

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

На правах рукописи

УТЕГЕНОВ КАМИЛЬ ИРКЕНОВИЧ

**РЕАКЦИИ ВИНИЛИДЕНОВЫХ И КАРБИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
МАРГАНЦА И РЕНИЯ С ФОСФОРНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории металлоорганических соединений №101 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель: **Устынюк Николай Александрович**
доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник Лаборатории металлоорганических соединений №101 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Официальные
оппоненты: **Аверин Алексей Дмитриевич**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович
кандидат химических наук, доцент, факультет химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «18» ноября 2025 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на официальном сайте Института <https://ineos.ac.ru>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсивное развитие химии винилиденовых комплексов $[M]=C=CR_2$ началось в середине 1970-х гг. после открытия в ИНЭОС РАН Антоновой А.Б. превращения фенилацетиленового комплекса $Cr(CO)_2Mn(\eta^2-PhC\equiv CH)$ в фенилвинилиденовый $Cr(CO)_2Mn=C=C(H)Ph$. Уникальной особенностью винилиденовых комплексов является высокая селективность по отношению к процессам нуклеофильного и электрофильного присоединения, протекающим по атомам C_α и C_β соответственно. Для органического синтеза важным следствием первого из этих процессов являются каталитические реакции селективного присоединения нуклеофилов (вода, спирты, соли кислот, азотные и серные нуклеофилы) к концевым алкинам, в которых винилиденовые комплексы являются ключевыми интермедиатами. В алленилиденовых комплексах $[M]=C=C=CR_2$ нуклеофильное присоединение может протекать по C_α - и C_γ -атомам, что создает дополнительные возможности для их использования в тонком органическом синтезе и катализе. Нуклеофильное присоединение к винилиденовым, алленилиденовым и карбиновым комплексам является надежным методом образования связей углерод-гетероатом и его приложение к фосфорорганическим нуклеофилам актуально.

К началу настоящей работы были описаны процессы протонирования винилиденовых комплексов $L_nM=C=C(H)R$ в карбиновые катионы $[L_nM\equiv C-CH_2R]^+$ и обратные переходы при восстановлении последних. Предполагалось, что одновременное осуществление обоих процессов в электрохимической ячейке в кислой среде сделает возможным запуск каталитического цикла восстановления протона до атома водорода с участием протонированных форм η^1 - σ, π -комплексов в качестве ключевых интермедиатов. Поиск таких феноменологически новых процессов электрохимического восстановления протона актуален.

Степень разработанности темы исследования. В литературе присоединение фосфорного нуклеофила к карбеновому центру описано для карбеновых комплексов Фишеровского типа, но в существенно меньшей степени для винилиденовых и алленилиденовых комплексов. В применении же к кислородсодержащим Р-донорам (гидрофосфорильные соединения, фосфиниты, фосфониты, фосфиты) такие реакции были известны на единичных примерах и их закономерности подробно не изучались. Аналогично, сообщалось о двойном присоединении третичных фосфинов к карбиновым комплексам, но для вторичных фосфинов такие реакции не изучались.

Целью работы являлось изучение реакций винилиденовых комплексов марганца и рения $Cr(CO)_2M=C=C(H)Ph$ ($M = Mn, Re$), дифенилалленилиденового $Cr(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$ и карбиновых комплексов марганца $[Cr(CO)_2Mn\equiv C-R]X$ ($R = CH_3, CH_2Ph, Ph, X = BCl_4, BPh_4, BF_4$) с фосфорными нуклеофилами для разработки синтетических подходов к новым Р-замещенным алкеновым, дифосфиновым и кетеновым комплексам, а также выявление способности σ -этинильных, винилиденовых, алленилиденовых комплексов катализировать процессы «лиганд-центрированного» электрохимического восстановления протонов, в которых

ключевыми стадиями являются образование и расщепление связей $C_\beta-H$, сопряженных с кратной связью металл-углерод. В соответствии с целями решали следующие **задачи**: 1) разработка методик синтеза винилиденовых, алленилиденовых комплексов марганца и рения; 2) изучение механизма реакций винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями и P-OR-нуклеофилами; 3) установление структуры продуктов реакций карбиновых комплексов с третичными и вторичными фосфинами; 4) электрохимическое исследование этинильных, винилиденовых и алленилиденовых комплексов.

Научная новизна. Найдены новые реакции фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения $Cr(CO)_2M=C=C(H)Ph$ ($M=Mn, Re$) с гидрофосфорильными соединениями $HP(E)R_2$ (R = арил, алкоксил; $E = O, S$), стереоселективно приводящие к $\eta^2-(E)$ -фосфорилалкеновым комплексам $Cr(CO)_2M\{\eta^2-(E)-H[R_2(E)P]C=C(H)Ph\}$.

Предложен новый подход к синтезу дифосфинов $dppm$ -ряда $R_2PCH(Me)PR'_2$, основанный на реакции карбинового комплекса $[Cr(CO)_2Mn^+\equiv C-Me]BCl_4^-$ с двумя молекулами вторичного фосфина (HPR_2/HPR'_2) и последующем демеаллировании образующихся κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца $Cr(CO)_2MnPR_2CH(Me)PR'_2$.

На примере алленилиденового комплекса марганца $Cr(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$, винилиденового комплекса рения $Cr^*(CO)_2Re=C=C=CHPh$ и σ -алкинильного комплекса железа $Cr(CO)(PPh_3)Fe-C\equiv C-Ph$ показана возможность «лиганд-центрированного» катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода.

Теоретическая значимость. Найдены новые реакции винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями и изучен их механизм, что позволяет глубже понять закономерности каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов.

Практическая значимость состоит в разработке методик синтеза винилиденовых комплексов $Cr(CO)_2M=C=CHPh$ ($M = Mn, Re$) из легкодоступных исходных реагентов: ЦТМ, ЦТР, бензиллития и хлористого ацетила, позволяющих получать эти соединения в граммовых количествах и с высокими выходами, а также методики синтеза κ^1 -дифосфинометановых комплексов $Cr(CO)_2MnPR^1_2CH(Me)PR^2_2$.

Методология и методы диссертационного исследования. Выбор методов для решения задач диссертационного исследования основан на анализе известных данных по синтезу и реакционной способности карбиновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов, а также на укоренившихся представлениях об их электронном строении. За ходом реакций наблюдали методом ИК-спектроскопии, строение продуктов реакции определяли с помощью элементного анализа и спектроскопических методов, включая спектроскопию ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию. Строение ключевых соединений подтверждали методом РСА. Анализ реакционных маршрутов проводили методом функционала плотности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Реакции винилиденовых комплексов марганца и рения с P–OR нуклеофилами (фосфиты, фосфиниты, фосфониты) и гидрофосфорильными соединениями HP(E)R_2 (R = арил, алкоксил; E = O, S).
2. Реакции карбиновых комплексов марганца и рения с третичными и вторичными фосфинами.
3. Карбен-олефиновая перегруппировка на примере превращения фосфонио-карбеновых комплексов марганца в фосфониоолефиновые изомеры.
4. Синтез κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца и декоординация дифосфинового лиганда для получения индивидуальных дифосфинов dppm-ряда.
5. Катализ электрохимического восстановления протона с участием карбиновых $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$, $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ и винилиденового $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}^+=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ комплексов в качестве ключевых интермедиатов.

Личный вклад автора. Автор работы непосредственно участвовал во всех этапах диссертационного исследования, включая постановку задач, анализ литературы, проведение экспериментов, интерпретацию, обсуждение результатов исследования, а также их апробацию и подготовку к публикации.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности методов определения состава и строения получаемых органических соединений и комплексов на сертифицированном оборудовании. Достоверность синтетических методик подтверждалась их воспроизводимостью.

Публикации. Результаты работы изложены в 16 публикациях, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

Апробация результатов. Результаты работы представлены в виде докладов на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2008), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва, 2009), 19-й конференции EuCHEMS по металлоорганической химии (EuCOMS, Тулуза, Франция, 2011), Международном симпозиуме «Современные тенденции в металлоорганической химии и катализе» (Москва, 2013), Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров – 2024» (Москва, 2024).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 293 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов; включает 159 схем, 4 таблицы и 46 рисунков. Список литературы содержит 282 наименования.

Автор выражает признательность научному руководителю – профессору, д.х.н. Устыньюку Н.А., д.х.н. Кривых В.В., сотрудникам Национального центра научных исследований Франции Валяеву Д.А. и Люгану Н., а также благодарит сотрудников ИНЭОС РАН – к.х.н. Семейкина О.В., к.х.н. Тайц Е.С., к.х.н. Езерницкую М.Г., к.х.н. Чамкина А.А. и к.х.н. Зарубина Д.Н.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертации определены её цели и обоснована актуальность исследований в химии винилиденовых и карбиновых комплексов. В **литературном обзоре** проанализированы известные реакции карбеновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов переходных металлов с Р-нуклеофилами. **Обсуждение результатов** состоит из четырех разделов: 1) разработка синтетических методик для винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения; 2) исследование реакций винилиденовых комплексов марганца и рения с P(OR)-нуклеофилами и гидрофосфорильными соединениями; 3) реакции карбиновых комплексов марганца и рения с третичными и вторичными фосфинами и дифосфинами ряда *dprrt*; 4) поиск катализаторов электрохимического восстановления протона. В **экспериментальной части** даны методики синтеза описанных в работе соединений.

Реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов с P(III)-нуклеофилами

Взаимодействие винилиденовых и алленилиденовых комплексов с третичными фосфинами

Прологом настоящей работы послужили исследования реакций винилиденовых $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**), $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re3**) и алленилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ (**Mn1** R = Ph, **Mn2** R = H) с третичными фосфинами, выполненные соискателем совместно с Кривых В.В. Присоединение третичного фосфина к винилиденовым комплексам протекает в гексане при комнатной температуре селективно в *транс*-положение к фенильной группе с образованием аддуктов $(Z)\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{M}-\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7a-в**, **Re5a,в**) (схема 1).

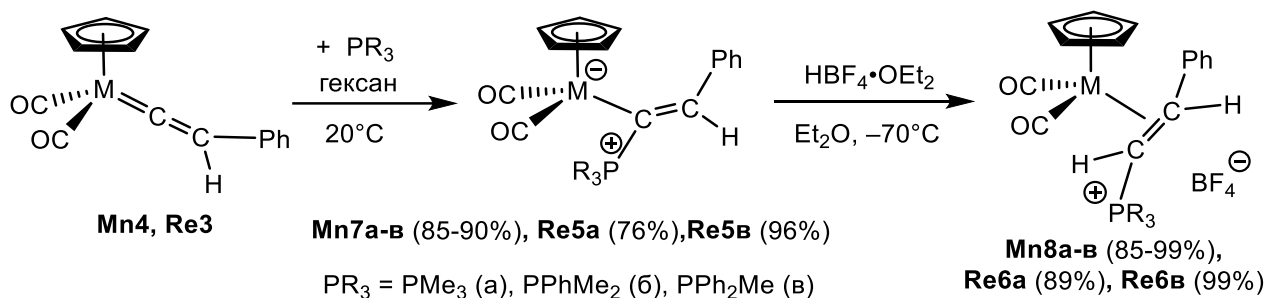


Схема 1. Синтез и протонирование фосфониоалкеновых комплексов **Mn7a-в**, **Re5a,в**.

Протонированием фосфониостирильных комплексов **Mn7a-в**, **Re5b,в** под действием HBF_4 в Et_2O при -70°C с хорошими выходами получены η^2 -фосфониолефиновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^2\text{-(E)-H}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Mn8a-в**, **Re6a,в**). Методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P было исследовано протонирование аддуктов **Re5a,в** при -80°C и установлено, что протонирование происходит по атому металла с образованием вначале *цис*-гидридных комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Re}-\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{OTf}^-$ (**Re7a,в**), испытывающих затем при повышении температуры C,H-восстановительное элиминирование с образованием в конечном счете η^2 -фосфониоалкеновых продуктов **Re6a,в-OTf**.

Реакции алленилиденовых комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ (**Mn1** $\text{R} = \text{Ph}$, **Mn2** $\text{R} = \text{H}$) с третичными фосфинами PMe_3 (а), PPhMe_2 (б), PPh_2Me (в) идут аналогично с образованием аддуктов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn11a-в**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn16в**) и их протонирование $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ приводит к фосфониоалленовым комплексам $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{HC}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn13a-в**, **Mn17в**), в которых металлофрагмент координирован по двойной связи, связанной с фосфониевым атомом.

Реакции фенилвинилиденовых комплексов **Mn4** и **Re3** с $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофилами

Реакции $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**). До настоящей работы реакции **Mn4** с рядом фосфитов были исследованы А.Б. Антоновой из ИХХТ СО РАН (*Журн. Орг. Хим.*, 1987, Т.57, стр. 1030–1042) и показано, что они приводят к образованию η^2 -стирилфосфонатных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{PhC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}$. В этом превращении к C_α -винилиденовому атому присоединяются водород и фрагмент $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$. Было ясно, что в ходе процесса одна из связей $\text{O}-\text{R}$ фосфита расщепляется, но механизм реакции и источник водородного атома оставались неясными. Совместно с Чудиным О.С. мы более детально исследовали эти реакции и установили строение промежуточных продуктов, что позволило лучше понять их механизм.

Взаимодействие **Mn4** с фосфитами $\text{P}(\text{OR})_3$ и диэтилфенилфосфонитом $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ в гексане в морозильной камере приводит селективно к квазифосфониостирильным аддуктам $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}\{\text{P}^+(\text{OR})_3\}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn18a-г**) как первичным продуктам реакции (схема 2). Об их образовании судили по низкочастотному сдвигу полос карбонильных колебаний (ν_{CO} 1896, 1828 cm^{-1}) в сравнении со значениями для **Mn4**, исчезновению полосы колебаний $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$ в области 1630–1640 cm^{-1} и сильно-польному сдвигу сигнала Cp -протона (4.34 м.д. для **Mn18б** и 5.27 м.д. для **Mn4**). (*Z*)-Геометрия молекул установлена из значения $^3J_{\text{P,H(цис)}} = 40\text{--}44$ Гц между $=\text{CHPh}$ протоном и ядром фосфора, а также на основании данных РСА для аддукта **Mn18б**.

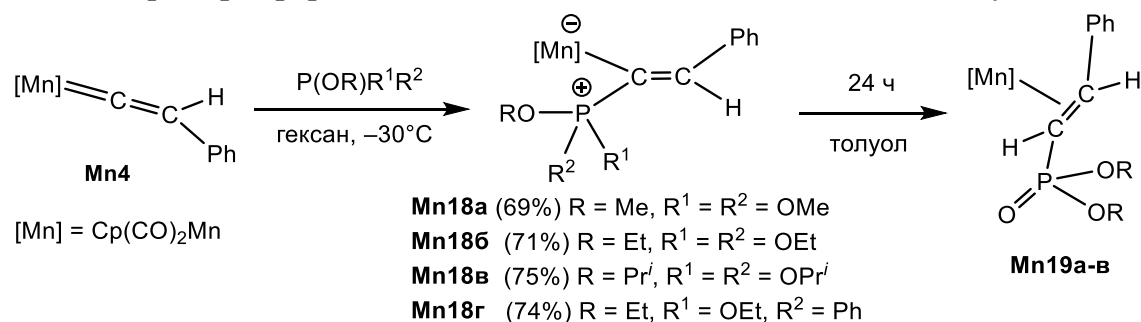


Схема 2. Синтез аддуктов **Mn4** с $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофилами и их превращения.

Выдерживание аддуктов **Mn18a-в** в толуоле 24 ч при комнатной температуре нацело превращает их в стирилфосфонатные комплексы (**Mn19a-в**), тогда как устойчивый в толуоле $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ -аддукт **Mn18г** превращался в фосфорилкаленовый комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}\}$ (**Mn19г**) при 18-ч выдерживании в ацетоне **Mn18г**. Различное поведение **Mn18г** в этих растворителях обусловлено бóльшим содержанием следовой воды в ацетоне.

Реакции $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re3**). Рениевые аддукты $\text{Cp}(\text{CO})\text{Re}^--\text{C}\{\text{P}^+(\text{OR})\text{R}^1\text{R}^2\}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re8a-д**) получены аналогично добавлением $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофилов к раствору винилиденового комплекса **Re3** в гексане (схема 3). В сравнении с реакцией **Mn4** триалкилфосфиты реагируют с **Re3** медленнее. Характерным признаком образования комплексов **Re8a-д** является сдвиг полос ν_{CO} (1896, 1824 cm^{-1} для **Re8a**) в область низких частот, появление в спектре ЯМР ^{13}C сигналов с соответствующими КССВ между ядрами углерода и фосфора, например, для **Re8б** сигналы C_α и C_β атомов наблюдаются в виде дублетов при 120.55 м.д. ($^1J_{\text{C,P}} = 62.0$ Гц, $\text{P}^+\text{C}_\alpha=$) и 142.71 м.д. ($^2J_{\text{C,P}} = 42.8$ Гц, $=\text{C}_\beta\text{HPh}$), слабopольный сигнал протона при β -атоме $=\text{C}_\beta\text{HPh}$ со значением $^3J_{\text{P,H(шис)}} = 40.5$ Гц, указывающим на (*Z*)-геометрию квазиофосфониостирильного лиганда. Строение **Re8a,б** было подтверждено методом РСА.

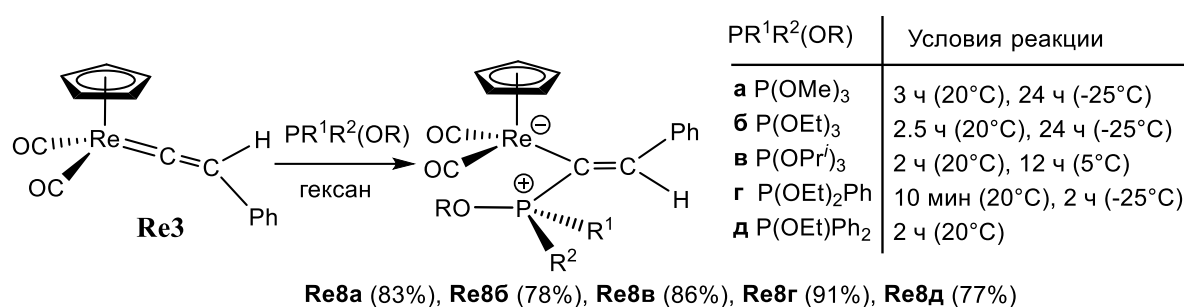


Схема 3. Аддукты винилиденового комплекса **Re3** с $\text{P}-\text{OR}$ нуклеофилами.

Превращение **Re8a-д** $\rightarrow$ **Re9a-д**. Квазиофосфониевые аддукты **Re8a-д** превращаются в фосфорилалкеновые комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2-\text{HC}[\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]=\text{CHPh}\}$ (**Re9a-д**) при длительном выдерживании в гексане (65-76 ч) или бензоле; добавка воды ускоряет процесс (схема 4). Например, после добавления воды к раствору **Re8д** в бензоле и 24-часовом перемешивания смеси комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2-\text{HC}[\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2]=\text{CHPh}\}$ (**Re9д**) выделен с выходом 81%. На практике удобнее получать фосфорилалкеновые комплексы без выделения аддуктов **Re8**, а напрямую реакцией винилиденового комплекса **Re3** и $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофила во влажном эфире (схема 4).

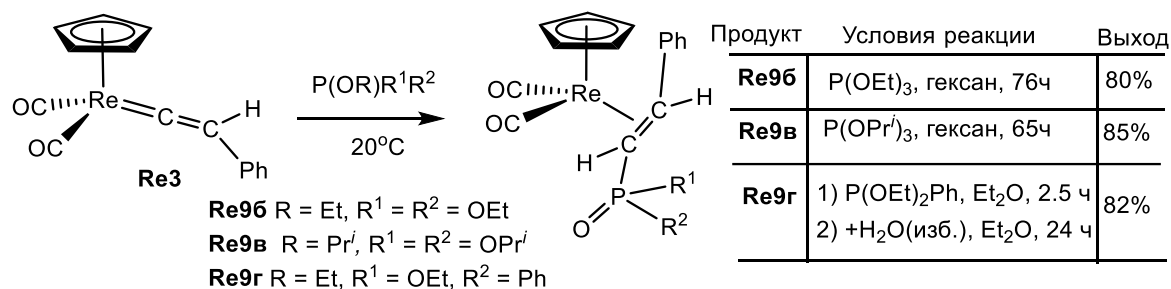


Схема 4. Синтез η^2 -фосфорилстирильных комплексов **Re9б-г**.

Для понимания механизма превращения квазиофосфониевых аддуктов в фосфорилалкеновые производные проведен ^1H ЯМР-мониторинг превращения **Re8д** $\rightarrow$ **Re9д** в запаянной ЯМР-ампуле, показавший постепенное уменьшение сигналов протонов Cp и OEt групп исходного **Re8д** и постепенное увеличение сигналов

протонов **Re9д** и метиленовых и метильных протонов этанола. Предположительно, этанол образуется под действием следов воды, один из протонов которой связывается с атомом углерода **Re9д**, несущим фосфорильную группу. Реакции **Re8д** с D₂O и H₂¹⁸O дали согласующиеся с этим предположением результаты (схема 5). В реакции **Re8д** с D₂O получен комплекс d¹-**Re9д**, обогащенный дейтерием на 65% по связи C_α-H, а взаимодействие **Re8д** с H₂¹⁸O привело к ¹⁸O-**Re9д**, в котором P=O связь обогащена изотопом ¹⁸O согласно данным ИК- и масс-спектров.

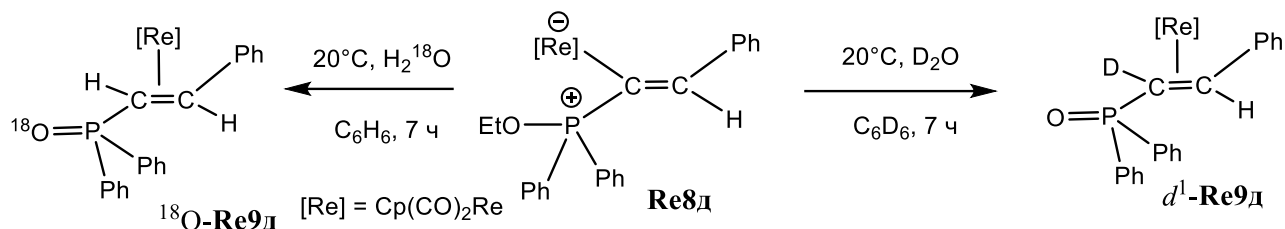


Схема 5. Взаимодействие квазифосфониевого аддукта **Re8д** с D₂O и H₂¹⁸O.

Предложен гипотетический реакционный маршрут гидролиза аддуктов **Mn18** и **Re8** (схема 6), включающий присоединение атома кислорода воды к атому фосфора с образованием интермедиата **B** (стадия (a)), перенос протона на атом металла с образованием гидрида **C** (стадия (b)), присоединение еще одной молекулы воды с образованием интермедиата **D** (стадия (c)), C,H-восстановительное элиминирование и элиминирование молекулы спирта (стадия d).

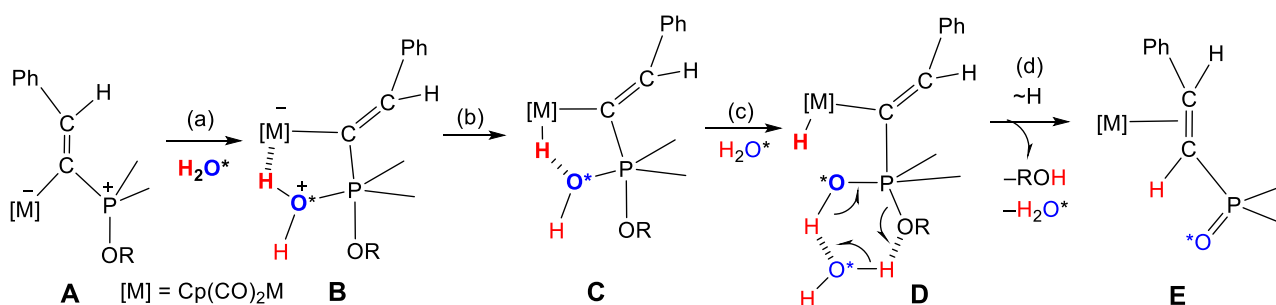


Схема 6. Возможный путь гидролиза квазифосфониевых аддуктов типа **Mn18** и **Re8**.

*Реакции винилиденовых комплексов **Mn4** и **Re3** с гидрофосфорильными соединениями*

В гидрофосфорильных равновесиях $\text{HP(=O)R}_2 \rightleftharpoons \text{HO-PR}_2$ обычно преобладают P(V) формы HP(O)R_2 (**PO**-формы), но минорные P(III) формы HO-PR_2 (**PA**-формы) часто определяют реакционную способность гидрофосфорильных соединений (ГФС). Найдено, что реакции ГФС/тио-ГФС с винилиденовыми комплексами **Mn4** и **Re3** селективно приводят к η^2 -(*E*)-фосфорил/тиофосфорилалкеновым комплексам $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-(E)-Ph(H)C=CHP(E)R}_2\}$ (E = O или S; R = C₆F₅, Ph или OEt).

Реакции **Mn4 и **Re3** с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$.** Содержание **PA** формы $\text{HO-P(C}_6\text{F}_5)_2$ в эфире (60%) и ТГФ (55%) достаточно велико. Реакция **Mn4** с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ протекает в ТГФ при комнатной температуре и приводит к **Mn19ж**. Та же реакция для **Re3** требует кипячения в ТГФ и дает рениевый аналог **Re9ж** (схема 7). Строение **Re9ж** подтверждено методом РСА.

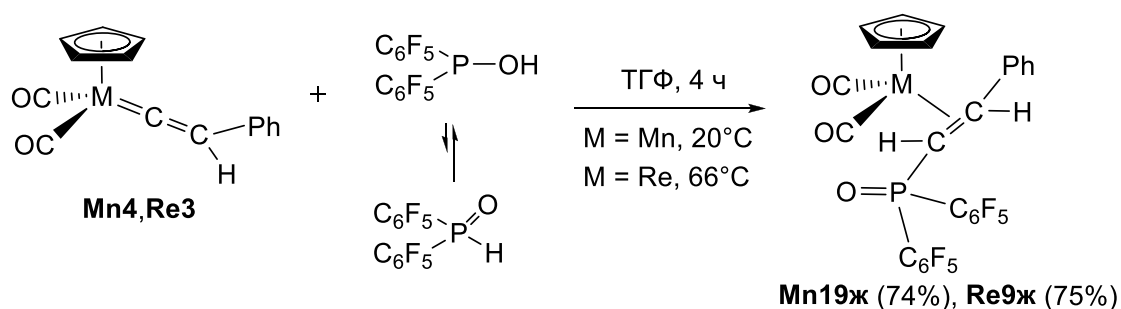


Схема 7. Синтез комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-E-HC=CH-P(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Mn19ж**, **Re9ж**).

Реакции Mn4 и Re3 с HP(O)Ph_2 . Реакции **Mn4** и **Re3** с HP(O)Ph_2 в эфире и ТГФ протекают медленнее их реакций с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ в связи с большей стабильностью *PO* формы (согласно расчетам в газовой фазе она устойчивее на 3,0 ккал/моль). Реакции в эфире идут селективнее реакций в ТГФ и приводят к **Mn19д** и **Re9д** с хорошим выходом (схема 8), поскольку продукты однократного присоединения Р-донора **Mn19д** и **Re9д** выпадают в осадок и выводятся из сферы побочных реакций. В реакции же **Mn4** с HP(O)Ph_2 в ТГФ при комнатной температуре наряду с **Mn19д** образуется диоксид дифосфина $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (17%); присоединению второй молекулы HP(O)Ph_2 способствует ее избыток на начальной стадии реакции.

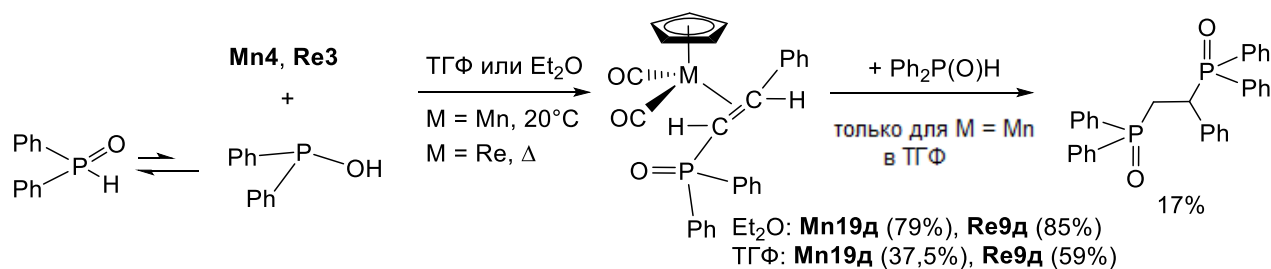


Схема 8. Взаимодействие винилиденовых комплексов с HP(O)Ph_2 .

Реакции Mn4 и Re3 с дифенилфосфинсульфидом. Ни **Mn4**, ни **Re3** не реагируют с $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в ТГФ при комнатной температуре, но добавление Et_3N индуцирует эти реакции. Комплекс **Mn21** неустойчив в данных условиях, поэтому его лучше получать в две стадии: присоединение LiSPPH_2 к **Mn4** и протонирование анионного комплекса **Mn20** (схема 9).

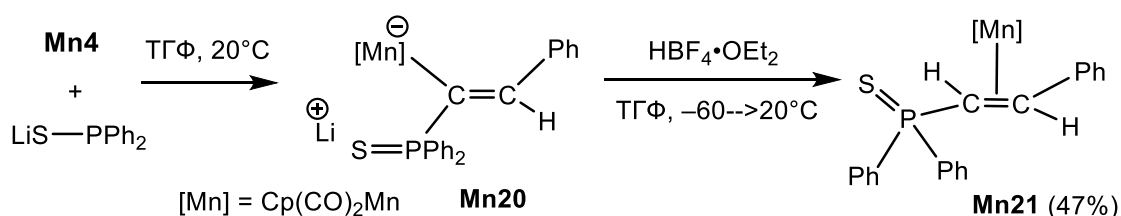


Схема 9. Синтез тиофосфорилалкенового комплекса **Mn21**.

Re-аналог $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph(H)C=C(H)P(S)Ph}_2\}$ (**Re10**) получен с выходом 89% при 15-часовом кипячении смеси **Re3** и $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в ТГФ в присутствии Et_3N .

Реакции Mn4 и Re3 с диэтилфосфитом. Комплекс **Mn4** медленно (44 ч) реагирует с HP(O)(OEt)_2 в диэтиловом эфире при комнатной температуре, давая η^2 -Е-фосфорилстирольный комплекс **Mn196** с выходом 51% (схема 10).

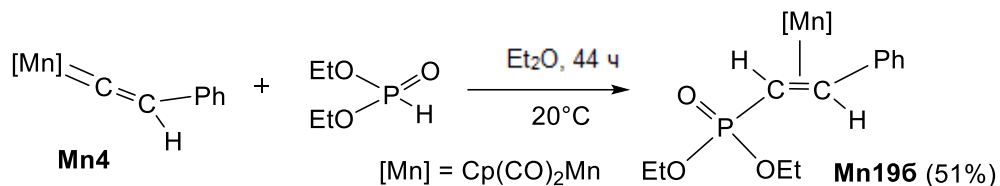


Схема 10. Синтез фосфорилалкенового комплекса **Mn196**.

Рениевый аналог **Re3** не реагирует с нейтральным диэтилфосфитом при кипячении в ТГФ или диэтиловом эфире в присутствии оснований различной силы, но реагирует с $\text{Li[OP(OEt)}_2]$, образуя вначале анионный комплекс **Re116**, протонирование которого дает η^2 -фосфорилстирольный комплекс **Re96** (схема 11).

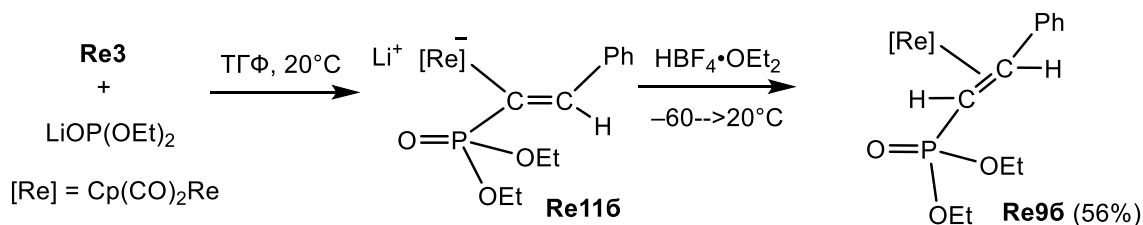


Схема 11. Синтез фосфорилалкенового комплекса **Re96** из LiOP(OEt)_2 и **Re3**.

Теоретический анализ реакций Mn4 с окисью диметилфосфина и диметилфосфитом

Маршрут реакций **Mn4** с окисью диметилфосфина и диметилфосфитом был исследован А.М. Мажугой методом DFT (B3LYP/6-31G*) при 298.15 К для газовой фазы и среды диэтилового эфира. Обе реакции идут в соответствии со схемой 12 (для газовой фазы) и их закономерности очень похожи. Поэтому ниже рассмотрен только случай реакции **Mn4** с HP(O)Me_2 в газовой фазе. Реакция $\text{Mn4} + \text{HP(O)Me}_2 \rightarrow \text{Mn193}$ экзотермическая $\Delta G = -14.4$ ккал/моль, $\Delta H = -29.2$ ккал/моль. Ключевой стадией является первоначальное нуклеофильное присоединение **PA** формы к α -атому винилиденового лиганда с образованием аддукта **PMe-I**. Во-первых, стадия характеризуется наибольшим барьером ($\Delta G^\ddagger = 24.1$ ккал/моль) и поэтому определяет скорость всего процесса. Во-вторых, строение **PMe-I** определяет стереохимию фосфорилолефинового продукта реакции **Mn193**, поскольку гидроксифосфониевая группа в **PMe-I** находится в *транс*-положении к фенильному кольцу и стереохимия последующих стадий уже жестко предопределена наличием водородной связи $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Mn}$ в **PMe-I** (расстояние $\text{Mn} \cdots \text{H}$ 2.628 Å). Неожиданно водородная связь $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Mn}$ оказывается сформированной уже в переходном состоянии стадии образования аддукта **TS1** (см. цветную вставку на схеме 12) (расстояние $\text{Mn}-\text{H}$ 2.569 Å и угол $\text{O}-\text{H}-\text{Mn}$ 148°), тогда как связь $\text{C}_\alpha-\text{P}$ еще не сформирована в **TS1** (2.554 Å) и уже сформирована в интермедиате **PMe-I** (1.779 Å). Хотя эта стадия характеризуется отрицательной энтальпией (-10,6 ккал/моль), значение ΔG положительное (4,7 ккал/моль) из-за уменьшения энтропии на данной стадии.

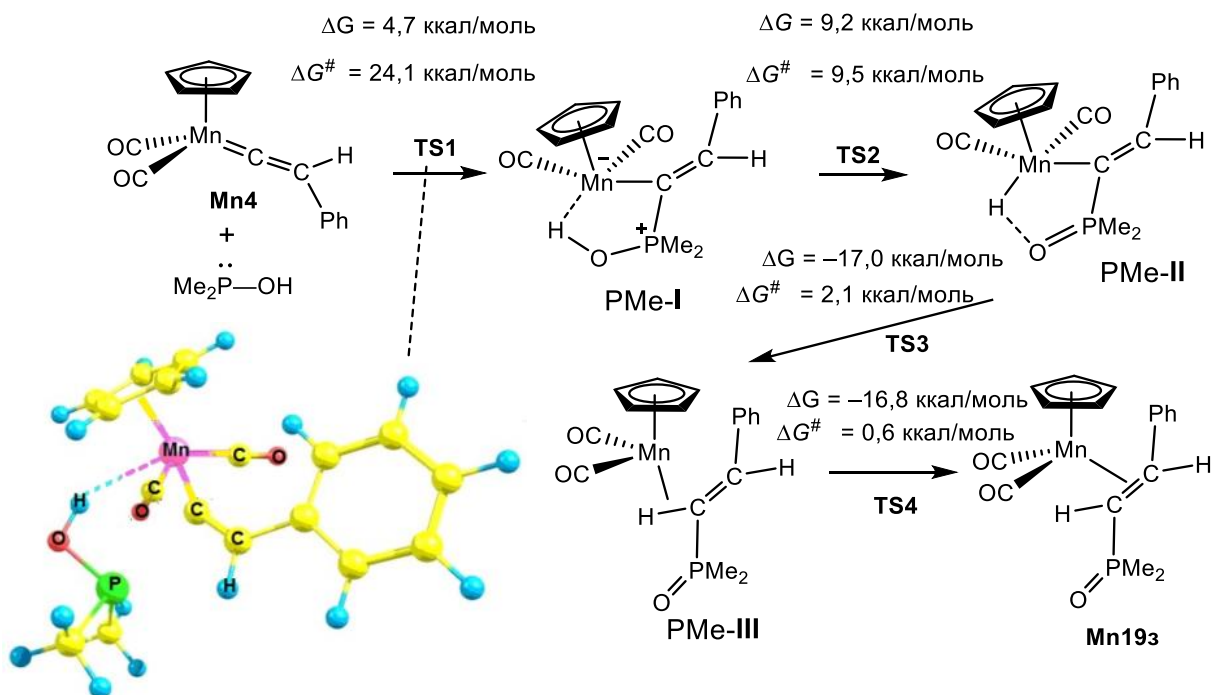


Схема 12. Маршрут реакции **Mn4** + HP(O)Me_2 , рассчитанный методом DFT.

На следующей стадии гидроксильный водород переносится к Mn и образуется гидридостирильное производное **PMe-II**, в котором расстояние Mn–H составляет 1.599 Å, а расстояние O··H увеличено до 1.89 Å, что указывает на водородное связывание $\text{P=O} \cdots \text{H}$. Эта стадия слегка эндотермична ($\Delta G = 9.2$ ккал/моль, $\Delta H = 9.5$ ккал/моль) и характеризуется небольшим барьером $\Delta G^\ddagger = 9.5$ ккал/моль.

Стадия восстановительного элиминирования **PMe-II** → **PMe-III** сильно экзотермична ($\Delta G = -17.0$ ккал/моль, $\Delta H = -15.9$ ккал/моль) и ее активационный барьер невелик ($\Delta G^\ddagger = 2.1$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger = 1.5$ ккал/моль). Связь C–H в **PMe-III** (1.116 Å) удлинена из-за агостического взаимодействия с атомом металла. Наконец, финальная экзотермическая стадия, превращение **PMe-III** → **Mn19z**, протекает наиболее быстро из-за низкого активационного барьера ($\Delta G^\ddagger = 0.6$ ккал/моль).

Общие закономерности реакций Mn4 и Re3 с ГФС. 1) присоединение **РА** формы к винилиденовому C_α -атому идет стереоселективно (в *транс*-положение к фенильной группе) благодаря наличию водородной связи $\text{M} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{PR}_2$, как показано на схеме 12. Образование этих водородных связей предшествует образованию связи $\text{C}_\alpha-\text{P}$; (2) вследствие большей электрофильности C_α атома в **Mn4** его реакции идут быстрее реакций рениевого аналога **Re3**. (3) Добавки оснований ускоряют реакции из-за увеличения доли рабочей **РА** формы.

Реакции карбиновых комплексов марганца и рения с третичными фосфинами

Синтез фосфониокарбеновых аддуктов. Третичные фосфины присоединяются при -70°C к карбиновому атому в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+=\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn3-BF₄**), давая фосфониокарбеновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26a-г**) (схема 13). Строение комплекса **Mn26г** установлено рентгенографически.

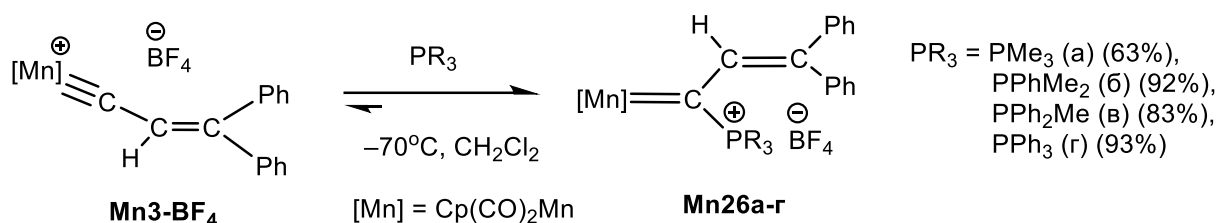


Схема 13. Синтез фосфониокарбеновых комплексов марганца **Mn26a-г**.

Карбиновый комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Ph}]^+ \text{BF}_4^-$ (**Mn27-BF₄**) генерировали *in situ* протонированием винилиденового комплекса **Mn4** при -70°C и вводили в реакцию с фосфином при еще более низкой температуре -80°C (схема 14). Реакция с PPh_2Me проходит селективно с образованием комплекса **Mn28в**.

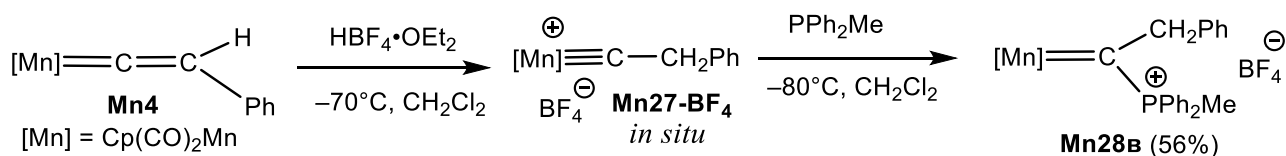


Схема 14. Синтез фосфониокарбенового комплекса **Mn28в**.

Карбиновый комплекс рения $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Ph}]^+ \text{BF}_4^-$ (**Re13-BF₄**) также получали *in situ*. В его низкотемпературных реакциях с фосфинами PPhMe_2 (б), PPh_2Me (в) фосфониокарбеновые комплексы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re} = \text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{CH}_2\text{Ph}] \text{BF}_4^-$ (**Re14б,в**) получаются в смеси с фосфониевыми солями $[\text{HP}^+\text{R}_3] \text{BF}_4^-$.

Карбен-олефиновая изомеризация фосфониокарбеновых комплексов. Фосфониокарбеновые комплексы **Mn28б,в**, **Re14б,в** и **Mn26a-в** при выдерживании в слабоосновных растворителях (ТГФ, ацетон, CH_3CN) при комнатной температуре превращаются в соответствующие фосфониостирольные **Mn8б,в**, **Re6б,в** и фосфониоалленовые изомеры **Mn13a-в**. Эти изомеризации изучены методом ИК-спектроскопии для бензил(фосфонио)- **Mn28в** и винил(фосфонио)карбеновых комплексов **Mn26a-в**.

На схеме 15 показан маршрут изомеризации **Mn28в** → **Mn8в**, за ходом которой следили по изменению ИК-спектров (Рис.1). Сначала наблюдается уменьшение полос исходного карбенового комплекса **Mn28в** и возрастание полос аддукта **Mn7в**, которые затем переходят в полосы фосфониоалкенового продукта **Mn8в**.

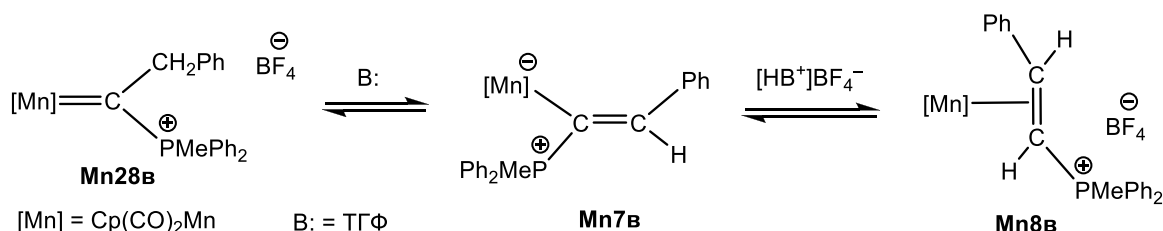


Схема 15. Превращение фосфониокарбенового комплекса **Mn28в** в **Mn8в**.

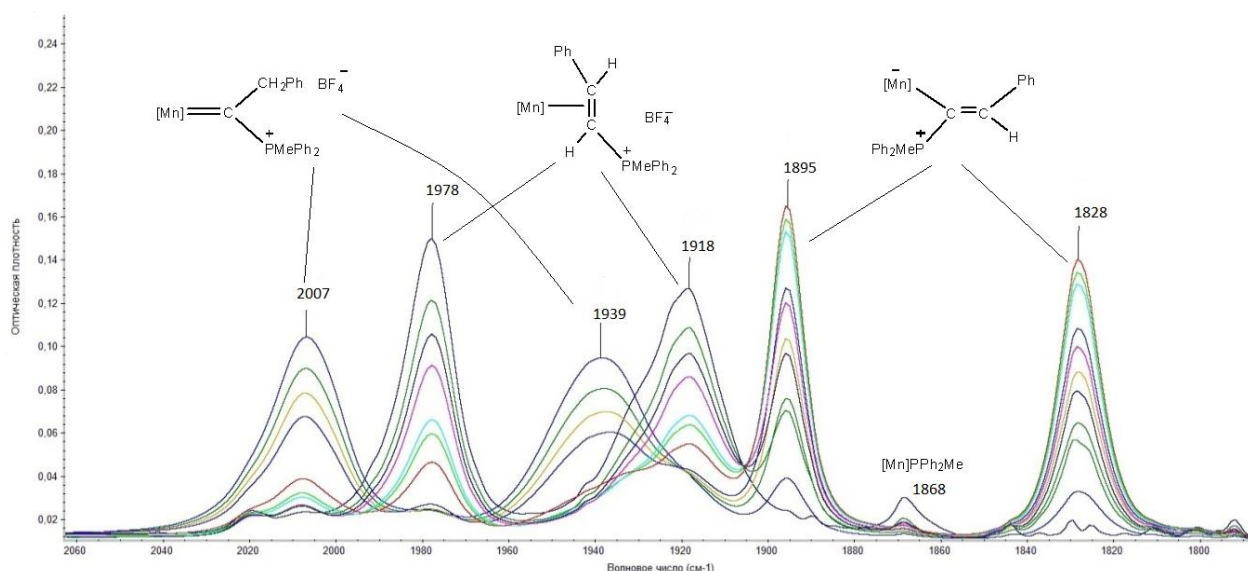


Рис. 1. Изменение ИК-спектров **Mn28v** при растворении в ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М).

Изомеризации винил(фосфонио)карбеновых комплексов **Mn26a-в** → **Mn13a-в** протекают аналогично, но заметно медленнее (1-2 дня). Кроме того, в качестве побочных продуктов (до 10%) образуются фосфиновые комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}_3$.

Для изомеризации **Mn28v** → **Mn8v** в ТГФ был проведен теоретический анализ (к.х.н. А.А. Чамкин, DFT M06-L/Def2-TZVPP). На основании расчетных и экспериментальных данных предложена следующая схема перегруппировки:

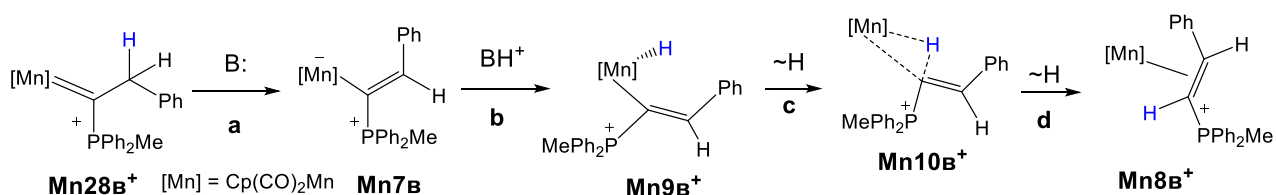


Схема 16. Предполагаемая схема перегруппировки $[\text{Mn28v}]^+ \rightarrow [\text{Mn8v}]^+$.

Только начальная стадия депротонирования **Mn28v** (а) является эндотермической ($\Delta G = 10.4$ ккал/моль при участии двух молекул ТГФ). На второй стадии (b) **Mn7v** протонируется по атому металла сольватированным протоном $[(\text{ТГФ})_2\text{H}]^+$ с образованием гидрода **Mn9v⁺** ($\Delta G = -6.2$ ккал/моль). Две последние стадии наиболее быстрые и экзотермические: восстановительное элиминирование (c) с образованием агостического комплекса **Mn10v** ($\Delta G^\ddagger = +3.1$ ккал/моль, $\Delta G = -16.4$ ккал/моль) и стадия координации кратной связи с металлом (d) ($\Delta G^\ddagger = +0.4$ ккал/моль, $\Delta G = -16.7$ ккал/моль). Суммарное значение для всего процесса $\Delta G = -28.9$ ккал/моль указывает на термодинамическую выгодность образования олефинового комплекса.

Реакции карбиновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}]^+X^-$ с вторичными фосфинами

Исследованы реакции карбиновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CR}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn34a-BCl₄** R = Me, **Mn34b-BCl₄** R = Ph) с вторичными фосфинами HPPH_2 и HPCy_2 . Метилкарбиновый комплекс **Mn34a-BCl₄** присоединяет одну молекулу HPPH_2 при -80°C , образуя фосфониокарбеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BCl}_4^-$.

(**Mn35a-Ph**) (схема 17).

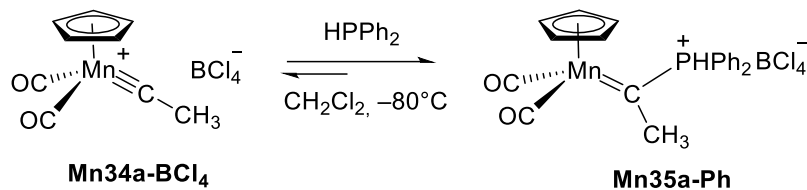


Схема 17. Образование **Mn35a-Ph** из **HPPH₂** и **Mn34a-BCl₄**.

Моноаддукт **Mn35a-Ph** способен присоединять и вторую молекулу фосфина, давая в итоге дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPH}_2$ (**Mn38a-PhPh**) (схема 18). Возможный путь реакции включает образование диаддукта **Mn36a-PhPh**, перенос Р-Н протона к центральному углероду и координацию освободившегося атома фосфора по атому марганца с образованием дифосфинового комплекса **Mn37a-PhPh**. Депротонирование второго фосфониевого центра завершает процесс.

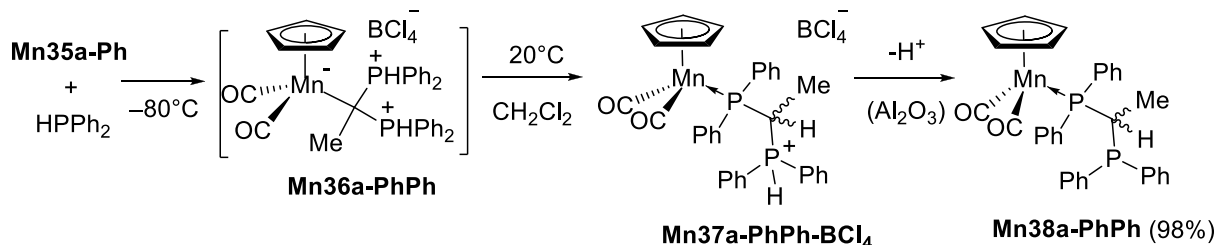


Схема 18. Образование **Mn38a-PhPh** в реакции 2 экв. **HPPH₂** с **Mn34a-BCl₄**.

Ожидалось, что последовательное присоединение двух разных фосфинов, например, RPh_2H и PCy_2H , даст дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-PhCy**) (схема 19), но получилась смесь дифосфиновых комплексов **Mn38a-PhPh** и **Mn38a-PhCy** в соотношении ~1:2.5. Обращение порядка добавления фосфинов, т.е. вначале PCy_2H , а затем RPh_2H , направляет реакцию в сторону **Mn38a-PhCy** и позволяет увеличить его выход до 93%. В отличие от фосфониокарбенового

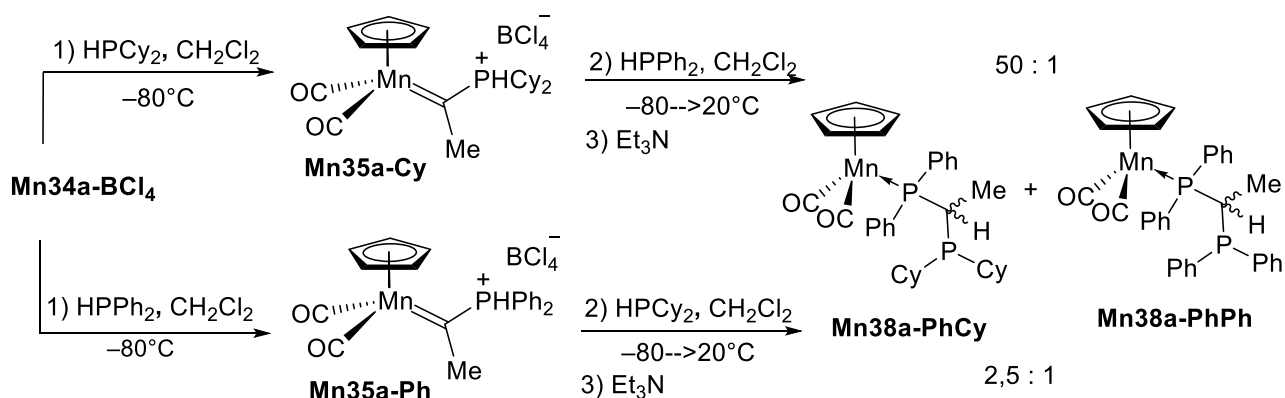


Схема 19. Образование смеси дифосфиновых комплексов.

комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})\text{Me}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph**), присоединяющего фосфин уже при -80°C , взаимодействие $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Cy}_2\text{H})\text{Me}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Cy**) с RPh_2H начинается только в интервале от -20 до 0°C . Независимо от порядка добавления фосфинов дифосфиновый лиганд в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-**

PhCy) координируется по металлу через RPh_2 фрагмент, что подтверждено методом РСА.

В реакции фенилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с двумя экв. HPPH_2 образуется дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH(Ph)PPH}_2$ (**Mn386-PhPh**) (схема 20). Первоначально образующийся фосфониокарбеновый аддукт $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn356-Ph**) реагирует со второй молекулой дифенилфосфина только при 0°C . Строение **Mn386-PhPh** установлено методом РСА.

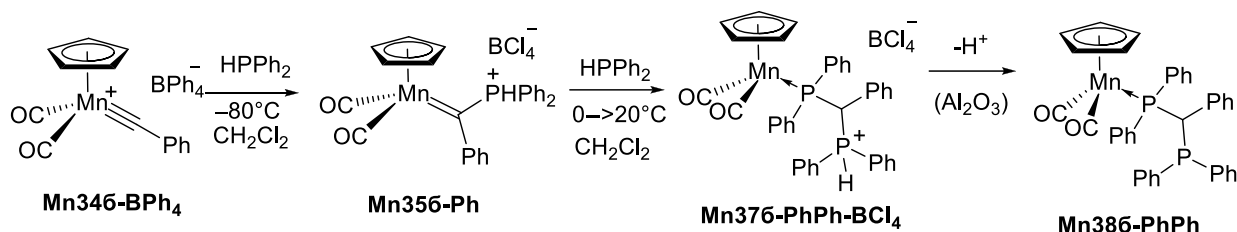


Схема 20. Взаимодействие $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с RPh_2H .

Таким образом, разработан новый подход к κ^1 -дифосфиновым комплексам марганца. Известны примеры использования dppm -комплексов в катализе важных реакций алкенов (гидрогенизация, изомеризация, полимеризация, гидроформилирование, метатезис). Поэтому было актуальным найти способ декоординации дифосфинов $\text{R}_2\text{PCH(R')PR}''_2$ из полученных κ^1 -дифосфиновых комплексов.

Получение бидентатных фосфинов из κ^1 -дифосфиновых комплексов

Поиск способа декоординации фосфинового лиганда мы проводили вначале на модельном комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_3$ (**Mn46**). Для декоординации фосфина оптимальным оказалось внешнее УФ-облучение в дихлорметане. Прямое распространение найденных условий декоординации на дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH(Me)PPH}_2$ (**Mn38a-PhPh**) не дало желаемого результата ввиду образования фотоустойчивого хелата $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\kappa^2\text{-PPH}_2\text{CHMePPH}_2)$ (**Mn50**). Образование **Mn50** удалось подавить использованием реагентов, блокирующих

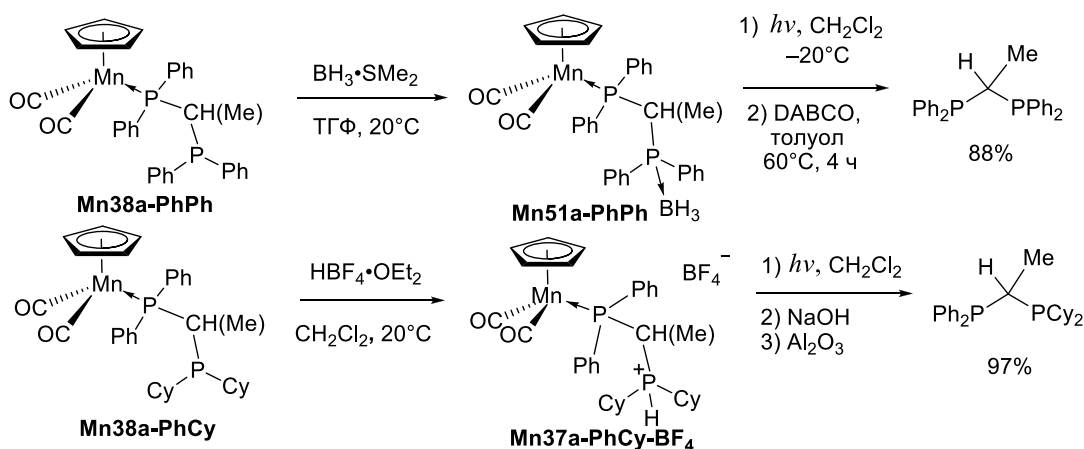


Схема 21. Декоординации дифосфинового лиганда.

координацию свободного Ph_2P -фрагмента. Обработка **Mn38-PhPh** боран-дисульфидом обеспечила быструю декоординацию $\text{RPh}_2\text{CHMePPH}_2$ при облучении

комплекса **Mn51a-PhPh**, а несимметричный дифосфин $\text{PPh}_2\text{CHMePCy}_2$ количественно высвобождается при облучении протонированного комплекса **Mn37a-PhCy-BF₄** (схема 21).

Суммарный процесс двустадийного получения дифосфинов *dppm*-ряда из карбиновых комплексов марганца и вторичных фосфинов представляет собой феноменологически новый путь к дифосфинометанам из доступных строительных блоков. Кроме того, наличие в κ^1 -дифосфиновых комплексах свободного атома фосфора делает возможным синтез соответствующих гомо- и гетеробиядерных комплексов, примеры которых приведены в основном тексте диссертации.

*Реакции карбиновых комплексов марганца и рения с дифосфинами ряда *dppm**

Добавление *dppm* к охлажденной суспензии фенилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4$ (**Mn346-BPh₄**) в CH_2Cl_2 приводит к образованию циклического полуилидного соединения **PP1-BPh₄** (схема 22). Аналогичный результат получен в реакциях *dppm* с толилкарбиновым комплексом $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CTol}]\text{BCl}_4$ (**Mn34в-BCl₄**) и дифосфина $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ с комплексом **Mn346-BPh₄**, в которой образовывался полуилид $\text{Ph}-\text{C}^+\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}(\text{Me})\text{P}^+\text{Cy}_2\text{BPh}_4^-$ (**PP3-BPh₄**). Эти полуилиды охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , а строение **PP1-BPh₄** и **PP3-BPh₄** установлено методом РСА.

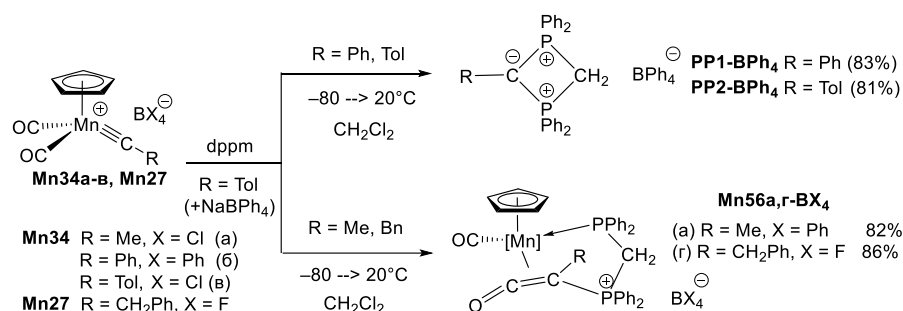


Схема 22. Взаимодействие карбиновых комплексов марганца с *dppm*.

Реакция метил- и бензилкарбиновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-R}]\text{BCl}_4$ (R = Me, CH_2Ph) (**Mn34a-BCl₄**, **Mn27-BF₄**) с *dppm* приводила к фосфинокетеновым комплексам $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{C(R)=C=O})]\text{BX}_4$ (**Mn56a,r-BX₄**) (схема 22). Похожий результат получен в реакции бензилкарбинового комплекса рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\equiv\text{C-CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Re13-BF₄**) с *dppm*, приводившей к образованию фосфинокетенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Re}(\eta^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{C(Bn)=C=O})]\text{BF}_4$ (**Re15-BF₄**). Его строение установлено методом РСА.

Винилиденные, алленилиденные и алкинильные комплексы как катализаторы восстановления протона до молекулярного водорода

Разработка недорогих катализаторов для электрохимического восстановления протона (ЭВП) до водорода представляет значительный интерес. Основное внимание в этом направлении уделяется исследованию катализаторов, образующих на ключевых стадиях интермедиаты со связями М–Н, испытывающих редокс-

превращения с образованием водорода. В то же время, образование у интермедиатов связей С–Н и их последующая активация в катализе ЭВП известны на единичных примерах. Мы предположили, что для поиска таких катализаторов следует изучить комплексы переходных металлов, протонированные формы которых содержат С–Н связи, сопряженные с кратными связями металл-углерод. Образующиеся при электрохимическом восстановлении протонированных форм 19е радикалы могут испытывать гомолитическое расщепление связи С–Н, причем образующийся при гомолизе углерод-центрированный радикал стабилизируется путем превращения кратной связи металл-углерод в кратную связь $C_{\alpha}-C_{\beta}$. Если указанные процессы являются быстрыми в шкале времени циклической вольтамперометрии (ЦВА), то должны наблюдаться увеличенные по величине токи одноэлектронных волн восстановления протонированных форм (каталитические токи) и возрастание этих токов при добавлении новой порции кислоты.

Для проверки данной гипотезы были выбраны дифенилалленилиденовый комплекс марганца $Cp(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$ (**Mn1**), винилиденовый комплекс рения $Cp^*(CO)_2Re=C=C(H)Ph$ (**Re4**) и фенилэтинильный комплекс железа $Cp(CO)(Ph_3P)Fe-C\equiv CPh$ (**Fe2**) и их растворы в дихлорметане исследованы методом ЦВА в присутствии $HBF_4 \cdot OEt_2$. Вид их ЦВА-грамм соответствовал протеканию катализа ЭВП.

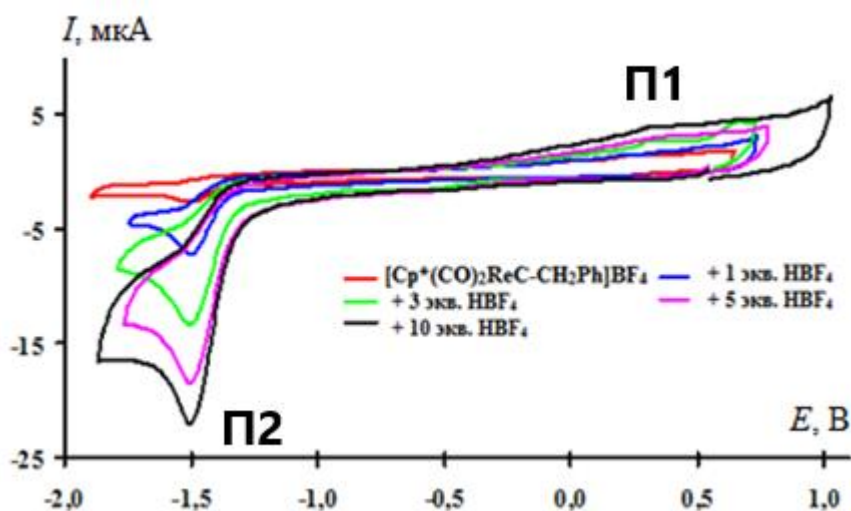


Рис. 2. ЦВА-граммы для **Re16-BF₄** в присутствии различных количеств HBF_4 (СУ электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

Рассмотрим катализ ЭВП на примере **Re4**. На ЦВА нейтрального комплекса **Re4** наблюдается один необратимый пик окисления **П1** при +0.24 В, а на ЦВА протонированной формы $[Cp^*(CO)_2Re\equiv C-CH_2Ph]BF_4$ (**Re16-BF₄**) – одноэлектронный пик восстановления **П2** при -1.51 В (см. рис. 2), необратимый даже при скорости развертки потенциала 100 В/с и едва заметный пик **П1** окисления нейтрального комплекса **Re4** при +0.24 В. При добавлении HBF_4 катодный пик **П2** существенно возрастает по интенсивности. Наблюдаемая на ЦВА картина может быть объяснена следующей схемой каталитического восстановления протона:

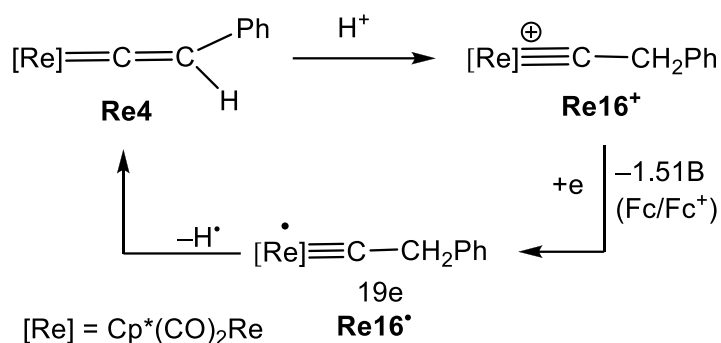


Схема 23. Каталитический цикл восстановления протона комплексом **Re4**.

Аналогичная электрохимическая картина наблюдалась для комплексов **Mn1** и **Fe2**, данные для которых приведены в основном тексте диссертации. Полученные данные дают возможность сравнить эффективность синтезированных комплексов **Mn1**, **Re4** и **Fe2** по следующим параметрам: 1) потенциал восстановления протонированной формы катализатора (ПФК); 2) необратимость восстановления ПФК; 3) величина каталитического тока.

В дихлорметане сольватированный протон восстанавливается примерно при -2.24 В (отн. Fc/Fc^+). В присутствии катализатора восстановлению подвергается уже не протон, а протонированная форма катализатора и различие между их потенциалами восстановления можно использовать в качестве оценки энергетической выгоды каталитического ЭВП. Чем больше это различие, тем больше выигрыш в энергии. В этом отношении исследованные комплексы можно расположить в следующий ряд: **Mn1** (-0.93 В) > **Fe2** (-1.32 В) > **Re4** (-1.51 В).

По необратимости восстановления протонированных форм комплексы располагаются в следующем порядке: **Fe2** > **Re4** >> **Mn1**.

Наконец, существенное значение имеют величины каталитических токов пиков восстановления протонированной формы катализатора. По этому параметру комплексы располагаются в следующем порядке: **Re4** > **Fe2** > **Mn1**. Каталитические токи выше для винилиденовых комплексов, поскольку их протонированные формы содержат две связи $\text{C}_{\beta}\text{-H}$.

Т.о., на основании всех критериев из исследованных здесь комплексов наилучшей активностью обладает винилиденовый комплекс рения **Re4**. Путем варьирования лигандного окружения и природы металла в указанных σ, π -комплексах можно изменять эффективность катализатора и возможен направленный синтез наиболее активных катализаторов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Найдены новые реакции винилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) с гидрофосфорильными соединениями $\text{HP}(\text{E})\text{R}_2$ (R = арил, алкоксил; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$), приводящие к стереоселективному образованию $\eta^2\text{-(E)}$ -фосфорилалкеновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-H}[\text{R}_2(\text{E})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$.

2) Показано, что продукты реакций винилиденовых комплексов марганца и рения с $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофилами – фосфорилалкеновые комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-HC}(\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ – являются результатом спонтанного гидролиза промежуточных аддуктов $(Z)\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}\{\text{P}^+(\text{OR})\text{R}^1\text{R}^2\}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ под действием следов воды.

3) Найдено, что бензил- $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{-CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) и винил-(фосфонио)карбеновые $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{-CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ комплексы в слабосредств растворителях превращаются в соответствующие фосфониоолефиновые $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-HC}(\text{R}_3\text{P}^+)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{BF}_4^-$ и фосфониоалленовые $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-1,2-HC}(\text{R}_3\text{P}^+)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ комплексы.

4) Предложен новый подход к синтезу дифосфинов dppm -ряда $\text{R}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PR}'_2$, основанный на реакции карбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-Me}]\text{BCl}_4$ с двумя молекулами вторичного фосфина и последующем демееталлировании образующихся κ^1 -дифосфиновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}'_2$.

5) На примере алленилиденового $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$, винилиденового $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ и σ -алкинильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-C}\equiv\text{C-Ph}$ показана возможность лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода.

Перспективы дальнейшего развития темы

Найденную реакцию гидрофосфорилирования винилиденовых комплексов марганца и рения целесообразно распространить на алленилиденовые, карбеновые и карбиновые комплексы, поскольку это даст удобные подходы к замещенным алленам, окисям фосфинов и фосфорилкарбеновым комплексам. Также перспективны каталитические реакции гидрофосфорилирования как самого ацетилена (подход к винилфосфонату, перспективному мономеру и нужному для производства негорючих материалов) и тех терминальных алкинов, для которых интересны именно анти-Марковниковские винилфосфонаты. На основе κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца могут быть получены биядерные комплексы $[\text{M}^1]\leftarrow\text{PR}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}'_2\rightarrow[\text{M}^2]$, способные проявлять интересные каталитические свойства.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Valyaev, D. A. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes / D. A. Valyaev, M. G. Peterleitner, O. V. Semeikin, **K. I. Utegenov**, N. A. Ustynyuk, A. Sournia-Saquet, N. Lugan, G. Lavigne // J. Organomet. Chem. – 2007. – Vol. 692. – P. 3207-3211.
2. Krivykh, V. V. Protonation of zwitterionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) $_2\text{M}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$: Experimental and DFT study / V. V. Krivykh, D. A. Valyaev, **K. I. Utegenov**, A. M. Mazhuga, E. S. Taits, O. V. Semeikin, P. V. Petrovskii, I. A. Godovikov, I. V. Glukhov, N. A. Ustynyuk // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – No. 2. – P. 201-211.
3. **Utegenov, K. I.** Protonation of manganese phosphonioallenyl complexes / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, I. V. Glukhov, P. V. Petrovskii, N. A. Ustynyuk // J. Organomet. Chem. – 2011. – Vol. 696. – P. 3408-3414.
4. Valyaev, D. A. A Direct, Modular, and Efficient Construction of the P—C—P Structural Motif through Coupling of Manganese Carbyne Complexes with Phosphines / D. A. Valyaev, S. Bastin, **K. I. Utegenov**, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – No. 8. – P. 2175-2178.
5. **Utegenov, K. I.** Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, A. M. Mazhuga, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk // Organometallics. – 2016. – Vol. 35. – No. 23. – P. 3903-3913.
6. **Utegenov, K. I.** Adducts of Mn and Re vinylidenes with P–OR nucleophiles: Hydrolysis rather than the intramolecular Michaelis–Arbuzov rearrangement / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, O. V. Semeikin, N. A. Shteltser, N. A. Ustynyuk // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 867. – P. 113-124.
7. Valyaev, D. A. Dual reactivity pattern of Mn(I) carbyne complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}$ (R = Ar, Alk) vs. dppm: Subtle balance between double intramolecular nucleophilic addition and nucleophilic addition followed by migratory CO insertion / D. A. Valyaev, **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, J. Willot, N. A. Ustynyuk, N. Lugan // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 867. – P. 353-358.
8. **Utegenov, K. I.** New catalysts for the electrochemical reduction of proton / **K. I. Utegenov**, T. T. Amatov, D. A. Valyaev, A. Sournia-Saquet, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk // INEOS Open. – 2025. – Vol. 8. – No. 1-3. – P. 96-97.

Тезисы докладов:

1. Krivykh, V. V. New reactions of Mn and Re vinylidene and allenylidene complexes. Unusually stable 17-e manganese complexes / V. V. Krivykh, **K. I. Utegenov**, E. S. Taits, N. A. Ustynyuk // International conference on organometallic and coordination

- Chemistry: Book of Abstracts, Nizhny Novgorod, Russia, September 2-8, 2008. – P. O27.
2. **Утегенов, К. И.** Фосфониоалленовые и винилфосфониокарбеновые комплексы марганца / **К. И. Утегенов**, В. В. Кривых, Д. А. Валяев, Н. А. Устынюк // Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (к 110-летию со дня рождения академика А.Н.Несмеянова): Сборник тезисов, Москва, Россия, 28 сентября – 2 октября 2009 г. – С. С56.
 3. Ustynyuk, N. Protonation of zwitter-ionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes: experimental and DFT study / N. Ustynyuk, V. Krivykh, D. Valyaev, **K. Utegenov**, A. Mazhuga, E. Taits // 19th EuCheMS conference on organometallic chemistry (XIX EuCOMC): Book of Abstracts, Toulouse, France, July 3-7, 2011. – P. P274.
 4. Valyaev, D. A. Manganese alpha-P-substituted Fischer carbenes as potential synthons in organophosphorus chemistry / D. A. Valyaev, **K. I. Utegenov**, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 90-th anniversary of academician Mark Vol'Pin: Book of Abstracts, Moscow, Russia June 3-7, 2013. – P. O33.
 5. **Utegenov, K. I.** Rearrangements of manganese phosphonio-substituted carbenes into olefin and allene complexes / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, M. G. Ezernitskaya, N. A. Ustynyuk // International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 90-th anniversary of academician Mark Vol'Pin: Book of Abstracts, Moscow, Russia, June 3-7, 2013. – P. P95.
 6. **Utegenov, K. I.** Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, A. M. Mazhuga, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk // International conference "The Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2014" (devoted to the 60th anniversary of INEOS RAS): Book of Abstracts, Moscow, Russia, September 8-10, 2014. – P. P214.
 7. **Utegenov, K. I.** New catalysts for the electrochemical reduction of proton / **K. I. Utegenov**, T. T. Amatov, D. A. Valyaev, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk // The international conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024”: Book of Abstracts, Moscow, Russia, November 18-22, 2024. – P. 198.
 8. **Utegenov, K. I.** Phosphinoketene complexes of manganese and rhenium / **K. I. Utegenov**, E. S. Taits, V. V. Krivykh, N. A. Ustynyuk // The international conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024”: Book of Abstracts, Moscow, Russia, November 18-22, 2024. – P. 169.