

0716631-1

На правах рукописи



БОБРОВ СЕРГЕЙ ВАДИМОВИЧ

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ VI, VIII ГРУПП С ЦИКЛИЧЕСКИМИ
АМИНОАЛКИЛФОСФИНАМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена в Институте органической и физической химии
КНЦ РАН.

Научные руководители: доктор химических наук,
член корреспондент РАН
О.Г. Синяшин
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
А.А. Карасик

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



870053

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
А.Н. Ведерников
доктор химических наук, профессор
В.Ф. Миронов

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН.

Защита состоится " 8 " июня 2000 года в 14⁰⁰ часов на
заседании диссертационного совета К 053.29.02 в Казанском государст-
венном университете им. Ульянова Ленина по адресу: г. Казань, ул.
Ленина, 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского госу-
дарственного университета.

Автореферат разослан " 8 " мая 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.Р. Федотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Современный этап развития металлоорганической и координационной химии характеризуется широким использованием полифункциональных лигандов с различными элементами жесткости в структуре, обуславливающими специфическое взаимодействие с центральным ионом металла. На базе таких лигандов конструируются необычные лабильные и полидентные комплексы – предшественники гомогенных катализаторов. К лигандам такого типа относятся гетероциклические, фосфорорганические соединения.

Разработаны удобные методы синтеза нескольких типов циклических аминотилфосфинов и хорошо изучена их реакционная способность. Было показано, что это устойчивые кристаллические соединения, которые могут быть легко получены по реакции Манниха из первичного фосфина, амина и формальдегида. Однако их комплексообразующая способность систематически не изучалась. Так, остались не освещенными такие важные вопросы как возможность полидентатного связывания за счет нескольких гетероатомов, входящих в цикл, а также конформационного поведения гетероциклического фрагмента координированного с атомом переходного металла. Не исключено, что наличие нескольких центров координации и конформационная подвижность циклических аминотилфосфинов может привести к неожиданным результатам при комплексообразовании. Ряд преимуществ, по сравнению с традиционными третичными фосфинами (синтетическая доступность, устойчивость к окислительной деструкции и гидролизу), обуславливают их несомненный каталитический потенциал и делают актуальной разработку путей синтеза и изучение комплексообразующих свойств циклических аминотилфосфинов.

Внимание к комплексам переходных металлов VI и VIII групп связано как с их широкими каталитическими возможностями, так и с рядом спектроскопических особенностей (наличием магнитных изотопов ^{195}Pt , ^{183}W , информативных валентных колебаний $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ и (CO)), а так же наличием большого числа комплексов этих металлов с фосфинами создающим широкую базу, необходимую для сравнения.

Целью настоящей работы является систематическое исследование комплексообразующей способности циклических аминотилфосфинов с переходными металлами VI и VIII групп, синтез соответствующих металлокомплексов, а также изучение особенностей их строения связанных с включением донорных атомов в циклическую систему лиганда.

При этом ставились следующие задачи:

- 1). Установить, какие типы комплексов способны образовывать аминотилфосфины отличающиеся размером цикла и сочетанием гетероатомов в циклической системе.

2). Установить, будет ли осуществляться координация одновременно по атомам фосфора и азота с образованием хелатных либо биядерных комплексов.

3). Определить влияние конформационного поведения и стерического объема, циклических аминотилфосфинов на региоселективность комплексообразования и строение металлокомплексов.

Научная новизна. Показано, что 1,3,5-диазафосфоринаны с переходными металлами VI, VIII групп (в степенях окисления 0 и +2 соответственно), образуют исключительно P - комплексы обычно с октаэдрической либо плоскоквадратной конфигурацией центрального иона и с *цис*-расположенными фосфиновыми лигандами. Платиновый комплекс с 1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринановыми лигандами в зависимости от природы растворителя выделен в виде двух индивидуальных конформационных изомеров, отличающихся положением экзациклической связи P-Pt.

По данным РСА образование координационной связи фосфор - переходный металл (в твердой фазе) приводит к изменению конформации лиганда, а также величины его конического угла. Значения конических углов свободных и координированных 1,3,5-диазафосфоринанов, рассчитаны на основании данных РСА. Сделан вывод, что при комплексообразовании происходит изменение конформации лиганда от стерически загруженной - в свободном состоянии, к конформации, имеющей малый стерический объем в металлокомплексах.

Установлено, что и в растворах комплексы 1,3,5-диазафосфоринанов с переходными металлами VI, VIII групп существуют преимущественно в более термодинамически устойчивой конформации кресло с экваториальным расположением связи М-Р.

Впервые показано, что 1,3,5-диазафосфоринаны относятся к лигандам малого стерического объема, которые способны стабилизировать обычно недетектируемые интермедиаы *цис-транс* изомеризации плоскоквадратных комплексов платины(II).

Сделан вывод, что включение нескольких донорных атомов в циклическую систему ограничивает ее способность образовывать хелатные структуры.

Установлено, что 1,3,5-диазафосфоринаны не образуют хелатные комплексы с карбонилами металлов VI группы, предполагающие одновременную координацию металла с атомами фосфора и азота.

Шестичленные гетероциклы с двумя атомами фосфора, - 1,3,5-азадифосфоринаны, полученные в виде диастереомеров с различной ориентацией заместителей у атома фосфора, образуют исключительно биядерные комплексы с координационной связью Р-М.

Показано, что 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны в реакции с соединениями Pt(II) и Pd(II) в зависимости от условий образуют три типа комплексов: хелатные, биядерные, и ~~и заряженные~~. По данным РСА, гетероцик-

лический лиганд в хелатных комплексах находится в конформации креслованна со значительным искажением связей М-Р. В растворах биядерные комплексы переходят в хелатные. Взаимные превращения заряженных и хелатных комплексов осуществляются через биядерные комплексы.

Практическая значимость работы. Полученные результаты расширяют представление о химии циклических аминотилфосфинов. Разработка удобных методов синтеза комплексов переходных металлов с циклическими аминотилфосфинами может послужить основой получения новых катализаторов органических реакций (сополимеризации олефинов, гидрирования, гидроформилирования и т.д.).

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Симпозиуме по органической химии "Петербургские встречи 95" (Санкт-Петербург, 1995), международной конференции по химии фосфора "ICPC" (Jerusalem, 1995), VI-Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Нижний Новгород, 1995), XI- международной научной конференции по химии соединений фосфора "ICPC-XI" (Казань 1996), Всероссийской конференции "Современные проблемы и новые достижения металлоорганической химии" (Нижний Новгород, 1997), молодежном симпозиуме по химии ФОС (Санкт-Петербург, 1997), научной конференции памяти профессора Шермергорна (Казань, 1997), XIV международной конференции по химии соединений фосфора (Cincinnati, 1998), научной конференции по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (Санкт-Петербург, 1998).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей и тезисы 7 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 132 страницах печатного текста, содержит 5 таблиц и 26 рисунка. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (139 наименований).

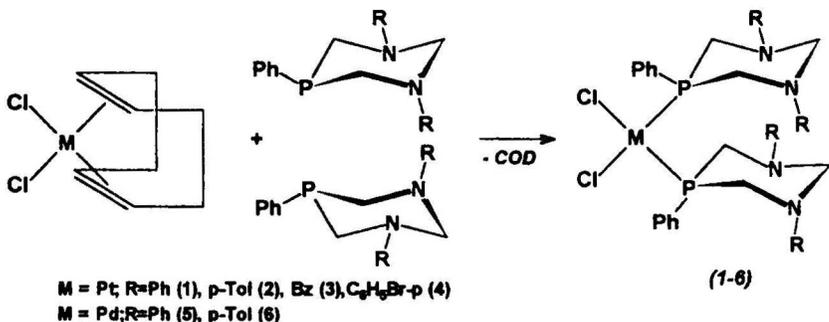
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Комплексы переходных металлов VI, VIII групп с 1,3,5-диазафосфоринанами.

До начала наших исследований были синтезированы комплексы переходных металлов с единственным представителем 1,3,5- диазафосфоринанов содержащих фенильные заместители у атомов азота. При этом наблюдалось образование исключительно P - комплексов.

Нами были разработаны удобные методы получения новых комплексов переходных металлов VIII группы (платины и палладия) с 1,3,5- диазафосфоринанами, имеющими различные заместители у атомов азота. Использование соединений Pt(II) и Pd(II), легкорастворимых в органических растворителях позволило проводить синтез металлокомплексов в гомогенной фазе, чем был достигнут хороший выход и селективное образование целевых продуктов.

Комплексы (1-6) были получены путем замещения слабосвязанного бензонитрила или циклооктадиена соответствующими 1,3,5-диазафосфоринанами, в координационной сфере исходных платиновых и палладиевых соединений.



Во всех случаях наблюдалась координация атома металла только с мягким донорным центром полидентатного лиганда – атомом фосфора. Это подтверждалось смещением сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P в область слабых полей по сравнению с исходным фосфином и наличием прямых КССВ $^1J(Pt-P)$. Присутствие в ИК спектрах дальней области двух полос поглощения соответствующих асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей (M-Cl; ν : 280, 320 cm^{-1}), а также величины КССВ $^1J(Pt^{195}-P)$ надежно указывают на *цис* - расположение фосфиновых лигандов в комплексах (Табл. 1.).

Мы сравнили физико-химические характеристики полученных комплексов, а именно, полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям связей (M-Cl) в ИК спектрах, величины смещения сигнала ядра

атома фосфора в ЯМР ^{31}P спектрах при комплексообразовании с комплексами ациклических аналогов и установили, что большинство их параметров либо близки между собой, либо подчиняются одним и тем же корреляционным уравнениям (Табл. 1.).

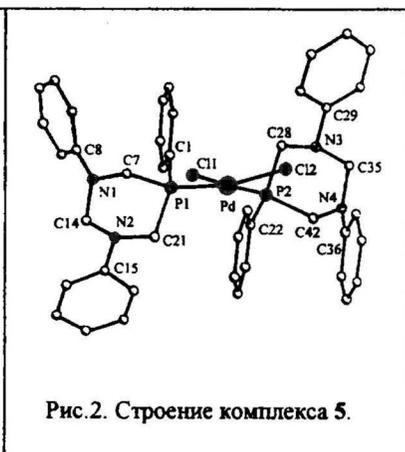
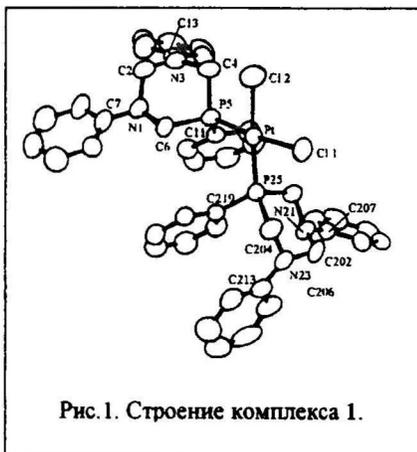
Таблица 1. Физико-химические характеристики платиновых комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов.

R	$\delta^{31}\text{P(L)}$	$\delta^{31}\text{P(L}_2\text{PtCl}_2)$	$\Delta\delta$	$^1J_{\text{Pt}^{195}\text{P}}$	$^1J_{\text{Pt}^{195}\text{P}}$	$\Delta\delta$
					(ацикл. фосфины)	
Tol- <i>p</i>	-67.0	-20.4	46.6	3466.8		
Ph	-66.3	-19.7	46.6	3468.2	3600-3700	20-50
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$	-63.9	-19.0	44.9	3449.2		

На основании этих данных был сделан вывод, что по σ -донорным и π -акцепторным свойствам, а также по силе *транс*-эффекта циклические фосфины сходны с ациклическими фосфинами.

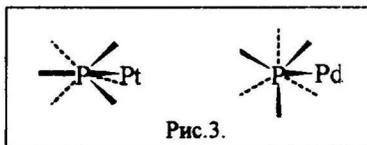
Необходимо отметить, что в платиновых комплексах 1,3,5-диазафосфоринанов сохраняется зависимость химического сдвига ядер атомов фосфора от природы заместителя у атома азота показанная для свободных фосфинов, что свидетельствует о сходном характере взаимодействия атомов по циклической системе в фосфинах и их комплексах (Табл. 1.).

Структура комплексов переходных металлов VIII группы с 1,3,5-диазафосфоринанами (1 и 5) была изучена методом РСА (Рис.1 и 2).

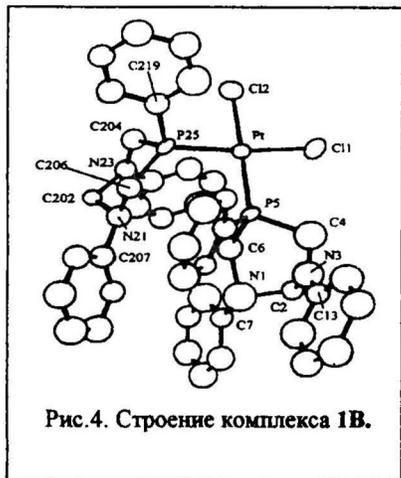


В этих комплексах оба гетероциклических лиганда имеют конформацию “искаженного кресла”. Фенильные заместители у атомов фосфора занимают аксиальное положение, координационные связи Р-М - экваториальное. Один из атомов азота уплощен. Фенильные заместители при плоских атомах азота имеют псевдоаксиальную ориентацию, а заместители при других атомах азота - экваториальную. Плоскости аксиально ориентированных фенильных колец в каждом гетероциклическом лиганде почти параллельны друг другу. При этом расстояния между атомами этих циклических фрагментов находятся в пределах 3.28-4.39 Å, что не исключает взаимодействия между ними по типу стеклинг-эффекта.

Проекция лигандов в комплексах (1-6) вдоль линии Р(1)-Р(2) указывает на реализацию скошенной конформации фосфиновых лигандов, соответствующей минимальному отталкиванию (Р-С) связей (Рис.3.)



Кресельная конформация Р - лигандов и аксиальная ориентация заместителей у атомов Р и N приводит к тому, что все арильные заместители у гетероатомов направлены от координационного полиэдра металла и не создают стерических препятствий у этого атома.



Необходимо особо отметить, что платиновый комплекс (1В) 1,3,5 - диазафосфоринана с фенильными заместителями у атомов азота нам удалось выделить в другой кристаллической форме. По данным РСА (Рис.4) он представляет собой конформационный изомер комплекса (1) с различным расположением экзоциклических связей Р-М (одна - экваториальна, как в предыдущих случаях, другая - аксиально расположена).

Показано, что конформационные изомеры платинового комплекса образуются в зависимости от применяемого растворителя (ацетонитрил либо ацетон) и превращаются друг в друга в

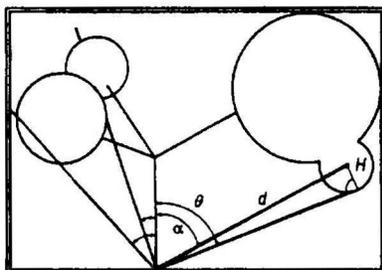
растворах.

Представляло интерес оценить стерический объем 1,3,5-диазафосфоринанов в конформационных изомерах платинового комплек-

са. Стерический объем, определяющийся углом Толмана был рассчитан, исходя из данных PCA и опираясь на подход, разработанный в 1995 году исследователями из ЮАР (Thomas E.Muller, // *Transition Met. Chem.* – 1995. - V.20. - P.533).

По приведенным формулам были рассчитаны половинные конические углы для каждого заместителя у атома фосфора θ_i (α -угол Н-М-Р, d – расстояние Н-М, r_H -радиус атома Н). Полный конический угол Θ был рас-

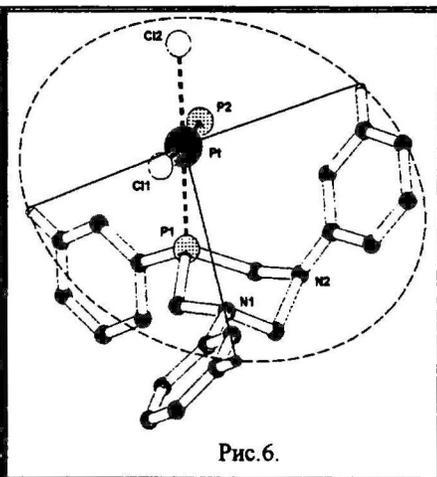
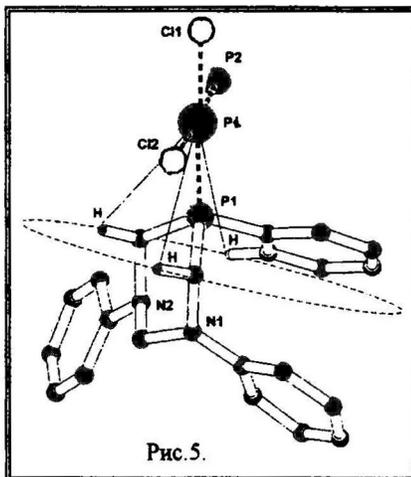
$$\theta_i = \alpha + \frac{180}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{r_H}{d} \right)$$



$$\Theta = \frac{2}{3} \sum_i \theta_i$$

считан как 2/3 от суммы половинных углов.

Таким образом было показано, что конический угол лигандов с экваториальной экзоциклической связью (М-Р) (Рис.5.) задается *орто* - протонами фенила у атома фосфора и метиленовыми аксиальными протонами у



α - углерода при атоме фосфора, и равен примерно 120° , что сопоставимо со значениями конических углов таких малозагруженных фосфинов, как PMe_3 , Me_2PhP и т.д. Конический угол лиганда в комплексе с аксиальной ориентацией экзоциклической связи (Р-М) (Рис.6.) задается *мета* - протонами фенилов у донорных атомов и равен примерно 190° , что сопоставимо с величинами конических углов таких стерически загруженных лигандов

как $t\text{-Bu}_3\text{P}$, (мезитил) $_3\text{P}$ и т.д. Тем самым показано, что 1,3,5-диазафосфоринаны – лиганды малого стерического объема и будут, с большей долей вероятности, занимать *cis* – положение в координационной сфере атома переходного металла платиновой группы. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными нами при исследовании реакций комплексообразования.

Необходимо отметить, что в растворе при комнатной температуре спектральные характеристики конформеров платинового комплекса полностью идентичны, что свидетельствует о достаточно высокой скорости конформационных переходов. По мере снижения температуры наблюдалось смещение сигналов экваториальных протонов фрагментов NCH_2N и PCH_2N в сторону слабых полей, а аксиальных протонов – в сторону сильных полей и одновременное уменьшение геминальной КССВ $^2J_{\text{P,H(e)}}$ от 5.2 до 0 Гц. Смещение химических сдвигов и изменение величины КССВ $^2J_{\text{P,H(e)}}$ при понижении температуры можно объяснить смещением положения конформационного равновесия в сторону более устойчивой формы. Принимая во внимание зависимость $^2J_{\text{P,H}}$ от двугранного угла между плоскостями (X-P-C) и (P-C-H), можно сделать вывод о том, что равновесие смещается в сторону конформера с экваториальной ориентацией связи (P-Pt) (Рис. 7).

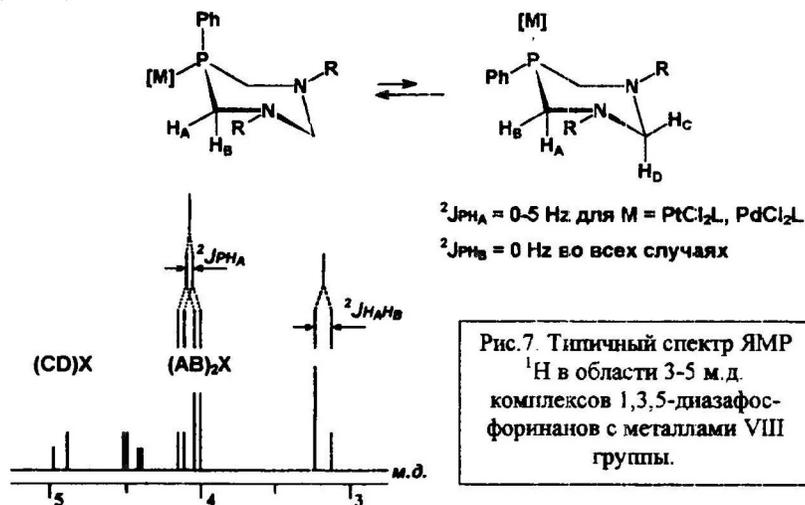


Рис. 7. Типичный спектр ЯМР ^1H в области 3-5 м.д. комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с металлами VIII группы.

Для этой конформации значения торсионных углов (Pt-P-C-H_(e)) и Pt-P-C-H_(a)) в “идеальной молекуле” должны быть одинаковы. По данным РСА они близки между собой и находятся в интервале от 36 ° до 69 °, при этом значение КССВ $^2J_{\text{P,H}}$ близко к 0 Гц. По мере повышения температуры равновесие смещается в обратном направлении, содержание конформера с аксиальной ориентацией связи (Pt-P) увеличивается, при этом увеличива-

ются значения усредненной КССВ ${}^2J_{P,H}$ с 0 Гц (-50°C) до 5.2 Гц ($+20^\circ\text{C}$).

Как правило, избыток несвязанного фосфина оказывает каталитическое действие на процесс *цис-транс* изомеризации плоскокватратных платиновых комплексов, причем в этом случае пятикоординированные частицы чаще всего являются недетектируемыми интермедиами.

Действительно, в присутствии дополнительной молекулы лиганда (L) мы наблюдаем в спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ картину *цис-транс*-изомеризации.

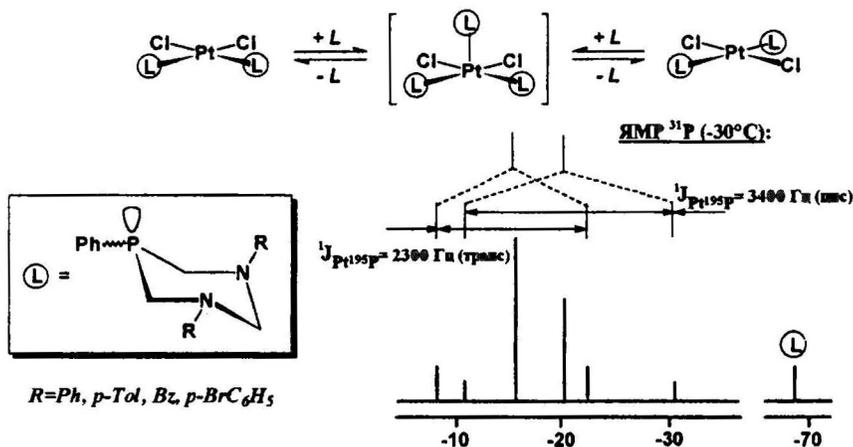
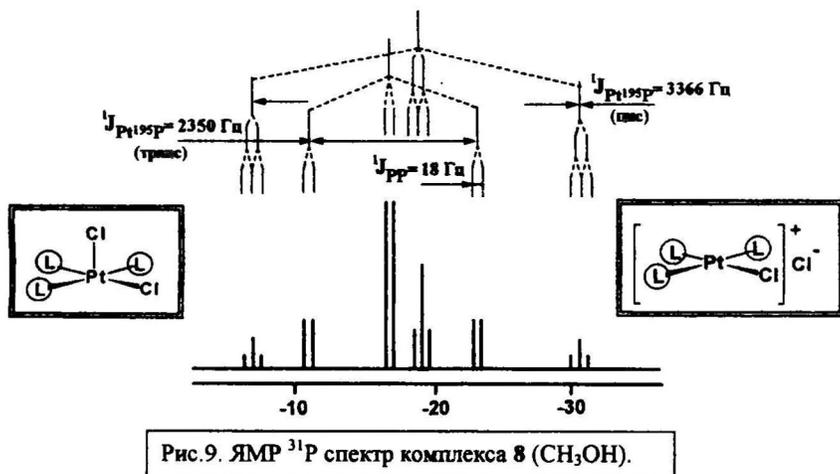
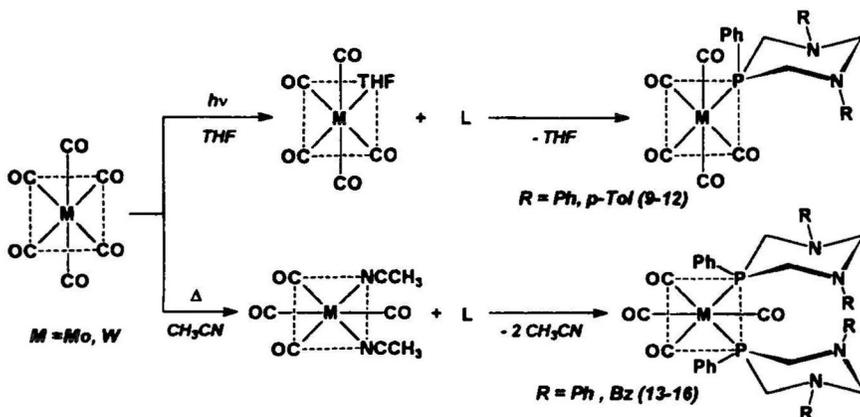


Рис. 8. ЯМР ${}^{31}\text{P}$ спектр комплекса 7 (CH_3CN).

Из этих реакционных смесей нам удалось выделить соединения (7 и 8) состава 1:3 (металл-лиганд) в случае 1,3,5-диазафосфоринанов с фенильными и толильными заместителями у атомов азота. По данным ЯМР ${}^{31}\text{P}$ -спектроскопии соединение (7) (ярко-красного цвета) в растворе дает смесь *цис-*, *транс*-изомеров и свободного лиганда (Рис.8) и, вероятно, является необычно стабильным интермедиами с пентакоординированным атомом платины в процессе *цис-транс*-изомеризации. Такая же картина наблюдается и в спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ соединения (8) (светло-желтого цвета). Однако в спектре ЯМР ${}^{31}\text{P}$ в метаноле мы наблюдали сигналы трех атомов фосфора связанных с одним атомом платины (Рис.9). К сожалению, в настоящее время нельзя однозначно сделать вывод относятся ли эти сигналы к стабильному комплексу пятикоординированной платины $[L_3PtCl_2]$ или к ионному плоскокватратному комплексу $[L_3PtCl]^+Cl^-$.

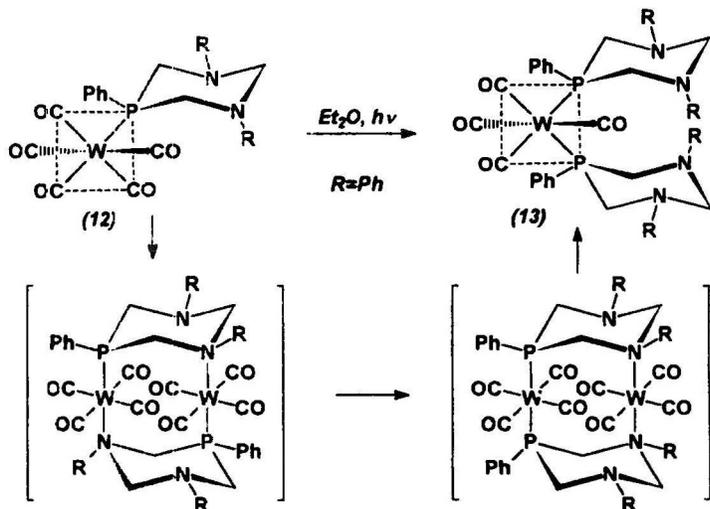


Комплексы 1,3,5-диазафосфоринанов с гексакарбонилами нульвалентных металлов шестой группы (Mo, W) (9-16) были получены путем «непрямого» фотохимического или термического замещения карбонильных групп первоначально молекулами растворителя, а затем в мягких условиях – фосфином. На основании данных ЯМР и ИК спектроскопии, нами было установлено, что 1,3,5-диазафосфоринаны с вольфрамом и молибденом координируются только с участием атома фосфора, образуя два типа комплексов – состава L:M = 1:1 и 2:1. Структура молибденового комплекса состава 2:1 подтверждена методом рентгеноструктурного анализа, который показал сходство большинства параметров данной молекулы с параметрами комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с солями металлов восьмой группы.



Конформационное поведение 1,3,5- диазафосфоринанов в комплексах нульвалентных металлов (W и Mo), имеющих октаэдрическую конфигурацию центрального иона, в целом подобно конформационному поведению в соединениях с металлами VIII группы (Pt и Pd). Однако значения геминальных КССВ ${}^2J_{P,N}$, обладающих стереоспецифичностью, несколько отличаются от найденных для комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с солями платины(II) и палладия(II). Так, для экваториального протона величина константы составляет 0-6 Гц, что характерно для торсионных углов МРСН $30 - 60^\circ$, в то время как для аксиального протона - 9-12 Гц, что свидетельствует об увеличении среднего двугранного угла, и следовательно, об увеличении доли конформера с аксиальной ориентацией связи (P-M) по сравнению с аналогичными комплексами платины и палладия. Изменение положения конформационного равновесия связано, вероятно, с изменением степени окисления центрального иона и увеличением длины связи (M-P), поскольку аксиальное расположение объемистого октаэдрического металлоорганического заместителя должно быть не выгодно по стерическим причинам.

Известно, что фосфины, имеющие у α - углеродного атома жесткий донорный атом, например, фосфинопиридины, способны образовывать четырехчленные хелатные структуры. Однако, получить такие хелаты в случае 1,3,5-диазафосфоринанов нам не удалось.

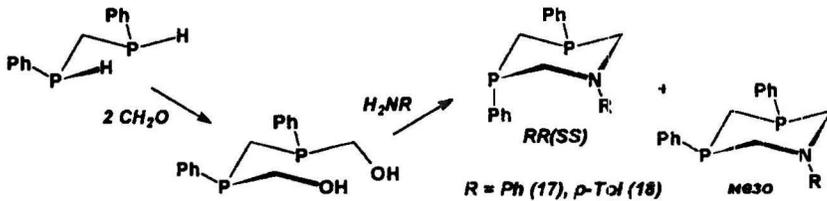


Мы полагаем, что вместо хелатных образуются биядерные комплексы, претерпевающие перегруппировку по схеме “голова к хвосту” и “голова к голове” с последующей потерей слабо связанного металлосодержащего фрагмента и образованием продуктов дизаменции (13). На наш взгляд та-

кое поведение обусловлено включением донорных атомов (Р и N) в цикл, существенно ограничивающим возможности взаимного расположения НЭП гетероатомов.

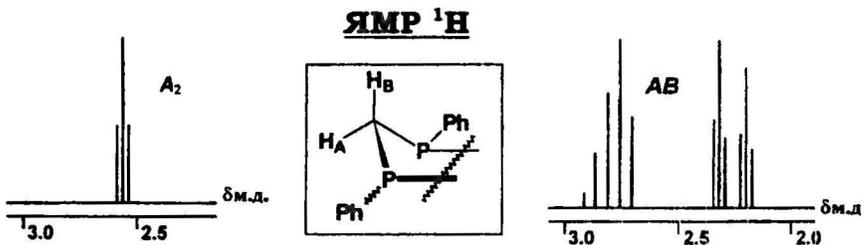
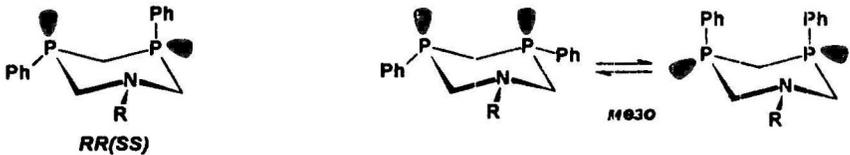
2. Синтез и комплексообразующая способность 1,3,5-азадифосфоринанов.

Для проверки этой гипотезы нами был синтезирован ближайший аналог этих соединений – 1,3,5-азадифосфоринан (17 и 18), содержащий два мягких донорных атома фосфора в 3,5 положениях.



Поскольку скорость инверсии на атомах фосфора намного меньше, чем на атомах азота, этот гетероцикл, в отличие от 1,3,5-диазафосфоринанов, существует в виде двух диастереомеров.

Действительно, в спектрах ЯМР ^{31}P реакционной смеси наблюдается два равноинтенсивных сигнала, соответствующих двум диастереомерам. Дробной кристаллизацией нам удалось выделить из этой смеси менее растворимый изомер. В спектрах ЯМР ^1H этого изомера протоны метиленовой группы между атомами фосфора регистрируются в виде АВ части АВX₂ системы, что указывает на одинаковое расположение заместителей у атома фосфора относительно цикла, а следовательно на *мезо*-форму выделенного изомера.

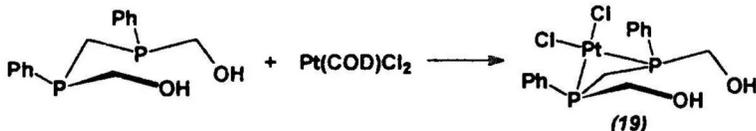


Сравнивая спектры ЯМР ^1H *мезо*-изомера и смеси диастереомеров, мы определили линии $RR(SS)$ -изомера. Как и ожидалось протоны метиленовой группы между атомами фосфора в $RR(SS)$ -изомере представляют собой A_2 часть A_2X_2 системы. На наш взгляд, синтезированные соединения представляют собой новый класс лигандов, в которых два близкорасположенных атома фосфора входят в состав гетероцикла.

Так, при всех конформациях $RR(SS)$ -изомера НЭП атома фосфора расположены ортогонально, а в *мезо*-изомере близкопараллельное расположение НЭП возможно в конформации "кресло" с диэкваториальным расположением фенолов у атомов фосфора.

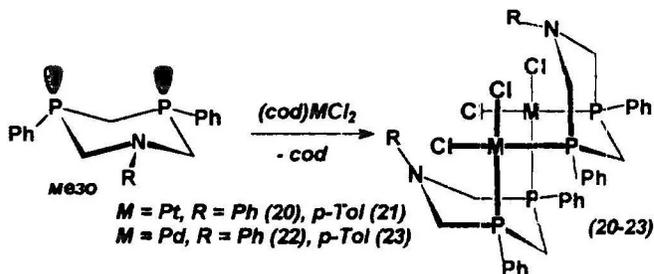
Реализация хелатных структур в этих условиях маловероятна.

Известно, что образование хелатных комплексов с переходными металлами VIII группы, содержащих четырехчленный внутривхелатный цикл, сопровождается большой величиной (30-40 м.д.) смещения химического сдвига ядер фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P в область сильных полей относительно ядер химического сдвига свободного фосфина. Действительно, для комплекса платины(II) с [бис(оксиметилфенилфосфино)]метаном (19), в спектрах ЯМР ^{31}P наблюдается значительное смещение химического сдвига ядер атома фосфора в сильные поля по сравнению с химическим сдвигом свободного лиганда ($\Delta\delta_{\text{P}} \sim 35$ м.д.), что наряду со значениями КССВ $^2J(\text{P}-\text{Pt}^{195})$ и другими спектральными данными указывает на реализацию хелатной структуры комплекса с *цис*-расположенными лигандами относительно центрального иона.

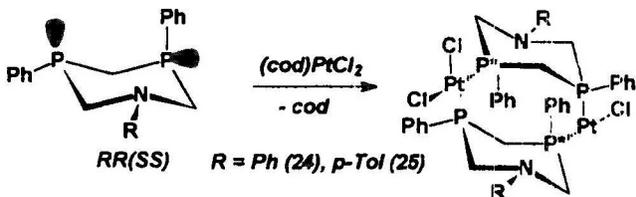


Нами показано, что в реакциях комплексообразования 1,3,5-азадифосфоринанов с соединениями Pt(II) и Pd(II) , в отличие от ациклических аналогов, для которых характерны хелатные структуры, образуются исключительно биядерные комплексы. Об этом свидетельствует смещение химического сдвига ядер фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P этих соединений в слабые поля ($\Delta\delta_{\text{P}} \sim 35$ м.д.), по сравнению с химическим сдвигом свободного лиганда.

Так, в реакции *мезо*-изомера 1,3,5-азадифосфоринана с соединениями Pt(II) и Pd(II) образуются кристаллические соединения, которые по данным элементного анализа соответствуют аддуктам дихлорида металла с одной молекулой лиганда. На основании совокупности данных ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии им было приписано строение соответствующих комплексов *цис*-бис(μ -R,S-1,3,5-азадифосфоринан)тетрахлоридплатины (20-23).



Смеси *мезо* - и *RR(SS)* - стереоизомеров в реакциях комплексообразования с соединениями Pt(II) и Pd(II) дают смеси соответствующих координационных соединений. В спектрах ЯМР ^{31}P платиновых комплексов, наряду с сигналами комплексов от *мезо* - изомера, наблюдаются по два равноинтенсивных сигнала принадлежащих, вероятно, комплексам *RR(SS)* - изомеров (24, 25). Один из этих сигналов практически совпадает с сигналом комплекса *мезо* - изомера и поэтому его, скорее всего, можно отнести к атому фосфора, имеющему аксиальную ориентацию связи P-M. Второй сигнал соответствует атому P*, имеющему экваториальную ориентацию связи P-M.



3. Синтез и строение комплексов 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов.

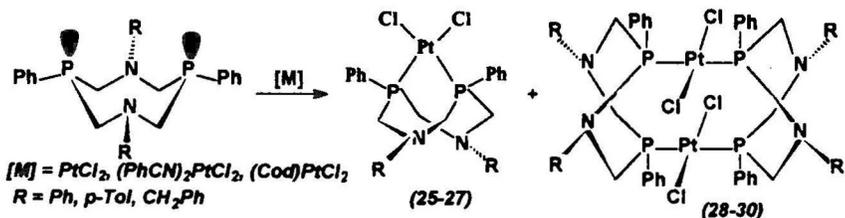
В 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанах мягкие донорные атомы фосфора находятся в 1,5 - положениях гораздо более гибкого восьмичленного гетероцикла.

Ранее на основе реакции 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с солями Pt(II) и Pd(II), в гетерогенных условиях были получены комплексы с *цис*- и *транс* - расположением лигандов относительно центрального иона. Предполагалось, что реализация различной геометрии комплексов зависит от природы заместителей у атома азота, причем *транс* - комплексу приписывалось моноядерное хелатное строение.

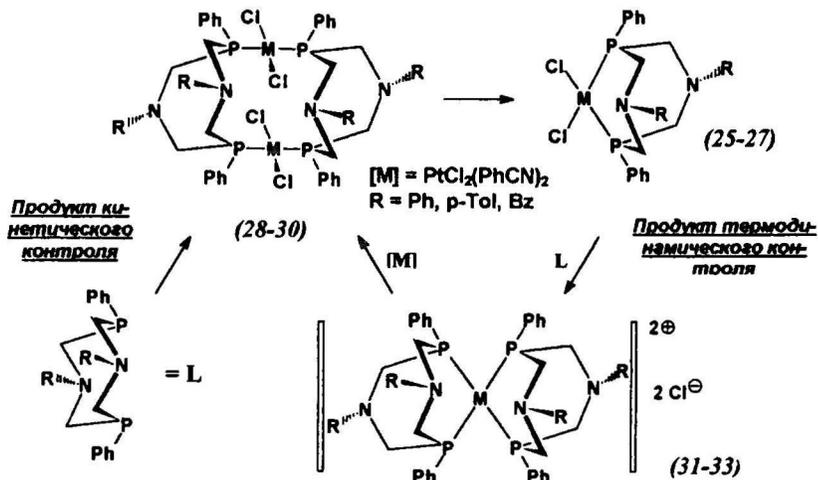
Мы показали, что 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны с различными заместителями у атомов азота образуют с переходными металлами VIII группы (Pt(II) и Pd(II)) три типа комплексов: хелатные, биядерные и заря-

женные, которые образуются в зависимости от условий проведения реакций.

Действительно, при взаимодействии 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с соединениями Pt(II) и Pd(II) в соотношении 1:1, в гомогенной фазе были получены реакционные смеси, в спектрах ЯМР ^{31}P которых наблюдаются химические сдвиги ядер фосфора с КССВ ($^1J_{\text{Pt}}^{195}\text{P}$) характерными для *цис* - (25-27) и *транс* - (28-30) комплексов. Причем *транс* - комплексы преобладают в реакционной смеси.



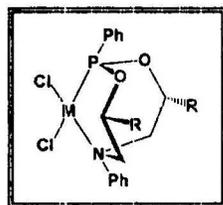
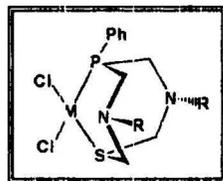
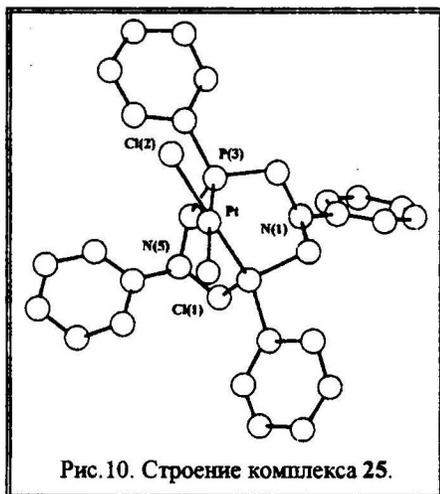
Кристаллические *транс* - и *цис* - комплексы получены в индивидуальном виде, а их структура доказана совокупностью методов ИК, ЯМР спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. Установлено, что в *цис* - комплексах 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны выступают в качестве P,P - бидентантных лигандов, образуя хелатные структуры. *Транс* - комплексы имеют, вероятно, биядерную структуру, состоящую из двух молекул мостиковых гетероциклических лигандов и плоских металлосодержащих фрагментов. Поскольку биядерные комплексы преобладают в реакционных смесях, а в растворах медленно переходят в хелатные, то вероятно, что первые являются продуктами кинетического, тогда как вторые – термодинамического контроля. Превращение хелатного комплекса (25) в биядерный (28) нам удалось осуществить через заряженный комплекс (31).



Структура хелатных (25) и заряженных комплексов (32) подтверждена методом РСА.

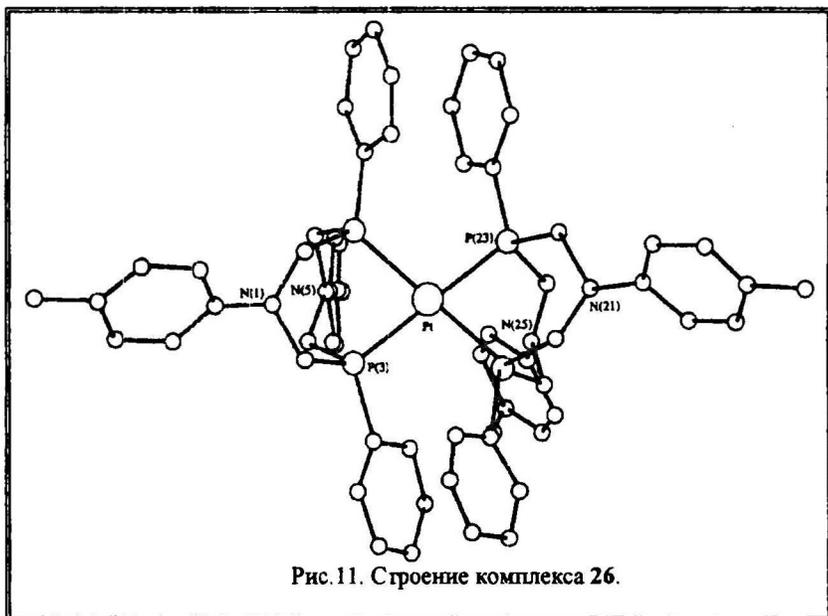
По данным РСА гетероциклический лиганд в хелатных комплексах находится в конформации “кресло-ванна” в отличие от свободного фосфина, существующего в конформации «корона». Мы заметили, что конформация “кресло-ванна” характерна для всех хелатных комплексов восьмичленных 1,5-доноров, описанных в литературе.

Образование хелатного комплекса (25) сопровождается разворотом



НЭП атомов фосфора навстречу друг другу и сближением этих атомов, вызывая напряжение в цикле (Рис.10). В конформации “кресло-ванна”, имеющего максимальную складчатость, это напряжение минимально. Но даже и в этом случае во всех описанных структурах наблюдается значительное искривление связи металл-фосфор с искажением валентных углов на 10-15 градусов.

Хочется обратить внимание на еще одну особенность гетероциклических хелатирующих лигандов (Рис.11).



Положение экзоциклических связей фосфор-фенил фиксировано, что приводит к рассталкиванию фенильных заместителей у атомов фосфора в заряженных комплексах (26) и искажению координации центрального иона от плоскоквадратной в сторону тетраэдрической.

Выводы

1. Разработаны удобные методы синтеза новых комплексов переходных металлов VI, VIII групп с гетероциклическими аминотилфосфинами, имеющими различный размер цикла и сочетание донорных атомов.
2. Установлено, что 1,3,5-диазафосфоринаны с переходными металлами VI, VIII групп (в степенях окисления 0 и +2 соответственно), образуют исключительно P - комплексы с октаэдрической либо плоскоквадратной конфигурацией центрального иона с *цис* - расположением лигандов.
3. Показано, что 1,3,5-диазафосфоринаны относятся к лигандам малого стерического объема и способны стабилизировать обычно не детектируемые интермедиаы *цис-транс* изомеризации плоскоквадратных комплексов платины.

4. Впервые синтезированы шестичленные гетероциклы – 1,3,5-азадифосфоринаны, представляющие собой новый класс лигандов с двумя атомами фосфора в 3,5 – положении.
5. Включение донорных атомов в циклическую систему лиганда ограничивает их способность образовывать хелатные структуры. Установлено, что 1,3,5-диазафосфоринаны не образуют хелатные комплексы с карбонилами металлов VI группы, координируясь одновременно по атомам фосфора и азота цикла. 1,3,5 - Азадифосфоринаны, образуют исключительно биядерные комплексы.
6. Установлено, что 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны с соединениями переходных металлов Pt и Pd в зависимости от условий образуют три типа комплексов: хелатные, биядерные и заряженные. В растворах биядерные комплексы переходят в хелатные. Взаимные превращения заряженных и хелатных комплексов осуществляется через биядерные комплексы.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. А.А. Карасик, С.В. Бобров, Г.Н. Никонов, И.А. Литвинов, В.А. Наумов, А.Г. Ахмадуллин. Изомерия металлокомплексов 1,3,5-диазафосфоринанов. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура конформационных изомеров комплекса *цис*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)дихлороплатины(II). // Изв. РАН, Сер.Хим., - 1993. - №9. - С.1650-1656.
2. А.П. Писаревский, Ю.Т. Стручков, А.А. Карасик, Г.Н. Никонов, С.В. Бобров, И.А. Литвинов. Молекулярная и кристаллическая структура *цис*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)дихлороплатины(II). // Коорд.Химия. – 1995. - т.21, №3. - С.227-231.
3. А.А. Карасик, С.В. Бобров, Г.Н. Никонов, А.П. Писаревский, И.А. Литвинов, А.С. Докучаев, Ю.Т. Стручков, К.М. Еникеев. Комплексы 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с солями платины(II). Молекулярная и кристаллическая структура *цис*(P,P'-1,5,3,7-тетрафенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан)дихлороплатины(II) и бис(P,P'-1,5,-ди-р-толил-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан)платины(II) дихлорида.// Коорд.Химия. – 1995. - т.21, №7. - С.574-584.
4. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. Synthesis and behaviour in solutions of fivecoordinated platinum(II) complexes of 1,3,5-

- diazaphosphorinanes.// Symposium on Organic Chemistry, S-Petersburg. – 1995. - Russia, May 21-24. - Abst.P.107.
5. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. 1,3,5-Diazaphosphorinanes on the Pt-group metal templates. Conformational behaviour of the heterocyclic ligands and stabilization of unusual coordination of Pt(II) ion.// XIII Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC, Jerusalem, July 16-21. – 1995. - Abs. P.106.
 6. Бобров С.В., Георгиев И.О., Карасик А.А., Никонов Г.Н. Карбонилы Mo(0) и W(0) в комплексах с гетероциклическими фосфинами.// VI-Всероссийская конференция по металлоорганической химии. - 25-29 сентября 1995. - Нижний Новгород. Тезисы докладов. - Т.1. - С.63.
 7. Karasik A.A., Bobrov S.V., Naumov R.N., Nikonov G.N. 1,3,5-Azadiphosphorinanes - Novel binucleating ligands.// XI-Int.Conf. on Phosphorus Comp. - ICCPC-XI, Kazan, Russia. - Sept. 8-13, 1996. - Abs. P.246.
 8. А.А. Карасик, С.В. Бобров, Г.Н. Никонов, И.А. Литвинов, А.С. Докучаев. Комплексы 1,3,5-дигетерофосфоринанов с карбонилами молибдена(0) и вольфрама(0). Молекулярная и кристаллическая структура *цис*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)тетракарбонилмолибдена. // Коорд.Химия. – 1996. - т.22, №1 - С.38-44.
 9. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. 1,3,5-Diazaphosphorinanes on the Pt-group metal templates. Conformational behaviour of the heterocyclic ligands and stabilization of unusual coordination of Pt(II) ion.// Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1996. - V.111. - p.57.
 10. Карасик А.А., Бобров С.В., Никонов Г.Н., Еникеев К.М. Синтез и поведение в растворах необычного комплекса моногидрата дихлоротрис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)платины(II). // Коорд. Химия. – 1996. - т.22, №7. - С. 547-549.
 11. Бобров С.В., Наумов Р.Н, Попова Л.В., Карасик А.А., Сияншин О.Г. "Синтез и строение комплексов переходных металлов VI и VIII групп с циклическими аминокетилфосфинами".// Всероссийская конференция "Современные проблемы и новые достижения металлоорганической химии". - 26 сентября-1 октября. - 1997. - Нижний Новгород. Тезисы докладов. – Т.1. – С.34.
 12. Карасик А.А., Бобров С.В., Васильев Р.И., Наумов Р.Н, Попова Л.В., Сияншин О.Г. "Гетероциклические фосфины в синтезе полиядерных комплексов переходных металлов". // Молодежный симпозиум по химии ФОС, Санкт-Петербург. - 1-3 мая, 1997. - С.48.
 13. Бобров С.В., Наумов Р.А., Попова Л.В., Карасик А.А., Сияншин О.Г. "Реакции бис[оксиметил (фенил) фосфино]метана с комплексами переходных металлов начала и конца d-ряда" Конференция памяти профессора Шермергорна, Казань, 6-7 июня 1997. // Тезисы докладов научной сессии памяти проф. И.М. Шермергорна, Казань. – 1997. - С.15.

14. Карасик А.А, Бобров С.В., Ахметзянов А.И., Наумов Р.Н., Никонов Г.Н., Сinyaшин О.Г. "Синтез и комплексообразующая способность 1-R-3,5-дифенил-1,3,5-азадифосфоринанов" // Коорд. Химия. – 1998. - Т.24, №5. – С.530-535.
15. S.V. Bobrov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin “ Heterocyclic phosphorus ligands in coordination chemistry of transition metals” // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1999. – V.144-146. – p.289-292.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned centrally below the list of references.

Издательство «Экоцентр»
Лицензия Минпечати РТ № 138 от 3.05.99.
Без объявления – 2000.

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет №2. Формат 60*84 1/16.

Объем 1.25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 34.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,
г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

2-00