больше, чем угла C–P₍₉₎–C (107.3(3)°).

Длина связи P₍₉₎=N₍₈₎, равная 1.619(1) Å, соответствует двойной. Валентный угол C₍₂₎–N₍₈₎–P₍₉₎ составляет 118.9° и близок к стандартному значению 120° для *sp*²-гибридизованного атома. В соответствии с известной зависимостью между валентным углом при атоме азота и длиной связи P=N в фосфиниминах [3], найденному значению угла при атоме N₍₈₎ должна отвечать длина связи P=N ~1.62 Å, что и наблюдается экспериментально.



1, 2, 4-7 Ar = Ph, *p*-MeC₆H₄



Молекулярная структура соединения **5b**

Все атомы, формирующие гетероцикл, находятся (в пределах $\sim 0.002 \text{ \AA}$) в одной плоскости. Длины связей в гетероциклическом фрагменте имеют промежуточные значения между длинами простых и двойных связей, по-видимому, вследствие сопряжения. Длина связи $C_{(2)}-N_{(8)}$ ($1.326(2) \text{ \AA}$) занижена по сравнению с длиной формально простой связи $N(sp^2)-C(sp^2)$ (1.43 \AA) [4] и имеет частично двойной характер (ее π -порядок, оцененный по графику длина связи – порядок связи [5], составляет ~ 0.54). Внутрициклический угол $O_{(1)}-C_{(2)}-N_{(3)}$ увеличен до $123.6(2)^\circ$, однако планарность связей, образованных атомом $C_{(2)}$, сохраняется.

Торсионные углы $P_{(9)}=N_{(8)}-C_{(2)}=N_{(3)}$ и $P_{(9)}=N_{(8)}-C_{(2)}-O_{(1)}$ равны, соответственно, $-2.6(3)$ и $177.2(1)^\circ$, т. е. связь $P_{(9)}=N_{(8)}$ немного вывернута из плоскости гетероцикла и имеет *транс*-ориентацию относительно связи $O_{(1)}-C_{(2)}$. Выход атомов $N_{(8)}$ и $P_{(9)}$ из плоскости гетероцикла составляет 0.087 и 0.192 \AA , что допускает возможность сопряжения между гетероциклом и связью $N_{(8)}=P_{(9)}$.

Длины связей и валентные углы в фенильных заместителях имеют обычные значения и не требуют комментариев. Ориентация фенильных заместителей при атоме фосфора пропеллерообразна, двугранные углы между плоскостями фенильных колец: $C_{(10)}\dots C_{(15)}/C_{(16)}\dots C_{(21)}$ 65.1° , $C_{(10)}\dots C_{(15)}/C_{(22)}\dots C_{(27)}$ 72° , $C_{(16)}\dots C_{(21)}/C_{(22)}\dots C_{(27)}$ -70.6° .

Схема образования 1,3-оксазинов **5a,b** включает термическое декарбонилирование фурандионов **1a,b** [6], приводящее к генерированию ароилкетенов **2a,b** [7], которые далее реагируют с цианоиминном **3**. Взаимодействие соединений **2** и **3** может протекать согласованно (с участием активированного комплекса **A1a,b**) или ступенчато – через нитрильную форму **4a,b**. Следует отметить, что получение замещенных 1,3-оксазинов **5a,b**

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (d) в молекуле 5b по данным РСА

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
O ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.384(2)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎	1.391(2)	C ₍₂₃₎ -C ₍₂₄₎	1.386(3)
O ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.377(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.385(3)	C ₍₂₄₎ -C ₍₂₅₎	1.379(3)
C ₍₂₎ -N ₍₃₎	1.305(2)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1.383(3)	C ₍₂₅₎ -C ₍₂₆₎	1.388(3)
C ₍₂₎ -N ₍₈₎	1.362(2)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.388(4)	C ₍₂₆₎ -C ₍₂₇₎	1.391(3)
N ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.376(2)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	1.389(3)	C ₍₂₈₎ -C ₍₂₉₎	1.387(3)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.457(2)	C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	1.408(3)	C ₍₂₈₎ -C ₍₃₃₎	1.379(3)
C ₍₄₎ -O ₍₇₎	1.232(3)	C ₍₁₆₎ -C ₍₂₁₎	1.389(3)	C ₍₂₉₎ -C ₍₃₀₎	1.392(3)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.331(3)	C ₍₁₇₎ -C ₍₁₈₎	1.386(3)	C ₍₃₀₎ -C ₍₃₁₎	1.372(4)
C ₍₆₎ -C ₍₂₈₎	1.477(2)	C ₍₁₈₎ -C ₍₁₉₎	1.383(3)	C ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1.378(4)
N ₍₈₎ -P ₍₉₎	1.619(1)	C ₍₁₉₎ -C ₍₂₀₎	1.388(3)	C ₍₃₁₎ -C ₍₃₄₎	1.514(3)
P ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1.807(2)	C ₍₂₀₎ -C ₍₂₁₎	1.386(4)	C ₍₃₂₎ -C ₍₃₃₎	1.395(3)
P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎	1.816(2)	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₃₎	1.401(2)	C ₍₃₅₎ -C ₍₃₆₎	1.458(6)
P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎	1.798(2)	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₇₎	1.390(3)	C ₍₃₆₎ -C ₍₃₇₎	1.110(4)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.392(3)				

Т а б л и ц а 2

Основные валентные углы (ω) в молекуле 5b по данным РСА

Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎	123.6(2)	P ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	118.8(1)	C ₍₁₇₎ -C ₍₁₈₎ -C ₍₁₉₎	121.0(2)
O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₈₎	110.6(1)	P ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎	121.8(2)	C ₍₁₈₎ -C ₍₁₉₎ -C ₍₂₀₎	119.7(2)
O ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	120.4(1)	P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	120.0(2)	C ₍₁₉₎ -C ₍₂₀₎ -C ₍₂₁₎	120.0(2)
O ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₂₈₎	112.3(2)	P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₂₁₎	120.9(2)	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₃₎ -C ₍₂₄₎	119.6(2)
C ₍₂₎ -O ₍₁₎ -C ₍₅₎	118.1(1)	P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎ -C ₍₂₃₎	120.0(1)	C ₍₂₂₎ -C ₍₂₇₎ -C ₍₂₆₎	119.8(2)
C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎	120.3(1)	P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎ -C ₍₂₇₎	120.1(1)	C ₍₂₃₎ -C ₍₂₂₎ -C ₍₂₇₎	119.8(2)
C ₍₂₎ -N ₍₈₎ -P ₍₉₎	118.9(1)	C ₍₁₀₎ -P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎	106.8(1)	C ₍₂₃₎ -C ₍₂₄₎ -C ₍₂₅₎	120.5(2)
N ₍₃₎ -C ₍₂₎ -N ₍₈₎	125.1(1)	C ₍₁₀₎ -P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎	108.3(1)	C ₍₂₄₎ -C ₍₂₅₎ -C ₍₂₆₎	120.1(2)
N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	117.0(2)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	120.3(2)	C ₍₂₅₎ -C ₍₂₆₎ -C ₍₂₇₎	120.1(2)
N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -O ₍₇₎	120.3(1)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎ -C ₍₁₄₎	120.2(2)	C ₍₂₈₎ -C ₍₂₉₎ -C ₍₃₀₎	120.0(2)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	120.5(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎	119.3(2)	C ₍₂₈₎ -C ₍₃₃₎ -C ₍₃₂₎	120.5(2)
C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -O ₍₇₎	122.7(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	120.3(2)	C ₍₂₉₎ -C ₍₂₈₎ -C ₍₃₃₎	118.6(2)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₂₈₎	127.3(2)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	119.8(2)	C ₍₂₉₎ -C ₍₃₀₎ -C ₍₃₁₎	121.8(2)
C ₍₆₎ -C ₍₂₈₎ -C ₍₂₉₎	120.0(2)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	120.0(2)	C ₍₃₀₎ -C ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	117.9(2)
C ₍₆₎ -C ₍₂₈₎ -C ₍₃₃₎	121.4(2)	C ₍₁₆₎ -P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎	106.9(1)	C ₍₃₀₎ -C ₍₃₁₎ -C ₍₃₄₎	120.6(2)
N ₍₈₎ -P ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	113.3(1)	C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎ -C ₍₁₈₎	119.5(2)	C ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎ -C ₍₃₃₎	121.2(2)
N ₍₈₎ -P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎	117.3(1)	C ₍₁₆₎ -C ₍₂₁₎ -C ₍₂₀₎	120.7(2)	C ₍₃₂₎ -C ₍₃₁₎ -C ₍₃₄₎	121.5(2)
N ₍₈₎ -P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎	103.7(1)	C ₍₁₇₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₂₁₎	119.1(2)	C ₍₃₅₎ -C ₍₃₆₎ -C ₍₃₇₎	175.2(5)

Т а б л и ц а 3

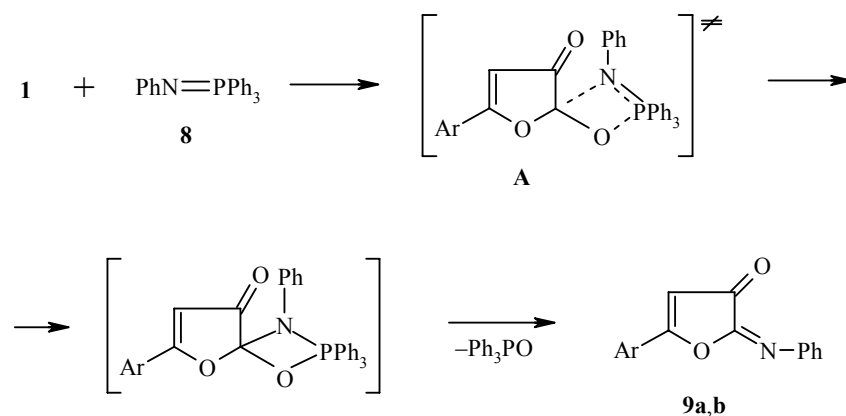
Координаты неводородных атомов ($\times 10$) молекулы **5b и их эквивалентные изотропные температурные факторы ($\times 10^3$)**

Атом	x	y	z	U, Å ²
P ₍₉₎	922(1)	2847(1)	460(1)	24(1)
O ₍₁₎	-2248(2)	4767(1)	2635(1)	30(1)
O ₍₇₎	1020(2)	3206(1)	4346(1)	45(1)
N ₍₃₎	213(2)	3378(1)	2757(1)	29(1)
N ₍₈₎	-693(2)	3761(1)	1147(1)	27(1)
N ₍₃₇₎	5855(4)	391(3)	2734(3)	113(2)
C ₍₂₎	-830(2)	3923(1)	2197(1)	26(1)
C ₍₄₎	-6(2)	3681(2)	3830(1)	31(1)
C ₍₅₎	-1482(2)	4577(2)	4308(1)	34(1)
C ₍₆₎	-2541(2)	5079(2)	3713(1)	29(1)
C ₍₁₀₎	1142(2)	1427(2)	804(1)	27(1)
C ₍₁₁₎	-214(2)	1180(2)	1316(2)	36(1)
C ₍₁₂₎	-98(3)	92(2)	1553(2)	44(1)
C ₍₁₃₎	1365(3)	-760(2)	1283(2)	46(1)
C ₍₁₄₎	2720(3)	-524(2)	762(2)	49(1)
C ₍₁₅₎	2612(20)	567(2)	530(2)	41(1)
C ₍₁₆₎	2825(2)	3052(1)	484(1)	25(1)
C ₍₁₇₎	3562(2)	3529(2)	-382(2)	31(1)
C ₍₁₈₎	5000(3)	3699(2)	-346(2)	28(1)
C ₍₁₉₎	5721(3)	3407(2)	527(2)	39(1)
C ₍₂₀₎	5000(3)	2932(2)	1379(2)	42(1)
C ₍₂₁₎	3572(2)	2744(2)	1349(2)	35(1)
C ₍₂₂₎	650(2)	2975(2)	-905(1)	26(10)
C ₍₂₃₎	1724(3)	2202(2)	-1722(2)	35(1)
C ₍₂₄₎	1546(3)	2333(2)	-2778(2)	43(1)
C ₍₂₅₎	315(3)	3212(2)	-3028(2)	44(1)
C ₍₂₆₎	-761(3)	3974(2)	-2221(2)	40(1)
C ₍₂₇₎	-594(2)	3858(2)	-1157(2)	30(1)
C ₍₂₈₎	-4091(2)	5987(2)	4071(2)	32(1)
C ₍₂₉₎	-4415(3)	6580(2)	5053(2)	51(1)
C ₍₃₀₎	-5891(3)	7419(2)	5400(2)	58(1)
C ₍₃₁₎	-7053(3)	7685(2)	4796(2)	46(1)
C ₍₃₂₎	-6709(3)	7110(2)	3811(2)	53(1)
C ₍₃₃₎	-5243(3)	6261(2)	3450(2)	46(1)
C ₍₃₄₎	-8666(3)	8576(2)	5211(3)	67(1)
C ₍₃₅₎	2939(5)	558(4)	3574(5)	109(2)
C ₍₃₆₎	4610(4)	456(2)	3135(3)	73(1)

в реакции фурандионов **1** с N-цианоиминном **3** достаточно неожиданно. Дело в том, что фурандионы **1** реагируют с соединениями, содержащими

связь P=N, например, N-фенилтрифенилфосфинимином (**8**) (схема 2) при температурах более низких, чем необходимо для термического декарбонилирования, и дают 5-арил-2-(N-фенилимино)-2,3-дигидро-3-фураноны (**9**) [8]. По этой причине образование 5-арил-2-(N-цианоимино)-2,3-дигидро-3-фуранонов (**7a,b**) в обсуждаемой реакции представлялось более оправданным, однако среди продуктов реакции они обнаружены не были.

Схема 2



9 Ar = Ph, *p*-MeC₆H₄

С целью выяснения механизма взаимодействия соединений **1** и **3** мы провели расчеты молекул, а также возможных интермедиатов и активированных комплексов, участвующих в данном превращении, полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО. Сначала была рассчитана геометрия молекулы 1,3-оксазина **5b** в приближениях MNDO [9], AM1 [10] и MNDO-PM3 [11] (табл. 4). Согласно полученным данным, все использованные приближения удовлетворительно описывают геометрию гетероциклического фрагмента молекулы, но приближение AM1 значительно переоценивает величину валентного угла C₍₂₎-N₍₈₎=P₍₉₎ (162.6°) и предсказывает заниженные длины связей N₍₈₎=P₍₉₎ (1.477 Å) и P₍₉₎-C (от 1.622 до 1.627 Å). По-видимому, данное приближение не следует использовать в расчетах молекул, содержащих указанные связи.

Характерная для приближения MNDO переоценка отталкивания валентно-несвязанных атомов выражается в существенном повороте *n*-толильного фрагмента относительно гетероциклического. По этой причине в дальнейшем нами использовалось приближение MNDO-PM3. В связи с тем, что данные об электронном строении соединения **3** в литературе обнаружить не удалось, мы провели расчет и этой молекулы.

Параллельно была рассчитана и молекула N-фенилтрифенилфосфинимина (**8**), который, как было показано ранее, реагирует с 5-арил-2,3-ди-

гидро-2,3-фурандионами как нуклеофил по схеме реакции Штаудингера [8].

Согласно расчетам, в молекуле соединения **3** атомы азота характеризуются следующими значениями зарядов: -0.241 (N-нитрильный) и -0.621 (N-иминный). Для сравнения, атом азота в имине **8** имеет больший частичный отрицательный заряд (-0.718). Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) молекулы цианоимина **3** лежит ниже по шкале энергий, чем ВЗМО имина **8** (соответствующие значения равны -8.69 и -7.47 эВ). Эти показатели характеризуют N-цианотрифенилфос-финимин (**3**) как менее эффективный нуклеофил по сравнению с соединения **8**, и пассивность первого в реакции типа Штаудингера с 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионами становится отчасти понятной.

Как отмечено выше, отрицательный заряд нитрильного атома азота молекулы цианоимина **3** по абсолютному значению уступает заряду иминного атома. Однако заселенность $2s$ -АО нитрильного атома азота, на которой находится неподеленная пара электронов (НЭП) (1.771), выше таковой иминного атома азота (1.702). Это важно иметь в виду, предполагая, что в образовании новых связей этими атомами участвуют их НЭП.

Поскольку статические электронные индексы атомов азота молекулы цианоимина **3** не позволяют уверенно прогнозировать химическое поведение этой молекулы, мы провели моделирование взаимодействия ароилкетенов **2a,b** с имином **3**. Согласно существующей точке зрения, взаимодействие ароилкетенов с соединениями, содержащими связь $C\equiv N$, представляет собой реакцию согласованного $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения [12]. Данный механизм предполагает сближение реагентов в параллельных плоскостях.

Однако локализовать переходное состояние при таком характере сближения реагентов не удалось. Оказалось, что активированный комплекс, соответствующий переходному состоянию реакции, корректность локализации которого подтверждается одним отрицательным значением матрицы Гессе, имеет совершенно другую геометрию (основные длины связей, валентные и двухгранные углы представлены в табл. 5). Как следует из расчетов, атомы $O_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(4)}$, $C_{(5)}$ и $C_{(6)}$ лежат практически в одной плоскости, а атом $N_{(3)}$ отклонен от нее на 0.1 Å. Межатомные расстояния $O_{(1)}\dots C_{(2)}$ и $N_{(3)}\dots C_{(4)}$ в активированных комплексах свидетельствуют об асинхронности образования указанных связей, но в согласованном процессе.

Попытки отыскания цвиттерионного интермедиата типа нитрилиевого катиона **4** оказались безуспешными. По-видимому, на стадии образования активированного комплекса связь $N_{(3)}\dots C_{(4)}$ формируется опережающими темпами, тогда как на стадии его превращения в продукт реакции с большей скоростью образуется связь $O_{(1)}\dots C_{(2)}$.

Т а б л и ц а 4

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле **5b**, рассчитанные полуэмпирическими методами MNDO, AM1 и MNDO-PM3

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
-------	---------	------	------------------

	MNDO	AM1	MNDO-PM3		MNDO	AM1	MNDO-PM3
O ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.372	1.441	1.376	O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎	124.2	123.5	126.2
C ₍₂₎ -N ₍₃₎	1.333	1.337	1.341	C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎	119.9	119.7	118.3
N ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.409	1.397	1.424	N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	116.3	117.9	116.6
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.491	1.480	1.476	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	119.5	119.6	119.9
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.364	1.352	1.352	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -O ₍₁₎	121.1	122.2	122.4
C ₍₆₎ -O ₍₁₎	1.370	1.380	1.381	C ₍₆₎ -O ₍₁₎ -C ₍₂₎	119.0	116.9	116.6
C ₍₄₎ =O ₍₇₎	1.230	1.247	1.220	O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₈₎	110.6	108.9	106.5
C ₍₂₎ -N ₍₈₎	1.357	1.303	1.352	N ₍₃₎ -C ₍₂₎ -N ₍₈₎	125.2	127.5	127.3
N ₍₈₎ =P ₍₉₎	1.658	1.477	1.675	C ₍₂₎ -N ₍₈₎ =P ₍₉₎	120.5	162.6	125.2
P-C(Ph ₁)	1.766	1.623	1.803	N ₍₃₎ -C ₍₄₎ =O ₍₇₎	119.1	121.1	118.6
P-C(Ph ₂)	1.763	1.624	1.793	C ₍₅₎ -C ₍₄₎ =O ₍₇₎	124.6	120.1	124.8
P-C(Ph ₃)	1.765	1.627	1.793	N ₍₈₎ =P ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ (Ph ₁)	110.0	111.8	114.0
				N ₍₈₎ =P ₍₉₎ -C ₍₁₆₎ (Ph ₂)	115.9	112.9	115.7
				N ₍₈₎ =P ₍₉₎ -C ₍₂₂₎ (Ph ₃)	103.9	112.7	106.0

Т а б л и ц а 5

Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и двугранные (θ) углы в активированных комплексах реакций бензоил- и *n*-толуилкетенов с *N*-цианотрифенилфосфиниминном, рассчитанные методом MNDO-PM3

Связь	<i>d</i> , Å		Угол	ω , град.		Угол	θ , град.	
	A1a	A1b		A1a	A1b		A1a	A1b
O ₍₁₎ -C ₍₂₎	2.037	2.038	O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎	103.5	103.4	O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎	11.5	11.6
C ₍₂₎ -N ₍₃₎	1.235	1.235	C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎	134.2	134.2	C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	-12.2	-12.3
N ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.469	1.469	N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	117.6	117.6	N ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	3.1	3.2
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.428	1.428	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	124.0	124.0	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -O ₍₁₎	1.6	1.7
C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.391	1.392	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -O ₍₁₎	123.7	123.7	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -O ₍₁₎ -C ₍₂₎	-0.8	-1.0
C ₍₆₎ -O ₍₁₎	1.277	1.277	C ₍₆₎ -O ₍₁₎ -C ₍₂₎	116.2	116.2	C ₍₆₎ -O ₍₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎	-4.9	-4.8
C ₍₄₎ =O ₍₇₎	1.218	1.218	N ₍₃₎ -C ₍₄₎ =O ₍₇₎	113.0	113.0	C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎ =O ₍₇₎	168.7	168.6
			C ₍₅₎ -C ₍₄₎ =O ₍₇₎	129.5	129.5	N ₍₈₎ -C ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₄₎	-159.0	-159.0
C ₍₂₎ -N ₍₈₎	1.303	1.303						
N ₍₈₎ =P ₍₉₎	1.685	1.685	N ₍₃₎ -C ₍₂₎ -N ₍₈₎	151.4	151.4	P ₍₉₎ =N ₍₈₎ -C ₍₂₎ -O ₍₁₎	61.7	61.2
			C ₍₂₎ -N ₍₈₎ =P ₍₉₎	129.9	129.9			

В образовании связи N₍₃₎-C₍₄₎ участвует 2*p_y*-АО атома C₍₁₎ молекулы ароилкетена **2** и 2*s*-АО нитрильного атома азота цианоимина. Это подтверждается незначительным изменением длины связи C≡N в диено-

филе по сравнению с изолированной молекулой. Участие в образовании связи $N_{(3)}-C_{(4)}$ $2p_z$ - или $2p_y$ -АО азота должно было бы привести к большему увеличению длины связи $C\equiv N$ в цианофрагменте активированных комплексов. Связь $O_{(1)}-C_{(2)}$ образована орбиталью, на которой локализована одна из НЭП атома кислорода, и $2p_y$ -АО углерода.

Рассчитанные энтальпии образования (ΔH_f) активированных комплексов **A1a** и **A1b**, соответственно, равны 471.1 и 431.9 кДж/моль. Если допустить, что до взаимодействия реагенты бесконечно удалены друг от друга и ΔH_f такой супермолекулы равна сумме соответствующих ΔH_f (**2+3**), можно оценить энергию активации ($E_{\text{акт}}$) как разность ΔH_f (**A1**) – ΔH_f (**2+3**). Рассчитанное таким образом значение для реакции **A2a** + **3** $E_{\text{акт}}$ = 4.8, а для **A2b** + **3** – 5.7 кДж/моль.

С целью выяснения причин пассивности соединения **3** в реакции типа Штаудингера с фурандионами **1** мы провели моделирование их (2+2)-циклоприсоединения. Для сравнения аналогичные расчеты были проведены для фурандиона **1b** и имина **8**. Оказалось, что для последней реакции $E_{\text{акт}}$ = 63.0 кДж/моль, в то время как реакции **1b** + **3** – 71.9 кДж/моль. Согласно расчетам, процессы могут протекать согласованно, но образование связей C–N должно опережать образование связей P–O. Переходное состояние реакции **1b** + **3** является более поздним, т. е. наступает при меньших межатомных расстояниях $l_{C\dots N}$ = 1.674 и $l_{P\dots O}$ = 2.959 Å. Для сравнения, соответствующие величины для активированного комплекса реакции **1b** + **8** равны 1.846 и 3.199 Å.

Не исключено, что первая стадия реакции типа Штаудингера между фурандионами **1** и фосфиниминимом **3** обратима, а элиминирование трифенилфосфиноксида из (2+2)-циклоаддуктов **6a,b** требует значительных энергетических затрат. Термическое декарбонилирование фурандионов протекает необратимо, реакция ароилкетенов **2a,b** и соединения **3** характеризуется низким активационным барьером, что и определяет образование фосфорилированных 1,3-оксазинов **5**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновский дифракционный эксперимент выполнен при –80 °С на автоматическом 4-кружном дифрактометре Syntex P2₁ (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Кристаллы триклинные, при –80 °С: a = 8.985(4), b = 12.659(4), c = 12.706(3) Å, α = 89.85(2), β = 71.07(3), γ = 71.07°, V = 1337(1) Å³, Z = 2, пространственная группа P1. Из общего числа 7259 измеренных отражений в дальнейших расчетах использовано 5559 независимых наблюдаемых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном (изотропном для водородных атомов) приближении. Окончательно R = 0.049, R_w = 0.049, GOF = 1.87. Все расчеты выполнены на персональной ЭВМ IBM PC/AT с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS.

Квантово-химические расчеты проведены на ЭВМ Pentium 200 MMX с помощью пакета программ MORAC 7.0 [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Д. Некрасов, Ю. С. Андрейчиков, О. А. Ракитин, *ЖОрХ*, **28**, 1319 (1992).
2. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 83 (1989).

3. А. Н. Чернега, А. А. Коркин, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, *ЖОХ*, **9**, 2045 (1988).
4. F. H. Allen, O. Kennard, O. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987).
5. E. Bayer, G. Hofelinger, *Chem. Ber.*, **99**, 1 689 (1966).
6. Ю. С. Андрейчиков, Ю. А. Налимова, А. П. Козлов, И. А. Русаков, *ЖОрХ*, **14**, 2436 (1978).
7. Yu. S. Andreichikov, G. Kollenz, C. P. Kappe, R. Lueng-Toung, C. Wentrup, *Acta Chem. Scand.*, **46**, 683 (1992).
8. Ю. С. Андрейчиков, С. Н. Шуров, В. В. Залесов, Н. Н. Шапетько, *ЖОрХ*, **22**, 857 (1986).
9. M. J. P. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
10. M. J. P. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
11. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 202 (1989).
12. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, *ЖОрХ*, **20**, 1755 (1984).
13. J. J. P. Stewart, МОРАС. Version 7.0. – Frank J. Seiler Research Laboratory. US Air Force Acad., QCMP 175.

Пермский государственный университет,
Пермь 614600, Россия
e-mail: koh@psu.ru

Поступило в редакцию 05.06.2002