

ПАНОВА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФОСФОР-АЗОТИСТЫХ ЛИГАНДОВ КАК
СПОСОБ СИНТЕЗА ФОСФИНОАМИДНЫХ И
ИМИНОФОСФОРНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород
2013

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, в.н.с.
Корнев Александр Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, и.о. зав.лаб.
Милюков Василий Анатольевич
ФГБУН Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ Российской академии наук

доктор химических наук, в.н.с.
Пискунов Александр Владимирович
ФГБУН Институт металлоорганической химии им.
Г.А. Разуваева Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 2013 г. в _____ час. на заседании
диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по
адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.05
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Гетероатомные молекулы, содержащие связь фосфор-азот (фосфазаны, амидофосфины, фосфазены), уже давно занимают свою достаточно объемную нишу среди лигандов и широко используются в координационной, элементоорганической химии и катализе. Важными примерами являются каталитическая активация С–Н-связи, карбонилирование и гидроформилирование алкенов на Rh-катализаторах; катализируемое аминоксидными комплексами палладия аминирование арилхлоридов, асимметричный катализ и метатезис олефинов. Химии фосфиноаминов и фосфиноамидов в последнее время уделяется большое внимание ввиду того, что данные системы обладают уникальным динамическим поведением, которое обеспечивает механизм эффективной активации молекул в мягких условиях, что является весьма важным для катализа. Бурный рост химии простейших фосфазанов ($R_2P-NR'_2$) обусловлен не только важным практическим значением, но и простотой синтеза, связанной с легкостью образования связи азот-фосфор при взаимодействии хлорфосфинов с аминами. Синтез широко используемых в катализе дифосфиноаминов $RN(PR_2)_2$ уже сопряжен с трудностями ввиду протекания реакции по нескольким направлениям. Направленный же синтез более сложных фосфор-азотистых лигандов на сегодняшний день остается проблематичным из-за отсутствия разработанных подходов. Настоящая диссертационная работа призвана отчасти восполнить этот пробел, что и определяет **актуальность** детального изучения закономерностей перегруппировок фосфор-азотистых лигандов.

Трудно переоценить значение известных на сегодняшний день перегруппировок в ряду фосфорорганических соединений. Перегруппировка Арбузова и ее многочисленные модификации – Перкова, Михаэлиса-Беккера, Рамиреца, Михальского, псевдоаллильные, Кабачника и др. – каждая из них дала мощный импульс развитию синтетической химии фосфора. Обнаруженную нами ранее перегруппировку фосфиногидразидов $N-N-P^{(III)} \rightarrow$

$N=P^{(V)}-N$ следует отнести к области координационной химии лигандов, так как протекает она в координационной сфере металлов. Выяснение закономерностей такого превращения и факторов, способствующих перегруппировке, откроет новые пути синтеза координационных соединений металлов иминофосфоранового, фосфазенового и амидофосфинового типов. До выполнения настоящей диссертационной работы нами было обнаружено уже достаточно много примеров перегруппировок фосфиногидразидов металлов, однако, встречались и исключения, которые было не просто объяснить. Перегруппировка фосфиногидразинов может наблюдаться или отсутствовать для одних и тех же металлов, для одних и тех же заместителей у атомов фосфора и азота. Понятно, что при анализе возможности перегруппировки нужно учитывать все факторы в комплексе, поскольку они все являются взаимозависимыми. Из имевшихся сведений трудно было понять, что является определяющим фактором в том или ином случае и какова роль стерических эффектов в процессах перегруппировки.

Целью диссертационной работы в соответствии с вышеизложенным является установление закономерностей перегруппировок фосфиногидразидных лигандов для их использования в целенаправленном синтезе фосфиноамидных, иминофосфоранатных и фосфазенидных комплексов металлов. Для достижения данной цели были поставлены **следующие задачи**: - выяснить влияние объемистых заместителей при атомах азота фосфиногидразинов на возможность осуществления перегруппировки; - выяснить роль распределения заряда в фосфиногидразидах на протекание перегруппировки и влияние дополнительных координирующих фрагментов; - описать механизм перегруппировки фосфиногидразидов с учетом новых данных и ранее полученных сведений; - сформулировать основные закономерности перегруппировки; - изучить продукты и условия миграции фосфиновых групп к атомам гидразидного азота и углерода в ароматическом кольце; - изучить возможности новых мультидентатных фосфор-азотистых

лигандов в плане их дальнейшей трансформации в координационной сфере металлов.

Объекты и предмет исследования

Фосфиногидразины, содержащие заместители различной природы у атомов азота и фосфора. Наибольшее внимание, в частности, будет уделено бисфосфиногидразину, содержащему объемистую *трет*-бутильную группу у атома азота, $t\text{BuNH-N}(\text{PPh}_2)_2$, и дифосфиногидразину, содержащему дополнительный хелатный фрагмент – 1,1-бис(дифенилфосфино)-2-(хинолил-8)гидразин. Продукты металлирования фосфиногидразинов. Предметом исследования является изучение путей трансформации лигандов, а также выявление факторов, влияющих на перегруппировки.

Научная новизна работы

Обнаружен новый тип изомеризации фосфиногидразинов – миграция $[\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2]$ -фрагмента от атома азота к атому углерода ароматического кольца.

На примере дифосфинохинолилгидразина впервые продемонстрирована возможность изомеризации по трем направлениям: миграция фосфиновой группы от атома азота а) к атому углерода, б) к атому фосфора, в) к другому атому азота.

Показано, что возможность миграционного внедрения фосфиновой группы по связи азот-азот зависит от величины отрицательного заряда на гидразидном атоме азота.

На примере 1-*трет*-бутил-2-бис(дифенилфосфино)гидразина показано, что объемистая *трет*-бутильная группа препятствует миграционному внедрению по связи азот-азот, способствуя фрагментации лиганда.

Описан механизм миграционного внедрения фосфиновых групп по связи азот-азот фосфиногидразинов; сформулированы основные принципы влияния заместителей при атомах азота и фосфора на возможность протекания перегруппировки.

Практическая ценность работы

Установлены закономерности перегруппировок P–N-лигандов, позволяющие целенаправленно синтезировать фосфиноамидные, иминофосфоранатные и фосфазенидные комплексы металлов.

На защиту выносятся:

Новый тип молекулярной перегруппировки фосфиногидразинов – миграция фосфиновой группы от атома азота к атому углерода ароматического кольца.

Установление принципиальной возможности трех типов изомерных превращений фосфиногидразинов: миграция фосфиновой группы от атома азота а) к атому углерода, б) к атому фосфора, в) к другому атому азота.

Факторы, определяющие возможность миграционного внедрения фосфиновой группы по связи азот-азот фосфиногидразидов: перегруппировке благоприятствует увеличение отрицательного заряда на атоме гидразидного азота и соответственно увеличение положительного заряда на атоме фосфора; перегруппировке препятствуют объемистые заместители у гидразидного атома азота.

Реакция внутримолекулярного окислительного фосфорилирования в присутствии солей железа.

Способы синтеза иминофосфоранатных и амидофосфиновых лигандов путем перегруппировки фосфиногидразинов в координационной сфере металлов различных групп.

Личный вклад автора

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на V международной конференции «Topical problems of organometallic and coordination chemistry» (Разуваевские чтения) Нижний Новгород, 2010; XXV Международной

Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011); на международном Бутлеровском конгрессе по органической химии (Казань, 2011); на Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012).

Публикации по теме диссертации

Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в рецензируемых журналах (Inorg. Chem. 2010; Inorg. Chem. 2012; Доклады академии наук, 2012) и 5-ти тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 131 наименований. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, включает 24 таблицы и 43 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Тема диссертационной работы соответствует заявленной специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1., 2. и 6. паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и полностью отражают их специфику.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируется цель исследования, приводятся положения, выносимые на защиту.

1. Синтез и химические свойства соединений и лигандных систем, содержащих связь азот-фосфор. Роль перегруппировок в химии фосфора (лит. обзор)

В литературном обзоре приведены синтез и свойства соединений и лигандов, содержащих связь азот-фосфор. Даны примеры их использования в каталитических системах. Отдельная глава литературного обзора посвящена перегруппировке Арбузова и ее модификациям, как важнейшим синтетическим

методам в химии фосфора. Заключительная часть обзора касается перегруппировок соединений и лигандов, содержащих связь фосфор-азот. Основной акцент сделан на перегруппировки и трансформации фосфиногидразидов металлов, которые были обнаружены до начала выполнения настоящей диссертационной работы (Схема 1).

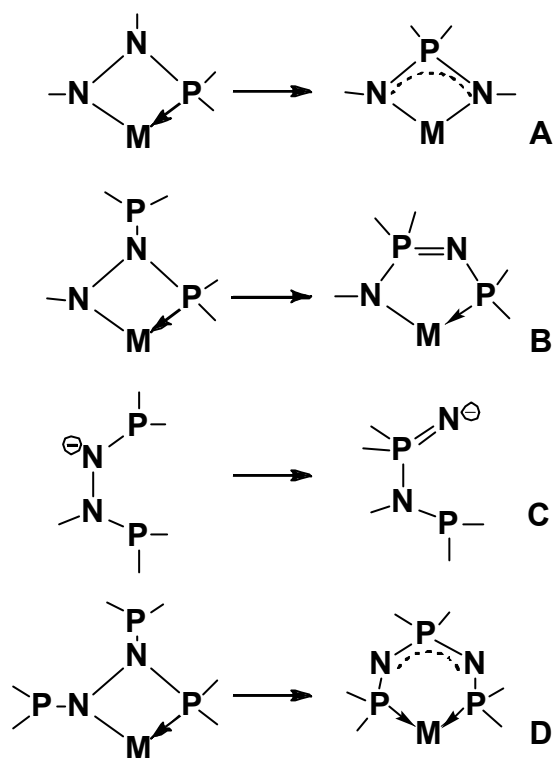


Схема 1. Перегруппировки фосфиногидразидов.

Суммируя известный материал, можно отметить, что, используя перегруппировку фосфиногидразидов, можно получать иминофосфоранатные (A), фосфиноамидные (B, C), фосфазенидные (D) комплексы металлов в зависимости от числа атомов фосфора в исходном лиганде. Однако перегруппировка фосфиногидразидов может наблюдаться или отсутствовать для одних и тех же металлов, для одних и тех же заместителей у атомов фосфора и азота. Понятно, что при анализе возможности перегруппировки нужно

учитывать все факторы в комплексе, поскольку они все являются взаимосвязанными. Из имеющихся сведений трудно понять, что является определяющим фактором в том или ином случае и какова роль стерических эффектов в процессах перегруппировки. Задачи, поставленные в настоящей диссертационной работе, по сути, подчинены одной цели, заключающейся в стремлении использовать перегруппировку фосфор-азотистых лигандов как направленный способ синтеза фосфиноамидных, иминофосфоранатных и фосфазенидных комплексов металлов.

2. Обсуждение результатов

*Влияние объемистой *t*Bu-группы при гидразидном атоме азота на трансформацию дифосфиногидразидного лиганда 1*

При перегруппировке фосфиногидразидов в иминофосфоранаты (А, схема 1), связь N–N разрывается, и фосфиновая группа встает к соседнему гидразидному атому азота. Помешать образованию новой связи фосфор-азот могут стерические факторы. Для проверки этого предположения нами был синтезирован дифосфиногидразин **1**, содержащий объемистую *трет*-бутильную группу при гидразидном атоме азота. Реакция гидрохлорида *трет*-бутилгидразина с 2 экв Ph_2PCl в тетрагидрофуране происходит с замещением только двух атомов водорода первичной аминогруппы. Бесцветные кристаллы **1** охарактеризованы методом РСА (рис. 1).

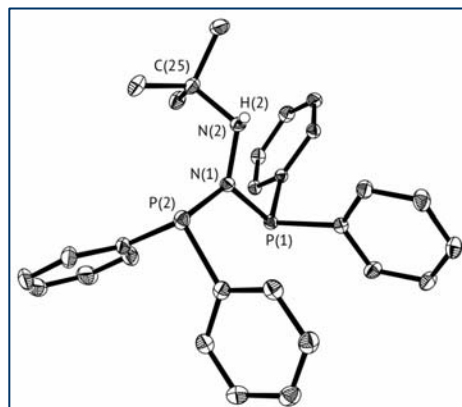
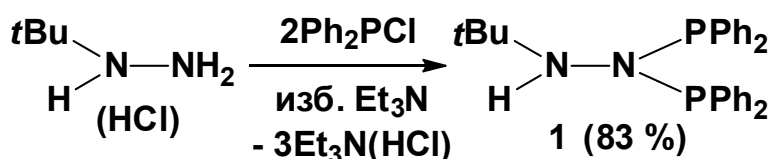
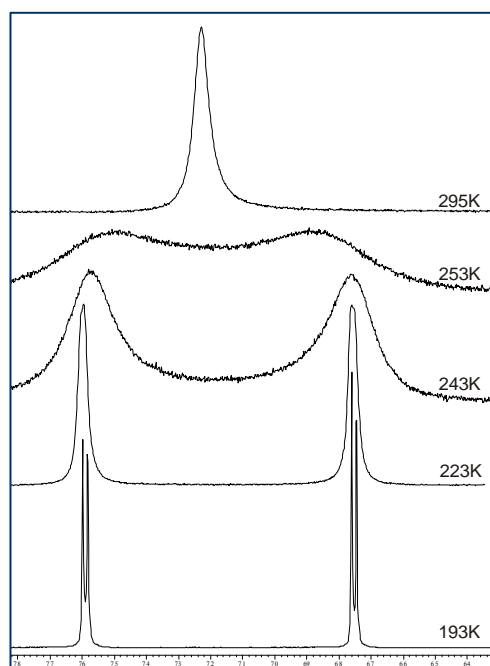


Рис. 1. Молекулярная структура **1**.



В спектре ЯМР ^{31}P (рис. 2) данное соединение демонстрирует уширенный синглет при $\delta = 71$ мд. При понижении температуры до 193 К в спектре формируется двойной дублет (76.0 и 67.5 мд) с константой $^2J_{\text{P,P}} = 25$ Гц. Такое температурозависимое поведение **1** в растворе свидетельствует о затрудненном вращении вокруг P–N-связи, что вызвано присутствием объемистой *трет*-бутильной группы.

Рис. 2. Температурозависимый спектр ЯМР ^{31}P *1-трет*-бутил-2,2-бис(дифенилфосфино)-гидразина (**1**) в толуоле-*d*8.

Взаимодействие бис(триметилсилил)амида кобальта(II) с дифосфиногидразинами, $\text{RNH-N(PPh}_2)_2$ ($\text{R} = \text{H, Ar}$), протекающее с образованием амидофосфиновых комплексов **В** (Схема 1), в случае с **1** ($\text{R} = t\text{Bu}$) дает смесь продуктов, основным из которых (68 %) является биядерный комплекс кобальта **2**.

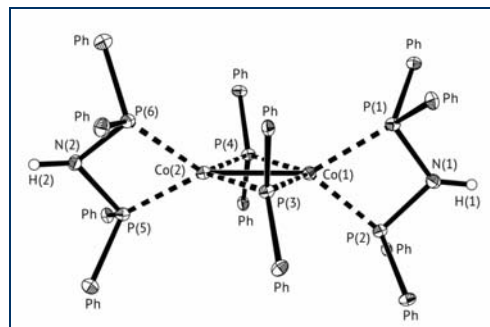
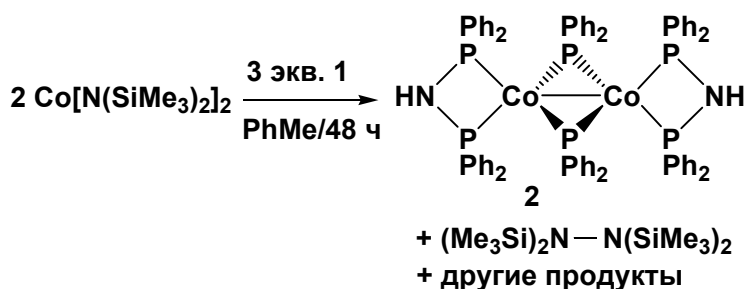
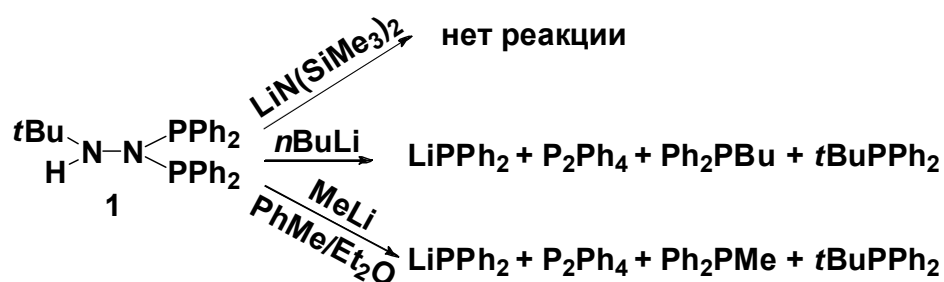


Рис. 3. Молекулярная структура **2**.

Исходя из структурных данных **2** (рис. 3), можно заключить, что происходит фрагментация **1** с разрывом P–N- и N–N-связей и образованием дифенилфосфидного и $\text{HN(PPh}_2)_2$ фрагментов, за счет которых формируется комплекс **2**. Интересно, что при металлировании **1** *n*-бутиллитием или метиллитием также происходит фрагментация. В реакции **1** с MeLi в толуоле/ Et_2O обнаружены Ph_2PLi , $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$, Ph_2PMe и $t\text{Bu-PPh}_2$ в соответствии с данными ЯМР ^{31}P и хромато-масс спектроскопии.

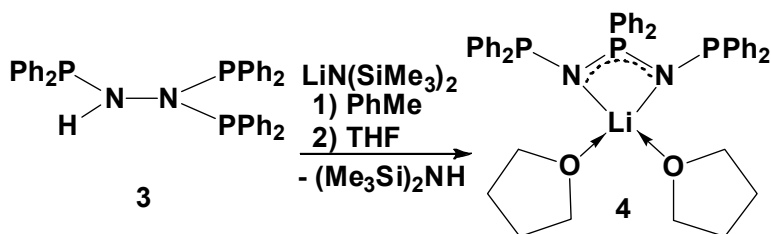


Взаимодействие **1** с *n*BuLi в тех же условиях приводит к образованию в основном Ph_4P_2 и Ph_2PLi . В тоже время более стерически затрудненный $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ не реагирует с **1**. Таким образом, введение объемистой *t*Bu-группы к гидразидному атому азота полностью меняет ход процесса, вызывая фрагментацию лиганда, и не дает осуществиться перегруппировке.

Перегруппировка RNH–N(PPh₂)₂ (R = Ph₂P) в координационной сфере

Li⁺ и La³⁺

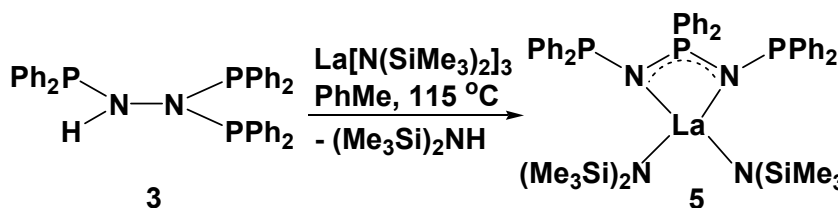
Ph₂P-группа, хотя и является достаточно объемистой, однако, с одной стороны, она дальше отстоит от реакционного центра (гидразидного атома



азота) чем *t*Bu-группа, и, кроме того, она способна частично принимать на себя отрицательный заряд за счет

двоесвязывания с атомом азота. Бис(триметилсилил)амид лития способен депротонировать **3** (в отличие от **1**) с последующим образованием единственного продукта изомеризации **4** с выходом 78 %. Фосфазенидная цепочка PNPNP нового лиганда координируется на литий за счет атомов азота с образованием плоского 4-членного металлоцикла.

Аналогичная перегруппировка лиганда с последующей k^2N,N -координацией



на металл происходит и при взаимодействии с трис {бис(триметилсилил)амидом} лантана с

образованием комплекса **5** (92 %). Однако в данном случае реакция протекает при повышенной температуре с замещением лишь одной (Me₃Si)₂N-группы, очевидно, из-за стерических факторов. Согласно данным РСА, терминальные Р–N-связи имеют характер одинарных, в то время как укороченные Р–N-связи металлацикла являются таутомерными (рис. 4, 5). Интересно, однако, отметить, что в лантановом комплексе Р–N-связи заметно длиннее, чем соответствующие Р–N-связи в комплексе лития (схема 2). Такие различия могут свидетельствовать как о стерических затруднениях в молекуле **5**, так и более сильном разделении заряда в комплексе лития и соответствующем увеличении порядка Р–N-связей в комплексе **4**.

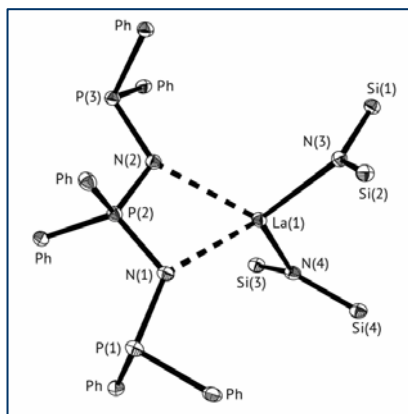


Рис. 4. Молекулярная структура 5.

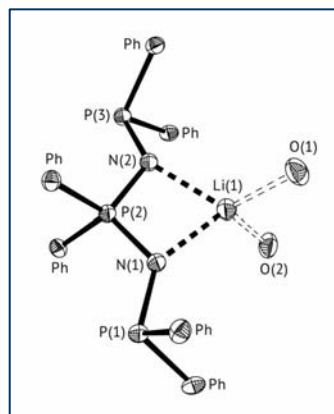


Рис. 5. Молекулярная структура 4.

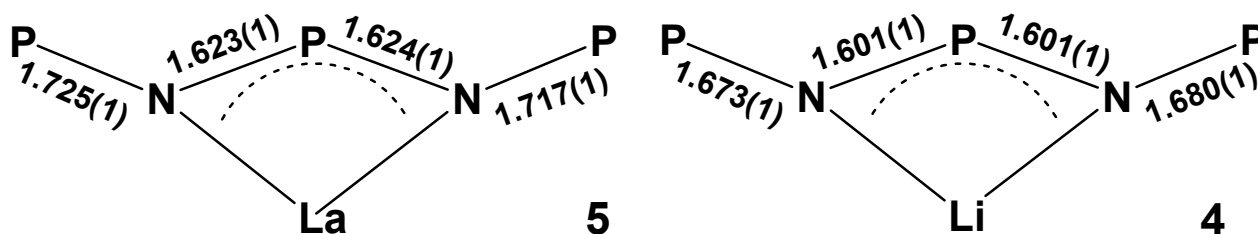
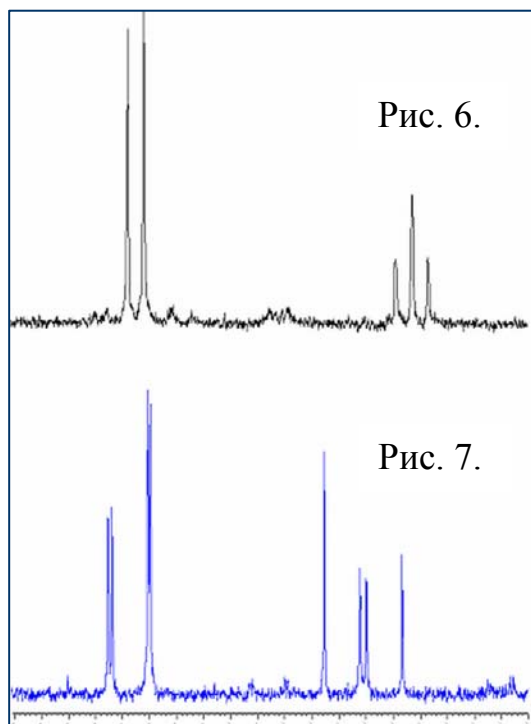


Схема 2. Длины P–N-связей в комплексах 5 и 4 (Å).

Структурные различия соединений 4 и 5 нашли отражение в спектрах ЯМР ^{31}P (рис. 6, 7). Комплекс 5 имеет в спектре дублет, соответствующий терминальным атомам фосфора (41.7 мд, $^2J_{\text{P,P}} = 36$ Гц), и триплет, отнесенный к



центральному атому P^{V} (34.2 мд, $^2J_{\text{P,P}} = 36$ Гц). Комплекс 4 имеет близкие значения химических сдвигов, но характер спектра усложняется за счет увеличения константы спин-спинового взаимодействия ($^2J_{\text{P,P}} = 120$ Гц).

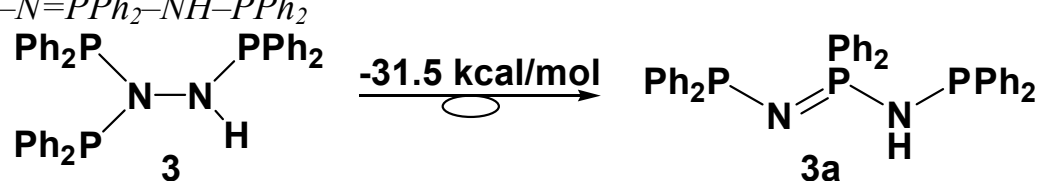
Рис. 6. Спектр ЯМР ^{31}P комплекса 5.
 A_2X : $\delta(\text{P}^{\text{III}})$ 41.7 и $\delta(\text{P}^{\text{V}})$ 34.2 мд, $^2J_{\text{P,P}} = 36$ Гц;

Рис. 7. Спектр ЯМР ^{31}P комплекса 4.
 A_2B : $\delta(\text{P}^{\text{III}})$ 42.7 и $\delta(\text{P}^{\text{V}})$ 34.1 мд, $^2J_{\text{P,P}} = 120$ Гц.

Различия в спектрах мы объясняем отнесением соединения **4** к спиновой системе A_2V , а комплекса **5** – к A_2X , что в свою очередь определяется различной долей π -связывания атомов фосфора.

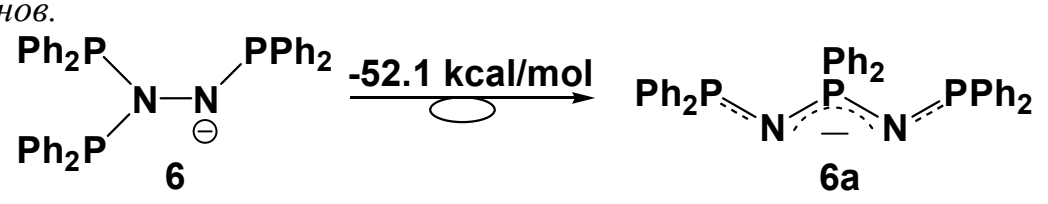
Методом DFT в приближении B3LYP в базисе 6-31G(d) были оптимизированы структуры трифосфиногидразина **3** и его изомера **3а**, а также трифосфиногидразид-аниона **6** и изомерного ему иминофосфоранат-иона **6а**. Различие в общих энергиях **3а** и **3** составляет -31.5 ккал/моль (Таб. 1). Однако больший интерес вызывает результат расчетов, показавших, что разница в общих энергиях между иминофосфоранат-анионом **6а** и изомерным фосфиногидразид-анионом **6** составляет -52.1 ккал/моль (Таб. 2).

Таблица 1. Общая энергия и ΔE для $(Ph_2P)_2N-NH-PPh_2$ (**3**) и его изомера $Ph_2P-N=PPh_2-NH-PPh_2$



Соединения	Общая энергия (Hartree)	ΔE (ккал·моль ⁻¹)
$(Ph_2P)_2N-NH-PPh_2$ (3)	-2524.02681962	-31.5
$Ph_2P-N=PPh_2-NH-PPh_2$	-2524.07702873	

Таблица 2. Общая энергия и ΔE для фосфиногидразидного $[(Ph_2P)_2N-N(PPh_2)]^-$ и изомерного иминофосфоранатного $[Ph_2P-N=PPh_2-NPPh_2]^-$ анионов.



Анионы	Общая энергия (Hartree)	ΔE (ккал·моль ⁻¹)
$[(Ph_2P)_2N-N(PPh_2)]^-$	-2523.44306635	-52.1
$[Ph_2P-N=PPh_2-NPPh_2]^-$	-2523.52615867	

Возможность делокализации отрицательного заряда при перегруппировке дает дополнительную энергетическую выгоду в 20.6 ккал/моль. Таким образом, *увеличение отрицательного заряда на гидразидном атоме азота повышает вероятность протекания перегруппировки лиганда.*

Аналогичные результаты были получены при анализе различий в общих энергиях оптимизированных молекул иминофосфорана, $\text{PhN}=\text{PPh}_2\text{-NH-Ph}$, и изомерного монофосфиногидразина, $\text{Ph}_2\text{P-NPh-NH-Ph}$ ($\Delta E = -23.4$ ккал·моль⁻¹); иминофосфоранат-аниона, $\text{PhN}=\text{PPh}_2\text{-N}^{(-)}\text{Ph}$, и фосфиногидразид-аниона, $\text{Ph}_2\text{P-NPh-N}^{(-)}\text{Ph}$ ($\Delta E = -34.8$ ккал·моль⁻¹).

Мы предложили, что на распределение заряда в молекуле фосфиногидразина и возможность последующих перегруппировок может влиять введение дополнительного координирующего фрагмента, в качестве которого был выбран 8-хинолильный заместитель.

Синтез и перегруппировки производных 1,1-бис(дифенилфосфино)-2-(хинолил-8)гидразина

1,1-Бис(дифенилфосфино)-2-(хинолил-8)гидразин (7) получен в результате взаимодействия 8-хинолилгидразина с двумя эквивалентами Ph_2PCl в присутствии триэтиламина.

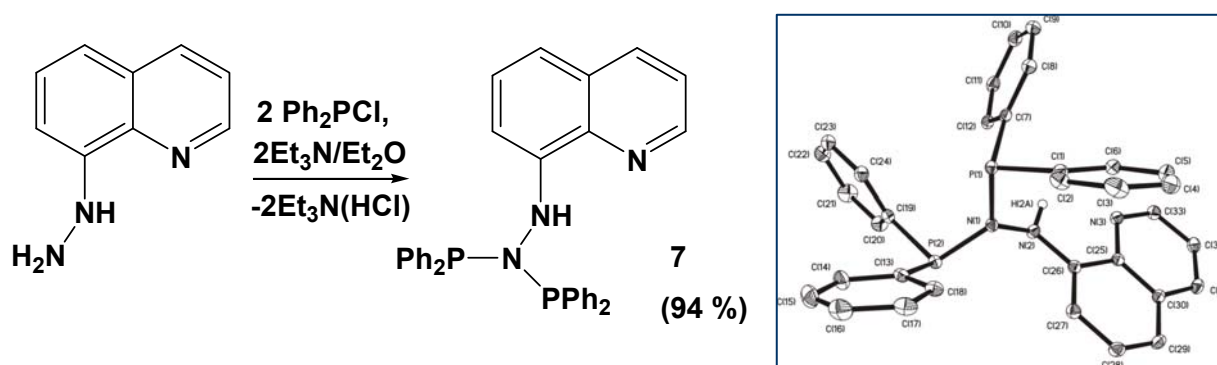


Рис. 8. Молекулярная структура 7.

Согласно данным РСА (рис. 8), геометрия NNP_2 -фрагмента близка к планарной. Длины связей $\text{N}(1)\text{-N}(2)$ (1.418(1) Å) и P-N (1.723(1), 1.735(1) Å) находятся в

пределах, типичных для дифенилфосфиногидразинов. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается синглет при 70.7 мд. Термолиз лиганда **7** при 130 °С в толуоле приводит к исчезновению синглета и образованию двойного дублета с константой ССВ $^2J_{\text{P,P}} = 104$ Гц (рис. 9). В спектре ИК появляется интенсивная полоса, соответствующая колебаниям фосфазеновой группы ($\nu = 1150$ см $^{-1}$). Благодаря этим результатам и данным РСА удалось установить, что в результате термолиза **7** происходит разрыв связи N–N и миграция $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}$ -фрагмента к ближайшему атому углерода хинолильного кольца с образованием продукта **8**.

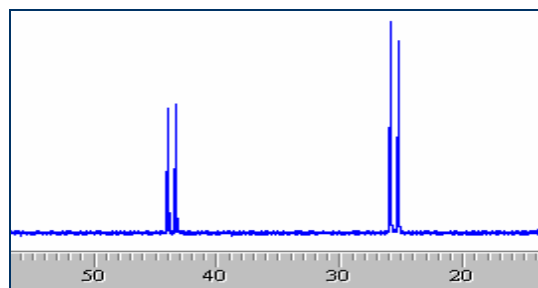
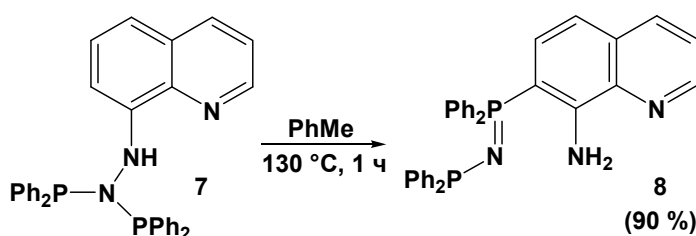


Рис. 9. Спектр ЯМР ^{31}P продукта термолиза **7**: δ 44.5 и 27.3 мд, $^2J_{\text{P,P}} = 104$ Гц.

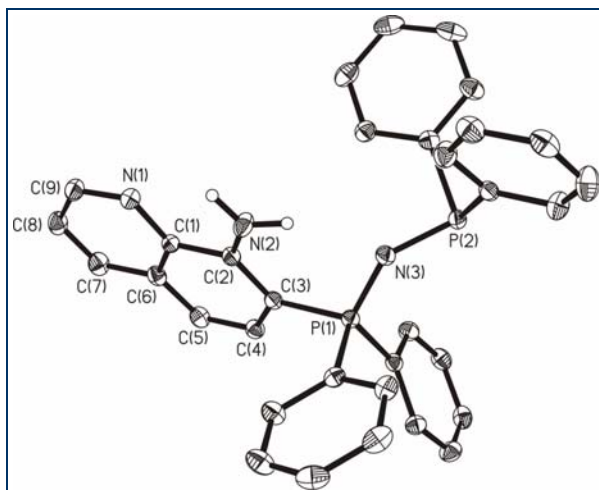


Рис. 10. Молекулярная структура **8**.

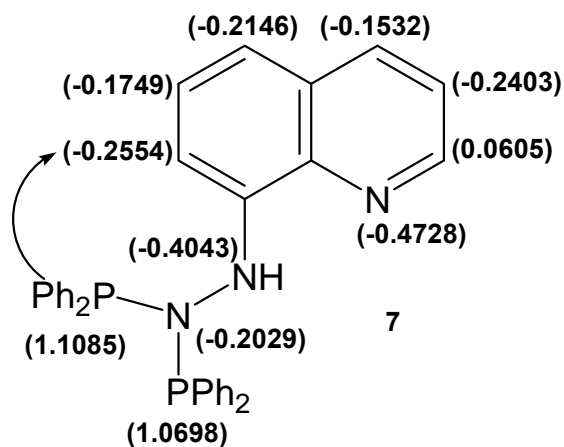


Рис. 11. Распределение NBO зарядов в **7**.

Молекулярная структура **8** (рис.10) имеет две различных P–N-связи: P(1)–N(3) (1.561(2) Å) соответствует двойной связи и P(2)–N(3) (1.665(2) Å) - одинарной. Валентный угол P(1)–N(3)–P(2) составляет 134.9(1)°, что типично

для иминофосфинов. Такой вид перегруппировки мы объясняем распределением зарядов в исходной молекуле. NBO анализ соединения **7** показал, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода в 7-й позиции хинолильного кольца. Такая позиция наиболее выгодна для электрофильной атаки положительно заряженным атомом фосфора (рис. 11).

Интересно отметить, что подобная изомеризация может протекать не только под влиянием высоких температур, но и при взаимодействии лиганда **7** с химическими реагентами, в частности, с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, при 20 °С с образованием литиевой соли **9** (93 %), имеющей димерное строение (рис. 12).

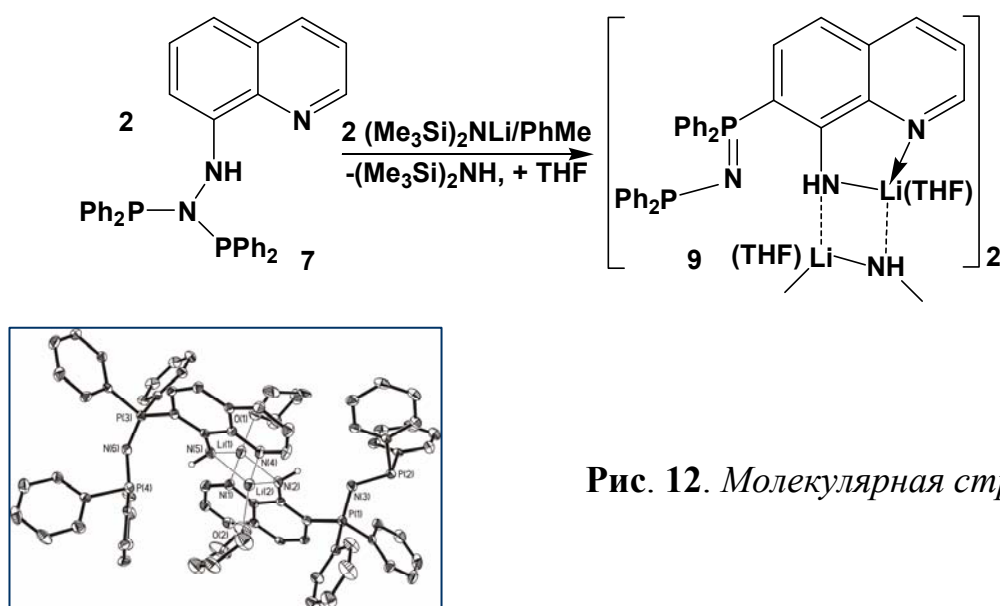
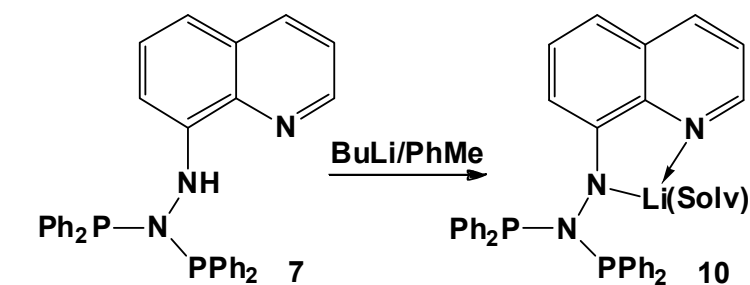


Рис. 12. Молекулярная структура **9**.

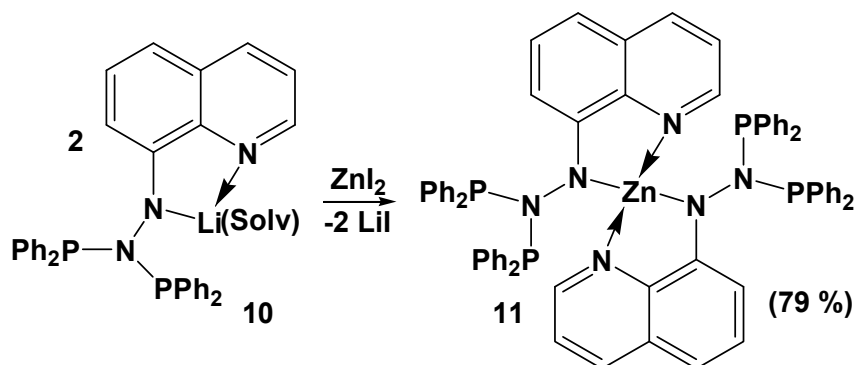
Атомы лития в **9** находятся в хелатном аминохинолильном цикле, связаны дополнительно с амидной группой соседней молекулы и молекулой ТГФ. В образовавшемся металлоцикле расстояния $\text{Li}-\text{N}$ лежат в узком интервале значений 2.030(5)–2.061(4) Å. Спектр ЯМР ^{31}P комплекса **9** содержит двойной дублет при 41.7 и 22.7 мд с достаточно большой константой ССВ в 115 Гц.



В отличие от $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ *n*-бутиллитий не вызывает перегруппировку дифосфинохинолилгидразина **7**. Вместо этого количественно образуется литиевая соль **10**. Согласно данным ЯМР ^{31}P , комплекс **10** устойчив в растворе

(δ (P^{III}) 61.3 мд) в течение нескольких месяцев. На основании этих данных можно сделать вывод, что перегруппировка лиганда протекает до встраивания атома Li в хелатный цикл; $LiN(SiMe_3)_2$, являясь достаточно сильным основанием, но более слабым нуклеофилом, чем $nBuLi$, первоначально депротонирует лиганд, что вызывает перегруппировку аниона, энергетически чрезвычайно выгодную.

Интересно, что литиевая соль **10** дает различные продукты при взаимодействии с ZnI_2 в различных стехиометрических соотношениях. При отношении $10/ZnI_2 = 2:1$ происходит образование структурно охарактеризованного спирокомплекса **11**, в котором лиганд остался без изменений, демонстрируя синглет от эквивалентных атомов фосфора при 43.5 мд в спектре ЯМР ^{31}P .



Эквимольная же смесь ZnI_2 и **10** в растворе ТГФ приводит к образованию желтого кристаллического осадка, РСА которого показал формирование биядерного комплекса цинка **12** (50 %) (рис. 13), образовавшегося за счет миграционного внедрения Ph_2P -группы по связи азот-азот.

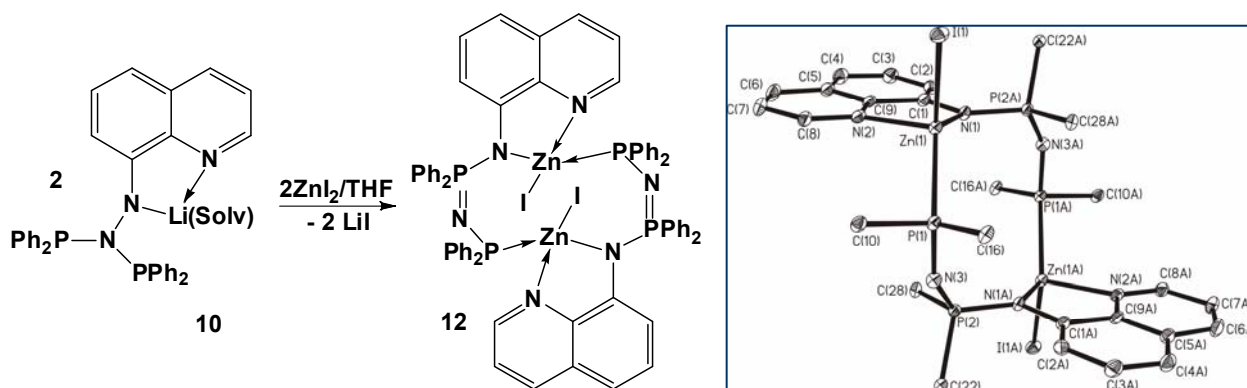
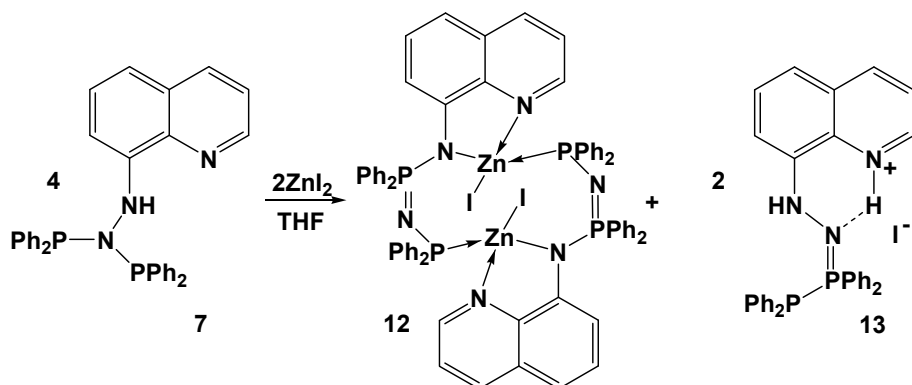


Рис. 13. Молекулярная структура **12**.

Очевидно, что димер **12** образуется из промежуточного смешанно-лигандного дифосфиногидразид-йодидного комплекса цинка, в котором атом йода способствует дополнительному разделению заряда между цинком и атомом азота. На основании DFT расчетов установлено, что процесс димеризации энергетически выгоден (-11.7 ккал/моль). Более того, образование димера **12** может быть результатом его низкой растворимости.

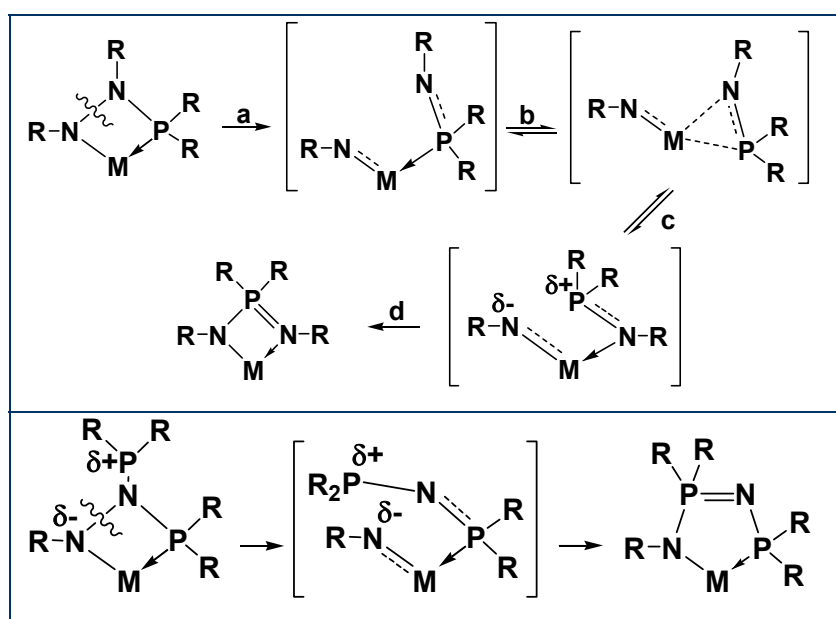
Установлено, что комплекс **12** может быть получен и другим способом – в результате взаимодействия свободного лиганда **7** с ZnI_2 в ТГФ. Причем лиганд



сам нейтрализует протон йодоводорода с формированием продукта **13**, демонстрирующим двойной дублет в спектре

ЯМР ^{31}P при 49.4 и -19.5 мд с константой ССВ $^2J_{P,P} = 266$ Гц, соответствующей классу иминодифосфинов.

Учитывая ранее полученные результаты, касающиеся миграционного внедрения фосфиновых групп по связи N–N, вместе с новыми данными мы

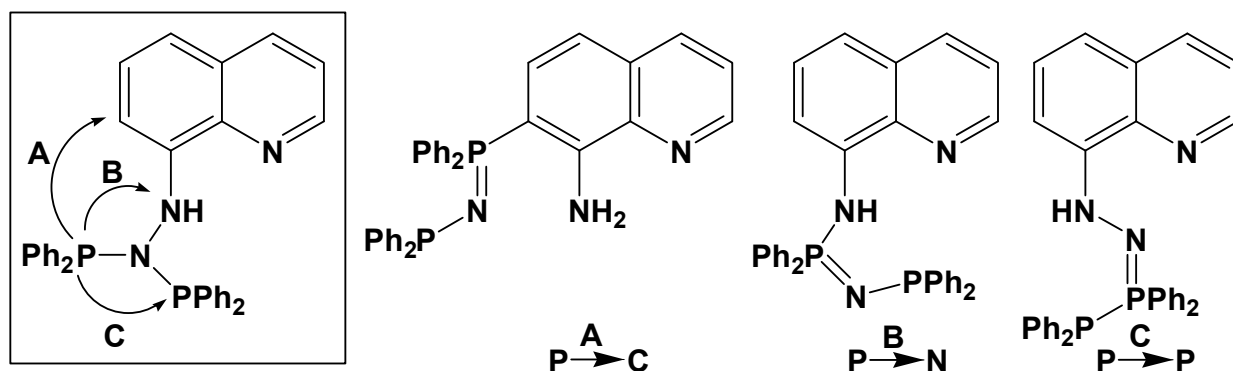


можем предположить следующий механизм перегруппировки фосфиногидразидов. Увеличение заряда на гидразидном атоме азота способствует ослаблению и последующему разрыву N–N-связи (стадия а) с образованием металло-

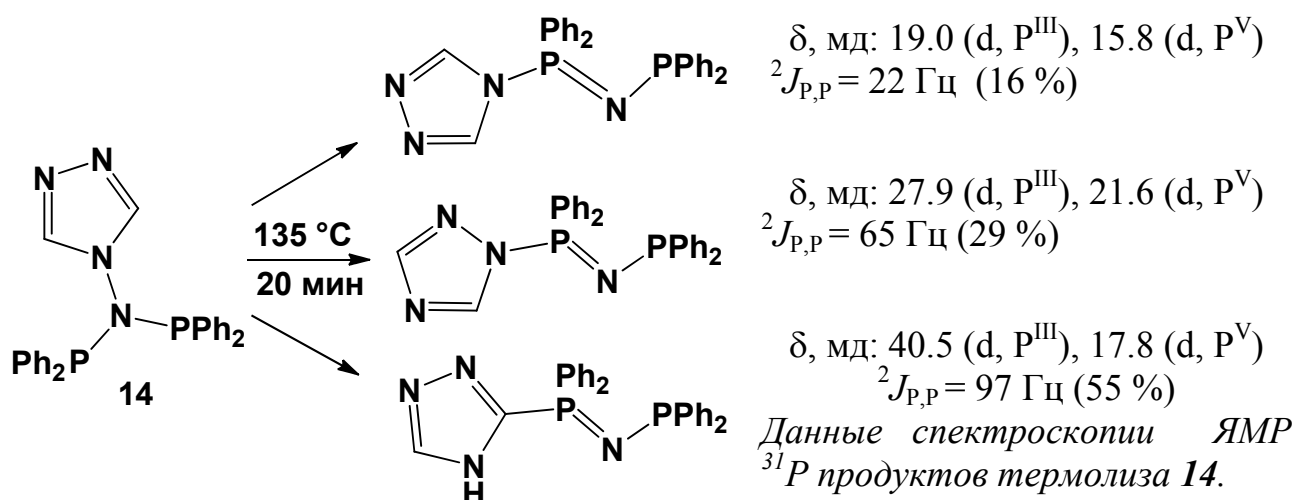
имидного и фосфиноамидного фрагментов. Последний обладает динамическим

поведением (обратимость стадий b, c): при освобождении атома фосфора от координации с металлом ему предоставляется возможность образовать новую N–P-связь с атомом азота металлоимидного фрагмента. В переходном состоянии электроноакцепторные заместители при атоме фосфора и электронодонорные при атоме гидразидного азота будут способствовать образованию новой связи P–N, в то время как объемистые группы при гидразидном атоме азота будут препятствовать этому. В случае ди- и трифосфиногидразинов разрыв P–M-связи не обязателен из-за присутствия свободного от координации с металлом атома фосфора.

На примере хинолилпроизводного **7** мы наблюдаем три вида изомеризации лиганда с миграцией фосфиновой группы к атомам углерода (A), азота (B), и фосфора (C):



Для подтверждения возможности протекания перегруппировок на других системах нами было получено дифосфинопроизводное 1,2,4-триазола **14** в результате взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола в пиридине с двумя экв. Ph₂PCl. Термолиз при 135 °С структурно охарактеризованного соединения **14** приводит к разрыву связи азот-азот и дальнейшей миграции (Ph₂P)₂N-фрагмента к атомам азота и углерода, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР ³¹P.



Обнаружено, что при $t > 250$ °C происходит дальнейшая трансформация соединений с образованием циклотрифосфазена $(Ph_2PN)_3$ и циклотетрафосфазена $(Ph_2PN)_4$, согласно данным ЯМР ³¹P и масс-спектрологии.

Полученные в результате перегруппировок соединения в ряде случаев демонстрируют интересные физико-химические свойства.

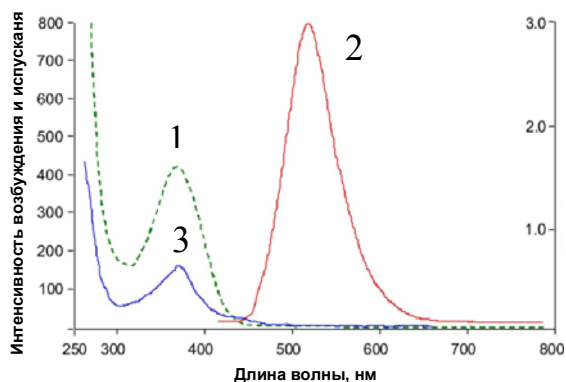


Рис. 14. Электронные спектры поглощения (1, λ_{max} 380 нм), испускания (2, λ_{max} 510 нм) и возбуждения (3, λ_{max} 380 нм) комплекса **12** в CH_2Cl_2 при 298 °C.

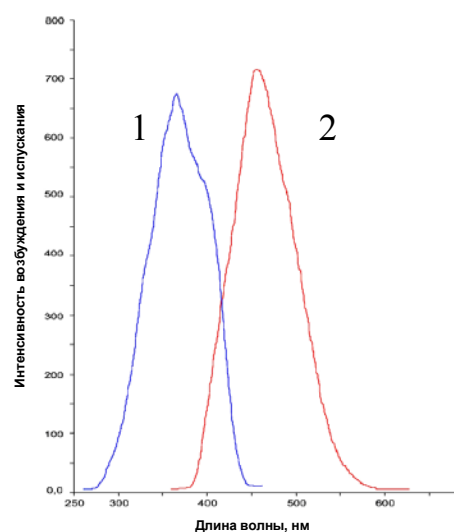


Рис. 15. Электронные спектры возбуждения (1, λ_{max} 370 нм) и испускания (2, λ_{max} 460 нм) соединения **8** в CH_2Cl_2 при 298 °C.

Например, димерный комплекс цинка **12** дает интенсивную желто-зеленую фотолюминесценцию в растворе CH_2Cl_2 при 510 нм (рис. 14) с квантовым

выходом 45 %, рассчитанным относительно родамина 6G. Свойства молекулы **8** схожи со свойствами 8-аминохинолина: в растворе хлористого метилена максимумы в спектрах возбуждения и испускания находятся при 370 и 460 нм соответственно. Квантовый выход люминесценции составляет 7 % (рис. 15).

*Координационные свойства и трансформации мультидентатного лиганда **8***

Иминофосфоран **8**, полученный в результате перегруппировки хинолил-производного дифосфиногидразина **7**, интересен как мультидентатный лиганд, содержащий два типа координирующих атомов различной жесткости (P, N), 4 координационных центра и обладающий возможностью различного хелатирования или координации металла в зависимости от типа используемого субстрата. В результате нагревания **8** с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в толуоле происходит замещение одной карбонильной группы на дифенилфосфиновую, предоставляемую лигандом **8**, с образованием комплекса состава $\mathbf{8} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ (94 %), согласно данным ЯМР ^{31}P (δ , мд): 94.5 (d, P^{III}), 12.3 (d, P^{V}), $^2J_{\text{P,P}} = 21$ Гц), и спектроскопии ИК ($\nu(\text{CO}) = 2034, 1919 \text{ см}^{-1}$).

Лиганд **8** образует интенсивно окрашенные комплексы с галогенидами двухвалентных Fe, Co, Ni, однако, все они являются поликристаллическими координационными полимерами, молекулярную структуру которых изучить проблематично. Более интересный результат получен в реакции **8** с хлорным железом, в результате которой с 30 %-м выходом был выделен комплекс FeCl_2 уже с новым, фенантролиноподобным лигандом (**15**, рис. 16), образующимся за счет окислительной циклизации **8**. Атом двухвалентного железа в комплексе **15** находится в искажённом тетраэдрическом окружении из двух атомов хлора и двух атомов азота. Образование **15** с участием лишь одного лиганда свидетельствует о стерических затруднениях, создаваемых фенильными кольцами Ph_2P -группы, поскольку известно, что ион Fe^{2+} образует прочные комплексы с координационными аналогами (например, фенантролином:

$[(\text{Phen})_2\text{Fe}]^{2+}$, $[(\text{Phen})_3\text{Fe}]^{2+}$). Металлоцикл FeNCCN неплоский; выход атома железа из плоскости NCCN -хелата составляет $0.383(2)$ Å.

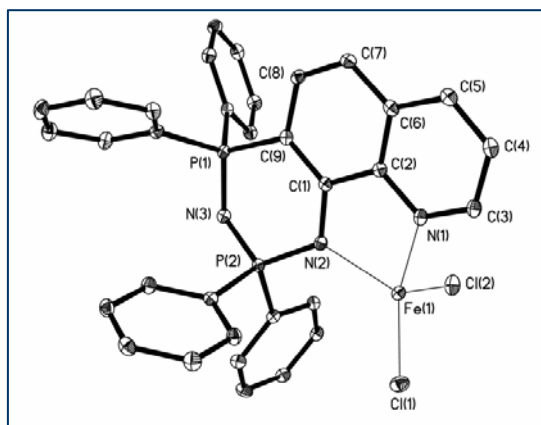


Рис. 16. Молекулярная структура комплекса 15.

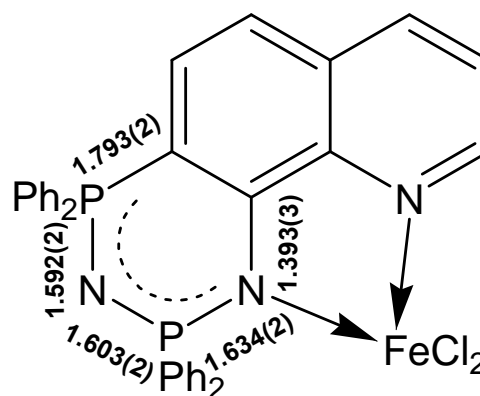
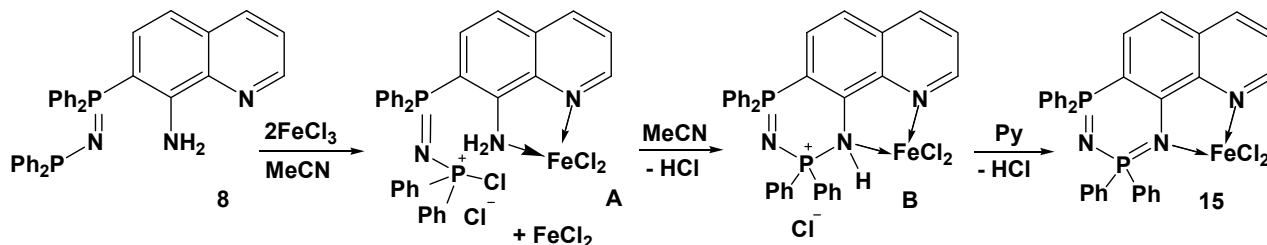


Схема 3. Избранные длины связей в комплексе 15.

Фосфориминный азот образует более короткую связь с железом $\text{N}(2)\text{--Fe}(1)$ ($2.078(2)$ Å) по сравнению с пиридинильным фрагментом $\text{N}(1)\text{--Fe}(1)$ ($2.102(2)$ Å). Особенностью строения фосфор-азотистого шестичленного гетероцикла является то, что в нем нет чередующихся двойных и одинарных связей азот-фосфор, как того требует схема Льюиса для соблюдения валентности атомов. Длины связей P--N увеличиваются в порядке: $\text{P}(1)\text{--N}(3)$ $1.592(2)$, $\text{P}(2)\text{--N}(3)$ $1.603(2)$, $\text{P}(2)\text{--N}(2)$ $1.634(2)$ Å (Схема 3). Механизм образования 15, очевидно, является сложным и многостадийным, включающим процессы комплексообразования и редокс-реакции. Вероятно, что на первых стадиях происходит комплексообразование соединения 8 с хлоридом железа(III) и редокс-процесс, приводящий к окислению фосфиновой группы с образованием промежуточного комплекса двухвалентного железа А.



В дальнейшем комплекс А подвергается внутримолекулярному дегидрохлорированию с одновременной циклизацией до В. Добавление пиридина необходимо для последующего дегидрохлорирования В до комплекса 15.

Интересно отметить, что небольшое количество (~ 5 %) комплекса **15** образуется при длительном кипячении избытка безводного FeCl_2 с лигандом **8** в толуоле. Безводный дибромид железа в этих же условиях дает аналогичный комплекс **16** состава $\text{L}\cdot\text{FeBr}_2$ (рис. 17) с выходом (6 %). Комплексы **15** и **16** выделены из толуольного раствора; нерастворимый в толуоле остаток представлял собой черную массу неопределенного состава. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединения **15** и **16** изоструктурны и их геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) близки между собой. Поскольку выделения газообразных продуктов (в частности H_2) не наблюдалось, предполагается, что в ходе продолжительного нагревания **8** с галогенидами двухвалентного железа происходит параллельный процесс разложения лиганда с образованием комплексов низковалентного железа (0, I) неопределенного состава.

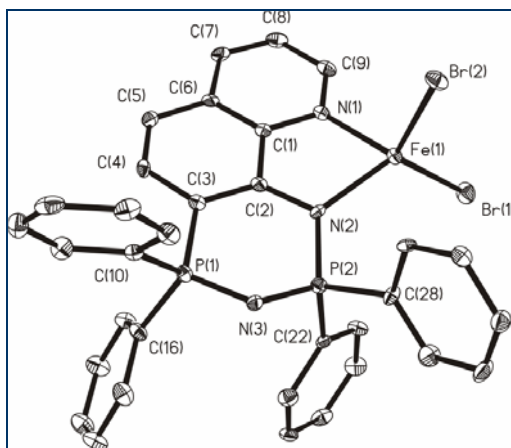


Рис. 17. Молекулярная структура **16**.

Таким образом, рассматривая фосфиногидразины и фосфиногидриды металлов в целом, можно заключить, что они являются перспективными прекурсорами для синтеза фосфиноамидных, фосфазенидных и иминофосфоратных комплексов металлов.

3. В экспериментальной части приведены методики синтеза соединений и методы их исследования.

Выводы:

1) Электронодонорная объемистая *t*Bu-группа при гидразидном атоме азота способствует разрыву связи азот-азот, но ее стерические требования препятствуют образованию новой связи P–N при перегруппировке, что приводит к фрагментации лиганда.

2) Взаимодействие трифосфиногидразина $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ (**3**) с силиламидами лития и лантана приводит к продуктам миграционного внедрения Ph_2P -группы по связи азот-азот – иминофосфоратам лития,

$\text{Li}[(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PPh}_2](\text{THF})_2$, и лантана, $\text{La}[(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PPh}_2][(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2$ – в которых впервые наблюдается $\kappa^2\text{N,N}'$ -координация для данного лиганда.

3) DFT расчеты общих энергий изомерных структур, оптимизированных в приближении B3LYP в базисе 6-31G(d), показали, что перегруппировка фосфиногидразид-анионов в иминофосфоранаты является энергетически значительно более выгодным процессом, чем перегруппировка соответствующих фосфиногидразинов, причем существенное значение имеет возможность делокализации заряда в конечных продуктах.

4) Обнаружен новый тип изомеризации фосфиногидразинов – миграция $[\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2]$ -блока от атома азота к атому углерода ароматического кольца.

5) На примере дифосфинохинолилгидразина $\text{R-NH-N}(\text{PPh}_2)_2$ ($\text{R} = 8$ -хинолил) впервые продемонстрирована возможность изомеризации по трем направлениям: миграция фосфиновой группы от атома азота а) к атому углерода, б) к атому фосфора, и в) к соседнему атому азота.

6) Обнаружена реакция депротонирования-циклизации иминофосфоранатных производных хинолина под действием галогенидов железа, приводящая к фосфор-азотистым аналогам фенантролина.

7) Выявлены общие закономерности миграционного внедрения фосфиновых групп по связи азот-азот, что позволяет целенаправленно синтезировать комплексы иминофосфоранового, амидофосфинового и фосфазенидного типов различных групп металлов.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Kornev, A. The Intramolecular Rearrangement of Phosphinohydrazides $[\text{R}_2\text{P}'\text{-NR-NR-M}] \rightarrow [\text{RN=PR}'_2\text{-NR-M}]$: General Rules and Exceptions. Transformations of Bulky Phosphinohydrazines ($\text{R-NH-N}(\text{PPh}_2)_2$, $\text{R} = t\text{Bu}$, Ph_2P / A. Kornev, V. Sushev, **Y. Panova**, N. Belina, O. Lukoyanova, G. Fukin, S. Ketkov, G. Abakumov, P. Lonnecke, E. Hey-Hawkins // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V.51. – P.874-881.

2. **Панова, Ю.** Новые перегруппировки фосфор-азотистых лигандов / Ю. Панова, А. Корнев, В. Сущев, А. Черкасов, Г. Абакумов // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 445. – № 2. – С.159-163.
3. Kornev, A. Chemistry of the Phosphorus-Nitrogen Ligands. Multiple Isomeric Transformations of the Diphosphinohydrazine Bearing 8-Quinolyl Substituent: P→C, P→N, and P→P Migrations Caused by Different Factors / A. Kornev, N. Belina, V. Sushev, **Y. Panova**, O. Lukoyanova, S. Ketkov, G. Fukin, M. Lopatin, G. Abakumov // Inorganic Chemistry. – 2010. – V.49. – P.9677-9682.
4. **Панова, Ю.** Синтез и внутримолекулярные перегруппировки дифосфиноамидных производных хинолина и 1,2,4-триазола / Ю. Панова, В. Сущев, О. Лукоянова, А. Корнев // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология». – Екатеринбург, 2012. – С80.
5. **Panova, Y.** Metal Mediated Transformation of Organophosphorus Molecules / Y. Panova, O. Lukoyanova, V. Sushev, A. Kornev // Book of abstracts of International Congress on organic chemistry. – Kazan, 2011. – 433.
6. **Панова, Ю.** Фосфор-азотистые лиганды на основе хинолилгидразина. Новые молекулярные перегруппировки / Ю. Панова, О. Лукоянова, В. Сущев, А. Корнев, А. Черкасов // Сборник тезисов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Суздаль, 2011. – 376.
7. Lukoyanova, O. Multiple Isomeric Transformations of Phosphinohydrazide and Related Ligands: Chemistry and DFT Calculations / O. Lukoyanova, V. Sushev, **Y. Panova**, S. Ketkov, A. Kornev, G. Abakumov // Book of abstracts of V Razuvaev Lectures. – N. Novgorod, 2010. – P57.
8. Sushev, V. Characterization and Chemistry of Chelate and Annulated 1.2.3-Diazaphospholes / V. Sushev, **Y. Panova**, O. Gorak, O. Lukoyanova, A. Cherkasov, V. Faerman, A. Kornev // Book of abstracts of V Razuvaev Lectures. – N. Novgorod, 2010. – P101.