

**СУЩЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВИКТОРОВИЧ**

**КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(0, I, II) С ФОСФОР - И  
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ. НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ПЕРЕГРУППИРОВКИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Нижний Новгород - 2006**

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор,

академик РАН

кандидат химических наук

Абакумов Глеб Арсентьевич

Корнев Александр Николаевич

**Официальные оппоненты**

Доктор химических наук

Доктор химических наук, профессор

Трифонов Александр Анатольевич

Борисов Александр Владимирович

**Ведущая организация:**

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина (г. Казань)

Защита диссертации состоится "31" октября 2006 г. в 15<sup>00</sup> час

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

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

Автореферат разослан "24" сентября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Степовик Л.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Комплексы никеля с фосфор- и азотсодержащими лигандами очень широко используются в синтетической химии и находят применение в качестве катализаторов ряда важных химических процессов, таких как образование С-С, С-N, С-P связей в реакциях сочетания, полимеризации олефинов, олигомеризации и циклизации алкенов и алкинов. Никель, кроме того, способен активировать  $\sigma$ -связи между некоторыми р-элементами, например Si-Si, Si-P.

Активация связей азот-фосфор соединениями никеля специально не изучалась (известны лишь отдельные примеры превращения координированных фосфорамидных лигандов), однако представляет существенный интерес ввиду того, что, по сути, этот процесс - трансформация фосфоразотистых лигандов в координационной сфере металла - есть новый подход к синтезу лигандов, координационных и металлоорганических соединений.

При разработке данного подхода учитывалось два обстоятельства. Первым является то, что атомы азота и фосфора склонны к образованию координационных связей с переходными металлами, в то время как P-N связь в фосфазанах считается относительно слабой. Вторым обстоятельством является существенный прогресс в области синтеза фосфазановых лигандов и соединений, объясняющийся отчасти легкостью образования химической связи фосфор-азот. Это открывает большие перспективы в выборе лигандов в зависимости от поставленных задач.

**Целью диссертационной работы** в соответствии с вышеизложенным является синтез, изучение строения и свойств новых фосфиногидразиновых, фосфинотриазеновых и фосфиноамидных лигандов; исследование закономерностей перегруппировок и трансформаций полученных лигандов в координационной сфере нуль-, одно- и двухвалентного никеля.

**Объекты и предмет исследования.** Новые фосфоразотистые лиганды: фосфинотриазен ( $\text{Ph}_2\text{P-N(Ph)-N=NPh}$ ), N-(дифенилфосфин)бензтриазол-1,2,3, моно-, бис- и трис(фосфино)гидразины:  $\text{H-NR-NPh-PPh}_2$ ;  $\text{H-N(R)-N(PPh}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{Ph; H}$ ),  $\text{H-N(PPh}_2)_2$ . Комплексы никеля(0, I, II) на их основе. Силиламид никеля(I),  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni-N(SiMe}_3)_2$ , как исходный реагент для синтеза большинства комплексов. Молекулярные перегруппировки фосфоразотистых лигандов в координационной сфере  $\text{Ni}^{0, \text{I, II}}$ .

**Методы исследования.** Для синтеза соединений использовались общие методы синтетической элементоорганической химии. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью методов элементного анализа, ИК, ЯМР, ЭПР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Анализ реакционных смесей и продуктов гидролиза полученных соединений проводился методом ВЭЖХ.

**Научная новизна и практическая ценность работы** заключается в следующем:

- синтезированы и охарактеризованы новые фосфоразотистые лиганды, в которых трехвалентный фосфор связан с триазеновой системой: фосфинотриазен ( $\text{Ph}_2\text{P-N(Ph)-N=NPh}$ ), N-(дифенилфосфино)бензтриазол-1,2,3; и гидразо-группой:

$\text{H-NR-NPh-PPh}_2$ ,  $\text{H-NR-N(PPh}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}_2\text{P; H}$ ),  $\text{Ph}_2\text{P-N(CH}_2\text{Ph)-N(CH}_2\text{Ph)H}$ ,  $[\text{PhP(Cl)-N(CH}_2\text{Ph)}]_2$ , обладающие широкими возможностями при координации с металлами;

- обнаружены новые молекулярные перегруппировки моно-, бис- и трис(фосфино)гидразид-анионов в координационной сфере  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , приводящие к соответствующим аминоксидофосфоранатам:  $-\text{NR-NR-PPh}_2 \rightarrow -\text{NR-PPh}_2=\text{NR}$ ;  $-\text{NR-N(PPh}_2)_2 \rightarrow -\text{NR-PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ ;  $-\text{N(PPh}_2)_2 \rightarrow -\text{N(PPh}_2)-\text{PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ ;

- показано, что процесс трансформации лиганда зависит не только от природы металла, но и его степени окисления;

- осуществлена необычная реакция сдваивания бис(дифенилфосфино)-амидного лиганда в координационной сфере никеля, сопровождающаяся изменением степени окисления металла;

- обнаружено, что фосфинотриазен ( $\text{Ph}_2\text{P-N(Ph)-N=NPh}$ ) трансформируется в координационной сфере никеля, приводя к анионному комплексу  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Ni(PhNNPh)}_3]^-$ , что свидетельствует о переносе фенильной группы, имеющим место в данной системе.

Обнаруженные перегруппировки являются новым нетрадиционным подходом к синтезу координационных и металлоорганических соединений путем трансформации фосфиногидразинов в термодинамически более выгодные структуры в координационной сфере никеля.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- основные методы получения фосфиногидразиновых и фосфинотриазеновых лигандов, строение лигандов, термическая стабильность и взаимодействие с комплексами никеля;

- молекулярная перегруппировка моно-, бис- и трис(фосфино)гидразид - анионов в координационной сфере Ni(II), протекающая с миграционным внедрением фосфиновой группы по связи азот-азот:  $\text{NR-NR-PPh}_2 \rightarrow \text{-NR-PPh}_2=\text{NR}$ ;  $\text{-NR-N(PPh}_2)_2 \rightarrow \text{-NR-PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ ;  $\text{-N(PPh}_2)\text{-N(PPh}_2)_2 \rightarrow \text{-N(PPh}_2)\text{-PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ ;

- влияние валентного состояния никеля, природы заместителя у атомов азота и возможности образования прочных ( $18e^-$ -х) комплексов на возможность перегруппировок и пути трансформаций фосфоразотистых лигандов.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на V и VI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2000 и 2002 г.), VII международной конференции по химии карбенов и интермедиатов (Казань, 2003 г.). На Международном симпозиуме "*Modern trends in organometallic and catalytic chemistry*" (Москва, 2003 г.), Международной конференции "*From molecules towards materials*" (2005, Н.Новгород); европейском семинаре «Координационная химия фосфора», Лейпциг 2006.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 8 тезисов докладов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 03-03-32051).

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 160 наименований. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 18 таблиц и 23 рисунка.

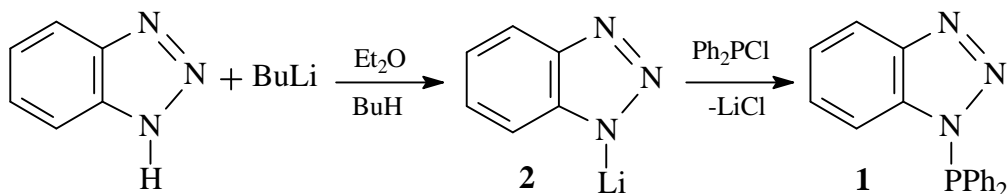
Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре рассматриваются перегруппировки и трансформации фосфазанов, сопровождающиеся переходами  $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{V}}$ , а так же случаи когда эти процессы активируются металлами. Глава II содержит обсуждение полученных результатов по синтезу, строению и термической устойчивости новых фосфоразотистых лигандов, содержащих группировки "N-N-P(III)" и "N-N-N-P(III)"; изучению реакционной способности силиламида

одновалентного никеля,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni-N}(\text{SiMe}_3)_2$ , молекулярных перегруппировок лигандов в координационной сфере никеля(0,I,II). В экспериментальной части представлены оригинальные методики синтеза новых соединений и полные данные их анализа.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Нами использованы три общих подхода к синтезу новых фосфазанов и фосфиногидразинов. Первый заключается в литировании замещенного амино- или гидразинопроизводного с последующей обработкой дифенилхлорфосфином; второй метод – обработка аминопроизводного хлорфосфином в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода; и третий метод, являющийся наиболее чистым, – предварительный синтез триметилсилильного аминопроизводного с последующей обработкой  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . При этом  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группа обменивается на  $\text{Ph}_2\text{P}$ - группу. В каждом конкретном случае выбор метода синтеза определялся свойствами исходного амино-(гидразино-)производного.

N-(Дифенилфосфино)бензотриазол (**1**) получен первым методом, в две стадии: через литиевую соль (**2**) с последующим действием на неё  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ .



Для кристаллов **1** выполнен РСА (рисунок 1).

Введение фосфиновой группы в молекулу бензотриазола мало сказывается на изменении длин связей N-N. Связи N-N четко разделены на одинарную N(1)N(2), 1.3810(10) Å и двойную, N(2)N(3), 1.2966(11) Å. Между тем связь N-P (1.7540(7) Å) значительно удлинена по сравнению с другими полученными нами фосфазанами (среднее значение для фосфазанов 1.68Å), что отражается на реакционной способности соединения **1**.

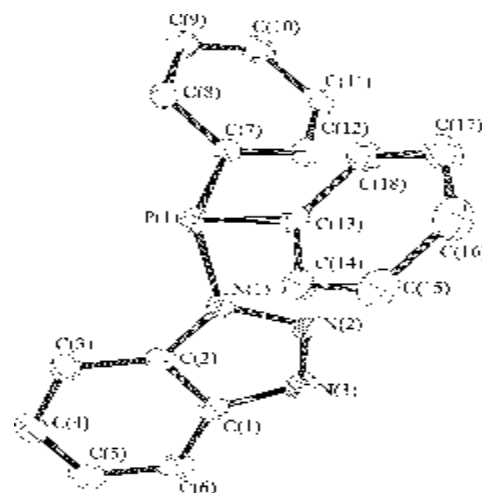


Рис.1. Молекулярная структура **1**.

Вторым методом получены 1,2-бис(хлорфенилфосфино)-1,2-дибензилгидразин (**3**) и 1,1,2-трис(дифенилфосфино)гидразин,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{NH}-\text{PPh}_2$  (**4**):

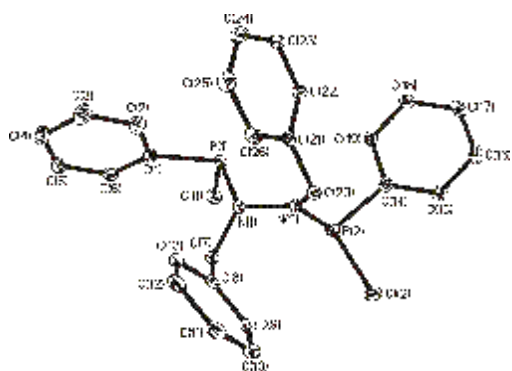
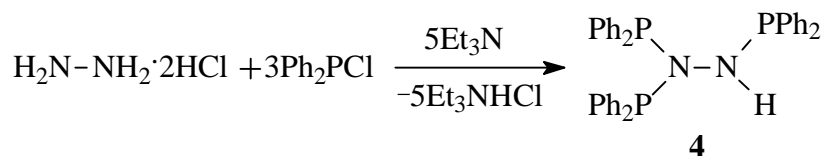
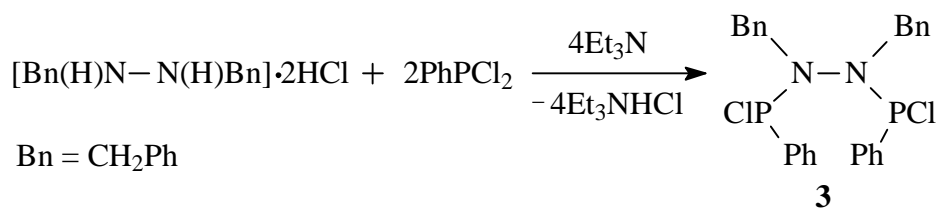


Рис.2. Молекулярная структура **3**.

РСА показал, что каждый атом азота в **3** имеет небольшое отклонение от плоско-тригональной геометрии (рис. 2). Сумма углов при N(1) и N(2) составляет  $353.9^\circ$  и  $358.54^\circ$ , соответственно.

Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР соединения **4** характерен для спиновых систем  $\text{AXX}'$   $\{\delta, \text{м.д.}, 77.8 \text{ (д)}; 47.1 \text{ (т)} \text{ Гц, } ^3J_{\text{A,X}} = 8.3 \text{ Гц}\}$  (рис. 3). Для кристаллов **4** выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 4).

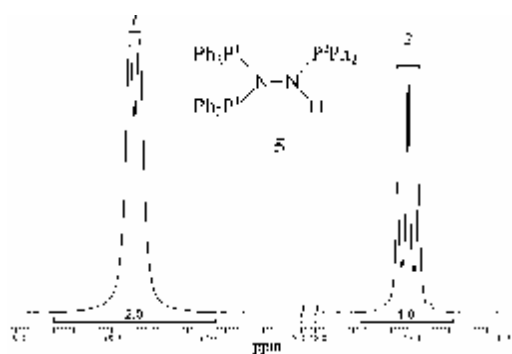


Рис.3. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР **4** (ТГФ, 290К).

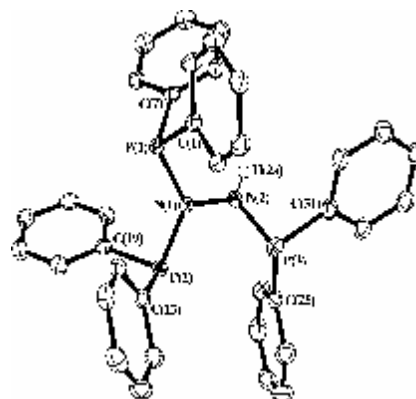
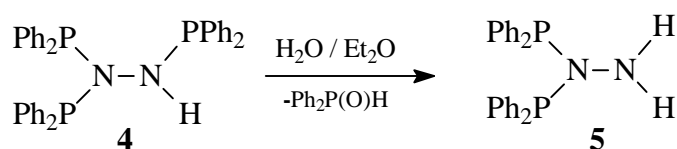


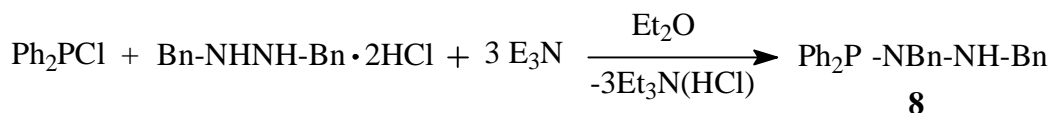
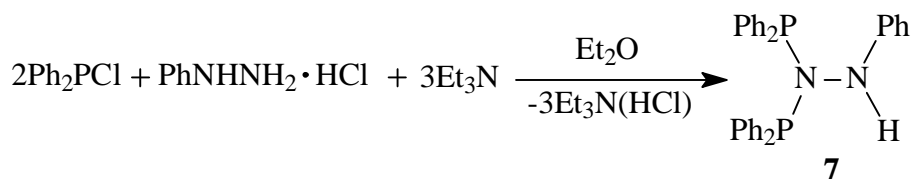
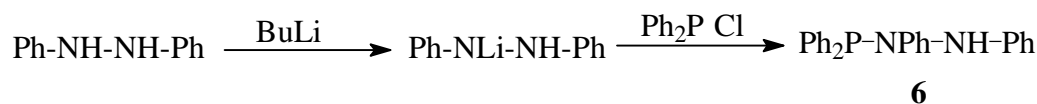
Рис. 4. Молекулярная структура **4**

Мы обнаружили, что гидролиз **4**, растворенного в эфире, при  $\text{pH}=7$  протекает с отрывом только одной  $\text{PPh}_2$ -группы, приводя к новому лиганду **5**:

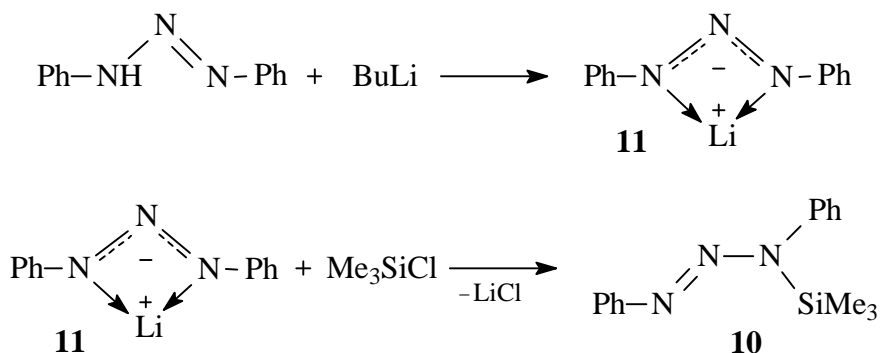


В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР лиганда **5** присутствует только синглет  $\delta = 82.0$  м.д., который относится к симметричной группировке  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}$ . Фосфиногидразины, содержащие одну  $\text{Ph}_2\text{P}$  группу у атомов азота, имеют значения хим. сдвигов в диапазоне 40-60 м.д.; кроме того, в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре соединения **5** не наблюдается расщепления протонов аминных групп на атомах фосфора, как это обычно бывает в фосфазанах с группировкой P-N-H, что исключает образование 1,2-дифосфингидразина.

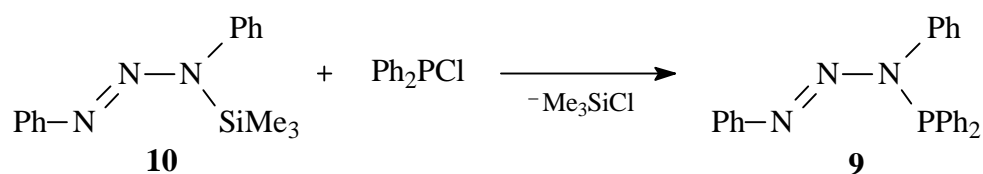
В настоящей работе были использованы также ранее полученные нами фосфиногидразины **6**, **7** и **8**, синтез которых проведен по усовершенствованным методикам:



3-(Дифенилфосфино)-1,3-дифенилтриазен  $\text{Ph}_2\text{P-NPh-N=NPh}$  (**9**) удалось получить третьим методом в три стадии: через триметилсилильное производное **10**, которое, в свою очередь, образуется с выходом 90% в реакции литиевой соли аминоктобензола (**11**) с триметилхлорсиланом:



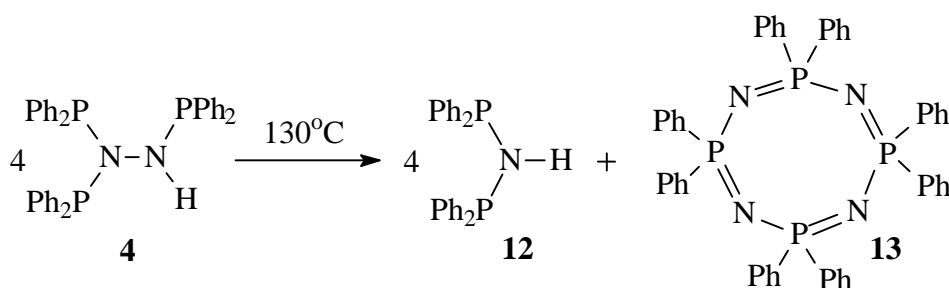




Соединение **9** имеет синглет при 55.0 м.д. в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре и представляет собой желто-коричневое масло с периодом полураспада 1 месяц при комнатной температуре. Распад сопровождается выделением азота.

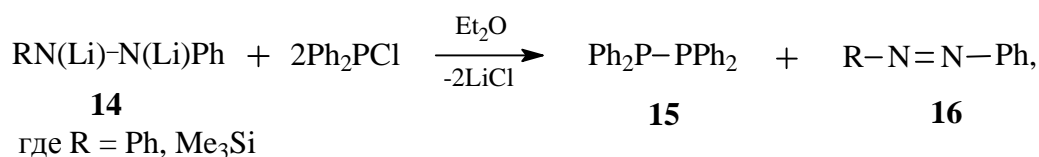
*Термические превращения фосфиногидразинов*

Фосфиногидразины **6** и **7**, подвергаются термическому распаду в интервале температур 140-150°C, приводя к смеси соединений, среди которых больший процент приходится на продукты перегруппировки исходных лигандов, образующиеся путем внедрения фосфиновой группы по связи азот-азот. Однако разделение смеси фосфорсодержащих продуктов термолитиза в этих случаях невозможно. Термический распад фосфиногидразина **4** начинается при 130°C, и завершается практически за несколько секунд образованием соединений **12** и **13**, охарактеризованных нами по данным  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, ИК-спектроскопии и Т пл. . Дробная кристаллизация этих соединений из смеси растворителей (толуол/эфир) позволила выделить их в индивидуальном виде:

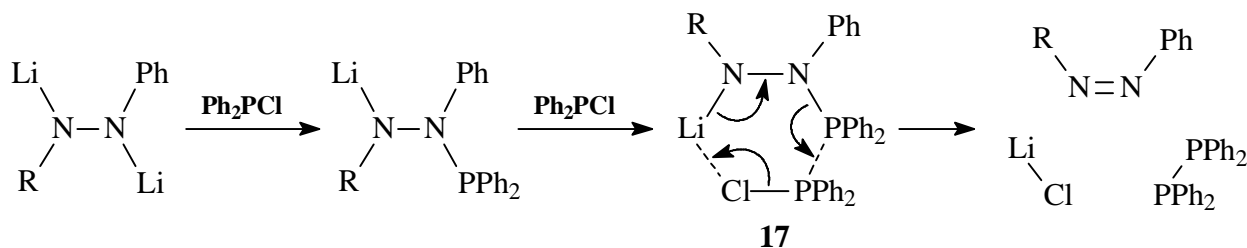


*Аномальные реакции литиевых солей фосфазанов с хлоридами фосфора(III) и германия(II).*

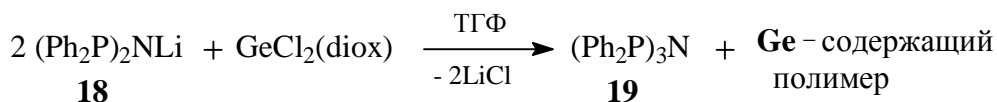
Было обнаружено, что взаимодействие дилитиевых солей гидразинов **14** с дифенилфосфинхлоридом вместо ожидаемых 1,2-дифосфиногидразинов приводит к образованию тетрафенилдифосфина (**15**) и соответствующих азосоединений **16**:



Такой ход реакции можно объяснить согласованным перераспределением связей в переходном комплексе **17**, образующимся при взаимодействии второго эквивалента дифенилхлорфосфина с монолитиевой солью фосфиногидразина:



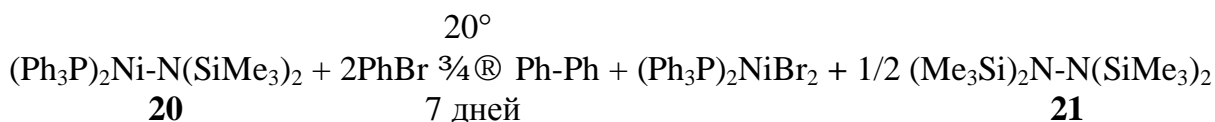
Другим примером аномального взаимодействия литиевых солей фосфазанов является, обнаруженная нами реакция бис(дифенилфосфино)амида лития  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NLi}$  (**18**) с дихлоридом германия, приводящая исключительно к трифосфинамину  $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{N}$  (**19**), с препаративным выходом 60%:



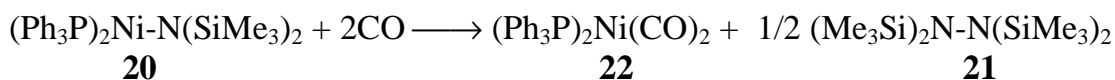
Такой способ синтеза **19** представляет интерес, поскольку из литературы известно, что трифосфинамин не может быть получен непосредственным взаимодействием бис(дифенилфосфино)амида лития **18** с дифенилхлорфосфином, так как в этой реакции единственным продуктом является иминодифосфин  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$ .

#### *Химические свойства силиламида одновалентного никеля $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**)*

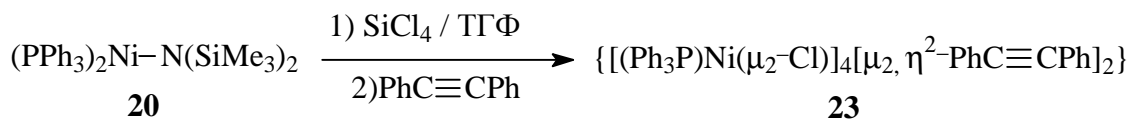
Силиламид одновалентного никеля (**20**), обладает уникальной реакционной способностью, поскольку в зависимости от условий может вступать в реакции диспропорционирования, обмена нейтральных фосфиновых лигандов или замещения силиламидной группы. Возможны и редокс-процессы, сопровождающиеся сдваиванием силиламидных фрагментов. Так при взаимодействии с бромбензолом происходит восстановительное сочетание последнего до дифенила:



Обработка **20** монооксидом углерода приводит к дифосфиндикарбонилу никеля **22** с препаративным выходом 80%:



При проведении реакции **20** с  $\text{SiCl}_4$  в присутствии дифенилацетилена формируется четырехядерный комплекс одновалентного никеля **23**:



В отличие от кластеров, образуемых никелем(0) и никелем(II), кластеры одновалентного никеля практически не изучены. Рентгеноструктурное исследование показало, что **23** содержит  $\text{Ni}_4\text{Cl}_4$  кластер, в котором на атомах Ni координированы молекулы дифенилацетилена и трифенилфосфина (Рис. 5).

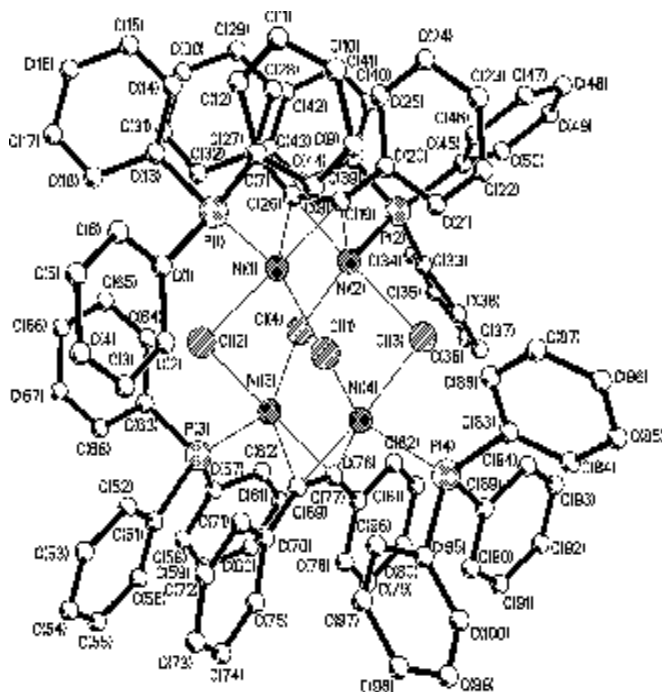
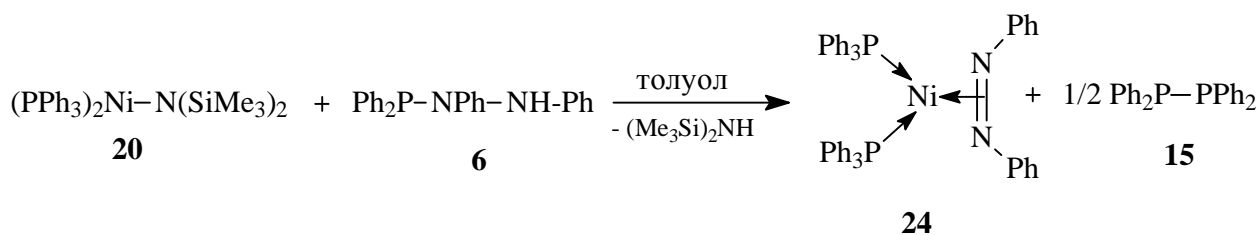


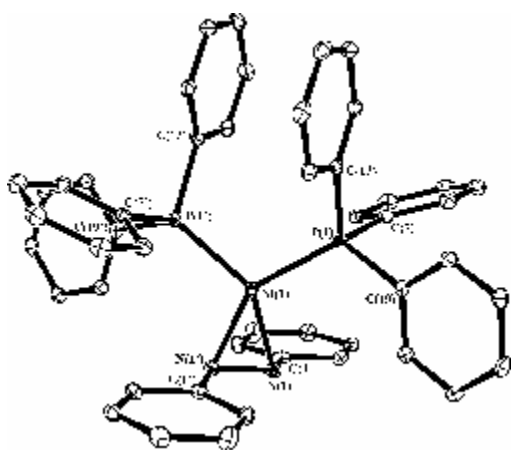
Рис.5. Молекулярная структура **23**.

Атомы никеля и хлора в кластере  $\text{Ni}_4\text{Cl}_4$  расположены в вершинах искаженного двускатного повернутого бикупола. В экваториальной плоскости расположены атомы хлора (среднее отклонение от плоскости  $0.018\text{\AA}$ ), а апикальные положения занимают атомы никеля. Расстояния  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$  и значения углов  $\text{ClClCl}$  в основании бикупола лежат в интервале  $3.384(4)\text{-}3.461(4)\text{ \AA}$  и  $88.3(2)\text{-}90.5(2)^\circ$ . Центры ребер  $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(2)$  и  $\text{Ni}(3)\text{-Ni}(4)$  расположены практически над геометрическим центром  $\text{Cl}_4$ -фрагмента и расстояние до него составляет  $1.518\text{ \AA}$ .

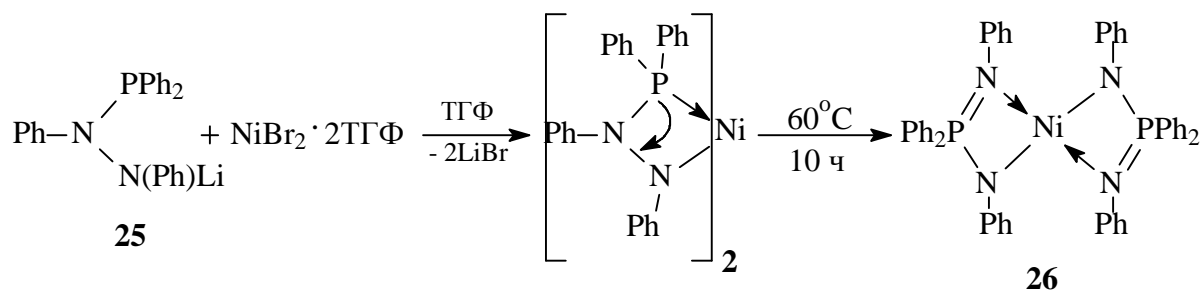
Свободный фосфиногидразин  $\text{Ph}_2\text{P-NPh-NH-Ph}$  (**6**) в реакции с силиламидом никеля **20** расщепляется по связи фосфор-азот с образованием комплекса нуль-валентного никеля **24** и тетрафенилдифосфина:



Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **24** имеет конфигурацию искаженного тетраэдра (рис. 6).

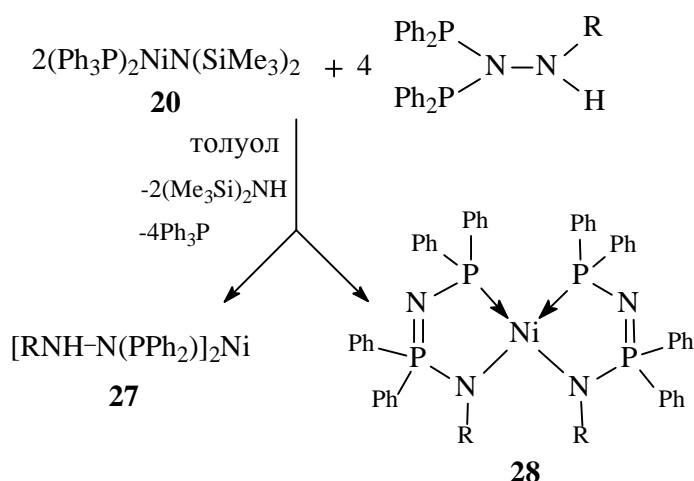
Рис.6. Молекулярная структура **26**.

При взаимодействии литиевой соли монофосфиногидразина (25)  $Ph_2P-NPh-N(Ph)Li$  с  $NiBr_2 \cdot 2THF$  образуется термодинамически нестабильный интермедиат, который при нагревании подвергается молекулярной перегруппировке, приводящей к комплексу **26**:



ИК спектр соединения **26** обнаруживает сильное поглощение при  $1300 \text{ см}^{-1}$ , относящееся к колебаниям  $\nu(P=N)$ .

Взаимодействие дифосфиногидразинов ( $(Ph_2P)_2N-NH-R$  (**7**,  $R = Ph$ ) и (**5**,  $R = H$ ) с



силиламидом никеля(I) **20** протекает сложно, вызывая его диспропорционирование, что приводит к двум типам комплексов: высокочувствительным к кислороду комплексам никеля(0) (**27a**,  $R = Ph$ , и **27b**,  $R = H$ ) с исходным лигандом, в  $^{31}P$  ЯМР спектре которых наблюдаются синглеты 114 и 112 м.д.; и устойчивым

к гидролизу и окислению комплексам никеля(II) (**28a**,  $R = Ph$ , и **28b**,  $R = H$ ), содержащим уже новый лиганд, который образуется в результате перегруппировки, то есть внедрения одной из  $PPh_2$ -групп по связи азот-азот.

Исследование комплекса **28a** методом РСА показало, что атом никеля находится в

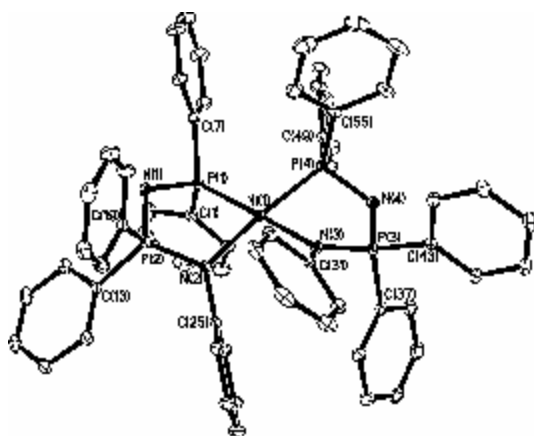


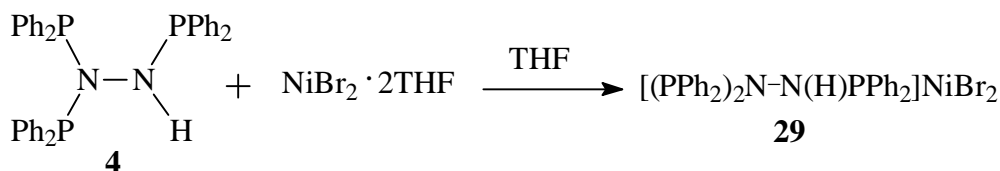
Рис.7. Молекулярная структура **28a**.

плоско-квадратном окружении (рис. 7). В кристаллическом состоянии комплекс **28a** имеет *цис*-конфигурацию, которая является много более стерически затрудненной, чем для возможного *транс*-изомера. Гетероциклы Ni(1)-P(1)-N(1)-P(2)-N(2) и Ni(1)-N(3)-P(3)-N(4)-P(4) являются неплоскими, и спироциклическая молекула принимает конформацию кресла, в то время как в аналогичном ранее полученном нами комплексе кобальта,  $\text{Co}[\text{NPh-PPH}_2=\text{N-PPH}_2]_2$ , центральный

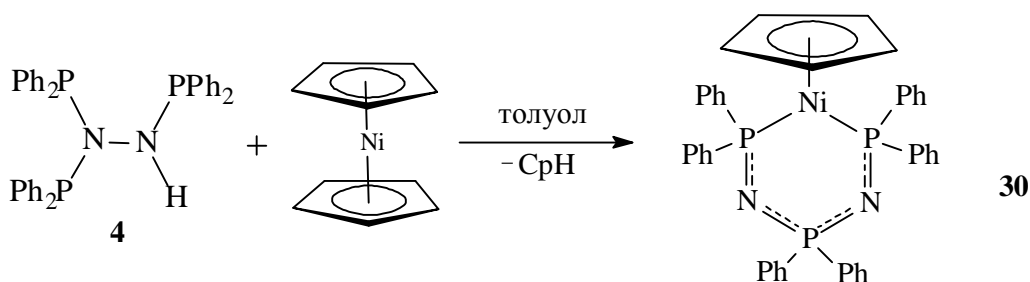
атом имеет тетраэдрическое окружение, причем хелатные циклы, образуемые бидентатно-связанными с металлом лигандами, имеют плоское строение.

*Взаимодействие 1,1,2-трис(дифенилфосфино)гидразина (4) с комплексами никеля и кобальта.*

При взаимодействии дисперсии  $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$  в ТГФ с  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-N}(\text{Ph}_2\text{P})\text{H}$  (**4**) в мольном соотношении (1:1) был получен комплекс **29**:



ИК спектры лиганда **4** и комплекса **29** почти полностью идентичны за исключением смещения частоты колебаний вторичной NH-группы. Если же лиганд **4** становится однозарядным, то это неизбежно приводит к его перегруппировке. При взаимодействии толуольных растворов  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  и  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-N}(\text{Ph}_2\text{P})\text{H}$  (1:1) образуется комплекс **30**:



Соединение **30** имеет спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) в котором присутствуют дублет со значением химического сдвига  $\delta = 65.0$  м.д. и триплет с химическим сдвигом  $\delta = 30.4$  м.д. и константой расщепления  $J = 34$  Гц.

Молекулярная структура комплекса **30** представлена на рис. 8. Можно говорить

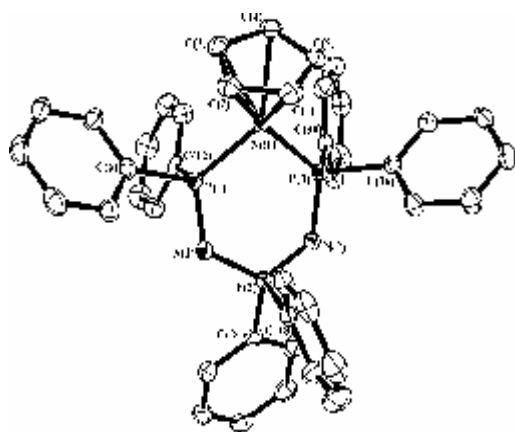


Рис.8. Молекулярная структура **30**.

о достаточно сильной делокализации заряда в  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{PPh}_2-\text{N}=\text{PPh}_2$ -лиганде, так как формально одинарные P-N и двойные P=N связи выравниваются: P(1)-N(1), N(1)-P(2), P(2)-N(2) и N(2)-P(3) и составляют 1.6130(16) 1.5975(15) 1.5967(15) и 1.6201(15) Å.

Взаимодействие  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , с трифосфингидразином **4** в толуольном растворе в соотношении 1:1 приводит к комплексу **31**:

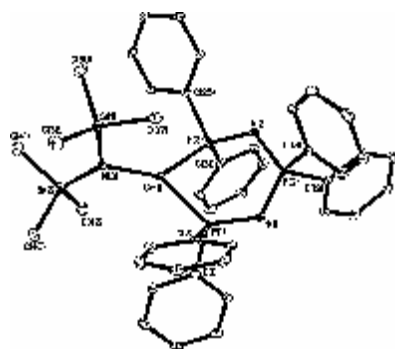
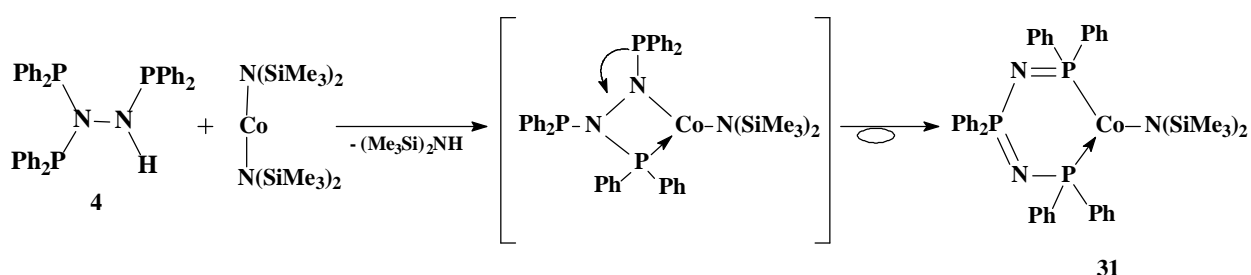
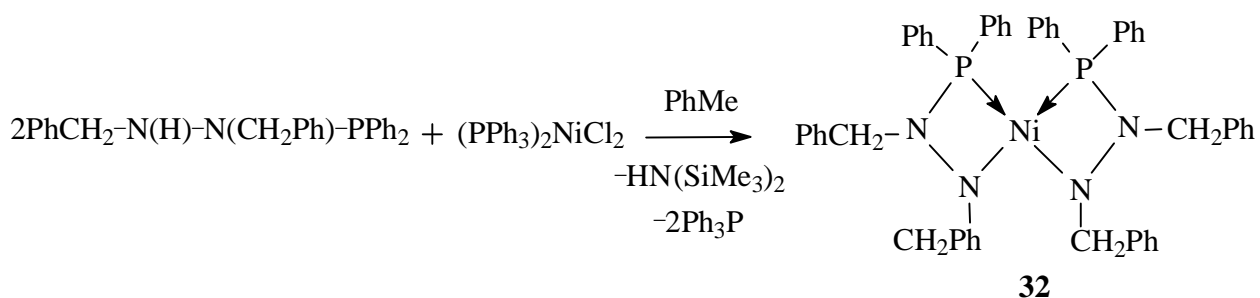


Рис.9. Молекулярная структура **31**

Атом кобальта в комплексе **31** находится в редком плоско-тригональном окружении (рис.9). Строение металлфосфазенидного фрагмента в комплексе **31** мало отличается от такового в вышеописанном комплексе никеля **31**. Одинарные и двойные связи P-N здесь также выровнены по длине.

Взаимодействие  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$  с литиевой солью дифенилфосфино-1,2-добензилгидразина  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{H}$  (**8**) в толуоле не сопровождается перегруппировкой лиганда. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  раствора мы наблюдали сигнал с химическим сдвигом  $\delta = 88$  м.д., отнесенный к комплексу двухвалентного никеля  $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{Ni}]_2$  (**32**):



Мы обнаружили, что комплекс **32** не подвергается изменениям при нагревании до 150°C, не взаимодействует с кислородом и не подвергается гидролизу, о чём говорит сохраняющийся сигнал в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре. Высокую устойчивость комплекса **32** подтверждает, тот факт, что никель удается отделить от лиганда лишь, используя сильный комплексон - нитрилотриуксусную кислоту в водно-аммиачном растворе, о чем свидетельствует появление сигнала, с химическим сдвигом  $\delta = 67.6$  м.д., исходного лиганда  $\text{Ph}_2\text{P-N(CH}_2\text{Ph)-N(CH}_2\text{Ph)H}$  в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре.

Взаимодействие фосфинотриазена (9) с бис(1,5-циклооктадиен)никелем  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  в ТГФ при комнатной температуре протекает достаточно медленно, но без выделения азота. С течением времени в реакционной смеси, по данным  $^{31}\text{P}$  ЯМР, накапливается сигнал, имеющий хим. сдвиг 24 м.д., отнесенный к соединению **33**, которое постепенно начинает кристаллизоваться из реакционной смеси.

Изучение кристаллов методом РСА показало, что получено комплексное соединение  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Ni}(\text{PhNNNPh})_3]^-$  (**33**) (рис. 10). Наличие катиона тетрафенил-фосфония свидетельствует о том, что имеет место сложная реакция перифени-лирования лиганда.

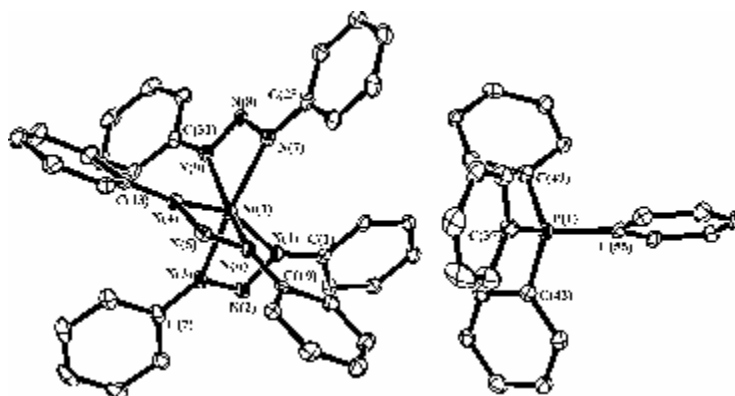
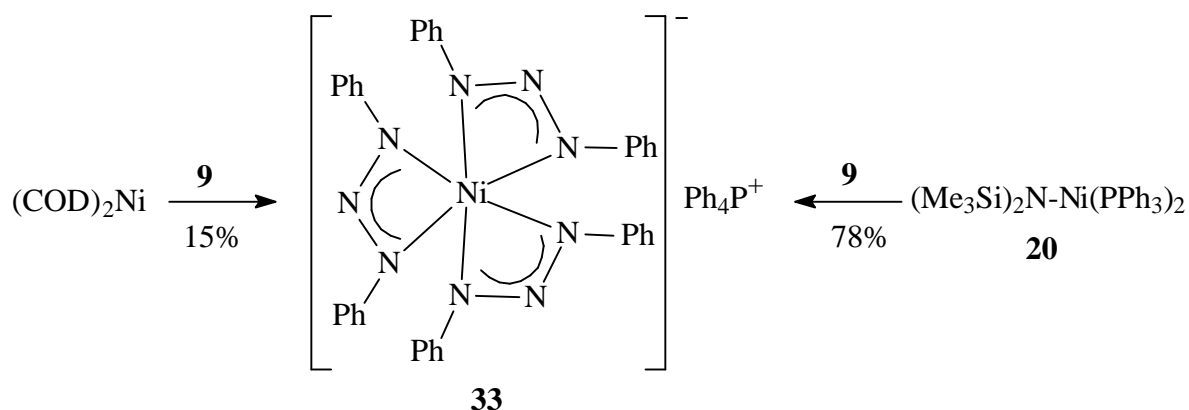


Рис.10. Молекулярная структура **33**.

Кроме того, поскольку никель из  $\text{Ni}^0$  (в  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ) переходит в  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (в  $[\text{Ni}(\text{PhNNNPh})_3]^-$ ), а металлического никеля в реакционной смеси не обнаружено, можно говорить об окислительно-восстановительной реакции, в которой происходит восстановительное расщепление лиганда **9**.

Изучение реакции лиганда **9** с комплексом **20** показало, что в этом случае также образуется комплекс **33**, причем выход его существенно больше и реакция протекает значительно быстрее:



Увеличение выхода **33** становится понятным, если предположить, что  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  катион образуется из  $\text{PPh}_3$ , находящегося в координированной форме в молекуле **20**.

При взаимодействии N-(дифенилфосфино)бензтриазола (**1**) с  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{TГФ}$  и

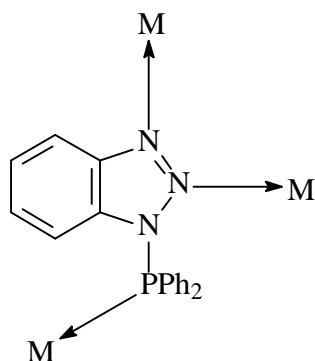


Рис.11. Предполагаемая координация **1** на атомы металла.

$\text{CoCl}_2$  были получены нерастворимые координационные полимеры, имеющие по результатам элементного анализа состав  $[(\text{БТА}-\text{PPh}_2)_{1.8}\text{NiBr}_2]$  и  $[(\text{БТА}-\text{PPh}_2)_{1.6}\text{CoCl}_2]$ . Их образование можно объяснить наличием в лиганде четырех жестко связанных координирующих атомов с (несогласованной) мультикоординацией (рис. 11).

*Синтез комплексов никеля содержащих *dppe*-лиганд в нейтральной и анионной форме.*

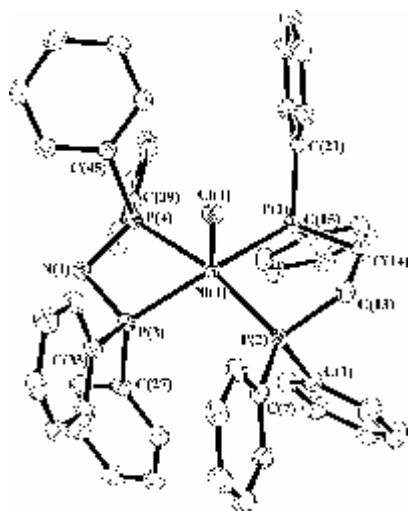
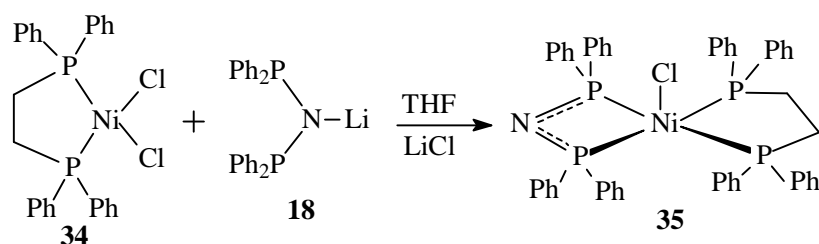


Рис.12. Молекулярная структура **35**.

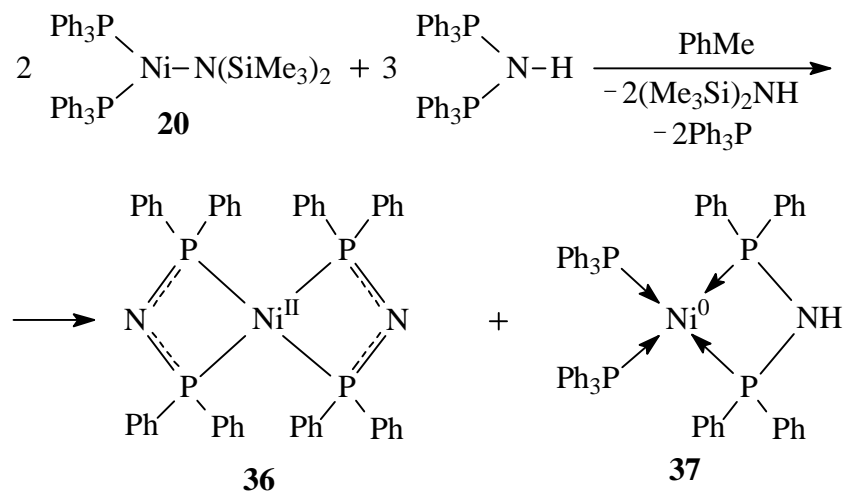
*Взаимодействие  $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$  (**34**) (*dppe* - бис(дифенилфосфино)этан) с бис(дифенилфосфин) амидом лития (**18**) (в молярном соотношении 1:1) приводит к образованию тетрагонально-пирамидального комплекса **35**:*





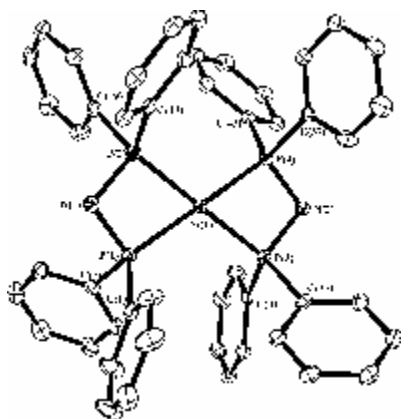
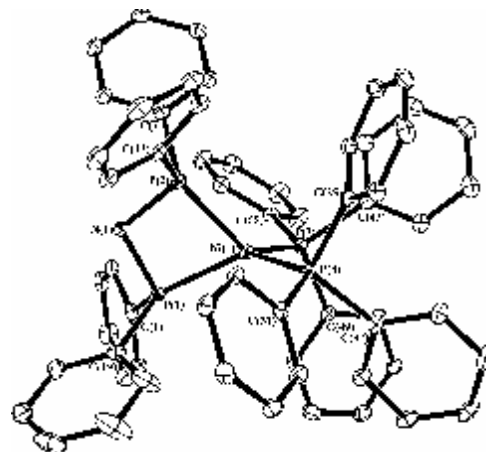
Гомолигандный комплекс  $(\text{dppa})_2\text{Ni}$  не может быть получен при взаимодействии **18** с **34** в соотношении (2:1), поскольку **35** представляет собой нерастворимый координационный полимер (рис.12).

Взаимодействие силиламида никеля (**20**) с бис(дифенилфосфино)амином (**12**) в молярном соотношении 2:3 приводит к  $\text{dppa}$ -комплексам  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (**36**) и  $\text{Ni}^0$  (**37**):



Протекание реакции через диспропорционирование комплекса **20** наиболее вероятно, поскольку в противном случае при замещении  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы или трифенилфосфиновых лигандов в процессе реакции наблюдалось бы появление новых сигналов от комплексов  $\text{Ni}^{\text{I}}$  в ЭПР спектре реакционной смеси, которые мы не фиксировали, а вместо этого наблюдали лишь постепенное исчезновение сигнала исходного комплекса **20**.

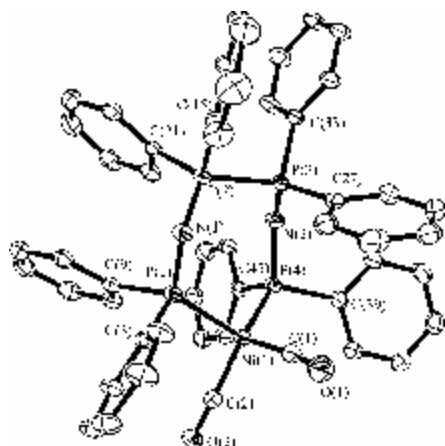
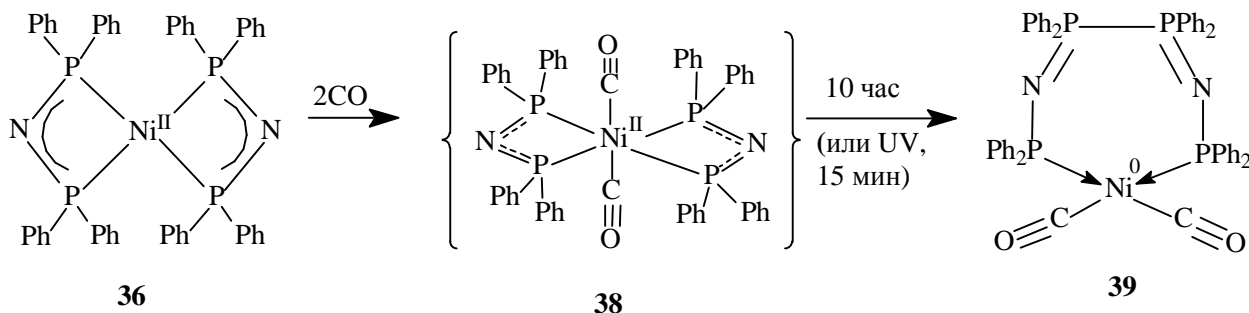
Атом никеля в **36** является центром симметрии, т.е. фрагмент  $\text{NP}_2\text{NiP}_2\text{N}$  является плоским (рис.13). В комплексе **37** атом  $\text{Ni}$  находится в искаженном тетраэдрическом окружении (рис. 14). В свободной молекуле  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  длина связи  $\text{N-P}$  составляет 1.692(2) Å. Близкие расстояния  $\text{N-P}$  [1.6916(18) и 1.6935(18) Å] наблюдаются в комплексе  $\text{Ni}^0$  **37**. При переходе от **37** к **36** мы наблюдаем уменьшение длин связей  $\text{P-N}$  до 1.653(7) и 1.656(9) Å, соответственно.

Рис.13. Молекулярное строение **36**.Рис.14. Молекулярное строение **37**.

Это обуславливает дальнейшее уменьшение PNP и хелатного PNiP углов до  $96.5(4)^\circ$  и  $67.43(8)^\circ$ , соответственно.

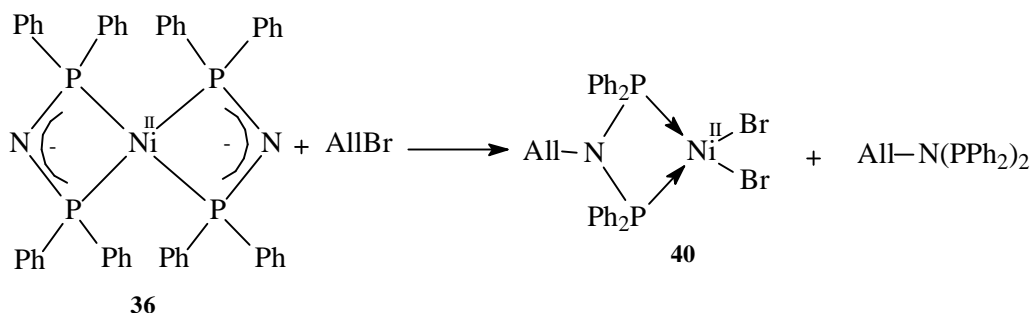
*Реакционная способность комплекса  $(dppra)_2Ni$  (**36**).*

Комплекс **36**, активно поглощает 2 моля газообразного CO при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью диффузии газа в раствор. При этом, вероятно, образуется неустойчивый интермедиат (**38**), подвергающийся перегруппировке в течение 10ч в темноте и нескольких минут при облучении ультрафиолетом. Сдвигание бисфосфинамидных лигандов по атомам фосфора приводит к восстановлению никеля до нуль-валентного состояния, с образованием комплекса **39**:

Рис. 15. Молекулярное строение **39**.

Атом никеля в комплексе **39** имеет тетраэдрическую конфигурацию и входит в состав цикла  $NiP_4N_2$ , имеющего конформацию искаженного кресла (рис. 15). В соединении **39** длина связи P(2)-P(3) равна  $(2.2777(5) \text{ \AA})$  что заметно больше, чем в свободном лиганде  $(2.232(2) \text{ \AA})$ , который принимает зигзагообразную конфигурацию.

Было обнаружено, что взаимодействие соединения **36** с избытком аллилбромида сопровождается алкилированием бис-фосфинамидного фрагмента по атому азота, приводя к комплексу **40**:



Атом  $\text{Ni}^{\text{II}}$  в **40** имеет искаженную плоскоквадратную геометрию (рис 16).

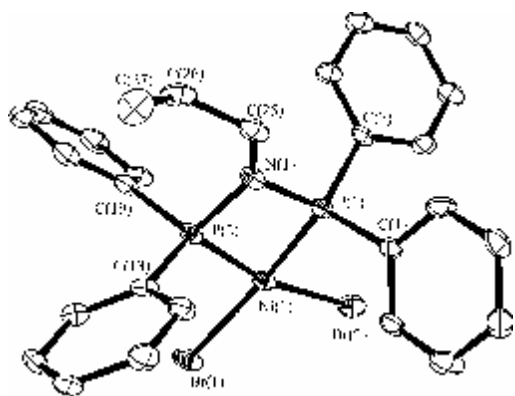
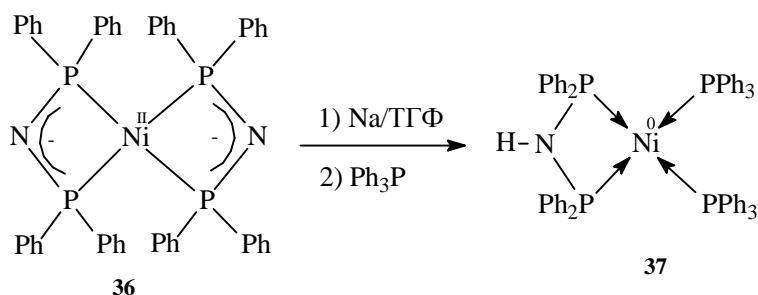


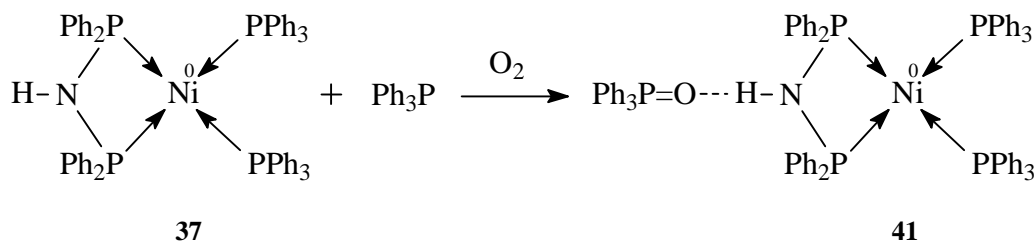
Рис. 16. Молекулярное строение **40**.

Атомы брома находятся по разные стороны плоскости металлоцикла  $\text{Ni}(1)\text{P}(1)\text{N}(1)\text{P}(2)$ . Отклонение атомов  $\text{Br}(1)$  и  $\text{Br}(2)$  от плоскости составляет  $+0.341 \text{ \AA}$  и  $-0.186 \text{ \AA}$ .

Восстановление комплекса **36** с металлическим натрием в ТГФ при комнатной температуре протекает сложно и затрагивает, очевидно, сам растворитель, поскольку амидо-лиганд становится амино-лигандом:



Интересно, что при дозированном окислении комплекса **37** молекулярным кислородом, в присутствии эквивалента трифенилфосфина, наблюдается окисление только трифенилфосфина, а дифосфинамин при этом не затрагивается:



**Выводы:**

1. Синтезирован и охарактеризован ряд новых фосфоразотистых лигандов-производных гидразина и триазена; изучена их термическая устойчивость.
2. Обнаружены аномальные реакции дилитиевых солей замещенных гидразинов с дифенилфосфинхлоридом, приводящие к тетрафенилдифосфину и азосоединению.
3. Обнаружена редокс реакция бис(дифенилфосфин)амида лития с дихлоридом германия, представляющая синтетический интерес, поскольку является единственным методом, удобным в препаративном плане, синтеза трис(дифенилфосфин)амин.
4. Изучены новые молекулярные перегруппировки моно-, ди- и трифосфиногидразидных лигандов в координационной сфере двухвалентного никеля, сопровождающиеся миграционным внедрением фосфиновой группы по связи азот-азот.
5. Исследована уникальная двойственная реакционная способность силиламида одновалентного никеля, способного в зависимости от условий вступать в реакции диспропорционирования, обмена нейтральных фосфиновых лигандов и замещения силиламидной группы. Впервые получен комплекс, содержащий 4 атома одновалентного никеля в одной молекуле.
6. Обнаружена необычная реакция карбонилирования гомолигандного дифисфинамидного комплекса никеля, приводящая к сдвиганию лиганда и сопровождающаяся изменением валентного состояния металла. Изучено поведение комплекса по отношению к электрофильным реагентам и восстановителям.
7. Обнаружена трансформация 1-дифенилфосфино-1,3-дифенилтриазена в координационной сфере нуль- и одновалентного никеля, приводящая к анионному триазенидному комплексу никеля  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Ni}(\text{PhNNNPh})_3]^-$  и сопровождающаяся переносом фенильной группы.
8. Показано, что возможность и направление перегруппировок фосфоразотистых лигандов в координационной сфере никеля зависят от валентного состояния металла, заместителей при атомах азота лиганда, устойчивости образующихся комплексов.

**Список публикаций по теме диссертации:**

1. Sushev V.V., Kornev A.N., Fedotova Y.V., Zakharov L.N., Rheingold A.L., Nickel(II) and nickel(0) derivatives of bis(diphenylphosphino)amine:  $[N(PPh_2)_2]_2Ni$ ,  $(Ph_3P)_2Ni[(Ph_2P)_2NH]$ . Synthesis, characterization, and some properties // J. Organometal. Chem. - 2003. - V. 676. - P. 89-93.
2. Суцев В.В., Корнев А.Н., Шведенков Ю.Г., Курский Ю.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Абакумов Г.А., Синтез, строение и магнитные свойства четырехъядерного кластера одновалентного никеля  $\{[(Ph_3P)Ni(\mu_2-Cl)]_4[\mu^2, \eta^2-PhC\equiv CPh]_2\}$  // Доклады Академии наук – 2005. – Т. 403. – №. 3. – С. 345-348.
3. Kornev A.N., Fedotova Ya.V., Zakharov L.N., Sushev V.V., Fukin G.K., Abakumov G.A., Thermal- and Photochemical conversions of amidophosphine ligands on the transition metal template // M. Vol'pin Memorial International Symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry" Moscow, May 18-23, 2003. Abstracts 154, P80.
4. Fedotova Y.V., Kornev A.N., Sushev V.V., Kursky Y.A., Mushtina T.G., Makarenko N.P., Fukin G.K., Abakumov G.A., Zakharov L.N., Rheingold A.L., Phosphinohydrazines and phosphinohydrazides,  $M(-N(R)-N(R)-PPh_2)_n$ , of some transition and main group metals: Synthesis and characterization. Rearrangement of  $Ph_2P-NR-NR-$  ligands into aminoiminophosphorane,  $RN=PPh_2-NR-$ , and related chemistry // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689. – N.19. – P. 3060-3074.
5. Суцев В.В., Корнев А.Н., Федотова Я.В., Курский Ю.А. Кузнецова О.В., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Бис(дифенилфосфино)амид никеля (II),  $Ni[(Ph_2P)_2N]_2$ : редокс-сшивки дppa-лигандов в координационной сфере  $Ni^{2+}$  // Доклады Академии наук. – 2004. – Т.399. - № 2. – С. 205-207.
6. Kornev A.N., Fedotova Ya.V., Sushev V.V., Fukin G.K., Abakumov G.A., Transformations of phosphazane ligands in transition metal coordination sphere // International Conference dedicated to 50<sup>th</sup> anniversary of INEOS "Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry" Moscow, May 30-June 4, 2004. Abstracts, P132.
7. Sushev V.V., Kornev A.N., Kurskii Yu.A., Kuznetsova O.V., Fukin G.K., Budnikova Yu.H., Abakumov G.A., Nickel(II) bis(diphenylphosphino)amide: redox-coupling of

- dppa ligands in coordination sphere of Ni<sup>2+</sup> and some other properties // *J. Organomet. Chem.* – 2005. V. 690. – N.7. – P. 1814-1821.
8. Корнев А.Н., Федотова Я.В., Сущев В.В., Захаров Л.Н. и др., Синтез и превращения гидразофосфиновых лигандов {-N(R)-N(R)PR<sub>2</sub>'} и комплексов на их основе // 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора (ИССРС-ХIII): Тезисы докл., Санкт-Петербург, 26 – 31 мая 2002. – С. 237.
  9. Fedotova Y.V., Sushev V.V., Zakharov L.N., Rheingold A.L., Kornev A.N. et al Hydrazophosphine ligands {- N(R)-N(R)PR<sub>2</sub>'}: synthesis and conversation // *New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-th century: Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 1 – 6 июня 2002. - P. 38.*
  10. Kornev A.N., Minko Yu.A., Sushev V.V., Belina N.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Kuznetsova O.V., Abakumov G.A., Rearrangement of phosphinohydrazide ligands - NR-N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in transition metal coordination sphere. Synthesis of cobalt and nickel spirocyclic complexes M(NR-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and their properties // *XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds. Kazan, Russia, June 27- July 1, 2005. Abstracts, P79.*
  11. Kornev A.N., Fedotova Y.V., Sushev V.V., Fukin G.K., Abakumov G.A., et al Rearrangements of phosphazane ligands to azaylides on the transition metal template and related chemistry // *VII Conference on the chemistry of carbenes and related intermediates: Abstr. of Intern. conf., Kazan', 23 – 26 июня 2003. - P. 19.*
  12. Kornev A. N., Fedotova Y. V., Sushev V.V., Abakumov G. A., et al. Amidophosphine derivatives of germanium(II) // *VII Conference on the chemistry of carbenes and related intermediates: Abstr. of Intern. conf., Kazan', 23 – 26 июня 2003. - P. 41.*
  13. Сущев В.В., Корнев А.Н., Курский Ю.А., Кузнецова О.В., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Превращения фосфазановых лигандов в координационной сфере переходных металлов. Взаимодействие фосфинотриазена Ph<sub>2</sub>P-N(Ph)-N=NPh с комплексами Ni(0) и Ni(I) // *Известия АН. – 2005. - № 7. – С. 1585-1589.*
  14. Sushev V.V., Transformations of phosphazane ligands [(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N] and Ph<sub>2</sub>P-NPh-N=NPh in coordination sphere of nickel and related chemistry // *3rd PhD Workshop on Phosphorus Chemistry. Leipzig, March 2006.*