

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

КИРЕЕВ

Николай Викторович

БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2 и N_2
В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ПРИМЕРЕ КОМПЛЕКСОВ $W(0)$, $Mn(I)$, $Ni(II)$

1.4.8. - Химия элементоорганических соединений

1.4.4 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

Шубина Елена Соломоновна, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Белкова Наталия Викторовна, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Оглавление

| | |
|---|-----|
| Введение | 5 |
| 1. Активация молекулярного азота комплексами металлов 6 группы | 10 |
| 1.1. Протонирование N ₂ в координационной сфере переходных металлов 6 группы (обзор литературы) | 10 |
| 1.1.1. Системы на основе хрома | 13 |
| 1.1.2. Системы на основе молибдена и вольфрама | 14 |
| 1.2. Активация N ₂ при взаимодействии <i>транс</i> -W(N ₂) ₂ (dppe) ₂ (I) с XH-кислотами (Обсуждение результатов) | 26 |
| 2 Реакционная способность и каталитическая активность комплексов Ni(II) в реакции активация H ₂ | 40 |
| 2.1 Превращения H ₂ и H ⁺ , катализируемые комплексами переходных металлов (обзор литературы) | 40 |
| 2.1.1 Присоединение H ₂ к комплексам [Ni(P ^R ₂ N ^{R'} ₂) ₂] ²⁺ | 42 |
| 2.1.2 Термодинамика присоединения H ₂ к комплексам Ni(II) | 46 |
| 2.2 Обратимая активация H ₂ комплексами [Ni(P ^{R1} ₂ N ^{R2} ₂) ₂](BF ₄) ₂ (обсуждение результатов) | 50 |
| 3. Комплексы марганца и роль кооперации металл-лиганд в активации водорода | 71 |
| 3.1 Кооперация металл-лиганд в реакциях каталитического гидрирования (обзор литературы) | 71 |
| 3.1.1 Кооперация металл-лиганд | 73 |
| 3.1.2 Комплексы Mn(I) в качестве катализаторов реакции гидрирования и гидрирования с переносом атома водорода | 78 |
| 3.2 Кооперативная активация H ₂ в комплексах Mn(I) <i>fac</i> -[(dppm ^R)Mn(CO) ₃ Br] (Обсуждение результатов) | 83 |
| 4. Экспериментальная часть | 96 |
| 4.1. Реагенты и методы | 96 |
| 4.2 Квантово-химические расчеты (DFT) | 97 |
| 4.3 Синтез W(N ₂) ₂ (dppe) ₂ (I) | 99 |
| 4.4. Общая методика синтеза комплексов Mn(I) <i>fac</i> -[(κ ² -Ph ₂ PCH(R)PPh ₂)Mn(CO) ₃ Br] (<i>fac</i> -XIV ^H , <i>fac</i> -XIV ^{Me} , <i>fac</i> -XIV ^{Ph}) | 100 |
| 4.5. Синтез комплекса Mn(I) <i>fac</i> -[(κ ² -Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂)Mn(CO) ₃ H] (<i>fac</i> -XVI ^H) | 102 |
| 4.6. Синтез дифосфинометанидного комплекса Mn(I) <i>fac</i> -[(κ ³ P,C,P-Ph ₂ PCHPPh ₂)Mn(CO) ₃] (<i>fac</i> -XV ^H) и его взаимодействие с водородом | 103 |

| | |
|--|-----|
| 4.7. Синтез комплекса Mn(I) <i>fac</i> -[(κ^3 P,C,P-Ph ₂ PC(Me)PPh ₂)Mn(CO) ₃] (<i>fac</i> -XV ^{Me}) и его взаимодействие с H ₂ | 104 |
| 4.8. Синтез комплекса Mn(I) <i>fac</i> -[(κ^3 P,C,P-Ph ₂ PC(Ph)PPh ₂)Mn(CO) ₃] (<i>fac</i> -XV ^{Ph}) и его взаимодействие с H ₂ | 105 |
| 4.9. Синтез дифосфинометанидного комплекса Mn(I) <i>fac</i> -[(κ^3 P,C,P-Ph ₂ PC(Ph)PPh ₂)Mn(CO) ₃] (<i>fac</i> -XV ^{Ph})..... | 108 |
| 4.10. Синтез комплексов Ni(II) [Ni(P ^{R1} ₂ N ^{R2} ₂) ₂](BF ₄) ₂ (IV-VII)..... | 108 |
| 4.11. Характеристика гидридов [Ni ^{II} (H)(P ^{R1} ₂ N ^{R2} ₂) ₂] ⁺ | 109 |
| 4.12. ЯМР эксперименты с параводородом..... | 110 |
| 5. Выводы | 113 |
| 6. Литература | 115 |
| Список публикаций автора по теме диссертации | 129 |

Введение

Актуальность работы. Важной фундаментальной задачей современной химии является исследование механизмов промышленно значимых процессов и их биохимических аналогов, в которых принимают участие комплексы переходных металлов, с целью выявления закономерностей и факторов, управляющих реакциями на молекулярном уровне для повышения эффективности уже известных и создания новых технологий, а также для снижения экологических рисков. Одной из практически важных задач является, например, снижение энергетических затрат в синтезе аммиака из N_2 за счёт проведения процесса в мягких условиях путём активации N_2 в координационной сфере переходного металла. Другой актуальной проблемой XXI века является разработка дешёвых и эффективных катализаторов на основе 3d металлов (главным образом Mn, Fe, Co, Ni, которые широко распространены в природе и менее токсичны по сравнению с 4d- и 5d-металлами) для проведения реакций гидрирования и дегидрирования в синтезе различных органических веществ. Это направление неразрывно связано с концепцией бифункциональной активации субстратов за счёт кооперации металл-лиганд. В процессах активации H_2 важную роль играет поляризация η^2-H_2 лиганда за счёт нековалентных взаимодействий, предшествующая протон-гидридному переносу без изменения степени окисления металла. Поэтому огромное внимание уделяется изучению активации малых молекул (H_2 , N_2) металлокомплексами и созданию эффективных каталитических систем, для чего требуется тщательное исследование механизмов протекающих реакций с учётом роли внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий с использованием современных физико-химических методов.

Степень разработанности темы исследования. Работ, посвященных изучению механизмов реакций активации H_2 и N_2 , с каждым годом становится всё больше, но доля исследований, рассматривающих роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, относительно невелика. В связи с этим проведение фундаментальных исследований механизмов реакций, связанных с переносом протона или гидрид-иона, а также выявление мягких способов активации связей в молекулах H_2 и N_2 является актуальным для современной элементоорганической и физической химии. Поэтому в настоящей диссертационной работе решалась фундаментальная задача выявления роли различных факторов в активации молекул N_2 и H_2 на примере хорошо известных комплексов вольфрама (активация N_2), марганца и никеля (активация H_2) с целью углубления понимания механизма протекающих процессов и дальнейшего дизайна новых эффективных гомогенных катализаторов на основе 3d-металлов. Решение данной задачи

выводит понимание природы исследуемых явлений на новый уровень и создает фундаментальную базу для дальнейшего развития данной области науки.

Цель работы. Целью работы является установление механизмов активации молекул N_2 и H_2 в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов различных типов: $W(N_2)_2(dppe)_2$ ($dppe$ = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан), $Mn(dppm^R)(CO)_3X$ (R = H, Me, Ph; X = H, Br; $dppm^R$ = 1,1-бис(дифенилфосфино)метан с заместителем R на мостиковом атоме углерода) и $[Ni(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2](BF_4)_2$ ($P^{R^1}_2N^{R^2}_2$ – 1,5- R^2 -3,7- R^1 -1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан; R^1 = Ph, 2-Пу; R^2 = *p*-Тол, Ph_2CH).

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

– изучить образование водородных связей комплексом $W(N_2)_2(dppe)_2$ и механизм реакции переноса протона.

– исследовать присоединение H_2 к металлоцентру и его гетеролитическое расщепление с участием пendantsкого атома азота комплексов никеля(II) $[Ni(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2](BF_4)_2$.

– изучить возможность кооперативной активации водорода с участием взаимопревращения $dppm$ / депротонированный $dppm$ ($dppm^-$) в координационной сфере $Mn(I)$; выявить роль модификации лиганда $dppm^R$ (эффект заместителя R = H, Me, Ph) на примере комплексов $Mn(dppm^R)(CO)_3X$.

Научная новизна включает следующие основные научные результаты:

– Исследованы преобразования малых молекул (H_2 и N_2) в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов $[W(N_2)_2(dppe)_2]$, $[Ni^{II}(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2]^{2+}$, $[(\kappa^3-P,C,P-dppm^{R-})Mn^+(CO)_3]$ методами ИК и ЯМР спектроскопии в широком диапазоне температур.

– Впервые показано образование водородной связи между азотным лигандом комплекса $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ и протонодонорами различной силы (фторированные спирты, *n*-нитрофенол, CF_3COOH), которая предшествует переносу протона к атому азота. Установлено, что использование объёмных заместителей в сильных кислотах позволяет предотвратить протонирование атома металла и направить реакцию в сторону целевого образования продуктов восстановления N_2 .

– Впервые показано образование катионных гидридов никеля $[Ni^{II}H(P^{R^1}_2N^{R^2}_2H)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)]^{2+}$ и обратимость гетеролитического расщепления водорода комплексами никеля с диазидифосфациклооктановыми лигандами $[Ni^{II}(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2]^{2+}$. С использованием эффекта индуцированной параводородом поляризации ядер впервые зафиксировано образование $[Ni(\eta^2-H_2)]^{2+}$ комплекса в качестве интермедиата реакции.

– Синтезированы новые комплексы марганца $Mn(dppm^R)(CO)_3X$ (R = Me, Ph; X = H, Br). Показана принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I) $[(\kappa^3-P,C,P-dppm^{R-})Mn^+(CO)_3]$, спектрально и структурно

охарактеризованы интермедиаты реакции. Установлено влияние модификации лиганда dppm^R на эффективность кооперативной активации N_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы определяется выявлением факторов, влияющих на реакционную способность исследованных комплексов, важных для получения новых катализаторов для активации связей в молекулах N_2 и H_2 в мягких условиях. Продемонстрировано, что варьируя стерическую нагруженность металлокомплекса и протонодонора, а также кислотность последнего, возможно контролировать направление и глубину протекающих процессов, необходимых для мягкого восстановления N_2 . Результаты данного исследования закладывают основу для дальнейшей разработки новых катализаторов по получению аммиака и других азотсодержащих продуктов напрямую из молекулярного азота в мягких условиях.

Предложенные подходы к проведению ЯМР-спектральных исследований в системах с параводородом могут быть использованы для доказательства образования промежуточных соединений и изучения механизмов реакций с участием молекулярного водорода в исследованиях других металлокомплексов.

На примере простых в получении комплексов $[(\kappa^3\text{-P,C,P-dppm}^{R-})\text{Mn}^+(\text{CO})_3]$ показано, что их реакционная способность в реакции присоединения H_2 может быть настроена путём модификации метиленового мостика, что открывает широкие возможности для получения эффективных катализаторов гидрирования с переносом атома водорода на основе соединений Mn(I) для синтеза различных промышленно значимых веществ.

Совокупность результатов исследования вносит фундаментальный и практический вклад в решение актуальной проблемы активации водорода и азота, показывая ключевую роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий в данных процессах.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе данных из литературы о каталитической активности различных металлокомплексных систем в реакциях активации N_2 и H_2 (главным образом систем на основе W, Mn и Ni) и механизмах их действия с фокусом на роль внутри- и межмолекулярных взаимодействий в этих превращениях. В настоящем исследовании использовались современные физико-химические методы анализа, такие как ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ НМРС, включая эксперименты с индуцированной параводородом поляризацией ядер, ИК спектроскопия в широком диапазоне температур (190-298 К), масс-спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ в сочетании с квантово-химическими расчётами методом функционала плотности (DFT).

Основные положения, выносимые на защиту.

– Результаты исследования взаимодействия комплекса $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ с

протонодонорами различной силы.

– Результаты исследования элементарных стадий в реакции присоединения H_2 на серии комплексов никеля(II) $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2$ – 1,5- R^2 -3,7- R^1 -1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, 2- Py ; $\text{R}^2 = p\text{-Tol}$, Ph_2CH)

– Результаты исследования активации H_2 посредством кооперации металл-лиганд в координационной сфере комплексов $\text{Mn}(\text{I}) \text{Mn}(\text{dppm}^{\text{R}^-})(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}$, Me , Ph)

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования, синтезе и характеристизации металлокомплексов, проведении экспериментов, анализе литературных данных и полученных результатов, подготовке публикаций.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи (в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science) и 5 тезиса докладов. Основные результаты данной работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях: Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность" (WSOC; Красновидово, Россия, 2017, 2018); Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", посвященная 115-летию академика Б.А. Арбузова (Казань, Россия, 2018); 7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands (Lisbon, Portugal, 2018); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, Россия, 2021)

1. Активация молекулярного азота комплексами металлов 6 группы

1.1. Протонирование N₂ в координационной сфере переходных металлов 6 группы (обзор литературы).

Молекулярный азот (N₂), будучи самой распространенной молекулой в атмосфере Земли, является примером химически инертной молекулы. Восстановление молекулярного азота до аммиака является экзотермической реакцией, поэтому смещение равновесия между NH₃, N₂ и H₂ в сторону образования продуктов реакции требует высокого давления и температуры, которые могут быть уменьшены за счет применения катализатора. До сих пор разработка эффективных систем для фиксации азота в мягких условиях остаётся амбициозной задачей для современной фундаментальной науки [1]. На сегодняшний день для промышленного синтеза аммиака широко используется процесс Габера-Боша [2], который проводят при температуре 400 – 500°C и давлении 100 бар. [3] Первоначально в данной реакции использовали катализатор на основе железа, в современных модификациях процесса применяются катализаторы с использованием редких металлов таких как рутений [3]. В то же время бактериальные нитрогеназы, содержащие в активном центре полиметаллический FeMo-кластер, катализируют реакцию восстановления N₂ до NH₃ при нормальных условиях [4; 5]. Восстановление молекулярного азота при относительно низкой температуре и давлении было бы очень привлекательным, если бы требуемые для этого электроны были получены из возобновляемых источников энергии, а источником протонов служила бы вода или молекулярный водород.

Другим преимуществом развития искусственных каталитических систем для фиксации азота является возможность получать органические производные азота (например, амины) напрямую из N₂ посредством обработки металлокомплекса с N₂ различными углеродсодержащими реагентами [6; 7]. Поэтому научное сообщество уделяет большое внимание развитию методов синтеза аминов и других органических азотных производных из молекулярного азота и соответствующих органических реагентов.

Образование аммиака, катализируемое нитрогеназами и катализатором Габера-Боша, протекает через разные механизмы. Механизм биологической фиксации азота на атомно-молекулярном уровне пока ещё не до конца ясен, но важность процессов, связанных с переносом протонов и электронов, была очевидна с самого начала [7]. При этом функционализация молекулы N₂ происходит до расщепления связи N–N и включает в себя чередование этапов переноса протона и электрона (Схема 1а) [8]. В процессе Габера-Боша предполагается гомолитическое расщепление молекулы азота с образованием нитрида металла на первой стадии и его последующее восстановление молекулярным водородом

(Схема 1б) [1].

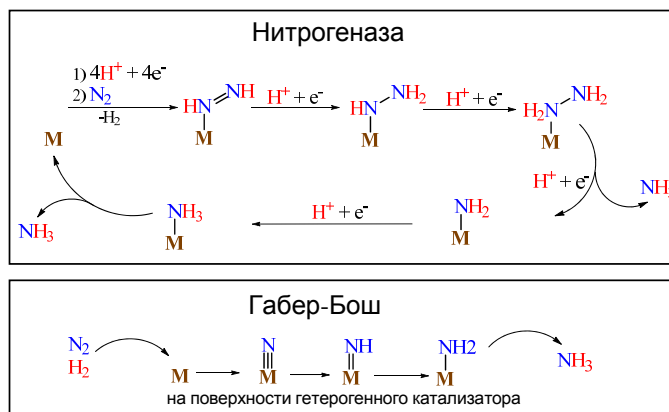


Схема 1. Механизм фиксации азота нитрогеназой (а) и поверхностью катализатора в процессе Габера-Боша (б).

Учитывая эти схемы, одним из активно исследуемых направлений создания N-H связей является обработка комплексов металлов с молекулярным азотом различными протодонорами в присутствии сильных восстановителей для того, чтобы инертная молекула N_2 реагировала при нормальных условиях. Другим подходом для активации N_2 является непосредственное образование органических молекул, что можно рассматривать как прямой путь к синтезу аминов без использования аммиака в качестве промежуточного продукта [9; 10]. В таком случае, комплексы молекулярного азота вводят в реакцию с электрофилами (E^+) в присутствии восстановителя, что позволяет по аналогии с H^+ пошагово конструировать новые N-E связи. Электрофилами часто являются соединения углерода и кремния ($\text{R}_3\text{C-X}$ и $\text{R}_3\text{Si-X}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Схема 2).

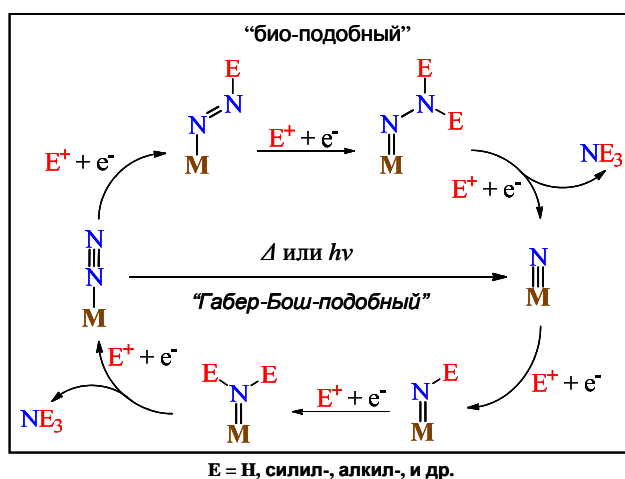


Схема 2. Постадийное восстановление N_2 в реакциях с электрофилами.

При этом первое присоединение происходит по β -азотному атому с образованием соединений диазенидного типа (Схема 2). Дальнейшее присоединение/восстановление приводит к образованию гидразидного комплекса и нитридного комплекса после выделения первого эквивалента амина. Нитрид может далее участвовать в химическом превращении,

и если второй эквивалент амина замещается с металлоцентра молекулой N_2 , реакция продолжается каталитически. Это так называемое асимметрическое направление, наиболее общее для синтетических систем. Также может быть использовано альтернативное направление - “симметрическое”, которое типично для нитрогеназ. “Био-подобный” подход может быть реализован с большинством металлов 6-9 групп, однако в настоящее время известно о каталитических реакциях получения аминов лишь для небольшого количества молибден- и железосодержащих комплексов.

“Габер-Бош-подобный” подход основан на инициализации гомолитического разрыва молекулы N_2 с образованием нитрида металла, также как это происходит на поверхности соответствующего гетерогенного катализатора. Распад молекулы N_2 может происходить термически или фотохимически (Схема 2, нижняя часть) [11]. Предполагается, что образующийся таким образом нитрид далее реагирует таким же образом, как и в “био-подобном” подходе [12]. Гомолитическое расщепление в основном наблюдается для комплексов с ранними переходными металлами (Cr [13], Mn [14]). Однако, подобную реакционную способность также наблюдали и для комплексов молибдена (см. ниже), рения [15] и осмия [16].

Одна из задач при создании каталитической системы для функционализации молекулы N_2 заключается в нахождении правильного баланса между прочностью связи N_2 с металлоцентром и лёгкостью высвобождения продукта. Химия координированного N_2 сильно зависит от природы металла. Ранние переходные металлы сильно активируют N_2 , однако в этом случае высвобождение продукта затруднено из-за инертности связи M–N. Для поздних переходных металлов проблема противоположная – несмотря на то, что продукт может быть легко удалён, степень активации N_2 крайне низка [17]. В последние годы предпринято множество попыток для создания молекулярных систем для каталитического восстановления N_2 . Основной акцент делается на комплексы железа и молибдена, которые имеют некоторое промежуточное сродство к N_2 и аминам [7]. Эти металлы до сих пор считаются самыми перспективными для восстановления молекулярного азота. В данном обзоре литературы рассмотрены работы по функционализации N_2 , металлами 6 группы.

Самые первые примеры восстановления молекулярного азота с помощью переходных металлов в нормальных условиях были представлены в 1964 г. Вольпиным и Шуром [6; 18]. В атмосфере азота за восстановлением простых солей переходных металлов MCl_n с помощью $LiAlH_4$, $EtMgBr$ или iBu_3Al следовал гидролиз, приводящий к образованию аммиака. Использование подобной методики для $CrCl_2$, $MoCl_5$, WCl_5 и $FeCl_3$ давало 0.17, 0.08, 0.15 и 0.09 эквивалентов аммиака, соответственно. Эти системы были очень важными

прецедентами, которые, несмотря на отсутствие знаний о структуре действующих компонентов, послужили началом исследований в области восстановления молекулярного азота в растворе. Дальнейшее развитие этого направления привело к разработке систем, многие из которых работают при высокой температуре и давлении [6; 19]. Однако, понимание механизмов, которые управляют функционализацией N_2 на молекулярном уровне, стало доступно только после открытия хорошо охарактеризованных комплексов переходных металлов с молекулярным азотом. В 1969 г. Шилов и его сотрудники описали первый пример восстановления N_2 , связанного с комплексом переходного металла [20; 21]. Восстановительное силилирование N_2 описано в 1972 г. Шиной [22]. При перемешивании лития с Me_3SiCl в присутствии солей металлов в атмосфере азота в ТГФ образовывался $N(SiMe_3)_3$. Высокие выходы были получены с $CrCl_3$, $MoCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_3$ и $CoCl_2$, которые давали 5.4, 1.0, 1.2, 2.3 и 1.2 эквивалентов $N(SiMe_3)_3$, соответственно. Эти первые примеры функционализации N_2 посредством переходных металлов стали основой для множества последующих исследований. Комплексы металлов 6 группы, в особенности молибдена и вольфрама, являются самыми исследованными системами для каталитической активации молекулярного азота. Ещё одной причиной для исследования их свойств было предположение, что молибден является каталитическим центром в активном центре железо-молибденовой нитрогеназы.

1.1.1. Системы на основе хрома

Известно относительно немного комплексов хрома с молекулярным азотом. Например, комплекс *транс*- $[Cr(N_2)_2(P^{Ph}_4N^{Bn}_4)]$ с 16-членным макроциклическим амино-фосфиновым лигандом (**6**, Схема 3) был синтезирован восстановлением *транс*- $[CrCl_2(P^{Ph}_4N^{Bn}_4)]$ (**5**) порошкообразным Mg в ТГФ в атмосфере N_2 [23]. Прибавление 3 эквив. HOTf к комплексу **6** при $-50^\circ C$ в течение пяти часов приводит к образованию диазенидной частицы Cr–N–N–H, охарактеризованной *in situ* методом ЯМР спектроскопии. При прибавлении ещё 5 эквив. трифторметансульфокислоты наблюдается образование $N_2H_5^+$ в качестве главного продукта и следовых количеств NH_4^+ , которое сопровождается образованием комплекса **7**, содержащего две протонированные амино группы $P^{Ph}_4N^{Bn}_4$ лиганда (Схема 3). Также образуются неустановленные соединения хрома в высоких степенях окисления, так как требуемые четыре электрона для восстановления молекулы азота до гидразина предоставляются комплексом ноль валентного хрома. Чтобы сделать эту реакцию каталитической, потребуется ввести в реакцию подходящий восстановитель.

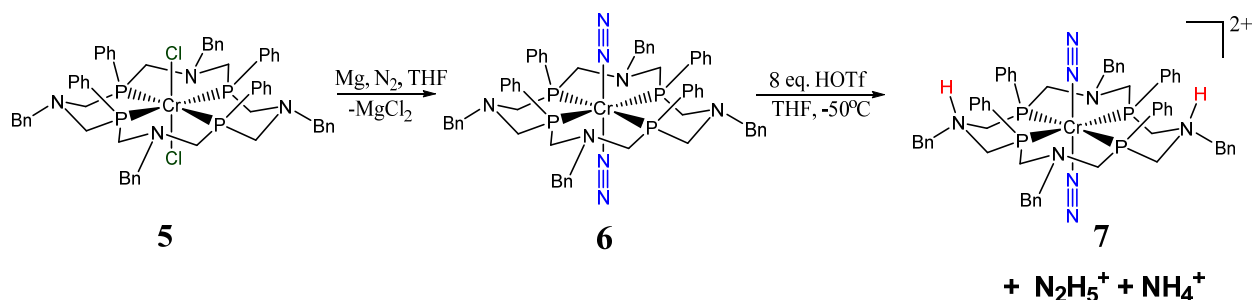


Схема 3. Образование N₂H₅⁺ и NH₄⁺ из *транс*-[CrCl₂(P^{Ph}₄N^{Bn}₄)] и HOTf

1.1.2. Системы на основе молибдена и вольфрама

Комплексы молибдена и вольфрама с молекулярным азотом намного лучше изучены, чем комплексы хрома, и проявляют сходные закономерности в реакционной способности. Поэтому целесообразно рассматривать активацию N₂ на этих металлах совместно. Первый пример реакции молекулярного азота в составе комплекса переходного металла был описан в 1972 г. Чаттом и коллегами [24; 25]. Реакция хлорангидридов карбоновых кислот (RCOCl; R = Me, Et, Ph или *p*-MeOC₆H₄) с *транс*-[M(N₂)₂(dppe)₂] (M = W (**8**), Mo (**9**); dppe = κ²-Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) в ТГФ приводит к образованию *транс*-[MCl₂(dppe)₂N₂HCOR] (**10**, **11**) (Схема 4), где атом водорода предположительно получается от HCl, который образуется из хлорангидрида кислоты и следов влаги. В последующих исследованиях была изучена реакционная способность молибденовых и вольфрамовых комплексов с молекулярным азотом в реакциях с кислотами. Реакция комплексов **8**, **9** и *транс*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**12**) (depe = κ²-Et₂PCH₂CH₂PEt₂) с избытком безводных HCl или HBr в ТГФ при 0°C приводит к образованию диазеновых комплексов [MX₂(dppe)₂-N₂H₂] (M = W, X = Cl, Br (**13**); M = Mo, X = Br (**14**)) и [MoBr₂(depe)₂N₂H₂] (**15**) с высоким выходами [7; 26]. *цис*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**16**) реагирует похоже, образуя *транс*-[WCl(N₂H₂)(PMe₂Ph)₄]Cl (**17**). Интересно, что когда один галогенидный лиганд диссоциирует из семикоординированного металлоцентра **14**, образуется комплекс **18**, в котором фрагмент N₂H₂ присутствует в виде гидразидо(2-), а не диазенового таутомера [7].

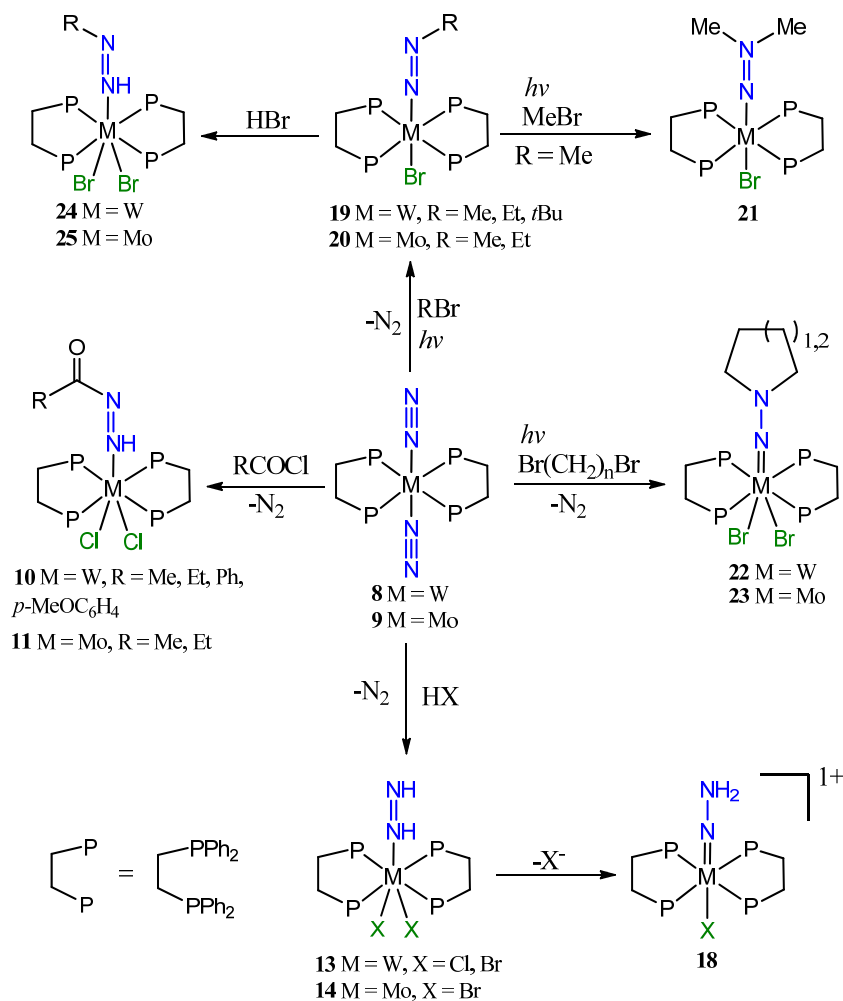


Схема 4. Реакции N_2 в комплексах $[M(N_2)_2(dppe)_2]$ ($M = W, Mo$)

Комплексы **8** и **9** оказались активными в реакции фотохимического алкилирования N_2 различными алкилбромиды в бензоле при облучении вольфрамовой лампой, приводящей к образованию $[WBr(N_2R)(dppe)_2]$ (**19**) ($R = Me, Et, tBu$) и $[MoBr(N_2R)(dppe)_2]$ (**20**) ($R = Me, Et$) (Схема 4) [25; 27]. Интересно, что при действии метилбромида из комплекса **8** образуется 1,1-диметилгидразид $[WBr_2(N-NMe_2)(dppe)_2]$ (**21**). Аналогично, использование α, ω -дибромалканов приводит к образованию $[WBr_2(N-N(CH_2)_n)(dppe)_2]$ (**22**) и $[MoBr_2(N-N(CH_2)_n)(dppe)_2]$ (**23**) ($n = 4, 5$) [28]. Соединения **19** и **20** обратимо реагируют с бромоводородом, образуя $[MBr_2(N_2RH)(dppe)_2]$ (**24** ($M = W$) и **25** ($M = Mo$)), в которых фрагмент N_2RH существует в двух таутомерных формах ($N-NRH$ и $NH=NR$), при этом их соотношение зависит от растворителя [27].

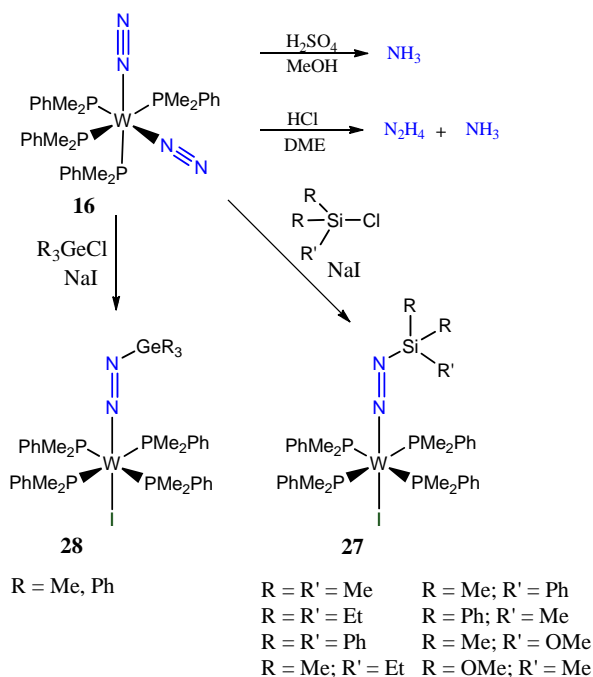


Схема 5. Протонирование, гермилирование и силилирование азотного лиганда *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**16**).

Протонирование N₂ в комплексах **8** и **9** протекает только до образования диазенового фрагмента. Тем не менее, использование аналогичных комплексов с монодентатными фосфиновыми лигандами позволяло почти количественно получать аммиак. В своей инновационной работе Чатт и коллеги установили, что реакция *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**16**) с H₂SO₄ в метаноле приводит к образованию аммиака с выходом до 1.98 экв. на атом W и следовым количеством гидразина (Схема 5). Для молибденового аналога *cis*-[Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] выход NH₃ составил 0.68 экв на атом Mo (но только после разложения продукта KOH). Использование метанола имеет важное значение, так как в других растворителях выходы были ниже [29; 30]. Например, когда комплекс **16** обработали HCl в 1,2-диметоксиэтаноле (DME), образовалось 0.64 экв. гидразина и 0.22 экв. NH₃ (Схема 5) [31; 32]. Последующие исследования Хидай и коллег по активации N₂ с помощью комплекса *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**16**) показали, что координированная молекула азота легко вступает в реакции силилирования и гермилирования с образованием различных стабильных силил- и гермилдiazенидов *trans*-[W(N₂SiR₃)(PMe₂Ph)₄] (**27**) и *trans*-[W(N₂GeR₃)(PMe₂Ph)₄] (**28**) (Схема 5) [33]. Использование Чаттом и др. аналогичных молибденовых и вольфрамовых систем с полидентатными фосфиновыми лигандами приводило к образованию аммиака и гидразина с различными выходами, тем не менее, эти реакции не были каталитическими [34]. Способность монодентатного лиганда PMe₂Ph к диссоциации во время протонирования N₂, вероятно, имеет важное значение для реакции образования NH₃ в качестве продукта. Эти работы способствовали более глубокому пониманию реакций молекулы N₂, связанной с молибденом или вольфрамом. Данные исследования проложили

дорогу к развитию аналогичных железных систем и первым примерам каталитического образования аммиака.

Изучение активации молекулярного N_2 с помощью систем, включающих бидентантные фосфины, было продолжено группой Нишибаяши. Молибденовые и вольфрамовые комплексы молекулярного азота с дифосфиновыми лигандами, содержащими фрагменты ферроцена, рутеноцена и бис(бензол)хрома, образовывали аммиак при протонировании (Схема 5 - Схема 7 и Рисунок 1). Комплекс *транс*-[Mo(N_2)₂(depf)₂] (**29**) [depf = 1,1-бис(диэтилфосфанил)ферроцен] давал выход аммиака 0.48 эквив. (на атом Mo), когда его обрабатывали серной кислотой в метаноле. Вольфрамовый аналог *транс*-[W(N_2)₂(depf)₂] (**30**) был более эффективен и давал выход аммиака 1.29 эквив. Когда использовали *цис* изомер, выход составил 1.37 эквив. (Схема 6, [35]). Это были потрясающие результаты, так как комплексы Mo и W с другими бидентантными фосфиновыми лигандами не давали аммиака, и протонирование останавливалось после образования диазенового производного.

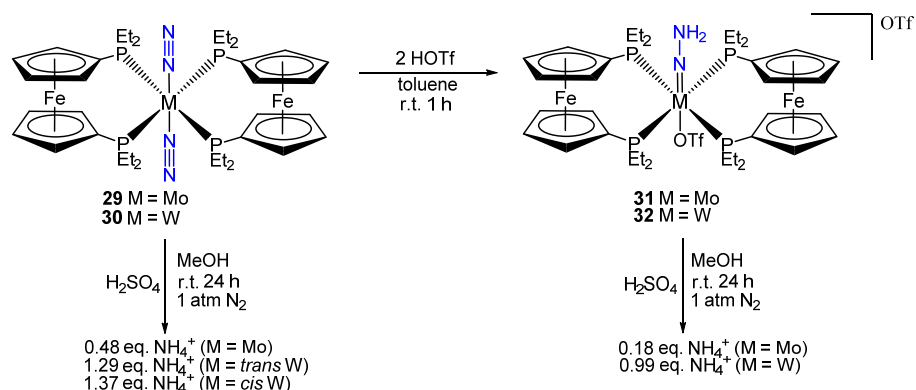


Схема 6. Образование аммиака при протолизе *транс*-[Mo(N_2)₂(depf)₂] (**29**) и *транс*-[W(N_2)₂(depf)₂] (**30**)

В случае **29** и **30** диазеновые комплексы предполагались в качестве промежуточного продукта на пути образования аммиака [35]. При обработке этих диазотных комплексов 2 экв. трифторметансульфоновой кислоты (HOTf) были получены *транс*-[M(NNH₂)(OTf)(depf)₂]OTf (M = Mo (**31**), W (**32**)) с выходами 0.41 эквив. и 0.58 эквив., соответственно. Добавление избытка HOTf приводит к образованию аммиака с выходами 0.18 эквив. и 0.99 эквив. для молибденового и вольфрамового комплекса, соответственно (Схема 6) [35]. Железосодержащий depf лиганд, по-видимому, играет важную роль в превращении N_2 в аммиак. Поэтому были исследованы и другие молибденовые и вольфрамовые комплексы с металлоценовыми фрагментами в лиганде. Связывание рутеноценовых аналогов depf лиганда, depr [depr = 1,10-бис(диэтилфосфанил)рутеноцен], с молибденом и вольфрамом слабее, что затрудняло выделение [Mo(N_2)₂(depr)₂] (**33**) в чистом виде. Тем не менее *транс*-[W(N_2)₂(depr)₂] (**34**) был выделен, и при его реакции с серной кислотой был получен аммиак с выходом 0.68 эквив.

(Схема 7 [36]).

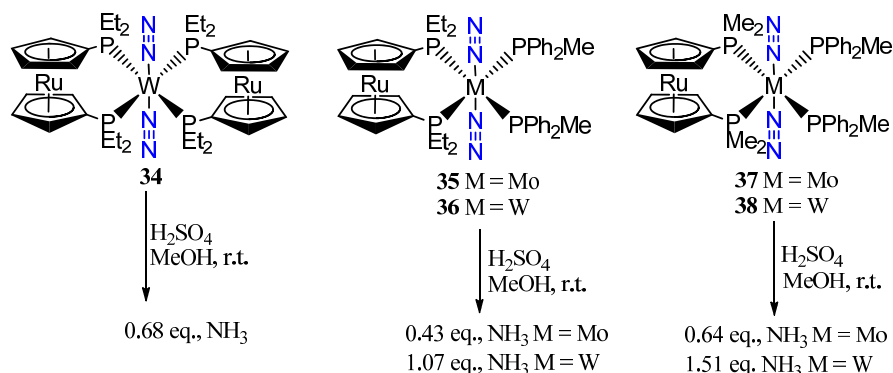


Схема 7. Образование аммиака при протонизации *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depr})_2]$ (**34**), *транс*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**35**), *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**36**), *транс*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**37**) и *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dmpr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**38**).

Несмотря на то, что в случае depr комплекса **34** выход аммиака меньше, чем для depr аналога **30**, он все ещё остается значительным, учитывая, что аммиак не образовывался с “обычными” бидентантными фосфиновыми комплексами. Интересно, что сочетание металлоценовых бисфосфиновых и монофосфиновых лигандов в комплексах *транс*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**35**), *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**36**), *транс*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**37**) и *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dmpr})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**38**) (Схема 7) позволяет повысить выход аммиака в реакции с избытком серной кислоты в метаноле при комнатной температуре до 0.43, 1.07, 0.64 и 1.51 эквив., соответственно [36]. К сожалению, промежуточные гидразидные соединения для данных комплексов не были охарактеризованы.

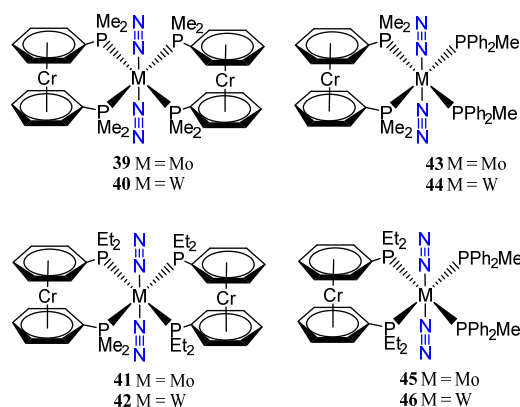


Рисунок 1. Молибденовые и вольфрамовые комплексы с бис(бензол)хромовым лигандом, которые способствуют восстановлению N_2 до аммиака.

Комплексы с дифосфиновыми лигандами на основе бис(бензол)хрома также оказались эффективны в восстановлении N_2 до аммиака при обработке избытком серной кислоты в метаноле. Для исследованной серии комплексов молибдена и вольфрама с bmpc и берс лигандами **39-42** [bmpc = бис(диметилфосфинобензол)хром; берс = бис(диэтилфосфинобензол)хром] и смешаннолигандных комплексов **43-46** (Рисунок 1)

выходы аммиака составили 0.64, 0.51, 0.16, 1.48, 0.33, 1.24, 0.41, и 1.52 эквив, соответственно [37]. Точная причина столь различной эффективности этих комплексов не была установлена. Стехиометрические реакции комплексов **39** и **40** с 2 эквив. трифторметансульфоновой кислоты позволили выделить гидразидные комплексы $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{bmpc})_2]\text{OTf}$ (**47**) и $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{bmpc})_2]\text{OTf}$ (**48**). При обработке этих комплексов избытком HOTf выход аммиака составил 0.55 эквив. и 0.68 эквив, что указывает на возможность существования промежуточных гидразидных интермедиатов при образовании аммиака (Схема 8).

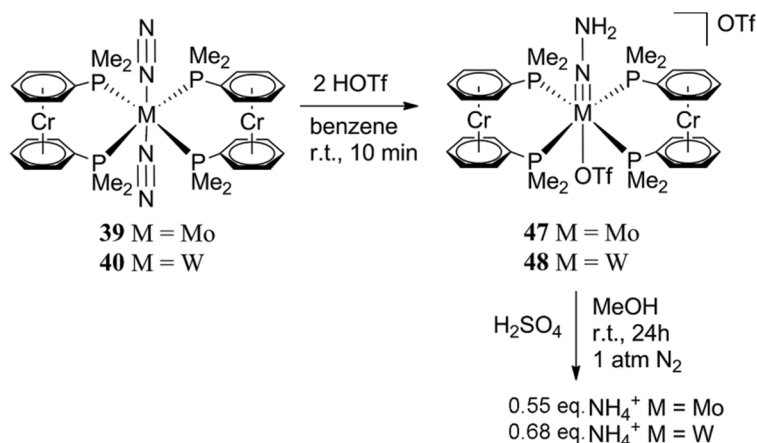


Схема 8. Образование аммиака при протолизе *транс*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{bmpc})_2]$ (**39**) и *транс*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{bmpc})_2]$ (**40**)

Первое каталитическое восстановление азота до аммиака при нормальных условиях с использованием комплекса молибдена было описано в 2003 году Яндуловым и Широком [38]. Ключевыми особенностями комплекса **49** на основе чрезвычайно громоздкого лиганда $\text{HIPTN}_3\text{N}^{3-}$ (Схема 9) являются способность лиганда предотвращать образование биметаллических комплексов $\text{Mo-N}_2\text{-Mo}$, стерически экранировать каталитически активный центр и обеспечивать хорошую растворимость в неполярных растворителях. Использование системы $\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})$ позволило охарактеризовать несколько интермедиатов при восстановлении N_2 до аммиака: $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]^-$ (**50**), $[\text{Mo}(\text{N}=\text{NH})(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**51**), $[\text{Mo}(=\text{N}-\text{NH}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ (**52**) ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$), $[\text{MoN}(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**55**), $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{HIPTN}_3\text{N})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ (**56**), $[\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{HIPTN}_3\text{N})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ (**60**) и $[\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**61**).

Некоторые из этих интермедиатов могут образовываться в результате реакций с координированным N_2 . Реакция комплекса **49** с 1 эквив. $(\text{LutH})\text{BAr}^{\text{F}_4}$ и 2 эквив. кобальтоцена приводит к количественному образованию $[\text{Mo}(\text{N}=\text{NH})]$ интермедиата **51**. При использовании избытка кислоты и восстановителя (7.0 эквив. $(\text{LutH})\text{BAr}^{\text{F}_4}$ и 8.2 эквив. кобальтоцена) образуется смесь соединений, в которой основным продуктом является катионный аммиачный комплекс **60** (60%) (Схема 9).

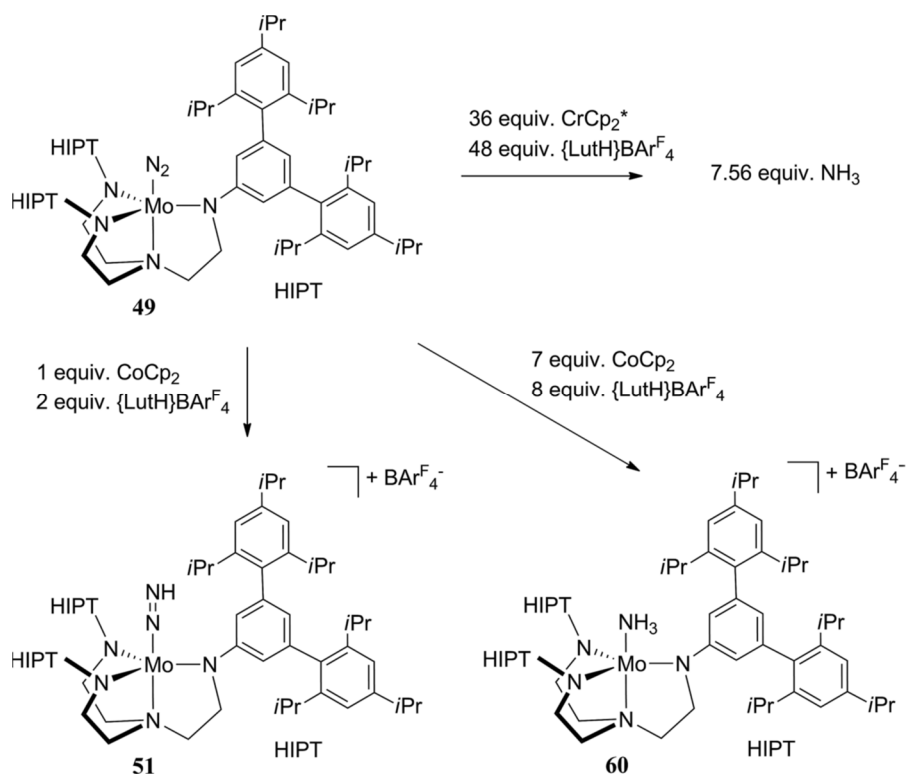


Схема 9. Реакционная способность комплекса [Mo(N₂)(HIPTN₃N)] (**26**).

Выделенные комплексы **49**, **51**, **55** и **60** также использовали в качестве катализаторов для восстановительного протонирования азота. Реакцию проводили в гептане с использованием 36 эквив. Cr^{*}₂Cr (Cr^{*} = пентаметилциклопентадиенил) в качестве восстановителя и 48 эквив. [2,6-лутидиния]BARF₄ в качестве источника протонов. Из приблизительно 12 возможных эквивалентов аммиака в зависимости от используемого комплекса MoN_xH_y было получено от 7.56 до 8.06 эквив. на катализатор. Эти эксперименты подтвердили, что соединения **49**, **51**, **55** и **60** действительно являются интермедиатами в каталитическом цикле. Был предложен механизм реакции для катализатора Широка, который основывался как на наблюдении образования важнейших промежуточных соединений, так и на DFT расчетах (Схема 10) [39; 40].

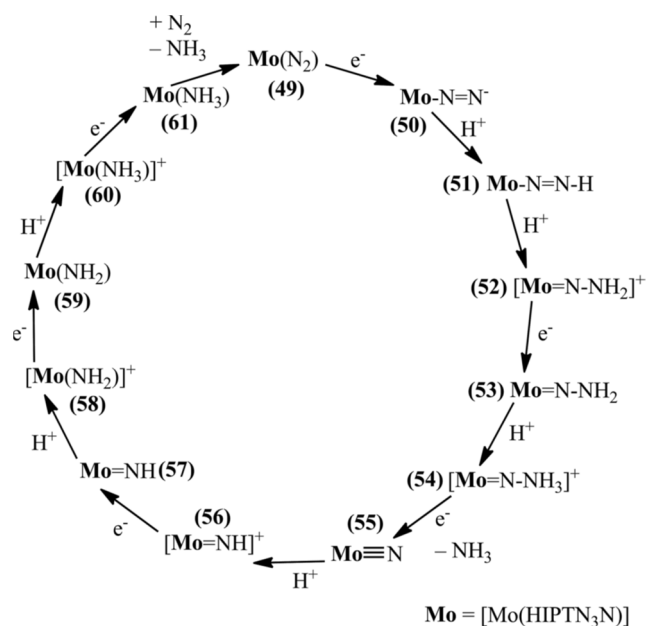


Схема 10. Цикл Шрока для восстановительного протонирования азота в присутствии комплексов молибдена.

Одной из важнейших особенностей этой системы является выбор кислоты, которая мало растворима в используемом растворителе (гептане), что обеспечивает низкую скорость восстановления протонов до H_2 и в то же время ограничивает скорость диссоциации комплекса $[\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (61) с выделением NH_3 . По той же причине восстановитель должен медленно добавляться к смеси катализатора и твердой кислоты в гептане.

Дальнейшие исследования были направлены на поиск оптимальной каталитической системы и привели к разработке ряда производных $\text{HIPTN}_3\text{N}^{3-}$ лиганда. К ним относятся гекса-*трет*-бутилтерфенилзамещенный лиганд $(\text{HTVTN}_3\text{N})^{3-}$, гексаметилтерфенилзамещенный лиганд $(\text{HMTN}_3\text{N})^{3-}$ и лиганд $(p\text{-BrHIPTN}_3\text{N})^{3-}$, который является производным $(\text{HIPTN}_3\text{N})^{3-}$ лиганда, в котором бромид находится в *para*-положении центрального фенильного кольца (Рисунок 2). Спектральные (ИК) и электрохимические измерения комплексов $\text{Mo}(\text{N}_2)$ показали, что электронодонорные свойства соответствующих комплексов уменьшаются в следующем порядке: $\text{HTVTN}_3\text{N}^{3-} \geq \text{HIPTN}_3\text{N}^{3-} > p\text{-BrHIPTN}_3\text{N}^{3-}$ (62, 49, 64). Из-за низкой растворимости комплекса молибдена с $\text{HMTN}_3\text{N}^{3-}$ лигандом (63) измерения не проводились; однако можно ожидать, что этот лиганд обладает такой же донорной способностью, что и $\text{HIPTN}_3\text{N}^{3-}$, но при этом намного менее стерически затруднен (Рисунок 2) [41].

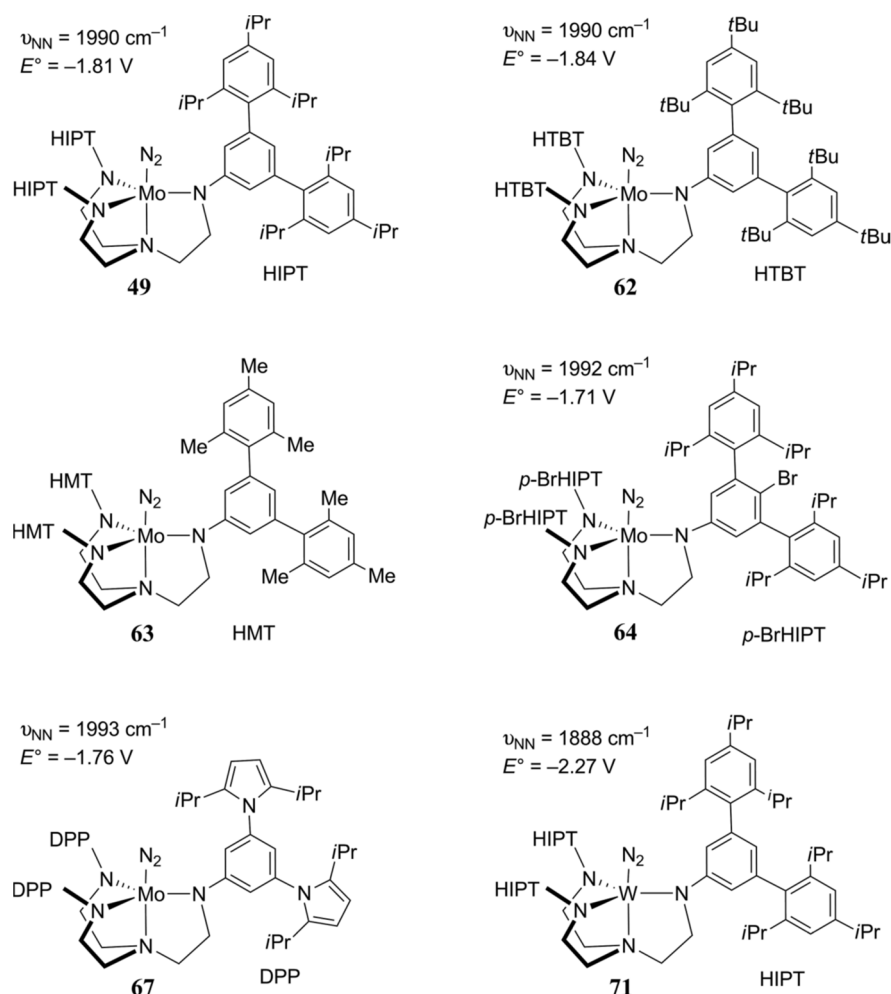


Рисунок 2. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**49**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**62**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HMTN}_3\text{N})]$ (**63**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(p\text{-BrHIPTN}_3\text{N})]$ (**64**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{DPPN}_3\text{N})]$ (**67**) и $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**71**) комплексы, протестированные на восстановление N_2 до NH_3 . Частоты валентных колебаний ν_{NN} и электрохимические потенциалы (относительно $\text{FeCp}_2 / \text{FeCp}_2^+$).

В условиях, оптимизированных для системы HIPTN_3N , комплексы молибдена $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**62**) и $[\text{Mo}\equiv\text{N}(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**65**) показали более низкие результаты [38], приводя к образованию только 1.27 и 1.47 эквив. NH_3 на атом Mo, соответственно. Для катализатора **62** низкий выход NH_3 объяснили большой стерической нагруженностью HTBTN_3N лиганда, который препятствует диссоциации образовавшегося NH_3 с металлического центра. Время, за которое половина комплекса $[\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**66**) превращается обратно в $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**62**), составляет приблизительно 30 ч. В то же время для превращения $[\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**61**) - $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**49**) требуется только 2 ч. Для HMTN_3N лиганда низкий выход аммиака является следствием низкой растворимости соответствующего комплекса в гептане. Использование других растворителей увеличило растворимость катализатора $[\text{Mo}\equiv\text{N}(\text{HTBTN}_3\text{N})]$ (**65**), но также привело к снижению выхода аммиака. При использовании $[\text{Mo}\equiv\text{N}(p\text{-BrHIPTN}_3\text{N})]$ (**66**), образовывалось 6.4–7.0 эквив. аммиака. Эти выходы лишь немного ниже, чем для $[\text{Mo}(\text{N}_x\text{H}_y)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ комплексов. Более низкий выход, вероятно, является следствием

усиления электроноакцепторных свойств лиганда $p\text{-BrHIPTN}_3\text{N}^{3-}$, что делает диссоциацию аммиака несколько менее благоприятной.

В комплексе $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{DPPN}_3\text{N})]$ (**67**) 2,4,6-триизопропилфенильные группы лиганда HIPTN_3N заменены на стерически менее нагруженные группы DPP [DPP = 3,5-(2,5-диизопропилпирролил) $_2\text{C}_6\text{H}_3$] (Рисунок 2) [42]. Ожидалось, что это увеличит скорость процесса обмена NH_3/N_2 в координационной сфере атома металла. Для системы $\text{Mo}(\text{DPPN}_3\text{N})$ также были выделены и охарактеризованы промежуточные азотсодержащие продукты каталитического цикла восстановления. Синтез $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H})(\text{DPPN}_3\text{N})]$ (**68**) и $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{DPPN}_3\text{N})]^+$ (**69**) осуществлялся путем протонирования азота в комплексе **67**. Каталитическое восстановление молекулярного азота с помощью $[\text{Mo}\equiv\text{N}(\text{DPPN}_3\text{N})]$ (**70**) проводили в условиях, оптимизированных для комплексов $(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{Mo}$. Средний выход аммиака составил (2.5 ± 0.3) эквив. Поскольку один эквивалент аммиака образуется из исходного нитрида **70**, то по существу в результате восстановления молекулярного азота образуется максимум 1.8 эквив. аммиака из возможных 2-х эквив., что делает систему некаталитической. Эти результаты подчеркивают уязвимость N_2 -восстанавливающих систем к очень небольшим отклонениям от оптимальной стерической и электронной конфигурации, создаваемой лигандным окружением.

$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ (**71**), вольфрамовый аналог комплекса **49**, также рассматривали как потенциальный катализатор в синтезе аммиака [43]. Спектральные данные показали гораздо более сильную активацию молекулы N_2 за счет увеличения обратного π -связывания с металлом. Комплекс **71** характеризуется очень низким восстановительным потенциалом, что может снижать эффективность каталитического цикла. Действительно, использование комплекса **71** в присутствии 36 эквив. Sr^*_2Co и 48 эквив. $[\text{2,6-LutH}]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ в гептане позволило получить только 1.51 эквив. NH_3 .

Таким образом, в работах группы Широка показано, что NH_3 может образовываться из N_2 под действием металлокомплексного катализатора при нормальных условиях. Выделение почти всех промежуточных соединений, являющихся активными катализаторами этого превращения, однозначно доказало, что этот процесс протекает в координационной сфере переходного металла. Система на основе $\text{HIPTN}_3\text{N}^{3-}$ лиганда оказалась чрезвычайно сложной для тонкой настройки свойств и была склонна к протонированию связи Mo -амид, что приводило к небольшому разложению катализатора.

При использовании источника протона с высокой кислотностью, например, HOTf ($\text{pK}_a = -14$ (H_2O), 0.3 (DMCO)), возможно протонирование непосредственно атома молибдена, а не координированной молекулы азота, что является нежелательным, т.к. значительно снижает каталитическую активность. Такая же тенденция наблюдалась и для других

систем. Эксперименты по катализу с использованием $[2,6\text{-LutH}]\text{VAr}^{\text{F}_4}$ ($\text{pK}_a = 6.75$ (H_2O), 4.46 (DMCO)) в качестве протонодонора во многих случаях показали хорошие результаты.

В исследованиях по протонированию N_2 лиганда в металлокомплексах часто используются сильные кислоты, в то время как в нитрогеназах перенос протона должен осуществляться в более мягких условиях. Известно, что FeMo-кофактор нитрогеназы окружён аминокислотными остатками, несущими NH-функциональные группы, протонированные формы которых являются слабыми кислотами (Схема 11, [8]). Биохимические исследования с заменой отдельных аминокислот показали, что валин в положении $\alpha\text{-70}$ стерически контролирует доступ субстрата к активному FeMo-центру, связанному с центральной 4Fe-4S частью, тогда как $\alpha\text{-195}$ гистидин предположительно участвует в переносе протонов [8]. С другой стороны, связывание и восстановление N_2 может происходить в Mo-гомоцитратной части FeMo-кофактора [5]. Эта проблема остаётся нерешённой, и роль ключевых аминокислот в активном центре нитрогеназы точно не определена.

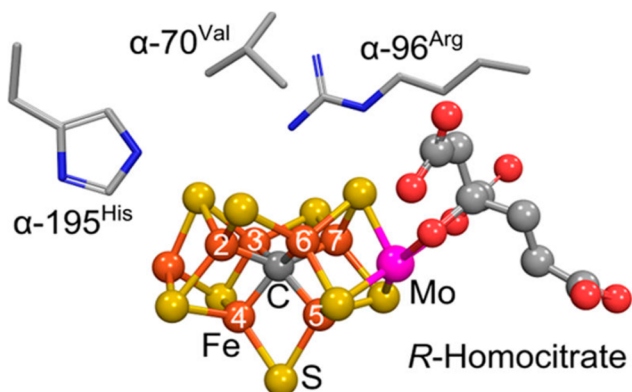


Рисунок 3. FeMo-кофактор нитрогеназы. Нумерация атомов железа соответствует структуре 2AFK в базе данных по белкам (PDB). Железо показано оранжевым, молибден – пурпурным, азот – синим, сера – жёлтым, углерод – серым, кислород – красным.[8]

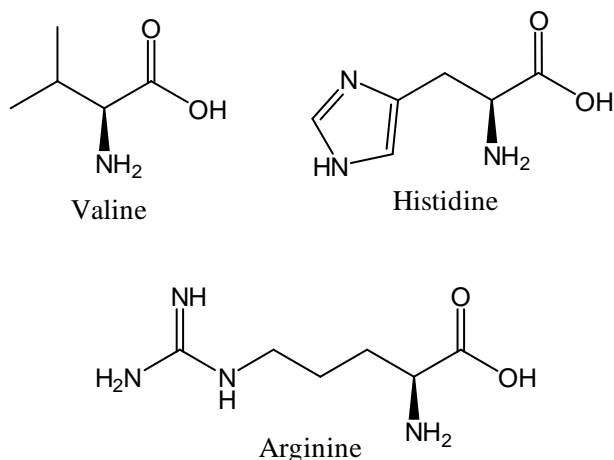


Схема 11. Аминокислоты, присутствующие в активном центре MoFe нитрогеназы, которые необходимы для ферментативной активности.

В описанных выше исследованиях было отмечено положительное влияние стерически

нагруженных лигандов на выход аммиака при протонировании комплексов Mo и W с диазотными лигандами, но при этом побочные процессы, уменьшающие каталитическую активность данных соединений, подробно не обсуждаются. На примере протонирования комплекса **72** было показано [34], что в основном протонирование происходит по атому металла и внешнесферному азоту аминоксфосфинового лиганда (**72b**) и в меньшей степени образуется гидразидный комплекс (**72c**) (Схема 12). При этом DFT-расчёты показали, что протонирование атома металла является наиболее предпочтительным процессом, а дальнейшее протонирование соединения **72a** возможно только по внешнесферному атому азота. Таким образом, авторы статьи показали, что одной из возможных причин низких выходов аммиака в катализе, является предпочтительность протонирования атома металла по сравнению с протонированием диазотного лиганда.

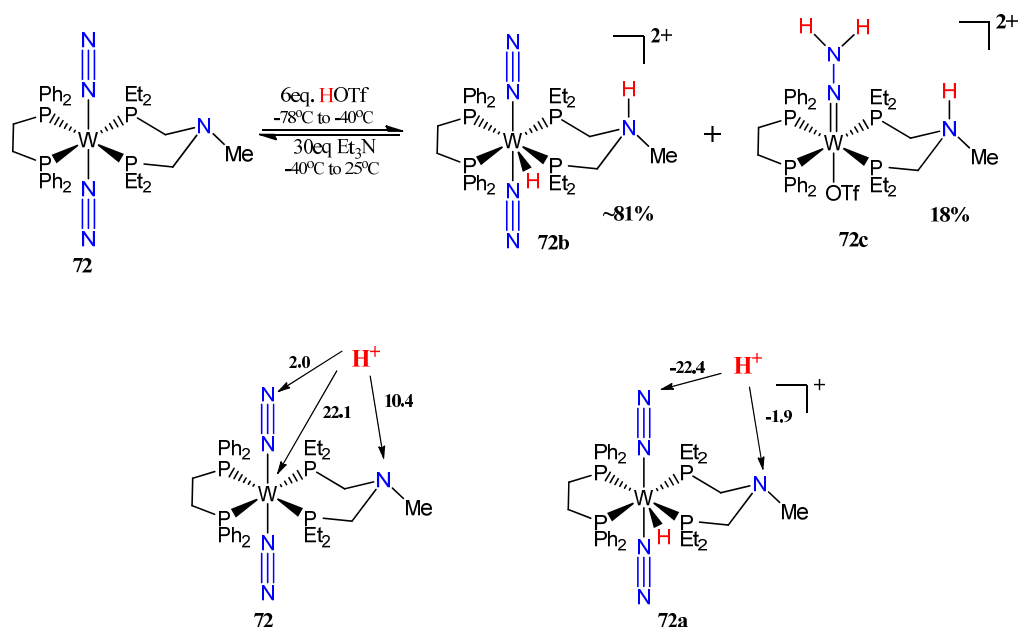


Схема 12. Протонирование комплекса **72** избытком HOTf при низкой температуре (сверху). Расчётные значения сродства к протону (рассчитано как $1.364pK_a$, в ккал/моль) для протонирования комплекса **72**. [34]

Исследование комплекса **72** является интересным и в том смысле, что авторы впервые предложили использовать лиганды, содержащие основание, для облегчения внутримолекулярного переноса протона с внешнесферного амина на N₂. Данный подход в некоторой степени моделирует окружение FeMo-кофактора в нитрогеназах (Рисунок 3). Тем не менее, влияние водородных связей во внешней координационной сфере на активацию субстрата металлопротеинами остаётся в значительной степени недооцененным [44]. Поэтому цель данной части работы состояла в том, чтобы изучить образование водородных связей относительно слабых кислот с координированной молекулой азота, используя простую модель - комплекс Чатта W(N₂)₂(dppe)₂ (**I**), и понять их роль в процессе

переноса протона [34]. Поскольку процессы переноса протона сопровождаются образованием молекулярных и ионных водородно-связанных комплексов, нами были использованы протонодоноры разной силы, что позволяет изучать процесс переноса протона постадийно [45].

1.2. Активация N₂ при взаимодействии *транс*-W(N₂)₂(dppe)₂ (**I**) с ХН-кислотами (Обсуждение результатов).

Нами исследовано взаимодействие *транс*-W(N₂)₂(dppe)₂ (**I**) с фторированными спиртами (CF₃)₂СНОН (ГФИП; рК_а = 17.9 в ДМСО), (CF₃)₃СОН (ПФТБ; рК_а = 10.7 в ДМСО), *n*-нитрофенолом (ПНФ; рК_а = 10.8 в ДМСО) и CF₃СООН (рК_а = 3.45 в ДМСО) [46; 47] в качестве доноров протонов. Исследование проведено методами ИК и ЯМР-спектроскопии в интервале температур 300 – 190 К в малополярных растворителях (бензол, CH₂Cl₂, CD₂Cl₂).

Хорошо известно, что изменения полос валентных колебаний лиганда позволяют определить центр образования водородных связей: появление низкочастотных полос указывает на то, что этот лиганд является протоноакцепторным центром взаимодействия с протонодонором, тогда как высокочастотное смещение валентных колебаний лиганда указывает на образование водородной связи по другому центру [48; 49]. В ИК-спектре комплекса **I** в растворе присутствуют высокоинтенсивная полоса асимметричных валентных колебаний $\nu^{\text{ас}}_{\text{NN}} = 1942 \text{ см}^{-1}$ и малоинтенсивная полоса симметричных валентных колебаний $\nu^{\text{с}}_{\text{NN}} = 2003 \text{ см}^{-1}$, которая формально запрещена, но становится ИК-активной из-за небольшой асимметрии комплекса [50]. В присутствии избытка протонодоноров интенсивность исходной полосы $\nu^{\text{ас}}_{\text{NN}}$ уменьшается, и появляются новые полосы при более низких частотах (Рисунок 4 и Рисунок 5), что указывает на образование водородной связи с N₂ лигандом (**Ia**, Схема 13). Разделение полос (Рисунок 6) показывает, что величина смещения полосы $\Delta\nu^{\text{ас}}_{\text{NN}} = \nu^{\text{ас}}_{\text{NN}}^{\text{связ}} - \nu^{\text{ас}}_{\text{NN}}^{\text{своб}}$ зависит от силы протонодонора и изменяется от -16 см⁻¹ для ГФИП до -20 см⁻¹ для ПНФ и ПФТБ, что характерно при образовании водородной связи. В присутствии значительного избытка ПФТБ наблюдается высокочастотное плечо для полосы $\nu^{\text{с}}_{\text{NN}}$ при 2018 см⁻¹ (Рисунок 7). Такое высоко- и низкочастотное смещение полос характерно для $\nu^{\text{с}}_{\text{L}}$ и $\nu^{\text{ас}}_{\text{L}}$ колебаний, когда один из двух лигандов L участвует в образовании водородной связи, что подтверждается расчётами (см. ниже). В случае ПНФ образование водородной связи также приводит к появлению высокочастотной полосы $\nu^{\text{с}}(\text{NO}_2)$ при 1355 см⁻¹ (Рисунок 8).

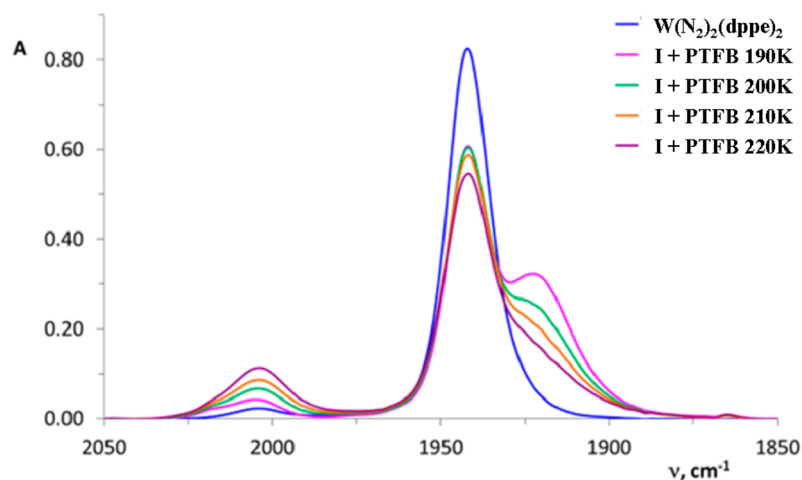


Рисунок 4. ИК спектры *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$ (**I**, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ М; синий) и **I** в присутствии 20 эквив. ПФТБ ($c = 4 \cdot 10^{-2}$ М) в CH_2Cl_2 .

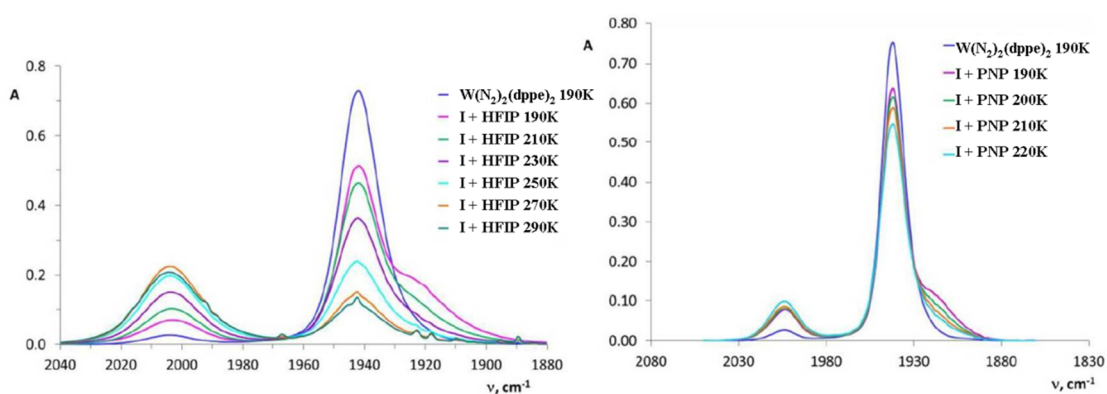


Рисунок 5. ИК спектры при разной температуре *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$ (**I**, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ М; синий) и **I** в присутствии избытка ГФИП (20 эквив.; слева) или *n*-нитрофенола (ПНФ; 5 эквив.; справа) в CH_2Cl_2 .

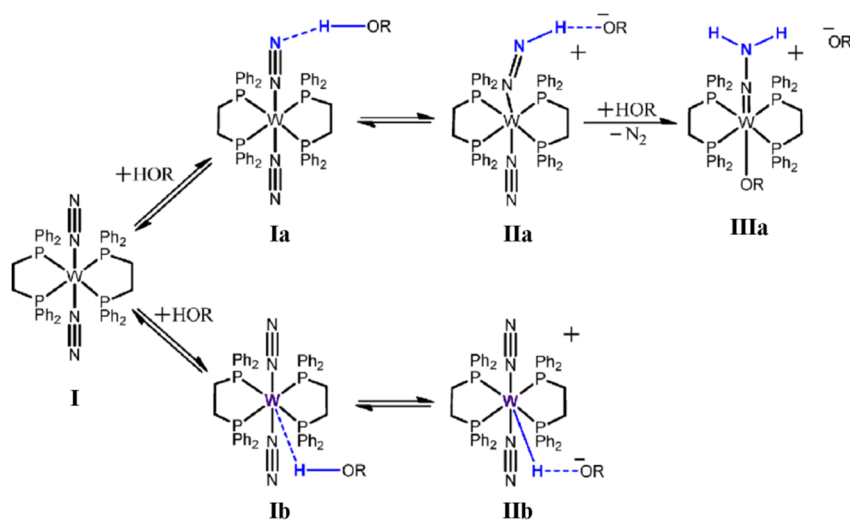
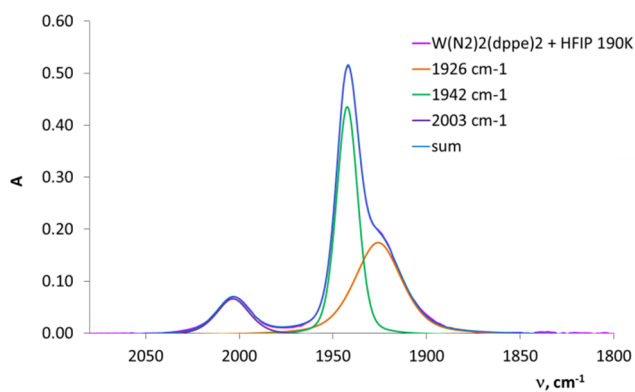


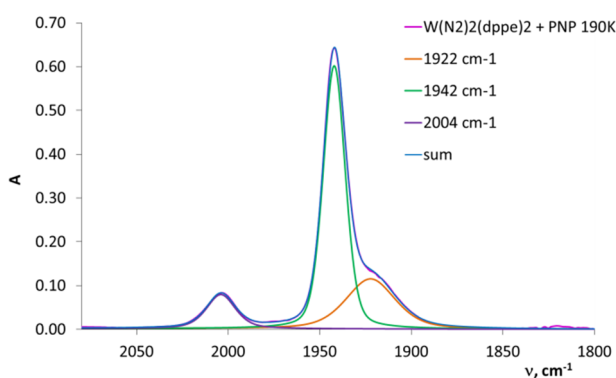
Схема 13. Два пути переноса протона к *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$ (**I**): *a*) образование водородной связи и перенос протона к N_2 (вверху) и *b*) водородная связь и перенос протона к атому металла (внизу).

a)



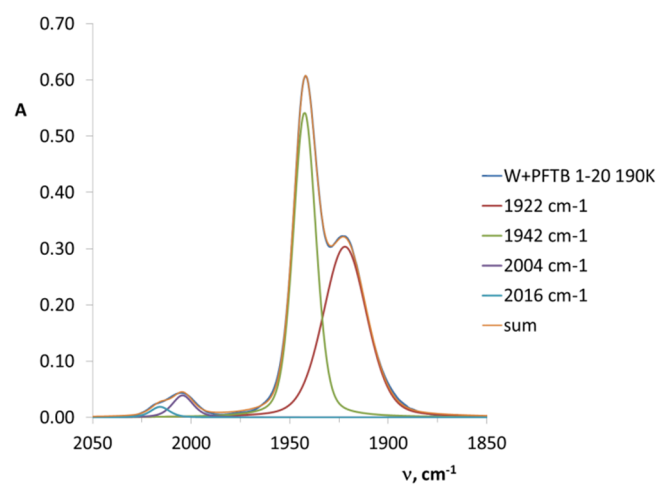
| ν_{\max} , cm^{-1} | Интенсивность | $\nu_{1/2}$, cm^{-1} | площадь |
|------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------|
| 1926 | 0.178 | 30 | 6.900 |
| 1942 | 0.439 | 14 | 7.110 |
| 2003 | 0.070 | 21 | 1.956 |

b)



| ν_{\max} , cm^{-1} | Интенсивность | $\nu_{1/2}$, cm^{-1} | площадь |
|------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------|
| 1922 | 0.115 | 32 | 4.649 |
| 1942 | 0.601 | 14 | 10.320 |
| 2004 | 0.078 | 19 | 1.905 |

c)



| ν_{\max} , cm^{-1} | Интенсивность | $\nu_{1/2}$, cm^{-1} | площадь |
|------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------|
| 1922 | 0.304 | 26 | 9.412 |
| 1942 | 0.542 | 14 | 8.990 |
| 2004 | 0.039 | 13 | 0.651 |
| 2016 | 0.019 | 11 | 0.285 |

Рисунок 6. Разделение полос в ИК- спектрах *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$ (I) в присутствии избытка ГФИП (20 эквив., а), *n*-нитрофенола (5 эквив., б), и ПФТБ (20 эквив., в) при 190К.

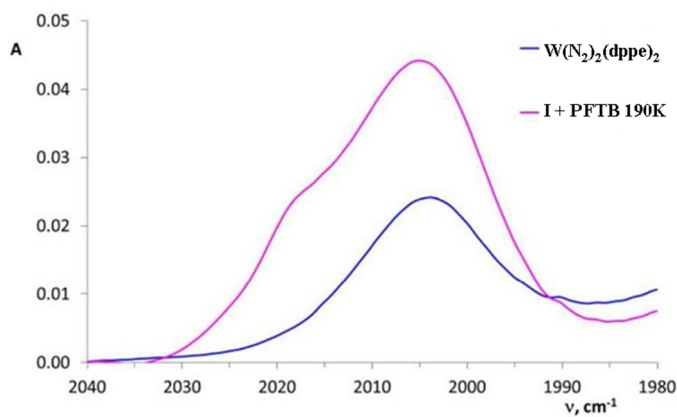


Рисунок 7. ИК спектры в области ν^s_{NN} комплекса **I** и **I** в присутствии 20-тикратного избытка ПФТБ при 190 К в CH_2Cl_2 .

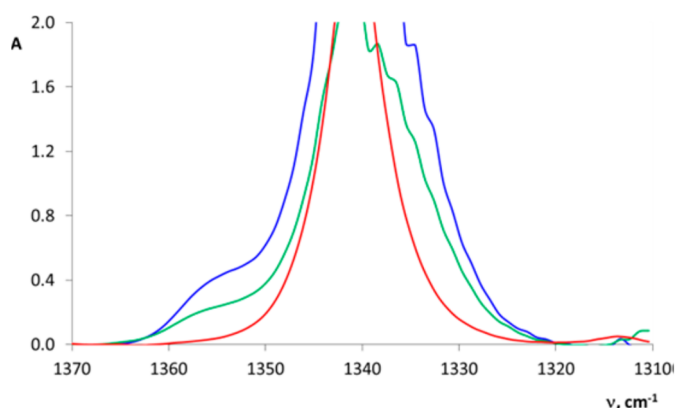


Рисунок 8. ИК спектры в области колебаний $\nu^s_{\text{NO}_2}$ ПНФ ($c = 2.3 \cdot 10^{-2}$ М; 190 К; красный) и ПНФ в присутствии *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ ($c(\text{I}) = 4.6 \cdot 10^{-2}$ М) при 190 К (синий) и 200 К (зелёный) в CH_2Cl_2 .

При повышении температуры интенсивности полос $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$ и $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}^{\text{связ}}$ исходного соединения **I** и водородно-связанных комплексов уменьшаются, и наблюдается рост высокочастотной полосы при 2003 см^{-1} (Рисунок 4, Рисунок 5 и Рисунок 9). Эта полоса совпадает с полосой $\nu^s_{\text{NN}}(\text{I})$ исходного *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$, но увеличение интенсивности этой полосы во времени даже при низких температурах (Рисунок 9) свидетельствует о другой природе колебания и образовании нового комплекса. Перенос протона на металл и образование комплекса *транс*- $[\text{WH}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]^+$ (**IIb**; Схема 13) должны вызывать существенное высокочастотное смещение полосы $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$ [48; 49], что на самом деле и наблюдается ($\Delta\nu^{\text{as}}_{\text{NN}} = 61 \text{ см}^{-1}$). Согласно литературным данным протонирование сильными кислотами (неорганические [51; 52], TfOH, HBF_4 [53] и т.д.) бисдиазотных комплексов Mo и W приводит к сопоставимым изменениям в ИК спектрах в области ν_{NN} , связанным с образованием соответствующих катионных семикоординационных гидридов [34; 51; 52; 53; 54]. Это позволяет отнести полосу колебания при 2003 см^{-1} к $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$ в катионном гидридном комплексе $[\text{WH}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]^+\text{RO}^-$ (**IIb**).

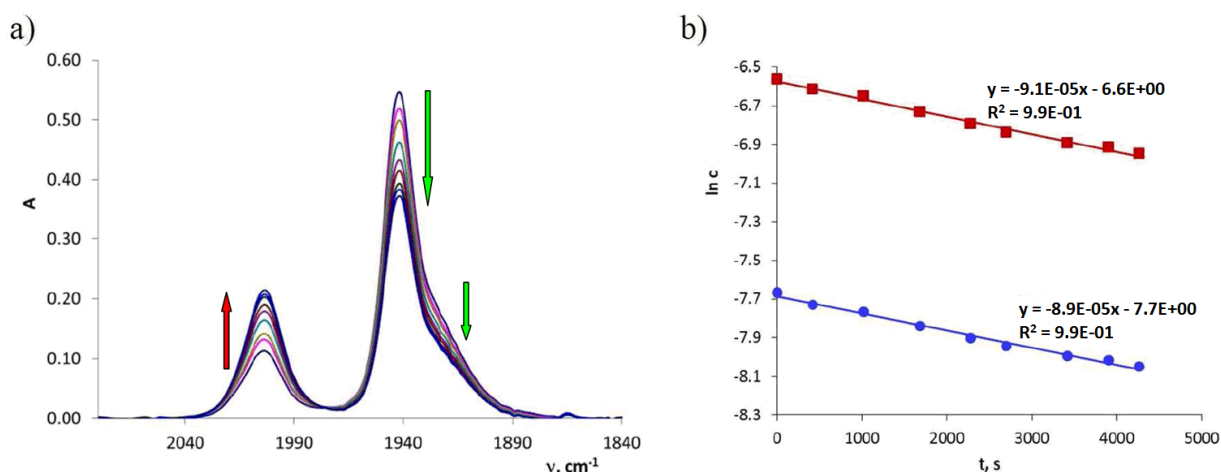


Рисунок 9. а) Изменения во времени ИК спектра в области ν_{NN} *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ (**I**) в присутствии 20 эквив. ПФТБ при 220 К в CH_2Cl_2 , $c(\text{I}) = 2 \cdot 10^{-3}$ М. б) Соответствующие кинетические кривые первого порядка, показывающие зависимость $\ln(c)$ от t , полученные из изменений полос 1942 см^{-1} (квадраты) и 1922 см^{-1} (кружки).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектре (Рисунок 9) могут быть объяснены следующим образом. Первоначально при 190 К образуется водородносвязанный комплекс с ПФТБ **Ia**, а при повышении температуры до 220 К наблюдается процесс его диссоциации на исходные компоненты. Поэтому наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1922 см^{-1} . Вместе с этим идёт процесс необратимого протонирования атома металла с образованием комплекса **IIb**. Интермедиадом этого процесса должен быть водородно-связанный комплекс **Ib** [45; 55], который не удаётся наблюдать методом ИК спектроскопии. Перенос протона при данных температурах протекает относительно медленно кинетика образования **IIb** подчиняется уравнению реакции первого порядка с константой скорости $k_{\text{obs}}(220 \text{ К}) = 9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 16.8$ кДж/моль, для сравнения $\Delta G^\ddagger = 13 - 14$ в реакции протонирования комплекса $[\text{Cr}^*\text{WN}_3(\text{dppe})]$ [56]) (Рисунок 9b). Вероятно, такая скорость реакции связана со стерическими препятствиями при взаимодействии протонодонора с атомом металла.

ЯМР исследования. Спектры ЯМР ^1H при разных температурах также указывают на образование водородных связей. Все сигналы комплекса **I** уширяются и сдвигаются после добавления спирта (5 эквив. ПФТБ, Рисунок 10). Так, при 190 К сигналы фенильных протонов при 7.35-7.10 м.д. слились в широкий искажённый сигнал; дублет *o*-протонов фенила при 6.82 м.д. стал широким синглетом при 6.68 м.д., а синглет CH_2 при 2.39 м.д. уширился и сместился до 2.70 м.д. Все эти сигналы дрейфуют при повышении температуры (от 190 до 280 К), и особенно значительные сдвиги наблюдаются для сигналов *o*-протонов ($\Delta\delta = -0.43$) и групп CH_2 ($\Delta\delta = 1.09$) (Рисунок 10). В этой смеси сигнал (O)Н ПФТБ, наблюдаемый при δ 4.70 при 190 К, сдвигается в сильное поле при нагревании до комнатной температуры ($\Delta\delta = -1.05$), что соответствует диссоциации водородно-связанных частиц.

В спектре ЯМР ^1H в присутствии ПФТБ уже при 190 К появляется сигнал гидридного протона H(W) при -2.89 м.д. (квинтет, $J_{\text{HP}} = 43.28$ Гц), что связано с образованием семикоординационного гидрида (Рисунок 11). Из литературы известно, что протонирование $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{P}^{\text{Et}}\text{N}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Et}})]$ ($\text{P}^{\text{Et}}\text{N}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Et}} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PEt}_2$) сильной кислотой $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ при 195 К приводит к образованию катионного вольфрамового гидрида с $\delta_{\text{WH}} -3.76$. [34] При более высоких температурах (233 К и выше) этот гидрид быстро превращается в $[\text{WH}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{P}^{\text{Et}}\text{N}^{\text{Me}}(\text{H})\text{P}^{\text{Et}})](\text{BF}_4)_2$, в котором пendantsный азот PNP лиганда является протонированным [34]. В нашем случае относительная интенсивность $\delta_{\text{WH}}(\text{IIb})$ остаётся той же самой с ростом температуры, а сам сигнал смещается в более сильное поле. Таким образом, семикоординационный гидрид $[\text{WH}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]^+$ (**IIb**), полученный обработкой **I** избытком ПФТБ, является более стабильным, чем $[\text{WH}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{P}^{\text{Et}}\text{N}^{\text{Me}}(\text{H})\text{P}^{\text{Et}})](\text{BF}_4)_2$.

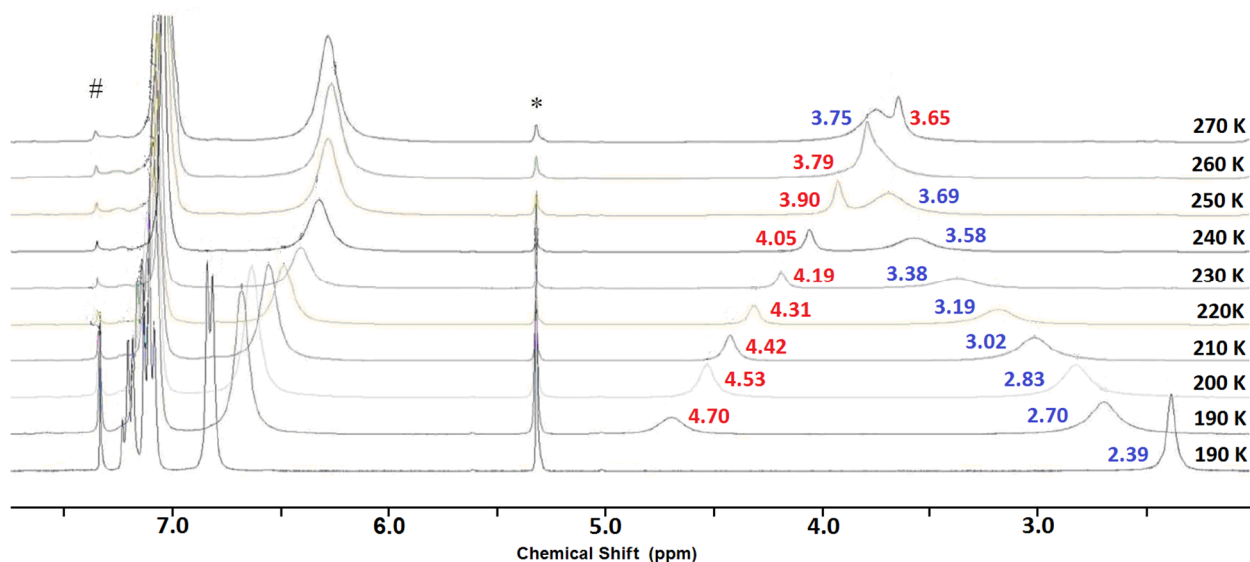


Рисунок 10. Спектры ЯМР ^1H *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ (**I**) при 190 К в CD_2Cl_2 (внизу) и в присутствии ПФТБ (5 экв.) при температурах от 190 К до 270 К (снизу вверх). Метки: * - остаточный пик от протонов растворителя, # - сигналы протонов бензола, который присутствует в **I**.

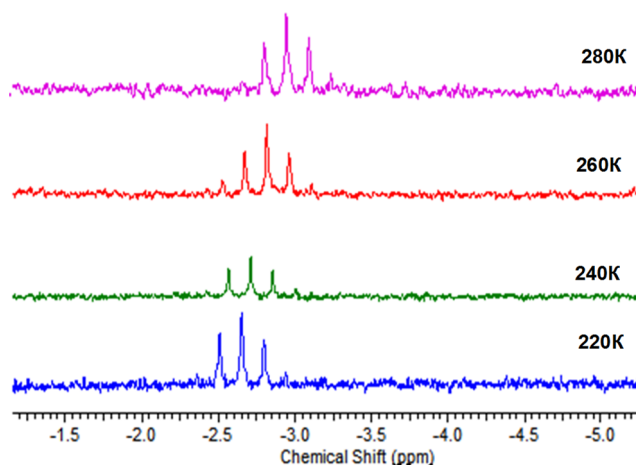


Рисунок 11. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, гидридная область) *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dprpe})_2$ в присутствии 5 эквив. ПФТБ в CD_2Cl_2 .

Использование более сильного протонодонора, а именно CF_3COOH , существенно смещает равновесие в сторону **IIb** (путь 2, Схема 13). Согласно ИК спектрам, добавление 1 эквив. кислоты вызывает уменьшение интенсивности полосы $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$ на 97% и появление интенсивной полосы $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}(\text{IIb})$. Одновременно появляются новые полосы в области колебаний $\nu_{\text{CO}}/\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}}$, относящиеся к водородно-связанной кислоте ($\nu_{\text{CO}} = 1775, 1738 \text{ см}^{-1}$) и её аниону ($\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}} = 1713, 1689 \text{ см}^{-1}$) [57] (Рисунок 12). В аналогичных условиях в спектре ЯМР ^{19}F присутствуют два сигнала CF_3COOH -74.86 м.д. и -75.99 м.д., относящиеся к кислоте и её аниону, соответственно (Рисунок 13). Образование гидразидного комплекса $[\text{W}(\text{NNH}_2)_2(\text{CF}_3\text{COO})(\text{dprpe})_2](\text{CF}_3\text{COO})$ (**III**) в этих условиях подтверждается появлением полос ν_{NH_2} при 3260 и 3365 см^{-1} и протонного резонанса δ_{NH_2} при 5.95 м.д. (Рисунок 13). При комнатной температуре количество гидразидного комплекса **III** медленно увеличивается за счёт гидрида. Баланс между **IIb** и **III** смещается в сторону последнего при добавлении избытка кислоты: полосы $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$, относящиеся к **I** и **IIb** исчезают, тогда как полосы аниона CF_3COO ($\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}} = 1713 \text{ см}^{-1}$; Рисунок 12) и гидразида **III** ($\nu_{\text{NH}_2} = 3260, 3365 \text{ см}^{-1}$) становятся более интенсивными.

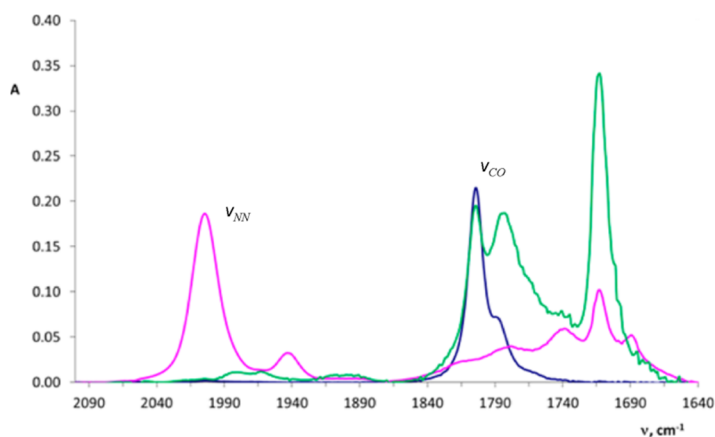


Рисунок 12. ИК спектр 290К CF_3COOH ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в CH_2Cl_2 ; тёмно-синий) и CF_3COOH в присутствии **I** при соотношении 1:1 (розовый) и 3:1 (зелёный).

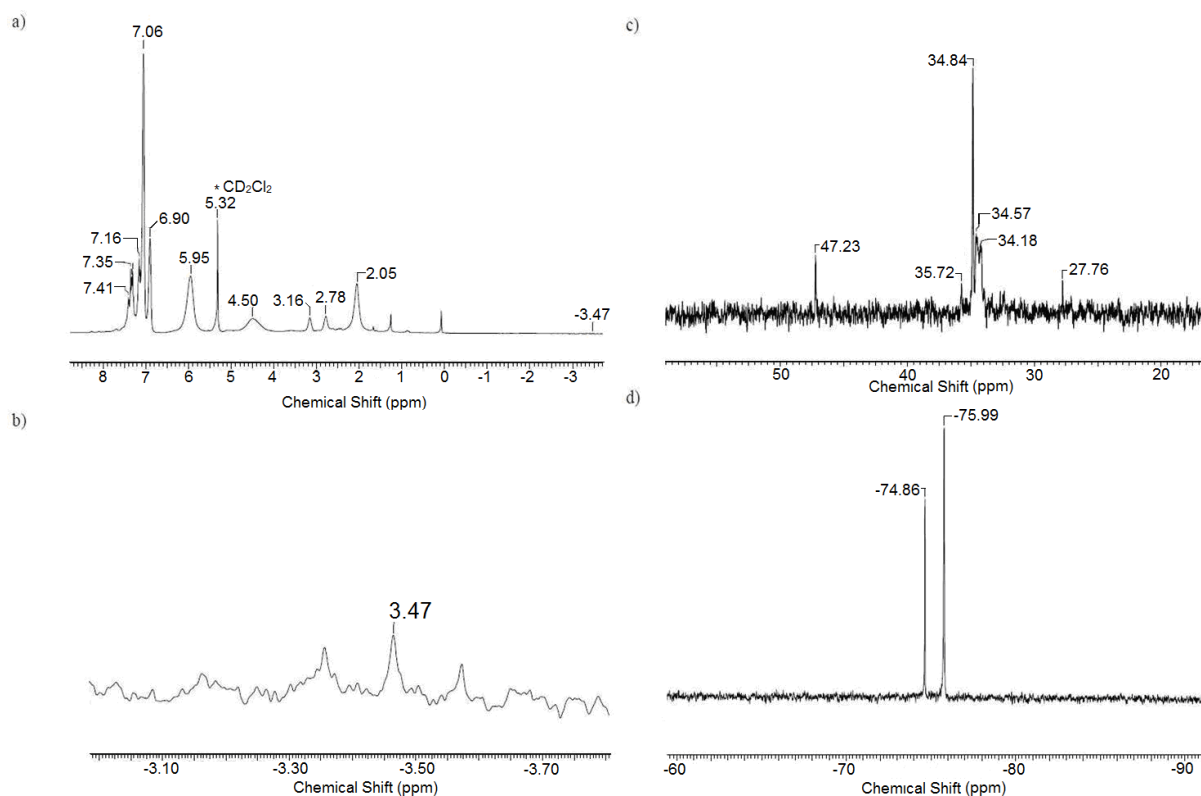


Рисунок 13. ЯМР спектры после добавления CF_3COOH (1 эквив.) к *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ в CD_2Cl_2 при комнатной температуре: а) общий вид спектра ЯМР ^1H ; б) спектр ЯМР ^1H в гидридной области; с) спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; д) спектр ЯМР ^{19}F .

Квантово-химические расчёты.

В экспериментальном исследовании по протонированию упомянутого выше родственного комплекса $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{P}^{\text{Et}}\text{N}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Et}})]$ было предположено прямое протонирование металлического центра без промежуточного протонирования пendantsкого амина [34]. Это было дополнительно подтверждено расчётными значениями сродства к протону в ТГФ различных центров, которое оказалось самым высоким для центрального атома вольфрама (выше на 22.1 ккал/моль по сравнению с Et_3NH^+), за которым следует боковой аминный центр (10.4 ккал/моль), а затем дистальный азот лиганда N_2 (2.0 ккал/моль) [34]. Наши DFT расчёты на уровне B3PW91-D3¹ показывают ту же тенденцию: сродство к протону в газовой фазе ($\Delta H_{298\text{K}}$) атома вольфрама в **I** на 16.0 ккал/моль выше, чем у дистального атома азота координированного N_2 . Несмотря на это, наши попытки оптимизировать водородно-связанные комплексы с фторированными спиртами (ГФИП, ПФТБ), координированными к атому металла (**Ib**, Схема 13), оказались безуспешными. Были получены структуры, в которых присутствует взаимодействие протонодоноров с фенильными кольцами (**I'**, $\Delta E_{\text{ZPVE}} = -19.7$ и -18.7 ккал/моль).

¹ Расчёты проведены в.н.с. д.х.н. О.А.Филипповым (Лаборатория Гидридов металлов ИНЭОС РАН)

С другой стороны, водородно-связанные комплексы с азотом (**Ia**, Рисунок 14) оказались несколько более стабильными, чем **I'** ($\Delta E_{ZPVE} = -21.9$ ккал/моль для **Ia** с ГФИП). В соответствии с нашими экспериментальными наблюдениями, расчет частот колебаний для водородно-связанных комплексов **Ia** предсказывает низкочастотное смещение колебаний ν^{as}_{NN} (на -58 и -86 см^{-1} с ГФИП и ПФТБ соответственно; Таблица 1) и высокочастотное смещение колебаний ν^s_{NN} (на $+17$ и $+20$ см^{-1} соответственно). Образование водородно-связанных комплексов **I'** также вызывает низкочастотное смещение ν^{as}_{NN} на $10-30$ см^{-1} . Поэтому образование этих комплексов в экспериментальных условиях не может быть полностью исключено, и они могут рассматриваться как интермедиаты переноса протона к металлоцентру.

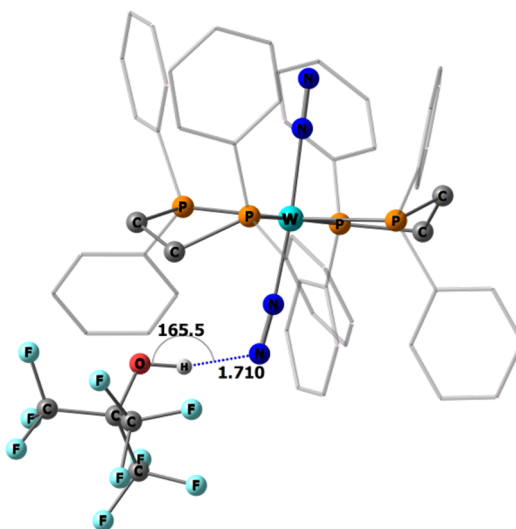


Рисунок 14. DFT оптимизированная геометрия водородно-связанного комплекса $W \equiv N \equiv N \equiv N \text{OR}$ (**Ia**; HOR = ПФТБ). Фенильные кольца приведены в виде каркаса; атомы водорода дрпе-лигандов опущены.

Значения энергии взаимодействия ΔE_{ZPVE} для водородно-связанных комплексов **Ia** довольно высоки в газовой фазе и спорадически изменяются с ростом силы протонодонора (Таблица 1) из-за наличия других контактов ($C-H \cdots F$). Включение эффектов сольватации (в рамках подхода SMD) даёт небольшие отрицательные значения свободной энергии образования для водородно-связанных комплексов в дихлорметане, $\Delta G_{\text{ДХМ}}$, и более реалистичную зависимость от HOR. Как было показано ранее, энтальпии образования водородной связи, $\Delta H_{\text{НВ}}$, оцененные с использованием вычисленных частот валентных колебаний OH (1) [48; 55] дают надежную оценку прочности водородной связи для комплексов различных типов, которая менее подвержена влиянию дополнительных взаимодействий и увеличивается с ростом кислотности/протонодонорной способности HOR (Таблица 1).

$$\Delta H_{\text{НВ}} = -18|\Delta\nu|/(|\Delta\nu| + 720) \quad (1)$$

Таблица 1 Ключевые параметры водородно-связанных комплексов **1** с различными протонодонорами.

| ROH | W-N≡N⋯H-O (Ia) | | | | | W⋯H-O (Ib) | | |
|---|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | H ₂ O | HFIP | PFTB | TFA | HOTf | H ₂ O | TFA | HOTf |
| r(base-H _o), Å | 2.012 | 1.776 | 1.710 | 1.695 | 1.597 | 3.087 | 2.800 | 2.685 |
| ∠(base-H-O), deg | 158.2 | 170.2 | 165.5 | 173.0 | 174.9 | 172.2 | 166.9 | 166.0 |
| $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$, cm ⁻¹ | -7 | -58 | -86 | -239 | -22 | -7 | -2 | -4 |
| ΔE_{ZPVE} ^a | -9.0 | -21.9 | -21.1 | -15.6 | -20.7 | +1.7 | -7.5 | -10.7 |
| ΔG_{DCM} | +5.4 | -4.2 | -5.3 | +0.8 | -3.1 | +15.6 | +9.8 | +4.6 |
| $\Delta H_{\text{HB}}(\Delta \nu_{\text{OH}})$ ^b | -3.5 | -6.2 | -8.4 | -8.3 | -10.1 | -4.4 | -8.1 | -10.2 |
| E(base→σ* _{OH}) | 4.3/1.5 ^c | 17.8/2.6 ^c | 18.6/5.9 ^c | 32.0/0.8 ^c | 47.9/1.3 ^c | 2.6 ^d | 13.4 ^d | 17.3 ^d |

^a Все энергии выражены в ккал/моль. ^b ZPVE скорректированная энергия образования водородных связей относительно исходных реагентов. ^c Энтальпии образования водородной связи, ΔH_{HB} , рассчитанные по уравнению **1** с использованием вычисленных частот ν_{OH} .

Когда в качестве протодонора использовались трифторуксусная (TFA) или трифторметилсульфоная (TfOH) кислоты, отсутствие стерических препятствий и контактов $C-H \cdots F$ позволило локализовать минимумы, принадлежащие водородно-связанным комплексам с атомом металла, $W \cdots H-O$ (**IIb**, Рисунок 7). Небольшая молекула H_2O также может образовывать слабую водородную связь с металлом. Такие комплексы известны как предельный случай очень слабой водородной связи с большим вкладом дисперсионных сил. В нашем случае комплекс $W \cdots H-O$ с H_2O имеет положительное значение энергии образования (Таблица 1), что можно объяснить большой энергией изменения геометрии d_{pr} , которая не компенсируется образованием водородной связи с этим очень слабым протодонором.

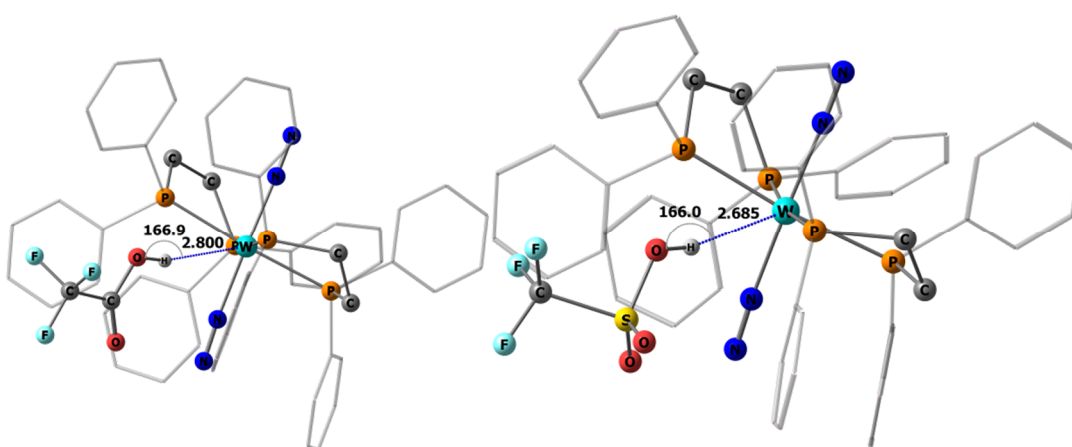
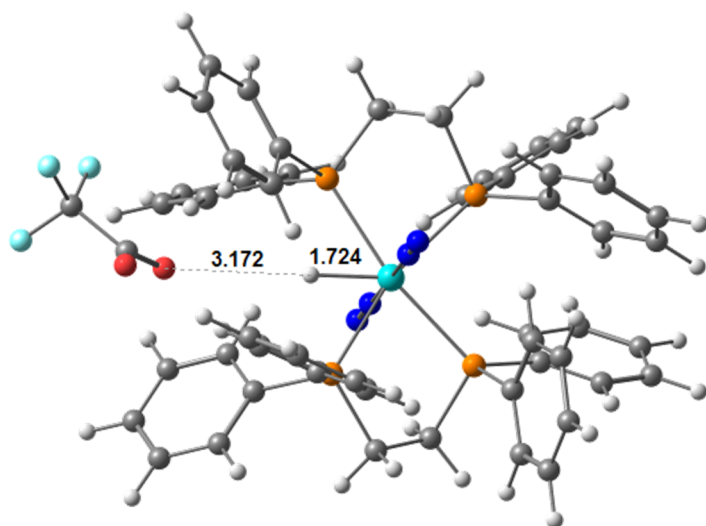


Рисунок 15. DFT оптимизированная геометрия водородно-связанных комплексов **IIb** с CF_3COOH и CF_3SO_3H . Фенильные кольца приведены в виде каркасов; атомы водорода в d_{pr} -лиганде опущены.

Образование водородной связи $W \cdots H-O$ вызывает смещение расчётной частоты NN относительно начальной **I** только на несколько cm^{-1} (Таблица 1). Это вероятная причина того, что мы не наблюдаем комплекс **IIb** экспериментально. Тем не менее, можно предполагать его присутствие на координате реакции в качестве интермедиата переноса протона к металлу, дающему семикоординированный гидрид **IIb** (Схема 13). Действительно, для TFA и TfOH соответствующие ионные пары, стабилизированные слабой водородной связью $W-H^+ \cdots OR^-$ (Рисунок 16), находятся ниже по энергии, чем исходные реагенты ($\Delta G_{дхм} = -5.8$ и -15.5 ккал/моль соответственно), что соответствует экспериментальным наблюдениям лёгкого протонирования **I** с помощью TFA.



| | |
|-------------------------------------|------|
| ΔE_{ZPVE} , ккал/моль | -9.5 |
| ν^{as}_{NN} , cm^{-1} | 2143 |
| ν^{as}_{OCO} , cm^{-1} | 1770 |

Рисунок 16. DFT оптимизированная геометрия водородно-связанной ионной пары **IIb**- OCOCF_3 .

Как уже упоминалось выше, схема протонирования бисдiazотных комплексов Чата с *транс*- $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{L})_4$, где $\text{M} = \text{Mo}$ и W , $\text{L}_2 = \text{dpre}$, depe или $(\text{PMePh}_2)_2$ [52; 58] и их аналоги с пendantsными аминами [34; 53; 59], хорошо известна. Реакция с избытком сильной кислоты дает продукты переноса протона к азоту – гидразидные комплексы $[\text{MX}(\text{NNH}_2)(\text{dpre})_2]\text{X}$ (**III**, Схема 13). Образование монопротонированных диазенидных комплексов $[\text{M}(\text{N}_2)(\text{NNH})(\text{dpre})_2]\text{X}$ было предложено на основе кинетических исследований [51; 54]. Также было обнаружено образование семикоординационных гидридных комплексов $[\text{MH}(\text{N}_2)\text{L}_n]^+$ как кинетических продуктов протонирования [60]

Влияние кислоты на протонирование diaзотных комплексов *транс*- $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{L})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) ранее систематически не изучалось. Однако, некоторые данные имеются в последних работах с аналогичными дифосфиновыми комплексами железа $\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{дифосфин})_2$. Аммиак с различными выходами был получен при протонировании комплекса $\text{Fe}(\text{d}^{\text{MeOPr}}\text{pre})_2\text{N}_2$ с помощью TfOH (выход NH_3 17%, считая на атом Fe), HBF_4 (7%) и HCl (4%), что связано с координирующей способностью анионов [61]. Реакция стехиометрического преобразования N_2 в комплексе $\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{N}_2)$ до N_2H_4 и NH_3 оказалась наиболее эффективной с TfOH по сравнению с HBAr^{F_4} или HCl [62]. Такое поведение было объяснено способностью аниона TfO^- к образованию водородной связи, которая может стабилизировать промежуточное соединение $\text{Fe}(\text{N}_x\text{H}_y)$ ($x = 1, 2$; $y = 1 - 4$) посредством взаимодействия $\text{N}-\text{H}\cdots[\text{OTf}]^-$. Ещё более эффективным источником протонов оказался $[\text{Ph}_2\text{NH}_2][\text{OTf}]$ [63]. Аналогично, увеличение эффективности восстановления N_2 до NH_3 ,

катализируемое комплексом $[P_3^B Fe]^+$ ($P_3^B = \kappa^4$ -трис(о-диизопропилфосфинофенил)боран), было достигнуто путём использования значительно более слабого восстановителя ($Cr^{*2}Co$) и кислоты ($[Ph_2NH_2][OTf]$ или $[PhNH_3][OTf]$) вместо очень сильного восстановителя KC_8 и $[H(OEt_2)_2][BAr^F_4]$ [64]. Этот эффект объяснили [64] изменениями в скоростях протекания ключевых элементарных стадий, ведущих к подавлению образования борогидридо-гидридо интермедиатов, устойчивых к KC_8 и $[H(OEt_2)_2][BAr^F_4]$ системе [65].

Поскольку переносу протона к органическим или металлоорганическим основаниям и переходным металлам обычно предшествует стадия образования водородно-связанного комплекса [66], начиная эту работу, мы ожидали, что это также должно быть в случае переноса протона к diaзотному комплексу **I**. Действительно, нами впервые было показано, что довольно слабые кислоты (фторированные спирты, *n*-нитрофенол, $pK_a(DMSO) = 17.9-10.7$) образуют водородные связи с координированным азотом $[W]-N \equiv N \cdots H-X$ (**Ia**). Равновесие образования водородных связей (между **I** и **Ia**; Схема 13) сдвигается вправо с увеличением кислотности RON ($\GammaФИП < ПНФ < ПФТБ$); однако эти доноры протона слишком слабы для протонирования N_2 . Тем не менее, протонирование атома металла происходит в избытке этих протонодоноров, в результате чего образуется семикоординатный гидрид $[WH(N_2)(dppe)_2]^+$ (**IIb**). Оба процесса дают отчётливые изменения в ИК-спектрах: образование **IIb** подтверждается появлением новой полосы ν^{as}_{NN} , смещённой в высокочастотную область ($\Delta\nu = 61 \text{ см}^{-1}$), тогда как водородная связь $[W]-N \equiv N \cdots H-X$ сдвигает эту полосу к более низким частотам на $-(16-20) \text{ см}^{-1}$. Низкочастотное смещение валентных колебаний NN при образовании водородно-связанного комплекса коррелирует с вычисленным удлинением $N \equiv N$ связи, что свидетельствует об активации лиганда N_2 . DFT расчеты также показали, что стерически нагруженные фторированные спирты не могут достигнуть металла в **I** для образования водородной связи $W \cdots H-X$. Такой комплекс был оптимизирован только в случае CF_3COOH , CF_3SO_3H и H_2O . Будучи довольно сильной кислотой ($pK_a(DMSO) = 3,4$), CF_3COOH легко протонирует атом вольфрама в **I** с образованием гидрида **IIb** в эквимолярном количестве, но она также даёт некоторое количество гидразидного комплекса **III** в результате протонирования N_2 . Баланс между **IIa** и **III** изменяется во времени медленно и может быть полностью сдвинут в сторону образования **III** с использованием небольшого избытка TFA (3 эквивалента). В случае более объёмных фторированных спиртов и *n*-нитрофенола перенос протона на металл может происходить посредством образования кооперативной цепи водородных связей из остаточных молекул воды, содержащихся в RON .

Полученные данные показывают возможность использования стерического контроля для предотвращения переноса протона на атом металла, увеличивая размер кислоты. Тот

же эффект может быть получен увеличением объема лиганда. Эффективность переноса протона к координированному азоту может быть увеличена путём изменения силы кислоты. Умеренно сильные объемные кислоты, анионы которых обладают средней координирующей способностью, должны быть наиболее перспективными.

2 Реакционная способность и каталитическая активность комплексов Ni(II) в реакции активация H₂.

2.1 Превращения H₂ и H⁺, катализируемые комплексами переходных металлов (обзор литературы)

Производство водорода представляет большой интерес с точки зрения развития "зеленой" химии и энергетики [67]. Однако, несмотря на простоту связи H-H кинетический барьер для получения водорода без катализатора очень высок (уравнение 2), поэтому были предложены и исследованы различные соединения для каталитического выделения водорода. Данная задача не сводится только к хранению энергии в виде H₂, так как существует необходимость преобразовывать химическую энергию связей в электрическую. Окисление H₂ также имеет высокие барьеры в отсутствие катализатора: одноэлектронное окисление H₂ затруднено, и альтернатива - депротонирование водорода - также затруднена, поскольку H₂ является очень слабой кислотой. Таким образом, для получения водорода путем восстановления протонов и обратной реакции, окисления H₂, требуются катализаторы для снижения барьера этих реакций.

В природе окисление и восстановление H₂ катализируют ферменты гидрогеназы, что позволяет живым организмам использовать H₂ в качестве источника энергии [68]. Наиболее изучены [FeFe]- и [NiFe]-гидрогеназы [69], что активные центры которых содержат металлокомплексы с CO лигандами (Рисунок 17) [70]. Критически важной особенностью структуры этого фрагмента является пendantsный (подвижный) амин, который, как считается, способствует гетеролитическому расщеплению связи H-H в процессе окисления H₂, приводящему к переносу протона на атом азота и гидрид-иона к железу [71].

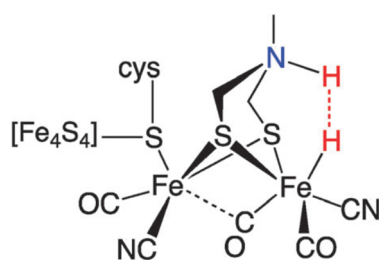
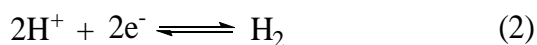


Рисунок 17. Предполагаемая структура активного центра [FeFe]-гидрогеназы по данным работы [70]. Показано предполагаемое образование связи H-N.

Полученные данные о структуре активного центра гидрогеназ послужили созданию разнообразных синтетических металлокомплексных моделей, содержащих фрагмент Fe₂S₂ и пendantsные амины [72]. Поскольку практический интерес представляет именно каталитическое получение водорода, в настоящее время исследования в этой области не пытаются имитировать структурные особенности природных гидрогеназ, а нацелены на повышение каталитической активности синтезируемых комплексов. Для образования H₂

или его окисления требуются два протона и два электрона (уравнение 2), поэтому много внимания уделяется разработке лигандов, которые облегчают перенос протона. Чаще всего в качестве таких "протонных реле", как и в нативных гидрогеназах, используются пendants аминами, которые доставляют протоны к металлоцентру. Для достижения оптимальных параметров работы этих функциональных групп требуется оптимизировать как термодинамику протонного переноса, так и точность позиционирования основного центра.



Электрокаталитическое окисление H_2 было впервые показано Дюбуа и соавторами на примере комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{PNP})_2]^{2+}$ ($\text{PNP} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{NMeCH}_2\text{PEt}_2$) (110) (Рисунок 18). [73] Катализ происходит при 0.64 В (относительно $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$), что примерно на 600 мВ отрицательнее, чем потенциал восстановления Ni(II/I) для родственного комплекса $[\text{HNi}(\text{depp})_2]^+$ ($\text{depp} = 1,2\text{-бис(диэтилфосфино)пропан}$), не имеющего пendants аминов. Очень большое изменение потенциала в результате включения пendants аминов указывает на сочетание стадий переноса электрона и протона.

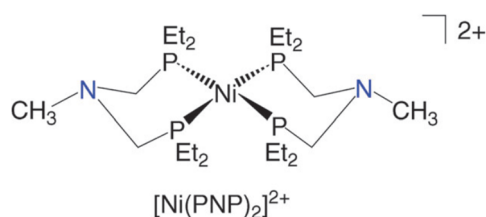


Рисунок 18. Комплекс Ni(II) с "PNP" лигандом с пendants аминами (110)

В этих комплексах координированный PNP лиганд претерпевает изомеризацию кресло/ванна, аналогичную той, которая происходит в циклогексановых кольцах; при этом возможность взаимодействия пendants азота с металлом возникает только когда PNP лиганд имеет конформацию ванны. В большинстве рассмотренных в этом разделе исследований используются 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановые P_2N_2 лиганды, в которых один из двух циклов вынужденно находится в форме "ванны", т.е. атом аминного азота предрасположен для взаимодействия с металлоцентром (Рисунок 19). [73]

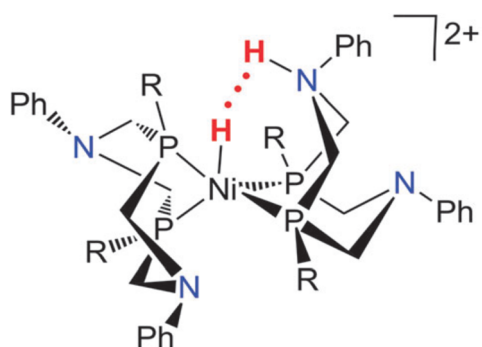


Рисунок 19. Ключевой интермедиат для электрокаталитического получения H_2 с использованием 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых комплексов никеля(II)



Механизм восстановления водорода, установленный в результате интенсивных исследований таких комплексов группами Баллока и Дюбуа, включает стадии переноса протона и электрона (Схема 14), и, в общем, аналогичен механизму протонирования гидридных комплексов металлов (Схема 15).[45] Для комплексов переходных металлов хорошо известно, что присоединение H_2 может привести к образованию комплекса с молекулярным водородом $M(\eta^2-H_2)$, в котором лиганд H_2 связан с металлом [74]. В других примерах термодинамически предпочтительным продуктом является дигидрид металла, с двумя связями $M-H$, которые могут образоваться при окислительном присоединении H_2 , где $M(\eta^2-H_2)$ комплексы являются общепризнанными интермедиатами реакции (Схема 16).

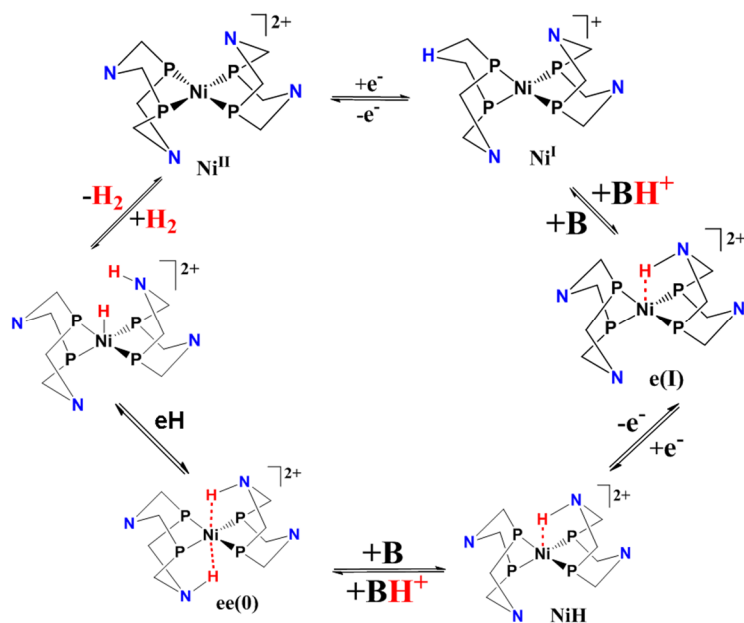


Схема 14. Электрохимическое окисление/восстановление водорода на комплексах никеля с аминобисфосфиновыми лигандами.

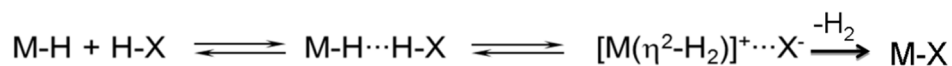


Схема 15. Образование H_2 при протонировании гидридов металлов.

2.1.1 Присоединение H_2 к комплексам $[Ni(PR_2NR'_2)_2]^{2+}$

Хотя практический интерес представляет скорее получение водорода, большая часть современного понимания механизма этой реакции достигнуто с помощью экспериментального и теоретического моделирования реакции окисления H_2 . [75] Стоит отметить, что в случае комплексов никеля редко удается наблюдать образование как диводородного комплекса, так и дигидридного. Известны единичные примеры для диводородных комплексов никеля [76; 77; 78; 79], а образование дигирида никеля

наблюдали лишь при низкой температуре [80] (Схема 16). Для комплексов никеля(II), содержащих аминобифосфиновые лиганды, образование промежуточного $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса, предшествующего гетеролитическому разрыву связи Н-Н, экспериментальными методами установлено не было. Имеющиеся в литературе расчётные данные показывают, что образование диводородного комплекса более выгодно по энергии, чем образование дигидридного соединения (Рисунок 20) [81].

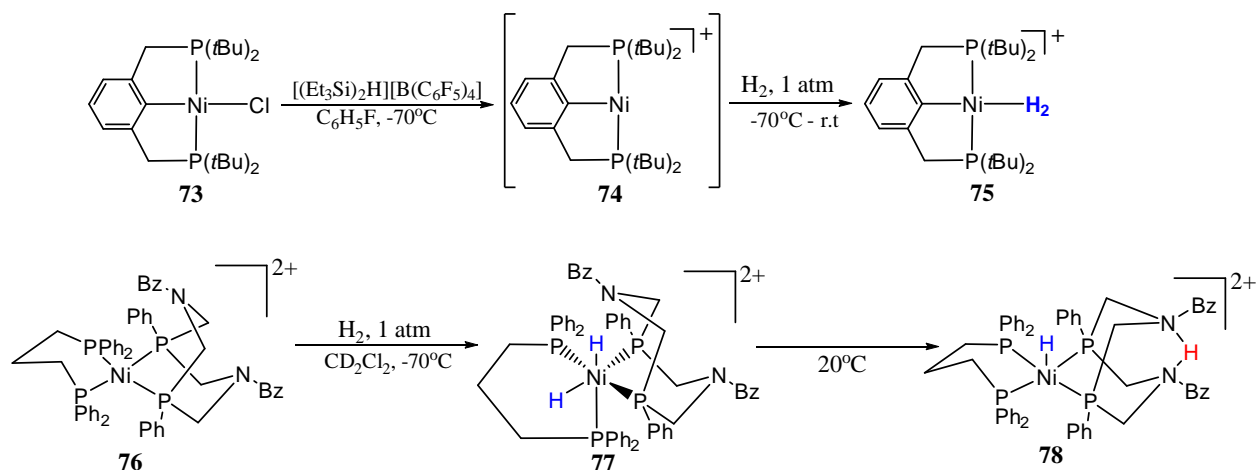


Схема 16. Примеры образования диводородного и дигидридного комплексов никеля по данным работ [76] [80], соответственно.

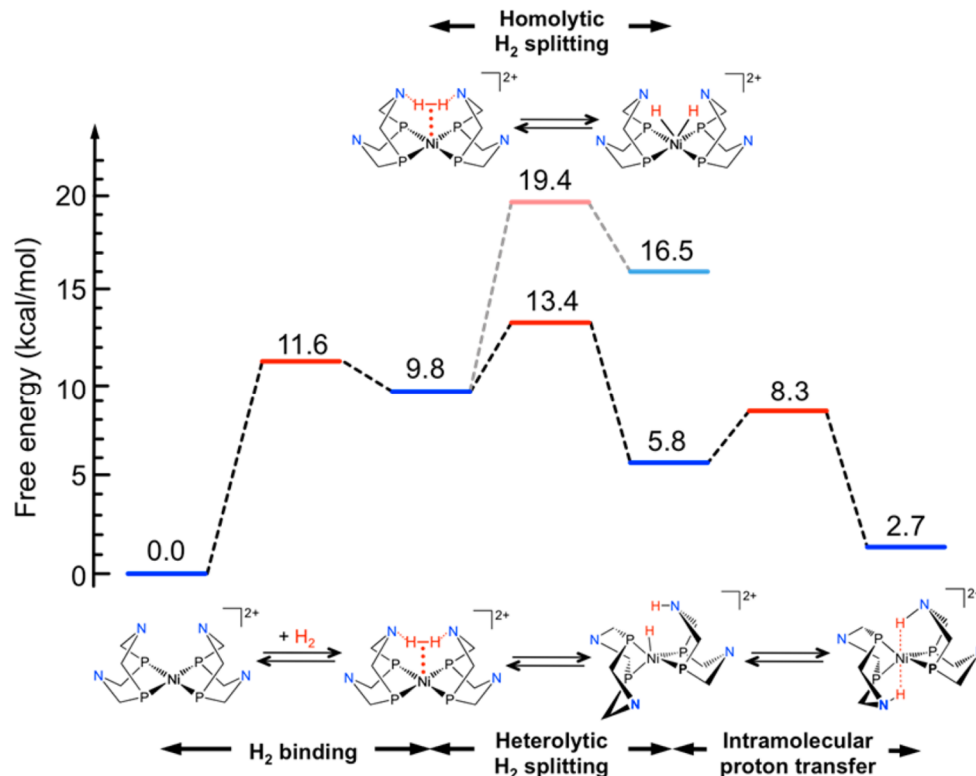


Рисунок 20. Рассчитанный профиль свободной энергии для расщепления H_2 на модельном комплексе $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}}_2)_2]^{2+}$ (79). Су группа при фосфоре и Ме группа при азоте не показаны [75].

Как уже отмечалось, в процессе присоединения H_2 к $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'_2})_2]^{2+}$ не наблюдается образование ни диводородного, ни дигидридного комплекса. Вместо этого добавление H_2 к

раствору $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}})_2]^{2+}$ (Cy = циклогексил, Bn = бензил) (**80**) дает три изомера комплекса с протонированными атомами азота $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}\text{H})_2]^{2+}$ (**81**), при этом Ni(II) восстанавливается до Ni(0) (Схема 17). Структура этих трех изомеров была установлена с помощью ЯМР исследований при низкой температуре, включая использование ^{15}N и дейтериевые метки [82]. Для близкородственного комплекса с *трет*-бутильными группами при пendantsном амине, даже когда добавление H_2 к $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{tBu}})_2]^{2+}$ (**82**) проводили при -100°C , не было получено никаких доказательств предполагаемого диводородного комплекса $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{tBu}})_2]^{2+}$ (**83**); кинетическим продуктом, наблюдаемым при низкой температуре, является *endo-endo*-изомер.[83]

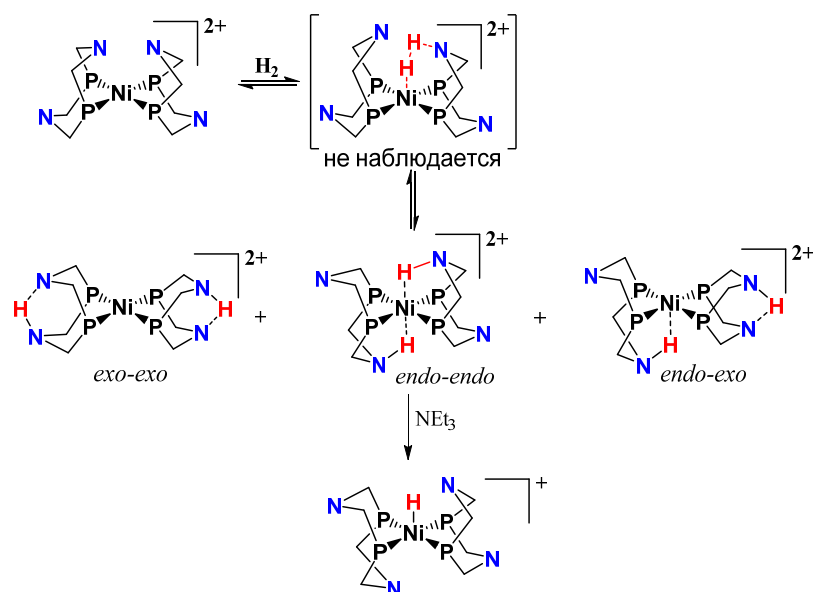


Схема 17. Реакция $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}})_2]^{2+}$ с H_2 с образованием трех изомеров комплекса Ni(0); циклогексильные (Cy) группы при P и бензильные (Bn) группы при N не показаны. Данные работы [82].

Квантово-химическое исследование механизма реакции (Схема 17) с использованием модельного комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}})_2]^{2+}$ (**79**) показало промежуточное образование $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ (Рисунок 20) [84]. Связывание H_2 с никелевым центром требует преодоления барьера свободной энергии примерно 7–9 ккал/моль. Основной вклад в барьер свободной энергии вносит потеря поступательной энтропии H_2 . Рассчитанный активационный барьер для гетеролитического расщепления H_2 , связанного с Ni, составляет около 5 ккал/моль, столь низкое расчётное значение активационного барьера согласуется с отсутствием экспериментальных наблюдений этого комплекса спектральными методами.

В экспериментальном исследовании при повышении температуры раствора $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}\text{H})_2]^{2+}$ (**81**) кинетический *endo-endo*-продукт превращается в смесь, содержащую *endo-exo*-изомер и *exo-exo*-изомер. Для этих изомеров были подробно

изучены процессы внутри- и межмолекулярной миграции протона [85; 86]. В отсутствие дополнительного основания $\text{endo-endo-[Ni(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H)}_2]^{2+}$ (**81**) первоначально изомеризуется в endo-exo-изомер , но изомеризация идет медленно и занимает несколько часов при комнатной температуре. Образование exo-exo-изомера происходит еще медленнее, для достижения равновесия требуется более двух дней. Равновесные количества изомеров $[\text{Ni(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H)}_2]^{2+}$ (**81**) составляют: 57% endo-exo , 30% endo-endo и 13% exo-exo . В присутствии основания – анилина - время наступления равновесия уменьшается ($\text{pK}_a = 10.62$ для анилина [87]). Анилин обратимо депротонирует $[\text{Ni(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H)}_2]^{2+}$ (**81**), что приводит к образованию гидридного комплекса $[\text{HNi(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)]^+$ (**84**), который затем обратно протонируется анилином. Измерения значений pK_a в MeCN показали, что кислотность трех изомеров почти одинакова, в пределах 13.2–13.5 [88]. Поэтому добавление более сильного основания NEt_3 ($\text{pK}_a \text{H-NEt}_3^+$ составляет 18.82 [87]) необратимо депротонирует все три изомера, что приводит к образованию гидридного комплекса $[\text{HNi(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)]^+$ (**84**). [88] Таким образом, удаление одного протона приводит к миграции другого протона к металлу.

Расчётные исследования с использованием неэмпирической молекулярной динамики позволили понять детали процесса межмолекулярного депротонирования-репротонирования, который приводит к изомеризации дважды протонированных комплексов Ni(0) . [88] Эти исследования показали, что анилин образует сильную водородную связь $\text{N-H}\cdots\text{N}$ с пendantsким амином и разрыв этой водородной связи вносит значительный вклад в энергетический барьер.

В продуктах присоединения водорода обе связи N-H $[\text{Ni(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H)}_2]^{2+}$ (**81**) участвуют в образовании водородных связей для фиксации либо endo , либо exo конформации (Схема 17). Водородная связь $\text{N}\cdots\text{HN}$ в exo форме аналогична классическим водородным связям, например, подробно изученным для протонированного 1,8-бис(диметиламино)нафталина (“протонной губки”) [89]. Согласно расчётам водородная связь $\text{N-H}\cdots\text{Ni}$ [85] аналогична другим водородным связям с атомами переходных металлов [90], эти взаимодействия включают донирование с заполненной орбитали металла на σ^* орбитали связи N-H и классифицируются как трехцентровые четырехэлектронные взаимодействия. В случае $[\text{Ni(P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H)}_2]^{2+}$ (**81**) водородные связи $\text{N-H}\cdots\text{Ni}$ и $\text{N-H}\cdots\text{N}$ имеют одинаковую энергию (7–9 ккал/моль), поэтому и все три изомера комплекса **81** имеют одинаковую энергию.

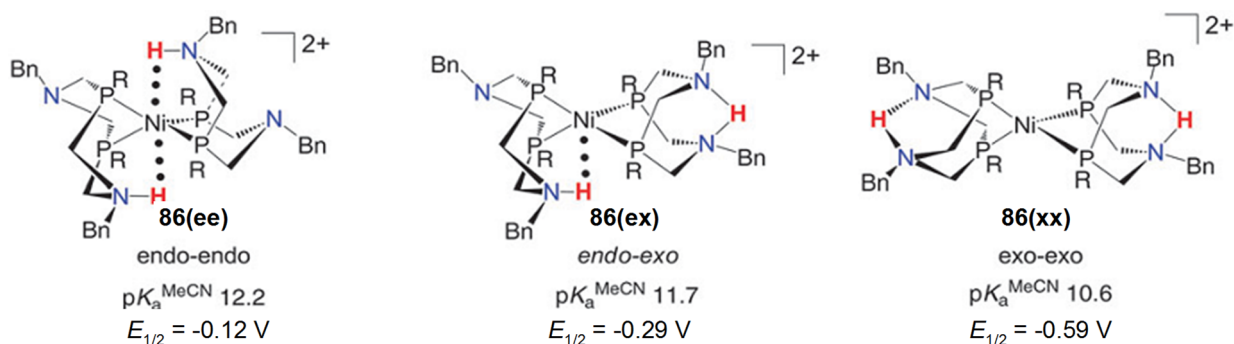


Рисунок 21. pK_a и электрохимические данные для трех изомеров комплекса Ni(0), который образуется в электрохимической ячейке после присоединения двух протонов и двух электронов к $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}^{\text{Bn}})_2]^{2+}$ (**85**). Заместитель при атомах фосфора R = t-Bu.

Электрохимическое окисление Ni(0) до Ni(I) в $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H})_2]^{2+}$ (**86**) показывает, что exo-exo-изомер $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H})_2]^{2+}$ (**86_xx**) окисляется легче всего, с $E_{1/2} = 0.59 \text{ V}$ (относительно $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$). [91] Взаимодействия N–H...Ni в endo-exo и endo-endo изомерах стабилизируют Ni, сдвигая потенциалы Ni(I/0) к более положительным значениям (Рисунок 21). Эти электрохимические данные позволяют оценить энергии связей: 7.4 ккал/моль для связи N–H...Ni в endo-exo изомере и 3.7 ккал/моль для второй N–H...Ni в endo-endo изомере, что дает расчетную общую стабилизацию endo-endo-изомера от водородных связей в 11 ккал/моль. Окисление Ni(0) до Ni(I), вероятно, приводит к разрыву водородной связи N–H...Ni, которая, как ожидается, будет намного сильнее в Ni(0), чем в Ni(I) или Ni(II). Аналогичное разделение пар Ni(I/0) было обнаружено в $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^t\text{Bu}_2\text{H})_2]^{2+}$ (**87**), при этом потенциал endo-endo-изомера (0.36 В) был на 120 мВ положительнее, чем потенциал для endo-exo, и на 390 мВ положительнее потенциала exo-exo-изомера. [83]

2.1.2 Термодинамика присоединения H₂ к комплексам Ni(II)

Ключевым аспектом рационального построения металлических катализаторов (как термокатализаторов, так и электрокатализаторов) является способность понимать и, в конечном итоге, контролировать термодинамику различных реакций образования и разрыва связей. Получение термодинамических данных иногда может быть сложной экспериментальной задачей, но полученная в результате информация является неоценимой для рационального конструирования катализаторов. Идеальный катализатор должен преобразовывать исходные соединения в продукты через ряд этапов, которые позволяют избежать как высокоэнергетических, так и низкоэнергетических интермедиатов. Если желание избежать образования высокоэнергетических промежуточных продуктов кажется очевидным, то низкоэнергетические промежуточные продукты столь же вредны для быстрого катализа из-за высокого значения активационного барьера для последующей стадии, где низкоэнергетический комплекс должен получить достаточное количество энергии для протекания следующей стадии (Рисунок 22).

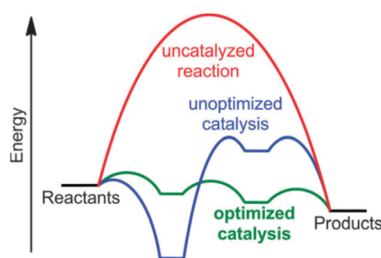


Рисунок 22. Обобщенная схема, показывающая изменения энергии для некаталитической реакции (красным), неоптимизированного катализатора (синим), и оптимизированного катализатора (зеленым), который не имеет промежуточных продуктов с высокой или низкой энергией.

Стремясь применить эти концепции к разработке молекулярных электрокатализаторов на основе никелевых комплексов, когда образование связи Н–Н происходит в результате протон-гидридного переноса в реакции кислой связи N–H с гидридной связью Ni–H (Рисунок 19), авторы [73] рассмотрели термодинамику отдельных стадий (Рисунок 23). Этот анализ ожидаемо демонстрирует, что движущая сила для образования/выделения H₂ больше, когда связь N–H более кислая, а связь Ni–H более гидридная. При этом полученное значение свободной энергии для присоединения H₂ будет определять направление катализа. Именно поэтому важнейшими характеристиками, которые можно “настроить”, являются кислотность связи N–H (основность пendantsного амина), которая определяется свойствами заместителей при атомах азота, и гидридность связи Ni–H, зависящая от заместителей при атомах фосфора. Действительно, термодинамические параметры известные для ряда комплексов [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺ (Таблица 2) охватывают диапазон ΔG_{H2} примерно 21 ккал/моль, позволяя изменять каталитические свойства данных комплексов.

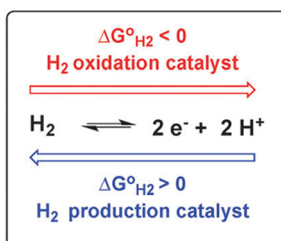
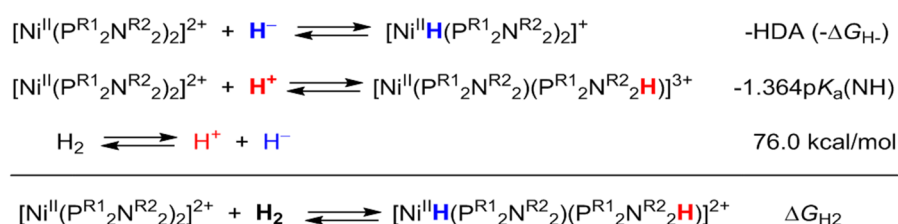


Рисунок 23. Термодинамический цикл для определения свободной энергии присоединения H₂.

Таблица 2. Свободная энергия присоединения H₂ к комплексам [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺, термодинамическая гидридность [HNi(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺ и pK_a продукта присоединения H₂ – дипротонированных комплексов Ni(0) [Ni(P^{R1}₂NH^{R2}₂)₂]²⁺

| комплекс Ni(II) | ΔG° _{H2} (ккал/моль) | ΔG° _{H-} (ккал/моль) | pK _a в MeCN | ссылка |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|
| [Ni(P ^{Cy} ₂ N ^{t-Bu} ₂) ₂] ²⁺ (82) | -7.9 | 61.3 | 16.5 | [83] |
| [Ni(P ^{Cy} ₂ N ^{Bn} ₂) ₂] ²⁺ (80) | -3.1 | 60.7 | 13.4 | [88] |
| [Ni(P ^{Ph} ₂ N ^{CH₂CH₂OMe} ₂) ₂] ²⁺ (88) | +0.84 | 57.2 | 13.2 | [92] |
| [Ni(P ^{Ph} ₂ N ^{Bn} ₂) ₂] ²⁺ (89) | +2.7 | 57.1 | 11.8 | [88] |
| [Ni(P ^{Ph} ₂ N ^{Ph} ₂) ₂] ²⁺ (90) | +8.8 | 59.0 | 6.0 | [93] |
| [Ni(P ^{n-Bu} ₂ N ^{Ph} ₂) ₂] ²⁺ (91) | +10.7 | 57.1 | 6.0 | [93] |
| [Ni(P ^{Me} ₂ N ^{Ph} ₂) ₂] ²⁺ (92) | +13.8 | 54.0 | 6.0 | [94] |

Гидридодонорную способность гидридов металлов (HDA), определяемую как величина свободной энергии разрыва связи М-Н, ΔG_{H-} (Рисунок 23), можно измерить несколькими методами [95; 96; 97]. Для комплексов [Ni(дифосфин)₂]²⁺, не содержащих пendantsных аминов, была установлена корреляция между гидридодонорной способностью и электрохимическими потенциалами пары Ni(II/I) [98]. Аналогичная корреляция наблюдалась также для пары Ni(I/0) и pK_a для гидридных комплексов никеля [HNi^{II}(дифосфин)₂]²⁺. Позднее аналогичные корреляции были получены для комплексов [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺. [99] Для любой серии комплексов значение свободной энергии гомолитического разрыва связи Н-Н почти постоянно, что приводит к корреляции между соответствующей окислительно-восстановительной парой и гидридодонорностью или значением pK_a. В результате этой корреляции окислительно-восстановительные потенциалы пар Ni(II/I) и Ni(I/0) могут использоваться для прогнозирования кислотности и гидридодонорной способности комплексов никеля [HNi^{II}(дифосфин)₂]²⁺. В качестве подтверждения и расширения этих корреляций недавние вычислительные работы коррелировали эти пары с дополнительными термодинамическими параметрами для комплексов [Ni(дифосфин)₂]²⁺ [100].

Таким образом, быстрые катализаторы для восстановления H⁺ были получены, когда значение свободной энергии присоединения H₂ было больше нуля; и наоборот, катализаторы окисления H₂ получают, когда значение ΔG_{H2} отрицательно [88]. Максимальное значение TOF возникает вблизи значения pK_a = 6.1, которое равно значению pK_a кислоты [DMF(H)]⁺, используемой в этих экспериментах. Максимальный эффект от боковых аминов, выступающих в роли протонных реле, достигается когда pK_a добавленной кислоты примерно соответствует pK_a протонированной формы бокового амина [88]. Это

приводит к снижению барьера и перенапряжения для каталитического выделения H_2 . Расположение бокового амина важно для того, чтобы связь N–H, образующаяся в результате протонирования, правильно располагалась для взаимодействия с гидридом M–H. Обсуждаемые принципы контроля для двухпротонной, двухэлектронной реакции получения H_2 могут быть применены и к другим реакциям, связанным с преобразованием электрической энергии в энергию химической связи, например, к более сложному шестипротонному, шестиэлектронному восстановлению N_2 [101]. Майер с соавторами показали, что группы CO_2H , включенные в порфирин железа, приводят к быстрому катализу восстановления O_2 до воды с участием четырех протонов и четырех электронов [102]; аналогичный эффект наблюдался для катализаторов с пиридиновыми группами [103].

Активные исследования диазидифосфациклооктановых комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^{2+}$ позволили разработать очень эффективные катализаторы электрохимического восстановления водорода, демонстрирующие TOF, сравнимые или превосходящие TOF ферментов гидрогеназы, и характеризующиеся относительно низкими значениями потенциала перенапряжения.[104] Комплексы никеля, синтезированные группами Баллока и Дюбуа, демонстрируют скорость электрокаталитического образования H_2 до 1540 c^{-1} в абсолютном ацетонитриле и до 6700 c^{-1} в водных растворах ацетонитрила с $[(\text{DMF})\text{H}]\text{OTf}$ в качестве источника протонов [82; 93; 105]. Группой под руководством А.А. Карасика (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань) показано, что введение объемного дибензгидрильного заместителя при атоме азота ($\text{R}^2 = \text{Ph}_2\text{CH}-$) и дополнительного основного центра при атоме фосфора ($\text{R}^1 = o\text{-Pu}$) резко увеличивает производительность катализатора в абсолютном ацетонитриле, приводя к TOF 15200 c^{-1} . [106]

Рассмотрение литературных данных по исследованию механизма восстановления H^+ и окисления H_2 комплексами никеля(II) с диазидифосфациклооктанами, имеющими в своей координационной сфере пendantsкие атомы азота, показало необратимое образование комплексов $\text{Ni}(0)$, содержащих протонированные атомы азота - $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2\text{H})_2]^{2+}$. В этом процессе очевидны следующие элементарные стадии реакции в координационной сфере металла: присоединение H_2 к никелю(II) и его гетеролитическое расщепление с переносом протона на пendantsкий азот и образованием гидроида $\text{Ni}(II)$, последующее восстановление с необратимой трансформацией в дважды протонированный комплекс $\text{Ni}(0)$ (Схема 18). Поскольку первые две стадии практически не изучены экспериментально, нам представлялось целесообразным исследовать реакционную способность комплексов никеля(II) в реакции присоединения H_2 , варьируя свойства заместителей при атомах азота и фосфора в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановом лиганде.

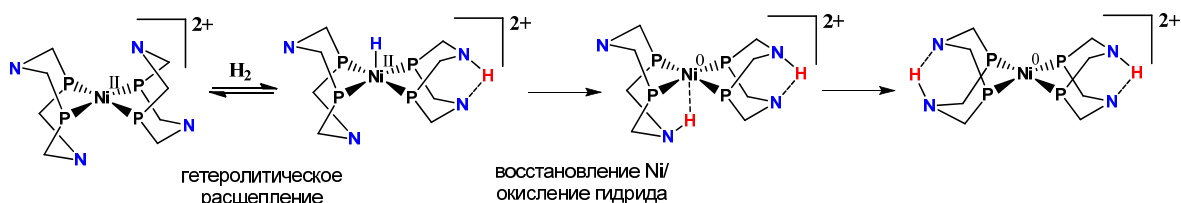


Схема 18. Окисление водорода комплексами Ni(II).

2.2 Обратимая активация H₂ комплексами [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂](BF₄)₂ (обсуждение результатов)

Как было показано в обзоре литературы, при описании механизмов реакций получения и окисления H₂, катализируемых комплексами [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺, где P^{R1}₂N^{R2}₂ – 1,5-R²-3,7-R¹-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан, важны три элементарных реакции: перенос протона на пendantsный азот от внешней кислоты или от гидрода Ni(II), присоединение H₂ к никелю и его гетеролитическое расщепление в координационной сфере металла. Для того чтобы смоделировать эти этапы и лучше понять влияние заместителей R¹ и R² на характеристики катализатора, мы исследовали взаимодействие ряда комплексов [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺ **IV-VII** (Схема 19)² с трифторуксусной кислотой (TFA), источником гидрода (NaBH₄) и H₂ (ортоводород и параводород) с использованием методов ИК и мультядерной ЯМР спектроскопии в широком диапазоне температур.

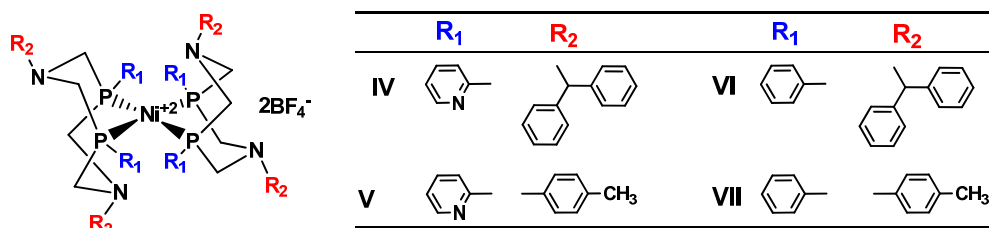


Схема 19. Изученные комплексы [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]²⁺

Данный тип комплексов является сложным объектом для исследования, потому что как исходные соединения, так и продукты взаимодействия с водородом имеют множество вариантов для конформационных изменений. Устойчивость каждой конформации зависит от физических и химических свойств заместителей при атомах фосфора и азота, температуры и наличия внутри- и межмолекулярных взаимодействий (водородных связей). Для протонированных форм в предыдущем разделе описаны три типа конформации в зависимости от расположения кислого протона на атоме азота: endo-endo (ee), endo-exo (ex) и exo-exo(xx) (Рисунок 21), которые удаётся наблюдать спектроскопическими методами. Данные конформации становятся более стабильными по сравнению с остальными за счёт

² Комплексы предоставлены проф. А.А.Карасиком и д.х.н. Э.И.Мусиной (Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН)

образования водородной связи между различными частями одной и той же молекулы. В исходных комплексах Ni(II) этот фактор отсутствует, поэтому большую роль играет стерика. Так, в литературе приведены расчётные данные свободной энергии конформеров для комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}}_2)_2]^{2+}$ (**79**) и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ (**90**) [107] (Схема 20). Из этой схемы видно, что на значение свободной энергии конформеров сильно влияет природа заместителей при атомах азота и фосфора. Так как разница в энергии между большинством конформеров не превышает 3 – 4 ккал/моль, это приводит к уширению сигналов в низкотемпературных ЯМР экспериментах.

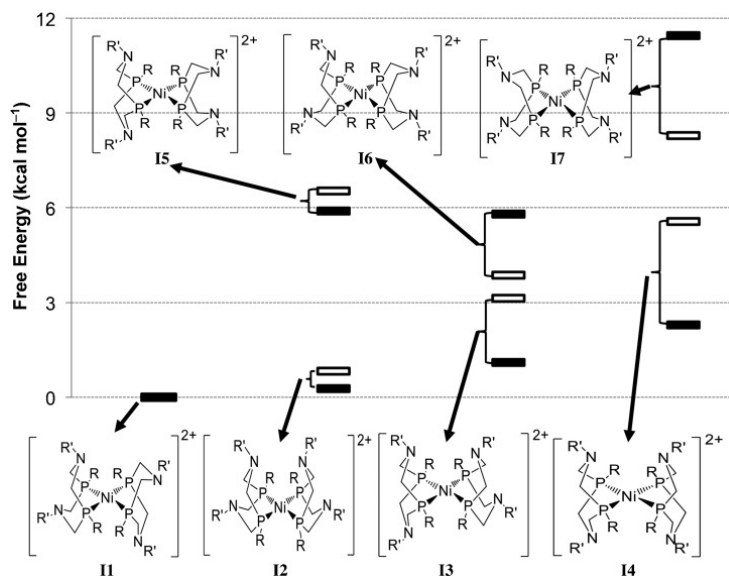


Схема 20. Расчётные значения относительной свободной энергии кресло/ванна конформеров для соединений $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}}_2)_2]^{2+}$ (**79**) (черные прямоугольники) и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ (**90**) (белые прямоугольники)

Чуть более подробнее стоит рассмотреть расчётные данные по комплексу $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ как наиболее близкому к изучаемым нами соединениям. Особое внимание стоит уделить конформерам **13** и **16**, которые по энергии очень близки друг к другу, но при этом в отличие от остальных, каждый из двух лигандов в них имеет разные конформации. В следствии конформационных изменений и отклонения геометрии комплекса от плоскоквадратной атомы фосфора становятся магнитно неэквивалентными.

Равновесие между различными конформерами наблюдается наиболее четко для комплекса **VII** с лигандом $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{p\text{-Tol}}_2$. При охлаждении раствора **VII** в CD_2Cl_2 сигнал в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сперва уширяется, а затем разделяется на два симметричных сигнала, у которых при 200 К становится четко видна мультиплетность, характерная для спиновой системы $\text{AA}'\text{BB}'$. Если для упрощения рассматривать только те конформации, которые характерны для протонированных форм, можно условно сказать, что в случае соединения **VII** при низкой температуре удаётся наблюдать комплекс с конформацией лигандов кресло-ванна и ванна-ванна (endo-exo; Рисунок 24). В остальных случаях спектры исходных

соединений при низкой температуре продолжали оставаться сильно уширенными, что свидетельствует о более быстром обмене в шкале времени ЯМР, т.е. более легком переходе между различными формами.

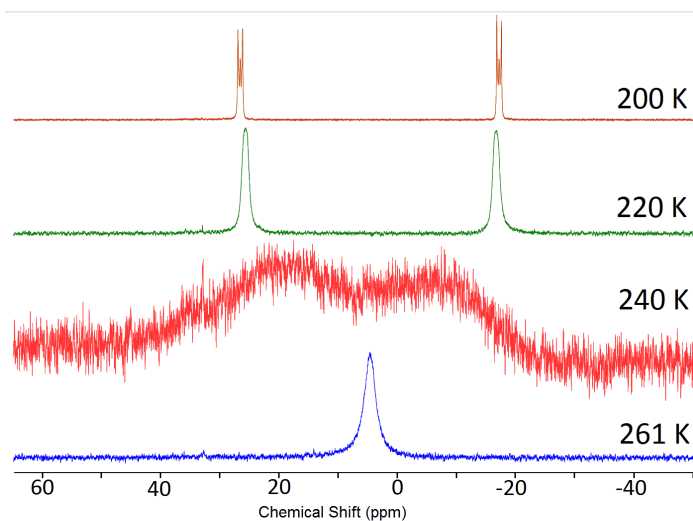


Рисунок 24. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса **VII** в CD_2Cl_2 в широком диапазоне температур.

Исследование методом ЯМР спектроскопии показало, что барботирование молекулярного водорода (1-3 атм) через раствор комплекса **IV-VII** в хлористом метиле приводит к образованию продуктов гетеролитического расщепления H_2 – гидридных комплексов с протонированным P_2N_2 -лигандом $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$ (**VIII-XI**). При этом наблюдается разная реакционная способность комплексов в зависимости от P_2N_2 -лиганда. Так при обработке водородом комплексов с бензгидрильным заместителем (**IV**, **VI**) продукты присоединения H_2 наблюдались уже при комнатной температуре, в то время как в случае комплексов с пара-толильным заместителем (**V**, **VII**) – только при охлаждении. В результате реакции существенно изменяются спектры ЯМР ^1H и ^{31}P (Таблица 3). Помимо изменений в ароматической и алифатической областях спектров ЯМР ^1H (Рисунок 25), появляются новые сигналы около -8 м.д. (Рисунок 25, Таблица 3), что указывает на образование гидридов никеля **VIII-XI**. Положение и форма этих резонансов аналогичны резонансам гидридов никеля **IV-H –VII-H**, полученных реакцией с BH_4^- (Таблица 3) Эти сигналы представляют собой квинтет ($^2J_{\text{PH}} \approx 30$ Гц) с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1. При подавлении спин-спинового взаимодействия с ^{31}P мультиплетная структура гидридного резонанса исчезает (Рисунок 25), подтверждая, что расщепление этого сигнала происходит из-за спин-спиновых взаимодействий с четырьмя ядрами ^{31}P .

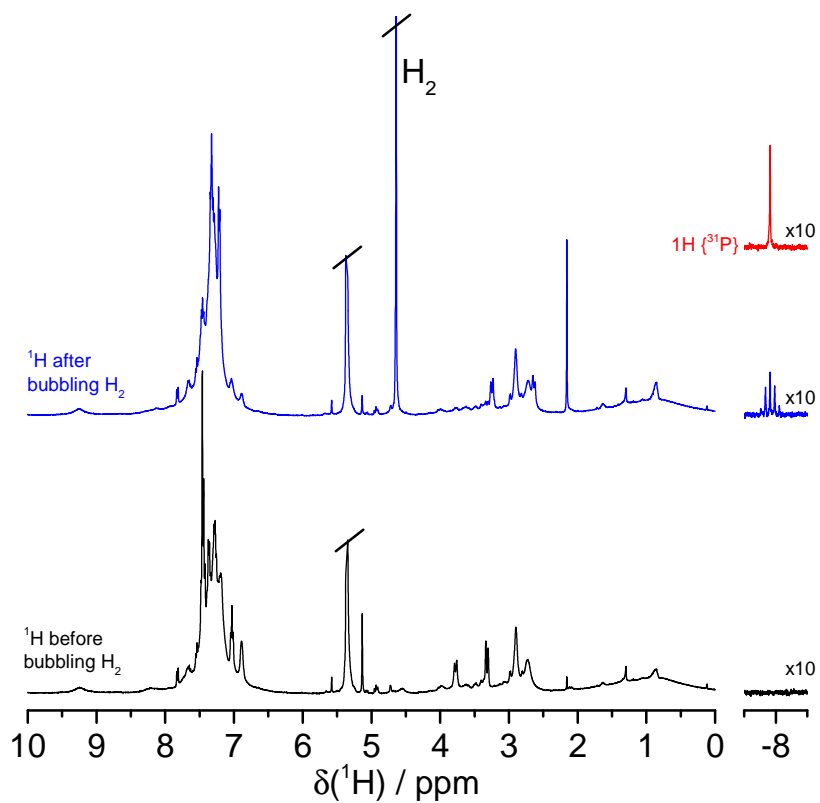


Рисунок 25. Спектры ЯМР ^1H NMR комплекса **VI**, зарегистрированные до и после прибавления H_2 к раствору **VI** в CD_2Cl_2 при 293 К. Интенсивные сигналы остаточных протонов CDHCl_2 (5.34 м.д.) и молекулярного H_2 (4.6 м.д.) обрезаны. Справа: увеличенный фрагмент спектров ЯМР ^1H и $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ в гидридной области до (черная линия) и после (синяя и красная линии) образования **X** в реакционной смеси.

Таблица 3. Ключевые параметры ЯМР спектров (δ в м.д., $^2J_{PH}$ в Гц) исходных комплексов никеля(II) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^{2+}$, соответствующих гидридов $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^+$ и продуктов присоединения H_2 $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$

| заместители | | $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^{2+}$ CD ₂ Cl ₂ , 298 К | | $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^+$ [a] CD ₃ CN, 240 К | | $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$ CD ₂ Cl ₂ , 255 К | | | |
|----------------|--------------------|---|------------------------------------|---|--|--|-------------|---|--------------------------------------|
| R ¹ | R ² | № | ³¹ P{ ¹ H} | № | ¹ H | ³¹ P{ ¹ H} | № | ¹ H | ³¹ P{ ¹ H} |
| 2-Py | Ph ₂ CH | IV | 11.33 (<i>ee</i>) ^[b] | IV-Н | -8.45 (уш.) | 5.23 | VIII | -7.54 (уш) | 10 (с; <i>ee</i>) |
| 2Py | 4-Tol | V | -4.99 (<i>ee</i>) | V-Н | -7.55 (уш. квинтет; ² J _{PH} = 28.5) | | IX | -8.09 (уш. с.) | 15.39 (с; <i>ee</i>) |
| Ph | Ph ₂ CH | VI | 6.38 (<i>ee</i>) | VI-Н | -7.85 (уш. квинтет; ² J _{PH} = 30) | 19.84 | X | -7.92 (квинтет; ² J _{PH} = 29) | 10 (с; <i>ee</i>) |
| Ph | 4-Tol | VII | 5 (<i>ee</i>) ^[c] | VII-Н | -8.19 (квинтет; ² J _{PH} = 30.3) @298 К | 13.97 @298 К | XI | -8.10 (квинтет; ² J _{PH} = 29.5) | 14.21 (с; <i>ee</i>) ^[d] |

[a] Получен по реакции с NaBH₄. [b] Превращается в δ 35 (*xx*) при 240 К. [c] При 260 К; превращается в два мультиплета δ 27 и -17 (*ex*) при 200 К. [d] Превращается в два мультиплета δ 35 и -4 (*ex*) при 180 К.

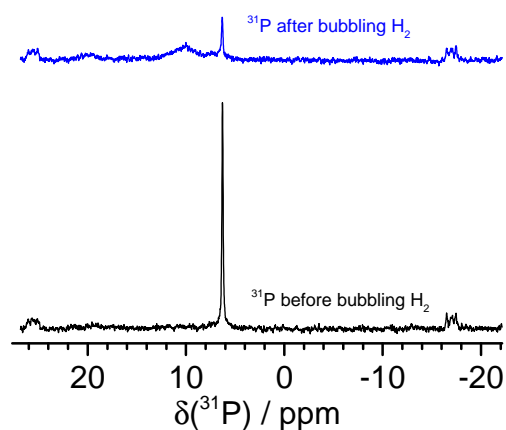


Рисунок 26. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса **VI**, зарегистрированные до и после барботирования H_2 через раствор **VI** в CD_2Cl_2 при 293К.

Поскольку в условиях эксперимента образуется равновесная смесь исходного комплекса никеля и гидрида $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$, для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P и подтверждения, что они принадлежат гидридным комплексам, был использован более сложный метод измерения, и на примере комплекса **X** проведены эксперименты с частотно-избирательной развязкой (Рисунок 27). Для этого применяли непрерывные радиочастотные импульсы интенсивностью 0.2 кГц и 1 кГц в единицах Ларморовой частоты $\gamma\text{B}_1/2\pi$ и варьировали частоту. Зависимость интенсивности гидридного сигнала при -8 м.д. в спектре ЯМР ^1H от частоты возбуждения (на канале ^{31}P) можно рассматривать как своеобразный спектр ^{31}P (Рисунок 29,внизу). В этом спектре имеется единственная линия при 10 м.д. Это доказывает, что сигналы $\delta_{\text{P}} 10$ м.д. и $\delta_{\text{H}} -8$ м.д. принадлежат одному и тому же комплексу **X**. м.д.

Важно отметить, что положение резонанса δ_{P} комплекса **X** отличается от такового в соответствующем гидридном комплексе **VI-H** ($\delta_{\text{P}} 19.84$). Аналогичным образом уширенные синглеты появляются в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов **VIII**, **IX** и **XI** при химических сдвигах, находящихся в той же области, что и для **X** (10-15 м.д.), и отличающихся от таковых для комплексов **IV-H** – **VII-H** (Таблица 3).

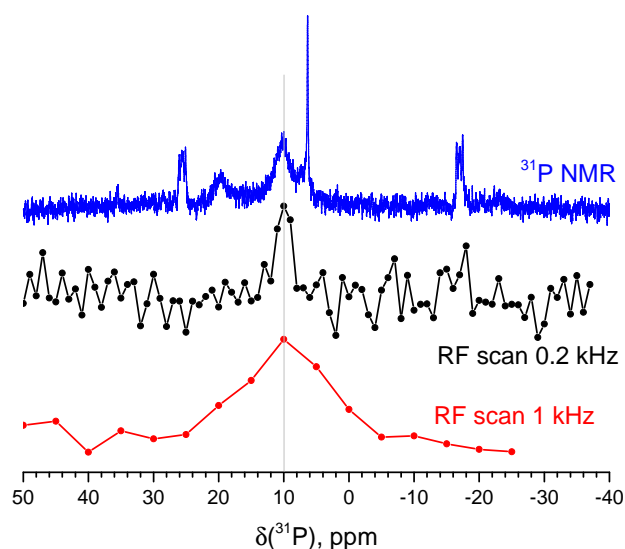


Рисунок 27. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для взаимодействия комплекса **VI** с H_2 (3 атм) в CD_2Cl_2 при 293 К с образованием гидридного продукта **X** (синяя линия). Отнесение сигнала **X** в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ путём построения зависимости интенсивности сигнала в ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ как функции частотной развязки по фосфору (слева)

Как указано выше активность комплексов **IV-VII** при взаимодействии с водородом зависит от температуры. Так, например, при барботировании H_2 (3 атм) при 200 К через раствор **VII** в спектрах ЯМР не обнаруживались продукты присоединения молекулярного водорода. Образование гидридного комплекса происходило только после отогревания раствора до 240 К. Далее раствор вновь охладил, но уже до 181 К, чтобы показать наличие конформационных изменений у гидридного продукта. При низкой температуре endo-endo конформация становится более стабильной по сравнению с endo-exo (Рисунок 28) благодаря внутримолекулярным водородным связям $\text{Ni-H}\cdots\text{H-N}$ (см. ниже). К сожалению, более глубокий анализ влияния внутримолекулярных водородных связей возможно сделать только расчётными методами, что выходит за рамки данной работы.

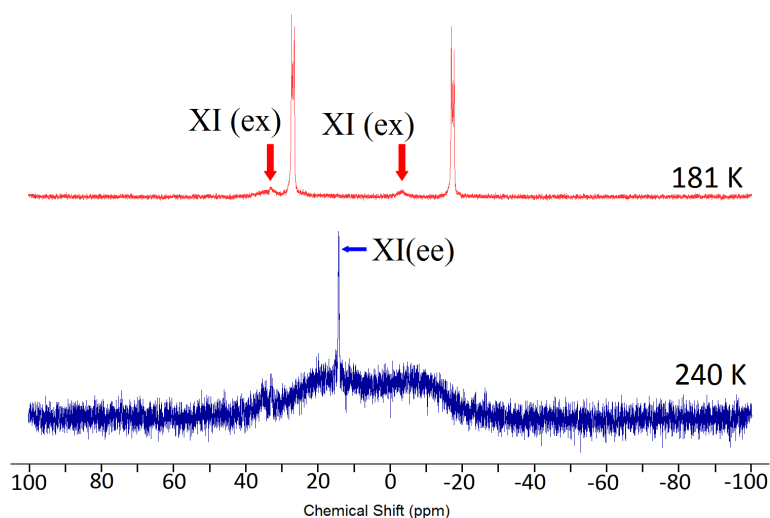


Рисунок 28. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса **VII** в присутствии H_2 (3 атм) в CD_2Cl_2 при 240 К с последующим охлаждением до 181К.

Так как при переходе *endo-endo* конформации в *endo-exo* (Схема 21) искажается геометрия исходного комплекса, то атомы фосфора становятся попарно неэквивалентными, что отражается в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Наиболее явно данные изменения наблюдаются для гидридного комплекса **IX**. Синглеты $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ принадлежат *endo-endo*-изомеру $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$ (Рисунок 29, Рисунок 30), тогда как два симметричных мультиплета с δ_{P} 24.16 и 10.45 м.д., наблюдаемые для комплекса **IX** ниже 255 К (Рисунок 29), относятся к *endo-exo*-изомеру, в котором мультиплетный сигнал (от системы типа AA'BB') вызван взаимодействием неэквивалентных атомов фосфора [108] и исчезает в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^{31}\text{P}\}$ (Рисунок 29).

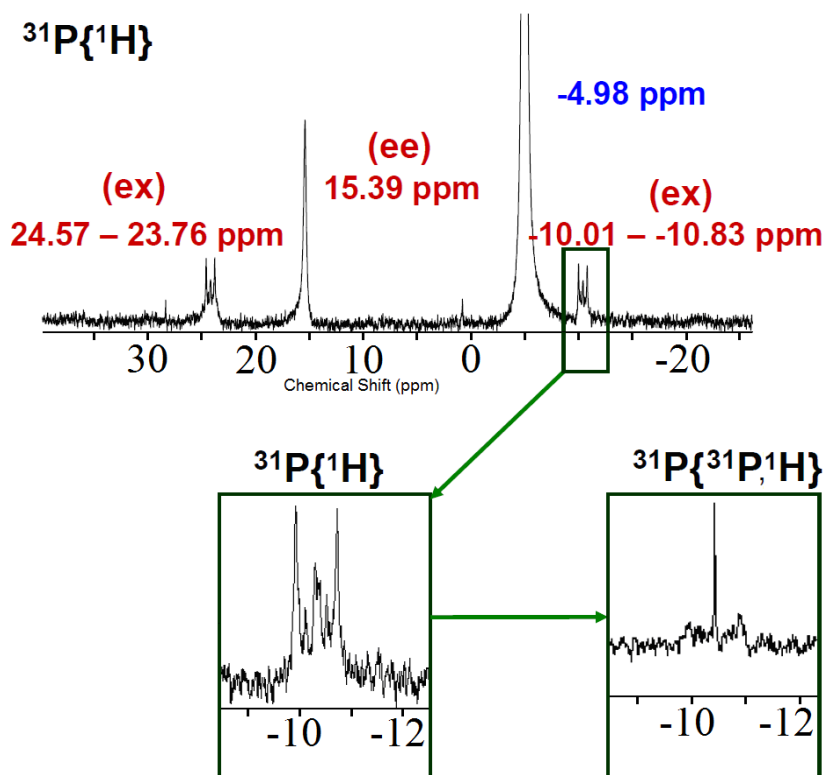


Рисунок 29. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ в CD_2Cl_2 при 255 К после взаимодействия комплекса **V** с H_2 (3 атм) с образованием гидридного продукта **IX** в *endo-endo* и *endo-exo* конформациях (сигналы, помеченные красным). Синим цветом помечен сигнал исходного комплекса.

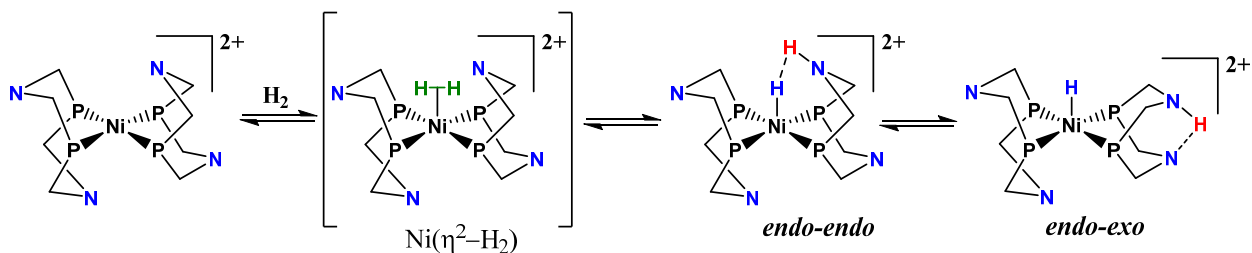


Схема 21. Обратимое присоединение H_2 с последующим гетеролитическим разрывом связи Н-Н и изомеризацией продуктов присоединения.

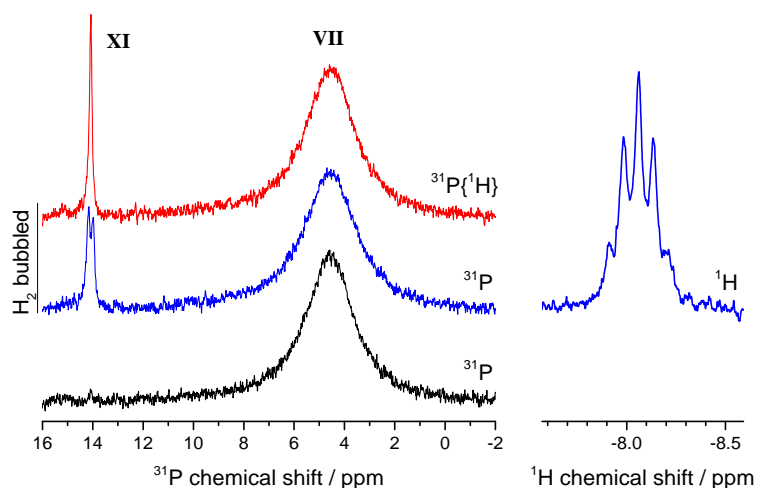


Рисунок 30. Спектры ЯМР комплекса **VII**, показывающие образование $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{Ph}_2\text{N}^{\text{Tol}_2})(\text{P}^{\text{Ph}_2\text{N}^{\text{Tol}_2\text{H}})]^{2+}$ (**XI**). Слева: спектр ЯМР ^{31}P (черный) до барботирования, спектры ^{31}P (красный) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (синий) после барботирования водородом (3 бар); Справа: спектр ЯМР ^1H (гидридная область) после барботирования H_2 260 К, CD_2Cl_2

Для комплексов **IX-XI** также наблюдаются новые слабopольные сигналы протонов, предположительно принадлежащих протонированным атомам азота. Вычитание спектров ЯМР ^1H , полученных до и после барботирования водородом для комплекса **VI**, делает более заметными изменения, происходящие в результате взаимодействия с H_2 (Рисунок 31, Рисунок 32). В случае комплекса **V** в разностном спектре отчетливо видно появление двух новых сигналов: в сильном поле появляется уширенный резонанс Ni-H при -8.1 м.д.м.д.) а в слабом поле - уширенный сигнал N-H при 14.1 м.д.м.д.) (Рисунок 31). Для комплекса **VI** в разностных спектрах можно увидеть две пары дублетов в области 2.5-4 м.д. (положительную и отрицательную) с расщеплением около 12.3 Гц, что является типичной константой спин-спинового взаимодействия для геминальной алифатической группы CH_2 . Интегрирование показывает, что 8 пар протонов (группы CH_2 в предшественнике, δ_{H} 3.75 и 3.3) превращаются в новые 8 пар протонов (группы CH_2 в гидридном комплексе, δ_{H} 3.2 и 2.6), тогда как сигнал при -7.9 м.д. - одиночный протон (гидридный сигнал). Кроме того, существует одиночный протон при 9.4 м.д., который принадлежит NH-группе протонированного амина.

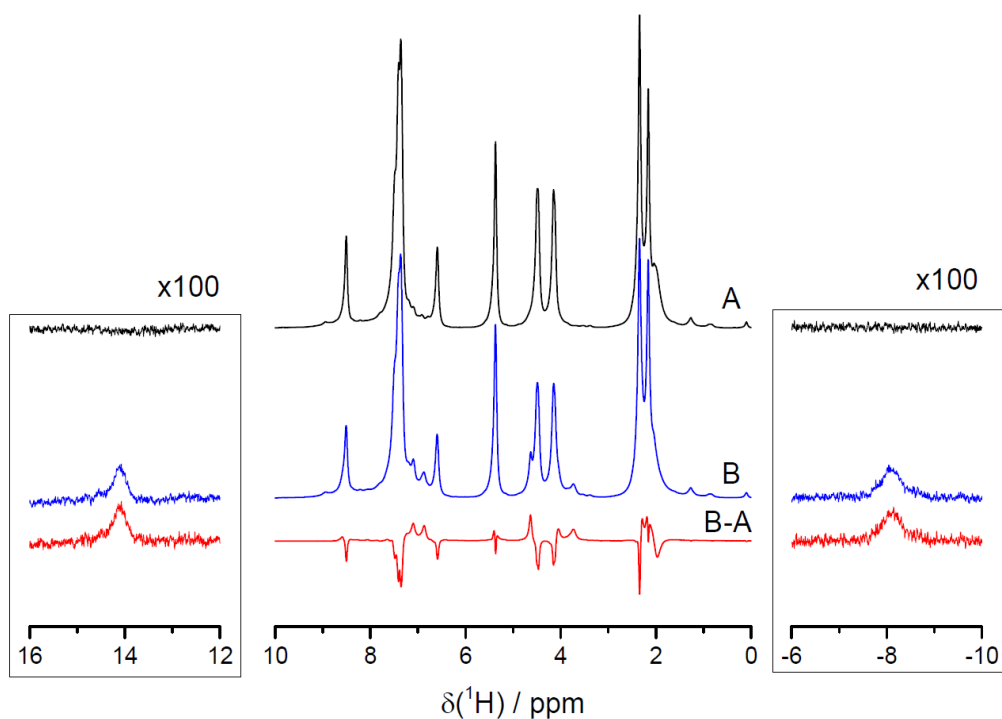


Рисунок 31. Спектры ЯМР ^1H комплекса **V** (A), в присутствии 3 атм H_2 (B), и результат вычитания спектров (B-A). CD_2Cl_2 255K.

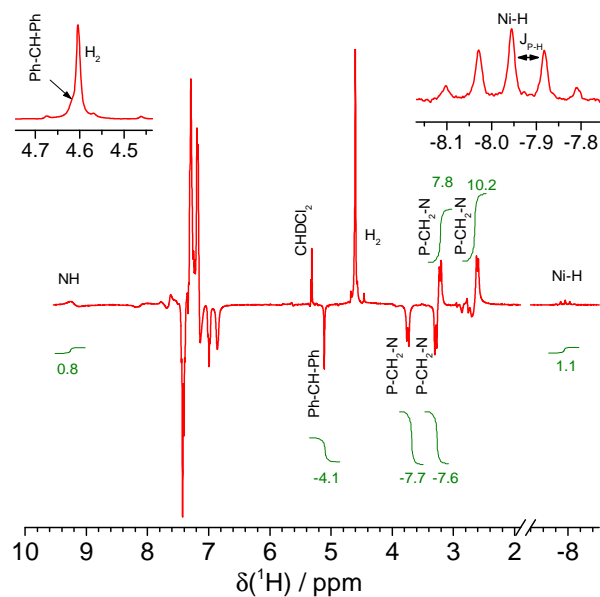


Рисунок 32. Разностный спектр ЯМР ^1H (400 МГц), показывающий изменения, связанные с реакцией **VI** с газообразным водородом при 4 бар (CD_2Cl_2 , 293 K). Положительные линии показывают сигналы, появившиеся после барботирования H_2 , отрицательные линии показывают сигналы предшественника. Цифры обозначают интегралы в разностном спектре. На вставках показаны увеличенные сигналы Ni-H ($\delta_{\text{H}} -7.9$) и $\delta(\text{Ph}_2\text{CH})$, перекрывающийся с сильным сигналом H_2 .

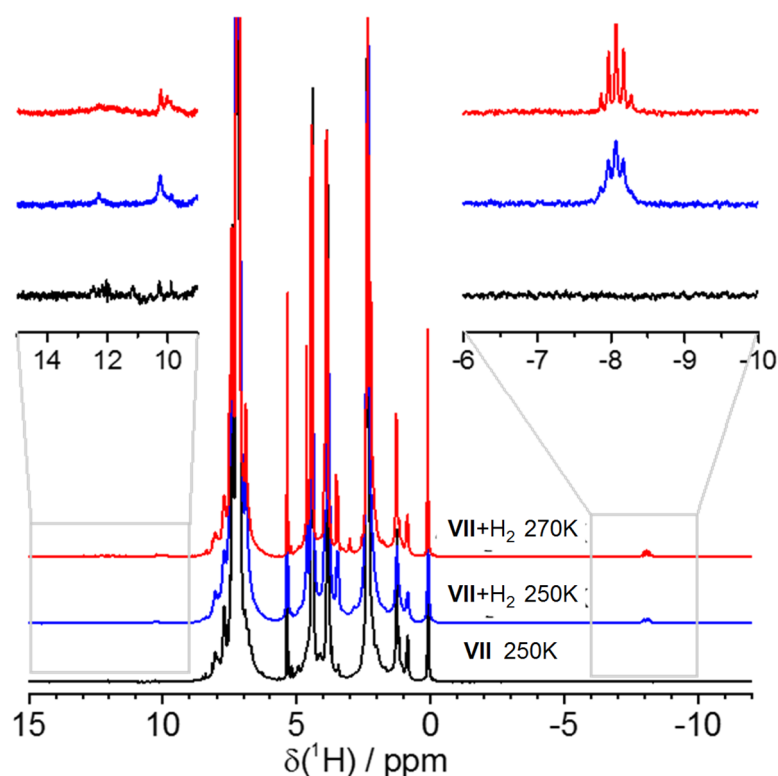


Рисунок 33. Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) комплекса **VII**, растворенного в CD_2Cl_2 , до и после барботирования газообразного водорода (5 бар) при 250К и 270К. На вставках показаны увеличенные сигналы протонов Ni-H ($\delta_{\text{H}} -8$ м.д.) и NH ($\delta_{\text{H}} 10.2$ и 12.2 м.д.).

В аналогичном эксперименте для комплекса **VII** сигнал гидрида был обнаружен при -8 м.д., а резонанс NH был обнаружен при 10.2 м.д. при 270 К (Рисунок 33). При 250 К в спектре появляется еще один сигнал NH при $\delta 12.3$, вероятно, принадлежащий ехо-конформеру протонированного лиганда. [88] Кроме того, были измерены времена продольной спин-решеточной релаксации T_1 в CD_3CN для гидридного резонанса **XI** ($T_{1\text{min}} = 397$ мс при 235 К) и по сравнению с **VII-H** ($T_{1\text{min}} = 437$ мс при 240 К; Рисунок 34). Хотя химические сдвиги гидридных сигналов в **VII-H** и **XI** оказались одинаковыми в пределах экспериментальной ошибки (из-за низкой энергии диводородной связи и небольшого количества образующегося комплекса **XI**), более низкое значение $T_{1\text{min}}$ для **XI** позволяет предполагать наличие диводородной связи $\text{Ni-H}\cdots\text{H-N}$ с протонированным азотом [45]. Протон-гидридный обмен в диводородно-связанных комплексах обычно происходит быстро [45], что также было показано для $[\text{HNi}(\text{PNP})(\text{PNHP})](\text{BF}_4)_2$ [109], поэтому в спектре ЯМР ^{31}P наблюдается один сигнал для **X** и его аналогов.

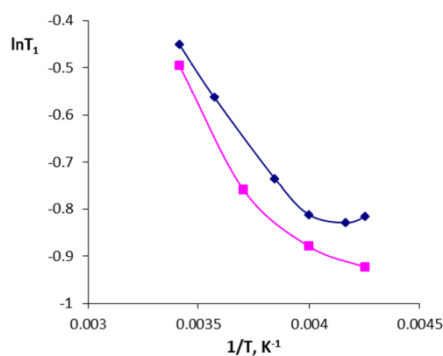


Рисунок 34. Время релаксации при различных температурах для гидридного сигнала в $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{pTol}})_2]^+$ (**VII-H**; синие ромбы) и $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{pTol}})(\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{pTol}}\text{H})]^{2+}$ (**XI**; пурпурные квадраты).

Также важно отметить, что взаимодействие исследуемых комплексов никеля с H_2 обратимы: при замене H_2 на гелий, а затем на D_2 , наблюдалась обратимая конверсия **VI** в **X**, о чем свидетельствовало появление и исчезновение соответствующих сигналов гидрида и CH_2 (Рисунок 35). Константы равновесия для гетеролитического расщепления диводорода (уравнение 3) были оценены при 260-270 К для превращения **VIII-XI** в **IV-VII** с учетом растворимости H_2 в дихлорметане ($c(\text{H}_2) = 0.005\text{-}0.006 \text{ M}$ при $p = 3 \text{ атм}$) [110]. Соответствующие значения свободной энергии Гиббса (Таблица 4) изменяются с 1.1 ккал/моль для **IV** и **VII** до -2.1 ккал/моль для **VI**.

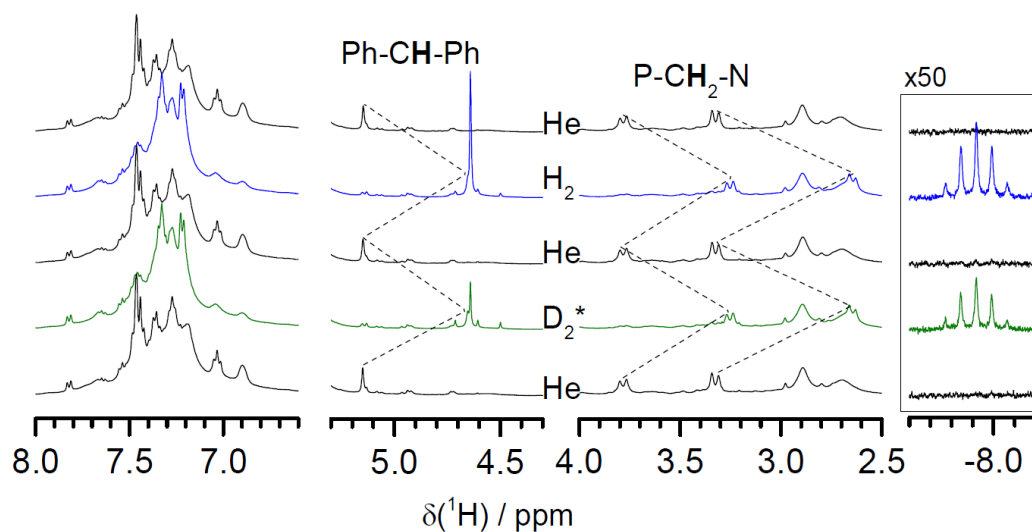


Рисунок 35. Спектр ЯМР ^1H комплекса **VI**, зарегистрированный после последовательного барботирования раствора гелием, водородом, гелием, дейтерием (чистота 70%) и гелием. ЯМР спектры показывают обратимость реакции **VI** с H_2 .

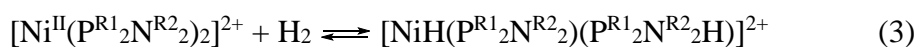


Таблица 4. Термодинамические свойства комплексов никеля(II) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^{2+}$ (**IV-VII, XII-XIII**), соответствующих гидридов $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^+$ и продуктов присоединения H_2 $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2\text{H})]^{2+}$.

| No | R ¹ | R ² | pK _a лиганда [a] | E _{1/2} (Ni(II/I)), В | E _{1/2} (Ni(I/0)), В | H ⁺ Потенциал электролиза, В | TOF, с ⁻¹ | pK _a NiH [b] | HDA, ккал/моль [c] | pK _a N-H | ΔG _{H2} , ккал/моль [d] |
|-------------|----------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| IV | 2-Py | Ph ₂ CH | 4.06 | -0.99 [106] | -1.28 | -1.3 [e] [106] | 15200 | 22.2 | 57.8 | | -1.1 (260 K) |
| V | 2-Py | 4-Tol | 3.52 | -0.82 [111] | -1.00 | -1.4 [f] [111] | 3050 | 17.1 | 61.5 | | -1.8 (270 K) |
| VI | Ph | Ph ₂ CH | 4.94 | -0.72 [112] | -1.14 | -0.90 [e] [112] | 100 [106] | 19.6 | 63.6 | | -2.1 (260 K) |
| VII | Ph | 4-Tol | 3.7 | -0.83 [112] -0.84 | -1.08 -1.05 | -0.90 [e] [112] | 590 [e] [105] 770 [g] [105] | 18.6 | 61.2 | 6.2 [h] [31] | -1.1 (270 K) -1.5 (270 K) [i] |
| XII | Ph | Bn | 5.95 | -0.94 | -1.19 | -0.95 [113] | 5 [113] | 20.5 (19.4 [j]) | 58.9 (57.1 [j]) | 6.7 [h] [32] 11.8 [k] | +2.7 [15] |
| XIII | Cy | Bn | 6.72 | -0.80 [114] | -1.28 | | | 22.2 (21.2 [j]) | 61.9 (60.7 [j]) | 13.4 [h] [32] | -3.1 [9b] |

[a] Оценка для протонированного атома азота в цикле P₂N₂ с использованием Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2021 ACD/Labs). [b] Оценка с использованием линейной корреляции pK_a = -18.01E_{1/2}(I/0) – 0.89 из лит. [115]. [c] Гидридодонорная способность (HDA) оценивалась с использованием линейной корреляции ΔG^o_{H-} = 21.72E_{1/2}(II/I) + 79.27 из лит. [115]. [d] Свободная энергия Гиббса гетеролитического расщепления молекулярного водорода при 3 атм. H₂ in CD₂Cl₂, температура указана в скобках. [e] [DMFH]OTf в CH₃CN. [f] TFA в CH₃CN. [g] [DMFH]OTf в CH₃CN / H₂O. [h] pK_a N-H для двух последовательных депротонирований [Ni^{II}(P^{R¹2}N^{R²2}H)₂]⁴⁺. [i] В CD₃CN при 5 атм. H₂. [j] Оценка на основе экспериментальных данных, см. лит. [88]. [k] pK_a N-H для депротонирования комплекса никеля(0) [Ni⁰(P^{R¹2}N^{R²2}H)₂]²⁺ из лит. [88].

Чтобы получить дополнительную информацию о процессе взаимодействия комплексов Ni с H₂ был использован параводород (*p*H₂).³ Эксперименты с *p*H₂ проводились в тех же условиях, что и для ортоводорода (*o*H₂). Оказалось, что в экспериментах с *p*H₂ характерные противофазные линии растворенного свободного H₂ наблюдаются в спектрах ЯМР ¹H только для комплекса VI. Как мы показали выше, присоединение водорода к комплексу VI приводит к образованию протонированного гидридного комплекса [NiH(P^{Ph}₂N^{CHPh}₂)₂(P^{Ph}₂N^{CHPh}₂H)]²⁺ (X) уже при 280 К. Детальное исследование выявило два разных вклада в этот сигнал. Один из них связан с суммарной спиновой поляризацией молекулы H₂, которая в данном случае отрицательна. Другой проявляется как частично отрицательная линия [116] с положительной и отрицательной составляющими. Эти два вклада можно четко различить, варьируя угол поворота намагниченности в одноимпульсной схеме измерения спектра ЯМР или используя для обнаружения последовательность OPSY (только параводородная спектроскопия) [117] (Рисунок 36). Когда используется 90-градусный РЧ-импульс, мы не видим никакого вклада от частично отрицательной линии, а только отрицательную суммарную поляризацию. Используя импульс под углом 45 градусов, мы можем наблюдать вклад, как от чистой поляризации, так и от частично отрицательной линии.

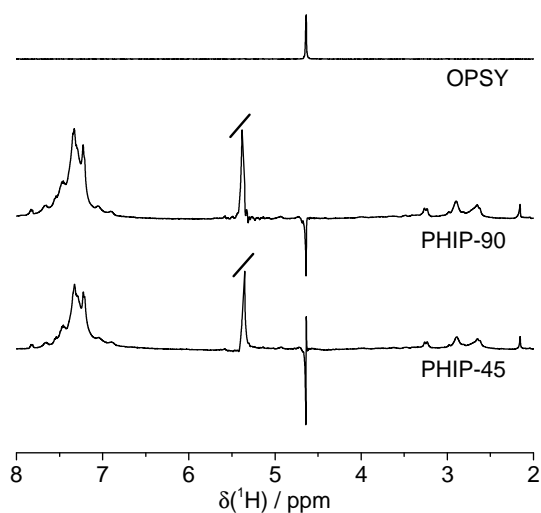


Рисунок 36. Спектры ЯМР, записанные сразу после насыщения раствора VI параводородом. Вверху: сигнал свободного H₂, обнаруженный методом OPSY. В центре: спектр ЯМР, полученный с использованием 90-градусного импульса. Внизу: спектр ЯМР, полученный с использованием импульса под 45 градусов. Во всех случаях время барботирования τ_{bubble} составляло 15 с при давлении 3 бара.

³ Все измерения проводились в ходе совместной работы с группой проф. К.Л. Иванова, Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск.

Следует отметить, что при использовании пара-водорода соответствующий сигнал в спектрах ЯМР принадлежит только H_2 в триплетном спиновом состоянии (ортоводород, $o\text{H}_2$), поскольку $p\text{H}_2$ не проявляется в ЯМР. Следовательно, наличие необычных сигналов (Рисунок 36) свидетельствует о нетепловом порядке спина $o\text{H}_2$ – поляризации $o\text{H}_2$ в результате синглет-триплетных переходов, происходящих через нарушение симметрии в связанном с металлом H_2 , то есть при образовании $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ комплексов [116]. Такая синглет-триплетная конверсия является селективной по отношению к триплетному состоянию H_2 - спиновые переходы происходят между синглетным состоянием $|S\rangle$ и центральным триплетным состоянием $|T_0\rangle$. Соответственно обогащается $|T_0\rangle$ состояние ортоводорода, т.е. генерируется спиновый порядок T_0 . Хотя переходы $T_0 \rightarrow T_+$ и $T_0 \rightarrow T_-$ должны компенсировать друг друга, в условиях обмена H_2 между свободной и связанной с металлом формами компенсация является неполной, и поэтому наблюдается сигнал в ЯМР. Спектральным признаком этого спинового порядка является частично отрицательная линия [116].

Формирование чистой поляризации $o\text{H}_2$ из порядка T_0 происходит [118] на следующем этапе из-за кросс-коррелированной релаксации, что означает, что два механизма релаксации действуют параллельно, полностью или частично коррелированным образом. Такие механизмы обычно задаются дипольной релаксацией и модуляцией анизотропии химического сдвига; они детально изучены для некоторых комплексов металлов, способных связывать молекулярный водород. [118; 119] В данном случае очевидно образование нетепловой спиновой поляризации: это проявляется в отрицательном знаке сигнала ЯМР свободного H_2 в растворе, т. е. за счет эмиссионной поляризации.

Таким образом, наличие в спектре ЯМР сигналов свободного H_2 при использовании параводорода можно объяснить образованием нетермически поляризованного $o\text{H}_2$ из-за обратимого обмена с комплексом $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ (**VI-H₂**), в котором протоны, образующие $p\text{H}_2$, больше не эквивалентны. Следовательно, сигнал свободного H_2 может быть использован для исследования комплексов с молекулярным водородом и процессов химического обмена. Это может быть сделано с использованием экспериментов с переносом насыщения при химическом обмене (Chemical Exchange Saturation Transfer, CEST) [120] с термически поляризованным H_2 и $p\text{H}_2$. Эксперименты с $p\text{H}_2$ далее именуются экспериментами PANEL (частично отрицательная линия) [116]. В этих экспериментах применяется узкополосный псевдоднепрерывный (CW) импульс насыщения с частотой ν_{CSW} с последующим измерением спектров ЯМР (см. Экспериментальную часть). В присутствии обмена между свободным H_2 и комплексом с молекулярным водородом насыщение переносится на свободный H_2 и интенсивность его ЯМР сигнала снижается.

Чтобы исследовать все комплексы с H_2 , которые подвергаются химическому обмену, частота ν_{CW} постепенно изменяется: таким образом, можно записать “спектр CEST” как зависимость от ν_{CW} сигнала растворенного H_2 . Если в традиционном эксперименте CEST, проводимом с H_2 , измеряется интенсивность соответствующей ЯМР линии, то в эксперименте PANEL, проводимом с pH_2 , измеряется интенсивность противофазной линии.

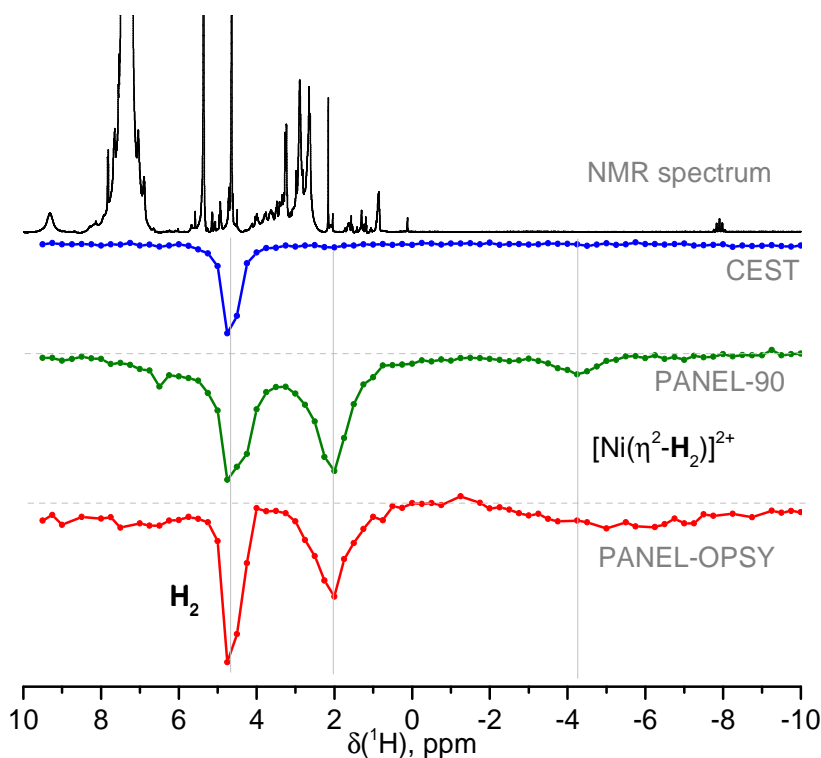


Рисунок 37. “Спектры” CEST и PANEL, показывающие зависимость интенсивности линии ЯМР свободного H_2 от ν_{CW} в растворе **VI**, насыщенном водородом.

В обоих случаях при проведении CEST и PANEL измерений для раствора комплекса **VI**, насыщенного водородом, наблюдался сигнал при δ_H 4.6 м.д. (Рисунок 37), соответствующий самому свободному H_2 (насыщение на этой частоте, очевидно, приводит к уменьшению сигнала свободного H_2), а также другие сигналы: при $\delta_H = 2$ и -4 м.д. Линия при 2 м.д. может принадлежать либо H_2 в комплексе неизвестной структуры (не обнаруженном в спектрах ЯМР из-за его короткого времени жизни), находящемся в обмене со свободным H_2 , либо группе CH_2 в комплексе на основе Ni. В последнем случае насыщение резонанса группы CH_2 , по-видимому, изменяет спиновую динамику, так что частично отрицательная линия подавляется, тогда как насыщение связанного H_2 в комплексе с никелем передается свободному H_2 посредством химического обмена. Сигнал при -4 м.д. виден только в эксперименте PANEL-90, проведенном с pH_2 . При этом линия при 2 м.д. значительно сильнее, чем в традиционном эксперименте CEST, в котором она едва видна. Мы объясняем это высокой чувствительностью эксперимента PANEL по

сравнению с CEST. И CEST, и PANEL эксперименты ясно демонстрируют, что существует перенос насыщения между CH_2 -протонами комплекса **VI**- H_2 (δ_{H} 2 м.д.), и свободным H_2 в растворе. Сигнал при -4 м.д. соответствует η^2 - H_2 лиганду в комплексе **VI**- H_2 . Обычно химический сдвиг комплекса с молекулярным водородом занимает промежуточное положение между химическими сдвигами свободного водорода и гидрида, будучи на несколько м.д. выше, чем химический сдвиг гидрида. Например, в случае комплекса железа $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{depe})_2](\text{BPh}_4)$ химические сдвиги диводорода и гидрида составляют -10.5 и -14.5 м.д., соответственно [121]; тогда как в случае рутениевого комплекса $\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{bq})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$ химические сдвиги диводорода и гидрида составляют -6.2 и -12.1 м.д., соответственно [122]. Отсутствие сигнала при -8 м.д. как в экспериментах CEST, так и в PANEL свидетельствует о стабильности гидридного комплекса **X** либо очень медленном обмене **X** со свободным водородом.

Таким образом, нами впервые экспериментально показано образование комплекса с молекулярным водородом в качестве интермедиата гетеролитического расщепления H_2 комплексами никеля $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^{2+}$ с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами, приводящего к образованию комплексов $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$, в которых один атом водорода связан с атомом Ni, а другой - с атомом азота. При этом реакционная способность $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^{2+}$ зависит от заместителей R1, R2, определяющих электронодонорную способность атомов фосфора и протонаакцепторную способность (основность) пendantsных атомов азота. Для оценки относительной протонакцепторной способности комплексов **IV**-**VII** и влияние введения *o*-пиридиновых заместителей на их протонирование мы исследовали взаимодействие с CF_3COOH (TFA), которая является менее сильной кислотой по сравнению с $[(\text{DMF})\text{H}]\text{OTf}$, используемым в качестве источника протонов при электрокаталитическом получении H_2 .

Титрование **VII** с помощью TFA в дихлорметане даёт только молекулярные водородно-связанные комплексы, образование которых подтверждается появлением полос ν_{CO} в ИК-спектрах при 1785 и 1766 см^{-1} и незначительными (около 0.05 м.д.) сдвигами сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Незначительное количество ионных форм (водородно-связанный трифторацетат-анион с $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}} = 1730$ и 1635 см^{-1} [57]) появляется только в присутствии примерно 4-кратного избытка кислоты (одна молекула TFA на один пendantsный аминный азот (Рисунок 38)). В этих условиях сигнал ЯМР ^{19}F TFA сдвигается от -76.37 до -76.05 м.д. и появляется новый резонанс при $\delta_{\text{F}} -76.73$, принадлежащий CF_3COO^- (Рисунок 39).

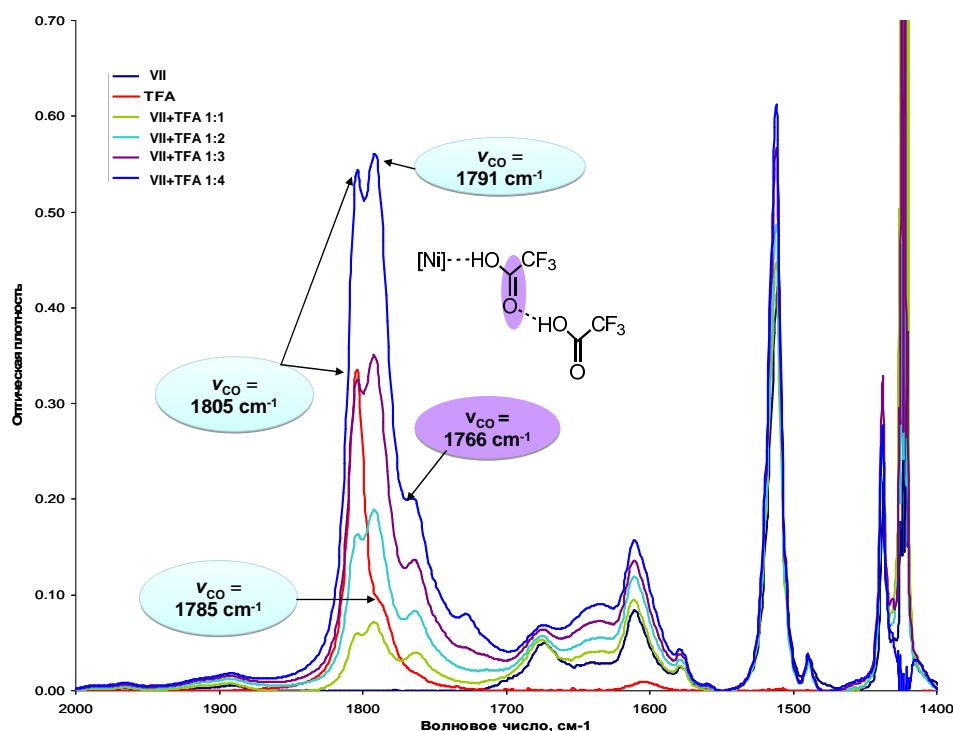


Рисунок 38. ИК спектры в области $\nu^{\text{as}}_{\text{CO}}$ и $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}}$ TFA при увеличении избытка TFA:VII от 1 до 4. $c(\text{VII}) = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 2$ мм, CH_2Cl_2 , 298 К. Спектры исходной TFA ($c = 7.5 \cdot 10^{-3}$ М; **красный**) и исходного комплекса VII ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ М; **тёмносиний**) даны для сравнения.

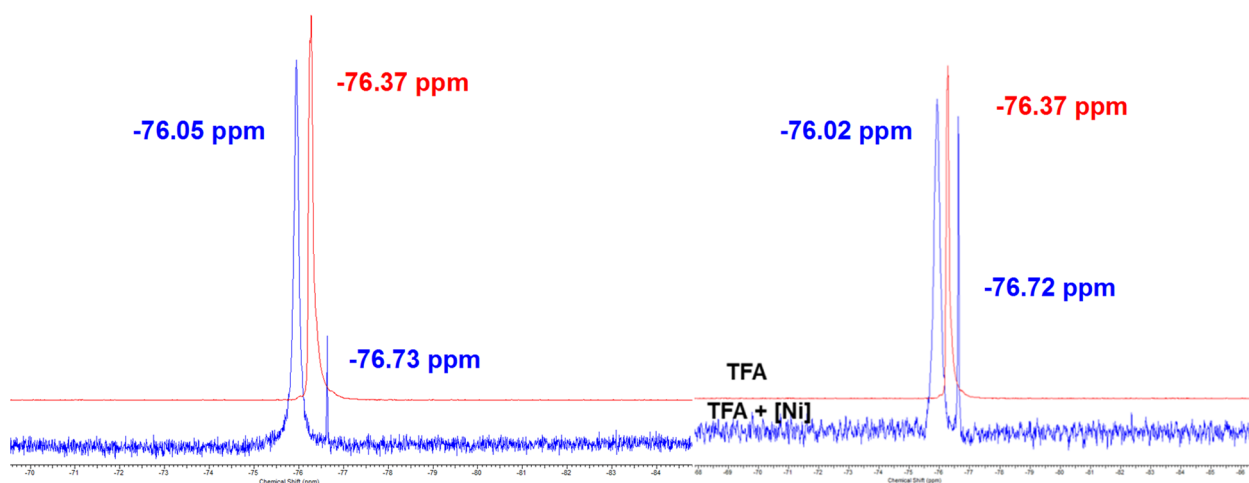


Рисунок 39. Спектры ЯМР ^{19}F CF_3COOH (красные линии) и её смеси 4:1 (синие линии) с комплексами VII (слева) и V (справа), CD_2Cl_2 , 298 К.

Введение *o*-пиридинного заместителя при атоме фосфора в комплексе V облегчает перенос протона. Сигнал аниона CF_3COO^- в спектре ЯМР ^{19}F (Рисунок 39) и соответствующие полосы в ИК-спектрах становятся более интенсивными (Рисунок 40). Более того, полоса $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}}$ (CF_3COO^-) = 1702 cm^{-1} появляется при более низком содержании кислоты (1.5-2.0 экв.), чем в случае фенил-замещённого комплекса VII. Сравнение pK_a в ацетонитриле [123] ряда аминов (Et_3N 18.8, PhCH_2NH_2 16.9, 2-MePy 13.3, Py 12.5, 4-

MeOPhNH₂ 11.8, PhNMe₂ 11.4, PhNH₂ 10.6, Ph₂NH 5.97) показывает, что наблюдаемые явления закономерны, поскольку основность пиридина хоть немного, но выше. Таким образом, полученные данные показывают, что введение пиридинового заместителя у атома фосфора диаза-дифосфациклооктанового лиганда способствует протонированию комплекса, и этим можно объяснить повышение каталитической активности комплекса в реакции электрохимического восстановления водорода.

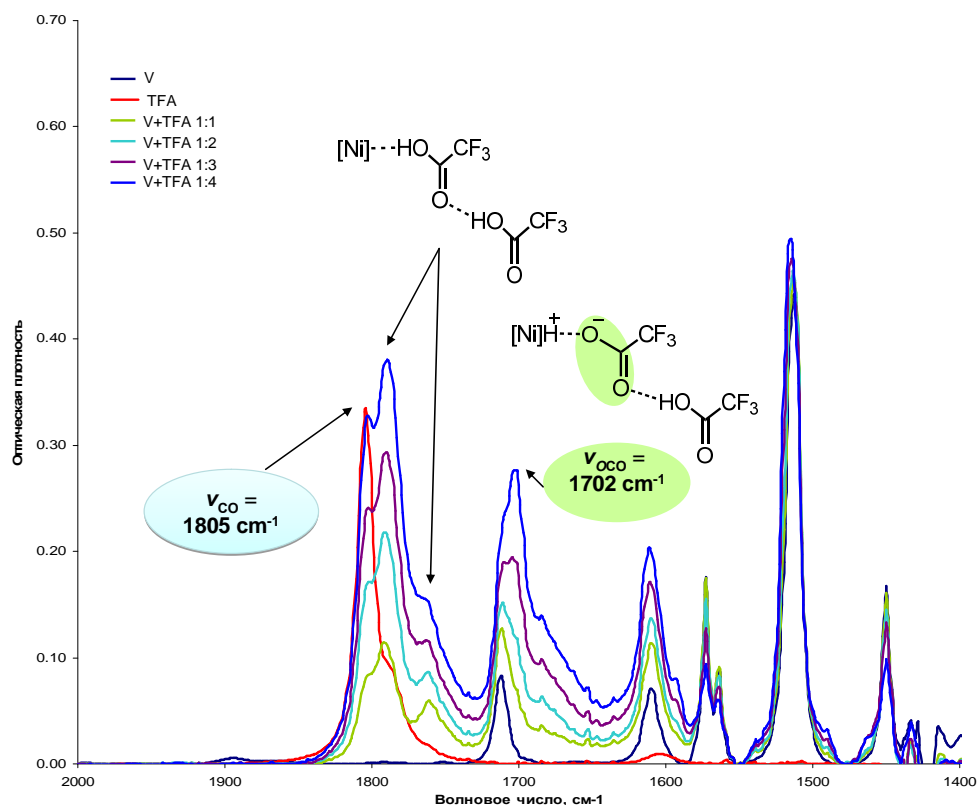


Рисунок 40. ИК спектры в области $\nu^{\text{as}}_{\text{CO}}$ и $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}}$ TFA при увеличении соотношения TFA:V от 1 до 4. $c(\text{V}) = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 2$ мм, CH_2Cl_2 , 298 К. Спектры исходной TFA ($c = 7.5 \cdot 10^{-3}$ М; **красный**) и исходного комплекса V ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ М; **тёмносиний**) даны для сравнения.

Таким образом, использованный набор 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых лигандов, где R1 = Ph, o-Py и R2 = p-Tol, Ph₂CH, позволил наблюдать и характеризовать *in situ* продукты гетеролитического расщепления H₂ – N-протонированные гидриды никеля(II) $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$, промежуточная роль которых в реакции комплексов $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^{2+}$ до сих пор только предполагалась. С помощью поляризации, индуцированной параводородом (PHIP), на примере комплекса VI (R1 = Ph, R2 = Ph₂CH) впервые обнаружено образование комплекса с молекулярным водородом $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Вероятно, это результат более слабой основности используемых лигандов $\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2$. Анализ литературных данных о pK_a протонированных боковых атомов азота (см., например, комплексы VII, XII ;Таблица 4) показывает, что координация с Ni^{II}

довольно слабо влияет на их основность, тогда как восстановление до Ni^0 оказывает более сильное влияние, снижая pK_a протонированных атомов азота на 5-6 единиц [100]. Боковые атомы азота в комплексах **IV-VII**, изученных нами, являются менее основными, чем производные N-бензила в **XII-XIII**. Гидридодонорность (HDA, определяемая как ΔG° для реакции $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}]^+ = [\text{Ni}]^{2+} + \text{H}^-$) [124] соответствующих комплексов $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^+$ оценивалась по восстановительным потенциалам $E_{1/2}(\text{II/I})$ (Таблица 4), которые сопоставимы с другими описанными комплексами этого типа [125]. Самым сильным донором гидрида в исследованной серии является **IV-H**, что соответствует высокой электрокаталитической активности **IV** в получении H_2 .

Зная энергии для отдельных модельных стадий переноса гидрида (HDA) и протона ($pK_a(\text{N-H})$), можно получить суммарную энергию реакции расщепления H_2 (Рисунок 23). Для комплексов **VII** и **XII** эти простые вычисления занижают энергию реакции, давая значения ΔG_{H_2} на 6-7 ккал/моль выше экспериментальных значений (Таблица 4). Это предполагает наличие кооперативной компоненты E_{coop} (уравнение 4) из-за синергетического действия акцептора гидрида Ni^{II} и протоноакцепторного бокового азота.

$$\Delta G_{\text{H}_2} = 76.0 - \text{HDA} - 1.364pK_a + E_{\text{coop}} \quad (4)$$

Гидридодонорность (HDA) комплексов никеля, как было показано, увеличивается с понижением энергии НСМО, делая $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^+$ более слабыми донорами гидрида [126]. Энергия НСМО уменьшается по мере увеличения тетраэдрического искажения, что может быть вызвано увеличением либо хелатного угла дифосфина, либо размера заместителей при атомах фосфора. Для комплекса **VI** баланс низкой HDA $\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}$ и относительно высокой основности амина вместе со значительным тетраэдрическим искажением (двугранный угол между плоскостями P^1NiP^2 и $\text{P}^1\text{NiP}^{2'}$ составляет 34.92° [106]) делает его склонным к связыванию H_2 и гетеролитическому расщеплению, что позволяет обнаруживать промежуточное соединение $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ с использованием $p\text{H}_2$ в экспериментах с химическим обменом насыщения (CEST) и частично отрицательной линией (PANEL).

Таким образом, с помощью поляризации, индуцированной параводородом (PHIP), на примере присоединения H_2 к комплексу **VI** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}_2\text{CH}$) впервые обнаружено образование комплекса с молекулярным водородом $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Пендантные атомы азота в комплексах **IV-VI**, изученных нами, являются менее основными, чем описанные в литературе производные $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (Таблица 4), что позволило стабилизировать $\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)$ интермедиат и замедлить процесс переноса второго протона от NiH к атомам азота, предотвращая образование комплексов $\text{Ni}(0)$. Все исследованные комплексы Ni^{II} демонстрируют обратимое гетеролитическое расщепление водорода в

мягких условиях с образованием $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)]^{2+}$.

3. Комплексы марганца и роль кооперации металл-лиганд в активации водорода

3.1 Кооперация металл-лиганд в реакциях каталитического гидрирования (обзор литературы)

В последние годы были получены соединения переходных металлов первого ряда, которые могут быть использованы в качестве гомогенных катализаторов для разнообразных органических реакций [127; 128], для которых обычно применяют комплексные соединения поздних переходных металлов. Соединения 3d металлов в целом имеют более низкую токсичность по сравнению с комплексными соединениями 4d и 5d металлов. Кроме того, 3d металлы значительно более распространены в земной коре, чем их более тяжелые 4d/5d аналоги [129]. При этом некоторые 4d металлы (Ru, Rh и Pd) и большинство металлов 5d (в частности Re, Os, Ir и Pt) являются редкими элементами с ограниченным числом месторождений, подходящих для их добычи (Рисунок 41).

| VI | VII | VIII | IX | X | XI |
|------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| Cr 126 | Mn 716 | Fe 43200 | Co 24 | Ni 56 | Cu 25 |
| Mo 1.1 | Tc | Ru 0.0001 | Rh $6 \cdot 10^{-5}$ | Pd 0.0004 | Ag 0.07 |
| W 1.0 | Re 0.0004 | Os $5 \cdot 10^{-5}$ | Ir $5 \cdot 10^{-5}$ | Pt 0.0004 | Au 0.0025 |

Рисунок 41 Содержание переходных металлов в земной коре (концентрация в миллионных долях). Голубой – $c > 100$ м.д., синий – от 1 до 100 м.д., фиолетовый – от 1 до $5 \cdot 10^{-4}$ м.д., красный – менее $5 \cdot 10^{-4}$ м.д.

Растущий спрос на предшественники благородных металлов и их стоимость обуславливают интерес к поиску их замены на более доступные и дешёвые 3d-металлы. Повышение эффективности гомогенных катализаторов достигается, в том числе за счет сложных по структуре лигандов, однако, это вносит соответствующий вклад в стоимость катализаторов на основе 3d-металлов. С другой стороны именно концептуальное использование функциональных пинцерных лигандов обусловило успешное развитие (де)гидрирования, катализируемого комплексами металлов первого переходного ряда [130]

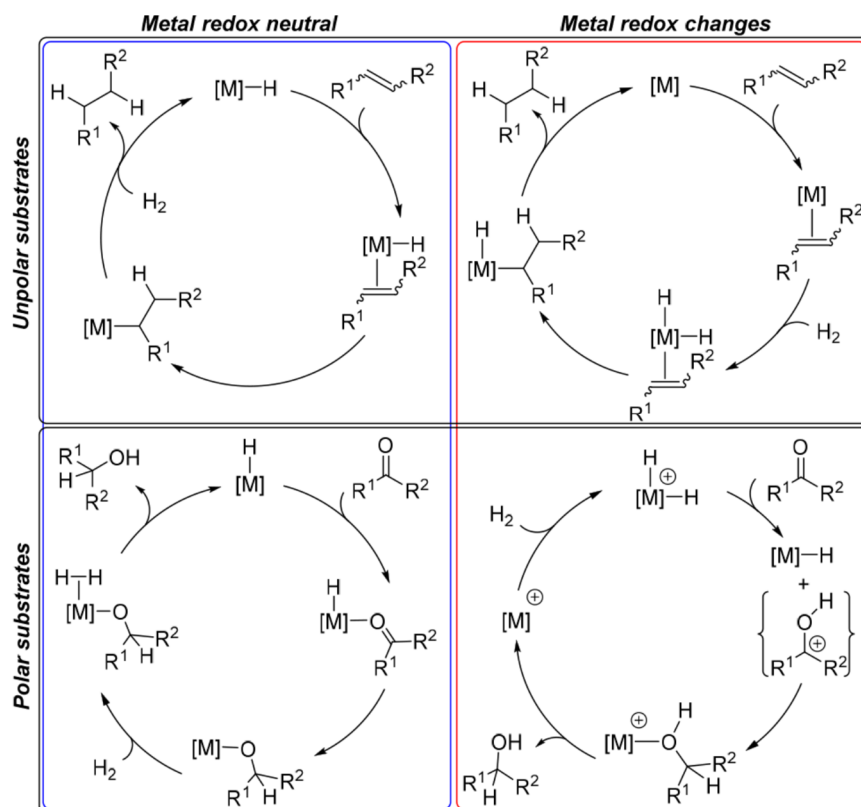


Схема 22. Схематическое представление типичных циклов гидрирования олефинов и карбонильных групп с формальными изменениями степеней окисления металлов (справа) и без них (слева).

Для гидрирования олефинов и карбонильных групп хорошо известны два “обычных” механистических сценария (Схема 22) [131]: дигидридные механизмы (справа) включают в себя связывание субстрата, ступенчатый перенос протона и гидрид-иона на субстрат и окислительное присоединение H_2 , сопровождающиеся формальными изменениями степени окисления металла ± 2 . В рамках моногидридного механизма (Схема 22 слева) восстановление металлов предотвращается посредством гетеролиза H_2 с переносом протона от диводородного лиганда к алкил- (гидрирование олефина) или алкокси- (гидрирование карбонила) лиганду. Эти представления определяют соответствующие параметры, которые задают термодинамические рамки для сравнения катализаторов на основе 3d и 4d/5d металлов: (1) константы связывания субстрата, (2) прочность связи М-Н в сравнении с прочностью связи М-С/О, оцениваемой по свободной энергии диссоциации связи (bond dissociation free energy, BDFE) для гомолитических процессов или гидридности (свободной энергии отрыва гидрид иона, ΔG_{H^-}) и pK_a для переноса гидрида или протона, соответственно, и (3) кислотность промежуточного комплекса с молекулярным водородом, выраженная в $pK_a(M-H_2)$ [132]. Эти параметры следует рассматривать в контексте двух принципов построения лигандов, которые сыграли важную роль в создании металлокомплексных катализаторов на основе металлов первого ряда: использование редокс-активных пинцерных лигандов и кооперации металл-лиганд.

3.1.1 Кооперация металл-лиганд

Гидриды переходных металлов первого ряда, как правило, характеризуются значениями $BDFE(M-H)$ примерно на 5-10 ккал/моль ниже по сравнению с более тяжелыми аналогами [133; 134]. Кроме того, обмен лигандов, таких как CO, на фосфин или фосфит, оказывает незначительное влияние (в пределах ошибки) на значение $BDFE(M-H)$. Судя по довольно ограниченному массиву систематических данных, $BDFE$ гидридов переходных металлов первого ряда, по-видимому, находятся на нижнем пределе того, что требуется для окислительного присоединения H_2 ($BDFE(H_2)_{MeCN} = 102$ ккал/моль [133; 134]). Исходя из этого, катализаторы на основе 3d металлов, как правило, менее пригодны для участия в циклах гидрирования, которые протекают через окислительное присоединение H_2 (Схема 22, Рисунок 42).

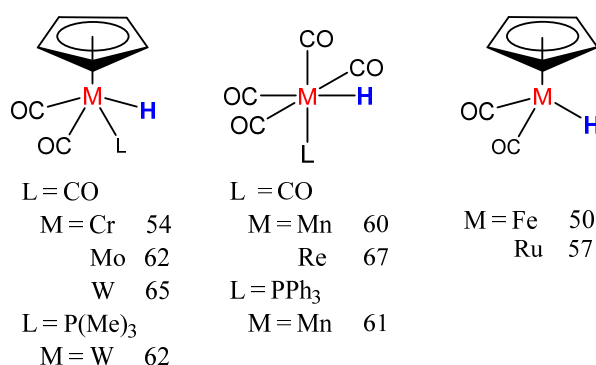
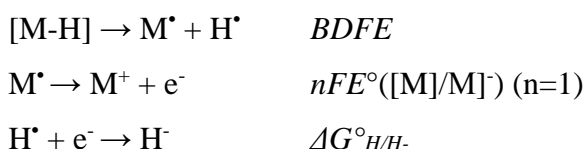


Рисунок 42. Свободная энергия диссоциации связи M-H ($BDFE(M-H)$), в ккал/моль) для некоторых комплексов в ацетонитриле.

Ионное гидрирование, которое основано на гетеролизе H_2 , представляет альтернативный механизтический путь [135]. Активация и перенос H_2 по такому пути термодинамически определяются кислотностью (pK_a) и гидридностью (ΔG_{H-}) M-H связи. Наиболее полный массив экспериментальных данных pK_a для металлгидридных и диводородных комплексов был собран для соединений металлов 8 группы, но с ограниченными примерами для полных серий Fe/Ru/Os в идентичной координационной сфере [46]. Четкой тенденции вдоль группы выявлено не было, но различия в pK_a между железом и рутением, как правило, невелики, в пределах 1-2 единиц, в то время как соединения осмия менее кислые, что объясняется более сильной связью M-H у 5d металлов [46]. Фактически, методы оценки M-H кислотности, использованные в работах Морриса [136], не дают различий между металлами первого и второго ряда.

Гидридность связи M-H сильно зависит от металла и лиганда. В пределах гомологичной серии металлов 10 группы $[M^IIH(дифосфин)_2]^+$ гидридонозная способность (HDA), определяемая как величина свободной энергии разрыва связи M-H ΔG_{H-} изменяется в ряду Ni \gg Pt > Pd [137]. При этом для комплексов никеля получены значительно более высокие

значения энергии отрыва гидрид-иона (более чем на 40 ккал/моль), что делает никель(II) самым слабым донором гидридов в этой серии. Та же тенденция наблюдается, например, для комплексов $[M^{III}H_2(\text{дифосфин})_2]^+$ и $M^IH(\text{дифосфин})_2$ ($M = Co, Rh$) [137] или в расчетных значениях гидридности для $MH(CO)_5$ ($M = Mn$ (HDA = 59.6 ккал/моль), Re (HDA = 48.3 ккал/моль)) [138]. Для широкого спектра гидридов 3d-5d переходных металлов гидридность (HDA от 30 до 75 ккал/моль) демонстрирует линейную корреляцию с потенциалами одноэлектронного восстановления комплексов металлов в их соответствующей форме акцептора гидрида ($E^\circ([M]/[M]^-)$) (Схема 23, Рисунок 43) [137]. Из термохимического цикла (Схема 23) гидридность HDA может быть выражена как функция BDFE(M-H) и свободных энергий для восстановления комплекса, рассчитываемой из $E^\circ([M]/[M]^-)$, и свободного атома водорода ($\Delta G^\circ_{H/H^-}$):



$$HDA(\Delta G^\circ_{H^-}) = BDFE_{M-H} + nFE^\circ([M]/[M]^-) + \Delta G^\circ_{H/H^-}$$

Схема 23. Гидридность в терминах BDFE и $E^\circ([M]/[M]^-)$

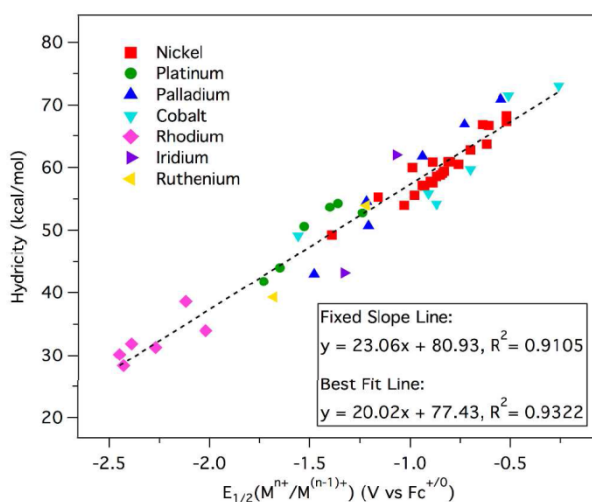


Рисунок 43. Корреляция HDA с $E^\circ([M]/[M]^-)$ исходного комплекса. Фиксированная линия наклона дана пунктирной линией. Данные из работы [137].

Существование такой корреляции (Рисунок 43) позволяет предположить, что влияние вариации BDFE(M-H) на гидридность сравнительно невелико по сравнению с влиянием окислительно-восстановительного потенциала. Следовательно, сильные доноры гидридных атомов водорода могут быть получены для комплексов с низким зарядом и низкими степенями окисления металлов, и сильными σ -донорными лигандами (гидриды,

алкилфосфины). Такие лиганды в *транс*-положении по отношению к гидриду увеличивают его лабильность, приводящую к дополнительному уменьшению BDFE(M-H) и, следовательно, увеличению гидридности. Соответствующие тенденции были обнаружены для рутеневых катализаторов гидрирования кетонов [RuHX(PPh₃)₂(диамин)] (X = NСMe, СО, Cl, OMe, OPh, ССMe, Н) [139; 140]. Таким образом, варьируя структуру лигандов возможно влиять на гидридодонорную способность металлокомплексов и их активность в катализе, в том числе за счёт металл-лигандной кооперации. В частности, концептуальный переход к катализу 3d-металлами стал возможен в значительной степени именно благодаря использованию функциональных лигандов, которые могли бы служить в качестве акцептора протона для облегчения гетеролиза молекулы Н₂. Исходя из этих соображений, сильнополюсные пинцерные лиганды кажутся хорошим выбором благодаря сильной σ-донорной способности и широким возможностям для металл-лигандной кооперации. Данный подход внес значительный вклад в развитие катализаторов гидрирования полярных двойных и тройных связей.

Классическими примерами катализа комплексом драгоценного металла с кооперацией металл-лиганд является катализатор Шво (**94**), содержащий ОН-замещенный циклопентадиенильный лиганд [141], и ряд катализаторов, открытых группой Нойори, содержащих в качестве лигандов первичные диамины (**95**) [142] (Рисунок 44). Катализаторы Нойори обладают необычной активностью, стерео- и хемоселективностью при гидрировании связей С=О по сравнению с С=С. [142] “NH-эффект” был подтвержден резким падением активности катализатора в отсутствие N-H групп. Первоначально он был приписан совместному расщеплению Н₂ металлом и депротонированным амидным лигандом, приводящим к аминокридному комплексу с *syn*-конфигурацией. На сегодняшний день наиболее вероятными представляются пошаговые внешнесферные механизмы, которые были предложены как альтернативный путь прямому участию амидного интермедиата в катализе (Рисунок 45) [143].

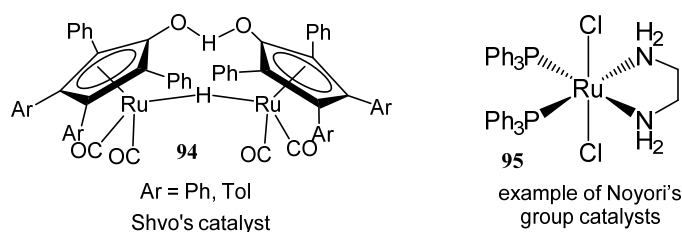


Рисунок 44. Структура катализатора Шво и пример одного из катализаторов, открытых группой Нойори.

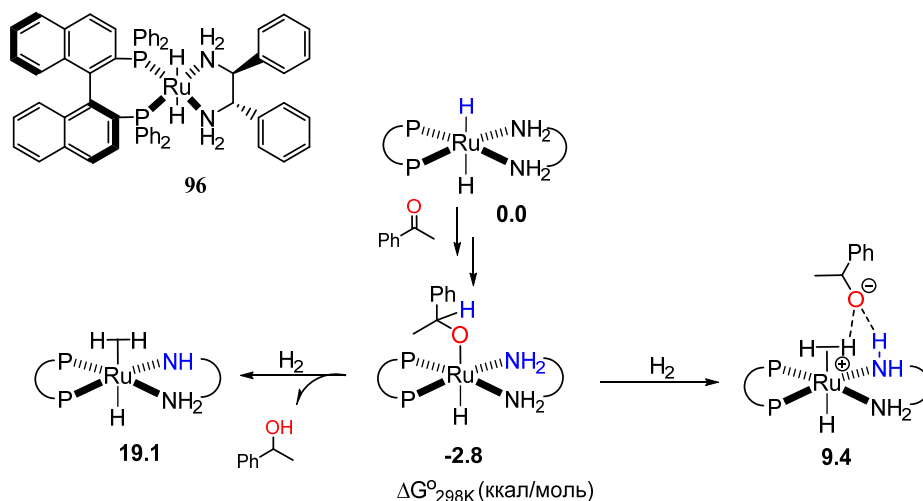


Рисунок 45. Реакции между *транс*-[RuH₂((S)-binap)((S,S)-dppe)] (**96**) и ацетофеноном. Показаны ключевые интермедиаты и расчётные значения энергии Гиббса их образования.[143]

Для описания участия вспомогательных лигандов в этих восстановительных превращениях в современной литературе используется несколько терминов [144]. Для аминных катализаторов Нойори и аналогичных систем обычно применяют термин "бифункциональный катализ" [145] и определение кооперации металл-лиганд (MLC) по Грюцмахеру [144], которое требует, чтобы лиганды активно участвовали в активации субстрата и способствовали катализу ионом металла синергетическим образом. В случае лигандов типа Нойори увеличение скорости в циклах ионного гидрирования может происходить за счет взаимодействия субстрата с функциональными группами металлокомплекса, приводящего к поляризации субстрата, или внешнесферной стабилизации анионных продуктов восстановления посредством водородной связи (Рисунок 45) [145], что соответствует термину "бифункциональный катализ" [146]. В данной работе мы будем использовать широко распространенное определение Мильштейна для механизмов металл-лигандной кооперации, которое подразумевает обратимые химические превращения в лиганде в ходе каталитического цикла (Схема 24, Рисунок 46) [147]. Тем не менее, стоит согласиться с аргументами Дуба и Гордона, показывающими, что роль этих лигандов в катализе может быть разнообразной и определяться тонкими эффектами, что зачастую открывает возможность для реализации различных близких по энергии каталитических путей [147].

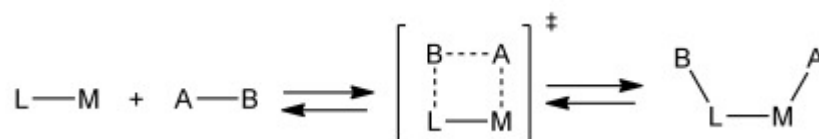


Схема 24. Активация связи с помощью металл-лигандной кооперации

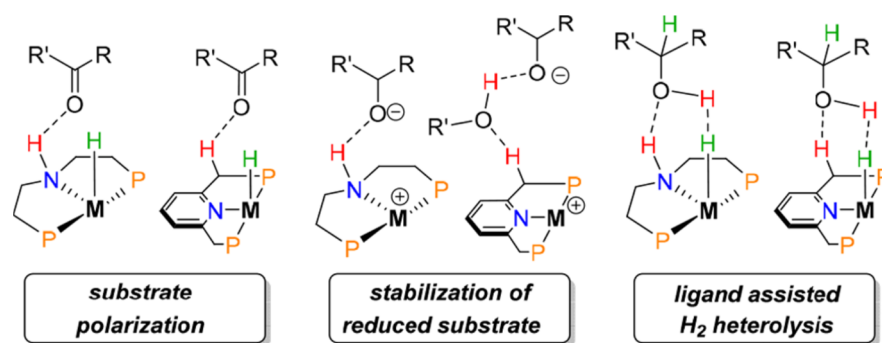


Рисунок 46. Примеры внешнесферной кооперации пинчерных лигандов в катализе реакций гидрирования/дегидрирования.

За последние два десятилетия было представлено несколько пинчерных систем в качестве кооперативных лигандов в катализе реакций гидрирования/дегидрирования с превосходными характеристиками (Рисунок 47), которые стали очень часто использоваться различными исследователями [147]. Алифатический PN^{HP} “аминопинчерный” мотив напоминает первоначальные катализаторы Нойори и широко используется в реакциях гидрирования/дегидрирования, катализируемых металлами первого ряда. По сравнению с лигандами на основе ароматических пиридина (PN^{PyP}) и триазина (PN^{TzP}), боковая часть PN^{HP} лиганда проявляет высокую степень гибкости, вопреки первоначальному определению пинчерного лиганда [148].

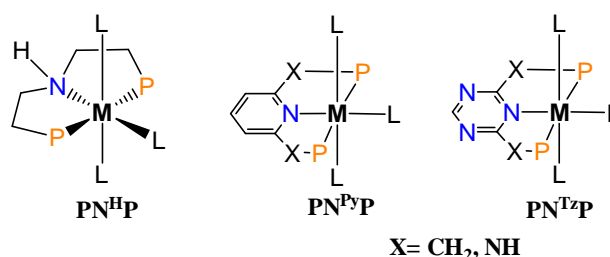


Рисунок 47. Пинчерные системы с кооперацией металл-лиганд, наиболее часто используемые в катализе реакций гидрирования/дегидрирования металлами первого переходного ряда.

В случае PN^{PyP} и PN^{TzP} лигандов ($\text{X} = \text{CH}_2$) депротонирование метиленовой группы в боковой цепи дает анионный “деароматизированный” пинчерный лиганд амидного типа (Схема 25) [149]. Такие деароматизированные комплексы способны к стехиометрическому кооперативному гетеролизу H_2 путем 1,3-присоединения через металл-лигандную систему. Долгое время считалось, что подобная реакционная способность имеет значение для катализа. Однако недавно было показано, что в присутствии спиртов немедленно происходит протонирование деароматизированного лиганда с образованием алкокси комплекса, который в дальнейшем и участвует в каталитическом цикле [150]. Введение NH -групп в боковую цепь PN^{PyP} и PN^{TzP} лигандов (Рисунок 47) позволяет сохранить жесткость пинчерного фрагмента и при этом использовать более кислые вторичные аминные группы

[151].



Схема 25. Активация связи Y-H, включающая ароматизацию-деароматизацию пинцерного лиганда.

3.1.2 Комплексы Mn(I) в качестве катализаторов реакции гидрирования и гидрирования с переносом атома водорода

Применение описанных выше MLC-лигандов оказало огромное влияние на развитие катализа металлами первого переходного ряда, особенно Mn, Fe и Co [127; 128; 152; 153]. Оказалось, что, подобно своим благородным аналогам, комплексы 3d металлов катализируют ряд реакций, связанных с гидрированием или дегидрированием [154].

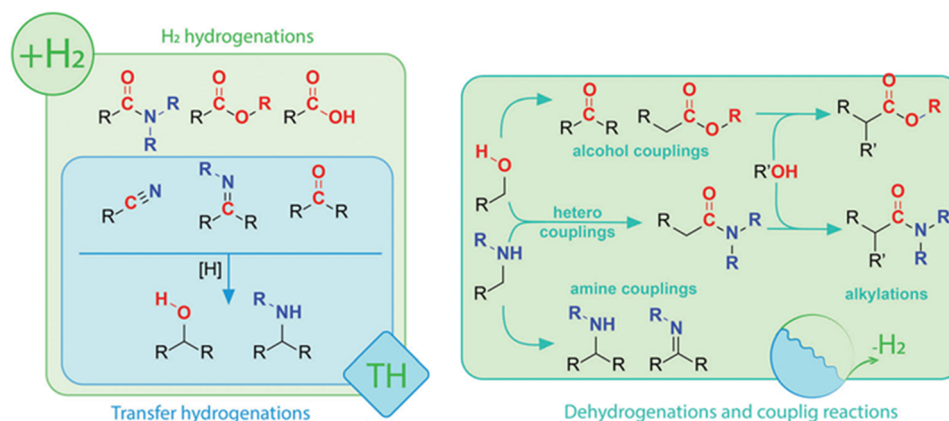


Схема 26. Слева: Примеры субстратов для реакций гидрирования (H₂) и трансферного гидрирования (ТН). Справа: Примеры последующих one-pot превращений для синтеза различных веществ из соответствующих спиртов и аминов.

Восстановление полярных связей с помощью гомогенных катализаторов на основе Mn было впервые описано только в 2016 г. в работах сразу нескольких групп [155; 156]. Данное направление является быстро развивающимся, менее чем за год после этого открытия было опубликовано множество работ по гидрированию на марганцевых катализаторах, включая обзоры по применению комплексов Mn в органическом синтезе (Схема 26)[128; 152; 157; 158]. Активные марганцевые катализаторы гидрирования были получены на основе практически всех описанных выше пинцерных лигандов (Схема 27).

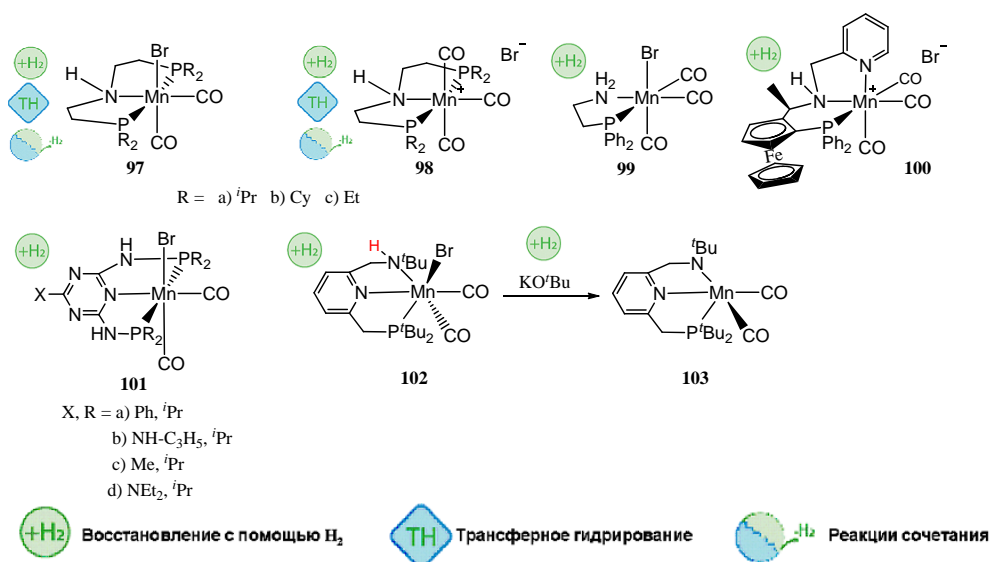


Схема 27. Примеры Mn катализаторов с указанием типа осуществляемых превращений.

Первый пример хорошо охарактеризованного марганцевого катализатора для гидрирования был получен группой Беллера с использованием аминорфосфинового PN^HP лиганда [155]. Комплексы **97a,b** (Схема 27) оказались активны в реакциях гидрирования ароматических и алифатических нитрилов, кетонов и альдегидов [155]. В более поздних работах той же группы расширили область применения соответствующих марганцевых пинцеров для гидрирования сложных эфиров [159; 160]. Интересно, что катализаторы **97a,b** были умеренно активными в реакции гидрирования метилбензоата при температурах до 120 °С и давлении H₂ до 80 бар при загрузке катализатора 2 мол% и 10 мол% ^tBuOK. Однако, использование менее стерически нагруженных катализаторов **98c** и **97c** позволило достичь превосходных выходов в значительно более мягких условиях [159; 160]. Исследование реакционной способности на примере **97a** позволило предложить механизм реакции, включающий депротонирование и образование гидридного комплекса **97H**, активного в данном типе превращений (Схема 28) [160].

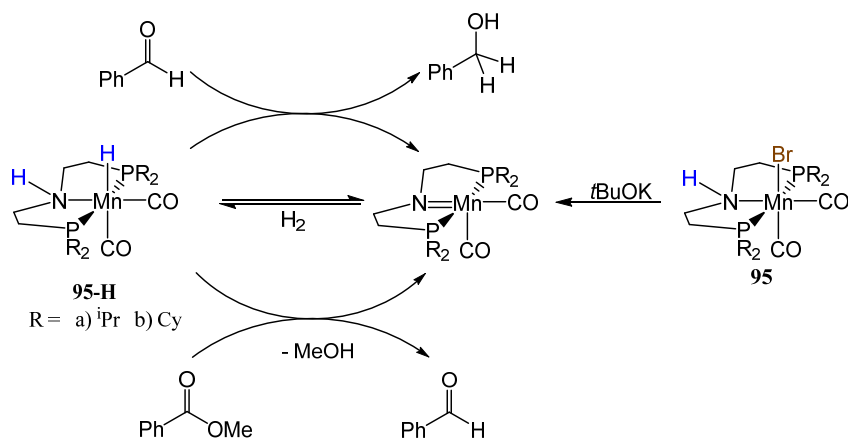


Схема 28. Предложенный механизм восстановления кетонов и сложных эфиров комплексом марганца(I) [160].

Модификация амин-содержащего пинцерного лиганда введением хемилабильной пиридиновой группы и стереоцентра в комплексе **100** (Схема 27) позволила получить превосходные выходы в реакциях гидрирования асимметричных кетонов и сложных эфиров до соответствующих спиртов [161]. Интересно отметить, что восстановление обоих субстратов проводилось в спиртовых растворителях – этаноле для кетонов и изопропанол для сложных эфиров, что обычно является непростой задачей для распространённых катализаторов на основе Ru. К сожалению, авторы статьи не обсуждают механизм данной реакции. Стоит отметить, что процесс восстановления ведут в протонных растворителях (этанол, изопропанол), поэтому восстановление кетонов и эфиров здесь может протекать по механизму трансферного гидрирования. Примечательно, что восстановление кетонов в присутствии **98c** характеризуется высокой стереоселективностью (более 70%, а в отдельных случаях достигает 91%) [161].

Интересно, что более простой комплекс марганца, **99** (Схема 27), содержащий один бидентантный PN-лиганд вместо пинцерного лиганда, также проявляет каталитическую активность в реакции гидрирования сложных эфиров [162]. При этом катионный комплекс с двумя PN лигандами, $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PN})_2]^+$, оказался значительно менее активен в реакции гидрирования модельного субстрата – метилбензоата, чем его монофосфиновый аналог $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PN})]^+$. Необычной особенностью **99** является зависимость достижения полной конверсии эфира от высокой загрузки основания *t*BuOK (до 75 мол%) как промотора. Авторами работы было продемонстрировано, что введение дополнительного количества основания в остановившуюся каталитическую реакцию, в экспериментах с меньшими нагрузками основания, реанимирует каталитическую систему, после чего реакция восстановления сложного эфира идёт до полной конверсии. Авторы выдвигают гипотезу, что ингибирование катализа происходит на стадии образования Mn-алкоксидного интермедиата, которому для преобразования в каталитически активный амид марганца необходимо вступить в реакцию с дополнительным количеством *t*BuOK, по аналогии с катализаторами на основе Ru (Схема 29) [163].

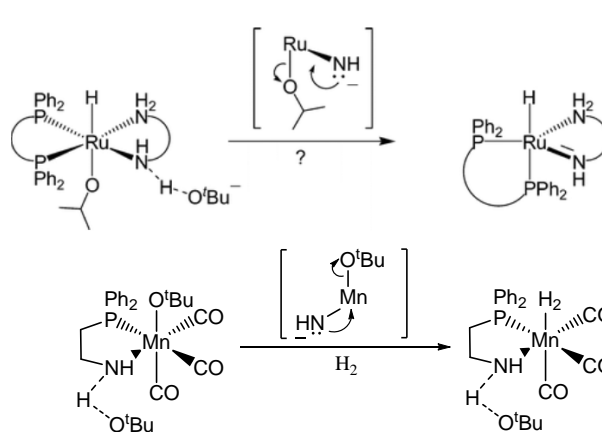


Схема 29. Предположительная роль основания в реакциях каталитического гидрирования на Ru-комплексах.

Комплекс **102** на основе несимметричного пиридин-содержащего пинцерного лиганда Мильштейна $\text{PN}^{\text{Py}}\text{N}$ (Схема 27) [159] катализирует восстановление сложных эфиров до соответствующих спиртов при давлении H_2 в 20 бар и 100°C в присутствии 1 мол% катализатора, что можно рассматривать как увеличение активности катализатора PNP-типа. Наличие вторичного аминного донора в **102** делает его аналогом $\text{PN}^{\text{H}}\text{P}$ лигандов: $\text{PN}^{\text{Py}}\text{N}^{\text{H}}$ также депротонируется при реакции с tBuOK с образованием амидокомплекса **103**, который проявляет каталитическую активность в отсутствие оснований. Природа основания-промотора оказывает заметное влияние на каталитическое поведение **102**, причем использование более сильного основания KH , которое по основности превосходит KOtBu и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (KNMDS), положительно сказывается на выходе продукта гидрирования. Например, реакция восстановления гексил гексаноата до спирта водородом (20 бар, 100°C , 22-23 ч) в толуоле в присутствии 2 мол% основания проходит с выходами: 99% (KH), 54% (KNMDS) и 31% (tBuOK). [159] Это говорит о том, что добавка основания необходима для активации галогенидного катализатора **102** и обеспечивает образование амидного интермедиата **103** – предшественника каталитически активных гидридных комплексов Mn , аналогичных **97-H** (Схема 27). Отдельно стоит отметить, что, скорее всего, требование к степени окисления атома металла в металлокомплексных катализаторах на основе соединений Mn(I) является строгим. Так, например, исследование гидрирования кетонов в присутствии $\text{PN}^{\text{Tz}}\text{P}$ -комплексов марганца **101** показало, что замена Mn(I) ($\text{Mn}(\text{PN}^{\text{Tz}}\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}$) на Mn(II) ($\text{Mn}(\text{PN}^{\text{Tz}}\text{P})\text{Cl}_2$) приводит к дезактивации катализатора [156].

В катализе на основе комплексов марганца обычно предполагали, что реакция гидрирования на марганце протекает через образование амидного интермедиата, предшествующего активации молекулярного водорода. Относительно недавно было показано, что при активации бромидного комплекса Mn(I) **104** с помощью KNMDS мостиковая CH_2 группа фосфин-N-гетероциклического карбенового лиганда (NHC) может

быть депротонирована с образованием NHC-фосфинометанидного продукта **105**, который легко активирует H_2 через неклассический способ взаимодействия металл-лиганд (Схема 30) [164]. Данный тип комплексов Mn(I) проявил активность в реакциях гидрирования кетонов с высокими выходами.

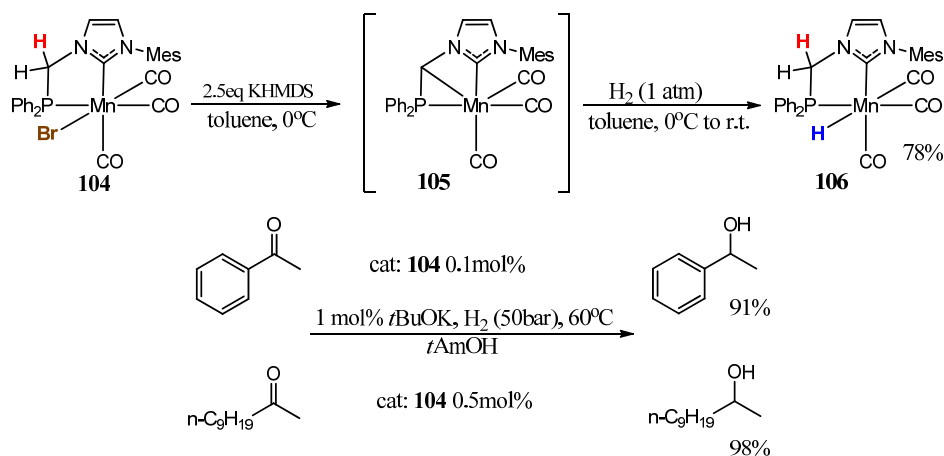


Схема 30. Каталитическая активность комплекса **104** в реакции восстановления кетонов.

Аналогичная активность должна наблюдаться и для других комплексов Mn(I) содержащих мостиковую группу CH_2 между двух гетероядер таких, как фосфор и азот. В качестве простейшего примера лиганда с группой $P-CH_2-P$ можно привести бис(дифенилфосфино)метан ($dppm$). Начиная с новаторской работы Шо [165], хорошо известно, что мостиковый CH_2 фрагмент координированного $dppm$ лиганда можно легко депротонировать с образованием стабильных соединений, несущих анионный бис(дифенилфосфино)метанидный ($dppm^-$) каркас (Схема 31, (a)). Нуклеофильный характер мостикового атома углерода в таких соединениях впоследствии был использован для получения различных производных $dppm$, функционализированных по основной цепи [165] (Схема 31, (b)), и би- или полиметаллических соединений [166; 167] (Схема 31, (c)). Однако, несмотря на широкое применение комплексов с $dppm$ лигандами в гомогенном катализе [168], в литературе отсутствуют примеры, когда такие хелатирующие лиганды задействованы в каталитических превращениях за исключением эффективной индукции хиральности в P -хирогенных лигандах [169]. Поэтому задачей нашего исследования явилось изучение возможности участия взаимопревращения $dppm/dppm^-$ в координационной сфере переходного металла в активации водорода посредством кооперации металл-лиганд на примере комплексов $Mn(CO)_3Br(dppm^R)$.

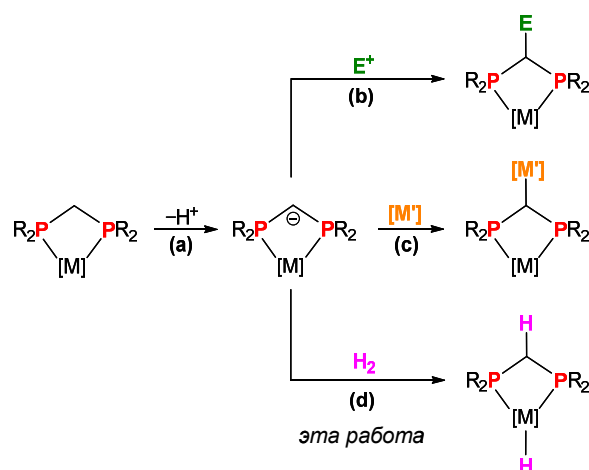


Схема 31. Реакции депротонированного $dppm^-$ лиганда в комплексах переходных металлов

3.2 Кооперативная активация H_2 в комплексах $Mn(I)$ *fac*- $[(dppm^R)Mn(CO)_3Br]$ (Обсуждение результатов)

Марганец способен к образованию комплексов в различных степенях окисления. При этом, как было показано в работе [156], степень окисления Mn^{1+} , по-видимому, является строгим требованием к каталитической активности, что накладывает значительные синтетические ограничения. При этом получение комплексов $Mn(I)$ для гидрирования затрудняется проблемой отсутствия подходящих предшественников $Mn(I)$. Что еще более важно, координационные соединения $Mn(II)$, которые обычно легко получить из соответствующих галогенидных солей MnX_2 , не могут быть использованы для получения соединений $Mn(I)$, что ограничивает исследователей малым набором карбонильных предшественников $Mn(0/I)$, например, $Mn_2(CO)_{10}$ и $Mn(CO)_5Br$. В результате карбонильные лиганды, стабилизирующие $Mn(I)$, часто сохраняются при комплексообразовании с органическим лигандом. Поскольку замена карбонильных лигандов обычно затруднена, их присутствие ограничивает потенциальное разнообразие реакций, доступных для комплексов марганца. Тем не менее, гидриды Mn могут быть получены из соответствующих $L-Mn$ карбонилбромидов или амидных комплексов (Схема 32) [170].

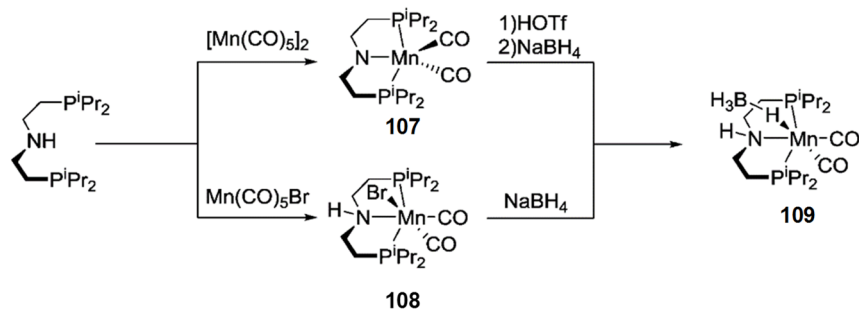


Схема 32. Примеры получения и реакционной способности PN^HPR комплексов Mn .

Так как задачей нашего исследования является изучение возможностей участия

взаимопревращения $dppm/dppm^-$ в координационной сфере переходного металла в активации водорода посредством кооперации металл-лиганд (Схема 31, (d)), то для решения данной задачи были синтезированы и исследованы комплексы Mn(I): $Mn(dppm^R)(CO)_3X$ ($R = H, Me, Ph; X = H, Br$) (Схема 33). Данные комплексы хорошо известны [171; 172], а наличие карбонильных лигандов позволяет использовать ИК спектроскопию для мониторинга их превращений.

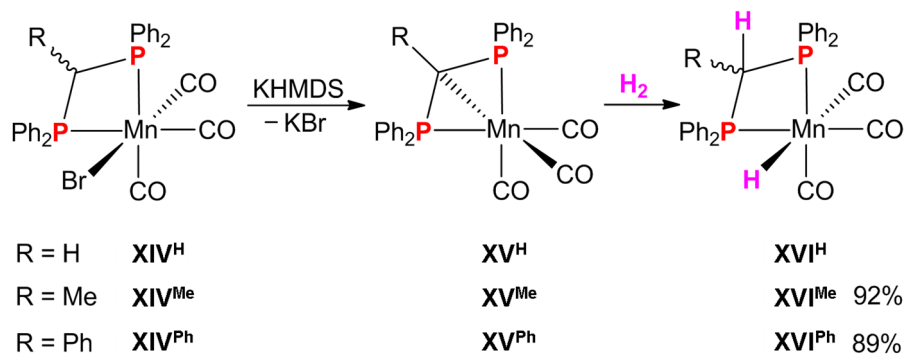


Схема 33. Синтез дифосфинометанидных комплексов Mn(I) XV^R ($R = H, Me, Ph$) и их взаимодействие с водородом.

Согласно данным ИК спектроскопии дегидробромирование $fac-[(\kappa^2-dppm)Mn(CO)_3Br]$ (XIV^H) [173] с помощью KHMDS (1.05 эквив.) в толуоле при комнатной температуре даёт новый продукт (V^H) с количественным выходом (Рисунок 48). Комплекс XV^H имеет три интенсивные полосы колебаний ν_{CO} при 1997, 1919 и 1907 cm^{-1} , значительно смещенные в сторону низких частот по сравнению с частотами исходного соединения XIV^H (ν_{CO} 2023, 1955, 1918 cm^{-1}) (Рисунок 48).

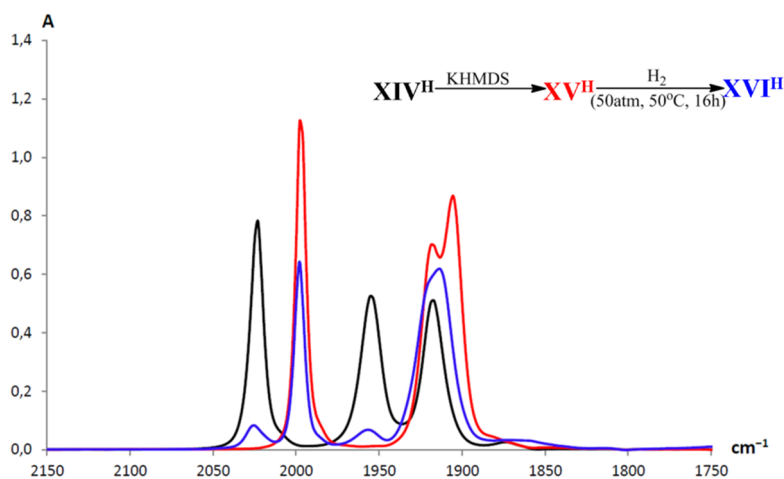


Рисунок 48. ИК спектр комплекса $fac-XIV^H$ в толуоле (черный); интермедиат $fac-XV^H$ получен путём прибавления KHMDS (красный), и после взаимодействия $fac-XV^H$ с H_2 (50 атм), 50°C, 16ч. (синий).

При этом оба комплекса характеризуются сигналами с практически одинаковым химическим сдвигом в спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$: $\delta_p = 12.4$ м.д. для V^H и 13.4 м.д. для IV^H .

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C для V^{H} чётко указывают на присутствие алифатического CH фрагмента, наблюдаемого в виде экранированных триплетов при δ_{H} 0.87 м.д. ($^2J_{\text{PH}} = 6.9$ Гц) и $\delta_{\text{C}} -10.2$ м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), что однозначно подтверждает депротонирование мостиковой метиленовой группы dppm лиганда.

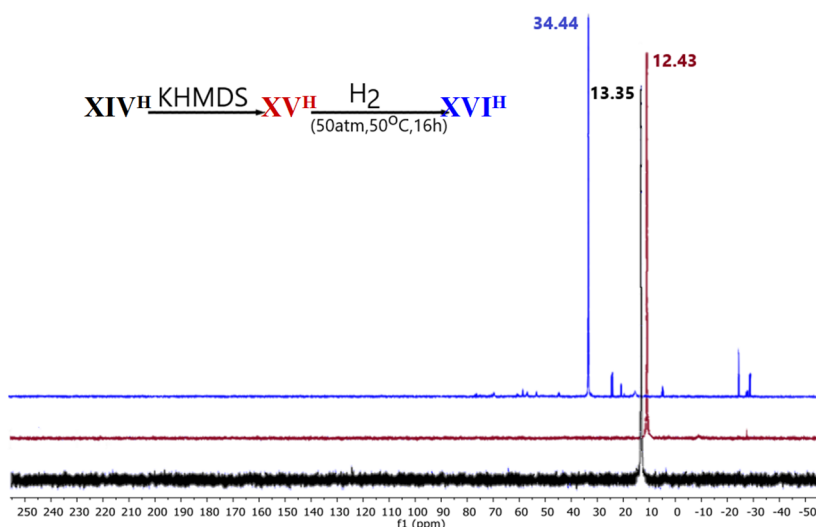


Рисунок 49. ЯМР спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25 °С) комплекса $\text{fac-XIV}^{\text{H}}$ (чёрный); fac-XV^{H} (красный); сырой продукт ($\text{fac-XVI}^{\text{H}}$), полученный по реакции комплекса XV^{H} с водородом (50 атм, 50°С) (синий).

Первые эксперименты по выяснению реакционной способности комплекса XV^{H} с водородом показали, что перемешивание раствора XV^{H} в толуоле в течение ночи при давлении H_2 1 атм. при 25°С даёт очень сложную смесь продуктов и лишь следовые количества ожидаемого продукта активации H_2 – гидридного комплекса $\text{fac}-[(\kappa^2\text{-dppm})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ (XVI^{H}). Образование XVI^{H} подтверждено путём сравнения с данными ЯМР комплекса, синтезированного независимо по известной методике. Та же самая реакция в более жёстких условиях (50 атм. H_2 , 50°С, 16 ч.) дала XVI^{H} в качестве основного компонента (по данным ИК и ЯМР спектроскопии) (Рисунок 49, Таблица 5). Таким образом, впервые продемонстрировано, что депротонированный dppm лиганд может участвовать в кооперативной активации H_2 .

С целью оптимизации эффективности этой реакции, а именно для того чтобы изменить активность dppm^- лиганда, нами были введены донорные и акцепторные заместители в CH_2 мостик. Комплексы $\text{fac}-[(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH(R)PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}]$ (XIV^{Me} , $\text{R} = \text{Me}$; XIV^{Ph} , $\text{R} = \text{Ph}$; (Схема 33)) были получены с выходами около 90% из соответствующих замещённых производных dppm [174; 175] и $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$. По данным ЯМР спектроскопии (Рисунок 50) оба соединения в растворе существуют в виде смеси двух изомеров, различающихся расположением CH фрагмента в лиганде относительно атома брома в бромидном комплексе (*syn*- и *anti*- относительно бромидна), аналогично тому, как это наблюдалось для комплекса

fac- $[(\kappa^2\text{-}P,C\text{ Ph}_2\text{PCH(Me)-NHC})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{I}]$, имеющего хиральный центр между фосфиновым и NHC-фрагментами [164]. Данный тип изомерии возможен и для соответствующих гидридных комплексов XVI^{Me} и XVI^{Ph} (Рисунок 51). При синтезе комплексов XIV^{Me} и XIV^{Ph} *syn*- и *anti*-изомеры должны образовываться примерно в равном соотношении, то есть статистически. Однако для этих комплексов так же возможна *fac*-, *mer*-изомерия, причём *mer*-изомеры являются интермедиатами перехода *fac,syn*- в *fac,anti*- (Схема 34). Этот переход может осуществляться посредством вращения фрагмента $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{H}$). На соотношение этих изомеров (положение термодинамического равновесия между ними) может влиять стерическая нагруженность заместителя в *dprrm*-лиганде за счёт затруднения вращения фрагмента $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{H}$). Так, в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для исходных бромидных комплексов XIV^{Me} и XIV^{Ph} наблюдаются два сигнала, относящиеся к двум изомерам (Рисунок 50). Измерения, проведенные для гидридных комплексов XVI^{R} ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) (см.ниже), позволили сделать отнесение сигналов и показали, что минорным является сигнал комплекса с *syn*-расположением заместителей, а основным – сигнал *anti*-изомера.

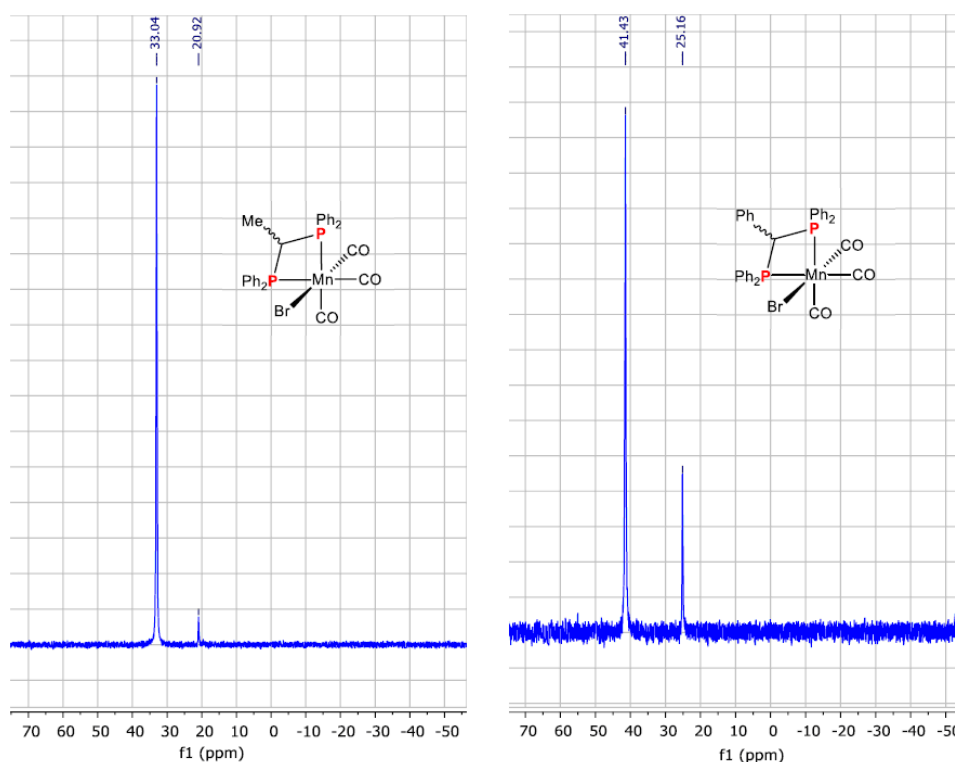


Рисунок 50. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов XIV^{Me} (слева) и XIV^{Ph} (справа) в толуоле

DFT расчёты для гидридных комплексов XVI^{R} показали, что *fac,anti*- XVI^{Me} и *fac,anti*- XVI^{Ph} действительно термодинамически более стабильны на 3.2 и 2.5 ккал/моль соответственно, чем их *fac,syn* аналоги. Вращение фрагмента $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ возможно при комнатной температуре благодаря относительно небольшим значениям активационного

барьера (Схема 34).

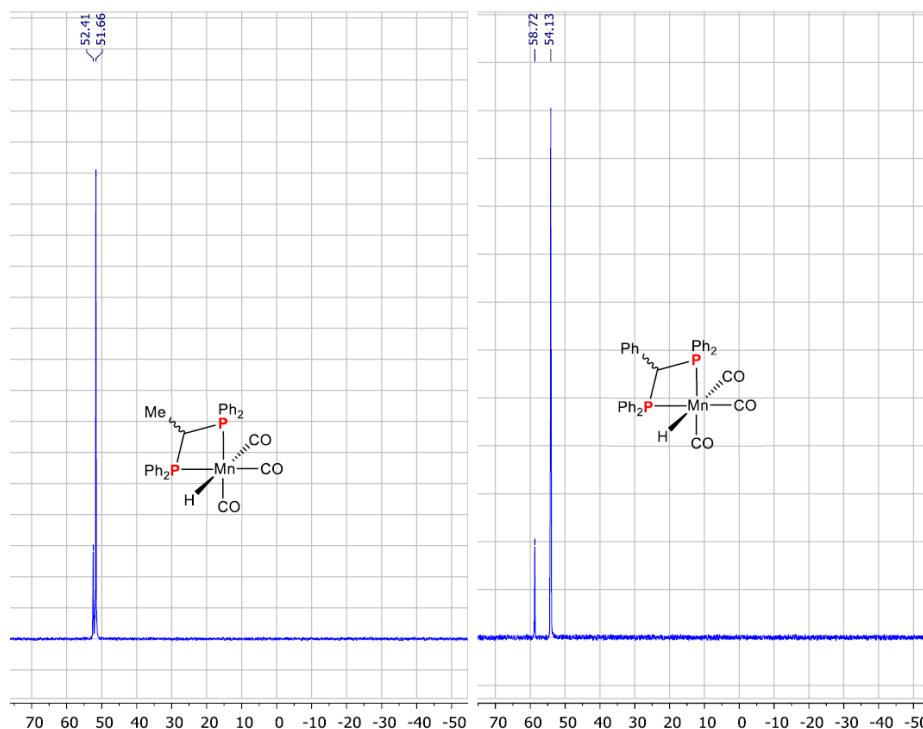


Рисунок 51. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов XVI^{Me} (слева) и XVI^{Ph} (справа) в толуоле

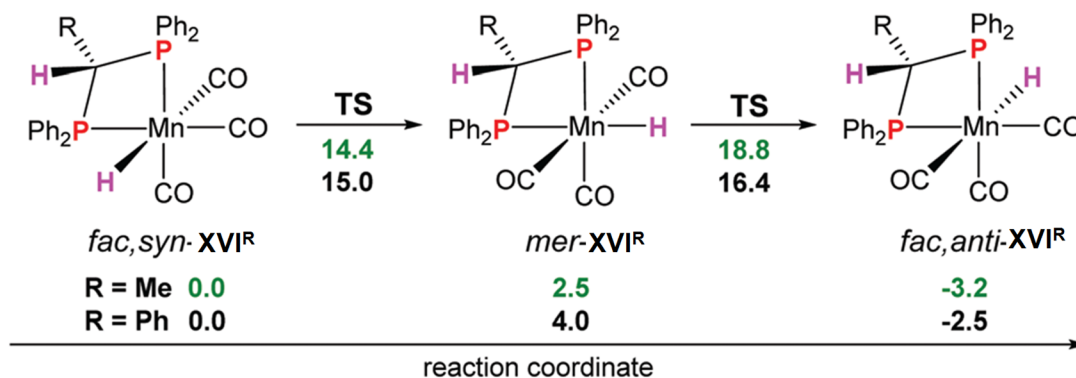


Схема 34. DFT механизм изомеризации гидридных комплексов $\text{fac, syn-XVI}^{\text{R}}$ в $\text{fac, anti-XVI}^{\text{R}}$ (BP86/def2-TZVP, толуол SMD модель, ΔG^{298} приведена в ккал/моль (зелёный – для R = Me, чёрный для R = Ph) относительно $\text{fac, syn-XVI}^{\text{R}}$)

Дегидробромирование комплексов XIV^{Me} и XIV^{Ph} в толуольном растворе 1.05 экв. KNMDS при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих продуктов XV^{Me} и XV^{Ph} (Таблица 5), обладающих очень сходными ИК и ЯМР характеристиками по сравнению с незамещённым dppm^- комплексом XV^{H} (Таблица 5). Единственное заметное различие наблюдалось в спектрах ЯМР ^{13}C для мостикового атома углерода, сигналы которого смещены в сильное поле примерно на 25 м.д. (δ 15.1 и 16.0 м.д. для XV^{Me} и XV^{Ph} , соответственно).

Таблица 5. Ключевые ИК и ЯМР характеристики исследуемых соединений. * Энантиомеры обозначены как А (основной) и В (минорный), соответственно.

| | ИК, см ⁻¹ | ЯМР, δ(м.д.) | | |
|-------------------------|--|--|--|--|
| | | ³¹ P{ ¹ H} | ¹ H [a] | ¹³ C{ ¹ H} [a] |
| XIV^H | 2020 (vs), 1950 (s), 1917(s) | 13.4 (br s) | 4.64 (dt, ² J _{HH} =14.7Гц, ² J _{PH} =11.4 Гц) 4.05 (dt, ² J _{HH} =14.7 Гц, ² J _{PH} =9.9 Гц) | 39.7 (t, ¹ J _{CP} =19.8 Гц) |
| XIV^{Me} | 2021 (vs), 1953 (s), 1910(s) | 33.0 (br s,A) [a] 20.9 (br s,B) [a] | 5.42 (tq, ² J _{PH} =14.8 Гц, ³ J _{HH} =7.4Гц, А) [б] 5.23–5.14 (m, В) [б] | 48.9 (t, ¹ J _{CP} =17.7 Гц, А) [б] 49.3 (t, ¹ J _{CP} =18.3 Гц, В) [б] |
| XIV^{Ph} | 2023 (vs), 1958 (s), 1915(s), 1901(m. br) | 41.4 (br s,A) 25.2 (br s,B) | 6.99 (из ¹³ C- ¹ H НМВС, А) 6.79 (из ¹³ C- ¹ H НМВС, В) | 60.6 (t, ¹ J _{CP} =13.7 Гц, А) 67.5(t, ¹ J _{CP} =16.2 Гц, В) |
| XV^H | 1997 (vs), 1919 (s), 1906(s) [в] | 12.4 (br s) | 1.65 (s) | -10.1 (t, ¹ J _{CP} =5.3 Гц) |
| XV^{Me} | 1994 (vs), 1913 (s), 1903(s) [в] | 20.4 (br s) | - | 0.2 (s) |
| XV^{Ph} | 1995 (vs), 1918 (s), 1905(s) [в] | 17.6 (br s) | - | 12.8 (br.t, ¹ J _{CP} =2.4 Гц) |
| XVI^H | 1995(s), 1913(vs) [в] | 34.5 (br s) | 3.92 (dtd, ² J _{HH} =15.1Гц, ² J _{PH} =9.3Гц, ⁴ J _{HH} =5.8Гц) 4.05 (dt, ² J _{HH} =15.1 Гц, ² J _{PH} =11.0 Гц) | 48.5 (t, ¹ J _{CP} =21.1 Гц, А) |
| XVI^{Me} | 1997 (vs), 1917(vs) [в] | 51.7 (br s,A) 52.4 (br s,B) | 4.62-4.49 (m, А) 5.49-537 (m, В) | 51.6 (t, ¹ J _{CP} =20.9 Гц, А) 55.6(t, ¹ J _{CP} =21.2 Гц, В) |
| XVI^{Ph} | 1998 (vs), 1918(vs) [в] | 54.1 (br s,A) 58.7 (br s,B) | 6.32 (td, ² J _{PH} =13.9 Гц, ⁴ J _{HH} =3.3Гц, А) 6.08 (t, ² J _{PH} =13.2 Гц, В) | 68.6 (t, ¹ J _{CP} =16.6 Гц, А) 68.3(t, ¹ J _{CP} =17.4 Гц, В) |

* ИК-спектры зарегистрированы в ТГФ, спектры ЯМР зарегистрированы в С₆D₆. [a] - приведены только значения для мостикового фрагмента; [б] –в CDCl₃; [в] – в толуоле.

Структура комплекса XV^{Ph} была определена методом РСА (Рисунок 52). Атом металла находится в сильно искажённом псевдооктаэдрическом окружении; $\text{dppm}^{\text{Ph-}}$ лиганд находится в π -аллил подобной $\kappa^3\text{-P,C,P}$ координации с почти равными расстояниями Mn-P и Mn-C. Важно отметить, что такая координация для dppm^- лигандов ранее была однозначно подтверждена в комплексах лантаноидов [176], тогда как для переходных металлов в литературе имеется лишь несколько примеров $\kappa^2\text{-P,C}$ связывания в моно- [177] и полиядерных [178] производных. Расстояния Mn-P в XV^{Ph} на 0.11-0.14 Å короче, чем в аналогичных комплексах Mn(I) $[(\text{dppm}^{\text{R-}})\text{Mn}(\text{CO})_4]$ с лигандами $\text{dppm}^{\text{R-}}$ с $\kappa^2\text{-P,P}$ типом связывания [179]. Связи P-C внутри фрагмента PCP слегка удлинены по сравнению с наиболее близким по строению комплексом $[(\kappa^2\text{-P,P-dppm}^{\text{R-}})\text{Mn}(\text{CO})_4]$, имеющим 2-[4-метил]хинольную группу у центрального атома (1.735(5) и 1.738(5) Å) [180], и находятся в том же диапазоне, что и в $\kappa^3\text{-P,C,P-dppm}^-$ производных лантаноидов [176].

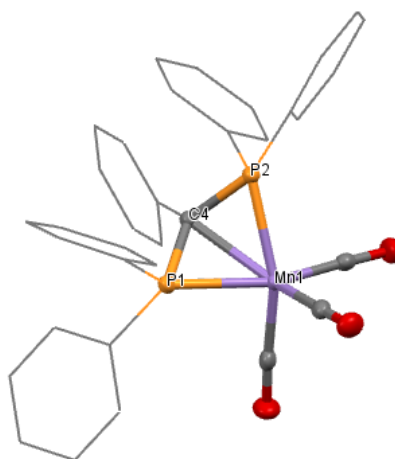


Рисунок 52. Структура комплекса XV^{Ph} (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%, фенильные группы представлены в виде каркасов). Ключевые длины связей (Å) и углы (°): Mn1–P1 2.2249(11), Mn1–P2 2.2213(11), Mn1–C4 2.210(4), P1–C4 1.774(4), P2–C4 1.768(3), P1–C4–P2 103.87(19), P1–Mn1–P2 77.68(4).

Оказалось, что реакция XV^{Me} с водородом протекает намного легче, чем в случае незамещенного dppm^- аналога XV^{H} . При комнатной температуре и давлении H_2 1 атм. соответствующий гидридный комплекс XVI^{Me} наблюдался уже через один час в качестве основного продукта реакции. Использование давления H_2 в 50 атм. при прочих равных условиях позволило получить спектроскопически количественное образование XVI^{Me} , выделенного с выходом 92% (Схема 33). Наконец, комплекс XV^{Ph} оказался ещё более реакционноспособным, что привело к количественному образованию XVI^{Ph} через несколько минут при атмосферном давлении H_2 (Схема 33). Согласно данным ЯМР спектроскопии, оба гидридных комплекса существуют в растворе в виде смеси изомеров в

соотношении около 5:1. Эксперименты 1D NOESY ясно показали, что в обоих случаях основными изомерами являются *anti*-**XVI^R**, имеющие *транс* расположение гидрода относительно мостикового СН протона (пример для комплекса **VI^{Ph}** на Рисунок 54). Структура *anti*-**XVI^{Ph}** была подтверждена методом РСА (Рисунок 53). Стоит отметить, что фрагмент РСН^{Ph}Р слегка выгнут в сторону гидрода относительно плоскости Р-Мn-Р, хотя изгиб в противоположную сторону также возможен (Рисунок 53).

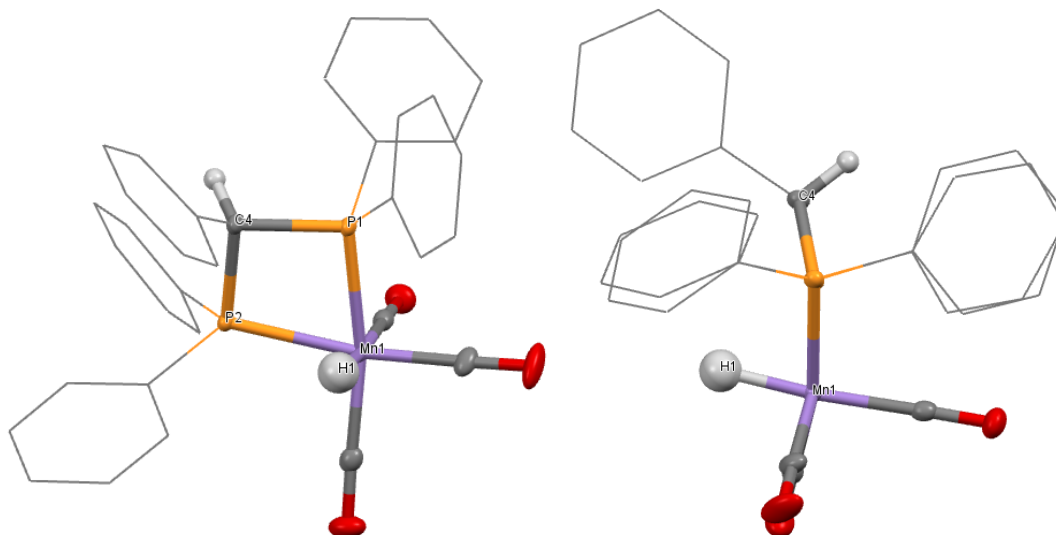


Рисунок 53. Структура комплекса **XVI^{Ph}** (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%, фенильные группы представлены в виде каркасов). Ключевые длины связей (Å) и углы (°): Mn1–P1 2.2549(4), Mn1–P2 2.2830(3), P1–C4 1.8741(12), P2–C4 1.8878(12), Mn1–H1 1.53(2), P1–C4–P2 91.44(5), P1–Mn1–P2 72.808(12).

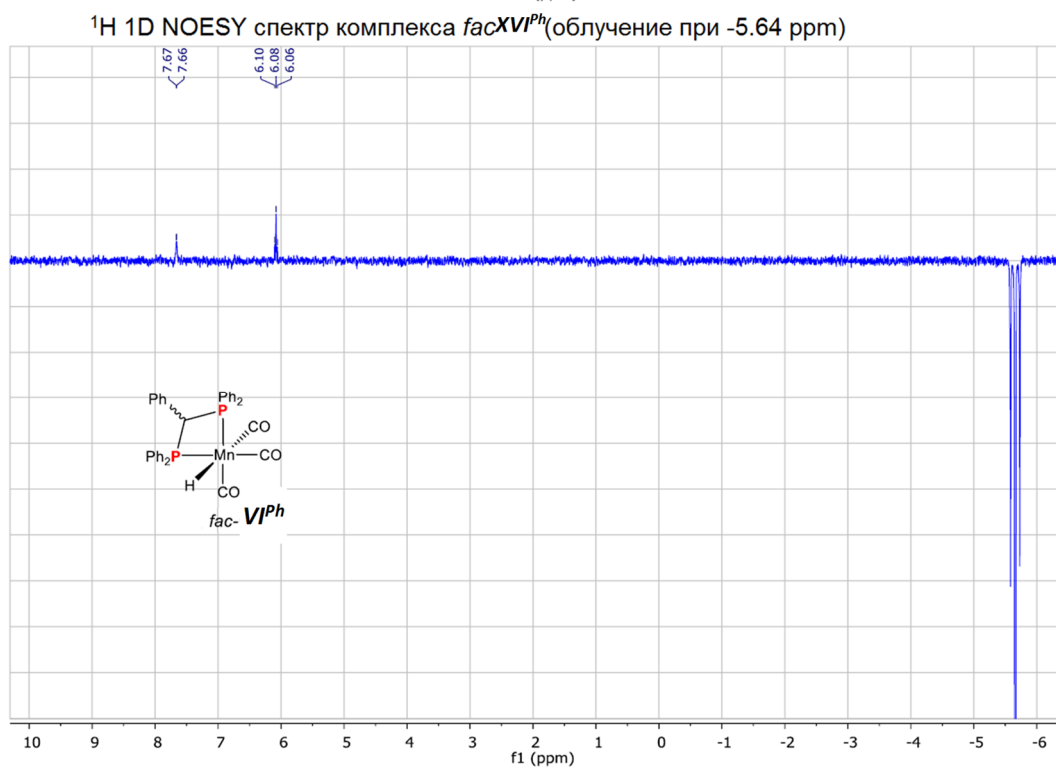
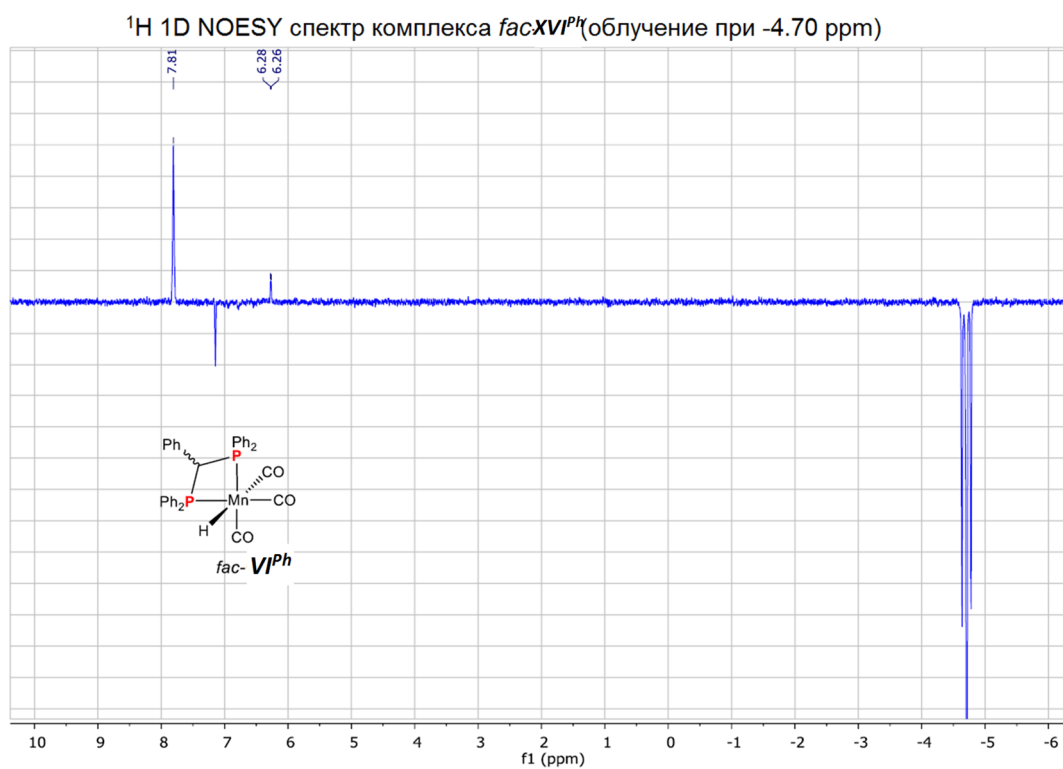


Рисунок 54 ^1H 1D NOESY спектр комплекса *fac-XVI^{Ph}* (600.1 МГц, C_6D_6 , 25°C) облучение при -4.70 м.д. (основной анти- изомер, сверху), облучение при -5.64 м.д. (минорный суп- изомер снизу)

Преимущественное образование изомеров гидридных комплексов *anti-XVI^R* априори неожиданно для кооперативной активации H₂, протекающей по согласованному механизму. Для того чтобы объяснить наблюдаемую структуру гидридных комплексов *anti-XVI^R* и разницу в реакционной способности комплексов **XV^R** (R = H, Me, Ph) были проведены DFT расчёты на уровне BP86/def2-TZVP с учетом растворителя (толуол) методом SMD.⁴ Было найдено, что первая стадия реакции между **XV^R** и H₂ включает изменение характера координации dppm^{R-} лиганда - переход из κ³-P,C,P в κ²-P,P - через переходное состояние **TS1** и присоединение водорода с образованием η²-H₂ интермедиатов **XVII^R** (Рисунок 55). Затем происходит согласованная активация Н-Н связи через **TS2** с переносом протона на атом углерода dppm⁻ и образованием гидридных продуктов *syn-XVI^R*.^[181] Интересно, что барьеры активации для этих двух стадий демонстрируют противоположные тенденции в зависимости от бокового заместителя R в dppm. В то время как рассчитанные значения **TS1** значительно уменьшаются в ряду H→Me→Ph (Рисунок 55), внутримолекулярный перенос протона в **XVII^R** характеризуется более высокой энергией активации для фенилзамещённого комплекса (ΔG²⁹⁸ **TS2**: 12.2, 13.3, 16.6 ккал/моль для **XVII^H**, **XVII^{Me}**, **XVII^{Ph}**, соответственно). Эти термодинамические данные полностью согласуются с экспериментально наблюдаемой тенденцией в активности **XV^{Ph}** > **XV^{Me}** >> **XV^H** и ясно показывают, что скорость-определяющей стадией для dppm производных является образование η²-H₂ комплекса без какой-либо стерической (R = Me) или электронной (R = Ph) стабилизации. Более тщательное изучение электронной структуры dppm^{R-} комплексов выявило более прочную Mn-C связь в **XV^H** (с индексом связи Виберга WBI = 0.307) [182; 183] по сравнению с его замещёнными аналогами **XV^{Me}** и **XV^{Ph}** (WBI 0.282 и 0.292 соответственно), что могло бы препятствовать изменению координации лиганда и тем самым способствовать повышению энергии **TS1**.

⁴ DFT расчёты проведены в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН в.н.с., д.х.н. О.А. Филиповым.

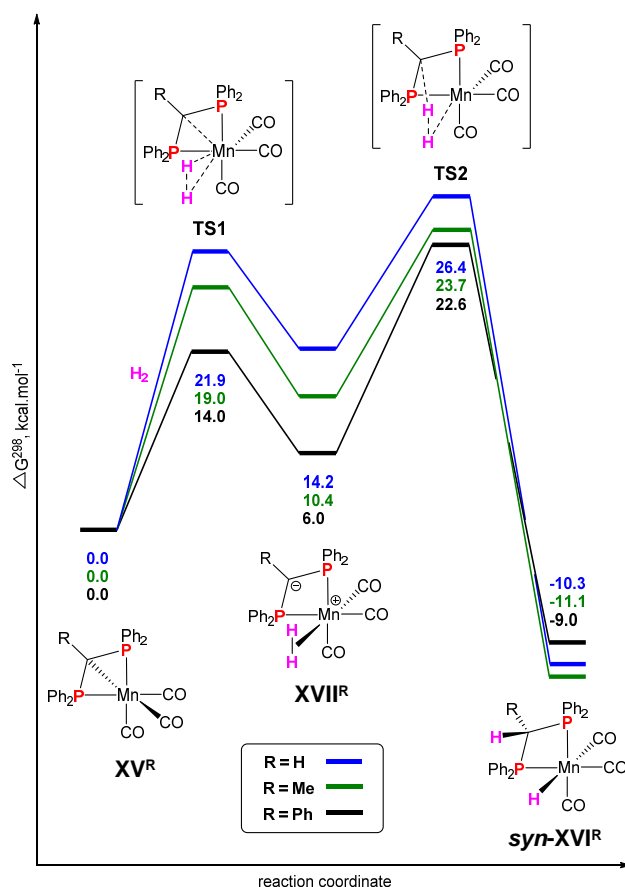


Рисунок 55. Предложенный на основании DFT/BP86/def2-TZVP расчета механизм кооперативной активации H₂ с помощью комплексов XV^R. Значения свободной энергии ΔG²⁹⁸ в толуоле (SMD модель) даны в ккал/моль относительно комплексов XV^R.

Нами показано, что для гидридных комплексов XVI^{Me} и XVI^{Ph} *anti*-изомеры наблюдаются экспериментально, так как они на 3.2 и 2.6 ккал/моль термодинамически более стабильны, чем их первоначально образующиеся *syn*-аналоги в соответствии с DFT расчётами (Рисунок 56). Принимая во внимание присутствие небольшого избытка KNMDS в реакционной среде, мы предположили, что изомеризация *syn*-XVI^R → *anti*-XVI^R происходит путём катализируемой основанием эпимеризации хирального центра. Однако генерация комплексов XV^R из XIV^R с использованием субстехиометрических количеств основания (0.8 эквив.) с последующей обработкой H₂ даёт практически такое же соотношение гидридных продуктов XVI^R с примесью исходных бромидов, что исключает эту гипотезу. Зная о термической *fac-mer* изомеризации, известной для комплексов Mn(I) *fac*-[(PR₃)₂Mn(CO)₃X] с монодентантными фосфинами [184], мы решили проверить с помощью DFT-расчётов актуальность подобного явления для исследуемых комплексов. Оказалось, что комплексы *syn*-XVI^R могут быть легко трансформированы в осевые изомеры *mer*-XVI^R путём вращения фрагмента [Mn(CO)₃H] через TS3 с барьером активации около 15 ккал/моль (Рисунок 56). Полученные соединения *mer*-XVI^{Me} и *mer*-XVI^{Ph} на 2.5 и 4.0 ккал/моль менее стабильны, чем исходные изомеры, и могут подвергаться аналогичному

процессу вращения до получения конечного гидридного комплекса *anti*-конформации (Рисунок 56).

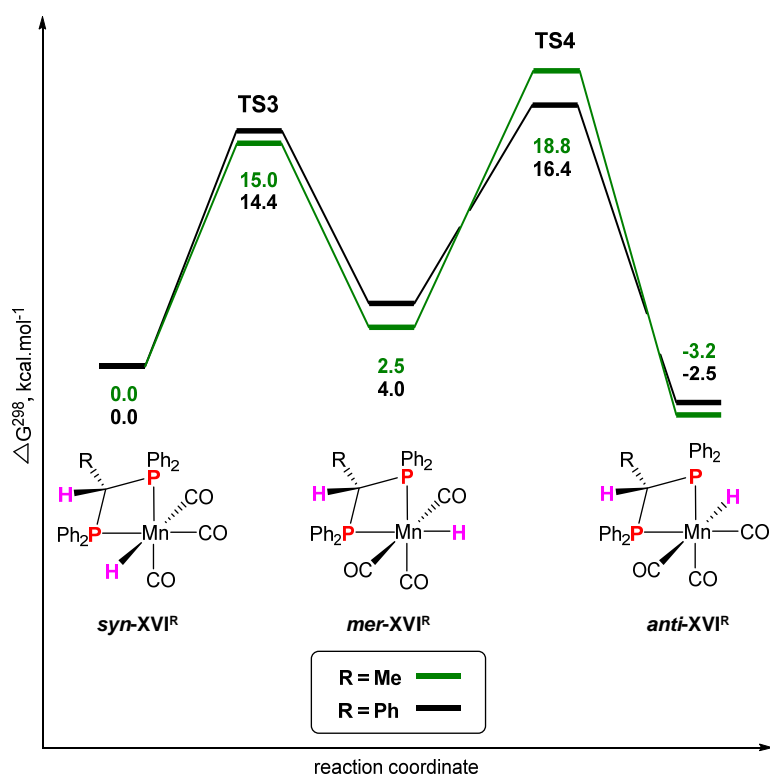


Рисунок 56. Энергетический профиль (DFT/BP86/def2-TZVP) изомеризации гидридных комплексов *syn*-XVI^R в *anti*-XVI^R. Значения свободной энергии ΔG^{298} в толуоле (SMD модель) даны в ккал/моль относительно комплексов *syn*-XVI^R.

Чтобы экспериментально подтвердить информацию о механизме, полученную с помощью DFT-расчётов, мы провели низкотемпературное ЯМР-исследование реакции между XV^{Ph} и H₂ (2 атм.) в толуоле-*d*₈. К сожалению, нам не удалось обнаружить промежуточный η²-H₂ комплекс XVII^{Ph}. Около -20°C образование *syn*-XVI^{Ph} в виде единственного гидридного продукта подтверждается появлением в спектре ЯМР ³¹P{¹H} сигнала при δ_P 58.6 м.д. (Рисунок 57). При дальнейшем повышении температуры наблюдалось исчезновение исходного XV^{Ph} (δ_P 17.4 м.д.), а также появление и постепенное увеличение интенсивности сигнала при δ_P 53.8 м.д., принадлежащего *anti*-XVI^{Ph}, что подтверждает справедливость предложенного нами механизма реакции.

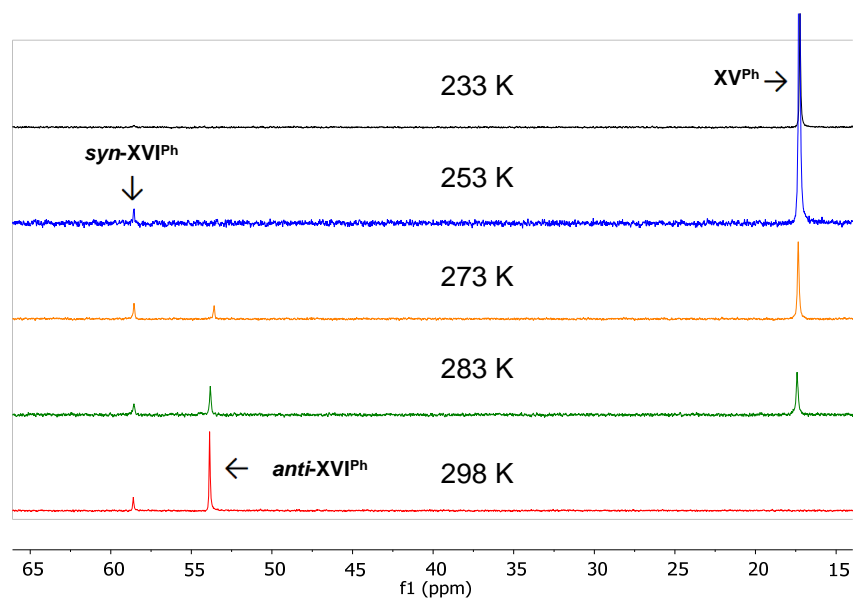


Рисунок 57. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-мониторинг реакции комплекса XV^{Ph} с водородом при низкой температуре (толуол- d_8 , 2 атм. H_2 , 242.9 МГц).

Таким образом, нами впервые показано, что простой лиганд drpm может служить новым инструментом для металл-лигандной кооперации. Кроме того, продемонстрировано как тонкая модификация лиганда может в значительной степени повысить эффективность кооперативной активации H_2 . Данный подход может быть расширен для активации других типов инертных химических связей E-H и послужить основой для применения таких систем Mn(I) в гомогенном катализе.

4. Экспериментальная часть

4.1. Реагенты и методы. Все работы проводились с использованием стандартной методики Шленка в атмосфере сухого аргона или азота (99.999%, <7 %H₂O). Коммерчески доступный аргон (99.9%) был дополнительно очищен от следов кислорода и влаги путем последовательного пропускания через силикагель, колонку с катализатором Ni/Cr и молекулярные сита 4Å. Фторированные спирты ((CF₃)₂CHOH, (CF₃)₃COH) кипятили с обратным холодильником над CaSO₄, перегоняли в атмосфере аргона и хранили над молекулярными ситами 4Å. Замещенные дифосфинометаны Ph₂PCH^(Me)PPh₂ [185] и Ph₂PCH^(Ph)PPh₂ [186] получили согласно литературным методикам. Комплекс *fac*-[(κ²-dppm)Mn(CO)₃Br] (***fac*-XIV^H**) был синтезирован путем модификации ранее описанной методики [171] Комплекс гидрида марганца *fac*-[(κ²-dppm)Mn(CO)₃H] (***fac*-XVI^H**) был получен из Mn₂(CO)₁₀ и dppm с использованием синтетического подхода, описанного для других хелатирующих дифосфинов [187]. Растворители высокой частоты (спектрофотометрически чистые или для ВЭЖХ) перед использованием тщательно сушили кипячением с обратным холодильником над CaH₂ (CH₂Cl₂) или Na (C₆H₆) и перегоняли в атмосфере аргона; они содержали около 13 % H₂O. Часть сухих и бескислородных органических растворителей (ТГФ, Et₂O, CH₂Cl₂, толуол, пентан) получали с использованием системы очистки растворителей LabSolv (Innovative Technology).

Все реагенты были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. Дейтерированные растворители были закуплены у компаний Astrachem (Россия) и Deutero-GmbH (Германия) и использовались без дополнительной очистки; для удаления растворенного кислорода растворители дегазировали тремя циклами замораживания-откачивания-оттаивания и хранили их над молекулярными ситами 3Å. В экспериментах с никелевыми комплексами дейтерированные растворители дополнительно продували газообразным гелием в течение 20 минут непосредственно перед экспериментом. Для выдерживания образцов при требуемой низкой температуре использовали баню с изопропанолом или этанолом, охлажденным жидким азотом. Эксперименты под высоким давлением проводили в автоклавах Autoclave Maxitech без перемешивания (50 мл).

Спектры ЯМР ¹H, ³¹P {¹H}, ¹⁹F, ¹³C записывали на спектрометрах Bruker Avance 600, Bruker Avance 300 и Bruker Avance 400, Avance III HD 400 и Bruker Avance NEO 600 при различных температурах (190-298K). Температуру калибровали с помощью термометра химического сдвига метанола; точность и стабильность регулировки температуры составляли ±1K. Всем образцам давали уравновеситься при каждой температуре в течение не менее 3 минут. Сигналы были откалиброваны относительно остаточных сигналов

дейтерированных растворителей (^1H и ^{13}C) или относительно внешнего стандарта 85% H_3PO_4 (^{31}P). Спектры ЯМР ^{19}F сравнивали с внешним стандартом CFCl_3 ($\delta = 0$ м.д.). При необходимости отнесение сигналов в спектрах ^{13}C было сделано на основании данных $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ НМРС. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 проводили инверсионно-возвратным методом с использованием стандартной последовательности импульсов 180- τ -90.

Масс-спектры высокого разрешения (химическая ионизация, метан) получены на приборе GCT Premier (Waters). Элементный анализ был проведен в LCC-CNRS (Тулуза) с использованием анализатора Perkin Elmer 2400 series II.

ИК-спектры регистрировали на спектрометрах Nicolet iS50 и Nicolet 6700 с использованием кювет из CaF_2 и модифицированного криостата Carl Zeiss Jena для регистрации ИК спектров в широком диапазоне температур (190-298 К). Точность настройки температуры составляла ± 1 К. Часть ИК спектров растворов регистрировали в 0.1 мм CaF_2 -кювете с использованием спектрометра Perkin Elmer Frontier Frontier FT-IR. Разделение полос проводили с помощью программного обеспечения OMNIC Spectra.

4.2 Квантово-химические расчеты (DFT). Квантово-химические расчеты были проведены в.н.с. д.х.н. Филипповым О.А. (Лаборатория гидридов металлов ИНЭОС РАН). Расчеты проводились с помощью пакета Gaussian09 [188] на уровне DFT/B3PW91-D3 [189; 190; 191; 192] без какого-либо упрощения лиганда. Для атомов W использовали эффективный остоновый потенциал (ECP) и связанный с ним базисный набор SDD [193], дополненный функциями f-поляризации (SDD(f)) [194]. Для атомов азота и фосфора I, а также протоно доноров использовали базисный набор 6-31++G(d, p) [195; 196; 197], для атомов C и H *dp*- лиганда – базисный набор 6-31G [195]. Структуры исходного комплекса I и его аддукты с донорами протонов были полностью оптимизированы с использованием этого базиса без каких-либо ограничений по симметрии. Согласно рентгеновским данным, исходный комплекс I имеет локальную симметрию D_{4h} вокруг атома вольфрама, но на самом деле может существовать два конформера локальной симметрии C_i или C_2 , различающихся ориентацией мостиков CH_2CH_2 . [198; 199] Согласно нашим расчетам DFT, конформер C_2 -типа на 0.7 ккал/моль более предпочтителен, чем конформер C_i -типа, поэтому первый был использован для дальнейшего исследования DFT. Сравнение с рентгеновскими данными для I [199] показывает хорошую точность расчетов, при этом длины связей различаются менее чем на 0.02 Å, а углы отличаются менее чем на 2°. Природа всех стационарных точек на поверхности потенциальной энергии подтверждена анализом частот колебаний [200]. Скалирующие множители к рассчитанным значениям частот колебаний не применялись. Анализ донорно-акцепторных взаимодействий в рамках теории

возмущений второго порядка был выполнен с помощью программы NBO6. [201]

Все структуры марганцевых комплексов и переходных состояний были оптимизированы с помощью пакета Gaussian09 [188] с использованием BP86 функционала [202; 203] с def2-TZVP базовым набором [204; 205] без каких бы то ни было ограничений по симметрии. Оптимизацию проводили в толуоле введенного с помощью континуальной модели растворителя SMD [206]. Этот подход был ранее успешно применён для комплексов $\text{Mn(I)} - [\kappa^2\text{P}, \text{C-Ph}_2\text{PCH}_2\text{NHC})\text{Mn(CO)}_3\text{X}]$ [164]. Общая геометрия комплексов *fac*-**XV^{Ph}** и *fac, anti*-**XVI^{Ph}** хорошо описаны выбранным подходом, за исключением расстояния Mn-H, находясь на 0.058 Å длиннее, чем экспериментально наблюдаемое значение. Эта разница может быть объяснена систематическим укорочением связи X-H, из-за проблем локализации электронной плотности атома водорода между ядрами X и H и явлением либрации при рентгеновской дифракции, [207]. Было подтверждено, что все минимумы на PES не имеют отрицательных значений в их диагонализированных матрицах силовых постоянных. Структуры переходных состояний показали только одно отрицательное колебание, при этом связанные с ними векторы соответствовали движению вдоль рассматриваемой координаты реакции с использованием внутренней координаты реакции. Порядок связи (индекс связи Вайберга, WBI) [182] и заряды были рассчитаны с использованием программы NBO6 [201].

Для октаэдрических $\text{Mn(I)} [(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}^{\text{CH(R)}}\text{PPh}_2)\text{Mn(CO)}_3\text{Br}]$ бромидных комплексов *fac*-**XIV^R** (R = Me, Ph) на PES были обнаружены три изомера: два *fac, syn*-**XIV^R**, и *fac, anti*-**XIV^R**, отличающихся относительными положениями атома водорода в dpmm-мосте по отношению к бромидному лиганду и один меридиональный *mer*-**XIV^R**. Как ожидалось, *mer*-**XIV^R** менее стабилен, чем изомеры *fac*-**XIV^R**. Последние наблюдаются методом ЯМР спектроскопии. Аналогичная ситуация также была обнаружена в рассчитанных $\text{Mn(I)} [(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}^{\text{CH(R)}}\text{PPh}_2)\text{Mn(CO)}_3\text{H}]$ гидридных комплексах *fac*-**XVI^{Me}** и *fac*-**XVI^{Ph}**, только с заметно большей дестабилизацией *fac, syn*-**XVI^R** по сравнению с *fac, anti*-**XVI^R** изомерами, чем рассчитывается для соответствующих бромидных производных *fac*-**XIV^R**.

Рентгено структурный анализ. Кристаллы комплексов *fac*-**XV^{Ph}** и *fac, anti*-**XVI^{Ph}** пригодные для экспериментов по рентгеновской дифракции были получены путём кристаллизации из концентрированного толуольного раствора при -20°C и комнатной температуре соответственно. Данные по рентгеновской дифракции образцов кристаллов *fac*-**XV^{Ph}** и *fac, anti*-**XVI^{Ph}** были получены при -173°C на Bruker D8/APEX II/Incoatec Mo μS Microsource дифрактометре и Nonius Mach 3/APEX II/sealed Mo X-ray tube дифрактометре, соответственно. Все расчёты были выполнены на компьютере с использованием WinGX системы [208]. Структура была определена с использованием программы SIR92 [209],

которой установлено положение большинства неводородных атомов. Положения всех остальных неводородных атомов были уточнены с помощью обычной комбинации полной матрицы наименьших квадратов на F^2 , и разностной электронной плотности с использованием программы SHELXTL.

Таблица 6 Расчитанные и экспериментально найденные длины связей (Å) и валентные углы (°) для комплексов Mn(I) – *fac*-**XV**^{Ph} и *fac,anti*-**XVI**^{Ph}.

| | <i>fac</i> - XV ^{Ph} | | | <i>fac,anti</i> - XVI ^{Ph} (X = H) | | |
|---|--------------------------------------|-------|--------|--|-------|--------|
| | РСИ | DFT | Δ | РСИ | DFT | Δ |
| Mn–X | - | - | | 1.528 | 1.586 | -0.058 |
| Mn–P ¹ | 2.222 | 2.252 | -0.030 | 2.283 | 2.289 | -0.006 |
| Mn–P ² | 2.225 | 2.258 | -0.033 | 2.255 | 2.289 | -0.034 |
| Mn–C _{br} | 2.214 | 2.246 | -0.032 | 3.123 | 3.150 | -0.027 |
| Mn–CO ¹ | 1.795 | 1.787 | 0.008 | 1.813 | 1.810 | 0.003 |
| Mn–CO ² | 1.798 | 1.797 | 0.001 | 1.794 | 1.797 | -0.003 |
| Mn–CO ³ | 1.804 | 1.798 | 0.006 | 1.820 | 1.797 | 0.023 |
| P ¹ –C _{br} | 1.775 | 1.791 | -0.016 | 1.888 | 1.903 | -0.015 |
| P ² –C _{br} | 1.772 | 1.786 | -0.014 | 1.874 | 1.903 | -0.029 |
| C ¹ –O ¹ | 1.164 | 1.168 | -0.004 | 1.150 | 1.167 | -0.017 |
| C ² –O ² | 1.159 | 1.167 | -0.008 | 1.147 | 1.166 | -0.019 |
| C ³ –O ³ | 1.156 | 1.166 | -0.010 | 1.153 | 1.166 | -0.013 |
| P ¹ –C _{br} –P ² | 103.6 | 104.7 | -1.1 | 91.4 | 92.2 | -0.8 |
| X–Mn–P ¹ | | | | 79.2 | 80.0 | -0.8 |
| X–Mn–P ¹ | | | | 79.8 | 80.0 | -0.2 |
| X–Mn–CO ¹ | | | | 175.0 | 177.2 | -2.2 |
| X–Mn–CO ² | | | | 89.1 | 86.2 | 2.9 |
| X–Mn–CO ³ | | | | 89.3 | 86.3 | 3.0 |
| Mn–C ¹ –O ¹ | 177.7 | 179.6 | -1.9 | 177.5 | 178.2 | -0.7 |
| Mn–C ² –O ² | 175.5 | 175.9 | -0.4 | 178.2 | 177.8 | 0.4 |
| Mn–C ³ –O ³ | 178.2 | 176.0 | 2.2 | 178.3 | 177.8 | 0.5 |

4.3 Синтез W(N₂)₂(dppe)₂ (I). Все синтетические манипуляции проводились в атмосфере азота. 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (1.42 г, 3.57 ммоль), порошок магния (0.89 г, 37.1 ммоль), и хлорид меди(I) (0.18 г, 1.82 ммоль) поместили в колбу Шленка. Затем добавили 46 мл ТГФ и реакционную смесь энергично перемешивали. Через 10 мин одной порцией добавили гексахлорид вольфрама (0.72 г, 1.81 ммоль). Реакционную смесь

перемешивали в течение 18 ч при комнатной температуре и при небольшом избыточном давлении азота. Полученный темно-красный (почти черный) раствор фильтровали через фильтр Шотта. Растворитель упарили в вакууме, остаток экстрагировали бензолом (46 мл) и раствор снова фильтровали. Бензольный раствор концентрировали в вакууме до объема 15 мл и к этому остатку осторожно добавляли безводный этанол (20 мл), чтобы две жидкости не смешивались друг с другом. Этот двухслойный состав оставляли при комнатной температуре на 24 ч для кристаллизации. Маточный раствор осторожно декантировали с осадка, который затем промыли безводным этанолом (2×10 мл) и высушили в вакууме (0.05 мм рт. ст.). Получили комплекс вольфрама **I** (0.170 г; 9%) в виде красно-оранжевого мелкокристаллического порошка.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.37 уш. с., (8H, CH_2), 6.97 д. (16H, *o*-CH-Ar), 7.11 т. (16H, *m*-CH-Ar), 7.21 т. (8H, *p*-CH-Ar). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , δ , м.д.): 46.10 (*J*_{P-W} 320 Гц)

ИК (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}} = 1942$ (оч. с), $\nu^{\text{s}}_{\text{NN}} = 2003$ (слаб.).

Все спектральные характеристики полученные для комплекса **I** согласуются с литературными данными.

Все остальные интермедиаты были охарактеризованы *in situ*. В типичном эксперименте 6.2 мг **I** помещали в пробирку Шленка; затем добавляли 3 мл CH_2Cl_2 ($c(\text{I}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и помещали пробирку в изопропанольную баню, охлажденную жидким азотом до 190 К. Требуемое количество фторированного спирта (например, 16.8 мкл чистого PFTB для эксперимента Рисунок 4) добавляли с помощью микрошприца, и раствор переносили в ячейку криостата, предварительно охлажденную до 190 К, для регистрации ИК-спектров при различной температуре. Для измерений спектров ЯМР при различных температурах 5.0 мг **I** помещали в стандартную трубку для ЯМР 5 мм, снабженную резиновой пробкой; затем добавляли 0.5 мл CD_2Cl_2 ($c(\text{I}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Раствор охлаждали до 190 К, как указано выше, и через резиновую пробку вводили фторированный спирт. Образец немедленно помещали в ЯМР спектрометр при 190 К.

4.4. Общая методика синтеза комплексов Mn(I) *fac*-[(κ^2 -Ph₂PCH(R)PPh₂)Mn(CO)₃Br] (*fac*-XIV^H, *fac*-XIV^{Me}, *fac*-XIV^{Ph}). Раствор Mn(CO)₅Br (303 мг, 1.1 ммоль) и бис(дифенилфосфино)метан (dppm) (423 мг, 1.1 ммоль) в ТГФ (10 мл) нагревали при 50° С в течение 1-2 ч до исчезновения полос ν_{CO} прекурсора. (2136 (м), 2046 (vs), 2005 (с) cm^{-1}). Раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через целит и затем медленно добавляли насыщенный азотом гептан (10 мл) при перемешивании, чтобы вызвать осаждение целевого продукта *fac*-XIV^H. Полученную суспензию дополнительно концентрировали в вакууме до приблизительно половины первоначального

объема и выдерживали раствор при -20°C в течение ночи. Маточный раствор удаляли декантацией, а желтый осадок промывали гексаном (2×15 мл) и сушили в вакууме, при этом получили **fac-XIV^H** (612 мг, 92%) в виде желтого микрокристаллического твердого вещества. Аналогичным образом, комплексы **fac-XIV^{Me}** (396 мг, 90%) и **fac-XIV^{Ph}** (473 мг, 87%) были получены в виде желтых порошков из замещенных производных $\text{dppm} - \text{Ph}_2\text{PCH}^{(\text{Me})}\text{PPh}_2$ (283 мг, 0.7 ммоль) и $\text{Ph}_2\text{PCH}^{(\text{Ph})}\text{PPh}_2$ (368 мг, 0.8 ммоль) и эквимолярного количества $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (193 и 220 мг соответственно). Оба комплекса существуют в растворе в виде смеси двух изомеров **A** и **B**, различающихся ориентацией заместителя в основной цепи dppm относительно атома Br (основные и минорные изомеры, соответственно).

fac-XIV^H: ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 7.74–7.66 (м, 4Н, CHPh), 7.36–7.28 (м, 4Н, CHPh), 7.06–6.93 (м, 6Н, CHPh), 6.88–6.82 (м, 6Н, CHPh), 4.64 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.4$ Гц, 1Н, PCH_2P), 4.05 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 9.9$ Гц, 1Н, PCH_2P).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 13.4 (уш. с.).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 222.3 (уш. с., Mn-CO), 219.6 (уш. с., Mn-CO), 134.0 (в.т., $J_{\text{CP}} = 17.4$ Гц, $\text{C}_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 132.8 (в.т., $J_{\text{CP}} = 23.3$ Гц, $\text{C}_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 132.4 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.1$ Гц, CHPPh_2), 131.5 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, CHPPh_2), 130.2, 129.9 (с, CHPPh_2), 128.5 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{\text{CP}} = 4.6$ Гц, CHPPh_2), 128.4 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{\text{CP}} = 4.6$ Гц, CHPPh_2), 39.7 (т, $^1J_{\text{CP}} = 19.8$ Гц, PCH_2P).

ИК (ТГФ, cm^{-1}): ν_{CO} 2020 (оч.с.), 1950 (с), 1917 (с). Спектральные данные согласуются с литературными данными. [171]

fac-XIV^{Me} (соотношение изомеров 20:1): ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.89–7.81 (м, 0.2Н, CHPh (**B**)), 7.68–7.61 (м, 4Н, CHPh (**A**)), 7.61–7.55 (м, 0.2Н, CHPh (**B**)), 7.50–7.38 (м, 12.6Н, CHPh (**A+B**)), 7.37–7.30 (м, 4Н, CHPh (**A**)), 5.42 (т.кв., $^2J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 1Н, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**A**)), 5.23–5.14 (м, 0.05Н, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**B**)), 1.52 (т.д., $^3J_{\text{PH}} = 12.6$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 3Н, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**A**)), 1.48 (т.д. перекрывается с другим сигналом т.д., $^3J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, 0.15Н, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**B**)).

ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.88–7.84 (м, CHPh (**B**)), 7.68–7.61 (м, CHPh (**A**)), 7.60–7.56 (м, CHPh (**B**)), 7.48–7.38 (м, CHPh (**A+B**)), 7.37–7.30 (м, CHPh (**A**)), 5.42 (кв., $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**A**)), 5.19 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**B**)), 1.52 (д., $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 3Н, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**A**)), 1.48 (д., $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, $\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{P}$ (**B**)).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 33.0 (уш. с., (**A**)), 20.9 (уш. с., (**B**)).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 223.9 (уш. с., Mn-CO (**A**)), 218.7 (уш. с., Mn-CO , (**A**)), 135.9 (в.т., $J_{\text{CP}} = 4.6$ Гц, CHPPh_2 (**B**)), 134.3 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц, CHPPh_2 (**A**)), 132.4 (в.т., $J_{\text{CP}} = 4.5$ Гц, CHPPh_2 (**A**)), 132.0 (в.т., $J_{\text{CP}} = 24.7$ Гц, $\text{C}_{\text{unco}} \text{PPh}_2$ (**A**)), 131.5 (в.т., $J_{\text{CP}} = 15.6$

Гц, C_{unco} PPh₂ (A)), 131.3 (в.т., $J_{CP} = 5.4$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 131.0 (с, $CHPPh_2$ (B)), 130.9, 130.7 (с, $CHPPh_2$ (A)), 130.4 (с, $CHPPh_2$ (B)), 129.0 (в.т., $J_{CP} = 4.8$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 128.8 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{CP} = 4.3$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 128.4 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{CP} = 5.1$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 128.5 (в.т., $J_{CP} = 5.1$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 49.3 (т. перекрывается с другим сигналом т., $^1J_{CP} = 18.3$ Гц, $PCH(CH_3)P$ (B)), 48.9 (т. перекрывается с другим сигналом т., $^1J_{CP} = 17.7$ Гц, $PCH(CH_3)P$ (A)), 15.5 (т., $^2J_{CP} = 5.7$ Гц, $PCH(CH_3)P$ (A)), 14.3 (с, $PCH(CH_3)P$ (B)).

ИК (ТГФ, cm^{-1}): ν_{CO} 2021 (оч.с.), 1953 (с.), 1910 (с.).

Найдено: С, 56.65; Н, 3.75. Рассчитано для $C_{29}H_{24}BrMnO_3P_2$ (M = 617.3) С, 56.45; Н, 3.9. *fac-XIV^{Ph}* (соотношение изомеров 4.5:1): ЯМР 1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 7.76–7.63 (м, 5.7H, $CHPh$ (A+B)), 7.61–7.54 (м, 4H, $CHPh$ (A)), 7.26 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Гц, 0.45H, $CHPh$ (B)), 7.06–6.94 (м, 8H, $CHPh + PCH(Ph)P$ (A при δH 6.99 из $^{13}C-^1H$ НМВС)), 6.92–6.66 (м, 11.7H, $CHPh + PCH(Ph)P$ (B при δH 6.79 из $^{13}C-^1H$ НМВС)), 6.46 (д, $^3J_{HH} = 7.1$ Гц, 2H, $CHPh$ (B)).

ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 41.4 (уш. с., (A)), 25.2 (уш. с., (B)).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25 °C): δ 225.4 (уш. с., Mn–CO (A)), 219.5 (уш. с., Mn–CO, (A)), 138.6 (в.т., $J_{CP} = 18.6$ Гц, C_{unco} PPh₂ (B)), 136.3 (в.т., $J_{CP} = 4.4$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 135.4 (в.т., $J_{CP} = 5.3$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 134.7 (т., $^3J_{CP} = 7.9$ Гц, $CHPh$ (A)), 134.0 (т., $^3J_{CP} = 7.1$ Гц, $CHPh$ (B)), 133.0 (в.т., $J_{CP} = 25.0$ Гц, C_{unco} PPh₂ (A)), 132.6 (в.т., $J_{CP} = 3.6$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 131.3 (в.т., $J_{CP} = 14.8$ Гц, C_{unco} PPh₂ (A)), 130.9 (в.т. перекрывается с сигналом с., $J_{CP} = 3.6$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 130.9 (с, $CHPPh_2$ (A)), 130.7 (в.т., $J_{CP} = 3.6$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 130.4 (с, $CHPPh_2$ (B)), 130.2 (с, $CHPPh_2$ (A)), 129.9 (с, $CHPPh_2$ (B)), 129.0 (в.т., $J_{CP} = 4.5$ Гц, $CHPPh_2$ (B)), 128.4 (с, $CHPh$ (A)), 128.2 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{CP} = 5.1$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 128.15 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{CP} = 4.4$ Гц, $CHPPh_2$ (A)), 128.0 (с, $CHPh$ (A)), 127.6 (т., $J_{CP} = 2.0$ Гц, $CHPh$ (B)), 67.5 (т., $^1J_{CP} = 16.2$ Гц, $PCH(Ph)P$ (B)), 60.6 (т., $^1J_{CP} = 13.7$ Гц, $PCH(Ph)P$ (A)).

ИК (ТГФ, cm^{-1}): ν_{CO} 2023 (оч.с.), 1958 (с.), 1915 (с.), 1901 (м, уш.).

Найдено: С, 60.0; Н, 3.45. Рассчитано для $C_{34}H_{26}BrMnO_3P_2$ (M = 679.4) С, 60.1; Н, 3.85.

4.5. Синтез комплекса Mn(I) *fac*-[(κ^2 -Ph₂PCH₂PPh₂)Mn(CO)₃H] (*fac*-XVI^H). Жёлтую суспензию $Mn_2(CO)_{10}$ (292 мг, 0.75 ммоль) и $dppm$ (577 мг, 1.5 ммоль) в 1-бутаноле (15 мл) нагрели до 125°C. Первоначально жёлтый раствор постепенно становился оранжевым, и наблюдалось выделение газа (CO). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником, реакцию контролировали по полосам продукта в ИК спектре *fac*-XVI^H (1998 (с), 1920 (в.с.) cm^{-1}) до прекращения увеличения интенсивности полос (примерно бч.). Полученную оранжевую суспензию охладили до комнатной температуры, растворитель упарили в вакууме. Воскоподобный оранжевый остаток промывали гексаном (2×15 мл) и

затем экстрагировали смесью 1:2 ТГФ/гептан (5×5 мл). Объединенные вытяжки профильтровали через целит, концентрировали до приблизительно 75% от начального объема и выдерживали ночь при -20°C . Маточный раствор удаляли декантацией, а осадок промывали гексаном (20 мл) и сушили в вакууме. Получили *fac*-**XVI^H** (233 мг, 30%) в виде желто-оранжевого порошка.

fac-**XVI^H**: ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 7.73–7.65 (м, 4H, Ph), 7.48–7.41 (м, 4H, *CHPh*), 7.05–6.90 (м, 12H, *CHPh*), 3.92 (д.т.д., $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц, 1H, *PCH₂P*), 3.64 (д.т., $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.0$ Гц, 1H, *PCH₂P*), -5.10 (т.д., $^2J_{\text{PH}} = 43.9$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц, 1H, Mn–H). Согласно эксперименту 1D NOESY сигналы 3.92 и 3.64 м.д. принадлежат протонам CH_2 *dprrm*, находящимся в *anti* и *syn* положении по отношению к гидридному лиганду, соответственно.

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 34.5 (уш. с.).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 225.0 (уш. с, Mn–CO), 222.5 (уш. с, Mn–CO), 138.1 (в.т., $J_{\text{CP}} = 24.0$ Гц, *C_{unco} PPh₂*), 136.0 (в.т., $J_{\text{CP}} = 15.4$ Гц, *C_{unco} PPh₂*), 132.1, 130.3, 130.1, 128.8 (с, *CHPPh₂*), 48.5 (т, $^1J_{\text{CP}} = 21.1$ Гц, *PCH₂P*).

ИК (ТГФ, cm^{-1}): ν_{CO} 1995 (с), 1913 (оч.с). Спектральные данные согласуются с литературными.[210]

Найдено: С, 64.1; Н, 4.1; Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{MnO}_3\text{P}_2$ (M = 524.4) С, 64.15; Н, 4.4.

4.6. Синтез дифосфинотетанидного комплекса Mn(I) *fac*-[($\kappa^3\text{P,C,P-Ph}_2\text{PCHPPH}_2$)Mn(CO)₃] (*fac*-XV^H**) и его взаимодействие с водородом.** Раствор KNMDS (0.33 мл, 0.5M в толуоле, 0.165 ммоль) добавили к желтой суспензии комплекса *fac*-**XIV^H** (90 мг, 0.15 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре. Цвет реакционной смеси сразу изменился на оранжевый. Измерение ИК спектров реакционной смеси показало полный переход исходного комплекса *fac*-**XIV^H** (2023 (оч.с), 1955 (с), 1918 (с) cm^{-1}) в продукт *fac*-**XV^H** (1997 (оч.с), 1919 (с), 1906 (с) cm^{-1}). Через раствор барботировали газообразный водород в течение 1-2 мин, и полученную смесь выдерживали в атмосфере H_2 в течение ночи. Измерение ИК спектров реакционной смеси показало исчезновение характеристических полос *fac*-**XV^H** и появление множества полос ν_{CO} с низкой интенсивностью. Оранжевый раствор профильтровали через целит, упарили в вакууме и остаток анализировали с помощью ЯМР спектроскопии ^1H и ^{31}P , подтвердившей образование очень сложной смеси. Были обнаружены только следовые количества ожидаемого гидридного комплекса *fac*-[($\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)Mn(CO)₃H] (*fac*-**XVI^H**) по наличию характерных сигналов δ_{P} 34.5 и при δ_{H} -5.10 (т.д., $^2J_{\text{PH}} = 43.9$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц).

Во втором эксперименте раствор *fac*-**XV^H** в толуоле, приготовленный как описано выше, перенесли в автоклав, трижды продули его водородом и затем повысили давление до

50 атм. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение 16 ч, охладили до комнатной температуры и сбросили давление H₂. Измерение ИК спектров полученного раствора подтвердило образование *fac*-**XVI^H** в качестве основного продукта (ν_{CO} 1998 (оч.с), 1914 (оч.с) см⁻¹), что затем было подтверждено данными ЯМР с аликвоты. Раствор профильтровали через целит, упарили в вакууме и остаток очистили кристаллизацией из смеси ТГФ/гептан, как описано выше. Получили комплекс *fac*-**XVI^H** (40 мг, 50%)

4.7. Синтез комплекса Mn(I) *fac*-[(κ³P,C,P-Ph₂PC(Me)PPh₂)Mn(CO)₃] (*fac*-XV^{Me}**) и его взаимодействие с H₂.** Раствор KNMDS (0.22 мл, 0.5 М в толуоле, 0.11 ммоль) добавили к жёлтой суспензии комплекса *fac*-**XIV^{Me}** (62 мг, 0.1 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь сразу изменила цвет на оранжевый, измерение ИК спектров показало количественное образование *fac*-**XV^{Me}** (ν_{CO} 1994 (оч.с), 1913 (с), 1903 (с) см⁻¹). Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч в атмосфере H₂ при комнатной температуре. В ИК-спектре полученного красного раствора наблюдалось образование гидридного комплекса *fac*-**XVI^{Me}** в качестве основного продукта (ν_{CO} 1997 (оч.с), 1917 (оч.с) см⁻¹), что было подтверждено методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ³¹P.

Во втором эксперименте раствор *fac*-**XV^{Me}** в толуоле (15 мл), полученный как описано выше из *fac*-**XIV^{Me}** (154 мг, 0.25 ммоль) и KNMDS (0.55 мл, 0.5М в толуоле, 0.275 ммоль), перенесли в автоклав, трижды продули водородом, и затем повысили давление водорода до 50 атм. После перемешивали раствор в течение 1 ч при комнатной температуре, сбросили давление H₂. Согласно спектральным данным комплекс *fac*-**XVI^{Me}** образовался количественно. Растворитель упарили в вакууме, остаток снова растворили в тёплом толуоле (4 мл) и полученный раствор профильтровали через целит. Раствор медленно (1ч) концентрировали в вакууме до приблизительно 25% начального объёма до начала кристаллизации *fac*-**XVI^{Me}**, которая завершилась при стоянии в течение ночи при -20°C. Маточный раствор декантировали, а осадок промыли гексаном (3×1 мл) и высушили в вакууме. Получили *fac*-**XVI^{Me}** в виде светло-жёлтого микрокристаллического вещества, содержащего 0.5 молекулы толуола согласно данным элементного анализа и ЯМР спектроскопии.

fac-**XVI^{Me}** (соотношение изомеров 5:1): ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.92–7.85 (м, 4H, *CHPh* (**A**)), 7.66–7.59 (м, 0.8H, *CHPh* (**B**)), 7.57–7.51 (м, 0.8H, *CHPh* (**B**)), 7.51–7.44 (м, 4H, *CHPh* (**A**)), 7.14–7.11 (м, 0.7H, *CHTol*), 7.08–6.91 (м, 15.6H, *CHPh* (**A+B**) + *CHTol*), 4.62–4.49 (м, 1H, *PCH(CH₃)P* (**A**)), 5.49–5.37 (м, 0.2H, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 2.11 (с, 1.6H, *CH₃Tol*), 0.74 (т.д. перекрывается с другим сигналом т.д., ³J_{PH} = 13.6 Гц, ³J_{HH} = 7.5 Гц, 0.6H, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 0.65 (т.д. перекрывается с другим сигналом т.д., ³J_{PH} = 15.4 Гц, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 3H, *PCH(CH₃)P* (**A**)), -5.01 (т.д., ²J_{PH} = 41.9 Гц, ⁴J_{HH} = 3.9 Гц, 1H, Mn-H (**A**)), -5.83 (т,

$^2J_{\text{PH}} = 44.4$ Гц, 0.15Н, Мп–Н (**B**). Согласно экспериментам 1D NOESY **A** и **B** были отнесены к *fac,anti*- и *fac,syn*-изомерам комплекса *fac-VI^{Me}*, соответственно.

ЯМР $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 7.91–7.86 (м, *CHPh* (**A**)), 7.65–7.61 (м, *CHPh* (**B**)), 7.56–7.52 (м, *CHPh* (**B**)), 7.14–7.11 (м, *CHTol*), 7.08–6.91 (м, *CHPh* (**A+B**) + *CHTol*), 4.56 (кв. д, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц *PCH(CH₃)P* (**A**)), 4.44 (кв., $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 2.11 (с, *CH₃Tol*), 0.74 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 0.65 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**A**)), –5.01 (д, $^4J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц, Мп–Н (**A**)), –5.83 (с, Мп–Н (**B**)).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 52.4 (уш с, (**B**)), 51.7 (уш. с, (**A**)).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 225.2 (уш. с, Мп–СО (**A**)), 224.6 (уш. с, Мп–СО (**B**)), 218.7 (уш.с, Мп–СО, (**A**)), 221.9 (уш. с, Мп–СО, (**A+B**)), 138.5 (в.т., $J_{\text{CP}} = 26.7$ Гц, *C_{unco} PPh₂* (**A**)), 136.8 (в.т., $J_{\text{CP}} = 16.7$ Гц, *C_{unco} PPh₂* (**A**)), 135.0 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, *CHPPh₂* (**A**)), 134.7 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.9$ Гц, *CHPPh₂* (**B**)), 133.2 (в.т., $J_{\text{CP}} = 12.0$ Гц, *C_{unco} PPh₂* (**B**)), 132.0 (с, *CHPPh₂* (**B**)), 131.8 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, *CHPPh₂* (**A**)), 131.6 (с, *CHPPh₂* (**B**)), 131.3 (в.т., $J_{\text{CP}} = 5.1$ Гц, *CHPPh₂* (**B**)), 130.7 (с, *CHPPh₂* (**A**)), 130.5 (с, *CHPPh₂* (**B**)), 130.0 (с, *CHPPh₂* (**B**)), 129.9 (с, *CHPPh₂* (**A**)), 129.3 (с, *CHPPh₂* (**B**)), 128.9 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{\text{CP}} = 5.6$ Гц, *CHPPh₂* (**B**)), 128.8 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., $J_{\text{CP}} = 4.7$ Гц, *CHPPh₂* (**A**)), 128.4 (в.т. перекрывается с сигналом растворителя, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, *CHPPh₂* (**A**)), 55.6 (т, $^1J_{\text{CP}} = 21.2$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 51.6 (т, $^1J_{\text{CP}} = 20.9$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**A**)), 15.7 (т, $^2J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**B**)), 15.1 (т, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, *PCH(CH₃)P* (**A**)).

ИК (толуол, cm^{-1}): ν_{CO} 1997 (оч.с.), 1917 (оч.с.).

Найдено: С, 66.35; Н, 4.85; Рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{MnO}_3\text{P}_2 \cdot 0.5$ толуол (М = 538.4) С, 66.8; Н, 5.0.

4.8. Синтез комплекса Mn(I) *fac*-[($\kappa^3\text{P,C,P-Ph}_2\text{PC(Ph)PPh}_2$)Mn(CO)₃] (*fac-XV^{Ph}*) и его взаимодействие с H₂. Раствор KNMDS (0.44 мл, 0.5М в толуоле, 0.22 ммоль) добавили к жёлтой суспензии комплекса *fac-XIV^{Ph}* (136 мг, 0.2 ммоль) в толуоле (5 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь сразу изменила цвет на оранжевый, измерение ИК спектров показало количественное образование *fac-XV^{Ph}* (ν_{CO} 1995 (оч.с.), 1918 (с), 1905 (с) cm^{-1}). Через раствор барботировали газообразный водород в течение 1-2 мин и перемешивали ещё 5 мин. ИК-спектр алиquotы реакционной смеси показал полное превращение *fac-XV^{Ph}* в гидридный продукт *fac-XVI^{Ph}* (ν_{CO} 1998 (оч.с.), 1918 (оч.с.) cm^{-1}). Растворитель упарили в вакууме, остаток снова растворили в тёплом толуоле (3 мл) и полученный раствор профильтровали через целит. Раствор медленно (1 ч) концентрировали в вакууме до приблизительно 30% начального объёма и оставили его на ночь при 0°C. Полученные жёлтые кристаллы, отделили от раствора, промыли гексаном (2×1 мл) и высушили в вакууме. Получили *fac-XVI^{Ph}* (106 мг, 89%) в виде кристаллов светло-жёлтого

цвета.

fac-XVI^{Ph} (5.3:1 соотношение изомеров): ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.86–7.78 (м, 4H, *CHPh* (A)), 7.78–7.71 (м, 4H, *CHPh* (A)), 7.71–7.65 (м, 0.75H, *CHPh* (B)), 7.63–7.57 (м, 0.75H, *CHPh* (B)), 7.07–6.77 (м, 14.7H, *CHPh* (A+B)), 6.75–6.52 (м, 3.6H, *CHPh* (A+B)), 6.32 (т.д. перекрывается с сигналом м., ²J_{PH} = 13.9 Гц, ⁴J_{HH} = 3.3 Гц, 1H, *PCH(Ph)P* (A)), 6.31–6.27 (м перекрывается с сигналом т.д., 2H, *CHPh* (A)), 6.16–6.11 (м. перекрывается с сигналом т., 0.35H, *CHPh* (B)), 6.08 (т, ²J_{PH} = 13.2 Гц, 0.18H, *PCH(Ph)P* (B)), –4.70 (т.д., ²J_{PH} = 42.6 Гц, ⁴J_{HH} = 3.3 Гц, 1H, *Mn-H* (A)), –5.64 (т, ²J_{PH} = 44.3 Гц, 0.17H, *Mn-H* (B)). Согласно экспериментам 1D NOESY A и B были отнесены к *fac,anti* и *fac,syn*-изомерам комплекса *fac-XVI^{Ph}*, соответственно.

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 58.7 (уш с, (B)), 54.1 (уш. с, (B)).

ЯМР ¹³C{¹H} (100.6 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 225.1 (уш. с, *Mn-CO* (A)), 224.5 (уш. с, *Mn-CO* (B)), 221.5 (уш. т, ²J_{PC} = 12.5 Гц, *Mn-CO*, (A+B)), 139.9 (в.т., J_{CP} = 26.5 Гц, *Cunco PPh₂* (B)), 139.7 (в.т., J_{CP} = 17.2 Гц, *Cunco PPh₂* (A)), 135.9 (в.т., J_{CP} = 5.4 Гц, *CHPPh₂* (A)), 135.8 (в.т., J_{CP} = 6.1 Гц, *CHPPh₂* (B)), 135.3 (т., ²J_{CP} = 7.6 Гц, *Cunco Ph* (B)), 134.9 (в.т., J_{CP} = 8.2 Гц, *CHPh* (B)), 132.4 (т., ²J_{CP} = 11.6 Гц, *Cunco Ph* (A)), 131.2 (в.т. перекрывается с другим сигналом в.т., J_{CP} = 10.7 Гц, *Cunco PPh₂* (A)), 131.1 (в.т., J_{CP} = 5.3 Гц, *CHPPh₂* (A)), 130.1, 130.9 (с, *CHPPh₂* (B)), 130.6 (с, *CHPPh₂* (A)), 130.4 (в.т., J_{CP} = 3.7 Гц, *CHPPh₂* (B)), 130.0 (с, *CHPPh₂* (A)), 129.8 (в.т., J_{CP} = 3.8 Гц, *CHPPh₂* (A)), 129.0 (в.т., J_{CP} = 4.6 Гц, *CHPPh₂* (A)), 128.9 (в.т., J_{CP} = 4.9 Гц, *CHPPh₂* (B)), 128.0, 127.9 (с, *CHPh* (A)), 127.3 (уш. с, *CHPh* (B)), 127.3 (уш. т., J_{PC} = 2.5 Гц, *CHPh* (A)), 68.6 (т., ¹J_{CP} = 16.6 Гц, *PCH(Ph)P* (A)), 68.3 (т., ¹J_{CP} = 17.4 Гц, *PCH(Ph)P* (B)).

ИК (толуол, см⁻¹): ν_{CO} 1998 (оч.с.), 1918 (оч.с.).

Найдено: С, 68.2; Н, 4.15. Рассчитано для C₃₄H₂₇MnO₃P₂ (M = 600.5) С, 68.0; Н, 4.5.

Получение дифосфинотетанидных комплексов Mn(I) *fac*-[(κ³P,C,P-PPh₂PC(R)PPh₂)Mn(CO)₃] (*fac-XV^R*) для характеристики методом ЯМР. Раствор КНМДС (0.15 мл, 0.5М в толуоле, 0.077 ммоль) добавили к суспензии 0.07 ммоль комплекса *fac-XIV^R* (*fac-XIV^H*, 42 мг; *fac-XIV^{Me}*, 43 мг; *fac-XIV^{Ph}*, 47 мг) в толуоле (2 мл). После количественного образования комплекса *fac-XV^R*, подтверждённого методом ИК спектроскопии, растворитель упарили в вакууме. Остаток растворили в абсолютном C₆D₆ и профильтровали раствор через целит непосредственно в ЯМР ампулу.

fac-XV^H: ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.30–7.19 (м, 4H, *CHPh*), 7.14–6.69 (м, 10H, *CHPh* + *CHTol*), 6.71 (т., ³J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, *CHPh*), 6.57 (т., ³J_{HH} = 6.8 Гц, 4H, *CHPh*), 1.65 (с, 1H, *PCHP*).

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 12.4 (уш. с).

ЯМР ¹³C{¹H} (100.6 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 224.0 (уш. с, *Mn-CO*), 135.0 (в.т., J_{CP} = 6.9 Гц,

CHPPh₂), 134.8 (в.т., $J_{CP} = 38.8$ Гц, *Cunco* PPh₂), 132.0 (в.т., $J_{CP} = 5.3$ Гц, CHPPh₂), 130.1, 130.0 (с, CHPPh₂), 129.0 (в.т., $J_{CP} = 18.7$ Гц, *Cunco* PPh₂), 128.5 (в.т. перекрывается с остаточным сигналом растворителя, $J_{CP} = 6.4$ Гц (получено из эксперимента DEPT 135), CHPPh₂), 128.0 (в.т. перекрывается с остаточными сигналами растворителя, $J_{CP} = 5.7$ Гц (получено из эксперимента DEPT 135), CHPPh₂), -10.1 (т., $^1J_{CP} = 5.3$ Гц, РСНР).

ИК (толуол, см⁻¹): ν_{CO} 1997 (оч.с.), 1919 (с), 1906 (с).

HRMS (CI, положительный режим): m/z 522.0353 (M⁺), 523.0425 (M+H⁺); Рассчитано для C₂₈H₂₁MnP₂O₃ (M⁺): m/z 522.0346, для C₂₈H₂₁MnP₂O₃ (M-H⁺): m/z 523.0425.

fac-XV^{Me}: ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.38–7.28 (м, 4H, CHPh), 7.10–6.69 (м, 10H, CHPh + CHTol), 6.74 (т., $^3J_{HH} = 7.3$ Гц, 2H, CHPh), 6.59 (т., $^3J_{HH} = 7.3$ Гц, 4H, CHPh), 1.77 (т., $^3J_{PH} = 8.8$ Гц, 3H, РС(CH₃)P).

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 20.4 (уш. с).

ЯМР ¹³C{¹H} (100.6 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 226.0 (уш. с, Mn-CO), 134.7 (в.т., $J_{CP} = 6.7$ Гц, CHPPh₂), 134.1 (в.т., $J_{CP} = 5.3$ Гц, CHPPh₂), 133.1 (в.д.д, $J_{CP} = 36.8$ Гц, $J_{CP} = 39.7$ Гц, *Cunco* PPh₂), 130.1, 129.9 (с, CHPPh₂), 129.3 (в.д.д., $J_{CP} = 20.7$ Гц, $J_{CP} = 17.9$ Гц, *Cunco* PPh₂), 128.3 (в.т. перекрывается с сигналом остаточных протонов растворителя, $J_{CP} = 5.4$ Гц (получено из эксперимента DEPT 135), CHPPh₂), 128.3 (в.т. перекрывается с сигналом остаточных протонов растворителя, $J_{CP} = 5.4$ Гц (получено из эксперимента DEPT 135), CHPPh₂), 128.1 (в.т. перекрывается с сигналом остаточных протонов растворителя, $J_{CP} = 5.6$ Гц (получено из эксперимента DEPT 135), 10.7 (т, $^2J_{CP} = 2.8$ Гц, РС(CH₃)P), 0.2 (с, РС(CH₃)P).

ИК (толуол, см⁻¹): ν_{CO} 1994 (оч.с.), 1913 (с), 1903 (с).

HRMS (CI, положительный режим): m/z 536.0482 (M⁺), 537.0555 (M-H⁺); Рассчитано для C₂₉H₂₃MnP₂O₃ (M⁺): m/z 536.0503 (εг = 3.9 м.д), for C₂₉H₂₄MnP₂O₃ (M-H⁺): m/z 537.0581 (εг = 4.8 м.д).

fac-XV^{Ph}: ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.44–7.18 (м, 10H, CHPh), 6.99–6.94 (м, 3H, CHPh), 6.85–6.53 (м, 12H, CHPh).

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 17.6 (уш. с).

ЯМР ¹³C{¹H} (100.6 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 225.8 (уш. с, Mn-CO), 137.2 (в.т., $J_{CP} = 23.8$ Гц, *Cunco* PPh₂), 136.3 (в.т., $J_{CP} = 3.8$ Гц, CHPh), 135.0 (с, CHPPh₂), 134.6, 134.0 (уш. с, CHPPh₂), 131.4 (в.т., $J_{CP} = 4.9$ Гц, CHPh), 130.7 (в.т., $J_{CP} = 18.5$ Гц, *Cunco* PPh₂), 130.0, 129.9 (уш. с, CHPPh₂), 129.0 (в.т., $J_{CP} = 5.4$ Гц, CHPh), 128.2 (в.т. перекрывается с сигналом остаточных протонов растворителя, $J_{CP} = 5.8$ Гц, CHPPh₂), 126.3 (с, CHPh), 123.7 (т., $^2J_{CP} = 10.7$ Гц, *Cunco* Ph), 12.8 (уш. т., $^1J_{CP} = 2.4$ Гц, РС(Ph)P).

ИК (толуол, см⁻¹): ν_{CO} 1995 (оч.с.), 1918 (с), 1905 (с).

HRMS (CI, положительный режим): m/z 598.0649 (M⁺), 599.0718 (M-H⁺); Рассчитано для

$C_{34}H_{25}MnP_2O_3$ (M^+): m/z 598.0659 ($\epsilon_r = 1.7$ м.д.), для $C_{34}H_{26}MnP_2O_3$ ($M-H^+$): m/z 599.0738 ($\epsilon_r = 3.3$ м.д.).

4.9. Синтез дифосфинометанидного комплекса Mn(I) *fac*-[(κ^3P,C,P -Ph₂PC(Ph)PPh₂)Mn(CO)₃] (*fac*-XV^{Ph}). Раствор KHMDS (0.22 мл, 0.5M в толуоле, 0.11 ммоль) добавили к жёлтой суспензии комплекса *fac*-XIV^{Ph} (68 мг, 0.1 ммоль) в толуоле (3 мл) при комнатной температуре. Реакционная смесь сразу изменила цвет на оранжевый, измерение ИК спектров показало количественное образование *fac*-XV^{Ph} (ν_{CO} 1995 (оч.с.), 1918 (с), 1905 (с) cm^{-1}). Растворитель упарили в вакууме, остаток снова растворили в толуоле (3 мл). Полученный раствор профильтровали через целит и концентрировали в вакууме до примерно половины исходного объёма и поместили его в морозильную камеру при $-20^\circ C$ на ночь, чтобы закристаллизовать *fac*-XV^{Ph}. Маточный раствор удалили деконтацией, осадок промыли толуолом (1 мл) при $-20^\circ C$ и высушили в вакууме. Получили *fac*-XV^{Ph} (38 мг, 60%) в виде светло-жёлтых микрокристаллов по составу соответствующих формуле *fac*-XV^{Ph}•0.5толуол.

Найдено: С, 66.6; Н, 4.85; Рассчитано для $C_{29}H_{25}MnO_3P_2 \cdot 0.5$ толуол ($M = 644.1$) С, 66.9; Н, 4.5.

4.10. Синтез комплексов Ni(II) [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂](BF₄)₂ (IV-VII). Комплексы были получены от Института Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова. Спектральные данные которых согласуются с ранее описанными для соединений [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂](BF₄)₂ (IV-VI) [106; 111]. Комплекс VII был получен впервые по аналогии с другими комплексами [Ni(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂](BF₄)₂ (IV-VI), описанные в литературе [106; 111]

Спектральные характеристики комплекса VII [211]:

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃CN, δ м.д.): 7.39 - 7.42 (м, 4H; *n*-H в Ph), 7.31 - 7.37 (м, 8H, *m*-PPh), 7.24 (д, ³J_{HH} = 8.2 Гц, 8H, *m*-H в Tol), 7.13-7.20 (м, ³J_{HH} = 8.2 Гц, 16H; *o*-H в Tol + *o*-H в Ph), 4.20 (д, ²J_{HN} = 13.7 Гц, 8H; P-CH₂-N), 3.88 (д, ²J_{HN} = 13.7 Гц, 8H; P-CH₂-N), 2.34 (с, 12H, CH₃).

ЯМР ³¹P{¹H} (CD₃CN, δ м.д): 3.8

Рассчитано для C₆₀H₆₄B₂F₈N₄NiP₄ [1196.3]: С 60.19, Н 5.39, N 4.68, P 10.35. Найдено: С 60.23, Н 5.41, N 4.64, P 10.22 %.

ESI MS (m/z): 1023.5 [M-2BF₄]⁺.

4.11. Характеристика гидридов [Ni^{II}(H)(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]⁺

Гидриды никеля(II) IV-H – VII-H получены обработкой комплексов IV – VII NaBH₄ в ацетонитриле. Комплексы IV-H – VII-H нестабильны при комнатной температуре,

особенно в присутствии избытка тетрагидробората, поэтому они были получены непосредственно перед регистрацией ЯМР спектров: 6 - 7 мг **IV-VII** (примерно 0.005 ммоль) помещали в стандартную ЯМР ампулу, растворяли в 0.5 мл CD₃CN и охлаждали до 240К, затем добавляли примерно. 1 экв. NaBH₄ (0.2 мг, 0.005 ммоль), быстро перемешивали и помещали ампулу в ЯМР-спектрометр, предварительно охлажденный до 240 К. Комплекс **VII** менее реакционноспособен, а соответствующий гидрид **VII-H** относительно стабилен и может быть выделен. NaBH₄ (0.4 мг, 0.011 ммоль) добавляли к раствору **4** (6 мг, 0.005 ммоль) в CH₃CN (5 мл); реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1ч, затем раствор фильтровали и упаривали в вакууме досуха. Полученный таким образом [Ni^{II}(H)(P^{Ph}₂N^{Tol}₂)₂]⁺BF₄⁻ (**VII-H**) растворяли в 0.5 мл CD₃CN или CD₂Cl₂ для регистрации ЯМР-спектров. Альтернативно, **VII-H** получали, как указано выше, но для ускорения образования **VII-H** ампулу помещали на несколько секунд в ультразвуковую ванну. Спектры ЯМР ¹H **IV-H** – **VII-H** имеют характерные квинтеты в области высоких полей (Рисунок 58). о-Пиридилзамещенные гидриды **IV-H**, **V-H** оказались термически очень нестабильными. При комнатной температуре они быстро превращаются в монопротонированные производные никеля(0) [Ni⁰(P^{R1}₂N^{R2}₂)(P^{R1}₂N^{R2}₂H)]⁺ с дальнейшим разложением. При более низких температурах равновесие между [Ni^{II}H(P^{R1}₂N^{R2}₂)₂]⁺ и [Ni⁰(P^{R1}₂N^{R2}₂)(P^{R1}₂N^{R2}₂H)]⁺, скорее всего, приводит к уширению гидридных сигналов для **IV-H** – **VI-H**, так как их лиганды P^{R1}₂N^{R2}₂ активны в реакции переноса протона.

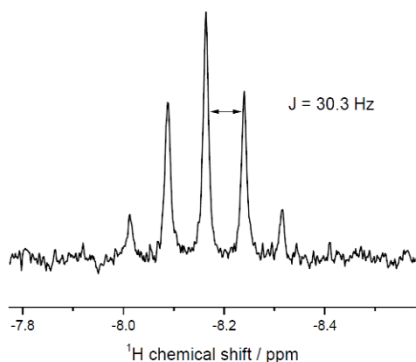


Рисунок 58 Спектр ЯМР ¹H (гидридная область, 400 МГц) комплекса [Ni^{II}H(P^{Ph}₂N^{Tol}₂)₂]⁺ (3.4H) в CD₃CN при 293К.

4.12. ЯМР эксперименты с параводородом⁵

Подготовка образцов

ЯМР эксперименты с использованием водорода проводили на спектрометре Avance III HD Bruker, оборудованном датчиком BBO (частота протонов 400 МГц, частота ³¹P 162

⁵ Эксперименты с параводородом выполнены в Международном Томографическом Центре, г. Новосибирск.

МГц). Для контролируемого барботирования параводородом при повышенном давлении использовалась самодельная газовая система [212]. Газ направляется в ампулу ЯМР через трубку из PFA (1/16 дюйма) с помощью нескольких магнитных клапанов. Образование пузырьков достигается за счет поддержания разницы давлений между входом и выходом. Магнитные клапаны управляются либо ручными переключателями, либо TTL сигналами из консоли ЯМР спектрометра, синхронизированными с последовательностью РЧ-импульсов. Пароводород получали с использованием промышленного генератора параводорода (BRHG 90, Bruker). Типичное обогащение пара-водородом составляло около 80-90%. Типичные эксперименты по барботированию проводились при избыточном давлении 3 бара: давление на входе (в капилляре) составляло около 3.2 бар, давление на выходе (над жидкостью) было около 3 бар.

Раствор для ЯМР исследований готовили непосредственно перед экспериментами. Сухой коричневый порошок комплекса Ni, обычно 4-5 мг, растворяли в 0.6 мл CD₂Cl₂; после этого раствор переносили в ампулу для образцов ЯМР с завинчивающейся крышкой (ds300-5-7, Deutero GmbH) и барботировали гелием в течение 5 минут непосредственно в пробирке для ЯМР. Спектры ЯМР ¹H и ³¹P регистрировали до и после барботирования газом H₂.

Протоколы экспериментов

Эксперименты с индуцированной параводородом поляризацией ядер (ИППЯ, РНПР в английском сокращении (индуцированная параводородом поляризация ядер)), проводили в соответствии с протоколами, показанными на Схема 35. В простейшем протоколе (Схема 35 а) после барботирования раствора параводородом (продолжительность барботирования составляет τ_{bubble}) мы детектировали спектры ЯМР, применяя РЧ-импульс и регистрируя затухание свободной индукции (FID); преобразование Фурье сигнала FID дает спектр. Для изменения угла отклонения намагниченности и для определения вкладов от различных спиновых порядков варьировали длину РЧ-импульса. В качестве альтернативы использовали метод OPSY (только параводородная спектроскопия) [117], который позволяет селективно детектировать сигналы, возникающие в результате двухспинового порядка протонов.

Чтобы использовать параводород для исследования комплексов, невидимых в обычном ЯМР спектре, схема детектирования была изменена. В первой модификации (Схема 35b) применили длинный РЧ-импульс, “псевдо-непрерывный” импульс, с последующим детектированием спектра ЯМР используя импульс в 45 градусов. Во второй модификации (Схема 35c) осуществили детектирование с помощью метода OPSY. Поиск сигналов

интермедиатных комплексов осуществляли во всем диапазоне ЯМР частот, исследуя отклик сигналов в ЯМР-спектре на длинный РЧ-импульс с амплитудой ν_1 , частотой ν_{CW} и продолжительностью τ_{CW} . Этот импульс возбуждает молекулы H_2 , координированные на металлоцентре, изменяя их спиновой порядок. В результате интенсивность сигнала некоординированного H_2 , присутствующего в растворе, снижается. Строя зависимость интенсивности сигнала свободного H_2 от значения частоты ν_{CW} длинного РЧ-импульса, детектировали ЯМР-частоты комплексов с молекулярным водородом. Также осуществили варьирование параметра ν_1 , определяющего ширину полосы возбуждения псевдонепрерывного импульса. Эти две модификации данного эксперимента (Схема 35 b и Схема 35 c) позволяют детектировать разный порядок спинов несвязанного H_2 , двухспиновый порядок и чистую поляризацию соответственно. Такие эксперименты в литературе были названы PANEL-экспериментами [116].

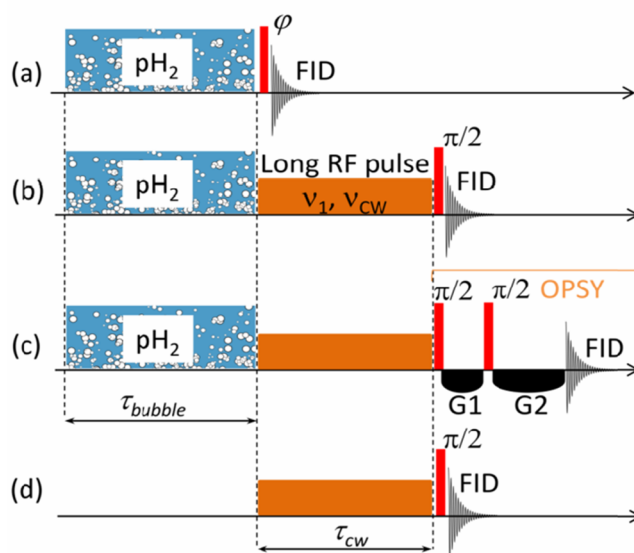


Схема 35 Протоколы экспериментов (после барботирования раствора параводородом). (a) РНП эксперимент, детектирование с помощью РЧ-импульса с углом поворота, φ ; (b) детектирование методом PANEL с использованием 90-градусного импульса; (c) эксперимент PANEL с детектированием методом OPSY; (d) Метод CEST, использованный в экспериментах с тепловой поляризацией. В протоколах b, c и d сканировалась частота ν_{CW} длинного РЧ-импульса.

Кроме того, был проведен стандартный CEST эксперимент [120] (Схема 35 d), в котором используется раствор насыщенный термически поляризованным H_2 . После этого используется псевдонепрерывный РЧ-импульс для насыщения сигнала вероятных металлокомплексов с молекулярным водородом. Этот метод позволяет обнаруживать подобные комплексы косвенным путем, путем переноса насыщения на сигнал некоординированного H_2 в ЯМР-спектре. Когда строится зависимость интенсивности сигнала свободного H_2 от ν_{CW} , провалы на этом графике соответствуют положениям

сигналов комплексов с молекулярным H_2 , обменивающихся со свободным H_2 . Обычно время барботирования раствора пара-водородом τ_{bubble} составляло около 15 с, длительность псевдонерывного РЧ-импульса τ_{CW} составляла около 2 с.

5. Выводы

Различные способы активации малых молекул (H_2 и N_2) в координационной сфере переходных металлов показаны на примере комплексов $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^{2+}$, $[(\kappa^3\text{-P,C,P-dppm}^{\text{R}^-})\text{Mn}^+(\text{CO})_3]$. Показана общность протекающих процессов и роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

Впервые показано образование водородной связи между азотным лигандом комплекса $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ и протонодонорами различной силы (фторированные спирты, *n*-нитрофенол, CF_3COOH), которое предшествует переносу протона к атому азота. Установлено, что использование объёмных заместителей в сильных кислотах позволяет предотвратить протонирование атома металла и направить реакцию в сторону целевого образования продуктов восстановления N_2 .

Продемонстрировано обратимое гетеролитическое расщепление водорода в мягких условиях с образованием $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2\text{H})(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)]^{2+}$ при использовании диазидифосфациклооктановых лигандов с $\text{R}^1 = \text{Ph}$, 2-Py; $\text{R}^2 = p\text{-Tol}$, Ph_2CH в комплексах Ni^{II} .

Использование эффекта индуцированной параводородом поляризации ядер позволило впервые зафиксировать образование $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ комплекса в качестве интермедиата процесса кооперативной активации водорода на примере $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P}^{\text{R}^1}_2\text{N}^{\text{R}^2}_2)_2]^{2+}$ с $\text{R}^1 = \text{Ph}$ и $\text{R}^2 = \text{Ph}_2\text{CH}$.

Показана принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I) $[(\kappa^3\text{-P,C,P-dppm}^{\text{R}^-})\text{Mn}^+(\text{CO})_3]$, интермедиаты реакции охарактеризованы спектрально, их структура установлена кристаллографически.

Установлено влияние модификации лиганда dppm^{R} на эффективность кооперативной активации H_2 , которая возрастает в ряду $\text{H} \ll \text{Me} < \text{Ph}$. Показано, что скорость-определяющей стадией процесса является образование $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса с $\text{dppm}^{\text{R}-}$ лигандом, в котором введение $\text{R} = \text{Ph}$ способствует стабилизации метанидного фрагмента.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Результаты диссертационной работы являются фундаментальной основой для проведения дальнейших исследований с целью разработки и получения новых типов металлокомплексов и использования внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий для эффективной активации малых молекул (H_2 и N_2) в катализе. Предложенные подходы к проведению ЯМР-спектральных исследований в системах с параводородом могут быть использованы для изучения механизмов реакций с участием водорода, протекающих как на металлоцентре синтетических комплексов, так и в металлсодержащих активных центрах природных ферментов. Подход к бифункциональной активации H_2 может быть расширен для

активации других типов инертных химических связей E-H и послужить основой для создания каталитических систем на основе 3d металлов.

6. Литература

1. Van der Ham C.J., Koper M.T., Hetterscheid D.G. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer // *Chemical Society Reviews*. 2014. Т. 43. № 15. — С. 5183-5191.
2. Erisman J.W., Sutton M.A., Galloway J., Klimont Z., Winiwarter W. How a century of ammonia synthesis changed the world // *Nature Geoscience*. 2008. Т. 1. № 10. — С. 636-639.
3. Appl M. Ammonia // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*
4. Tsygankov A.A. Nitrogen-fixing cyanobacteria: A review // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2007. Т. 43. № 3. — С. 250-259.
5. Bothe H., Schmitz O., Yates M.G., Newton W.E. Nitrogen Fixation and Hydrogen Metabolism in Cyanobacteria // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2010. Т. 74. № 4. — С. 529-551.
6. Bazhenova c.T., Shilov A. Nitrogen fixation in solution // *Coordination chemistry reviews*. 1995. Т. 144. — С. 69-145.
7. Chatt J., Heath G.A., Richards R.L. Diazene-N-(di-imide) and hydrazido-(2-) N-(aminoimido) complexes: the addition of acids to dinitrogen complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1974. № 19. — С. 2074-2082.
8. Hoffman B.M., Lukoyanov D., Yang Z.-Y., Dean D.R., Seefeldt L.C. Mechanism of Nitrogen Fixation by Nitrogenase: The Next Stage // *Chemical Reviews*. 2014. Т. 114. № 8. — С. 4041-4062.
9. Mori M. Activation of nitrogen for organic synthesis // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2004. Т. 689. № 24. — С. 4210-4227.
10. Andino J.G., Mazumder S., Pal K., Caulton K.G. New Approaches to Functionalizing Metal-Coordinated N₂ // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Т. 52. № 18. — С. 4726-4732.
11. Rebreyend C., de Bruin B. Photolytic N₂ Splitting: A Road to Sustainable NH₃ Production? // *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. Т. 54. № 1. — С. 42-44.
12. Buratto W.R., Murray L.J. Coordination Chemistry of Iron-Dinitrogen Complexes With Relevance to Biological N₂ Fixation // 2020.
13. Vidyaratne I., Scott J., Gambarotta S., Budzelaar P.H.M. Dinitrogen Activation, Partial Reduction, and Formation of Coordinated Imide Promoted by a Chromium Diiminepyridine Complex // *Inorganic Chemistry*. 2007. Т. 46. № 17. — С. 7040-7049.
14. Sellmann D., Weiss W. Consecutive Nucleophilic and Electrophilic Attack on N₂ Ligands: Synthesis of Azo Compounds from Molecular Nitrogen // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1978. Т. 17. № 4. — С. 269-270.
15. Klopsch I., Finger M., Würtele C., Milde B., Werz D.B., Schneider S. Dinitrogen Splitting and Functionalization in the Coordination Sphere of Rhenium // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Т. 136. № 19. — С. 6881-6883.
16. Kunkely H., Vogler A. Photolysis of Aqueous [Os(NH₃)₅(N₂)₂]²⁺. Photoreduction of Coordinated Dinitrogen to Hydrazine as a Model for a New Type of Artificial Photosynthesis? // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2012. Т. 67. № 5. — С. 488-490.
17. Holland P.L. Metal-dioxygen and metal-dinitrogen complexes: where are the electrons? // *Dalton transactions*. 2010. Т. 39. № 23. — С. 5415-5425.
18. Vol'Pin M., Shur V. Nitrogen fixation by transition metal complexes // *Nature*. 1966. Т. 209. № 5029. — С. 1236-1236.
19. Vol'pin M.E. Nitrogen fixation by transition metal compounds: Results and prospects // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1980. Т. 200. № 1. — С. 319-334.
20. А.Е. Шилов А.К.Ш., Е.Ф. Квашина. Промежуточные комплексы в реакциях восстановления азота // *Кинетика и Катализ*. 1969. Т. 10.
21. А.Е.Шилов. Каталитическое восстановление молекулярного азота в растворах // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. 2003. № 12.

22. Shiina K. Reductive silylation of molecular nitrogen via fixation to tris(trialkylsilyl)amine // *Journal of the American Chemical Society*. 1972. T. 94. № 26. — C. 9266-9267.
23. Mock M.T., Chen S., O'Hagan M., Rousseau R., Dougherty W.G., Kassel W.S., Bullock R.M. Dinitrogen Reduction by a Chromium(0) Complex Supported by a 16-Membered Phosphorus Macrocyclic // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. T. 135. № 31. — C. 11493-11496.
24. Chatt J., Heath G., Leigh G. The formation of a nitrogen to carbon bond in a reaction of a dinitrogen complex // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1972. № 8. — C. 444-445.
25. Chatt J., Diamantis A.A., Heath G.A., Hooper N.E., Leigh G.J. Reactions of ligating dinitrogen to form carbon–nitrogen bonds // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1977. № 7. — C. 688-697.
26. Chatt J., Heath G., Richards R. The reduction of ligating dinitrogen to yield a ligating N₂ H₂ moiety // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1972. № 18. — C. 1010-1011.
27. Diamantis A.A., Chatt J., Leigh G.J., Heath G.A. The alkylation of ligating dinitrogen to form alkylazo and related complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1975. T. 84. № 1. — C. C11-C12.
28. Chatt J., Hussain W., Leigh G.J., Terreros F.P. Reactions of trans-bis [1, 2-bis (diphenylphosphino) ethane] bis (dinitrogen)-tungsten and-molybdenum with α - ω -dibromides, Br (CH₂)_n Br (n= 2–12) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1980. № 8. — C. 1408-1415.
29. Chatt J., Pearman A.J., Richards R.L. The reduction of mono-coordinated molecular nitrogen to ammonia in a protic environment // *Nature*. 1975. T. 253. № 5486. — C. 39-40.
30. Chatt J., Pearman A.J., Richards R.L. Conversion of dinitrogen in its molybdenum and tungsten complexes into ammonia and possible relevance to the nitrogenase reaction // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1977. № 19. — C. 1852-1860.
31. Masanobu H., Yasushi M., Tamotsu T., Yasuzo U. Preparation and properties of molybdenum and tungsten dinitrogen complexes 9. Conversion of the ligating dinitrogen into hydrazine // *Chemistry Letters*. 1978. T. 7. № 10. — C. 1187-1188.
32. Takahashi T., Mizobe Y., Sato M., Uchida Y., Hidai M. Protonation reactions of molybdenum and tungsten dinitrogen complexes with halogen acids. Hydride hydrazido(2-) and diazenido complexes as intermediate stages of reduction // *Journal of the American Chemical Society*. 1980. T. 102. № 25. — C. 7461-7467.
33. Oshita H., Mizobe Y., Hidai M. Preparation and properties of molybdenum and tungsten dinitrogen complexes: XLI. Silylation and germylation of a coordinated dinitrogen in cis-[M(N₂)₂(PMe₂Ph)₄](M □ Mo, W) using R₃ECI/NaI and R₃ECI/Na mixtures (E □ Si, Ge). X-ray structure of trans-[Wl(NNGePh₃)(PMe₂Ph)₄]· C₆H₆ // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1993. T. 456. № 2. — C. 213-220.
34. Weiss C.J., Egbert J.D., Chen S., Helm M.L., Bullock R.M., Mock M.T. Protonation Studies of a Tungsten Dinitrogen Complex Supported by a Diphosphine Ligand Containing a Pendant Amine // *Organometallics*. 2014. T. 33. № 9. — C. 2189-2200.
35. Yuki M., Miyake Y., Nishibayashi Y., Wakiji I., Hidai M. Synthesis and Reactivity of Tungsten- and Molybdenum–Dinitrogen Complexes Bearing Ferrocenyldiphosphines toward Protonolysis // *Organometallics*. 2008. T. 27. № 15. — C. 3947-3953.
36. Xu Y., Zhang B. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications // *Chemical Society Reviews*. 2014. T. 43. № 8. — C. 2439-2450.
37. Yuki M., Miyake Y., Nishibayashi Y. Preparation and Protonation of Tungsten- and Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing Bis(dialkylphosphinobenzene)chromiums as Auxiliary Ligands // *Organometallics*. 2009. T. 28. № 19. — C. 5821-5827.

38. Yandulov D.V., Schrock R.R. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center // *Science*. 2003. T. 301. № 5629. — C. 76-78.
39. Schenk S., Le Guennic B., Kirchner B., Reiher M. First-Principles Investigation of the Schrock Mechanism of Dinitrogen Reduction Employing the Full HIPTN3N Ligand // *Inorganic Chemistry*. 2008. T. 47. № 17. — C. 7934-7934.
40. Reiher M., Le Guennic B., Kirchner B. Theoretical Study of Catalytic Dinitrogen Reduction under Mild Conditions // *Inorganic Chemistry*. 2005. T. 44. № 26. — C. 9640-9642.
41. Ritleng V., Yandulov D.V., Weare W.W., Schrock R.R., Hock A.S., Davis W.M. Molybdenum Triamidoamine Complexes that Contain Hexa-tert-butylterphenyl, Hexamethylterphenyl, or p-Bromohexaisopropylterphenyl Substituents. An Examination of Some Catalyst Variations for the Catalytic Reduction of Dinitrogen // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. T. 126. № 19. — C. 6150-6163.
42. Reithofer M.R., Schrock R.R., Müller P. Synthesis of [(DPPNCH₂CH₂)₃N]₃-Molybdenum Complexes (DPP = 3,5-(2,5-Diisopropylpyrrolyl)2C₆H₃) and Studies Relevant to Catalytic Reduction of Dinitrogen // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. T. 132. № 24. — C. 8349-8358.
43. Yandulov D.V., Schrock R.R. Synthesis of tungsten complexes that contain hexaisopropylterphenyl-substituted triamidoamine ligands, and reactions relevant to the reduction of dinitrogen to ammonia // *Canadian Journal of Chemistry*. 2005. T. 83. № 4. — C. 341-357.
44. Borovik A.S. Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen // *Accounts of Chemical Research*. 2005. T. 38. № 1. — C. 54-61.
45. Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides // *Chemical Reviews*. 2016. T. 116. № 15. — C. 8545-8587.
46. Morris R.H. Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes // *Chemical Reviews*. 2016. T. 116. № 15. — C. 8588-8654.
47. Bordwell F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution // *Accounts of Chemical Research*. 1988. T. 21. № 12. — C. 456-463.
48. Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S. IR spectroscopy of hydrides and its application to hydrogen bonding and proton transfer studies // *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications* T. 43. Yarwood J., Douthwaite R., Duckett S. : The Royal Society of Chemistry, 2012. — C. 1-28.
49. Epstein L.M., Belkova N.V., Gutsul E.I., Shubina E.S. Spectral features of unconventional hydrogen bonds and proton transfer to transition metal hydrides // *Polish Journal of Chemistry*. 2003. T. 77. № 11. — C. 1371-1383.
50. Lehnert N., Tuczek F. The Reduction Pathway of End-on Coordinated Dinitrogen. I. Vibrational Spectra of Mo/W–N₂, –NNH, and –NNH₂ Complexes and Quantum Chemistry Assisted Normal Coordinate Analysis // *Inorganic Chemistry*. 1999. T. 38. № 8. — C. 1659-1670.
51. Henderson R.A. The mechanism of formation of hydrazido(2-)- and hydrido-complexes by the reaction of dinitrogen complexes with acids in tetrahydrofuran // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1982. № 5. — C. 917-925.
52. Chatt J., Pearman A.J., Richards R.L. Hydrazido(2-)-complexes of molybdenum and tungsten formed from dinitrogen complexes by protonation and ligand exchange // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1978. № 12. — C. 1766-1776.
53. Labios L.A., Weiss C.J., Egbert J.D., Lense S., Bullock R.M., Dougherty W.G., Kassel W.S., Mock M.T. Synthesis and Protonation Studies of Molybdenum(0) Bis(dinitrogen)

- Complexes Supported by Diphosphine Ligands Containing Pendant Amines // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2015. T. 641. № 1. — C. 105-117.
54. Henderson R.A. Reactions between trans-bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]bis-(dinitrogen)molybdenum and hydrogen chloride in tetrahydrofuran : a mechanistic study // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1984. № 10. — C. 2259-2263.
 55. Belkova N.V., Shubina E.S., Epstein L.M. Diverse World of Unconventional Hydrogen Bonds // *Acc. Chem. Res.* 2005. T. 38. № 8. — C. 624-631.
 56. Belkova N.V., Besora M., Baya M., Dub P.A., Epstein L.M., Lledós A., Poli R., Revin P.O., Shubina E.S. Effect of the Nature of the Metal Atom on Hydrogen Bonding and Proton Transfer to [Cp*MH₃(dppe)]: Tungsten versus Molybdenum // *Chemistry – A European Journal*. 2008. T. 14. № 32. — C. 9921-9934.
 57. Dub P.A., Baya M., Houghton J., Belkova N.V., Daran J.C., Poli R., Epstein L.M., Shubina E.S. Solvent control in the protonation of Cp*Mo(dppe)H₃ by CF₃COOH // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. — C. 2813–2826.
 58. Chatt J., Pearman A.J., Richards R.L. Diazenido-complexes of molybdenum and tungsten // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1976. № 15. — C. 1520-1524.
 59. Labios L.A., Heiden Z.M., Mock M.T. Electronic and Steric Influences of Pendant Amine Groups on the Protonation of Molybdenum Bis(dinitrogen) Complexes // *Inorganic Chemistry*. 2015. T. 54. № 9. — C. 4409-4422.
 60. Labios L.A., Weiss C.J., Egbert J.D., Lense S., Bullock R.M., Dougherty W.G., Kassel W.S., Mock M.T. Synthesis and Protonation Studies of Molybdenum(0) Bis(di-nitrogen) Complexes Supported by Diphosphine Ligands -Containing Pendant Amines // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2015. T. 641. № 1. — C. 105-117.
 61. Balesdent C.G., Crossland J.L., Regan D.T., López C.T., Tyler D.R. Characterization of an Intermediate in the Ammonia-Forming Reaction of Fe(DMeOPrPE)₂N₂ with Acid (DMeOPrPE = 1,2-[bis(dimethoxypropyl)phosphino]ethane) // *Inorganic Chemistry*. 2013. T. 52. № 24. — C. 14178-14187.
 62. Doyle L.R., Hill P.J., Wildgoose G.G., Ashley A.E. Teaching old compounds new tricks: efficient N₂ fixation by simple Fe(N₂)(diphosphine)₂ complexes // *Dalton Transactions*. 2016. T. 45. № 18. — C. 7550-7554.
 63. Hill P.J., Doyle L.R., Crawford A.D., Myers W.K., Ashley A.E. Selective Catalytic Reduction of N₂ to N₂H₄ by a Simple Fe Complex // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. T. 138. № 41. — C. 13521-13524.
 64. Chalkley M.J., Del Castillo T.J., Matson B.D., Roddy J.P., Peters J.C. Catalytic N₂-to-NH₃ Conversion by Fe at Lower Driving Force: A Proposed Role for Metallocene-Mediated PCET // *ACS Central Science*. 2017. T. 3. № 3. — C. 217-223.
 65. Buscagan T.M., Oyala P.H., Peters J.C. N₂-to-NH₃ Conversion by a triphos–Iron Catalyst and Enhanced Turnover under Photolysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. T. 56. № 24. — C. 6921-6926.
 66. Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. Peculiarities of hydrogen bonding and proton transfer equilibria of organic versus organometallic bases // *ARKIVOC*. 2008. T. iv. — C. 120-138.
 67. Tran P.D., Artero V., Fontecave M. Water electrolysis and photoelectrolysis on electrodes engineered using biological and bio-inspired molecular systems // *Energy & Environmental Science*. 2010. T. 3. № 6. — C. 727-747.
 68. Fontecilla-Camps J.C., Volbeda A., Cavazza C., Nicolet Y. Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. (Chem. Rev. 2007, 107, 4273– 4303. Published on the Web September 13, 2007.) // *Chemical reviews*. 2007. T. 107. № 11. — C. 5411-5411.
 69. Nicolet Y., Piras C., Legrand P., Hatchikian C.E., Fontecilla-Camps J.C. Desulfovibrio desulfuricans iron hydrogenase: the structure shows unusual coordination to an active site Fe binuclear center // *Structure*. 1999. T. 7. № 1. — C. 13-23.

70. Knörzer P., Silakov A., Foster C.E., Armstrong F.A., Lubitz W., Happe T. Importance of the Protein Framework for Catalytic Activity of [FeFe]-Hydrogenases // *Journal of Biological Chemistry*. 2012. T. 287. № 2. — C. 1489-1499.
71. Silakov A., Wenk B., Reijerse E., Lubitz W. 14N HYSCORE investigation of the H-cluster of [FeFe] hydrogenase: evidence for a nitrogen in the dithiol bridge // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. T. 11. № 31. — C. 6592-6599.
72. Li Z., Xiao Z., Xu F., Zeng X., Liu X. Enhancement in catalytic proton reduction by an internal base in a diiron pentacarbonyl complex: its synthesis, characterisation, inter-conversion and electrochemical investigation // *Dalton Transactions*. 2017. T. 46. № 6. — C. 1864-1871.
73. Shaw W.J., Helm M.L., DuBois D.L. A modular, energy-based approach to the development of nickel containing molecular electrocatalysts for hydrogen production and oxidation // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 2013. T. 1827. № 8. — C. 1123-1139.
74. Kubas G.J. Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage // *Chemical Reviews*. 2007. T. 107. № 10. — C. 4152-4205.
75. Raugei S., Helm M.L., Hammes-Schiffer S., Appel A.M., O'Hagan M., Wiedner E.S., Bullock R.M. Experimental and Computational Mechanistic Studies Guiding the Rational Design of Molecular Electrocatalysts for Production and Oxidation of Hydrogen // *Inorganic Chemistry*. 2015.
76. Connelly S.J., Zimmerman A.C., Kaminsky W., Heinekey D.M. Synthesis, Structure, and Reactivity of a Nickel Dihydrogen Complex // *Chemistry – A European Journal*. 2012. T. 18. № 50. — C. 15932-15934.
77. He T., Tsvetkov N.P., Andino J.G., Gao X., Fullmer B.C., Caulton K.G. Mechanism of Heterolysis of H₂ by an Unsaturated d⁸ Nickel Center: via Tetravalent Nickel? // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. T. 132. № 3. — C. 910-911.
78. Tsay C., Peters J.C. Thermally stable N₂ and H₂ adducts of cationic nickel(ii) // *Chemical Science*. 2012. T. 3. № 4. — C. 1313-1318.
79. Robinson S.J.C., Heinekey D.M. Hydride & dihydrogen complexes of earth abundant metals: structure, reactivity, and applications to catalysis // *Chemical Communications*. 2017. T. 53. № 4. — C. 669-676.
80. Yang J.Y., Bullock R.M., Shaw W.J., Twamley B., Frazee K., DuBois M.R., DuBois D.L. Mechanistic Insights into Catalytic H₂ Oxidation by Ni Complexes Containing a Diphosphine Ligand with a Positioned Amine Base // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. T. 131. № 16. — C. 5935-5945.
81. Raugei S., Helm M.L., Hammes-Schiffer S., Appel A.M., O'Hagan M., Wiedner E.S., Bullock R.M. Experimental and Computational Mechanistic Studies Guiding the Rational Design of Molecular Electrocatalysts for Production and Oxidation of Hydrogen // *Inorganic Chemistry*. 2016. T. 55. № 2. — C. 445-460.
82. Wilson A.D., Shoemaker R.K., Miedaner A., Muckerman J.T., DuBois D.L., DuBois M.R. Nature of hydrogen interactions with Ni(II) complexes containing cyclic phosphine ligands with pendant nitrogen bases // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2007. T. 104. № 17. — C. 6951-6956.
83. Yang J.Y., Smith S.E., Liu T., Dougherty W.G., Hoffert W.A., Kassel W.S., DuBois M.R., DuBois D.L., Bullock R.M. Two Pathways for Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen by a Nickel Bis(diphosphine) Complex with Pendant Amines in the Second Coordination Sphere // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. T. 135. № 26. — C. 9700-9712.
84. Raugei S., Chen S., Ho M.-H., Ginovska-Pangovska B., Rousseau R.J., Dupuis M., DuBois D.L., Bullock R.M. The Role of Pendant Amines in the Breaking and Forming of Molecular Hydrogen Catalyzed by Nickel Complexes // *Chemistry – A European Journal*. 2012. T. 18. № 21. — C. 6493-6506.

85. O'Hagan M., Shaw W.J., Raugei S., Chen S., Yang J.Y., Kilgore U.J., DuBois D.L., Bullock R.M. Moving Protons with Pendant Amines: Proton Mobility in a Nickel Catalyst for Oxidation of Hydrogen // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. T. 133. № 36. — C. 14301-14312.
86. O'Hagan M., Ho M.-H., Yang J.Y., Appel A.M., DuBois M.R., Raugei S., Shaw W.J., DuBois D.L., Bullock R.M. Proton Delivery and Removal in $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{NR}'_2)_2]^{2+}$ Hydrogen Production and Oxidation Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. T. 134. № 47. — C. 19409-19424.
87. Kaljurand I., Kütt A., Sooväli L., Rodima T., Mäemets V., Leito I., Koppel I.A. Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity Scales // *The Journal of Organic Chemistry*. 2005. T. 70. № 3. — C. 1019-1028.
88. Frazee K., Wilson A.D., Appel A.M., Rakowski DuBois M., DuBois D.L. Thermodynamic Properties of the Ni–H Bond in Complexes of the Type $[\text{HNi}(\text{P}_2\text{RN}_2\text{R}')_2](\text{BF}_4)$ and Evaluation of Factors That Control Catalytic Activity for Hydrogen Oxidation/Production // *Organometallics*. 2007. T. 26. № 16. — C. 3918-3924.
89. Alder R.W. Strain effects on amine basicities // *Chemical Reviews*. 1989. T. 89. № 5. — C. 1215-1223.
90. Brammer L. *Dalton Trans* // 2003.
91. Wiedner E.S., Yang J.Y., Chen S., Raugei S., Dougherty W.G., Kassel W.S., Helm M.L., Bullock R.M., Rakowski DuBois M., DuBois D.L. Stabilization of Nickel Complexes with $\text{Ni}^0 \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ Bonding Interactions Using Sterically Demanding Cyclic Diphosphine Ligands // *Organometallics*. 2012. T. 31. № 1. — C. 144-156.
92. Smith S.E., Yang J.Y., DuBois D.L., Bullock R.M. Reversible Electrocatalytic Production and Oxidation of Hydrogen at Low Overpotentials by a Functional Hydrogenase Mimic // *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. T. 51. № 13. — C. 3152-3155.
93. Kilgore U.J., Stewart M.P., Helm M.L., Dougherty W.G., Kassel W.S., DuBois M.R., DuBois D.L., Bullock R.M. Studies of a Series of $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{NPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ Complexes as Electrocatalysts for H_2 Production: Substituent Variation at the Phosphorus Atom of the P_2N_2 Ligand // *Inorganic Chemistry*. 2011. T. 50. № 21. — C. 10908-10918.
94. Wiese S., Kilgore U.J., DuBois D.L., Bullock R.M. $[\text{Ni}(\text{PMe}_2\text{NPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ as an Electrocatalyst for H_2 Production // *ACS Catalysis*. 2012. T. 2. № 5. — C. 720-727.
95. Berning D.E., Noll B.C., DuBois D.L. Relative Hydride, Proton, and Hydrogen Atom Transfer Abilities of $[\text{HM}(\text{diphosphine})_2]\text{PF}_6$ Complexes ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) // *Journal of the American Chemical Society*. 1999. T. 121. № 49. — C. 11432-11447.
96. Curtis C.J., Miedaner A., Ellis W.W., DuBois D.L. Measurement of the Hydride Donor Abilities of $[\text{HM}(\text{diphosphine})_2]^+$ Complexes ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) by Heterolytic Activation of Hydrogen // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. T. 124. № 9. — C. 1918-1925.
97. Curtis C.J., Miedaner A., Raebiger J.W., DuBois D.L. Periodic Trends in Metal Hydride Donor Thermodynamics: Measurement and Comparison of the Hydride Donor Abilities of the Series $\text{HM}(\text{PNP})_2^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{PNP} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PEt}_2$) // *Organometallics*. 2004. T. 23. № 3. — C. 511-516.
98. Berning D.E., Miedaner A., Curtis C.J., Noll B.C., Rakowski DuBois M.C., DuBois D.L. Free-Energy Relationships between the Proton and Hydride Donor Abilities of $[\text{HNi}(\text{diphosphine})_2]^+$ Complexes and the Half-Wave Potentials of Their Conjugate Bases // *Organometallics*. 2001. T. 20. № 9. — C. 1832-1839.
99. Galan B.R., Schöffel J., Linehan J.C., Seu C., Appel A.M., Roberts J.A.S., Helm M.L., Kilgore U.J., Yang J.Y., DuBois D.L., Kubiak C.P. Electrocatalytic Oxidation of Formate by $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{NR}'_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. T. 133. № 32. — C. 12767-12779.

100. Chen S., Ho M.-H., Bullock R.M., DuBois D.L., Dupuis M., Rousseau R., Raugei S. Computing Free Energy Landscapes: Application to Ni-based Electrocatalysts with Pendant Amines for H₂ Production and Oxidation // *ACS Catalysis*. 2014. T. 4. № 1. — C. 229-242.
101. Zaffaroni R., Rauchfuss T.B., Gray D.L., De Gioia L., Zampella G. Terminal vs Bridging Hydrides of Diiron Dithiolates: Protonation of Fe₂(dithiolate)(CO)₂(PMe₃)₄ // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. T. 134. № 46. — C. 19260-19269.
102. Carver C.T., Matson B.D., Mayer J.M. Electrocatalytic Oxygen Reduction by Iron Tetraarylporphyrins Bearing Pendant Proton Relays // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. T. 134. № 12. — C. 5444-5447.
103. Matson B.D., Carver C.T., Von Ruden A., Yang J.Y., Raugei S., Mayer J.M. Distant protonated pyridine groups in water-soluble iron porphyrin electrocatalysts promote selective oxygen reduction to water // *Chemical Communications*. 2012. T. 48. № 90. — C. 11100-11102.
104. Cardenas A.J.P., Ginovska B., Kumar N., Hou J., Raugei S., Helm M.L., Appel A.M., Bullock R.M., O'Hagan M. Controlling proton delivery through catalyst structural dynamics // *Angewandte Chemie*. 2016. T. 128. № 43. — C. 13707-13711.
105. Kilgore U.J., Roberts J.A.S., Pool D.H., Appel A.M., Stewart M.P., DuBois M.R., Dougherty W.G., Kassel W.S., Bullock R.M., DuBois D.L. [Ni(PPh₂NC₆H₄X₂)₂]²⁺ Complexes as Electrocatalysts for H₂ Production: Effect of Substituents, Acids, and Water on Catalytic Rates // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. T. 133. № 15. — C. 5861-5872.
106. Khrizanforova V.V., Musina E.I., Khrizanforov M.N., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Spiridonova Y.S., Islamov D.R., Kataeva O.N., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H. Unexpected ligand effect on the catalytic reaction rate acceleration for hydrogen production using biomimetic nickel electrocatalysts with 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2015. T. 789-790. — C. 14-21.
107. Raugei S., Chen S., Ho M.H., Ginovska-Pangovska B., Rousseau R.J., Dupuis M., DuBois D.L., Bullock R.M. The role of pendant amines in the breaking and forming of molecular hydrogen catalyzed by nickel complexes // *Chemistry—A European Journal*. 2012. T. 18. № 21. — C. 6493-6506.
108. Franz J.A., O'Hagan M., Ho M.-H., Liu T., Helm M.L., Lense S., DuBois D.L., Shaw W.J., Appel A.M., Raugei S., Bullock R.M. Conformational Dynamics and Proton Relay Positioning in Nickel Catalysts for Hydrogen Production and Oxidation // *Organometallics*. 2013. T. 32. № 23. — C. 7034-7042.
109. Murray J.S., Lane P., Politzer P. Expansion of the σ -hole concept // *Journal of Molecular Modeling*. 2009. T. 15. № 6. — C. 723-729.
110. Shirono K., Morimatsu T., Takemura F. Gas Solubilities (CO₂, O₂, Ar, N₂, H₂, and He) in Liquid Chlorinated Methanes // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2008. T. 53. № 8. — C. 1867-1871.
111. Musina E.I., Khrizanforova V.V., Strel'nik I.D., Valitov M.I., Spiridonova Y.S., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Kadirov M.K., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Budnikova Y.H., Karasik A.A., Sinyashin O.G. New Functional Cyclic Aminomethylphosphine Ligands for the Construction of Catalysts for Electrochemical Hydrogen Transformations // *Chemistry – A European Journal*. 2014. T. 20. № 11. — C. 3169-3182.
112. Khrizanforova V.V., Morozov V.I., Strel'nik A.G., Spiridonova Y.S., Khrizanforov M.N., Burganov T.I., Katsyuba S.A., Latypov S.K., Kadirov M.K., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H. In situ electrochemical synthesis of Ni(I) complexes with aminomethylphosphines as intermediates for hydrogen evolution // *Electrochimica Acta*. 2017. T. 225. — C. 467-472.

113. Appel A.M., Pool D.H., O'Hagan M., Shaw W.J., Yang J.Y., Rakowski DuBois M., DuBois D.L., Bullock R.M. $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{NBn}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ as an Electrocatalyst for H_2 Production: Dependence on Acid Strength and Isomer Distribution // *ACS Catalysis*. 2011. T. 1. № 7. — C. 777-785.
114. Wilson A.D., Newell R.H., McNevin M.J., Muckerman J.T., Rakowski DuBois M., DuBois D.L. Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-Based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. T. 128. № 1. — C. 358-366.
115. Chen S., Rousseau R., Raugei S., Dupuis M., DuBois D.L., Bullock R.M. Comprehensive Thermodynamics of Nickel Hydride Bis(Diphosphine) Complexes: A Predictive Model through Computations // *Organometallics*. 2011. T. 30. № 22. — C. 6108-6118.
116. Kiryutin A.S., Sauer G., Yurkovskaya A.V., Limbach H.-H., Ivanov K.L., Buntkowsky G. Parahydrogen Allows Ultrasensitive Indirect NMR Detection of Catalytic Hydrogen Complexes // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. T. 121. № 18. — C. 9879-9888.
117. Aguilar J.A., Elliott P.I.P., López-Serrano J., Adams R.W., Duckett S.B. Only parahydrogen spectroscopy (OPSY), a technique for the selective observation of para-hydrogen enhanced NMR signals // *Chemical Communications*. 2007. № 11. — C. 1183-1185.
118. Knecht S., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Ivanov K.L. Mechanism of spontaneous polarization transfer in high-field SABRE experiments // *Journal of Magnetic Resonance*. 2018. T. 287. — C. 74-81.
119. Knecht S., Hadjiali S., Barskiy D.A., Pines A., Sauer G., Kiryutin A.S., Ivanov K.L., Yurkovskaya A.V., Buntkowsky G. Indirect Detection of Short-Lived Hydride Intermediates of Iridium N-Heterocyclic Carbene Complexes via Chemical Exchange Saturation Transfer Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. T. 123. № 26. — C. 16288-16293.
120. Lokesh N., Seegerer A., Hioe J., Gschwind R.M. Chemical Exchange Saturation Transfer in Chemical Reactions: A Mechanistic Tool for NMR Detection and Characterization of Transient Intermediates // *Journal of the American Chemical Society*. 2018. T. 140. № 5. — C. 1855-1862.
121. Jessop P.G., Morris R.H. Reactions of transition metal dihydrogen complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 1992. T. 121. — C. 155-284.
122. Matthes J., Gründemann S., Toner A., Guari Y., Donnadieu B., Spandl J., Sabo-Etienne S., Clot E., Limbach H.-H., Chaudret B. Ortho-Metalated Ruthenium Hydrido Dihydrogen Complexes: Dynamics, Exchange Couplings, and Reactivity // *Organometallics*. 2004. T. 23. № 6. — C. 1424-1433.
123. Kaljurand I., Kutt A., Soovali L., Rodima T., Maemets V., Leito I., Koppel I.A. Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity Scales // *The Journal of Organic Chemistry*. 2005. T. 70. № 3. — C. 1019-1028.
124. Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. Hydride donating abilities of the tetracoordinated boron hydrides // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2018. T. 865. — C. 247-256.
125. Wiedner E.S., Chambers M.B., Pitman C.L., Bullock R.M., Miller A.J.M., Appel A.M. Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides // *Chemical Reviews*. 2016. T. 116. № 15. — C. 8655-8692.
126. Nimlos M.R., Chang C.H., Curtis C.J., Miedaner A., Pilath H.M., DuBois D.L. Calculated Hydride Donor Abilities of Five-Coordinate Transition Metal Hydrides $[\text{HM}(\text{diphosphine})_2]^+$ (M = Ni, Pd, Pt) as a Function of the Bite Angle and Twist Angle of Diphosphine Ligands // *Organometallics*. 2008. T. 27. № 12. — C. 2715-2722.
127. Kallmeier F., Kempe R. Manganese Complexes for (De)Hydrogenation Catalysis: A Comparison to Cobalt and Iron Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. T. 57. № 1. — C. 46-60.

128. Garbe M., Junge K., Beller M. Homogeneous Catalysis by Manganese-Based Pincer Complexes // *European Journal of Organic Chemistry*. 2017. T. 2017. № 30. — C. 4344-4362.
129. Hans Wedepohl K. The composition of the continental crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. T. 59. № 7. — C. 1217-1232.
130. Alig L., Fritz M., Schneider S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands // *Chemical Reviews*. 2019. T. 119. № 4. — C. 2681-2751.
131. Zell T., Langer R. From Ruthenium to Iron and Manganese—A Mechanistic View on Challenges and Design Principles of Base-Metal Hydrogenation Catalysts // *ChemCatChem*. 2018. T. 10. № 9. — C. 1930-1940.
132. Warren J.J., Tronic T.A., Mayer J.M. Thermochemistry of Proton-Coupled Electron Transfer Reagents and its Implications // *Chemical Reviews*. 2010. T. 110. № 12. — C. 6961-7001.
133. Tilset M., Parker V.D. Solution homolytic bond dissociation energies of organotransition-metal hydrides // *Journal of the American Chemical Society*. 1989. T. 111. № 17. — C. 6711-6717.
134. Bullock R.M. Metal-Hydrogen Bond Cleavage Reactions of Transition Metal Hydrides: Hydrogen Atom, Hydride, and Proton Transfer Reactions // *Comments on Inorganic Chemistry*. 1991. T. 12. № 1. — C. 1-33.
135. Bullock R.M. Catalytic Ionic Hydrogenations // *Chemistry – A European Journal*. 2004. T. 10. № 10. — C. 2366-2374.
136. Morris R.H. Estimating the Acidity of Transition Metal Hydride and Dihydrogen Complexes by Adding Ligand Acidity Constants // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. T. 136. № 5. — C. 1948-1959.
137. Waldie K.M., Ostericher A.L., Reineke M.H., Sasayama A.F., Kubiak C.P. Hydricity of Transition-Metal Hydrides: Thermodynamic Considerations for CO₂ Reduction // *ACS Catalysis*. 2018. T. 8. № 2. — C. 1313-1324.
138. Sandhya K.S., Suresh C.H. Quantification of Thermodynamic Hydridicity of Hydride Complexes of Mn, Re, Mo, and W Using the Molecular Electrostatic Potential // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017. T. 121. № 14. — C. 2814-2819.
139. Abbel R., Abdur-Rashid K., Faatz M., Hadzovic A., Lough A.J., Morris R.H. A Succession of Isomers of Ruthenium Dihydride Complexes. Which One Is the Ketone Hydrogenation Catalyst? // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. T. 127. № 6. — C. 1870-1882.
140. Chen Z., Chen Y., Tang Y., Lei M. A theoretical study of X ligand effect on catalytic activity of complexes RuHX (diamine)(PPh₃)₂ (X= NCMe, CO, Cl, OMe, OPh, CCMe and H) in H₂-hydrogenation of ketones // *Dalton Transactions*. 2010. T. 39. № 8. — C. 2036-2043.
141. Conley B.L., Pennington-Boggio M.K., Boz E., Williams T.J. Discovery, Applications, and Catalytic Mechanisms of Shvo's Catalyst // *Chemical Reviews*. 2010. T. 110. № 4. — C. 2294-2312.
142. Noyori R., Ohkuma T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones // *Angewandte Chemie International Edition*. 2001. T. 40. № 1. — C. 40-73.
143. Dub P.A., Henson N.J., Martin R.L., Gordon J.C. Unravelling the Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone by [RuX₂(diphosphine)(1,2-diamine)] Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. T. 136. № 9. — C. 3505-3521.
144. Trincado M., Grützmacher H. Cooperating Ligands in Catalysis // *Cooperative Catalysis*, 2015. — C. 67-110.

145. Dub P.A., Gordon J.C. The mechanism of enantioselective ketone reduction with Noyori and Noyori–Ikariya bifunctional catalysts // *Dalton Transactions*. 2016. T. 45. № 16. — C. 6756-6781.
146. Trincado M., Grützmacher H. Cooperating Ligands in Catalysis // *Cooperative Catalysis: Designing Efficient Catalysts for Synthesis*. 2015.
147. Khusnutdinova J.R., Milstein D. Metal–Ligand Cooperation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. T. 54. № 42. — C. 12236-12273.
148. Koten G.v., Albrecht M. Platinum Group Organometallics Based on Pincer Ligands: Sensors, Switches and Catalysts // *Angewandte Chemie, International Edition*. 2001. T. 40. № 20. — C. 3750-3781.
149. Milstein D. Metal–ligand cooperation by aromatization–dearomatization as a tool in single bond activation // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2015. T. 373. № 2037. — C. 20140189.
150. Gusev D.G. Revised Mechanisms of the Catalytic Alcohol Dehydrogenation and Ester Reduction with the Milstein PNN Complex of Ruthenium // *Organometallics*. 2020. T. 39. № 2. — C. 258-270.
151. Benito-Garagorri D., Becker E., Wiedermann J., Lackner W., Pollak M., Mereiter K., Kisala J., Kirchner K. Achiral and Chiral Transition Metal Complexes with Modularly Designed Tridentate PNP Pincer-Type Ligands Based on N-Heterocyclic Diamines // *Organometallics*. 2006. T. 25. № 8. — C. 1900-1913.
152. Maji B., Barman M.K. Recent Developments of Manganese Complexes for Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions // *Synthesis*. 2017. T. 49. № 15. — C. 3377-3393.
153. Gorgas N., Kirchner K. Isoelectronic Manganese and Iron Hydrogenation/Dehydrogenation Catalysts: Similarities and Divergences // *Accounts of Chemical Research*. 2018. T. 51. № 6. — C. 1558-1569.
154. Dauth A., Gellrich U., Diskin-Posner Y., Ben-David Y., Milstein D. The Ferraquinone–Ferrahydroquinone Couple: Combining Quinonic and Metal-Based Reactivity // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. T. 139. № 7. — C. 2799-2807.
155. Elangovan S., Topf C., Fischer S., Jiao H., Spannenberg A., Baumann W., Ludwig R., Junge K., Beller M. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. T. 138. № 28. — C. 8809-8814.
156. Kallmeier F., Irrgang T., Dietel T., Kempe R. Highly Active and Selective Manganese C=O Bond Hydrogenation Catalysts: The Importance of the Multidentate Ligand, the Ancillary Ligands, and the Oxidation State // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. T. 55. № 39. — C. 11806-11809.
157. Schlichter P., Werlé C. The Rise of Manganese-Catalyzed Reduction Reactions // *Synthesis*. T. 0. № AAM.
158. Wang Y., Wang M., Li Y., Liu Q. Homogeneous manganese-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions // *Chem*. 2021. T. 7. № 5. — C. 1180-1223.
159. Espinosa-Jalapa N.A., Nerush A., Shimon L.J.W., Leitus G., Avram L., Ben-David Y., Milstein D. Manganese-Catalyzed Hydrogenation of Esters to Alcohols // *Chemistry – A European Journal*. 2017. T. 23. № 25. — C. 5934-5938.
160. Elangovan S., Garbe M., Jiao H., Spannenberg A., Junge K., Beller M. Hydrogenation of esters to alcohols catalyzed by defined manganese pincer complexes // *Angewandte Chemie*. 2016. T. 128. № 49. — C. 15590-15594.
161. Widegren M.B., Harkness G.J., Slawin A.M.Z., Cordes D.B., Clarke M.L. A Highly Active Manganese Catalyst for Enantioselective Ketone and Ester Hydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. T. 56. № 21. — C. 5825-5828.
162. van Putten R., Uslamin E.A., Garbe M., Liu C., Gonzalez-de-Castro A., Lutz M., Junge K., Hensen E.J.M., Beller M., Lefort L., Pidko E.A. Non-Pincer-Type Manganese

- Complexes as Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Esters // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. T. 56. № 26. — C. 7531-7534.
163. Hamilton R.J., Bergens S.H. An Unexpected Possible Role of Base in Asymmetric Catalytic Hydrogenations of Ketones. Synthesis and Characterization of Several Key Catalytic Intermediates // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. T. 128. № 42. — C. 13700-13701.
 164. Buhaibeh R., Filippov O.A., Bruneau-Voisine A., Willot J., Duhayon C., Valyaev D.A., Lukan N., Canac Y., Sortais J.B. Phosphine-NHC Manganese Hydrogenation Catalyst Exhibiting a Non-Classical Metal-Ligand Cooperative H₂ Activation Mode // *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. T. 58. № 20. — C. 6727-6731.
 165. Al-Jibori S., Shaw B.L. Alkylation and acylation of co-ordinated tertiary phosphines: the nucleophilic substitution of the carbanions derived from [M (CO) 4 (Ph 2 PCH 2 PPh 2)](M= Cr, Mo, or W) // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1982. № 5. — C. 286-287.
 166. Ruiz J., Mosquera M.E., Riera V., Vivanco M., Bois C. High Nuclearity Heterometallic Gold (I)-Containing Derivatives from Manganese (I) and Ruthenium (II) dpmm Complexes via Diphosphinomethanide Intermediates // *Organometallics*. 1997. T. 16. № 15. — C. 3388-3394.
 167. Mosquera M.E., Ruiz J., Riera V., Garcia-Granda S., Salvadó M.A. Complexes of Ruthenium (II) with Unsymmetrical Diphosphines and Diphosphinomethanides. A Way to Synthesize Chiral Metallodiphosphines // *Organometallics*. 2000. T. 19. № 25. — C. 5533-5536.
 168. Mansell S.M. Catalytic applications of small bite-angle diphosphorus ligands with single-atom linkers // *Dalton Transactions*. 2017. T. 46. № 44. — C. 15157-15174.
 169. Hoge G., Wu H.-P., Kissel W.S., Pflum D.A., Greene D.J., Bao J. Highly selective asymmetric hydrogenation using a three hindered quadrant bisphosphine rhodium catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. T. 126. № 19. — C. 5966-5967.
 170. Nguyen D.H., Trivelli X., Capet F., Paul J.-F., Dumeignil F., Gauvin R.M. Manganese Pincer Complexes for the Base-Free, Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols to Esters: Development, Scope, and Understanding // *ACS Catalysis*. 2017. T. 7. № 3. — C. 2022-2032.
 171. Pope S.A. Phosphine, arsine and stibine complexes of manganese (I) carbonyl halides: synthesis, multinuclear NMR spectroscopic studies, redox properties and crystal structures // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1999. № 10. — C. 1615-1622.
 172. O'keiffe L.S., Mitchell A.C., Becker T.M., Ho D.M., Mandal S.K. Reactions of [(CO) 3 (PP) Mn] 2 with primary alcohols, where, PP is dppe {Ph₂P (CH₂) 2PPh₂}, dppp {Ph₂P (CH₂) 3PPh₂}, dppb {Ph₂P (CH₂) 4PPh₂}, dpppe {Ph₂P (CH₂) 5PPh₂}, dtpe {(p-tol) 2P (CH₂) 2P (p-tol) 2}, or dcpe {(chex) 2P (CH₂) 2P (chex) 2}. Synthesis of fac-(CO) 3 (PP) MnH and the X-ray structure of fac-(CO) 3 (dtpe) MnH // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2000. T. 613. № 1. — C. 13-18.
 173. Colton R., McCormick M.J. Carbonyl halides of the Group VII transition metals. V. Derivatives of manganese halocarbonyls with Bis (diphenylarsino) methane // *Australian Journal of Chemistry*. 1976. T. 29. № 8. — C. 1657-1664.
 174. Lee C.L., Yang Y.P., Rettig S.J., James B.R., Nelson D.A., Lilga M.A. Synthesis and characterization of dinuclear palladium (I) and mononuclear palladium (II) complexes containing 1, 1-bis (diphenylphosphino) ethane (dpmMe) and related mixed-ligand complexes containing dpmMe with either bis (diphenylphosphino) methane (dpm) or 2-(diphenylphosphino) pyridine (Ph₂Ppy): x-ray crystal structures of PdCl₂ (dpmMe) and Pd₂Cl₂ (μ-dpmMe) 2 // *Organometallics*. 1986. T. 5. № 11. — C. 2220-2228.
 175. Al-Jibori S.A. Intensely green quinonoid [Cr (CO) 4 (Ph 2 P) 2 CC 6 H 4-C (R) O 2 CR-P, P] complexes // *Transition Metal Chemistry*. 1995. T. 20. № 2. — C. 120-122.

176. Liddle S.T., Izod K. Synthesis and crystal structure of the heteroleptic lanthanum (III) bis-diphosphinomethanide complex [La {CH (PPh₂)₂}₂ (I)(THF)₂] // *Journal of organometallic chemistry*. 2006. T. 691. № 11. — C. 2599-2603.
177. Karsch H.H., Grauvogl G., Deubelly B., Mueller G. Zirconocene derivatives with phosphinomethanide ligands: synthesis, reactions, and molecular structures of Cp₂Zr (Cl)[C (PMe₂)(X)(Y)](X= H, Y= PMe₂, SiMe₃; X= Y= SiMe₃) // *Organometallics*. 1992. T. 11. № 12. — C. 4238-4245.
178. Meyer E.M., Gambarotta S., Floriani C., Chiesi-Villa A., Guastini C. Polynuclear aryl derivatives of Group 11 metals. Synthesis, solid state-solution structural relationship, and reactivity with phosphines // *Organometallics*. 1989. T. 8. № 4. — C. 1067-1079.
179. Ruiz J., Arauz R., Riera V., Vivanco M., Garcia-Granda S., Menendez-Velazquez A. Metal-Assisted Synthesis of dppm-Derived Diphosphines Involving the Formation of Three New Types of Frameworks around Carbon: P₂CHX, [P₂CX]_n, and P₂CX₂ (X= Halogen) // *Organometallics*. 1994. T. 13. № 11. — C. 4162-4163.
180. Mosquera M.E., Ruiz J., García G., Marquínez F. High Structural Control in Metal-Mediated Synthesis of New Functionalized Diphosphines Using Diphosphinoketenimines as Precursors // *Chemistry—A European Journal*. 2006. T. 12. № 29. — C. 7706-7716.
181. Kireev N.V., Filippov O.A., Gulyaeva E.S., Shubina E., Vendier L., Canac Y., Sortais J.-B., Lukan N., Valyaev D.A. Bis[diphenylphosphino]methane and its bridge-substituted analogues as chemically non-innocent ligands for H₂ activation // *Chemical Communications*. 2020.
182. Wiberg K.B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane // *Tetrahedron*. 1968. T. 24. № 3. — C. 1083-1096.
183. Filippov O.A., Belkova N.V., Epstein L.M., Lledos A., Shubina E.S. Directionality of Dihydrogen Bonds: The Role of Transition Metal Atoms // *ChemPhysChem*. 2012. T. 13. № 11. — C. 2677-2687.
184. Angelici R.J., Basolo F., Poe A.J. Metal Carbonyls. VI. Isomerism of Disubstituted Manganese Pentacarbonyl Bromide // *Journal of the American Chemical Society*. 1963. T. 85. № 15. — C. 2215-2219.
185. Lee C.L., Yang Y.P., Rettig S.J., James B.R., Nelson D.A., Lilga M.A. Synthesis and characterization of dinuclear palladium(I) and mononuclear palladium(II) complexes containing 1,1-bis(diphenylphosphino)ethane (dpmMe) and related mixed-ligand complexes containing dpmMe with either bis(diphenylphosphino)methane (dpm) or 2-(diphenylphosphino)pyridine (Ph₂Ppy): x-ray crystal structures of PdCl₂(dpmMe) and Pd₂Cl₂(μ-dpmMe)₂ // *Organometallics*. 1986. T. 5. № 11. — C. 2220-2228.
186. Al-Jibori S.A. Intensely green quinonoid [Cr(CO)₄(Ph₂P)₂C-C₆H₄-C(R)O₂CR-P,P] complexes // *Transition Metal Chemistry*. 1995. T. 20. № 2. — C. 120-122.
187. O'Keeffe L.S., Mitchell A.C., Becker T.M., Ho D.M., Mandal S.K. Reactions of [(CO)₃(P-P)Mn]₂ with primary alcohols, where, P-P is dppe {Ph₂P(CH₂)₂PPh₂}, dppp {Ph₂P(CH₂)₃PPh₂}, dppb {Ph₂P(CH₂)₄PPh₂}, dpppe {Ph₂P(CH₂)₅PPh₂}, dtpe {(p-tol)₂P(CH₂)₂P(p-tol)₂}, or dcpe {(chex)₂P(CH₂)₂P(chex)₂}. Synthesis of fac-(CO)₃(P-P)MnH and the X-ray structure of fac-(CO)₃(dtpe)MnH // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2000. T. 613. № 1. — C. 13-18.
188. Frisch M., Trucks G., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian // Inc., Wallingford CT. 2009. T. 201.
189. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical review A*. 1988. T. 38. № 6. — C. 3098.
190. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient

- approximation for exchange and correlation // *Physical review B*. 1992. T. 46. № 11. — C. 6671.
191. Perdew J.P., Chevary J., Vosko S., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D., Fiolhais C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Physical Review B*. 1993. T. 48. № 7. — C. 4978.
 192. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *The Journal of chemical physics*. 2010. T. 132. № 15. — C. 154104.
 193. Andrae D., Haeussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements // *Theoretica chimica acta*. 1990. T. 77. № 2. — C. 123-141.
 194. Ehlers A., Böhme M., Dapprich S., Gobbi A., Höllwarth A., Jonas V., Köhler K., Stegmann R., Veldkamp A., Frenking G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc–Cu, Y–Ag and La–Au // *Chemical Physics Letters*. 1993. T. 208. № 1-2. — C. 111-114.
 195. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules // *The Journal of Chemical Physics*. 1972. T. 56. № 5. — C. 2257-2261.
 196. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F // *Journal of Computational Chemistry*. 1983. T. 4. № 3. — C. 294-301.
 197. Hariharan P.C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theoretica chimica acta*. 1973. T. 28. № 3. — C. 213-222.
 198. Wagner T., Englert U. Packing effects in organometallic compounds: a study of five mixed crystals // *Structural Chemistry*. 1997. T. 8. № 5. — C. 357-365.
 199. Hu C., Hodgeman W.C., Bennett D.W. Bis (1, 2-bis (diphenylphosphino) ethane) tungsten (0) Complexes Containing Electron-Saturated Metal Centers and Singly-Coordinated Bridging Ligands // *Inorganic chemistry*. 1996. T. 35. № 6. — C. 1621-1626.
 200. Fritsch J., Zundel G. Influence of the polarity of the environment on easily polarizable OH. cndot.. cndot.. cndot. N. dbllharw. O-. cndot.. cndot.. cndot. H+ N hydrogen bonds // *The Journal of Physical Chemistry*. 1981. T. 85. № 5. — C. 556-561.
 201. Glendening E., Badenhoop J., Reed A., Carpenter J., Bohmann J., Morales C., Landis C., Weinhold F. NBO 6.0. 2013 // *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI*, <http://nbo6.chem.wisc.edu>. 2013.
 202. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical Review A*. 1988. T. 38. № 6. — C. 3098-3100.
 203. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Physical Review B*. 1986. T. 33. № 12. — C. 8822-8824.
 204. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005. T. 7. № 18. — C. 3297-3305.
 205. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006. T. 8. № 9. — C. 1057-1065.
 206. Luconi L., Osipova E.S., Giambastiani G., Peruzzini M., Rossin A., Belkova N.V., Filippov O.A., Titova E.M., Pavlov A.A., Shubina E.S. Amine Boranes Dehydrogenation Mediated by an Unsymmetrical Iridium Pincer Hydride: (PCN) vs (PCP) Improved Catalytic Performance // *Organometallics*. 2018. T. 37. № 18. — C. 3142-3153.
 207. Muller P., Herbst-Irmer R., Spek A., Schneider T., Sawaya M. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*. T. 8 : OUP Oxford, 2006.
 208. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: an update // *Journal of Applied Crystallography*. 2012. T. 45. № 4. — C. 849-854.

209. Altomare A., Cascarano G., Giacobozzo C., Guagliardi A. Early finding of preferred orientation: a new method // *Journal of applied crystallography*. 1994. T. 27. № 6. — C. 1045-1050.
210. Gladysz J.A., Tam W., Williams G.M., Johnson D.L., Parker D.W. Simplified in situ syntheses of anhydrous pentacarbonylhydromanganese // *Inorganic Chemistry*. 1979. T. 18. № 4. — C. 1163-1165.
211. Kireev N.V., Kiryutin A.S., Pavlov A.A., Yurkovskaya A.V., Musina E.I., Karasik A.A., Shubina E.S., Ivanov K.L., Belkova N.V. Nickel (II) Dihydrogen and Hydride Complexes as the Intermediates of H₂ Heterolytic Splitting by Nickel Diazadiphosphacyclooctane Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. T. 2021. № 41. — C. 4265-4272.
212. Kiryutin A.S., Sauer G., Hadjali S., Yurkovskaya A.V., Breitzke H., Buntkowsky G. A highly versatile automatized setup for quantitative measurements of PHIP enhancements // *Journal of Magnetic Resonance*. 2017. T. 285. — C. 26-36.

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в журналах:

1. Kireev N.V. Steric and Acidity Control in Hydrogen Bonding and Proton Transfer to *trans*-W(N₂)₂(dppe)₂ / N.V. Kireev, O.A. Filippov, A.A. Pavlov, L.M. Epstein, V.D. Makhaev, V.P. Dyadchenko, E.S. Shubina, N.V. Belkova // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57, № 3. – P. 1656-1664.

2. Kireev N.V. Bis[diphenylphosphino]methane and its bridge-substituted analogues as chemically non-innocent ligands for H₂ activation / N.V. Kireev, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, E.S. Shubina, L. Vendier, Y. Canac, J.-B. Sortais, N. Lukan, D.A. Valyaev // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – P. 2139-2142.

3. Kireev N.V. Nickel(II) Dihydrogen and Hydride Complexes as the Intermediates of H₂ Heterolytic Splitting by Nickel Diazadiphosphacyclooctane Complexes / N.V. Kireev, A.S. Kiryutin, A.A. Pavlov, A.V. Yurkovskaya, E.I. Musina, A.A. Karasik, E.S. Shubina, K.L. Ivanov, N.V. Belkova // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 2021, № 41. – P. 4265-4272.

Тезисы конференций:

1. Киреев Н.В. Водородные связи и механизм переноса протона к диазотным комплексам молибдена и вольфрама / Н.В. Киреев, Н.В. Белкова, Е.С. Шубина, В.П. Дядченко // Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность" (WSOC): Сборник тезисов, 13 – 18 января 2017 г., Красновидово, Россия, 2017. С. 128.

2. Киреев Н.В. Водородные связи и механизм взаимодействия комплексов никеля с водородом и аминокборанами / Н.В. Киреев, Е.С. Шубина, В.П. Дядченко, Э.И. Мусина // Школа-конференция молодых ученых "Органическая химия: традиции и современность" (WSOC): Сборник тезисов, 19 – 23 января 2018 г., Красновидово, Россия, 2018. С. 116.

3. Киреев Н.В. Спектральное исследование взаимодействия комплексов никеля с водородом и аминокборанами / Н.В. Киреев, И.Д. Стрельник, А.С. Кирютин, А.А. Павлов, В.П. Дядченко, К.Л. Иванов, А.В. Юрковская, Э.И. Мусина, А.А. Карасик, Е.С. Шубина, Н.В. Белкова // *Динамические процессы в химии элементоорганических соединений*", посвященная 115-летию академика Б.А. Арбузова: Тезисы докладов, 6 – 9 ноября 2018 г., Казань, Россия, 2018. С. 115.

4. Киреев Н.В. Спектральное исследование взаимодействия комплексов никеля с водородом / Н.В. Киреев, А.С. Кирютин, И.Д. Стрельник, А.А. Павлов, К.Л. Иванов, А.В. Юрковская, Э.И. Мусина, А.А. Карасик, Е.С. Шубина, Н.В. Белкова // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Сборник тезисов, 3 – 8 октября 2021, Туапсе, Россия, 2021. С. 77.

5. Belkova N. Steric and Acidity Control in Hydrogen Bonding and Proton Transfer to *trans*-

W(N₂)₂(dppe)₂ / N. Belkova, N. Kireev, O. Filippov, L. Epstein, E. Shubina // *7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands*, 4 – 9 September 2018, Lisbon, Portugal, O15.