

0. 782957

*На правах рукописи*



**БЕЗКИШКО ИЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Cu, Ni, Mn, Re), СОДЕРЖАЩИЕ  
3,4,6-ТРИАРИЛ-1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫЙ ЛИГАНД.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2010

Работа выполнена в лаборатории металлорганических и координационных соединений Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
доцент  
Милкоков Василий Анатольевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук, профессор  
Черкасов Владимир Кузьмич

доктор химических наук, профессор  
Пудовик Михаил Аркадьевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт «Международный томографиче-  
ский центр» СО РАН

Защита состоится 16 июня 2010 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии наук по адресу: г. Казань, ул. Арбузова, 8, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 15 мая 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Муратова Д Г

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000726950

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность работы.** Явление молекулярного магнетизма, открытое в середине 80-х годов прошлого века, трансформировалось к сегодняшнему дню в одну из наиболее динамично развивающихся областей современной науки, сформировавшейся на стыке координационной химии и физики и направленной на дизайн новых материалов с магнитными свойствами. За последние десятилетия был получен ряд молекулярных магнетиков, построенных на основе гомо- и гетерополиядерных координационных полимеров, металлоорганических ион-радикальных соединений и комплексов парамагнитных металлов с парамагнитными лигандами, что позволило установить ключевую роль обменных взаимодействий между неспаренными электронами и, как следствие, особое значение мостикового лиганда, соединяющего парамагнитные центры. При этом молекулярные магнетики на основе мостиковых фосфиновых лигандов остаются неизвестными, хотя подобные системы могут проявлять совершенно иные свойства вследствие различия в электронных характеристиках атомов фосфора по сравнению с кислородом или азотом.

В связи с этим, вызывают интерес фосфациклопентадиенид-анионы, являющиеся изоLOBALЬНЫМИ аналогами циклопентадиенид-аниона. Вместе с тем, наличие атомов фосфора в них позволяет реализовать дополнительную координацию с ионами металлов и предопределяет возможность использования фосфациклопентадиенидов щелочных и переходных металлов для конструирования полиядерных комплексов и кластеров.

Среди ряда известных фосфациклопентадиенид-анионов следует выделить 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион, являющийся изоLOBALЬНЫМ аналогом как  $\text{Cr}^+$ , образующего сэндвичевые и полусэндвичевые комплексы переходных металлов с терминальным  $\eta^5$ - типом связывания лиганд-металл, так и пирозолат-аниона, для которого характерны биядерные и полиядерные комплексы с мостиковым  $\mu, \eta^1-\eta^1$ - типом координации лиганда с металлом. Следует отметить, что некоторые пирозолатные комплексы переходных металлов проявляют свойства молекулярных магнетиков. Однако применение фосфациклопентадиенидных лигандов и комплексов на их основе для получения молекулярных магнетиков до настоящего времени не было известно.

Таким образом, изучение комплексообразующих свойств 1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона в реакциях с галогенидами переходных металлов является актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения.

**Целью данной работы** является разработка методов синтеза 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов (Mn (I), Re (I), Fe (II), Ni (0), Cu (I)); установление факторов, определяющих тип координации лиганд-металл; изучение магнитных свойств полученных комплексов в зависимости от типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

### Научная новизна

На основе реакций 1,2,3-триарилциклопропильных солей фосфония с полифосфидами натрия разработан новый метод синтеза 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия, отличающийся высоким выходом целевых продуктов.

Установлено, что реакция 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия с первичными, вторичными алкилбромидами, с хлоридами кремния и олова приводит к образованию стабильных 1-замещенных 1,2-дифосфолов. Методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  показано, что в растворах 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфолов реализуется таутомерное равновесие, связанное с переходом триметилстаннильного фрагмента от одного атома фосфора к другому.

Показана зависимость направления реакции бромида железа (II) с производными 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид-анионов от природы уходящей группы. Так, реакция 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия с бромидом железа (II) дает новые координационные Fe/Na полимеры с мостиковым  $\mu, \eta^5: \eta^5$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда. Продуктом реакции 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с бромидом железа (II) являются исключительно моноядерные 1,1',2,2'-тетрафосфаферроцены с терминальным  $\eta^5$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

На основе реакций 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с фосфиновыми галогенидными комплексами Cu (I) и Ni (0) получены новые стабильные биядерные комплексы с мостиковым  $\mu, \eta^1: \eta^1$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомами металла.

Обнаружено, что в реакциях 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) образуется два типа комплексов с различными типами координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда - биядерные или моноядерные полусэндвичевые - являющиеся продуктами кинетического и термодинамического контроля реакции соответственно.

Впервые обнаружена зависимость магнитных свойств 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов (Mn (I), Fe (II), Ni (0), Cu (I)) от типа связывания металл-лиганд. Реализация терминального  $\eta^5$ - типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда в комплексах железа и марганца, а также мостикового  $\mu, \eta^1: \eta^1$ - типа координации в биядерных комплексах меди (I) и никеля (0) не приводит к появлению парамагнетизма. Перенос заряда типа металл-лиганд с одновременной реализацией антиферромагнитных обменных взаимодействий, амплитуда которых определяется природой лиганда у атома марганца или заместителя в *para*-положении аренового кольца 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда, наблюдается в биядерных комплексах марганца, содержащих 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- Новый способ синтеза 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия.
- Способ получения 1-замещенных 1,2-дифосфолов.
- Метод синтеза 3,3',4,4',5,5'-тетраарил-1,1',2,2'-тетрафоссаферроценов.
- Синтез и структура бидерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов меди, никеля, марганца, рения.
- Зависимость магнитных свойств 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Cu) от типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке удобных на практике методов синтеза 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия и переходных металлов. Предложен новый подход к конструированию молекулярных магнетиков, заключающийся в использовании 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда, сочетающего в себе возможность реализации переноса заряда типа металл-лиганд и обменных взаимодействий.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 137 страницах, включает в себя 21 рисунок, 13 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 155 наименований.

### **Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались на VII Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2007), VIII Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2008), IX Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2009), XI Молодежной школе-конференции по органической химии (г. Екатеринбург, 2008), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007), XV International conference on chemistry of phosphorus compounds (Saint-Petersburg, 2008), IV International conference «High-spin molecule and molecular magnets» (Ekaterinburg, 2008), XXIV Международной конференции по координационной химии (г. Санкт-Петербург, 2009), VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Казань, 2009), итоговых научных конференциях Казанского научного центра Российской академии наук (2007-2009).

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в международных журналах, входящих в список публикаций, рекомендованных ВАК РФ, а также тезисы 10 докладов на различных научных конференциях.

**Работа выполнена** в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской

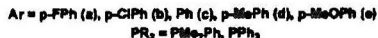
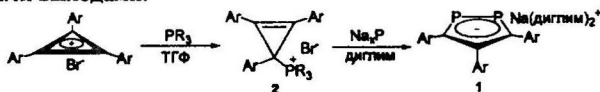
академии наук по теме «Научные основы и технологические аспекты получения новых практических важных фосфорорганических соединений и материалов на их основе» (№ гос. регистрации 0120.803971).

Работа поддержана грантами РФФИ-ННИО (07-03-91556), DAAD (A08/90085), программы ОХНМ РАН №1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», а также грантом президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-5148.2006.3).

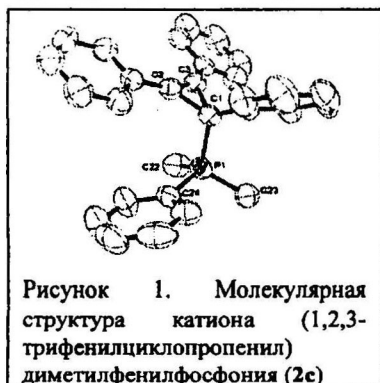
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез и химические свойства 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия.

Для получения исходных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (1) мы ввели в реакцию с полифосфидами натрия соли фосфония (2), содержащие 1,2,3-триарилциклопропенильный фрагмент, которые были получены путем кипячения 1,2,3-триарилциклопропенилбромидов с третичными фосфинами с высокими выходами.



Структура солей фосфония (2) была подтверждена методами спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$  и  $^{13}C$ , а для соли (2c) был выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 1). Атом фосфора в соединении (2c) имеет тетраэдрическое окружение, характерное для солей фосфония. Нагревание солей фосфония (2) со смесью полифосфидов натрия, образующейся при кипячении белого фосфора и натрия в диглиме, приводит к образованию 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (1), выделенных с выходами до 75%.



Используя данный метод, нами впервые был синтезирован ряд 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (1a-e), содержащих как акцепторные, так и донорные заместители в *para*-положении аренового кольца.

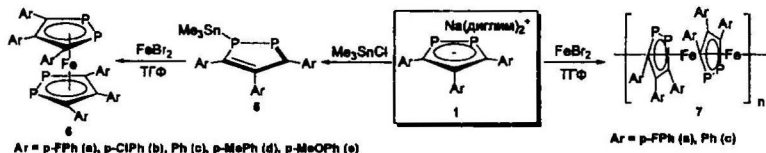
Известно, что наиболее удобный способ получения фосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов заключается во взаимодействии фосфолов – органических производных фосфациклопентадиенидов со связью фосфор-элемент (углерод, кремний, олово) - с галогенидами переходных металлов. С



При 183 К наблюдается исчезновение сигнала в спектре, что указывает на достижение температуры коалесценции. Дальнейшее понижение температуры до 165 К приводит к появлению двух уширенных сигналов в области +220 м.д. и +30 м.д., характерных для трехвалентных двух- и трехкоординированных атомов фосфора соответственно, за счет замораживания одной из таутомерных форм. Энергия переходного состояния для соединения (5с) составляет  $\Delta G^\ddagger = 34.9$  кДж/моль.

Таким образом, нами показано, что взаимодействие 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия (1) с алкилбромидами, триметилхлорсиланом или триметилолово хлоридами протекает с образованием стабильных 1-замещенных-1,2-дифосфолов (3-5). В растворах 1-триметилстаннил-1,2-дифосфолов (5) наблюдается таутомерное равновесие, обусловленное миграцией триметилстаннильного фрагмента между соседними атомами фосфора, что свидетельствует о лабильности связи фосфор-олово. Вследствие этого, 1-триметилстаннильные производные 1,2-дифосфолов являются удобными реагентами для введения 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда в комплексы переходных металлов.

Так, нами установлено, что 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диены (5а-е) вступают в реакцию с бромидом железа (II) давая 3,3',4,4',5,5'-гексаарил-1,1',2,2'-тетрафосфаферроцены (6а-е) с терминальным  $\eta^5$ -типом координации 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных лигандов.



Структура соединений (6а-е) была доказана методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а для соединения (6b) был выполнен рентгеноструктурный анализ. Молекула комплекса (6b) (рис. 3) содержит два антипараллельных 1,2-дифосфациклопентадиенидных кольца, связанных атомом железа.

Вместе с тем, нами установлено, что взаимодействие натриевых солей 1,2-дифосфациклопентадиенидов (1) с бромидом железа (II) не приводит к тетрафосфаферроценам (6). Основным продуктом является необычный железо-натриевый координационный полимер (7).

Молекула координационного полимера (7с) (рис. 3) состоит из антипараллельных 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенидных колец, связанных чередующимися атомами железа и натрия. Дифосфациклопентадиенидный лиганд реализует необычный  $\mu, \eta^5, \eta^5$ -тип координации с атомами железа и натрия.

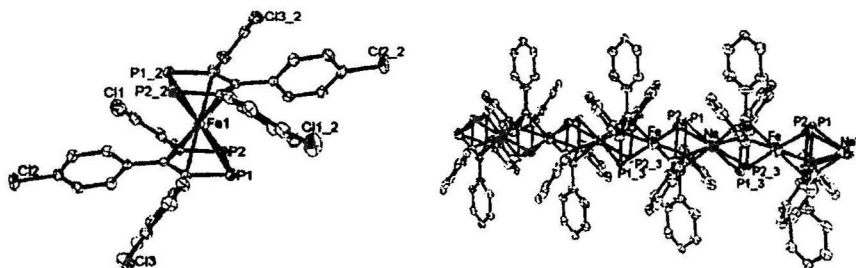
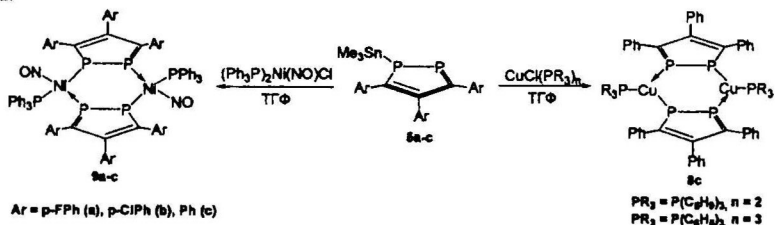


Рисунок 3. Молекулярная структура бис-(3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид) железа (6b) (слева) и поли-( $\mu, \eta^5: \eta^5$ -3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид-железо- $\mu, \eta^5: \eta^5$ -3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид-натрий) (7c) (справа).

Образование аналогичных координационных полимеров имеет место и в реакциях бромида железа (II) с другими 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидами натрия (1).

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия (1c) с бромидом железа (II) приводит к образованию необычных Fe/Na координационных полимеров (7c), в которых реализуется  $\mu, \eta^5: \eta^5$ -тип координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомами металлов. Использование 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (5a-e) в реакциях с бромидом железа (II) позволяет получить в мягких условиях моноядерные 1,1',2,2'-тетрафосаферроцены (6a-e) с терминальным  $\eta^5$ -типом координации 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомом железа.

Вместе с тем, нами показано, что тип координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда зависит от природы металла. Так, соединения (5) вступает во взаимодействие с фосфиновыми комплексами хлорида меди (I) или никеля (0) с образованием исключительно биядерных комплексов (8c, 9), охарактеризованных методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и рентгеноструктурного анализа.



Молекулы (8c, 9b) (рис. 4) содержат две 1,2-дифосфациклопентадиенидные группы связанные двумя атомами металла. Центральное кольцо, образованное четырьмя атомами фосфора и двумя атомами металла, находится в конфор-

мации «кресло» с параллельным расположением 1,2-дифосфациклопентадиенидных колец.

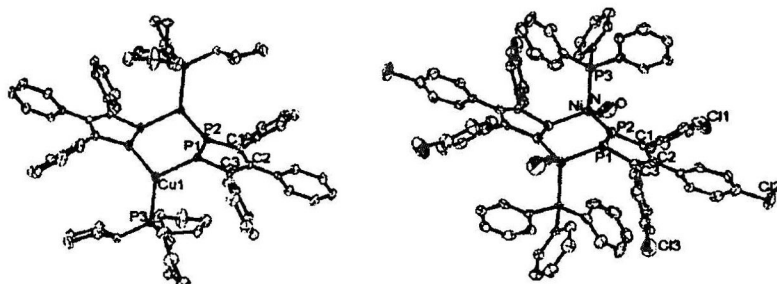
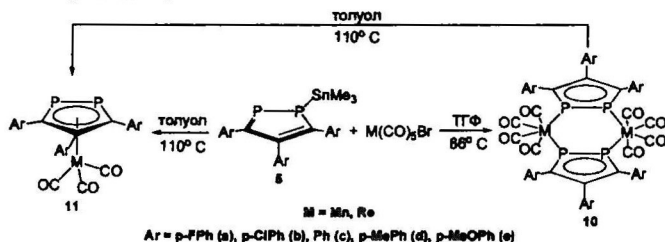


Рисунок 4. Молекулярная структура бис-( $\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенид)-бис-(трис(циклопентил)фосфин)медь (8с) (слева) и бис-( $\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*пара*-хлорфенил-1,2-дифосфациклопентадиенид)-бис-((трифенилфосфин)нитрозил)никель (9b) (справа)

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов (8с, 9) наблюдаются уширенные синглеты в области +130 м.д., относящиеся к 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенидному лиганду, а также сигналы, характерные для координированных фосфиновых лигандов. Вид спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов (8с, 9) не зависит от температуры, что свидетельствует об отсутствии динамических процессов, связанных с изменением типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

Таким образом, нами показано, что взаимодействие 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов (5а-с) с галогенидами меди (I) или никеля (0) приводит к образованию устойчивых биядерных комплексов, в которых реализуется исключительно мостиковый  $\mu, \eta^1: \eta^1$ -тип координации 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомами металла.

Вместе с тем нами обнаружено, что в реакциях соединений (5) с карбонилами марганца и рения в зависимости от температуры процесса имеет место образование как биядерных, так и моноядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов марганца и рения.



Так, кипячение соединений (5а-е) с  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) в тетрагидрофане приводит к образованию биядерных комплексов марганца и рения (10а-е), строение которых было доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ИК и рентгеноструктурного анализа.

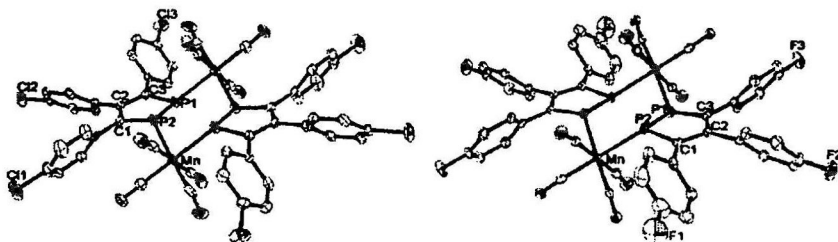


Рисунок 5. Молекулярная структура бис-( $\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*para*-хлор-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид)-бис-(тетракарбонилмарганец) (10b) (слева) и бис-( $\mu, \eta^1: \eta^1$ -3,4,5-три-*para*-фтор-фенил-1,2-дифосфациклопентадиенид)-бис-(тетракарбонилмарганец) (10a) (справа)

Молекулы комплексов (10) (рис. 5) содержат два фрагмента  $Mn(CO)_4$ , соединенных 1,2-дифосфациклопентадиенидными лигандами. Каждый атом металла имеет октаэдрическое окружение. Оба 1,2-дифосфациклопентадиенидных кольца практически планарны и лежат в одной плоскости. Центральное кольцо, образованное двумя атомами металла и четырьмя атомами фосфора, имеет конформацию «кресло».

В спектре ЯМР соединений (10a-e) присутствует уширенный синглет в области +120 м.д., что характерно для комплексов с мостиковой  $\mu, \eta^1: \eta^1$  координацией 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и атома металла. В ИК спектре полученных комплексов (10a-e) наблюдается 4 полосы поглощения в области колебаний карбонильных групп, что свидетельствует о наличии  $C_{2v}$  типа симметрии молекулы.

Таким образом, нами установлено, что кипячение бромо(пентакарбонил) марганца и рения с 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенами (5a-e) в тетрагидрофуране протекает с образованием исключительно биядерных комплексов с мостиковым  $\mu, \eta^1: \eta^1$  типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного фрагмента с атомом металла.

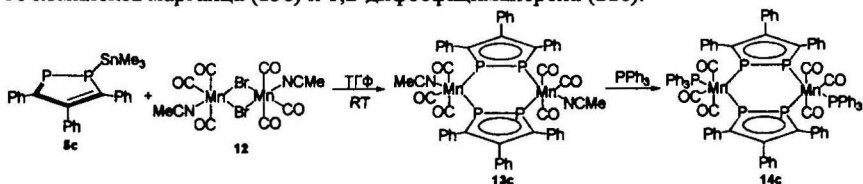
Вместе с тем, использование высококипящего, некоординирующего растворителя, как толуол, позволило нам впервые синтезировать и моноядерные комплексы (11), охарактеризованные методами ЯМР и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^{31}P$  комплексов (11) присутствует синглет в области +40 м.д., типичной для 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с терминальным типом координации с атомом металла. ИК-спектры комплексов (11) содержат только две полосы поглощения в области 1950 и 2030  $cm^{-1}$ , что характерно для полусэндвичевых карбонильных комплексов марганца, обладающих  $C_{3v}$  типом симметрии.

Изменение типа координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и образование моноядерных полусэндвичевых комплексов (11) наблюдается и при нагревании биядерных комплексов марганца и рения (10) в толуоле.

Необходимо отметить, что устойчивость биядерных комплексов марганца зависит и от природы заместителей в *para*-положении аренового кольца 3,4,5-

триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда. Так, биядерные комплексы марганца (10а,б), содержащие электрооакцепторные заместители в *para*-положении аренового кольца, претерпевают перегруппировку в моноядерный комплекс лишь при продолжительном нагревании в толуоле, в то время как в растворах биядерных *para*-метил- и *para*-метоксифенил-замещенных комплексов (10д,е) образование соответствующих 1,2-дифосфацимантренов зафиксировано уже при комнатной температуре.

Замена бром(пентакарбонил)марганца на биядерный комплекс марганца (12), в котором две карбонильные группы замещены на легкоуходящий лиганд – ацетонитрил, не приводит к существенному изменению соотношения продуктов: при проведении реакции при комнатной температуре образуется смесь биядерного комплекса марганца (13с) и 1,2-дифосфацимантрена (11с).



Молекула ацетонитрила в соединении (13с) может быть легко замещена на другие лиганды, и, в частности, на трифенилфосфин. Строение комплекса (14с) было доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ИК. Так, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдается три уширенных сигнала в области +120 м.д., что свидетельствует о замещении карбонильной группы в экваториальном положении. В ИК-спектре в области колебаний карбонильных групп наблюдаются три полосы поглощения, характерные для комплексов с *mer*-ориентацией карбонильных групп.

Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным о реакционной способности комплексов марганца и рения, содержащих 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд, можно сделать вывод, что биядерные комплексы марганца и рения (10), в которых наблюдается мостиковый  $\mu, \eta^1: \eta^1$ -тип координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомом металла, являются продуктами кинетического контроля реакции, а моноядерные полусэндвичевые комплексы (11) с терминальным  $\eta^5$ -типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного кольца можно рассматривать как продукты термодинамического контроля реакции. Действительно, нагревание суспензии биядерных комплексов (10) в толуоле приводит к изменению типа координации лиганда и образованию полусэндвичевых моноядерных комплексов марганца и рения (11). Обратная перегруппировка моноядерного комплекса в биядерный не имеет места ни при добавлении фосфинового лиганда, ни при пропуске кислорода.

## 2. Магнитные свойства 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов переходных металлов.

Для всех полученных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов было проведено измерение их магнитных свойств, что позволило нам выявить некоторые закономерности. Так, реализация в комплексах переходных металлов терминального  $\eta^5$ - типа координации 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона, выступающего в качестве аналога  $\text{Cr}^-$ , не позволяет эффективно изменять заряд или спиновое состояние иона металла. Действительно, ион железа в 1,1',2,2'-тетрафосаферроценах (6а-е) является двухвалентным с электронной конфигурацией  $d^6$  и вследствие высокой симметрии лигандов железо является низкоспиновым и не проявляет магнитных свойств, что и было подтверждено экспериментально. Диамагнетизм характерен также и для 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациманганенов (11а-е).

Более интересные результаты получены нами при изучении магнитных свойств биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов. Измерение статической магнитной восприимчивости  $\chi$  комплексов марганца (10а-е) в широком интервале температур (2 - 300 К) в магнитном поле 1Т показало наличие парамагнетизма. При этом изменение магнитной восприимчивости от температуры соответствует закону Кюри-Вейсса  $\chi = C/(T-\theta)$ , где  $C$  - константа Кюри, а  $\theta$  температура Кюри-Вейсса (рис. 6).

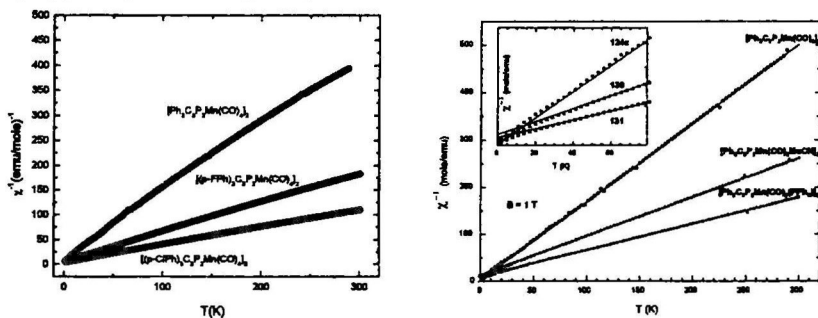


Рисунок 6. Зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  от температуры для комплексов марганца (10а-е) (слева) и (10с), (13с), (14с) (справа)

Для комплекса (10с) температура Кюри-Вейсса составляет -0.9 К, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между неспаренными электронами ионов марганца. Эффективный магнитный момент комплекса (10с) составляет  $1.54\mu_B$ , что существенно ниже чем для  $\text{Mn(II)}$  в высокоспиновом состоянии ( $S = 5/2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 5.92\mu_B$ ) или  $\text{Mn(I)}$  в высокоспиновом состоянии ( $S = 2$ ,  $g = 2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 4.9\mu_B$ ), но практически соответствует эффективному магнитному моменту  $\text{Mn(II)}$  в низкоспиновом состоянии ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.73\mu_B$ ).

Магнитные свойства биядерных комплексов марганца существенным образом зависят от заместителя в *para*-положении аренового кольца 1,2-

дифосфациклопентадиенидного фрагмента (табл. 1). Так, эффективный магнитный момент увеличивается в ряду водород-фтор-хлор, что полностью совпадает с ростом энергии сродства к электрону в данном ряду.

Кроме того, наблюдается очевидная зависимость эффективного магнитного момента и от природы лиганда у атома марганца: в случае комплекса (10с), содержащего сильный  $\pi$ -акцептор как CO, наблюдается наименьшее значение эффективного момента, который значительно увеличивается при замене CO на слабый  $\pi$ -акцепторный и сильный  $\sigma$ -донорный лиганд  $PPh_3$ . Подобная зависимость магнитных свойств биядерных комплексов марганца от заместителей в ареновом кольце 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда и от природы лиганда позволяет предположить, что причиной возникновения парамагнетизма в ряду биядерных комплексов марганца является существенное перераспределение электронной плотности и, в частности, перенос заряда типа металл-лиганд с образованием ионов марганца (II). При этом антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов марганца могут реализовываться исключительно посредством 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда, поскольку расстояние марганец-марганец составляет в среднем 5.2 Å.

Таблица 1. Магнитные свойства биядерных комплексов марганца  
 $[(R-C_6H_4)_3C_3P_2]Mn(CO)_3L_2$

L	R	C, СГСМ/К	$\theta$ , К	$\mu_{eff}$ , $\mu_B$ для одного Mn
CO (10b)	Cl	2.45	- 3.69	3.15
CO (10a)	F	1.45	- 1.63	2.41
CO (10с)	H	0.6	- 0.9	1.55
MeCN (13с)	H	1.21	- 17	2.20
$PPh_3$ (14с)	H	1.79	- 18	2.67

Дополнительная информация о магнитных свойствах биядерных комплексов марганца была получена методом спектроскопии ЭПР (рис. 7).

Спектр ЭПР каждого комплекса (10а-с, 13с, 14с) содержит два сигнала, один из которых находится в центре поля  $H$ , соответствуя  $g$ -фактору  $g = 2.0$ , второй имеет  $g$ -фактор  $g = 4.2$ . Структура сигналов описывается сверхтонким взаимодействием  $H_{HF} = S \cdot A \cdot I$  спина электрона  $S$  с ядерным спином  $I$  ядра Mn ( $I^{Mn} = 5/2$ ). С учетом мультиплетности ядерного спина марганца ( $2I^{Mn} + 1 = 6$ ), оба сигнала всех трех комплексов содержат 6 частично разрешенных линий с разницей примерно  $\sim 80$  Э, что характерно для низкоспиновых комплексов марганца (II). Отметим, что  $A$  тензор может быть частично анизотропным, что приводит к усреднению спектров, то есть уширению линий и перекрыванию сателлитов, что и наблюдается в нашем случае.

Появление второго сигнала в спектре ЭПР с  $g = 4.2$  заслуживает особого внимания. Изолированный низкоспиновый ( $S = 1/2$ ) ион Mn (II) в низкосимметричном окружении лигандов характеризуется практически изотропным  $g$ -

фактором со значением около 2. Вследствие этого только одна линия (сверхтонкое расщепление) вследствие изменения резонанса  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  ( $\Delta S^z = \pm 1$ ) в пределах спинового дублета Крамера является ожидаемой для значения “целого” резонансного поля  $H_{\text{рез}} = h\nu/g\mu_B|\Delta S^z|$  ( $h$  – постоянная Планка).

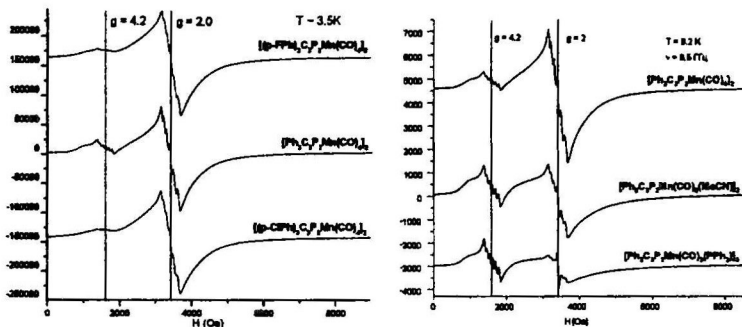


Рисунок 7. Спектры ЭПР биядерных комплексов марганца (10а-с) (слева) и (10с), (13с), (14с) (справа) при частоте  $\nu$  9.5 ГГц.

Более сложный спектр ЭПР наблюдается в том случае, если спины  $S_1$  и  $S_2$  двух ионов марганца в комплексе образуют спиновый димер с обменным взаимодействием. Значимый спин-гамильтониан  $H = JS_1S_2 + S_1 \cdot D \cdot S_2 + g\mu_B(S_1 + S_2)H$  включает изотропные и анизотропные обменные взаимодействия, а также Зеемановские взаимодействия первого, второго и третьего порядка соответственно. Изотропный обмен  $J$  ответственен за формирование мультиплетной структуры, характеризующийся общим спином  $S_{\text{tot}} = S_1 \pm S_2$ , в то время как анизотропный терм  $D$  снимает вырождение спина магнитоактивного триплетного состояния  $S_{\text{tot}} = 1$  в отсутствии внешнего магнитного поля (расщепление в нулевом поле). В магнитном поле, в зависимости от относительной интенсивности анизотропных и Зеемановских взаимодействий и от ориентации вектора поля  $H$  относительно оси  $D$ -тензора, “чистое” спин-триплетное состояние  $|S_{\text{tot}}^z\rangle = |+1\rangle, |0\rangle$  и  $| -1\rangle$  могут частично или полностью смешиваться. Следовательно, в дополнении к разрешенным ЭПР переходам  $\Delta S_{\text{tot}}^z = \pm 1$  могут также наблюдаться формально запрещенные переходы  $\Delta S_{\text{tot}}^z = \pm 2$ . В сильно анизотропных системах интенсивность последних может становиться сравнимой с главными переходами давая интенсивные сигналы с удвоенным эффективным  $g$ -фактором  $g_{\text{эф}} = g|\Delta S^z| \approx 2g$ .

Именно такой эффект и имеет место в биядерных комплексах марганца. Порядок значения изотропных взаимодействий  $J$  составляет, согласно данным магнетохимии, около  $\sim 10$  К (табл. 1). Как правило,  $|J| \gg |D|$  и поэтому вклад анизотропной части магнитного обмена примерно сопоставим с Зеемановскими взаимодействиями ( $\sim 0.5$  К), что обеспечивает значительную долю димерного спинового состояния, дающего сигнал в ЭПР спектре с  $g$ -фактором  $g = 4.2$  (рис. 7). Увеличение интенсивности последнего совпадает с увеличением магнитного момента биядерных комплексов марганца при изменении лиганда. Поскольку

анизотропия обменных взаимодействий возникает вследствие релятивистских спин-орбитальных эффектов, можно предположить, что «тунинг» электронной плотности в комплексах путем замены лигандов увеличивает орбитальный вклад в магнетизм биядерных комплексов марганца при переходе от сильных π-акцепторов в (10с) к слабым в (14с).

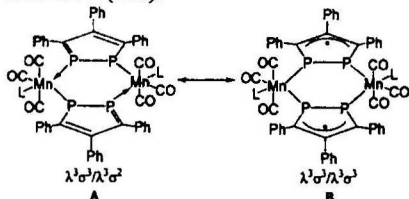


Рисунок 8. Возможные граничные структуры биядерных комплексов марганца.

Таким образом, возникновение парамагнетизма в биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексах марганца обусловлено реализацией переноса заряда типа металл-лиганд. Можно предположить наличие двух граничных структур, представляющих разные типы связывания 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд-марганец (рис. 8) с участием трехвалентных двух- и трехкоординированных атомов фосфора. При этом только в структуре (В) марганец является двухвалентным с электронной конфигурацией  $d^5$ . В структуре типа (А) каждый атом марганца является одновалентным.

Чтобы определить, какая из граничных структур (А или В) наиболее полно отражает строение биядерных комплексов марганца, рассмотрим более детально данные рентгеноструктурного анализа комплексов (10а-с), и в частности, валентные углы у атомов фосфора (табл. 2), которые являются отражением координационного числа атомов фосфора. При этом для трехвалентного двухкоординированного атома фосфора ( $\lambda^3\sigma^2$ ) сумма валентных углов должна составлять  $360^\circ$ , в то время как для трехвалентного трехкоординированного ( $\lambda^3\sigma^3$ ) –  $270-330^\circ$ . Как следует из представленных данных, сумма валентных углов у каждого атома фосфора примерно одинакова и составляет  $\sim 343^\circ$ . Тем самым, вклад структуры (В), содержащей трехвалентные атомы фосфора, является максимальным. В соответствии с этим, каждый атом марганца должен быть двухвалентным и соответственно парамагнитным.

Таблица 2 Сумма валентных углов атомов фосфора в биядерных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексах (10а-с), (8с), (9б).

	$\sum_{\text{углов}} (P_1), ^\circ$	$\sum_{\text{углов}} (P_2), ^\circ$
$[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (10а)	342.52	343.45
$[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (10б)	344.33	343.32
$[\text{Ph}_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ (10с)	343.37	339.43
$[\text{Ph}_3\text{C}_3\text{P}_2\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ (8с)	338.72	356.55
$[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{C}_3\text{P}_2\text{Ni}(\text{NO})\text{PPh}_3]_2$ (9б)	343.08	359.96

Дополнительное подтверждение данной гипотезы было получено нами при рассмотрении 1,2-дифосфациклопентадиенидных биядерных комплексов меди (8с) и никеля (9б). Как следует из данных, представленных в таблице 2, сумма валентных углов вокруг каждого атома фосфора в 1,2-дифосфациклопентадиенидном лиганде различна, а значения характерны для двух- и трехкоординированных атомов фосфора. Тем самым, можно предположить, что в комплексах меди (8с) и никеля (9б) основной вклад вносит структура типа (А) (рис. 7) с различным окружением у каждого атома фосфора, что приводит к отсутствию перераспределения электронной плотности в комплексе и обуславливает тем самым отсутствие магнитных свойств, что и было подтверждено экспериментально.

Таким образом, нами установлено, что магнитные свойства 1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов определяются как типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд-металл, так и типом металла и его лигандного окружения.

### Выводы

1. Разработан новый высокоэффективный метод синтеза 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия, заключающийся во взаимодействии 1,2,3-триарилциклопропенильных солей фосфония с полифосфидами натрия.
2. Впервые показано, что 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиениды натрия реагируют с первичными и вторичными алкилбромидами, а также с хлоридами кремния и олова с образованием стабильных 1-замещенных 1,2-дифосфолов. Показано, что в растворах 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфолов имеет место таутомерное равновесие, связанное с переходом триметилстаннильного фрагмента от одного атома фосфора к другому.
3. Установлено, что 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиениды натрия взаимодействуют с бромидом железа (II), приводя к новым координационным Fe/Na полимерам, в которых реализуется мостиковый  $\mu, \eta^5: \eta^5$ - тип координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда. Продуктом реакции 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с бромидом железа (II) являются исключительно моноядерные 1,1',2,2'-тетрафосаферроцены с терминальным  $\eta^5$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.
4. Впервые показано, что в результате реакции 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с комплексами Cu (I) и Ni (0) образуются исключительно биядерные комплексы с мостиковым  $\mu, \eta^1: \eta^1$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда с атомами металла.
5. Установлено, что взаимодействие 1-триметилстаннил-3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопента-2,4-диенов с  $M(CO)_5Br$  ( $M = Mn, Re$ ), протекает в зависимости от заместителя в *para*-положении аренового кольца или условий реакции, с образованием биядерных или моноядерных комплексов марганца и рения с различным типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

6. Показано, что магнитные свойства 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидных комплексов переходных металлов (Mn (I), Fe (II), Ni (0), Cu (I)) определяются типом связывания металл-лиганд и природой металла. Моноядерные комплексы железа и марганца с  $\eta^5$ - типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда, а также биядерные комплексы меди и никеля с  $\mu, \eta^1: \eta^1$ - типом координации характеризуются отсутствием перераспределения электронной плотности и не проявляют парамагнетизма. В биядерных комплексах марганца, содержащих 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенидный лиганд, имеет место перенос заряда типа металл-лиганд с одновременной реализацией антиферромагнитных обменных взаимодействий, амплитуда которых определяется природой лиганда у атома марганца, а также заместителя в *пара*-положении аренового кольца 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Bezkishko I. An unusual reaction of cyclopropenylphosphonium bromide with sodium polyphosphides – A novel approach to sodium 3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopentadienide / I. Bezkishko, V. Miluykov, A. Kataev, D. Krivolapov, I. Litvinov, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins // Journal of organometallic chemistry. – 2008. – V.693, №21-22 – p.3318-3320.
2. Miluykov V. Cycloaddition Reactions of 1-alkyl-3,4,5-triphenyl-1,2-diphosphacyclopenta-2,4-dienes / V. Miluykov, I. Bezkishko, A. Zagidullin, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // European Journal of Organic Chemistry. – 2009. - №8. - p.1269-1274.
3. Miluykov V. Binuclear 1,2-Diphosphacyclopentadienyl Manganese (I) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties / V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner // Organometallics. – 2010. – V.29, №6. – p.1339-1342.

Подписано в печать 13.05.2010 г.  
Гарнитура «Times New Roman». Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,2  
Печать ризографическая. Тираж 100 экз. Заказ № 830

---

Отпечатано с оригинал-макета заказчика  
в типографии «GulaPrint»  
420073, г. Казань, ул. Аделя Кутуя, д. 88

