

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

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: доктор химических наук, профессор  
**Шубина Елена Соломоновна**  
заведующая лабораторией гидридов металлов ИНЭОС  
РАН

доктор химических наук, профессор РАН  
**Белкова Наталия Викторовна**  
ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов  
металлов ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Конченко Сергей Николаевич**  
заведующий лабораторией химии полиядерных металл-  
органических соединений ФГБУН Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
отделения РАН (ИНХ СО РАН)

доктор химических наук, профессор  
**Кетков Сергей Юлиевич**  
заведующий лабораторией строения  
металлоорганических и координационных соединений  
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А.  
Разуваева РАН (ИМХ РАН)

Ведущая организация:  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Защита диссертации состоится 09 июня 2022 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН  
Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.1.161.01  
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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  $\eta^2-H_2$  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 элементорганической 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;  $R^1 = Ph, 2$ - $Py$ ;  $R^2 = p$ - $Tol, Ph_2CH$ ).

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  $H_2$ .

**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<sub>2</sub>. 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 [(κ<sup>3</sup>-P,C,P-dppm<sup>R-</sup>)Mn<sup>+</sup>(CO)<sub>3</sub>] показано, что их реакционная способность в реакции присоединения H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> (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 <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C{<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H} и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HMQC, включая эксперименты с индуцированной параводородом поляризацией ядер, ИК спектроскопия в широком диапазоне температур (190-298 K), 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 W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> с протонодонорами различной силы.

– Результаты исследования элементарных стадий в реакции присоединения H<sub>2</sub> на серии комплексов никеля(II) [Ni(P<sup>R1</sup><sub>2</sub>N<sup>R2</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (P<sup>R1</sup><sub>2</sub>N<sup>R2</sup><sub>2</sub> – 1,5-R<sup>2</sup>-3,7-R<sup>1</sup>-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан; R<sup>1</sup> = Ph, 2-Py; R<sup>2</sup> = *p*-Tol, Ph<sub>2</sub>CH)

– Результаты исследования активации H<sub>2</sub> посредством кооперации металл-лиганд в координационной сфере комплексов Mn(I) Mn(dppm<sup>R-</sup>)(CO)<sub>3</sub> (R = H, Me, Ph)

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования, синтезе и характеристике металлокомплексов, проведении

экспериментов, анализе литературных данных и полученных результатов, подготовке публикаций.

**Финансовая поддержка и благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-13-00801, 20-62-47038, 20-63-47107), РФФИ/CNRS(Франция) (совместный грант 19-53-15014 (PRC2330)). Автор выражает глубокую признательность соавторам, проф. Л.М. Эпштейн, д.х.н. О.А. Филиппову и коллективу лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН, а также проф. д.х.н. В.П. Дядченко (кафедра Органической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. А.А. Павлову (Лаборатория ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН), к.х.н. А.С. Кирютину и коллективу лаборатории Фотохимических радикальных реакций МТЦ СО РАН, д.х.н. Э.И. Мусиной, проф. А.А. Карасику и сотрудникам лаборатории Фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, д.х.н. Д.А. Валяеву (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Тулуза).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием совокупности современных физико-химических методов установления строения и исследования свойств полученных соединений (ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА) на сертифицированном оборудовании.

**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)

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа общим объемом 129 страниц состоит из общего введения, трёх частей (по каждой из них имеется обзор литературы и обсуждение результатов), экспериментальной части и выводов. Работа содержит 35 схем, 6 таблиц и 58 рисунков. Список литературы включает 212 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

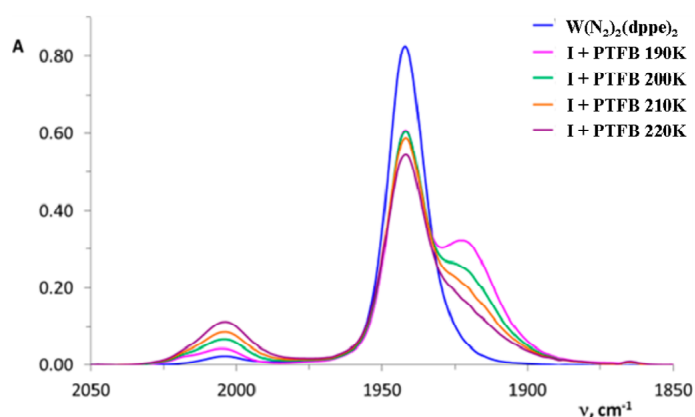
Работа состоит из трёх частей, в которых рассматривается роль нековалентных взаимодействий в активации малых молекул ( $H_2$  и  $N_2$ ) в координационной сфере переходных металлов. Активация  $N_2$ -лиганда в металлокомплексах исследована на примере *транс*- $W(N_2)_2(dppf)_2$  (**I**). активация  $H_2$  изучена на примере комплексов никеля  $[Ni(P^{R_1}N^{R_2})_2]^{2+}$  (**IV** - **VII**) и марганца  $Mn(CO)_3Br(dppm^R)$  (**XIV<sup>R</sup>**), отличающихся наличием в лиганде протоноакцепторных центров различной

природы (N, C), что обуславливает возможность кооперативного гетеролитического расщепления водорода. Все исследования проводили методами ИК и ЯМР-спектроскопии в широком диапазоне температур в малополярных растворителях (бензол, толуол,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

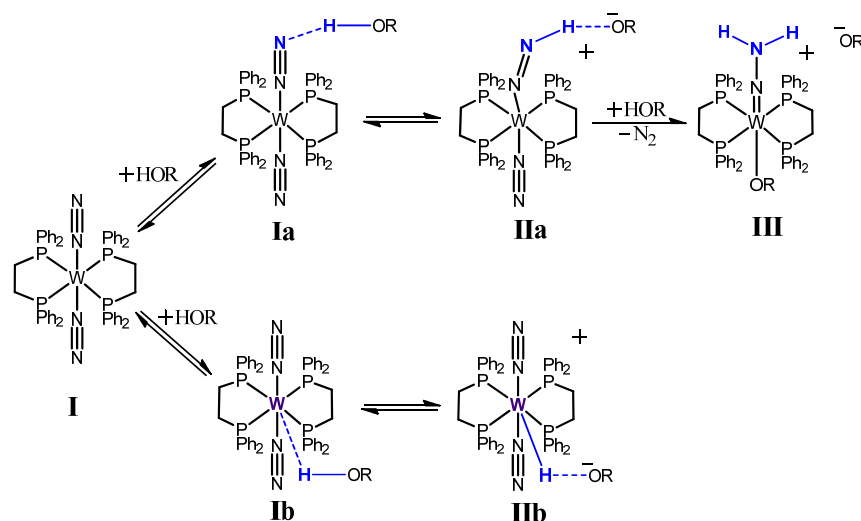
### **Активация молекулярного азота комплексами металлов 6 группы**

**Протонирование  $\text{N}_2$  в координационной сфере переходных металлов 6 группы.** Рассмотрение литературных данных по созданию молекулярных металлокомплексных катализаторов восстановления  $\text{N}_2$  показало важность процессов переноса протона к координированной молекуле азота. Поскольку процессы переноса протона сопровождаются образованием молекулярных и ионных водородно-связанных комплексов, нам представлялось целесообразным изучить образование водородных связей относительно слабых кислот с координированной молекулой азота, используя простую модель - комплекс Чатта  $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$  (**I**), и понять их роль в процессе переноса протона.

**Активация  $\text{N}_2$  при взаимодействии транс- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$  (**I**) с ХН-кислотами.** Взаимодействие транс- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$  (**I**) с протонодонорами различной силы  $\{(\text{CF}_3)_2\text{CHON}$  (ГФИП;  $\text{pK}_a = 17.9$  в ДМСО),  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  (ПФТБ;  $\text{pK}_a = 10.7$ ),  $\text{p}$ -нитрофенол (ПНФ;  $\text{pK}_a = 10.8$ ),  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 3.45$ ) $\}$  приводит к образованию водородно-связанных комплексов. В ИК спектрах изменения полос валентных колебаний лиганда позволяют определить центр, взаимодействующий с протонодонором: появление низкочастотных полос указывает на то, что этот лиганд является протоноакцепторным центром, тогда как высокочастотное смещение валентных колебаний лиганда указывает на образование водородной связи по другому центру. В ИК-спектре комплекса **I** в растворе присутствуют высокоинтенсивная полоса асимметричных валентных колебаний  $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}} = 1942 \text{ см}^{-1}$  и малоинтенсивная полоса симметричных валентных колебаний  $\nu^{\text{s}}_{\text{NN}} = 2003 \text{ см}^{-1}$ , которая становится ИК-активной из-за небольшой асимметрии комплекса. В присутствии избытка протонодоноров интенсивность исходной полосы  $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}$  уменьшается, и появляются новые полосы при более низких частотах (Рисунок 1), что указывает на образование водородной связи с  $\text{N}_2$  лигандом (**Ia**, Схема 1). Разделение полос показывает, что величина смещения полосы  $\Delta\nu^{\text{as}}_{\text{NN}} = \nu^{\text{as}}_{\text{NNсвяз}} - \nu^{\text{as}}_{\text{NNсвоб}}$  зависит от силы протонодонора и изменяется от  $-16 \text{ см}^{-1}$  для ГФИП до  $-20 \text{ см}^{-1}$  для ПНФ и ПФТБ. Такое низкочастотное смещение полос характерно для  $\nu^{\text{as}}_{\text{L}}$  колебаний, когда один из двух лигандов L участвует в образовании водородной связи, что подтверждается расчётами (см. ниже).



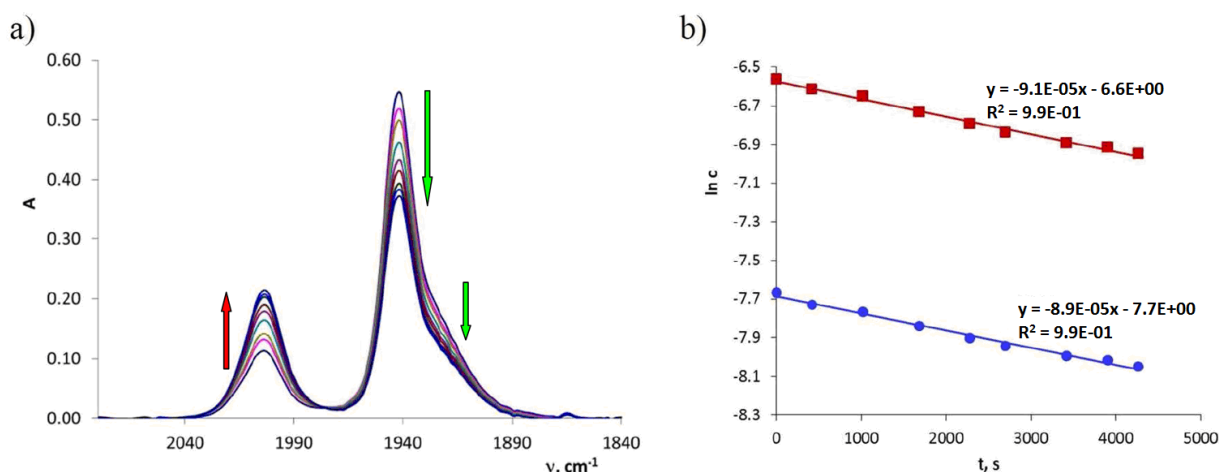
**Рисунок 1.** ИК спектры *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$  (**I**,  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  М; синий) и **I** в присутствии 20 эквив. ПФТБ ( $c = 4 \cdot 10^{-2}$  М) в  $CH_2Cl_2$  при разных температурах.



**Схема 1.** 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).

При повышении температуры интенсивности полос  $\nu^{as}_{NN}$  и  $\nu^{as}_{NN_{связ}}$  исходного соединения **I** и водородно-связанных комплексов уменьшаются, и наблюдается рост высокочастотной полосы при  $2003 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 1, Рисунок 2). Эта полоса совпадает с полосой  $\nu^{s}_{NN}(\mathbf{I})$  исходного *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$ , но увеличение её интенсивности во времени даже при низких температурах (Рисунок 2) свидетельствует о другой природе колебания и образовании нового комплекса. Перенос протона на металл и образование комплекса *транс*- $[WH(N_2)_2(dppe)_2]^+$  (**IIb**; Схема 1) вызывают существенное высокочастотное смещение полосы  $\nu^{as}_{NN}$  ( $\Delta\nu^{as}_{NN} = 61 \text{ см}^{-1}$ ). Согласно литературным данным протонирование сильными неорганическими кислотами бисдiazотных комплексов Mo и W приводит к сопоставимым изменениям в ИК спектрах в области  $\nu_{NN}$ , связанным с образованием соответствующих катионных гидридов. Это позволяет отнести полосу колебания при  $2003 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu^{as}_{NN}$  в катионном гидридном комплексе  $[WH(N_2)_2(dppe)_2]^+RO^-$  (**IIb**).



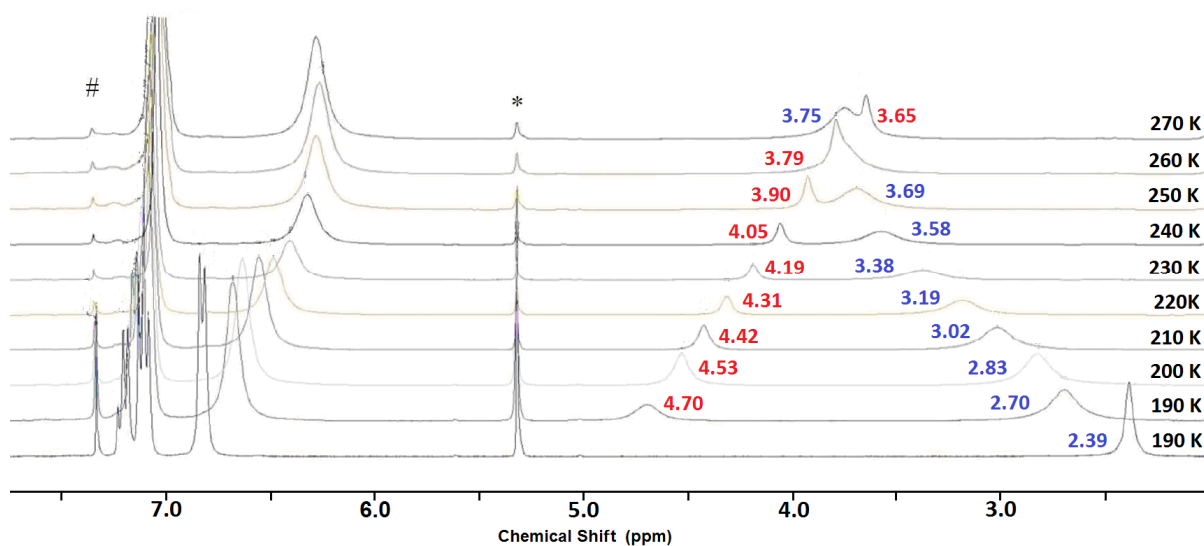


**Рисунок 2.** а) Изменения во времени ИК спектра *trans*- $W(N_2)_2(dprpe)_2$  (**I**) в присутствии 20 эквив. ПФТБ при 220 К в  $CH_2Cl_2$ ,  $c(I) = 2 \cdot 10^{-3}$  М. б) Соответствующие кинетические кривые первого порядка, показывающие зависимость  $\ln(c)$  от  $t$ , полученные из изменений полос  $1942\text{ см}^{-1}$  (квадраты) и  $1922\text{ см}^{-1}$  (кружки).

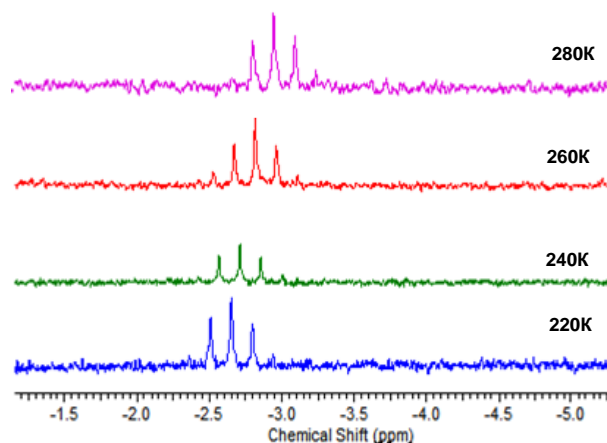
Изменения, наблюдаемые в ИК-спектре при взаимодействии **I** со фторированными спиртами и ПНФ, объясняются первоначальным образованием при 190 К водородно-связанного комплекса  $[W]-N \equiv N \cdots H-X$  (**Ia**), который при повышении температуры до 220 К частично диссоциирует, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы при  $1922\text{ см}^{-1}$ . Вместе с этим идёт процесс необратимого протонирования атома металла с образованием комплекса **IIb** (Рисунок 2а). Интермедиатом этого процесса должен быть водородно-связанный комплекс  $W \cdots H-X$  (**Ib**), 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  $k_{obs}(220\text{ К}) = 9 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$  ( $\Delta G^\ddagger = 16,8$  кДж/моль, для сравнения  $\Delta G^\ddagger = 13 - 14$  в реакции протонирования комплекса  $[Cr^*WN_3(dprpe)]$ ) (Рисунок 2б). Вероятно, такая скорость реакции связана со стерическими препятствиями при взаимодействии протонодонора с атомом металла.

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 3). Все сигналы дрейфуют при повышении температуры (от 190 до 280 К), особенно значительные сдвиги наблюдаются для сигналов *o*-протонов ( $\Delta\delta = -0.43$ ) и групп  $CH_2$  *dprpe* лиганда ( $\Delta\delta = 1.09$ ) (Рисунок 3). В этой смеси сигнал (O)H ПФТБ, наблюдаемый при  $\delta$  4.70 при 190 К, сдвигается в сильное поле при нагревании до комнатной температуры ( $\Delta\delta = -1.05$ ), что соответствует диссоциации водородно-связанных комплексов.

Образование катионного гидрида в результате переноса протона подтверждается появлением в спектре ЯМР  $^1H$  сигнал гидридного протона  $H(W)$  при  $-2.89$  м.д. (квинтет,  $J_{HP} = 43.28$  Гц) (Рисунок 4). Относительная интенсивность  $\delta_{WH}(\text{IIb})$  не меняется с ростом температуры, а сам сигнал смещается в более сильное поле.



**Рисунок 3.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$  (**I**) при 190 К в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (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 4.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, гидридная область) *транс*- $\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$  в присутствии 5 эквив. ПФТБ в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Использование более сильного протонодонора  $\text{CF}_3\text{COOH}$  существенно смещает равновесие в сторону **IIb** (путь 2, Схема 1). Согласно ИК спектрам, добавление 1 эквив. кислоты вызывает уменьшение интенсивности полосы  $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}(\mathbf{I})$  и появление интенсивной полосы  $\nu^{\text{as}}_{\text{NN}}(\mathbf{IIb})$ . Одновременно появляются новые полосы в области колебаний  $\nu_{\text{CO}}/\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}}$ , относящиеся к кислоте в водородно-связанном комплексе ( $\nu_{\text{CO}} = 1775, 1738 \text{ см}^{-1}$ ) и её аниону ( $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}} = 1713, 1689 \text{ см}^{-1}$ ). В аналогичных условиях в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  присутствуют два сигнала при  $-74.86$  и  $-75.99$  м.д., относящиеся к кислоте и её аниону, соответственно. В этих условиях наблюдается образование лишь небольшого количества гидразидного комплекса  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{CF}_3\text{COO})(\text{dppe})_2](\text{CF}_3\text{COO})$  (**III**) ( $\nu_{\text{NH}_2} = 3260$  и  $3365 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{NH}_2} = 5.95$  м.д.). При комнатной температуре количество гидразидного комплекса **III** медленно увеличивается за счёт гидролиза. 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  $\text{CF}_3\text{COO}$  ( $\nu^{\text{as}}_{\text{OCO}} = 1713 \text{ см}^{-1}$ ) и гидразида

III ( $\nu_{\text{NH}_2} = 3260, 3365 \text{ см}^{-1}$ ) становятся более интенсивными.

Таким образом, впервые было показано, что довольно слабые кислоты (фторированные спирты, *n*-нитрофенол) образуют водородные связи с координированным азотом  $[\text{W}]-\text{N}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{X}$  (**Ia**). Равновесие образования водородных связей (между **I** и **Ia**) сдвигается вправо с увеличением кислотности ROH (ГФИП < ПНФ < ПФТБ). При этом DFT расчеты показали, что стерически нагруженные фторированные спирты не могут достигнуть металла в **I** для образования водородной связи  $\text{W}\cdots\text{H}-\text{X}$ . Такой комплекс был оптимизирован только в случае  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В случае более объёмных фторированных спиртов и *n*-нитрофенола перенос протона на металл может происходить посредством образования кооперативной цепочки водородных связей из остаточных молекул воды, содержащихся в ROH.

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 объёмные кислоты, анионы которых обладают средней координирующей способностью, должны быть наиболее перспективными.

### Реакционная способность и каталитическая активность комплексов Ni(II) в реакции активация $\text{H}_2$ .

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

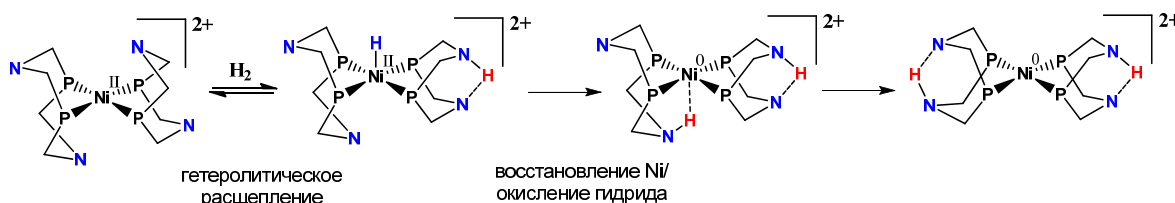


Схема 2. Окисление водорода комплексами Ni(II).

### Обратимая активация H<sub>2</sub> комплексами [Ni(P<sup>R1</sup><sub>2</sub>N<sup>R2</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Для решения поставленных задач были выбраны комплексы [Ni(P<sup>R1</sup><sub>2</sub>N<sup>R2</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> IV-VII (Схема 3)<sup>1</sup>, обладающие различной электрокаталитической активностью в реакции восстановления H<sup>+</sup>.

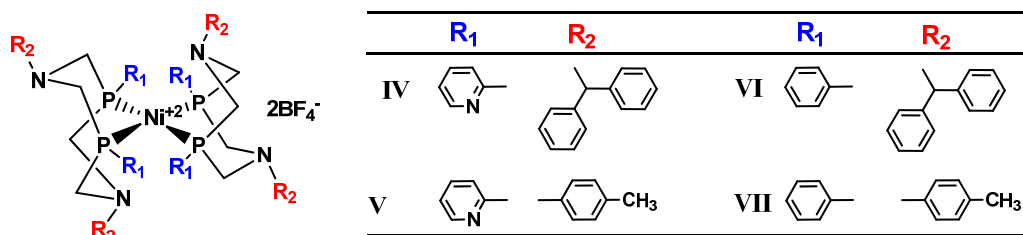


Схема 3. Изученные комплексы [Ni(P<sup>R1</sup><sub>2</sub>N<sup>R2</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

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 природы заместителей при атомах фосфора и азота, температуры и наличия внутри- и межмолекулярных взаимодействий (водородных связей). Для протонированных форм экспериментально охарактеризованы три типа конформации в зависимости от расположения протонированного атома азота: endo-endo (ee), endo-exo (ex) и exo-exo (xx). Данные конформации становятся более стабильными по сравнению с остальными за счёт образования внутримолекулярной водородной связи N-H...N. В исходных комплексах Ni(II) этот фактор отсутствует, поэтому большую роль играют стерические эффекты. Так как разница в энергии между большинством конформеров не превышает 3 – 4 ккал/моль, а барьеры низки, быстрые переходы между конформерами приводят к уширению сигналов в ЯМР экспериментах.

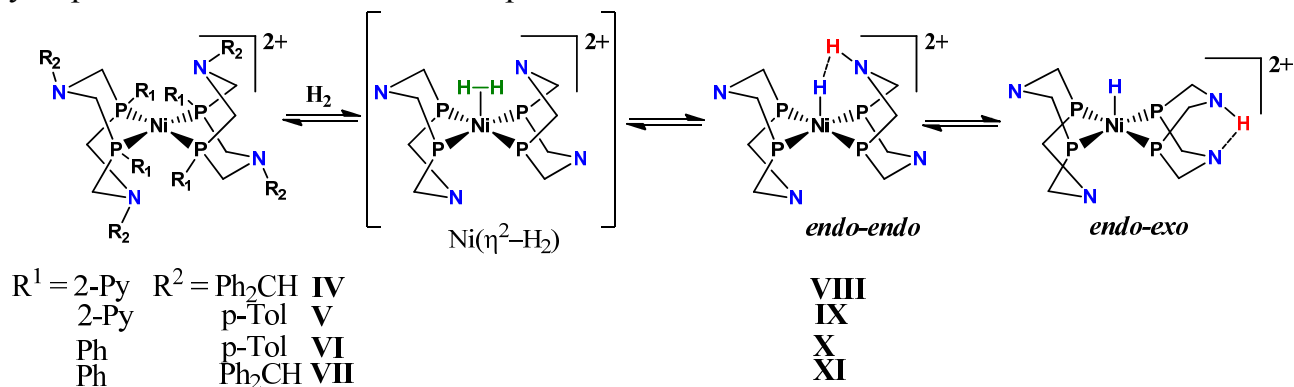


Схема 4. Обратимое присоединение H<sub>2</sub> с последующим гетеролитическим разрывом связи H-H и изомеризацией продуктов присоединения.

Равновесие между различными конформерами наблюдается наиболее четко для комплекса VII с лигандом P<sup>Ph</sup><sub>2</sub>N<sup>p-Tol</sup><sub>2</sub>. При охлаждении раствора VII в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> сигнал в спектре ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} сперва уширяется, а затем разделяется на два симметричных мультиплетных сигнала спиновой системы AA'BB' (Рисунок 5).

<sup>1</sup> Комплексы предоставлены проф. А.А.Карасиком и д.х.н. Э.И.Муслиной (Институт физической органической химии им. А.Арбузова КазНЦ РАН)

Такие попарно неэквивалентные атомы фосфора характерны для комплексов с конформацией двух лигандов кресло-ванна и ванна-ванна (endo-exo). 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.

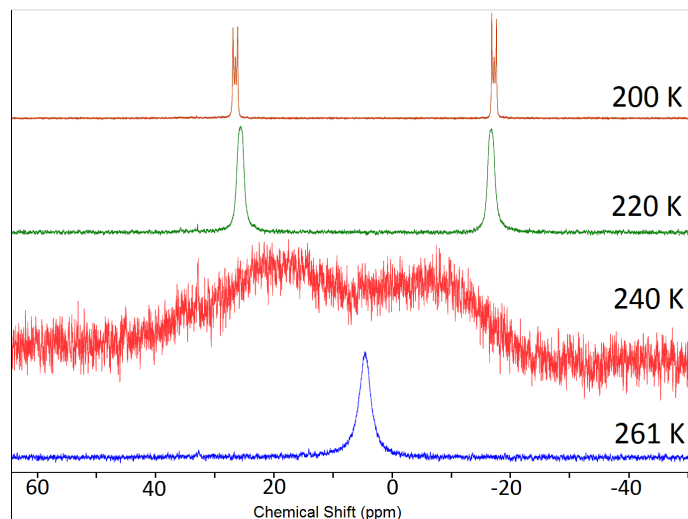
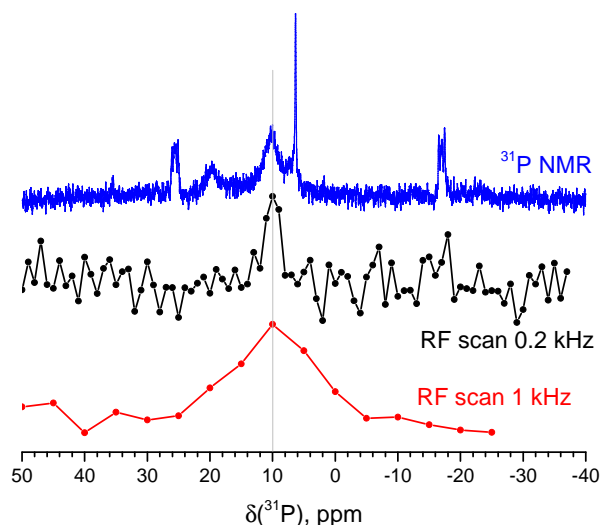


Рисунок 5. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса **VII** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в широком диапазоне температур.

Барботирование молекулярного водорода (1-3 атм) через раствор комплекса **IV-VII** в хлористом метиле приводит к образованию продуктов гетеролитического расщепления  $\text{H}_2$  – гидридных комплексов с протонированным  $\text{P}_2\text{N}_2$ -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**) (Схема 4). При этом наблюдается разная реакционная способность комплексов в зависимости от  $\text{P}_2\text{N}_2$ -лиганда. Так при обработке водородом комплексов с бензгидрильным заместителем  $\text{R}^2$  (**IV, VI**) продукты присоединения  $\text{H}_2$  образуются уже при комнатной температуре, в то время как в случае комплексов с *n*-толильным заместителем (**V, VII**) – только при охлаждении. В результате реакции существенно изменяются спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ . Помимо изменений в ароматической и алифатической областях спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , появляются новые сигналы около  $-8$  м.д., что указывает на образование гидридов никеля. Положение и форма этих резонансов аналогичны резонансам гидридов никеля  $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)_2]^+$  (**IV-Н – VII-Н**), полученных реакцией с  $\text{BH}_4^-$ . Эти сигналы представляют собой квинтет ( $^2J_{\text{PH}} \approx 30$  Гц) с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, которое исчезает при подавлении спин-спинового взаимодействия с  $^{31}\text{P}$ .

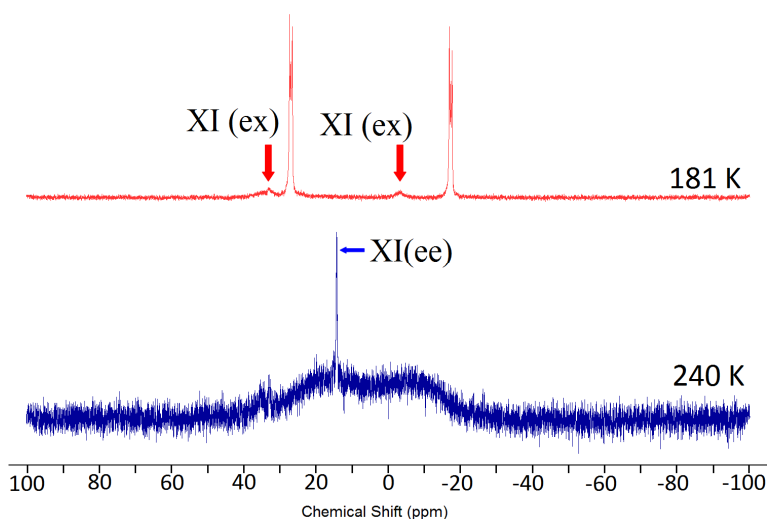
Поскольку в условиях эксперимента наблюдается равновесие между исходным комплексом никеля и гидридом  $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$ , для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  и подтверждения, что они принадлежат гидридным комплексам на примере комплекса **X** проведены эксперименты с частотно-избирательной развязкой (Рисунок 6). Зависимость интенсивности гидридного сигнала при  $-8$  м.д. в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  от частоты возбуждения на канале  $^{31}\text{P}$  можно рассматривать как «спектр  $^{31}\text{P}$ » (Рисунок 8, 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**. Важно отметить, что положение

резонанса  $\delta_P$  в комплексах **VIII** - **XI** (10-15 м.д.) отличается от такового в соответствующем гидридном комплексе **IV-H** – **VII-H** ( $\delta_P$  5.23 – 19.84), что связано с протонированием атома азота лиганда.



**Рисунок 6.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 293 К для взаимодействия комплекса **VI** с  $\text{H}_2$  (3 атм) 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

Как указано выше активность комплексов **IV-VII** при взаимодействии с водородом зависит от температуры. Так, например, при барботировании  $\text{H}_2$  (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 7) благодаря внутримолекулярным диводородным связям  $\text{Ni-H}\cdots\text{H-N}$  (Схема 4).

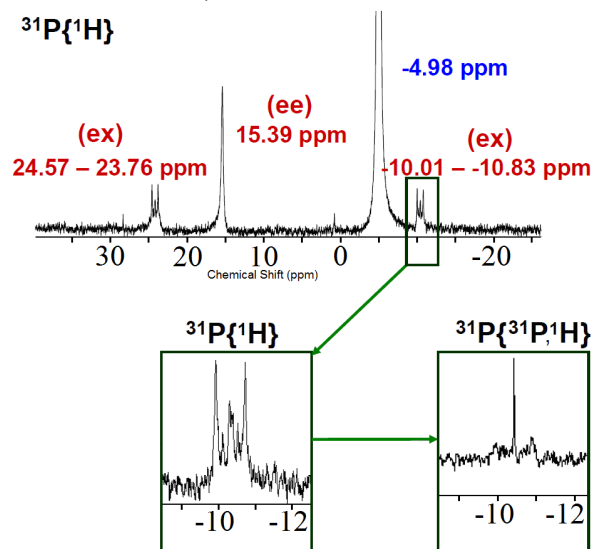


**Рисунок 7.** Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса **VII** после барботирования  $\text{H}_2$  (3 атм) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 240 К с последующим охлаждением до 181 К.

Наиболее явно данные изменения наблюдаются для гидридного комплекса **IX**.

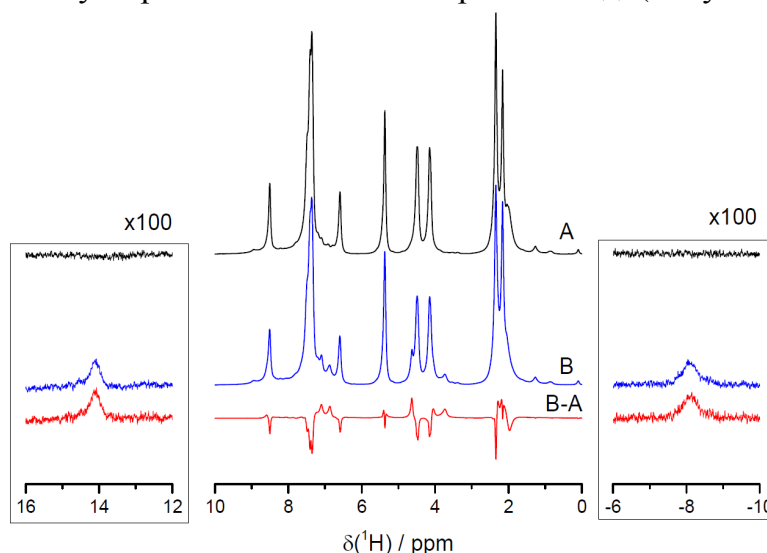


Синглеты  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  принадлежат endo-endo-изомеру  $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})]^{2+}$  (Рисунок 8), тогда как два симметричных мультиплета AA'BB' системы  $\delta_{\text{P}}$  24,16 и 10,45 м.д., наблюдаемые ниже 255 К, относятся к endo-exo-изомеру (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  после взаимодействия комплекса **V** с  $\text{H}_2$  (3 атм) с образованием гидридного продукта **IX** в endo-endo и endo-exo конформациях (сигналы, помеченные красным). Синим цветом помечен сигнал исходного комплекса.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 255 К.

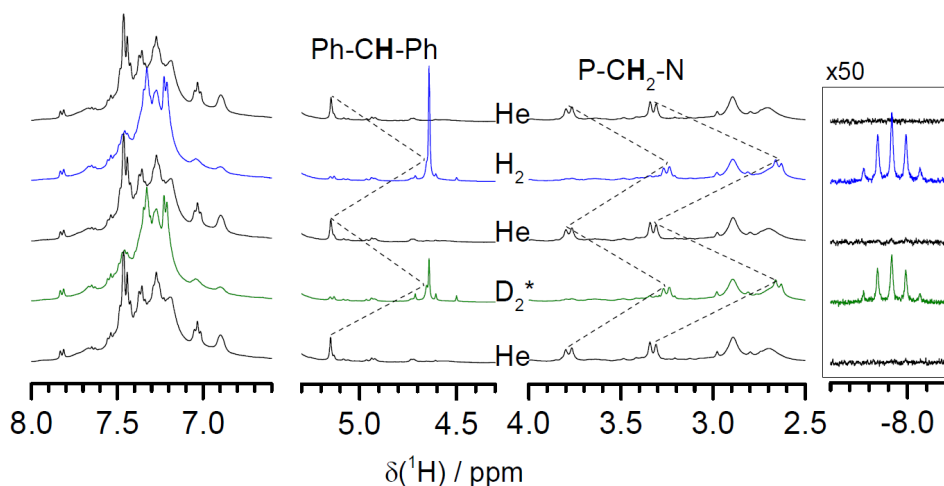
Для комплексов **IX-XI** также наблюдаются новые слабopольные сигналы протонов, предположительно принадлежащих протонированным атомам азота. Вычитание спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , полученных до и после барботирования водородом, делает более заметными изменения, происходящие в результате взаимодействия с  $\text{H}_2$ . 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., а в слабом поле - уширенный сигнал N-H при 14.1 м.д. (Рисунок 9).



**Рисунок 9.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходного комплекса **V** (A), **V** в присутствии  $\text{H}_2$  (3 атм; B) и разностный спектр (B-A).  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 255 К.

Также важно отметить, что гетеролитическое расщепление  $\text{H}_2$  исследуемыми комплексами никеля обратимо: например, при замене  $\text{H}_2$  на гелий, а затем на  $\text{D}_2$ , наблюдается обратимая конверсия **VI** в **X**, о чем свидетельствует появление и

исчезновение соответствующих сигналов гидрида и  $\text{CH}_2$  (Рисунок 10). Константы равновесия для гетеролитического расщепления диводорода были оценены при 260-270 К для превращения **VIII-XI** в **IV-VII** с учетом растворимости  $\text{H}_2$  в дихлорметане ( $c(\text{H}_2) = 0.005-0.006 \text{ M}$  при  $p = 3 \text{ атм}$ ). Соответствующие значения свободной энергии Гиббса изменяются от 1,1 ккал/моль для **IV** и **VII** до -2,1 ккал/моль для **VI**.



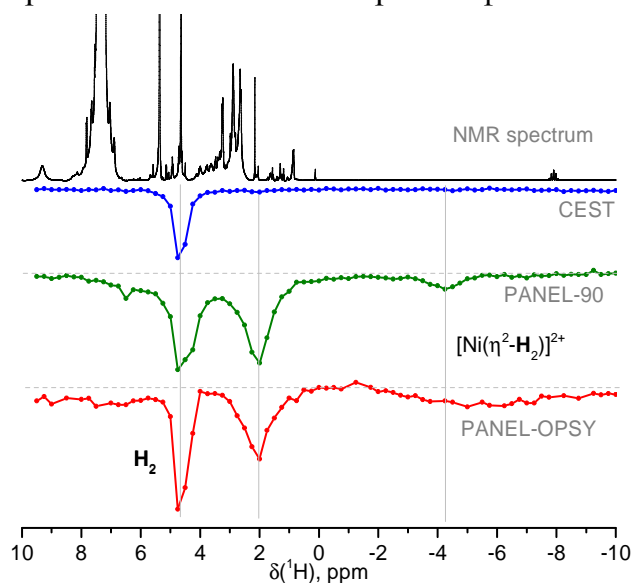
**Рисунок 10.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **VI**, зарегистрированный после последовательного барботирования раствора гелием, водородом, гелием, дейтерием (чистота 70%) и гелием. ЯМР спектры показывают обратимость реакции **VI** с  $\text{H}_2$ .

Чтобы получить дополнительную информацию о процессе взаимодействия комплексов  $\text{Ni}$  с  $\text{H}_2$  был использован параводород ( $p\text{H}_2$ ).<sup>2</sup> Эксперименты с  $p\text{H}_2$  проводились в тех же условиях, что и для ортоводорода ( $o\text{H}_2$ ). Оказалось, что в экспериментах с  $p\text{H}_2$  характерные противофазные линии растворенного свободного  $\text{H}_2$  наблюдаются в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  только для комплекса **VI**. Следует отметить, что при использовании параводорода соответствующий сигнал в спектрах ЯМР принадлежит только  $\text{H}_2$  в триплетном спиновом состоянии (ортоводород,  $o\text{H}_2$ ), поскольку  $p\text{H}_2$  не проявляется в ЯМР. Следовательно, наличие противофазной линии свидетельствует о нетепловом порядке спина  $o\text{H}_2$  – поляризации  $o\text{H}_2$  в результате синглет-триплетных переходов, происходящих через нарушение симметрии при связывании  $\text{H}_2$  с металлом, то есть при образовании  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$  комплексов. Следовательно, сигнал свободного  $\text{H}_2$  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) с термически поляризованным  $\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$ . В присутствии обмена между свободным  $\text{H}_2$  и комплексом с молекулярным водородом насыщение переносится на свободный  $\text{H}_2$  и интенсивность его ЯМР сигнала снижается. Чтобы исследовать все комплексы с  $\text{H}_2$ , которые подвергаются химическому обмену, частота узкополосного псевдонепрерывного импульса насыщения  $\nu_{\text{CW}}$  постепенно

<sup>2</sup> Все измерения проводились в ходе совместной работы с группой проф. К.Л. Иванова, Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск.



изменяется: таким образом, можно записать “спектр CEST” как зависимость интенсивности сигнала растворенного  $H_2$  от  $\nu_{CW}$ . Если в традиционном эксперименте CEST, проводимом с  $H_2$ , измеряется интенсивность соответствующей ЯМР линии, то в эксперименте PANEL (Partially Negative Line), проводимом с  $pH_2$ , измеряется интенсивность противофазной линии.



**Рисунок 11.** “Спектры” CEST и PANEL, показывающие зависимость интенсивности линии ЯМР свободного  $H_2$  от  $\nu_{CW}$  в растворе **VI**, насыщенном водородом.  $\nu_{CW}$  – частота узкополосного псевдодискретного (CW) импульса насыщения.

В обоих случаях при проведении CEST и PANEL измерений для раствора комплекса **VI**, насыщенного водородом, наблюдался сигнал при  $\delta_H$  4.6 м.д. (Рисунок 11), соответствующий самому свободному  $H_2$  (насыщение на этой частоте приводит к уменьшению сигнала свободного  $H_2$ ), а также другие сигналы: при  $\delta_H = 2$  и  $-4$  м.д.. И CEST, и PANEL эксперименты ясно демонстрируют, что существует перенос насыщения между  $CH_2$ -протонами комплекса **VI**- $H_2$  ( $\delta_H$  2 м.д.), и свободным  $H_2$  в растворе. Сигнал при  $-4$  м.д. соответствует  $\eta^2$ - $H_2$  лиганду в комплексе  $[Ni(\eta^2-H_2)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2]$  (**VI**- $H_2$ ). Насыщение резонанса при 2 м.д., 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. Отсутствие сигнала при  $-8$  м.д. как в экспериментах CEST, так и в PANEL свидетельствует о стабильности гидридного комплекса **X** либо медленном обмене **X** со свободным водородом в шкале времени PANEL эксперимента.

Таким образом, с помощью поляризации, индуцированной параводородом (PHIP), на примере присоединения  $H_2$  к комплексу **VI** ( $R^1 = Ph$ ,  $R^2 = Ph_2CH$ ) впервые обнаружено образование комплекса с молекулярным водородом  $[Ni(\eta^2-H_2)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2](BF_4)_2$ . Пендантные атомы азота в комплексах **IV**-**VI**, изученных нами, являются менее основными, чем описанные в литературе производные  $R^2 = CH_2Ph$ , что позволило стабилизировать  $Ni(\eta^2-H_2)$  интермедиат и замедлить процесс переноса второго протона от  $NiH$  к атомам азота, предотвращая

образование комплексов Ni(0). Все исследованные комплексы Ni<sup>II</sup> демонстрируют обратимое гетеролитическое расщепление водорода в мягких условиях с образованием  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2\text{H})(\text{P}^{\text{R}1}_2\text{N}^{\text{R}2}_2)]^{2+}$ .

## Комплексы марганца и роль кооперации металл-лиганд в активации водорода

### Кооперация металл-лиганд в реакциях каталитического гидрирования.

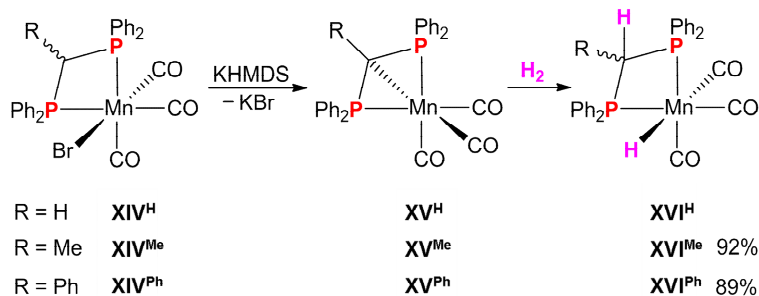
В реакциях гидрирования/дегидрирования, катализируемых металлами первого ряда, широко используются пинцетные PNP лиганды на основе ароматических (пиридина и триазина) или алифатических аминов. Недавно было показано, что мостиковая CH<sub>2</sub> группа фосфин-N-гетероциклического карбенового лиганда (NHC) может быть депротонирована с образованием NHC-фосфинометанидного продукта, который легко расщепляет H<sub>2</sub> благодаря кооперации металл-лиганд. Бис(дифенилфосфино)метан (dppm) - пример простейшего лиганда, потенциально способного к активации H<sub>2</sub> по такому механизму. Мостиковый CH<sub>2</sub> фрагмент координированного dppm лиганда, как известно из литературы, можно легко депротонировать с образованием стабильных соединений, несущих анионный бис(дифенилфосфино)метанидный (dppm<sup>-</sup>) каркас. Нуклеофильный характер мостикового атома углерода в таких соединениях можно использовать для кооперативной активации малых молекул. С целью изменения активности dppm лиганда нами были введены донорные и акцепторные заместители в CH<sub>2</sub> мостик.

### Кооперативная активация H<sub>2</sub> в комплексах Mn(I) *fac*-[(dppm<sup>R</sup>)Mn(CO)<sub>3</sub>Br]

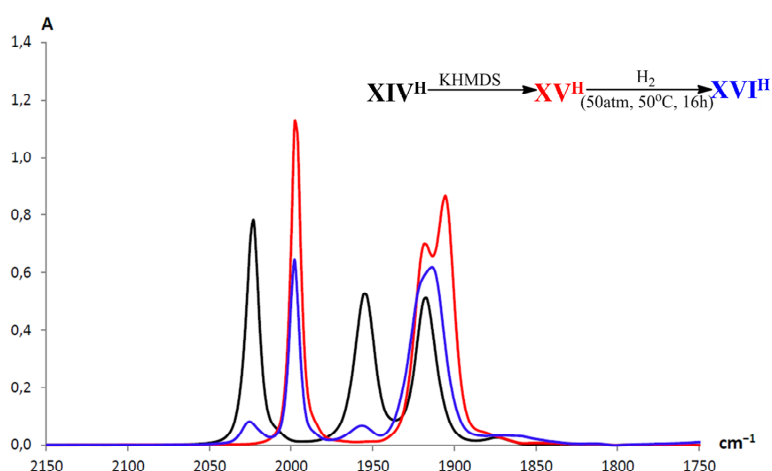
Активация водорода посредством кооперации металл-лиганд была исследована при использовании комплексов Mn(I): Mn(dppm<sup>R</sup>)(CO)<sub>3</sub>X (R = H, Me, Ph; X = H, Br). Комплексы *fac*-[(κ<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PCH(R)PPh<sub>2</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>Br] (**XIV<sup>Me</sup>**, R = Me; **XIV<sup>Ph</sup>**, R = Ph) были получены впервые из соответствующих замещённых производных dppm и [Mn(CO)<sub>5</sub>Br] с выходами около 90%, которые существуют в растворе в виде смеси двух изомеров, различающихся расположением мостикового CH-протона в лиганде относительно атома брома (*syn*- и *anti*- относительно бромиды). Данный тип изомерии возможен и для соответствующих гидридных комплексов **XVI<sup>Me</sup>** и **XVI<sup>Ph</sup>**. Оказалось, что для комплексов **XIV<sup>R</sup>** и **XVI<sup>R</sup>** в растворе происходит изомеризация *fac, syn*- в *fac, anti*- (Схема 6), при этом *fac, anti*-изомер является энергетически предпочтительным (Схема 6).

Дегидробромирование *fac*-[(κ<sup>2</sup>-dppm)Mn(CO)<sub>3</sub>Br] (**XIV<sup>H</sup>**) с помощью KHMDS (1.05 эквив.) в толуоле при комнатной температуре даёт новый продукт (**XV<sup>H</sup>**) с количественным выходом (Схема 5). Комплекс **XV<sup>H</sup>** имеет три интенсивные полосы колебаний ν<sub>CO</sub> при 1997, 1919 и 1907 см<sup>-1</sup>, значительно смещённые в сторону низких частот по сравнению с частотами исходного соединения **XIV<sup>H</sup>** (ν<sub>CO</sub> 2023, 1955, 1918 см<sup>-1</sup>) (Рисунок 12). При этом оба комплекса характеризуются сигналами с практически одинаковым химическим сдвигом в спектре ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ<sub>p</sub> = 12.4 для **XV<sup>H</sup>** и 13.4 м.д. для **XIV<sup>H</sup>**. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для **XV<sup>H</sup>** чётко указывают на присутствие алифатического CH фрагмента, наблюдаемого в виде

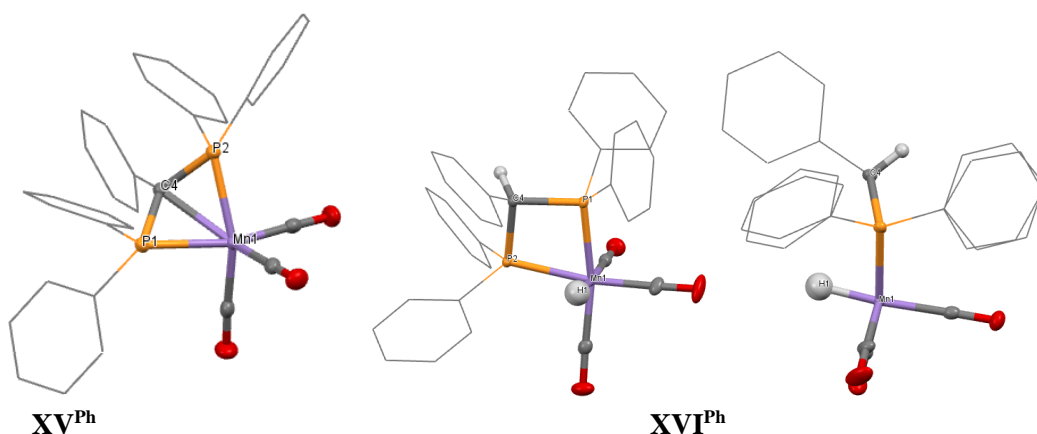
экранированных триплетов при  $\delta_{\text{H}}$  0.87 м.д. ( $^2J_{\text{PH}} = 6.9$  Гц) и  $\delta_{\text{C}}$  -10.2 м.д. ( $^1J_{\text{PC}} = 6.0$  Гц), что однозначно подтверждает депротонирование мостиковой метиленовой группы дppm лиганда.



**Схема 5.** Синтез дифосфинометанидных комплексов Mn(I) **XV<sup>R</sup>** (R = H, Me, Ph) и их взаимодействие с водородом.



**Рисунок 12.** ИК спектр в области  $\nu_{\text{CO}}$  комплекса *fac*-**XIV<sup>H</sup>** в толуоле (черный); интермедиат *fac*-**XV<sup>H</sup>** получен путём прибавления KHMDS (красный), и после взаимодействия *fac*-**XV<sup>H</sup>** с H<sub>2</sub> (50 атм), 50°C, 16ч. (синий).

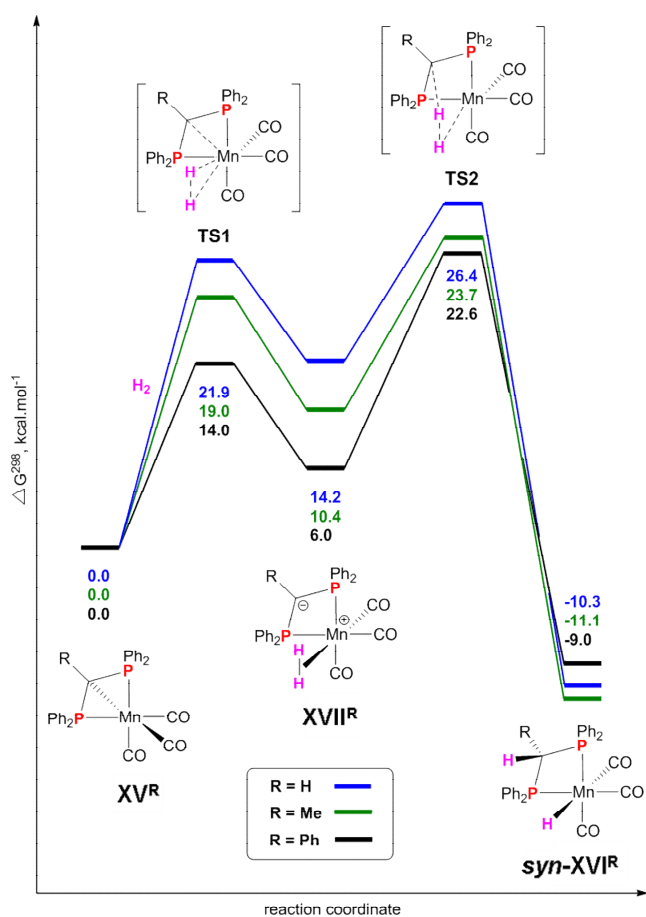


**Рисунок 13.** Структура комплексов **XV<sup>Ph</sup>** и **XVI<sup>Ph</sup>** (в двух проекциях) (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%, фенильные группы представлены в виде каркасов). Ключевые длины связей (Å) и углы (°): **XV<sup>Ph</sup>** Mn1–P1 2.2249(11), Mn1–P2 2.2213(11), Mn1–C4 2.210(4), P1–C4 1.774(4), P2–C4 1.768(3), P1–C4–P2 103.87(19), P1–Mn1–P2 77.68(4); **XVI<sup>Ph</sup>** 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).

Дегидробромирование комплексов **XIV<sup>Me</sup>** и **XIV<sup>Ph</sup>** в толуольном растворе 1.05 экв. KHMDS при комнатной температуре приводит к образованию

соответствующих продуктов  $\text{XV}^{\text{Me}}$  и  $\text{XV}^{\text{Ph}}$ , обладающих очень сходными ИК и ЯМР характеристиками по сравнению с комплексом  $\text{XV}^{\text{H}}$ . Единственное заметное различие наблюдалось в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для мостикового атома углерода, сигналы которого смещены в сильное поле примерно на 25 м.д. ( $\delta_{\text{C}}$  15.1 и 16.0 м.д. для  $\text{XV}^{\text{Me}}$  и  $\text{XV}^{\text{Ph}}$ , соответственно). Согласно данным РСИ (Рисунок 13) атом металла в комплексе  $\text{XV}^{\text{Ph}}$  находится в сильно искажённом псевдооктаэдрическом окружении;  $\text{dppm}^{\text{Ph-}}$  лиганд находится в  $\pi$ -аллил подобной  $\kappa^3\text{-P,C,P}$  координации с почти равными расстояниями Mn-P и Mn-C. Такой тип связывания для переходных металлов практически не имеет аналогов в литературе.

При взаимодействии  $\text{XV}^{\text{H}}$  с водородом (1 атм.,  $25^\circ\text{C}$ ) образуется сложная смесь продуктов и лишь следовые количества ожидаемого продукта активации  $\text{H}_2$  – гидридного комплекса  $\text{fac}[(\kappa^2\text{-dppm})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $\text{XVI}^{\text{H}}$ ). В более жёстких условиях (50 атм.  $\text{H}_2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 16 ч.) та же реакция даёт  $\text{XVI}^{\text{H}}$  в качестве основного компонента (по данным ИК и ЯМР спектроскопии; Рисунок 12). Реакция  $\text{XV}^{\text{Me}}$  с водородом



**Рисунок 14.** Предложенный на основании DFT/BP86/def2-TZVP расчета механизм кооперативной активации  $\text{H}_2$  с помощью комплексов  $\text{XV}^{\text{R}}$ . Значения свободной энергии  $\Delta\text{G}^{298}$  в толуоле (SMD модель) даны в ккал/моль относительно комплексов  $\text{XV}^{\text{R}}$ .

протекает намного легче, чем в случае комплекса  $\text{XV}^{\text{H}}$ . При комнатной температуре и давлении  $\text{H}_2$  1 атм. соответствующий гидридный комплекс  $\text{XVI}^{\text{Me}}$  наблюдался уже через один час в качестве основного продукта реакции. Наконец, комплекс  $\text{XV}^{\text{Ph}}$  оказался ещё более реакционноспособным, что привело к количественному образованию  $\text{XVI}^{\text{Ph}}$  через несколько минут при атмосферном давлении  $\text{H}_2$ . Согласно данным ЯМР спектроскопии, оба гидридных комплекса существуют в растворе в виде смеси изомеров в соотношении около 5:1. Эксперименты 1D NOESY показали, что в обоих случаях основными изомерами являются  $\text{anti-XVI}^{\text{R}}$ , имеющие *транс* расположение гидрода относительно мостикового СН протона, что подтверждается данными РСИ (Рисунок 13). Стоит отметить, что фрагмент  $\text{RCH}^{\text{Ph}}\text{P}$  слегка выгнут в сторону гидрода относительно плоскости P-Mn-P, хотя изгиб в противоположную сторону также возможен (Рисунок 13).

Преимущественное образование *anti*-изомеров гидридных комплексов

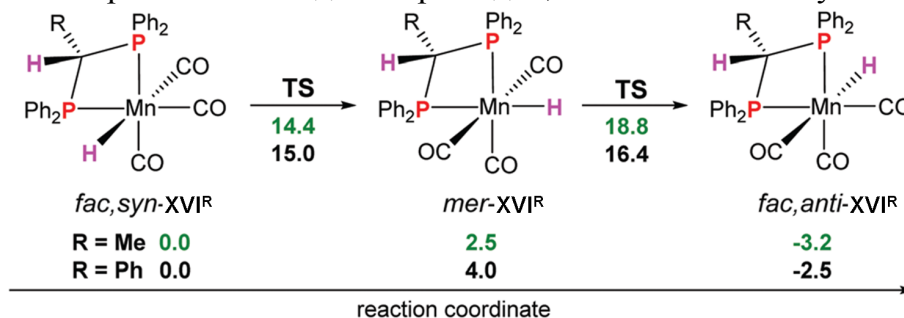
**XVI<sup>R</sup>** априори неожиданно для кооперативной активации H<sub>2</sub>, протекающей по согласованному механизму. Для того чтобы объяснить наблюдаемую структуру гидридных комплексов *anti-XVI<sup>R</sup>* и разницу в реакционной способности комплексов **XV<sup>R</sup>** (R = H, Me, Ph) были проведены квантово-химические расчёты методом DFT/BP86.<sup>3</sup> Было найдено, что первая стадия реакции между **XV<sup>R</sup>** и H<sub>2</sub> включает изменение характера координации dppm<sup>R-</sup> лиганда – переход из κ<sup>3</sup>-*P,C,P* в κ<sup>2</sup>-*P,P* - через переходное состояние **TS1** и присоединение водорода с образованием η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub> интермедиатов **XVII<sup>R</sup>**. Затем происходит согласованная активация Н-Н связи через **TS2** с переносом протона на атом углерода dppm<sup>-</sup> и образованием гидридных продуктов *syn-XVI<sup>R</sup>*. 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 14) внутримолекулярный перенос протона в **XVII<sup>R</sup>** характеризуется более высокой энергией активации для фенилзамещённого комплекса (ΔG<sup>298</sup> **TS2**: 12.2, 13.3, 16.6 ккал/моль для **XVII<sup>H</sup>**, **XVII<sup>Me</sup>**, **XVII<sup>Ph</sup>**, соответственно). Эти термодинамические данные полностью согласуются с экспериментально наблюдаемой тенденцией в активности **XV<sup>Ph</sup>** > **XV<sup>Me</sup>** >> **XV<sup>H</sup>** и ясно показывают, что скорость-определяющей стадией для dppm производных является образование η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub> комплекса без какой-либо стерической (R = Me) или электронной (R = Ph) стабилизации.

Расчёты показали, что *fac,anti-XVI<sup>Me</sup>* и *fac,anti-XVI<sup>Ph</sup>* действительно термодинамически более стабильны (на 3.2 и 2.5 ккал/моль, соответственно), чем их *fac,syn* аналоги, образующиеся в результате присоединения водорода. Переход между *fac,syn* и *fac,anti*- изомерами может осуществляться посредством вращения фрагмента [Mn(CO)<sub>3</sub>X] (X = Br, H) относительно dppmR лиганда, с образованием промежуточного *mer*- изомера. Согласно данным DFT-расчётов термическая *fac-mer* изомеризация, известная для комплексов Mn(I) *fac*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>X] с монодентантными фосфинами, возможна и для комплексов с dppm лигандами: *syn*-изомеры гидридов **XVI<sup>R</sup>** могут быть легко трансформированы в осевые изомеры *mer-XVI<sup>R</sup>* вращением фрагмента [Mn(CO)<sub>3</sub>H] с барьером активации около 15 ккал/моль. Полученные соединения *mer-XVI<sup>Me</sup>* и *mer-XVI<sup>Ph</sup>* на 2.5 и 4.0 ккал/моль менее стабильны, чем исходные изомеры, и путем дальнейшего вращения могут трансформироваться в наиболее стабильный гидридный комплекс *anti*-конформации.

Несмотря на предсказанный DFT путь изомеризации и принимая во внимание присутствие небольшого избытка KNHDS в реакционной среде, можно допустить что изомеризация *syn-XVI<sup>R</sup>*→*anti-XVI<sup>R</sup>* происходит путём катализируемой основанием эпимеризации хирального центра. Однако генерация комплексов **XV<sup>R</sup>** из **XIV<sup>R</sup>** с использованием субстехиометрических количеств основания с последующей обработкой H<sub>2</sub> даёт практически такое же соотношение гидридных

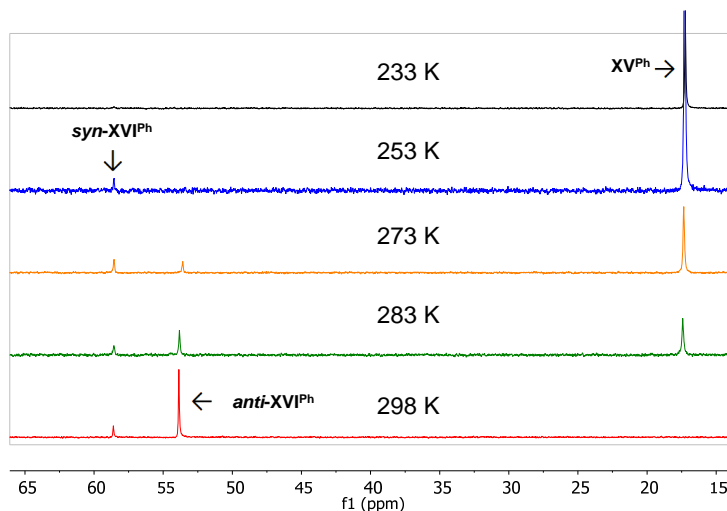
<sup>3</sup> DFT расчеты проведены в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН в.н.с., д.х.н. О.А. Филиповым.

продуктов  $\text{XVI}^{\text{R}}$  с примесью исходных бромидов, что исключает эту гипотезу.



**Схема 6.** DFT механизм изомеризации гидридных комплексов  $\text{fac,syn-XVI}^{\text{R}}$  в  $\text{fac,anti-XVI}^{\text{R}}$ . BP86/def2-TZVP, толуол, SMD модель. Значения  $\Delta G^{298}$  приведены в ккал/моль (зелёный – для R = Me, чёрный для R = Ph) относительно  $\text{fac,syn-XVI}^{\text{R}}$ .

Исследование реакции между  $\text{XV}^{\text{Ph}}$  и  $\text{H}_2$  (2 атм.) при низких температурах подтвердило первоначальное образование  $\text{syn-XVI}^{\text{Ph}}$  (сигнал при  $\delta_{\text{P}} 58.6$  м.д. в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ; Рисунок 15) в качестве единственного гидридного продукта при температуре около 253 К. К сожалению, нам не удалось обнаружить промежуточный  $\eta^2\text{-H}_2$  комплекс  $\text{XVII}^{\text{Ph}}$ . При дальнейшем повышении температуры наблюдалось исчезновение исходного  $\text{XV}^{\text{Ph}}$  ( $\delta_{\text{P}} 17.4$  м.д.), а также появление и постепенное увеличение интенсивности сигнала при  $\delta_{\text{P}} 53.8$  м.д., принадлежащего  $\text{anti-XVI}^{\text{Ph}}$ , что подтверждает справедливость предложенного нами механизма реакции.



**Рисунок 15.** Мониторинг реакции комплекса  $\text{XV}^{\text{Ph}}$  с водородом методом ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  при разных температурах (толуол- $d_8$ , 2 атм.  $\text{H}_2$ , 242.9 МГц).

Таким образом, нами впервые показано, что простой лиганд  $\text{dppm}$  может служить новым инструментом для металл-лигандной кооперации при активации  $\text{H}_2$ . Кроме того, полученные результаты показывают как модификация лиганда (замена группы в мостике  $\text{dppm}$ ) может улучшать реакционную способность комплекса переходного металла.



## ВЫВОДЫ

1. Различные способы активации малых молекул ( $H_2$  и  $N_2$ ) в координационной сфере переходных металлов показаны на примере комплексов  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ ,  $[Ni^{II}(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2]^{2+}$ ,  $[(\kappa^3-P,C,P-dppm^{R^-})Mn^+(CO)_3]$ . Показана общность протекающих процессов и роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

2. Впервые показано образование водородной связи между азотным лигандом комплекса  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  и протонодонорами различной силы (фторированные спирты, *n*-нитрофенол,  $CF_3COOH$ ), 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  $N_2$ .

3. Продемонстрировано обратимое гетеролитическое расщепление водорода в мягких условиях с образованием  $[Ni^{II}H(P^{R^1}_2N^{R^2}_2H)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)]^{2+}$  при использовании диазидифосфациклооктановых лигандов с  $R^1 = Ph$ , 2-Py;  $R^2 = p-Tol$ ,  $Ph_2CH$  в комплексах  $Ni^{II}$ .

4. Использование эффекта индуцированной параводородом поляризации ядер позволило впервые зафиксировать образование  $[Ni(\eta^2-H_2)]^{2+}$  комплекса в качестве интермедиата процесса кооперативной активации водорода на примере  $[Ni^{II}(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)_2]^{2+}$  с  $R^1 = Ph$  и  $R^2 = Ph_2CH$ .

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

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

## Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

### Публикации в журналах:

1. Kireev N.V. Steric and Acidity Control in Hydrogen Bonding and Proton Transfer to *trans*-W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> / 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 H<sub>2</sub> activation / N.V. Kireev, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, E.S. Shubina, L. Vendier, Y. Canac, J.-B. Sortais, N. Lugan, 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 H<sub>2</sub> 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 аминоборанами / 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 аминоборанами / 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(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> / N. Belkova, N. Kireev, O. Filippov, L. Epstein, E. Shubina // *7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands*, 4 – 9 September 2018, Lisbon, Portugal, O15.