

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

На правах рукописи

АЛЕКСЕНКО ВАЛЕНТИНА ЮРЬЕВНА

**НОВЫЕ ТИПЫ ОЛИГОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ
 α -(ТИО)ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АНИЛИНОВ.**

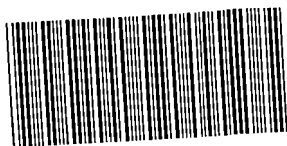
02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

20 ФЕВ 2014



005545243

Москва-2014

Работа выполнена в лаборатории Фосфорорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Козлов Владимир Андреевич

Официальные оппоненты:

Коротеев Михаил Петрович
доктор химических наук, профессор
кафедры органической химии Московского
педагогического государственного
университета (МПГУ)

Монин Евгений Алексеевич
кандидат химических наук, начальник
лаборатории Государственного научно-
исследовательского института химии и
технологии элементоорганических
соединений (ГНИИХТЭОС)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Защита диссертации состоится *25 марта* 2014 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан *12 февраля* 2014 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01,
кандидат химических наук



Ольшеская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Успехи координационной химии во многом определяются созданием новых типов лигандных систем, где ключевым остается вопрос о направленном синтезе структур с заданной геометрией и электронными свойствами. В связи с этим особый интерес представляют олигодентатные лиганды с различными донорными цептями, в которых возможны многочисленные структурные модификации, позволяющие легко осуществлять тонкий контроль стереохимических и электронных свойств. Особое внимание исследователей привлекают фосфорорганические лиганды, которые играют важную роль не только в металлокомплексном катализе, медицине, но и внесли значимый вклад в развитие представлений о геометрии и структуре комплексов, взаимном влиянии внутрисферных лигандов и координационной связи. В большинстве случаев все эти исследования относятся к производным трехвалентного атома фосфора, тогда как примеров соединений с четырехкоординированным атомом фосфора в литературе представлено мало. Стоит отметить, что те немногочисленные сведения о производных пятивалентного фосфора делают этот класс перспективными объектами исследования из-за возможности получения лигандов, более стабильных к окислительным процессам, что упрощает синтез, выделение и изучение их комплексообразующих и физико-химических свойств. Кроме того, в комплексах соединений четырехкоординированного фосфора с металлами, в отличие от производных трехвалентного фосфора, меняется природа координационной связи за счет образования связи $M \cdots X=P$, что должно существенным образом отличать их друг от друга по структуре координационного узла и размеру металлоцикла. Таким образом, развитие этого направления, в частности расширение круга олигодентатных фосфорорганических лигандов, изучение их координационных и физико-химических свойств является актуальным не только с практической точки зрения, но и для координационной химии в целом.

Среди функционально замещенных арилфосфинов заметное место занимают *o*-фосфиноанилины и его производные, которые уже на протяжении многих лет являются постоянными объектами многочисленных исследований. 2-(Дифенилфосфино)анилин способен сам образовывать комплексы с различными металлами и служит исходным в синтезе разнообразных полифункциональных лигандов. В отличие от известных способов конструирования фосфорорганических лигандов, которые основаны на направленном введении атома фосфора (трех- или четырехкоординированного) в уже готовый каркас молекулы или на промежуточных стадиях процесса, в данной работе мы предлагаем использовать модульный принцип сборки олигодентатных фосфорорганических лигандов с разнообразными донорными группами, закрепленными на ароматическом остоле, исходя из *o*-фосфорзамещенных анилинов с различным окружением у атома фосфора в качестве легко доступных базовых объектов.

При таком принципе построения лиганда атом азота в анилинах будет играть роль «якорной функции», к которой легко можно присоединить за счет реакций конденсации или амидирования дополнительный «встраиваемый» фрагмент, несущий координационно-активные группы различной природы как содержащие, так и не содержащие фосфорный заместитель. При соединении двух лиганд-блоков атом азота анилина будет

трансформирован в sp^2 -иминный или sp^3 -амидный фрагмент, способный образовывать третью координационную связь с атомом металла, что дает дополнительные возможности варьирования стерических и электронных свойств как всех координирующих групп, так и лигандной системы в целом.

Цель работы. Разработка эффективных методов получения новых фосфорорганических лигандов Y,N,X типа (Y , $X=O$, S), исходя из *о*-(тио)фосфор(V)замещенных анилинов, исследование особенностей комплексообразования этих лигандов с широким кругом металлов, а также изучение строения, оценка каталитической активности и люминесцентных свойств комплексов.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Показана принципиальная возможность получения новых типов фосфор(V)органических лигандов, исходя из легкодоступного 2-(дифенилфосфино)анилина, и изучены особенности их координационного поведения с различными металлами.

Установлено, что при комплексообразовании фосфорсодержащие имины выступают как би- или тридентатные лиганды. При этом в ряде случаев удалось осуществить темплатный синтез комплексов. Показано, что Zn-комплекс, полученный на основе фосфорилированного кумарина, проявляет люминесцентные свойства.

Выявлено, что введение объемной дифенил(тио)фосфорильной группы в анилиновый фрагмент приводит к изменению изомерного состава енаминокетонов вследствие конкуренции с кетогруппой в образовании водородной связи. Показано, что независимо от соотношения *цис*- и *транс*-изомеров фосфорсодержащих енаминов комплексообразование приводит к стабилизации лиганда в одной моноанионной *цис*-форме.

Осуществлен синтез новых анилидов тиофосфорилуксусной, тиогликолевой, тиосалициловой и *о*-(дифенилфосфино)бензойной кислот с дополнительными (тио)фосфорильными группами. Установлено, что при комплексообразовании они образуют моноанионные 5,6 и 6,6-членные металлоциклы. В ряде случаев удалось выделить промежуточно образующиеся молекулярные пяти- и десятичленные комплексы.

Исследование практически полезных свойств палладиевых комплексов в модельной реакции Сузуки показало, что наибольшей каталитической активностью обладают металлоциклы, одновременно содержащие жесткий атом кислорода и мягкий атом серы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011 г.), на VII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев - 2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.), на 19 Международной конференции по химии фосфора (г. Роттердам, Нидерланды, 2012 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 4 научных статьях и 3 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы

(165 ссылок). Материал диссертации изложен на 163 страницах и включает 2 таблицы, 24 схемы, 3 графика и 24 рисунка.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00793-а).

Автор выражает глубокую признательность А.А. Васильеву (ИОХ РАН) за проведение каталитических исследований, П.В. Петровскому и О.И. Артюшину за регистрацию ЯМР спектров, сотрудникам лаборатории РСИ К.А. Лысенко, Ю.В. Нелюбиной за проведение рентгеноструктурных исследований, Р.Р. Айсину и З.С. Клеменковой за регистрацию УФ и колебательных спектров соединений, Н.Э. Шепелю за исследование люминесцентных свойств комплексов, а также сотрудникам лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

о-Фосфорилированные анилины, выбранные нами в качестве базовых объектов, благодаря наличию свободной аминогруппы, в результате химических превращений, типичных для первичных аминов, могут быть легко трансформированы в новые типы фосфорорганических тридентатных лигандов X,N,Y типа ($X, Y=O, S$). В качестве модифицирующих реагентов нами использованы моно- и дикарбонильные соединения, функционально замещенные карбоновые кислоты.

1. Моноанионные азометиновые лиганды с (тио)фосфорильной координирующей группой.

В качестве первого объекта исследования нами выбраны основания Шиффа салицилового альдегида и его кумаринового аналога с (тио)фосфорильной группой в качестве дополнительного донорного центра. Выбор этого класса обусловлен легкостью варьирования природы заместителей в соединениях подобного типа, а также высокой каталитической активностью ряда палладиевых комплексов азометинов в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Хека и др., наличием у них люминесцентных и других свойств.

Удобным подходом к синтезу целевых лигандов **2a-c** является реакция салицилового альдегида или 8-формил-7-гидрокси-4-метилкумарина с дифенил(тио)фосфориланилинами **1a,b** при кипячении в этаноле (схема 1). Следует отметить, что соответствующий фосфорилсодержащий кумарин в этих условиях получить не удалось из-за его гидролитической нестойкости и обратимости реакции. Также нами установлено, что в отличие от тиофосфорилированных альдиминов **2b,c** соответствующее РО-производное **2a** является гидролитически менее стабильным.

Координационные свойства полученных соединений были исследованы относительно ионов переходных металлов (Pd, Re, Ni, Zn, Cu). Так, при взаимодействии лигандов **2a-c** с $Re(CO)_3Br$ в толуоле при кипячении в присутствии основания (Et_3N) с высокими выходами образуются комплексы **3a-c** с κ^3-O,N,O - и $-S,N,O$ - координацией, соответственно (схема 1). Циклопалладирование тиофосфорилальдиминов **2b,c** $(PhCN)_2PdCl_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в присутствии Et_3N приводит с хорошими выходами к циклометаллированным 6,6-членным комплексам **4b,c** с κ^3-S,N,O -координацией лигандов (схема 1).

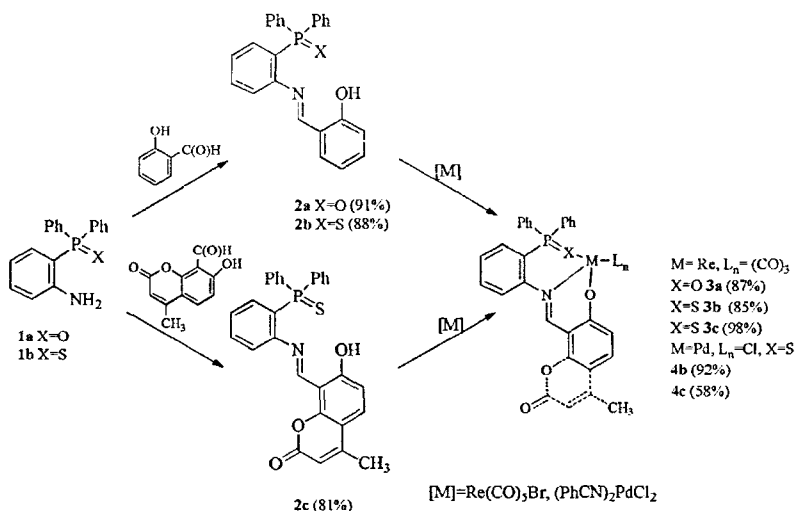


Схема 1.

В то же время при взаимодействии салицилальдимида **2b** с $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ в отсутствие основания уже через несколько минут после смешения реагентов почти количественно образуется молекулярный комплекс **5b** с *S,N*-бидентатной координацией лиганда (схема 2), который может быть легко модифицирован обработкой триэтиламином в комплекс **4b** с депротонированной формой лиганда. Это позволяет предположить, что двойная *S,N*-координация является ключевой стадией этого процесса.

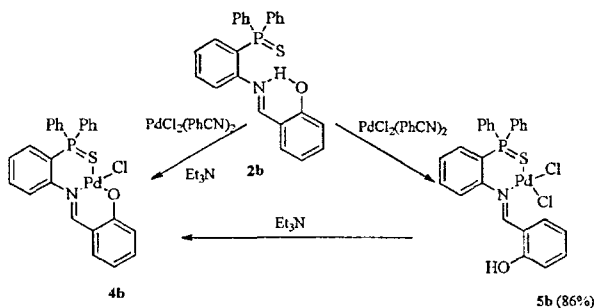


Схема 2.

В отличие от тиопроизводного, комплексообразование фосфорилированного салицилальдимида **2a** с тем же самым палладиевым прекурсором протекает без участия атома кислорода P=O группы в координации с металлом, давая $\kappa^2\text{-}N,O$ -комплекс **4a** с двумя депротонированными молекулами лиганда (схема 3). В то же время при

взаимодействии этого лиганда с хлоридом никеля в кипящем этаноле в присутствии основания также образуется комплекс **4d** $(L-H)_2M$ типа, но с тридентатной координацией обеих молекул лиганда. Кроме того, подобные комплексы **4a,d** образуются как основные и при эквимольном соотношении реагентов. В отличие от описанного выше металлоцикла **4d**, в аналогичных условиях обработка лиганда **2a** ацетатом цинка приводит к комплексу **4e** с координацией одной молекулы лиганда в анионной форме. Важно отметить, что в процессе выделения металлохелата **4e**, а именно при растворении в хлороформе, неожиданно происходит замена ацетатной группы на хлор-анион.

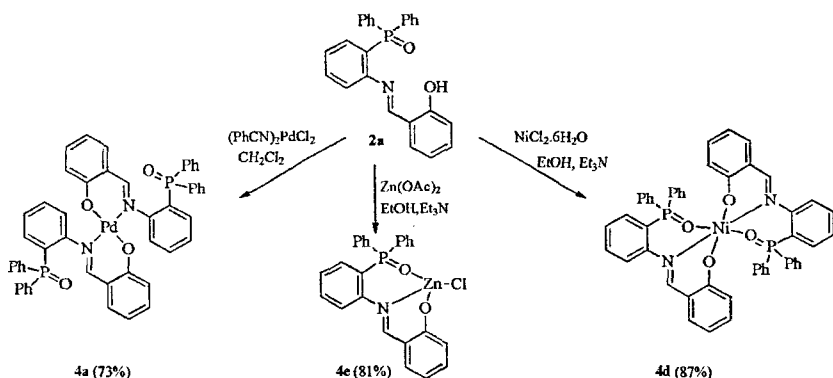


Схема 3.

Основания Шиффа, как известно, легко образуются с помощью темплатной сборки, в частности, на ионах различных металлов. Принимая это во внимание, было интересно установить, можно ли объединить два процесса, а именно темплатную сборку лиганда на ионе Pd(II) и депротонирование OH группы, с получением комплекса **4b**. Действительно, такая четырехкомпонентная стратегия синтеза соединения **4b** оказалась очень успешной: простое смешение стехиометрических количеств 2-(дифенилтиофосфорил)анилина, салицилового альдегида и $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ в присутствии Et_3N приводит к палладициклу **4b** с высоким выходом.

Далее была проведена попытка распространить возможность темплатной сборки на атомах других металлов. Как при взаимодействии 2-(дифенилфосфорил)анилина **1a**, салицилового альдегида и ацетата меди, так и при обработке лиганда **2a** Cu(OAc)_2 в этаноле при кипении образуется комплекс **5a** с двумя тридентатносвязанными молекулами лиганда в анионной форме на один атом металла. В аналогичных условиях взаимодействие амина **1a** с бис-салицилатом меди протекает достаточно медленно и поэтапно. В ходе комплексообразования вначале образуется в чистом виде продукт моноконденсации **6a** с одним иминатным и одним салицилатным лигандом, который далее легко можно модифицировать в комплексы **5a** и **6b** при действии на него как исходного анилина, так и β -фенилэтиламина (схема 4).

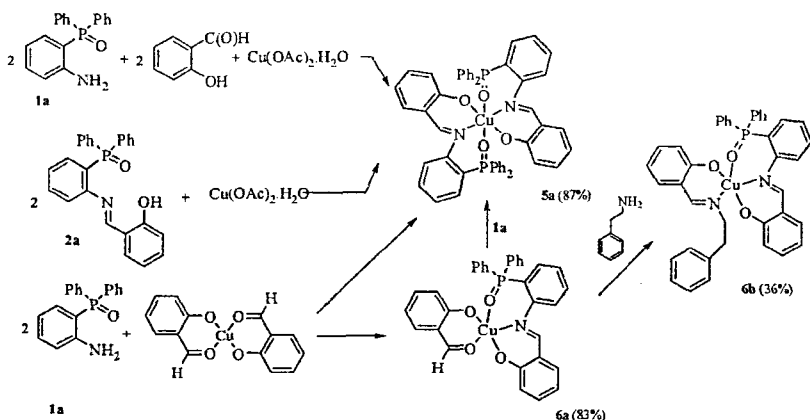


Схема 4.

В отличие от фосфорилсалицилальдимида **2a**, комплексообразование кумаринового лиганда, *o*-(дифенилфосфорил)анилина с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ приводит к бис-формилкумариновому соединению **7a** без участия молекулы анилина, тогда как в аналогичных условиях для ацетата цинка наблюдается образование комплекса **8a** с двумя тридентатно связанными молекулами лиганда (схема 5). Такое различие связано, по всей видимости, с очень плохой растворимостью комплекса **7a** и выведением его из реакции.

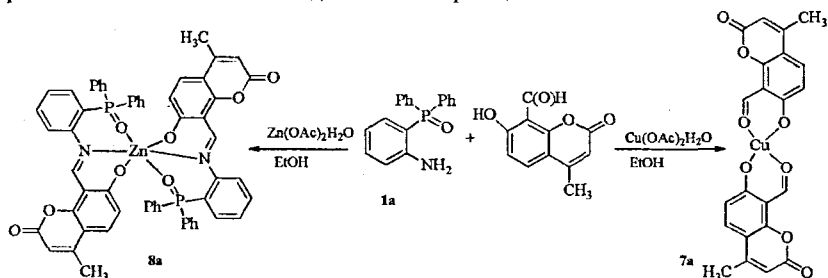


Схема 5.

Осуществление $\kappa^3\text{-X,N,Y}$ -координации в полученных комплексах однозначно подтверждено данными ЯМР (^1H , ^{31}P) и ИК спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа монокристалла (РСА). В спектрах ЯМР ^{31}P комплексов наблюдается заметное смещение сигналов атома фосфора в слабое поле для фосфинсульфидных производных и в сильное поле для соединений с $\text{P}=\text{O}$ группой по сравнению с сигналами в свободных лигандах, а также смещение полос поглощения валентных колебаний иминной и $\text{P}=\text{X}$ групп ($\text{X}=\text{O}$, S) в ИК спектрах и отсутствие полос поглощения валентных колебаний OH -группы.

Подобно известным Zn -комплексам производных азометинов, комплекс **8a** проявляет люминесцентные свойства, регистрируемые в виде широкой полосы с максимумом при 524 нм (квантовый выход $\phi = 0.06$).

Таким образом, новые *o*-(тио)фосфорилированные производные азометинов при комплексообразовании с различными металлами выступают как би- или тридентатные лиганды.

2. *o*-(Тию)фосфорилированные анилины в синтезе енаминокетонов.

В координационной химии, наряду с азометинами, енаминокетоны и их производные являются одними из самых распространённых хелатирующих систем. Поскольку представленные в первом разделе фосфорсодержащие салицил- и кумаринальдимины формально можно отнести к енаминокетонам, существующим в крайней гидроксиминной форме, то далее представляло интерес, используя, как базовые, анилины **1a,b**, осуществить синтез енаминокетонов ациклического ряда и оценить их комплексобразующие свойства. Хорошо известно, что природа растворителя, температура и другие факторы существенным образом влияют на прототропные перегруппировки, а также на *Z,E*-измерию относительно двойной углерод-углеродной связи, характерные для енаминов. В нашем случае введение P=O и P=S заместителей в *орто*-положение анилина должно по-разному влиять на оба эти процесса, за счет возможной конкуренции с карбонильной группой за образование внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей одну из форм.

Исходные лиганды **9a,b** с хорошим выходом образуются при взаимодействии соответствующих фосфориланилинов **1a,b** в водно-метанольном растворе в присутствии CH_3COOH с легко доступной натриевой солью 3-гидроксн-1-фенилпроп-2-ен-1-она (схема 6).

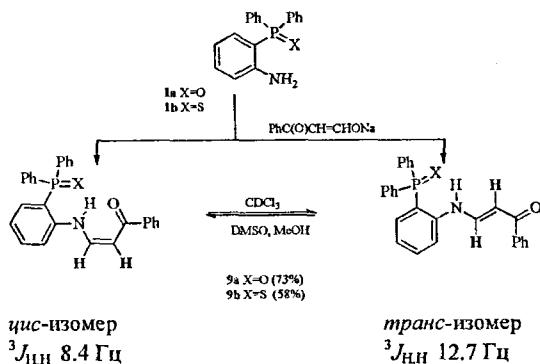


Схема 6.

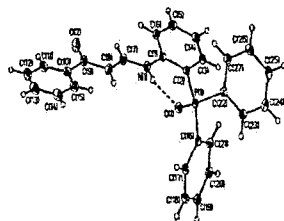


Рис.1 Соединение 9a.

В растворе соединения **9a,b**, согласно данным ЯМР (^1H , ^{31}P) и ИК спектроскопии, существуют в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров енаминокетона, о чем можно судить по отсутствию сигналов протонов метиленовой и гидроксильной групп в ПМР спектрах, характерных для иминокетонной и иминоенольной таутомерных форм. В соответствии с литературными данными, присутствующие сигналы протонов винильной группы ($=\text{CHC}(\text{O})$) (5.71–5.99 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{NH}} = 8.2\text{--}8.4 \text{ Гц}$ относятся к *цис*-форме, а сигналы протонов с $^3J_{\text{NH}} = 12.7\text{--}12.8 \text{ Гц}$ принадлежат *транс*-

форме. В спектрах ЯМР ^{31}P наблюдается два синглетных сигнала атома фосфора (тио)фосфорильной группы, относящиеся к лигандам в двух различных изомерных формах. Следует отметить, что в хлороформе для лиганда **9a** наиболее предпочтительной оказывается *транс*-форма (70%), в случае же тиопроизводного **9b** обе формы находятся практически в равном соотношении (55% (*транс*-изомер) и 45% (*цис*-изомер)). Кроме того, при переходе от хлороформа к метанолу и ДМСО, способных разрушать внутримолекулярные водородные связи, равновесие смещается в сторону *цис*-изомера, что является редким случаем для таких систем, поскольку, как правило, эти растворители смещают равновесие в сторону *транс*-изомера с большей константой спин-спинового взаимодействия. Очевидно, что бифуркатная водородная связь, достаточно прочная даже в полярных растворителях, стабилизирует преимущественно образование *цис*-изомеров. Нельзя исключать также влияние стерического фактора: объемная $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})$ группа, по-видимому, затрудняет подход молекулы растворителя, что приводит к стабилизации енаминокетонов **9a,b** в *цис*-форме в полярных средах.

Взаимодействие лигандов **9a,b** с $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ при кипячении в толуоле в присутствии триэтиламина легко протекает как прямое металлизирование по N-H связи амидного фрагмента, приводя с высокими выходами к комплексам **10a,b**. При циклопалладировании тиофосфорилированного енаминокетона **9b** бис(бензонитрил)палладий (II) хлоридом в хлористом метиле при комнатной температуре образуется 6,6-членный с $\kappa^3\text{-S,N,O}$ -палладацикл **11b**. Взаимодействие енаминокетона **9a** с $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ при кипячении в этаноле с хорошими выходами приводит к комплексам **12a** и **13a** состава 2:1 с $\kappa^3\text{-O,N,O}$ -координацией лиганда (Схема 7).

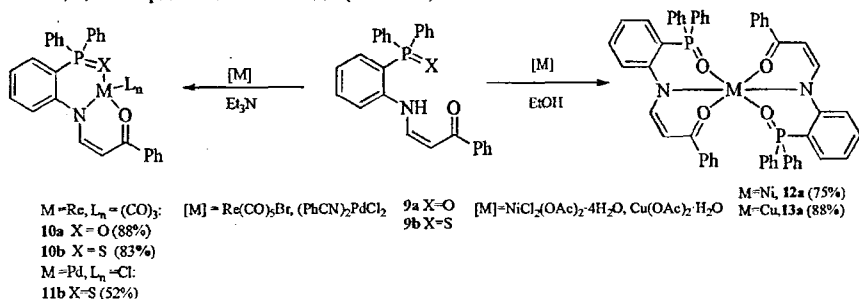


Схема 7.

Таким образом, независимо от изомерного состава енаминокетоны **9a,b** легко образуют комплексы с рядом переходных металлов, выступая во всех случаях как тридентатные моноанионные лиганды, при этом комплексообразование приводит к стабилизации в растворе одного *цис*-изомера, о чем можно судить по данным ЯМР (^1H , ^{31}P), ИК спектроскопии и РСА.

3. Анилиды функционально замещенных производных карбоновых кислот с дополнительной *о*-(тио)фосфорилированной донорной группой.

Анализ литературных данных показывает, что на протяжении последних лет амиды функционально замещенных карбоновых кислот являются объектами интенсивного изучения металлоорганической и координационной химии. Это связано с тем, что введение дополнительного донорного центра как в карбонильную, так и амидную части молекулы амидов позволяет получить различные комплексные соединения в N-моноанионной или нейтральной формах. Как правило, в качестве таких центров могут выступать азот-, фосфор- и серасодержащие группировки. Далее, реализуя предложенный нами подход синтеза олигодентатных лигандов, были синтезированы функционализированные амиды пиколиновой, *o*-фосфинобензойной, тиосалициловой и тиюгликолевой кислот и изучена их координирующая способность.

3.1. *o*-(Тию)фосфорилированные анилины в синтезе пикопилиамидов.

Фосфорзамещенные амиды пиридинкарбоновых кислот **15a-d**, где *o*-(тию)фосфориланилины (**1a,b**) выступали как аминная составляющая, а сама 2-пиридинкарбоновая кислота, а также её 4-хлор- и 3,6-дихлорпроизводные – как кислотная компонента, легко образуются реакцией ацилирования анилинов **1a,b** хлорангидридами соответствующих кислот **14a-c** (схема 8,9). Хлорангидриды хлорзамещенных пикопиловых кислот были синтезированы в соответствии с методами, описанными в литературе, и использованы далее без дополнительной очистки.

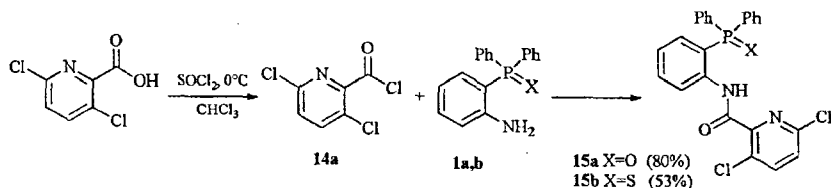


Схема 8.

Оказалось, что при воспроизведении методики сама пикопиловая кислота при действии SOCl_2 в хлороформе при 0°C подвергалась частичному хлорированию пиридинового кольца. Причем количество побочного 4-хлорзамещенного хлорангидрида пикопиловой кислоты составляло всего несколько процентов и не сказывалось на спектральных характеристиках и на данных элементного анализа анилида, полученного на основе смеси этих хлорангидридов. Этот факт нам удалось установить лишь при проведении рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов металлокомплексов (Cu, Re, Pd). Из раствора выделялись кристаллы, представляющие собой смесь металлоциклов обоих анилидов **15c,d**. Принимая это во внимание, нами был разработан новый способ получения лиганда **15d**, основанный на взаимодействии анилина **1b** с пикопиловой кислотой в присутствии трифенилфосфита (схема 9). Что касается анилидов **15a-c**, то они гладко образовывались при действии хлорангидридов соответствующих кислот на анилины **1a,b** в ацетонитриле в присутствии основания.

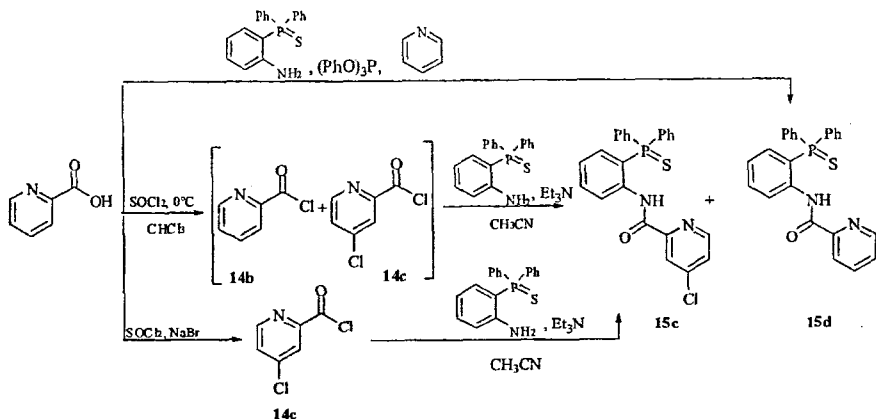


Схема 9.

Взаимодействие полученных лигандов **15a,c,d** с $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ в толуоле при кипячении в присутствии основания приводит к комплексам с X,N,N -координацией лиганда ($X=\text{O}, \text{S}$) независимо от строения гетерокольца лиганда. Циклопалладирование лигандов **15b-d** $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ легко протекает в хлористом метиле при комнатной температуре в присутствии Et_3N (схема 10). Оказалось, что в случае лигандов **15c,d** комплексообразование приводит к металлоциклам **17c,d** с S,N,N -координацией лигандов состава 1:1, тогда как для соединения **17b** реализуется бидентатная S,N -координация двух молекул лиганда на один атом металла без участия пиридинового атома азота (схема 11). По-видимому, это связано со стерическими трудностями, а именно наличием заместителя в пиридиновом кольце в *орто*-положении. Важно отметить, что палладацикл **17b** образуется независимо от соотношения металл/лиганд (схема 11).

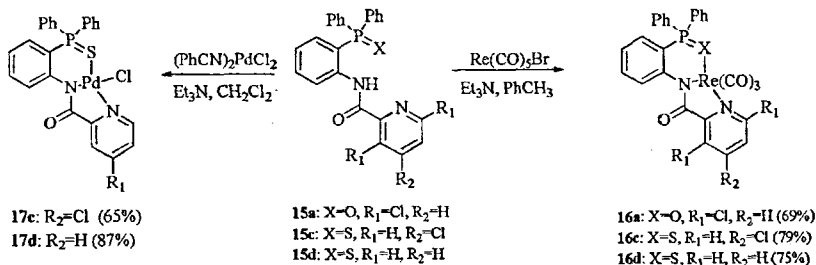


Схема 10.

Интересно, что реакция лигандов **15a,b** с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в соотношении 2:1 в метаноле при кипячении в отсутствие основания в зависимости от фосфорного заместителя приводит к комплексам **18a,b** различного состава (схема 11). Так, для лиганда с $\text{P}=\text{O}$

фрагментом образуется комплекс **18a** состава 2:1, тогда как для амида с P=S функциональной группой наблюдается образование комплекса **18b** состава 1:1. Проведение специального эксперимента с эквивалентным количеством исходного реагента **15b** показало, что основным продуктом также является металлоцикл **18b**.

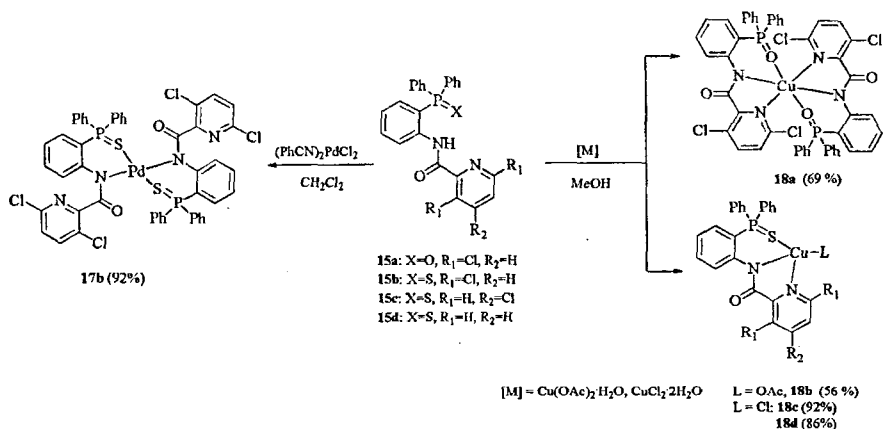


Схема 11.

Взаимодействием соединений **15c,d** с эквимольным количеством хлорида меди (II) в присутствии Et₃N с высокими выходами образуются комплексы **18c,d** состава 1:1 (схема 11). Для всех комплексов **18a-d** реализуется κ³-X,N,N-координация лиганда (X=O, S), что подтверждается сдвигами сигналов атомов фосфора в ЯМР ³¹P спектрах, отсутствием сигналов протонов NH-группы в ПМР спектрах и смещением полос поглощения валентных колебаний функциональных P=X (X=O, S) групп в ИК спектрах. Кроме того, для большинства комплексов тридентатная координация лиганда подтверждается данными РСА.

3.2. *o*-(Тио)фосфорилированные анилины в синтезе анилидов *орто*-замещенных дифенилфосфино- и метилмеркаптобензойных кислот.

В качестве следующего объекта нашего исследования были выбраны анилиды дифенилфосфинобензойной и тиосалициловой кислот, где в качестве донорных центров, отличающихся по своим физическим свойствам, выступают атомы фосфора и серы, что может оказать существенное влияние на координирующие свойства лигандов, полученных на их основе.

Анилиды **19** и **20a,b** образуются при взаимодействии *o*-(тио)дифенилфосфорилаанилинов **1a,b** с эквимольным количеством дифенилфосфинобензойной кислоты в присутствии трифенилфосфита или с хлорангидридом метилтиосалициловой кислоты (схема 12).

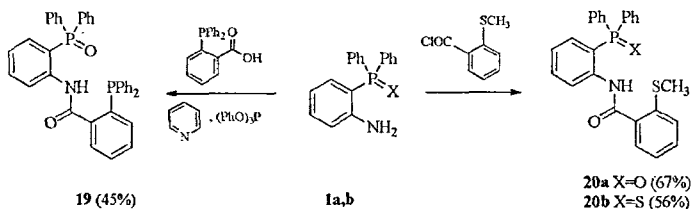


Схема 12.

Как мы и предполагали, электроотрицательность и объем гетероатомов в *орто*-положении бензойных кислот существенно образом оказывают влияние и на координационное поведение лигандов, и на стереохимию комплексов. Так, взаимодействие монофосфорилированного лиганда с SMe -группой **20a** с $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ приводит к бромидному комплексу рения **21a** с κ^2 -*S,O*-координацией атома серы сульфидного фрагмента и атома кислорода карбонильной группы (рис. 2). При проведении аналогичной реакции в присутствии триэтиламина, а также при действии основания на металлоцикл **21a** образуется новый комплекс **21b** (рис. 3), но уже с тридентатной *O,N,S*-координацией лиганда (схема 13).

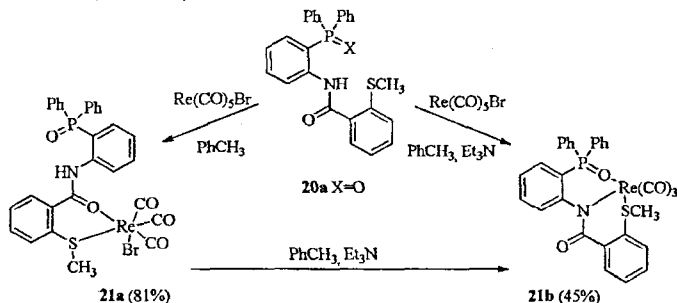


Схема 13.

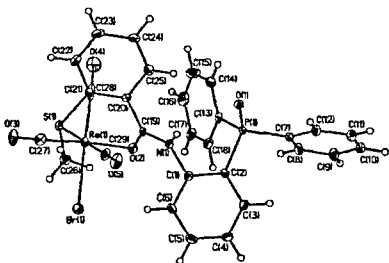


Рис. 2. Строение соединения **21a**.

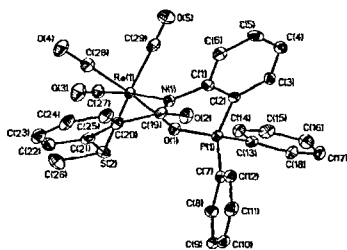


Рис. 3. Строение соединения **21b**.

P^{III} , P^{V} -Лиганд **19**, аналогично сульфидному производному **20a**, с пентакарбонилбромидом рения (I) в отсутствие основания дает бидентатносвязанный κ^2 -*O,P*-комплекс **22a**. В этом случае координация по металлу осуществляется карбонильной и фосфиновой группами. 6,6-Членный металлоцикл **22b** удалось получить при проведении

реакции в более жестких условиях — в присутствии $t\text{BuOK}$ или при обработке этим основанием бидентатного комплекса **22a** (схема 14).

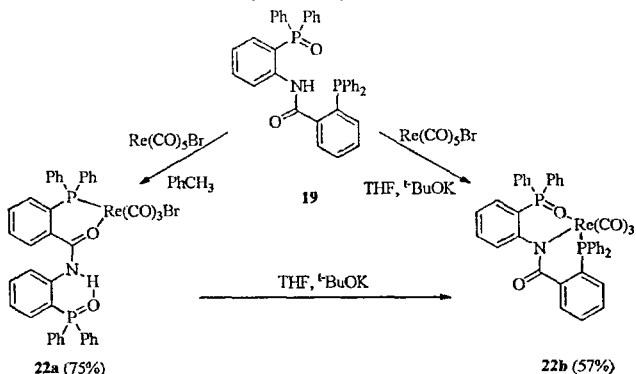


Схема 14.

Отметим, что замена $t\text{BuOK}$ на менее основной триэтиламин при комплексообразовании лиганда **19** с $\text{Re(CO)}_5\text{Br}$ приводит к смеси продуктов: би- и тридентатным комплексам (**22a,b**) и 2-(дифенилфосфорил)-N-[2-(дифенилфосфорил)фенил]бензамиду (**23**). Строение последнего соединения (**23**) однозначно доказано окислением исходного лиганда пероксидом водорода в хлороформе.

Циклопалладирование тиофосфорильного производного **20b** $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ легко осуществляется в хлористом метиле при комнатной температуре. В результате этого образуется комплекс **24** с тридентатной S,N,S -координацией лиганда. При этом добавление триэтиламина в качестве основания роли не играет, поскольку в обоих случаях выделяется комплекс **24** с N-металлированным фрагментом (схема 15).

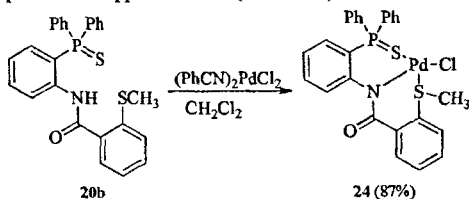


Схема 15.

Интересно отметить, что замена объемного дифенилфосфинового заместителя на сульфидный радикал в лиганде влияет на стереохимическое поведение Re и Pd -бициклов как в растворе, так и в твердом состоянии. Оказалось, что комплексы **24** и **21b** при 20°C в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ существуют в виде двух изомеров, поскольку при нагревании образцов комплексов **24** и **21b** в спектрометре ЯМР наблюдается коалесценция сигналов атома фосфора в случае соединения **24** ($\text{DMSO}-d_6$, 80°C) или сигналов протонов $\text{S}-\text{CH}_3$ группы для металлохелата **21b** (CDCl_3 , 50°C) обоих изомеров соответственно. По нашему мнению, такое конформационное поведение производных тиосалициловой кислоты связано с

легкой инверсией шестичленного металлоцикла, образованного при участии S-CH₃-группы, в отличие от объемной дифенилфосфино группы в комплексе **22b**.

3.3. *o*-(Тио)фосфорилированные анилины в синтезе карбамоилметил(тио)фосфорильных амидов и их карбамоилметилфенилсульфидных аналогов.

Карбамоилметилфосфорильные производные (КМФ) обычно выступают как нейтральные бидентатные лиганды, координирующиеся по металлическому центру атомами кислорода амидной и фосфорильной групп. Естественно предположить, что введение дополнительных донорных групп может сильно влиять на координационное поведение модифицированных КМФ соединений. Мы полагали, реализуя нашу стратегию, что конденсация *o*-фосфорилированного анилина и его тиоаналога с фосфорилуксусной кислотой приведет к олигодентатным лигандам, в которых наряду с $P=X$ ($X=O, S$) группой анилинового фрагмента, атомом азота амидного фрагмента, дополнительные дифенилфосфиноксидная и фосфинсульфидная группы могут выступать в качестве активных донорных центров, тем самым приводя к тридентатной моноанионной структуре пипцерного типа.

Исходные лиганды **25a-d** в зависимости от заместителя при атоме фосфора в карбамоилметильном фрагменте были синтезированы двумя способами, исходя из *o*-дифенилфосфорил- либо *o*-дифенилтиофосфориланилинов (Схема 16). Первый способ (соединения **25a,b**) заключался в ацилировании исходных анилинов хлорангидридом дифенилфосфорилуксусной кислоты, полученным *in situ* под действием PCl_3 , выступающего в качестве хлорирующего агента, по ранее разработанному в нашей лаборатории методу. Второй способ (соединения **25c,d**) был основан на взаимодействии хлорацетильных производных **26a,b** исходных фосфорилированных анилинов с дифенилтиофосфинитом. Соответствующие хлорацетильные производные **26a,b** были получены реакцией исходных анилинов **25a,b** с хлорацетилхлоридом. Для сравнительной оценки координирующих свойств полифункциональных анилидов нами наряду с КМФ изомерными оксидами и сульфидами были синтезированы карбамоилметилфенилсульфиды **25e,f** по аналогичной методике, исходя из хлорацетамидов **26a,b** и тиофенолята калия.

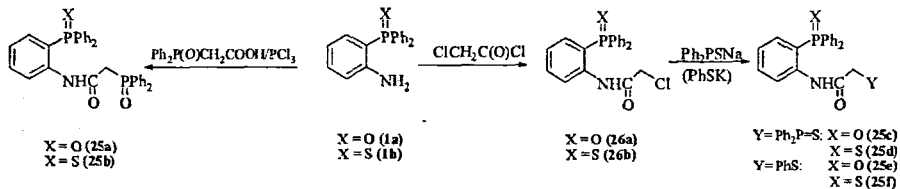


Схема 16.

Взаимодействие лигандов **25a,d** и **25e,f** с пентакарбонилбромидом рения при кипячении в толуоле в присутствии триэтиламина легко протекает как прямое металлирование по N-H связи амидного фрагмента, приводя к комплексам **27a,d** и **27e,f** с κ^3 -O,N,O-, S,N,S- и X,N,S-координацией (X=O, S) соответственно (схема 17). Отметим, что

полученные соединения представляют собой редкий пример пинцерных комплексов с двумя 6-членными металлоциклами. Циклопалладирование полученных соединений **25a-d, f** под действием $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ также легко осуществляется при проведении реакции в хлористом метиле уже при комнатной температуре. Координирующая способность тиофосфорильной функции по отношению к металлам платиновой группы хорошо известна. Это объясняет легкость протекания реакции в случае бис(фосфинсульфидного) лиганда **25d**. *O,O*-Производное **25a** оказалось неактивным в данной реакции из-за наличия слишком жестких донорных центров. К нашему удивлению гибридное *S,N,O*-производное **29b**, содержащее одновременно координированные фосфорильную и тиофосфорильную функции, получено с высоким выходом, в то же время палладацикл **29c** с *O,N,S*-координацией выделен с низким выходом. Естественно предположить, что в этом случае металлизации предшествует образование $\kappa^1\text{-S}$ -производного, в котором лиганд координируется по атому палладия атомом серы донорной карбаомилметилтиофосфорильной группы. Образующийся монодентатно *S*-координированный комплекс (согласно данным ЯМР ^{31}P мониторинга) за 12 часов полностью не претерпевает дальнейших превращений, а при выделении пинцерного комплекса из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле разлагается. Что касается лиганда **25b**, то координация атомом серы $\text{P}=\text{S}$ группы анилинового фрагмента является ключевым фактором для дальнейшего металлирования NH -связи, а расположение этих групп в лигандной системе действительно обеспечивает легкость образования анионного $\kappa^2\text{-S,N}$ -интермедиата. Следует отметить, что соединения **25b, c** представляют собой также редкий пример циклометаллированных комплексов металлов платиновой группы с координированной $\text{P}=\text{O}$ группировкой. Попытка провести окисление атома серы в сульфидных Pd - и Re -комплексах **27f** и **29f** до сульфоксидных с помощью трет-бутилгидропероксида не увенчалась успехом. Из реакционных смесей эти комплексы были выделены количественно.

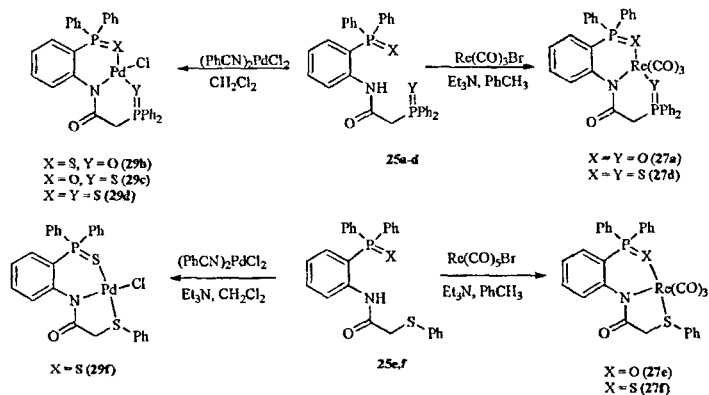


Схема 17.

Интересно отметить, что в отсутствие основания $P(O)$ -модифицированный КМФО лиганд **25a** в реакции с $Re(CO)_3Br$ образует нейтральный κ^2-O,O бидентатный комплекс **28**, в котором координации $C=O$ группой карбамоильного фрагмента не происходит (схема 18.). В данном случае лиганд связывается с атомом рения атомами кислорода обеих фосфорильных групп с образованием десятичленного металлоцикла. Комплекс **28** может быть легко модифицирован в ранее упоминавшийся комплекс **27a** непосредственной обработкой его Et_3N (кипячение в толуоле 3 ч., ЯМР ^{31}P мониторинг), и поэтому, вероятнее всего, десятичленный комплекс является промежуточным продуктом в реакции **25a** с пентакарбонилбромидом рения в присутствии основания.

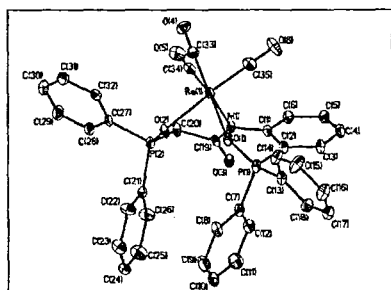


Рис. 4. Соединение **27a**.

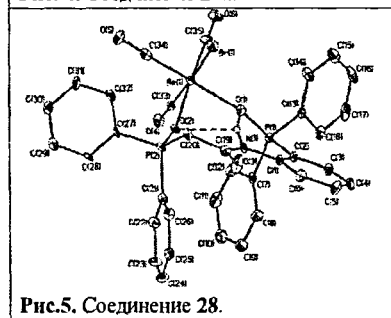


Рис.5. Соединение **28**.

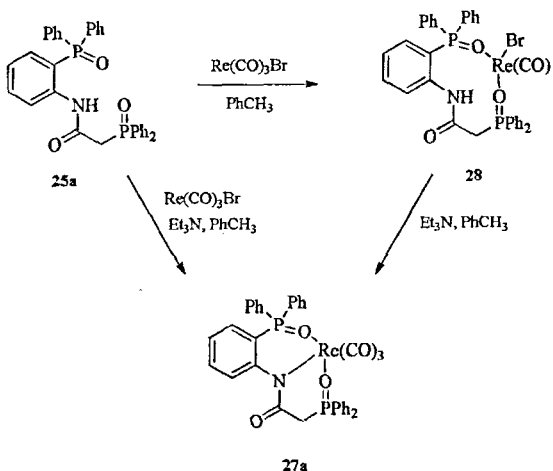


Схема 18.

Таким образом, можно сделать вывод, что принцип модульной сборки на основе *o*-(тио)фосфорилированных анилинов как базового реагента позволил нам легко получить анилиды функционально замещенных карбоновых кислот, которые ведут себя как тридентатные лиганды.

* * *

Строение всех полученных соединений было подтверждено методами мультаядерной ЯМР (^{31}P , 1H , ^{13}C), ИК и КР спектроскопии, а также рентгенодифракционным исследованием. Рентгенодифракционное исследование монокристаллов выполнено для лигандов **2a**, **9a** и **25a**, и комплексов **3a**, **4a-d**, **10a,b**, **11b**, **13a**, **16a,c,d**, **17c**, **18a,c**, **21a,b**, **22b**, **24**, **27a,d,f**, **28** и **29b-f**.

На основании результатов рентгенодифракционного исследования монокристаллов полученных комплексов (строение некоторых из них приведено на рис. 6) были выявлены некоторые закономерности.

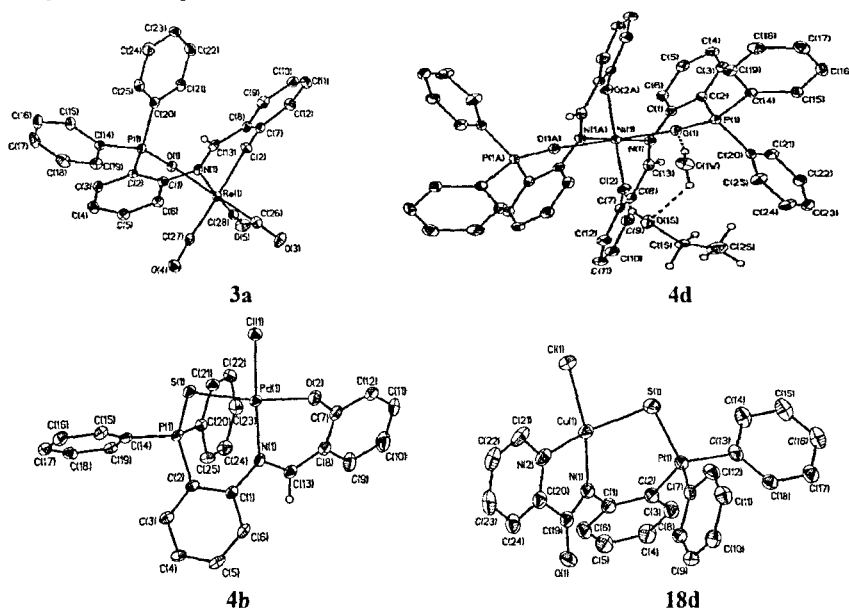


Рис 6. Строение некоторых комплексов с (тио)фосфорорганическими лигандами.

Так, после комплексообразования с металлами в геометрии лигандов наблюдались существенные изменения, а именно удлинение связей $P=O$ и $P=S$, а также удлинение (укорочение) других связей, участвующих в координации. Во всех исследованных комплексах атомы металлов имеют практически идеальное плоско-квадратное (Pd) или октаэдрическое (Re , Ni) окружение, тогда как для атома меди в металлоциклах характерна тетра-, пента- или гекса-координация в зависимости от типа лиганда. Интересно отметить, что для всех комплексов 5-членные металлохелаты принимают конформацию конверта, а шестичленные кольца имеют формы полукресел, ванн, твист или лодки, что определяется типом металла и лиганда. Так, например, для соединения **27a** конформация шестичленных металлоциклов представляет собой полукресло с отклоненными атомами $N(1)$ и $C(2)$, $0,88(1)$ и $-0,57(1)$ Å и лодку, в которой атомы $Re(1)$ и $C(20)$ отклоняются на $0,89(1)$ и $0,64(1)$ Å. В то же время шестичленное кольцо, включающее фосфорильную группу в комплексе **3a**, имеет твист конформацию с $N(1)$ и $C(2)$ атомами, отклоняющимися от плоскости соответственно на $0,81-0,88$ и $-0,54$ Å, а N,O -хелатное кольцо, образованное атомом фенолятного кислорода, принимает форму конверта (атом $Re(1)$ отклоняется на $0,70(1)$ Å). В случае комплексов **21a** и **28** координация атома рения атомом брома вместо

атома азота лиганда лишь незначительно влияет на его октаэдрическое окружение. Однако наличие NH группы приводит к образованию внутримолекулярных водородных связей. Следует отметить, что для комплексов рения и никеля величины отклонений атомов P1 и N1 от плоскости варьируются в диапазоне 0.48-0.64 Å и 0.81-0.94 Å, тогда как для большинства Pd- и Cu-металлоциклов они отличаются (0.82-1.035 и 0.45-0.56 Å).

4. Каталитическая активность комплексов Pd(II) с тиофосфорорганическими лигандами в реакции Сузуки.

Каталитическая активность гибридных X,N,Y - ($X=O, S$; $Y=O, S, N$) Pd-комплексов **4b,c**, **11b**, **17c,d**, **24** и **29b-d,f** с тиофосфорорганическими лигандами была протестирована в кросс-сочетании арилбромидов и фенилбороновой кислоты (реакция Сузуки, схема 19). Для корректного сравнения результатов все эксперименты были проведены в одинаковых условиях: нагревание в ДМФА при 120 °C в течение 5 ч в присутствии K_3PO_4 в качестве основания.

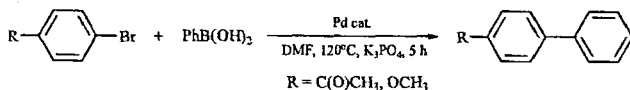
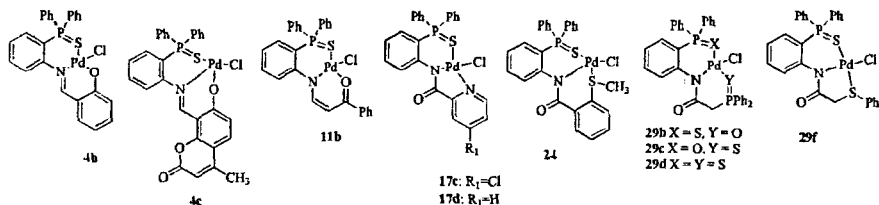


Схема 19.



Как видно из диаграммы зависимости конверсии 4-бромацетопенона от количества используемого катализатора (рис. 7), активность комплексов возрастает при переходе от 6,5-членных палладациклов к комплексам с сопряженными 6,6-членными металлоциклами. Наиболее эффективным катализатором оказался комплекс **29c** с дополнительными фосфорильной группой и карбамилметилфосфинсульфидным фрагментом. Практически количественная конверсия 4-бромацетопенона была достигнута при каталитической нагрузке 0.01 мол.%. При переходе к дезактивированному субстрату 4-броманизолу палладацикл **29c** также оказался наиболее эффективным (76% при 0.1 мол.%).

Кроме того, при сопоставлении с литературными данными, можно сделать вывод, что комплексы **4b,c** с дополнительным азометиновым фрагментом оказались весьма

эффективными в реакции кросс-сочетания 4-бромацетофенона и 4-броманизола с фенилбороновой кислотой, обеспечивая высокую конверсию субстрата при 0.1 мол. %.

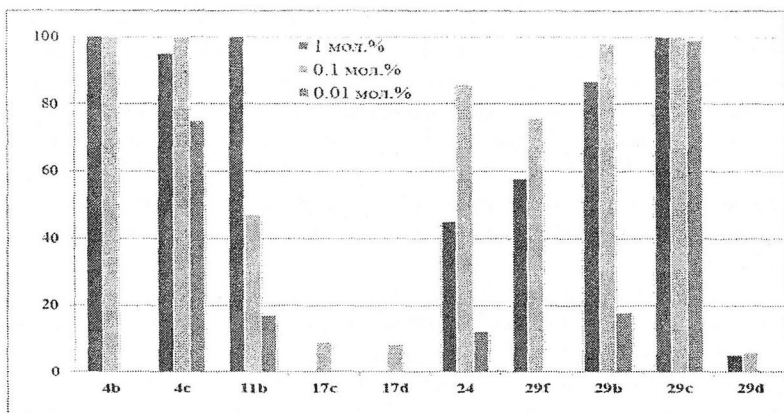


Рис. 7. Зависимость конверсии 4-бромацетофенона от каталитической нагрузки Pd-комплексов.

На основании данных о разрушении палладациклов в ходе каталитических превращений согласно ^{31}P ЯМР мониторингу реакционных смесей, наряду с дополнительными экспериментами с добавлением трифенилфосфина и ртутной капли можно предположить, что данные комплексы служат лишь источником для образования каталитически активных частиц нуль-валентного палладия, а каталитическая активность возрастает для *S,N,O*- и *O,N,S*-палладациклов, содержащих одновременно мягкий донорный атом серы и жесткий атом кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых фосфор(V)органических тридентатных лигандов с использованием легко доступных (тио)фосфорзамещенных анилинов. Изучены особенности их координирующей способности с широким кругом металлов.

2. Показано, что (тио)фосфорилированные альдимины, производные салицилового альдегида и 7-гидрокси-8-формилкумарина, при комплексообразовании с различными металлами выступают как би- и тридентатные лиганды. В ряде случаев осуществлен темплатный синтез на ионах различных металлов (Pd, Cu, Zn). Zn-комплекс, на основе фосфорилированного кумарина, проявляет люминесцентные свойства.

3. Установлено, что енаминкетоны, полученные из (тио)фосфорилированных анилинов, в растворе существуют в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров относительно двойной углерод-углеродной связи. Показано, что введение заместителя в анилиновый фрагмент, способного конкурировать с кетогруппой за образование водородной связи, существенным образом влияет на соотношение изомеров в растворе в зависимости от природы растворителя.

4. Показано, что независимо от изомерного состава, енаминокетоны легко образуют комплексы (Pd, Re, Ni, Cu), выступая во всех случаях как моноанионные тридентатные лиганды.

5. Осуществлен синтез *о*-(тио)фосфорилированных анилидов (тио)фосфорилуксусной, тиосалициловой и *о*-(дифенилфосфино)бензойной кислот, которые при комплексообразовании ведут себя как тридентатные лиганды. В ряде случаев удалось выделить промежуточно образующиеся пяти- и десятичленные металлоциклы.

6. Тестирование каталитической активности полученных палладациклов на примере модельной реакции Сузуки показало, что наибольшей активностью обладают комплексы, одновременно содержащие мягкий донорный атом серы и жесткий атом кислорода.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. V. A. Kozlov, V. Yu. Aleksenko, D. V. Aleksanyan, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, I. L. Odinets. Effective Modular Assembling of Novel Ligands Starting from (Thio)Phosphorylated Anilines // *Phosph., Sulf., and Sil.* - 2013. – V. 188. – P. 79–83.

2. D. V. Aleksanyan, V. Yu. Aleksenko, Y. V. Nelyubina, A. A. Vasil'ev, R. R. Aysin, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, P. V. Petrovskii, Ir. L. Odinets. Monoanionic salicylaldimine ligands with (thio)phosphoryl pendant arms: Synthesis and complexing features // *Inorg. Chim. Acta.* 2013, - V. 404. – P. 167–174.

3. V. Yu. Aleksenko, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, D. V. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, Yu. V. Nelyubina, P. V. Petrovskii, V. A. Kozlov, I. L. Odinets. Coordination of P(X)-modified (X = O, S) N-aryl-carbamoylmethylphosphine oxides and sulfides with Pd(II) and Re(I) ions: Facile formation of 6,6-membered pincer complexes featuring atropisomerism // *Polyhedron*, 2013. – V. 51. – P. 168–179.

4. A. A. Vasil'ev, V. Yu. Aleksenko, D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov. Catalytic activity of κ^3 -X,N,Y-palladium pincer complexes (X,Y, = O,S) with (thio)phosphoryl-substituted carbamoylmethylphosphine oxide and sulfide ligand in the Suzyki cross-coupling // *Mend. Comm.* 2013. – V. 23. – P. 344–346.

Тезисы докладов

1. Козлов В.А., Алексанян Д.В., Алексенко В.Ю., Нелюбина Ю.В., Одинец И.Л. Координационное разнообразие в ряду тридентатных лигандов на основе (тио)фосфорорганических анилинов. XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 6–11 июня, 2011, Суздаль, Тезисы докладов, с. 58.

2. Алексенко В.Ю. Новые типы олигодентатных лигандов на основе *о*-(тио)фосфорилированных анилинов. VII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев - 2013». 1–5 апреля, 2013, Санкт-Петербург, Тезисы докладов, с. 17.

3. V. A. Kozlov, V. Yu. Aleksenko, D. V. Aleksanyan, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, I. L. Odinets. Effective Modular Assembling of Novel Ligands Starting from (Thio)Phosphorylated Anilines. 19 Международная конференция по химии фосфора. 8–12 июля 2012 г, г. Роттердам, Нидерланды, Тезисы докладов, с. O2.

Подписано в печать: 05.02.2014

Заказ № 9325 Тираж - 110 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru