

ФИО соискателя Тимофеева Владислава Александровна

Название диссертации **Фосфин-стабилизированные плюмбилены: предшественники новых фосфиниденов и плюмбилиумиденовых катионов**

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

7 октября 2022 года

Дата приема к защите

12 октября 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

13 октября 2022 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

---

*На правах рукописи*

ТИМОФЕЕВА ВЛАДИСЛАВА АЛЕКСАНДРОВНА



**ФОСФИН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПЛЮМБИЛЕНЫ: ПРЕДШЕСТВЕННИКИ  
НОВЫХ ФОСФИНИДЕНОВ И ПЛЮМБИЛУМИЛИДЕНОВЫХ КАТИОНОВ**

1.4.3 – Органическая химия

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

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории фундаментальной и прикладной гетерохимии (LNFA) Университета Тулузы III: Поль Сабатье (Франция) и Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

**НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:** **Тсуйоши Като,**  
PhD, Директор по исследованиям НЦНИ,  
Лаборатория фундаментальной и прикладной гетерохимии (LNFA) Университета Тулузы III: Поль Сабатье

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:** **Сыроешкин Михаил Александрович,**  
к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:** **Кинжалов Михаил Андреевич**  
Д.х.н., доцент кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ  
**Додонов Владимир Алексеевич**  
к.х.н., с.н.с Лаборатории лиганд-прототируемых реакций Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ РАН);  
**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится «14» декабря 2022 г. в 12:30 часов на заседании Диссертационного совета Д 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>.  
Автореферат разослан «14» октября 2022 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
Д 24.1.092.01 ИОХ РАН  
доктор химических наук



Г.А. Газиева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В настоящее время обширные фундаментальные исследования в области металлоорганической и координационной химии посвящены разработке эффективных гомогенных катализаторов, необходимых для осуществления высокоселективных реакций в мягких условиях. В этой связи катализ переходными металлами (ПМ) стал незаменимым в современном органическом синтезе. Однако, несмотря на высокое значение металлоорганического катализа, основной проблемой остается ограниченное количество природных ресурсов драгоценных металлов и их высокая стоимость. В частности, известные экономически рентабельные месторождения палладия будут исчерпаны менее чем за 15 лет. Поэтому разработка новых эффективных катализаторов на основе более распространенных элементов является актуальной и важной задачей. Известно, что ряд элементов главной группы являются перспективными для того, чтобы стать эффективной альтернативой традиционно используемым соединениям ПМ. В частности, низковалентные комплексы свинца (II) типа  $\text{:PbR}_2$ , т.е. тяжелые аналоги карбенов с неподеленной парой электронов и вакантной р-орбиталью размещенными на одном и том же атоме свинца, являются высоко реакционноспособными молекулами. Однако для того, чтобы использовать их в качестве катализаторов, необходимы эффективные способы их стабилизации. Ранее в лаборатории фундаментальной и прикладной гетерохимии (Laboratoire Hétérochimie Fondamentale Et Appliquée, LHFA) Университета Тулузы III были развиты подходы к применению с этой целью амидофосфиновых лигандов для стабилизации различных реакционноспособных и электронодефицитных молекул, содержащих элемент главной группы. В частности, было показано, что силилены и гермилены стабилизированные этими лигандами могут быть получены и выделены, однако сохраняют высокую реакционную способность. В качестве примера соответствующие силилены могут реагировать с силанами путем окислительного присоединения (внедрения в связь Si-H). Примечательно, что эти реакции, аналогично реакциям комплексов ПМ, обратимы при комнатной температуре. Вслед за силиленами, гермилены, стабилизированные такими же лигандами, проявляют высокую каталитическую активность в гидросилилировании карбонильных соединений. При этом область, связанная с получением аналогичных комплексов низковалентного свинца, до настоящего времени оставалась неразработанной. Данная работа, таким образом, посвящена получению и исследованию свойств, в том числе применения в области катализа, комплексов свинца (II) с амидофосфиновым лигандом.

**Целями работы** являлось:

- Синтез плюмбиленов стабилизированных амидофосфиновыми лигандами, установление их структуры и изучение химических свойств.
- Исследование взаимодействия полученных плюмбиленов с малыми молекулами (этиленом, ацетиленом, водородом, триметилсиланом).
- Исследование взаимодействия плюмбиленов с фосфаэтинолятом натрия ( $\text{Na-P=C=O}$ ). Проведение термолитиза полученного фосфаэтинолята свинца (II), и исследование полученных фосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфоранов методами ЯМР и РСА.

- Синтез катионных производных низковалентного свинца (плюмбиулимилиденов), стабилизированных амидофосфиновыми лигандами и различными основаниями Льюиса, установление их структуры, исследование физических и химических свойств, а также возможности использования в катализе.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в том, что впервые был получен фосфин-стабилизированный хлорплюмбиден и его катионный аналог (плюмбилиумилиден), стабилизированный различными основаниями Льюиса. Показано, что, несмотря на стабилизацию катионного Pb (II) двумя фосфиновыми лигандами, он остается очень реакционноспособным, и легко вступает в реакцию с фенилацетиленом по механизму внедрения в связи Pb-P или Pb-N. Также он показал каталитическую активность в реакциях гидроаминирования фенилацетилена. Установлено, что полученный хлорплюмбиден может реагировать с фосфэтинолятом натрия ( $\text{Na-P}=\text{C}=\text{O}$ ) с образованием аминоплюмбидензамещенного фосфакетена. Особый интерес представляет термическая лабильность полученного фосфакетена, которая приводит к промежуточному образованию соответствующих амино- и фосфанилиден-фосфакетенов через реакцию восстановительного элиминирования свинца с образованием новых связей N-P и P-P при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ . Полученный в ходе термического воздействия циклический аминофосфанилиденфосфоран демонстрирует необычную реакционную способность как фосфиниден. Этот результат открыл новый доступный подход к получению фосфиниденов.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что в данной работе разработаны высокоэффективные и легко масштабируемые методы синтеза плюмбиденов и плюмбилиумилиденов, стабилизированных амидофосфиновым лигандом – перспективных каталитических систем, что было показано на ряде примеров. Благодаря специфическому стерическому и электронному эффекту лиганда, стабильные новые плюмбидены и плюмбилиумилидены показывают необычные свойства и реакционную способность, которые не могут быть реализованы с другими системами лигандов. В частности, предложен новый доступный подход к получению фосфиниденов – важного класса соединений элементоорганической химии.

**Положения, выносимые на защиту.** На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. В результате проделанной работы синтезирован амидофосфин-стабилизированный хлорплюмбиден, который обладает электрофильным характером. Он легко вступает в реакцию с фосфэтинолятом натрия, образуя впервые описанный термически нестабильный комплекс фосфокетена свинца.

2. Термолиз полученного фосфэтинолята свинца является одним из новых перспективных методов получения фосфиниденов.

3. Один из возможных способов увеличения реакционной способности нейтральных комплексов плюмбиденов – создание дополнительного электронного дефицита на реакционном центре молекулы (на атоме свинца) путем синтеза его катионного производного.

4. Полученные по результатам работы амидофосфин-стабилизированные плюмбилиумилидены являются перспективными соединениями, которые в дальнейшем могут быть использованы при проведении реакций гидроаминирования.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 2 статьи в международных журналах, а также 2 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на всероссийской молодёжной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (20-26 Марта, 2022, Шерегеш, Кемеровская обл., устный доклад) и на международной конференции *XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis XXII ISHC* (24-29 июля 2022 г., Лиссабон, Португалия, устный доклад).

**Структура и объем работы.** Материал диссертации изложен на 166 страницах и состоит из введения, главы 1, содержащей литературный обзор, введения к главе 2, результатов и обсуждения к главе 2, экспериментальной части к главе 2, выводов к главе 2, введения к главе 3, результатов и обсуждения к главе 3, экспериментальной части к главе 3, выводов к главе 3, общих выводов к диссертационной работе, списка литературы и приложения. Библиографический список состоит из 202 наименований.

**Личный вклад автора.** Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации продуктов и соединений, регистрации их ЯМР-спектров. Автором выполнена вся представленная экспериментальная работа касающаяся синтеза обсуждаемых соединений и оптимизации его условий. Автор производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

**Благодарности.** Автор искренне благодарит своих научных руководителей, доктора Тсуйоши Като и, к.х.н. Михаила Сыроешкина за возможность создания данной работы. Особую благодарность автор выражает к.х.н. И.В. Крыловой, к.х.н. Е.Н. Николаевской и инж.-иссл. А.Н. Фахрутдинову за поддержку и ценные советы на протяжении всех четырех лет. Особую благодарность автор выражает Ph.D Nathalie Saffon-Merceron за съемку и обработку данных рентгеноструктурного анализа, Dr. Gül Altınbaş Özpınar, Dr. Saskia Rathjen и Dr. Thomas Müller за квантовохимические расчеты, Marc Vedrenne, Pierre Lavedan, Caroline Torran, Claude Andreu за помощь в съемке спектров ЯМР. Автор благодарит всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

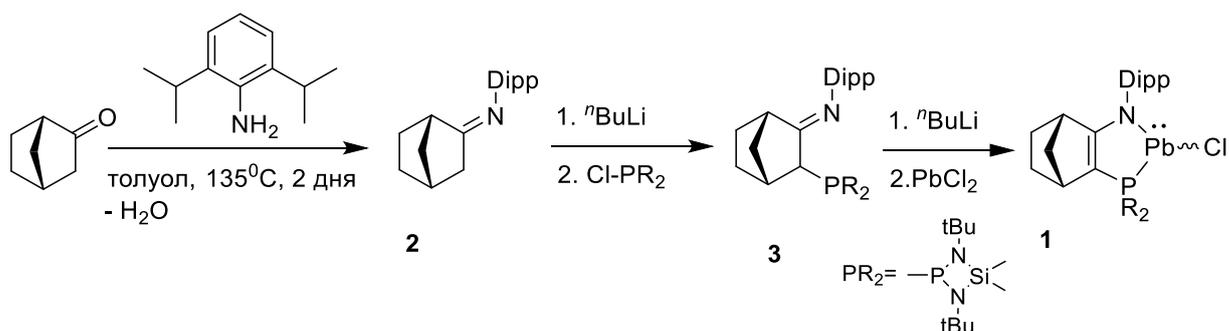
### **1. Синтез и исследование реакционной способности плюмбилена, стабилизированного амидо-фосфиновым лигандом. Получение фосфакетена свинца и его декарбонилирование.**

Благодаря малым значениям энергетических «щелей» ВЗМО-НСМО и наличию граничных орбиталей, подобных переходным металлам, тетрилены способны активировать различные химические связи малых молекул посредством реакций окислительного присоединения. Однако из-за высокой стабильности элементоорганических соединений 14-й группы в степени окисления (IV) последующее самопроизвольное восстановление данных соединений до более низкой степени окисления (II) обычно затруднено. Благодаря увеличению стабильности двухвалентного состояния центрального атома тетриленов с увеличением порядкового номера элемента, плюмбилены, как наиболее тяжелые аналоги карбенов, обладают наибольшей стабильностью. Таким образом, из имеющихся предпосылок, стадия восстановительного элиминирования будет наиболее легко осуществляться в каталитических циклах с плюмбиленами в роли катализаторов, что в перспективе делает данный класс соединений наиболее интересным среди прочих тетриленов для использования в катализе.

#### **1.1 Синтез хлорплюмбилена 1, стабилизированного амидо-фосфиновым лигандом.**

Амидофосфин-стабилизированный хлорплюмбилен **1** был получен нами с использованием подхода, разработанного и длительное время успешно применяемого в группе Kato/Vasceiredo (схема 1). Его особенность заключается в том, что такой подход не требует специального оборудования и может быть осуществлен в больших масштабах (50 - 100 г). Кроме того, он позволяет достаточно легко изменять структуру получаемого лиганда, поскольку на каждом этапе каждый реагент (кетон, амин и фосфин) может быть изменен в зависимости от целевых свойств конечного соединения. Таким образом, возможна настройка и оптимизация стерического объёма лиганда, донорной способности фрагмента, содержащего основание Льюиса, или даже изменения самого основания Льюиса, без сопутствующего изменения условий проведения реакции.

Первая стадия синтеза состояла в реакции конденсации первичного ароматического амина с норкамфорой с получением соответствующего имина **2**. Затем полученный имин был депротонирован по  $\alpha$ -положению *n*-бутил литием при  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в ТГФ. После этого в реакционную смесь был добавлен молярный эквивалент хлорфосфина, в результате чего был с высоким выходом (93 %) получен иминофосфин **3**. Добавление литированного иминофосфинового лиганда к суспензии  $\text{PbCl}_2$  в ТГФ привело к образованию соответствующего хлорплюмбилена **1** с выходом 77 % (схема 1).



**Схема 1.** Синтез хлорплюмбилена **1**.

Полученный плюмбилен **1** был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (рисунок 1). В спектре <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР **1** наблюдается синглетный сигнал при 212,3 м.д. Наличие двух сателлитов с большой константой спин-спинового взаимодействия (<sup>1</sup>J<sub>PbP</sub> = 3619,2 Гц) указывает на образование связи Pb-P.

	Длины связей [Å]		Углы [°]	
	<b>1</b>		<b>1</b>	
Pb-N	2.3505(2)	N-Pb-Cl	96.38(5)	
Pb-P	2.7358(6)	N-Pb-P	75.77(5)	
P-C1	1.754(7)	Cl-Pb-P	99.88(2)	
C1-C2	1.349(1)			

**Рисунок 1.** Молекулярная структура хлорплюмбилена **1**, избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы не показаны для наглядности.

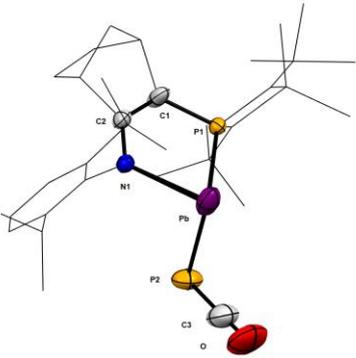
Нами было выявлено, что полученный хлорплюмбиленовый комплекс **1** является чрезвычайно стабильной молекулой, и, как следствие, обладает низкой реакционной способностью. Мы не наблюдали протекание реакций **1** с малыми молекулами (такими как этилен, ацетилен, водород, триметилсилан). Таким образом, реакционная способность данной модели должна быть увеличена. Способы ее увеличения будут обсуждаться нами далее.

## 1.2. Получение и характеристика амидо-фосфин стабилизированного фосфакетена свинца и его декарбонилирование

Проведение реакции амидофосфин-стабилизированного хлорплюмбилена **1** с одним эквивалентом фосфаэтинолята натрия Na(ОСР)(диоксан)<sub>2,4</sub> позволяет получить целевой фосфакетен свинца **4**, который был выделен в виде оранжевого порошка с умеренным выходом (66%) (схема 2).



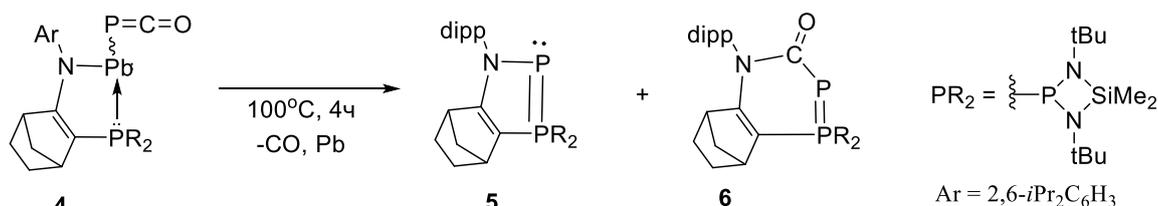
Структура соединения **4** была исследована с помощью РСА (рисунок 3). Согласно полученным данным, соединение **4** обладает сильно пирамидализованным центральным атомом Pb ( $\Sigma^\circ\text{Pb}=268,07^\circ$ ) и почти плоским PbNCCP кольцом ( $\Sigma\alpha = 535^\circ$ ). Длина связи C1-C2 (1,387 Å) несколько больше длины классической двойной связи (1,34 Å), в то время как длины связей P1-C1 (1,715 Å) и C2-N1 (1,318 Å) меньше длин классических одинарных связей (1,84 Å и 1,47 Å, соответственно). Кроме того, структура содержит острый угол Pb-P2-C3 [87.3(3)°].

	Длина связи [Å] <b>4</b>		Угол [°] <b>4</b>	
	Pb-P2	2.761(5)	Pb-P2-C3	87.3(3)
Pb-N1	2.315(2)	P2-C3-O	177.1(8)	
Pb-P1	2.747(1)	N1-Pb-P1	76.6(1)	
P1-C1	1.715(3)	N1-Pb-P2	98.4(2)	
C1-C2	1.387(4)	P2-Pb-P1	93.1(1)	
C2-N1	1.318(4)	Pb-P1-C1	94.9(1)	
P2-C3	1.591(8)	P1-C1-C2	122.5(2)	
C3-O	1.176(9)	C1-C2-N1	128.5(3)	
		C2-N1-Pb	116.1(2)	

**Рисунок 3.** Молекулярная структура **4** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. (Атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы не показаны для наглядности).

### 1.2.1 Реакция декарбонилирования фосфакетена свинца **4**

Впоследствии нами был осуществлен термолиз фосфакетена свинца **4**. Мониторинг реакции с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии показывает, что молекула **4** начинает вступать в превращения при  $80^\circ\text{C}$ . Интересно, что в ходе реакции происходит выпадение металлического свинца в осадок и образованию смеси двух производных фосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфорана **5** и **6** не содержащих атомов свинца (схема 3). Соотношение между этими двумя продуктами зависит от температуры. Так, более низкая температура благоприятствует образованию **5** [**5** : **6** = 80 : 20 ( $80^\circ\text{C}$ ) и 50 : 50 ( $100^\circ\text{C}$ )]. Чтобы избежать необходимости выделения термически нестабильного **4** при синтезе, его термолиз можно проводить *in situ*, что является более эффективным методом получения **5** и **6**.



**Схема 3.** Термолиз фосфакетена свинца **4**.

Квантово-химические исследования показали, что первой стадией реакции является восстановительное элиминирование металлического свинца с образованием новых амино- и фосфонио-фосфакетеновых интермедиатов, которые в дальнейшем превращаются и образуют фосфанилиденфосфораны **5** и **6**. При этом аминофосфакетен превращается посредством СО-элиминирования, сопровождающегося образованием фосфиниденового промежуточного продукта, который стабилизируется координацией фосфина, с образованием циклического фосфанилиденфосфорана **5** (схема 4). Поскольку в ходе этого процесса образуются только инертные побочные продукты, такие как осадок металлического свинца и газообразного СО, плюмбиленазамещенный фосфакетен **4** в перспективе может стать удобным и практически полезным предшественником фосфиниденов.

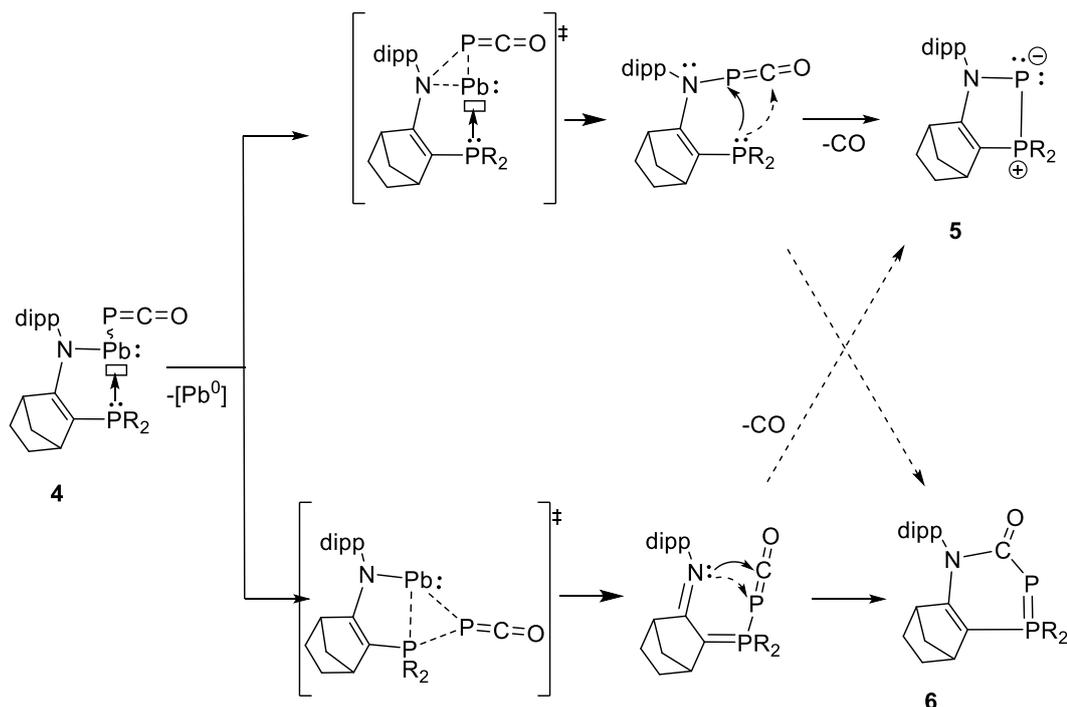
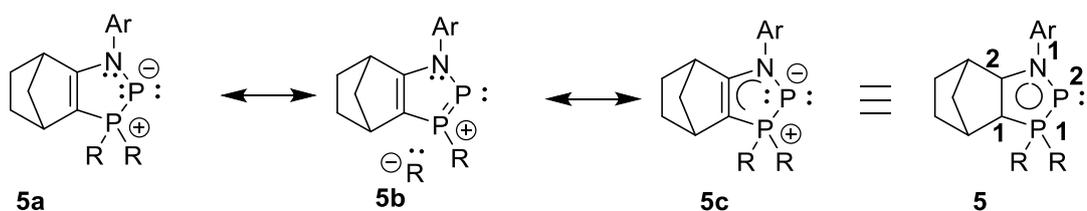


Схема 4. Предполагаемые механизмы реакции термолитза плюмбилена-фосфакетена **4**.

Минорный продукт **6** был выделен с выходом 39 % осаждением в виде желтого порошка из пентанового раствора смеси **5** и **6**, после чего основной продукт **5** был получен кристаллизацией из гептанового раствора при  $-30^{\circ}\text{C}$  с выходом 31 %. В спектре  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР соединения **5** наблюдается АХ-система ( $\delta = 88,5$  и  $75,5$  м.д. для дикоординированного и тетракоординированного атомов фосфора соответственно) с большой константой спин-спинового взаимодействия ( $^1J_{\text{PP}} = 518,0$  Гц), что подтверждает наличие в нем двух непосредственно связанных друг с другом атомов фосфора. В общем случае сигнал дикоординированного атома фосфора фосфанилиденфосфоранов появляется в сильном поле из-за сильно поляризованной илидной связи  $\text{R}_3\text{P}^{\delta+}=\text{P}^{\delta-}\text{R}$ .

DFT-расчеты показывают, что  $\pi$ - неподеленная пара электронов **5**, расположенная на  $\sigma^2$ -Р атоме, участвует в циклической  $\pi$ -делокализации в пятичленном гетероцикле  $\text{C}_2\text{P}_2\text{N}$  (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Некоторые возможные резонансные структуры соединения **5**, включающие в себя взаимодействие с  $PR_2$  через отрицательное гиперсопряжение.

По данным рентгеноструктурного анализа молекулярная структура **5** представляет собой почти планарное пятичленное кольцо  $C_2P_2N$  ( $\Sigma\alpha = 537^\circ$ ) с длиной связи N1-P2 (1,778 Å) значительно превышающей длину двойных связей N=P (1,61 Å) (рисунок 5). Длины связей P1-C1 [1.715(3) Å] и C2-N1 [1.320(3) Å] немного меньше, чем у CO-замещенного **2.36** (P1-C1: 1.741 Å, C2-N1: 1.376 Å, C1-C2: 1.360 Å), в то время как длина связи P1-P2 в **2.35** [2.119(8) Å] является промежуточной между типичными PP-одинарными и двойными связями (2.22 Å и 2.04 Å). Эти результаты свидетельствуют о циклической делокализации  $\pi$ -электронов по кольцу  $C_2P_2N$  в молекуле **5**.

	Длина связи [Å] <b>2.35</b>	Угол [°] <b>2.35</b>	
	N1-P2	1.778(2)	N1-P2-P1 92.1(1)
	P2-P1	2.119(1)	P2-P1-C1 95.5(1)
	P1-C1	1.715(3)	P1-C1-C2 114.7(2)
	C1-C2	1.368(3)	C1-C2-N1 121.8(2)
	C2-N1	1.320(3)	C2-N1-P2 115.9(1)

**Рисунок 5.** Молекулярная структура соединения **2.35** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Некоторые разупорядоченные атомы и атомы водорода не показаны для наглядности.

Результаты квантовохимических расчётов подтверждают сильный гетероаллильный резонанс через фрагмент  $C1=C2-N1$  в **5** наряду с существенной делокализацией с занятых орбиталей  $\pi$ -типа ( $\pi_{C1-C2}$  и неподеленная электронная пара на P2) на  $\sigma^*_{P1-N2}$  и  $\sigma^*_{P1-N3}$  орбитали. Одновременное наличие  $\pi$ -резонанса и отрицательного гиперсопряжения (донирование неподеленной электронной пары атома P2 на антисвязывающие орбитали  $\sigma^*_{P1-N2}$  и  $\sigma^*_{P1-N3}$ ) обуславливает ароматический характер центрального кольца  $C_2P_2N$  в **5**.

### 1.2.2 Реакционная способность аминофосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфорана **5**

Как следует из расчетов DFT, связь P2-N1 в **5** является лабильной, таким образом, возможно протекание реакций с разрывом этой связи. Действительно, **5** реагирует с амбифильным 1,3-диметилбензоизонитрилом посредством реакции внедрения в связь P2-N1,

в результате чего образуется новый фосфанилиденфосфоран **7** (схема 5). Лабильность связи P2-N1 в **5** также может быть продемонстрирована реакцией с фенилсиланом, которая приводит к формальному метатезису  $\sigma$ -связей Si-H/P-N - с получением нового P-силилированного фосфанилиденфосфорана **8** (схема 5).

Добавление боран-тетрагидрофуранового комплекса  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  к раствору **5** в толуоле при комнатной температуре привело к образованию соответствующего донорно-акцепторного комплекса **9**, который был выделен в кристаллическом виде с умеренным выходом (37 %) (схема 5).

Реакция **5** с двумя эквивалентами 3,5-ди-*tert*-бутил-о-бензохинона (TCBQ) в толуоле позволила получить соответствующий гекса-координированный продукт **10**, который был выделен в виде белого твердого вещества с умеренным выходом (40 %) (схема 5).

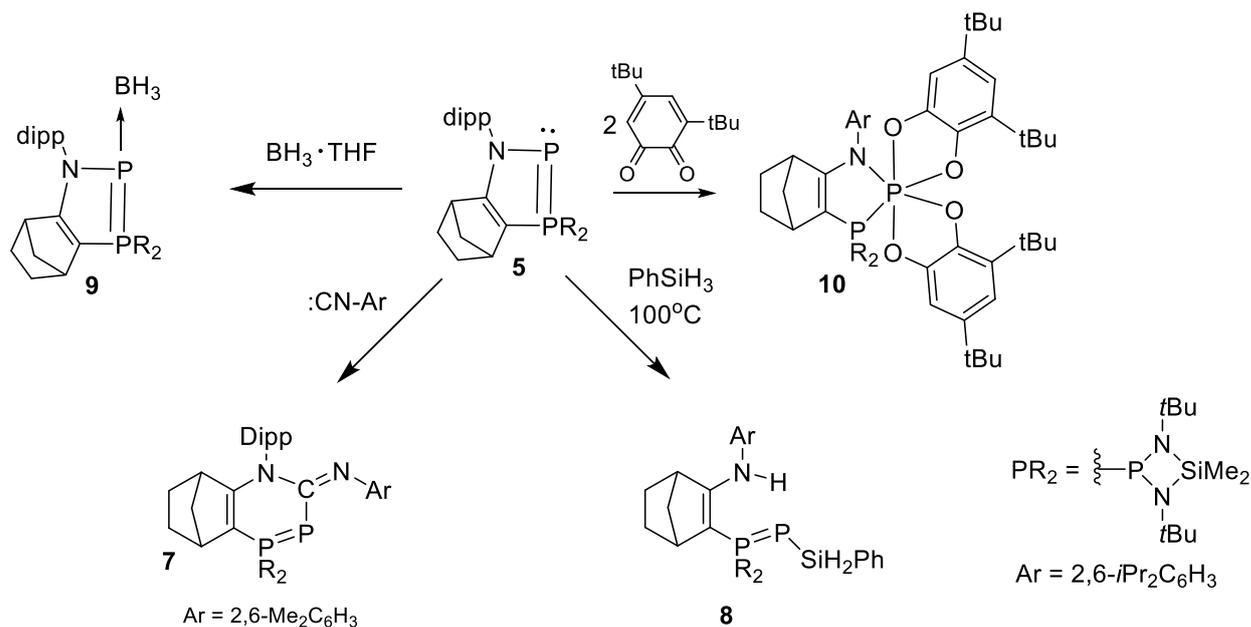
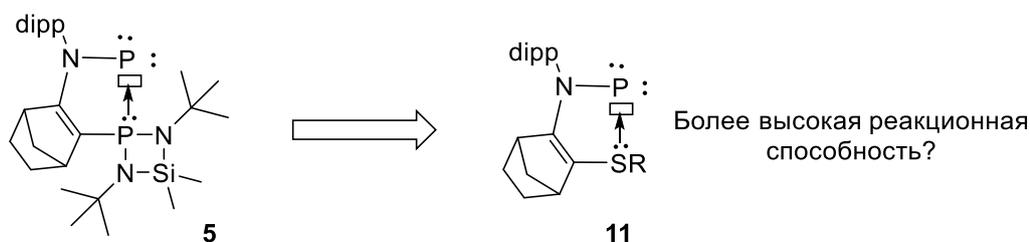


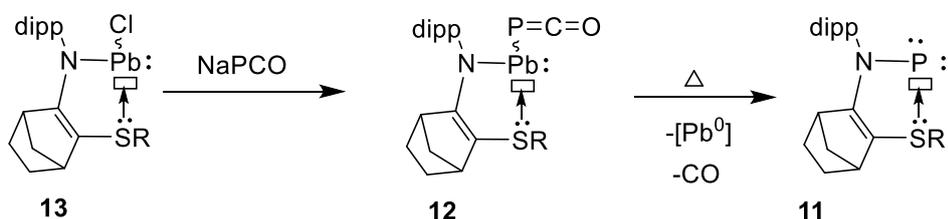
Схема 5. Реакции фосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфорана **5**.

### 1.3 Возможность синтеза сульфид-стабилизированного фосфинидена **11**

Фосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфоран **5**, обладает устойчивой PP-связью, снижающей его фосфиниденовый характер в химических реакциях. Это может быть связано с сильным нуклеофильным характером диамино-фосфинового фрагмента лиганда, а также со значительным эффектом  $\pi$ -обратного донирования, приводящим к тому, что связь P=P в **5** приобретает характер двойной связи. Для увеличения реакционной способности фосфинидена **5** мы рассмотрели возможность замены фосфинового лиганда (энергия диссоциации связи P-P составляет 490(11) кДж/моль) на менее электронодонорный лиганд, такой как сульфид (энергия диссоциации связи P-S составляет 346,0(17) кДж/моль).



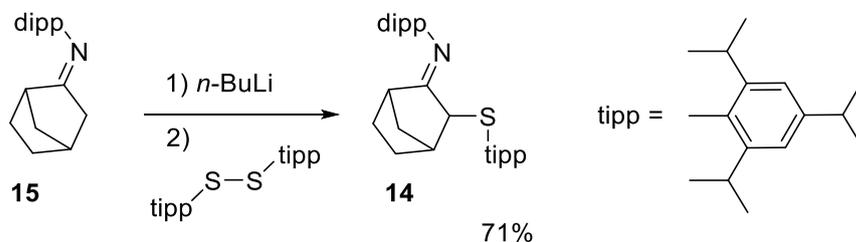
С целью синтеза такого сульфид-стабилизированного фосфинидена **11** мы нами был использован тот же подход, что и ранее: термолит соответствующего фосфакетена, замещенного сульфид-стабилизированным пловбиленом **12**. Логично было предположить, что предшественник **12** может быть получен реакцией соответствующего сульфид-стабилизированного хлорпловбиленом **13** и NaPCO. Поэтому была изучена возможность синтеза стабильного хлорпловбиленом **13** (схема 6).



**Схема 6.** Синтеза новых сульфид-стабилизированных фосфиниденов **11**.

### 1.3.1 Возможность синтеза сульфид-стабилизированного хлорпловбиленом **13**

Нами была исследована возможность синтеза стабилизированного серой хлорпловбиленом **13** со стерически объёмным ароматическим заместителем (2,4,6-триизопропилфенил-) на атоме S. Нами был получен иминосульфидный лиганд **14** путем реакции бис(2,4,6-триизопропилфенил)-дисульфида с литированным имином **15**. Соединение **14** было получено с достаточно хорошим выходом 71% (схема 7). Было обнаружено, что иминосульфид **14** не растворим в метаноле, поэтому его можно легко отделить от побочного продукта 2,4,6-триизопропилфенилтиолята путем осаждения данным растворителем. Анализ спектров ЯМР показал, что соединение образуется в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 67 : 33. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР сигнал протона для CH-S молекулы наблюдался при  $\delta = 3,67$  м.д. (основной) и  $\delta = 3,16$  м.д. (минорный).



**Схема 7.** Синтез иминосульфида **14**.

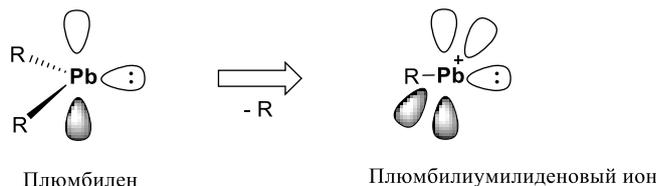
После этого литированный лиганд, полученный реакцией **14** с  $n\text{BuLi}$ , был подвержен реакции с одним эквивалентом  $\text{PbCl}_2$  из предположения возможности получения



предшественников фосфакетена и соответствующего сульфидно-стабилизированного фосфинидена, имеющего характерную для этих производных высокую и разнообразную полезную реакционную способность.

## 2. Синтез и реакционная способность катионного комплекса Pb(II) – плюмбилиумидена, стабилизированного амидо-фосфиновым лигандом

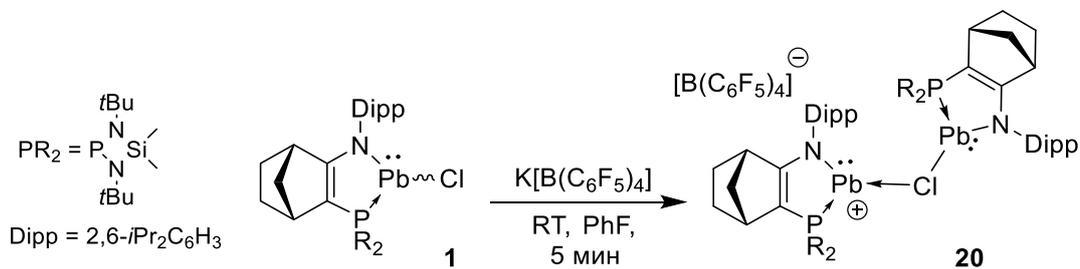
Реакционная способность Pb центра в комплексе потенциально может быть резко увеличена путем получения соответствующего катионного плюмбилиумиденового комплекса через отщепление хлорид-аниона (рисунок 9).



**Рисунок 9.** Концепция повышения реакционной способности плюмбиленов путем превращения их в катионные комплексы (плюмбилиумидены).

Синтез катионного плюмбилиенового комплекса был осуществлен нами реакцией отщепления хлора от хлорплюмбилиенового комплекса **1** соответствующей слабокислой соли Льюиса, такой как тетракис(пентафторфенил)борат калия  $K[B(C_6F_5)_4]$  (схема 9). Однако из-за высокой электрофильности образующегося катионного соединения даже при использовании избыточного количества кислоты Льюиса (5 экв.) нам не удалось получить свободный дикоординированный плюмбилиумиден  $Pb^+$ . Вместо этого был получен плюмбилиумиденовый комплекс **20**, стабилизированный координацией атома хлора от хлорплюмбилена **1** к катионному свинцовому центру.

В спектре  $^{31}P$ -ЯМР в  $^{31}P\{^1H\}$  наблюдается только один синглетный сигнал при 255,5 м.д. с двумя сателлитами, обусловленными наличием  $^{207}Pb$  ( $I = 1/2$ ) ( $^1J_{Pb-P} = 3755$  Гц), что подтверждает наличие в молекуле одного атома фосфора и связи фосфор-свинец. Этот сигнал смещен в слабое поле по сравнению с сигналом хлорплюмбилена **1** (212 м.д.,  $^1J_{Pb-P} = 3619$  Гц), вероятно, из-за его катионного характера.



**Схема 9.** Синтез плюмбилиумидена **20**.

Кристаллы, пригодные для РСА-анализа, были получены студентом (José Miguel León Baeza), который продолжил этот проект, из насыщенного раствора фторбензола/пентана при  $-30^\circ C$  (рисунок 10)

Длина связи [Å]	Угол [°]	
	Pb1-Cl	2.711(1)
Pb2-Cl	2.692(2)	N1-Pb1-Cl 96.16(11)
N1-Pb1	2.267(4)	N2-Pb2-P2 77.70(11)
Pb1-P1	2.744(1)	
N2-Pb2	2.265(4)	
Pb2-P2	2.737(1)	

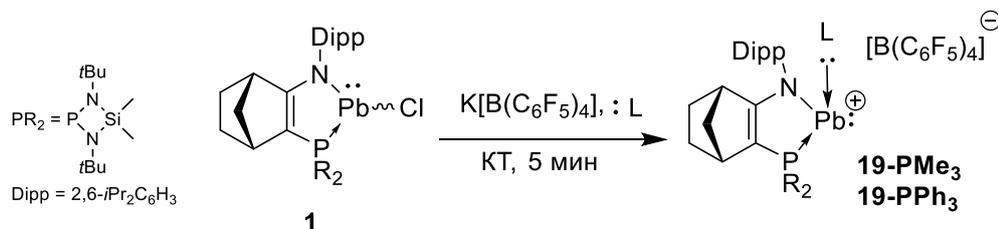
**Рисунок 10.** Молекулярная структура **20** и выбранные длины связей [Å] и углы [°]. Водород и некоторые разупорядоченные атомы, а также противоионы опущены для наглядности.

Из-за катионного характера и вакантной р-орбитали на одном атоме свинца эта молекула чрезвычайно реакционноспособна и нестабильна. Однако катион Pb(II) может быть выделен в виде стабильного комплекса **19-L** с дополнительным лигандом в виде основания Льюиса.

## 2.2 Стабилизация плюмбилиумидена основаниями Льюиса

*Плюмбилиумидены, стабилизированные третичными фосфинами **19-PR<sub>3</sub>** (R = Me, Ph)*

Отщепление хлора от **1** в присутствии триметилфосфина (PR<sub>3</sub>, R = Me) во фторбензоле привело к образованию **19-PMe<sub>3</sub>** в виде оранжевого порошка с выходом 70% (схема 10).



**Схема 10.** Синтез катионных плюмбиленов **19-PR<sub>3</sub>** (R = Me, Ph).

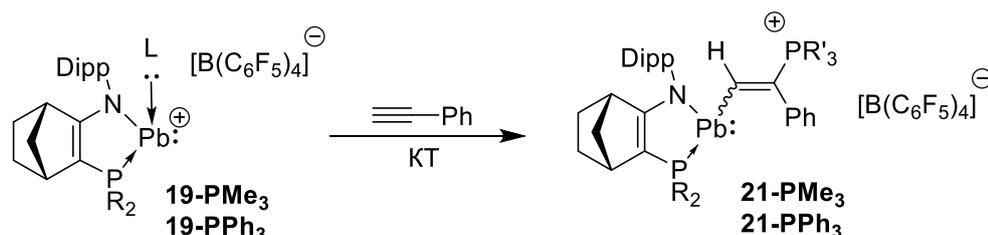
В  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР, снятом при  $-95^\circ\text{C}$ , наблюдались две АХ-системы при 211,6 (PR<sub>2</sub>) и 16,9 (PMe<sub>3</sub>) м.д. с  $^2J_{\text{P-P}} = 79,6$  Гц). Для обоих сигналов наблюдались небольшие сателлиты с большими константами спин-спинового взаимодействия,  $^1J_{\text{Pb-P}} = 4017$  Гц и 2622 Гц соответственно, обусловленные соседством атомов фосфора с  $^{207}\text{Pb}$  (I = 1/2, естественное содержание: 22 %), что свидетельствует о координации двух атомов фосфора к одному и тому же атому свинца. При комнатной температуре наблюдается уширение этих сигналов, и они становятся синглетами, причем только один из них имеет сателлиты свинца (PR<sub>2</sub>) ( $^1J_{\text{Pb-P}} = 3920$  Гц). Это говорит о лабильной природе лиганда РМез и его быстром обмене. Действительно, это подтверждается смещением сигнала РМез в  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР **19-PMe<sub>3</sub>** при добавлении избытка (3 экв.) РМез в реакционную смесь. Он смещается в слабое поле (43,0

м.д.), в то время как сигналы для исходного **19-PMe<sub>3</sub>** появляются при 11,6 м.д., а для свободного триметилфосфина - при -63,6 м.д. Когда избыток **PMe<sub>3</sub>** был удален под пониженным давлением, сигнал, соответствующий **19-PMe<sub>3</sub>** был вновь зарегистрирован в спектре ЯМР. Таким образом, это говорит о том, что фосфиновый лиганд лабилен и может быть легко заменен.

Аналогично **PMe<sub>3</sub>**, реакция приготовленного *in situ* плюмбилиумидена **19** с одним эквивалентом трифенилфосфина (**PPh<sub>3</sub>**) во фторбензоле привела к образованию **19-PPh<sub>3</sub>** в виде темно-красного порошка с выходом 61 %. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР **19-PPh<sub>3</sub>**, аналогично **19-PMe<sub>3</sub>** при КТ, появились два синглетных сигнала, при 243,4 м.д. (**PR<sub>2</sub>**) с двумя сателлитными пиками (<sup>1</sup>J<sub>Pb-P</sub> = 3778,6 Гц) и при 38,7 м.д. (**PPh<sub>3</sub>**). Следует отметить, что в отличие от **19-PMe<sub>3</sub>**, в случае **19-PPh<sub>3</sub>** в спектре ЯМР набор химических сдвигов указывал на отсутствие какого-либо взаимодействия двух атомов фосфора лигандов даже при -90°C. Это может быть следствием более лабильного характера лиганда **PPh<sub>3</sub>**.

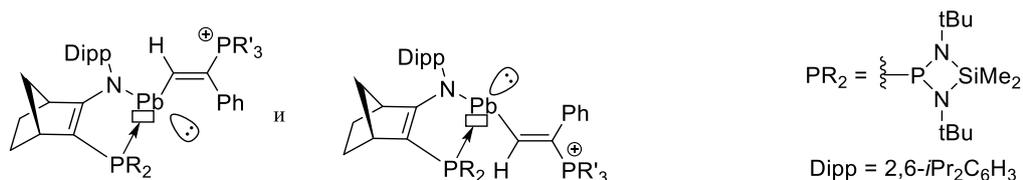
#### Реакционная способность комплексов **3.48-PR<sub>3</sub>** (R = Me, Ph) с алкинами.

Нами было обнаружено, что катионные комплексы плюмбилиумиденов **19-PR<sub>3</sub>** реагируют с фенилацетиленом при КТ, образуя винилплюмбиленовые комплексы **21-PR<sub>3</sub>** (схема 11).



**Схема 11.** Реакция комплексов **19-PR<sub>3</sub>** (R = Me, Ph) с фенилацетиленом

Когда фосфиновое производное **19-PPh<sub>3</sub>** реагирует с 1 эквивалентом фенилацетилена при комнатной температуре во фторбензоле, наблюдается образование продукта **21-PPh<sub>3</sub>** путем внедрения ацетилена в связь Pb-PR<sub>3</sub>. Фосфонио-винилплюмбиленовый продукт **21-PPh<sub>3</sub>** был выделен с хорошим выходом (60%) в виде желтого порошка. Также было обнаружено, что **19-PPh<sub>3</sub>** не реагирует с менее богатыми электронами алкинами (HC≡CSiMe<sub>3</sub> или 1-гексин), более объемными алкинами (Ph-C≡C-Ph, Et-C≡C-Et) или алкенами (стирол, винилтриметилсилан). Комплекс **19-PPh<sub>3</sub>**, обладающий более электронодонорным фосфиновым лигандом, реагирует с фенилацетиленом аналогичным образом. Согласно набору сигналов в <sup>31</sup>P-ЯМР спектрах, соединение **21-PPh<sub>3</sub>** было получено в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 60 : 40 (рисунок 11).



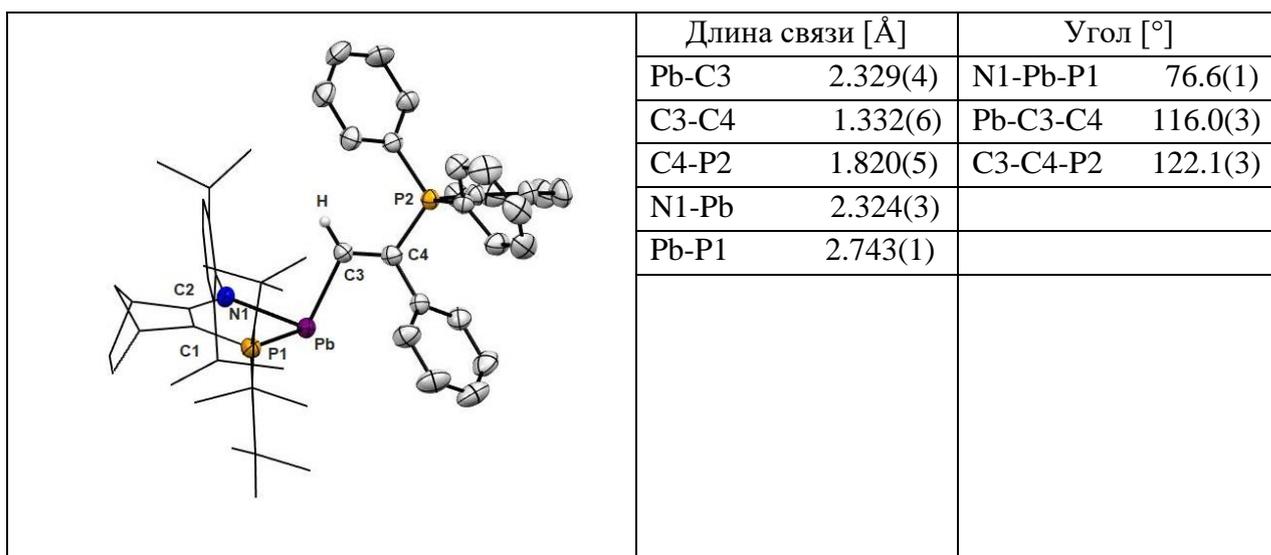
**Рисунок 11.** Два возможных диастереомера **21-PPh<sub>3</sub>**

Для каждого изомера в  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектре наблюдаются две АХ-системы, подтверждающие наличие двух типов атомов фосфора в молекуле (фосфиновый лиганд и фосфино-группа) (таблица 2). Сигналы, соответствующие фосфиновому лиганду ( $\text{PR}_2$ ), обладают сателлитами из-за соседства с атомом свинца ( $^{207}\text{Pb}$ -сателлиты) с типично большими константами спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{Pb-P}} = 3655$  (основной) и  $^1J_{\text{Pb-P}} = 3627$  (минорный). Сигналы, соответствующие молекуле  $\text{PPh}_3$ , также имеют сателлиты, свидетельствующие о взаимодействии атома фосфора с атомом свинца, с меньшими константами спин-спинового взаимодействия ( $^3J_{\text{Pb-P}} = 370$  Гц для основного изомера,  $^3J_{\text{Pb-P}} = 362$  Гц для минорного изомера).

**Таблица 2.**  $^{31}\text{P}$ -ЯМР данные для **3.49- $\text{PMe}_3$**

$^{31}\text{P}$ - ЯМР	Основной изомер (60 %)	Минорный изомер (40 %)
Фосфин ( $\delta$ )	166.0	171.7
$\text{PPh}_3$ ( $\delta$ )	18.5	18.3
$^4J_{\text{P-P}}$ (Гц)	10.5	10.6
$^1J_{\text{Pb-P}}$ (Гц)	3655	3627
$^3J_{\text{Pb-P}}$ (Гц)	370	362

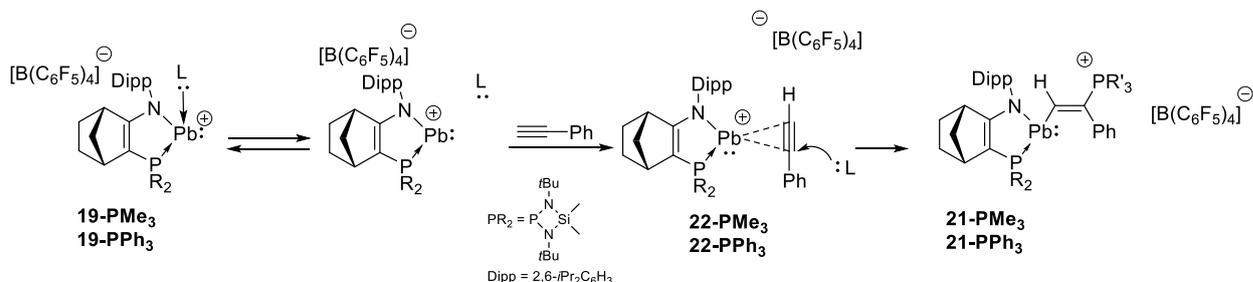
В  $^{207}\text{Pb}$  ЯМР спектре данного соединения были зарегистрированы два дублета дублетов при  $\nu = 1268$  м.д. (основной) и  $\nu = 1799$  м.д. (минорный), характеризующиеся теми же константами спин-спинового взаимодействия, которые наблюдаются в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Кристаллы **21- $\text{PPh}_3$** , пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены техникой медленной диффузии концентрированного фторбензольного раствора продукта в неполярный растворитель (пентан) (рисунок 12).



**Рисунок 12.** Молекулярная структура **21- $\text{PPh}_3$**  и выбранные длины связей [ $\text{\AA}$ ] и углы [ $^\circ$ ]. Атомы водорода (кроме C3-H) и некоторые разупорядоченные атомы опущены для ясности.

Структура подтверждает, что фенильная и фосфонио-группы присоединены к β-положению винильной группы. Фосфонио-группа имеет транс-конфигурацию по отношению к атому Pb(II). Длина связи C3-C4 [1,332(6) Å] немного короче классической двойной связи C-C (1,34 Å). Расстояние связи Pb-N [2.324(3) Å] значительно короче расстояния связи Pb-N в исходной нейтральном трикоординированном хлорплюмбилена **1** [2.3505(2) Å], однако, оно все еще находится в диапазоне типичных длин одиночных связей Pb-N, зарегистрированных для других диаминоплюмбиленов (2.0-2.9 Å). Кроме того, трикоординированный атом свинца сильно пирамидализован ( $\Sigma^\circ\text{Pb} = 272,2^\circ$ ), что указывает на наличие неподеленной электронной пары у двухвалентного атома Pb.

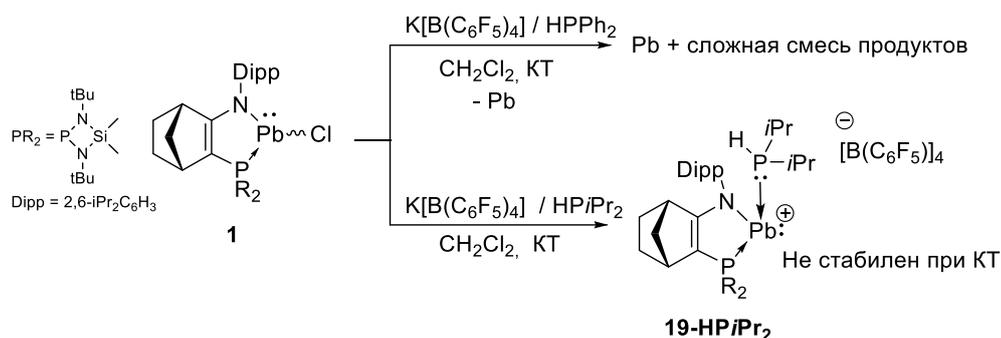
Таким образом, реакция, вероятно, начинается с диссоциации лабильного фосфинового лиганда от Pb(II) с образованием высокореакционного плюмбилиумидена. Он легко реагирует с фенилацетиленом с образованием π-ацетиленового комплекса **22-L**. Следующим этапом реакции является нуклеофильная атака высвободившегося фосфина на менее стерически нагруженную часть винилового катиона, в результате чего образуется транс-виниловый плюмбиленовый комплекс **21-L** (схема 12).



**Схема 12.** Предполагаемый механизм присоединения алкина к Pb-P связи **19-L** ( $L = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ ).

*Плюмбилиумидены, стабилизированные вторичными фосфинами **19-HPR**<sub>2</sub> ( $R = \text{Ph}, i\text{Pr}$ )*

Применение вторичного фосфинового лиганда может представлять большой практический интерес, чем предыдущие комплексы **19-L**, поскольку такие комплексы могут быть потенциально применены в качестве катализатора гидрофосфинирования алкинов. Однако реакция хлорплюмбилена **1** с дифенилфосфином  $\text{HPPH}_2$  в присутствии  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  при КТ приводит к разрушению исходного плюмбилена и выпадению металлического свинца в осадок (схема 13).



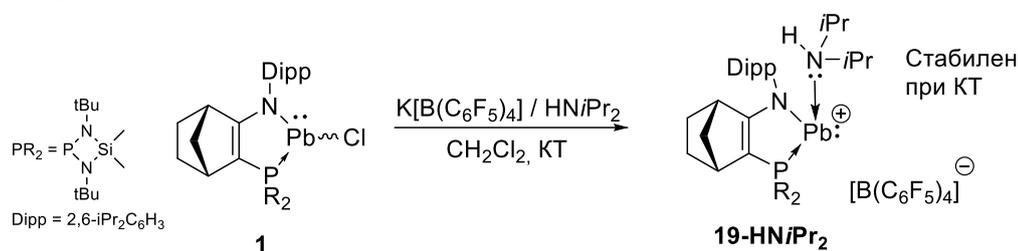
**Схема 13.** Синтез катионного плюмбиена **19-NHPr<sub>2</sub>** и реакция **1** с HPPPh<sub>2</sub> в присутствии K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

Напротив, реакция плюмбиена **1** с диизопропилфосфином в присутствии K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] при КТ дает целевой комплекс **19-NHPr<sub>2</sub>** в виде темно-красного порошка с выходом 64,4 % (схема 3.35). Его структура подтверждается данными ЯМР анализа, и в <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} спектре два сигнала при 213,3 м.д. (PN<sub>2</sub>) и 51,3 м.д. (NHPr<sub>2</sub>) соответствуют двум атомам фосфора в целевой молекуле. В <sup>1</sup>H-ЯМР сигнал, соответствующий фрагменту P-H, зафиксирован в виде дублета при 5,14 м.д. (<sup>1</sup>J<sub>H-P</sub> = 312,43 Гц). Это соединение относительно стабильно при комнатной температуре, однако, оно медленно разрушается в растворе, что подтверждается выпадением осадка металлического свинца и образованием сложной смеси неидентифицированных продуктов. Таким образом, из-за нестабильности **19-NHPr<sub>2</sub>** в присутствии избытка фосфина, эта модель не может быть успешно применена в каталитических реакциях.

*Плюмбилиумилидены, стабилизированные вторичными аминами 19-HNR<sub>2</sub> (R = iPr)*

Возможной стратегией преодоления проблематичной реакции гидридного переноса является использование вторичных аминов в качестве лигандов для стабилизации плюмбилиумилидена. Из-за полярности связи N-H (N<sup>δ-</sup>-H<sup>δ+</sup>) и нестабильности иона нитрения R<sub>2</sub>N<sup>+</sup> реакция гидридного переноса маловероятна.

Таким образом, мы синтезировали **19-NHPr<sub>2</sub>** по той же методике, что и другие стабилизированные основаниями Льюиса катионные плюмбиены (т.е. плюмбилиумилидены) **19-L** (схема 14).



**Схема 14.** Синтез катионного плюмбиена **19-NHPr<sub>2</sub>**.

Как и ожидалось, соединение **19-NHPr<sub>2</sub>** стабильно даже в присутствии избытка амина. В спектре <sup>31</sup>P-ЯМР значение химического сдвига, соответствующего атому фосфора

амидо-фосфинового лиганда, было зарегистрировано у 259,0 м.д. в виде синглета с двумя сателлитами, обусловленными соседством атома фосфора с атомом  $^{207}\text{Pb}$  с типично большой константой спин спинового взаимодействия  $^1J_{\text{P-Pb}} = 3915$  Гц. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР сигнал для протонов  $\text{CH-}i\text{Pr}$  координированного аминного лиганда наблюдался при 2,55 м.д. с  $^1J_{\text{H-N}} = 6,3$  Гц, в то время как протоны  $\text{CH}_3-i\text{Pr}$  появились при 0,67 м.д. в виде дублета с той же константой связи ( $^1J_{\text{H-N}} = 6,3$  Гц). Таким образом, сдвиги для координированного  $\text{NH}i\text{Pr}_2$  в  $^1\text{H}$ -ЯМР немного смещены в область низкого поля по сравнению со свободным диизопропиламином ( $\text{CH-}i\text{Pr}$  м, 2.70,  $\text{CH}_3-i\text{Pr}$  0.95, d,  $^1J_{\text{H-N}} = 5.0$  Гц) из-за его координации на  $\text{Pb}^+$ .

Подобно комплексу **19-PPH<sub>3</sub>**, соединение **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>** легко реагирует с 1 эквивалентом фенилацетилена, образуя винил-плюмбилиновый продукт **21-NH*i*Pr<sub>2</sub>** с несколькими неопределенными продуктами (схема 15).

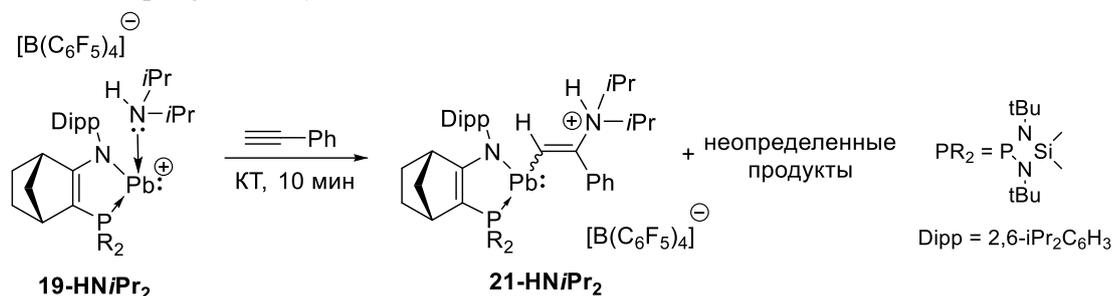


Схема 15. Реакция **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>** с  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ .

Действительно, наблюдалась реакция присоединения ацетилена к связи  $\text{Pb-N}$ . В спектре  $^{31}\text{P}$ -ЯМР **21-NH*i*Pr<sub>2</sub>** химический сдвиг, соответствующий атому фосфора лигандной системы был зафиксирован при 176,1 м.д. в виде синглета с двумя сателлитами, обусловленными соседством атома фосфора с атомом свинца ( $^1J_{\text{PbP}} = 2404$  Гц). Сигнал появляется в слабом поле в той же области, что и у фосфиновых аналогов, рассмотренных выше (166-171 м.д.). При добавлении избытка диизопропиламина (10 экв.) к соединению **21-NH*i*Pr<sub>2</sub>** в спектре  $^{31}\text{P}$ -ЯМР появились сигналы исходного соединения **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>**, что свидетельствует о протекании реакции метатезиса. Действительно, было обнаружено, что региоселективное гидроаминирование фенилацетилена может быть катализировано комплексом **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>** (5 моль %) (схема 16). Однако выход реакции не превышал 22%, даже после оптимизации реакции. Это может быть следствием нежелательных побочных реакций, которые разрушают катализатор во время реакции.

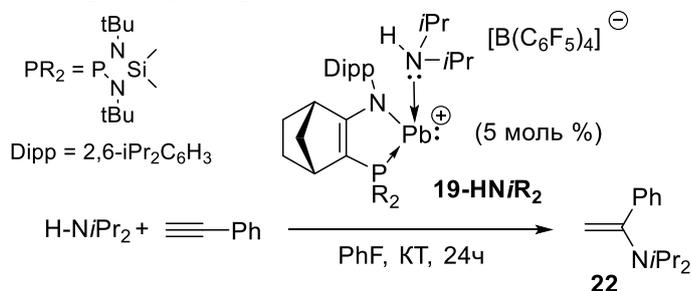
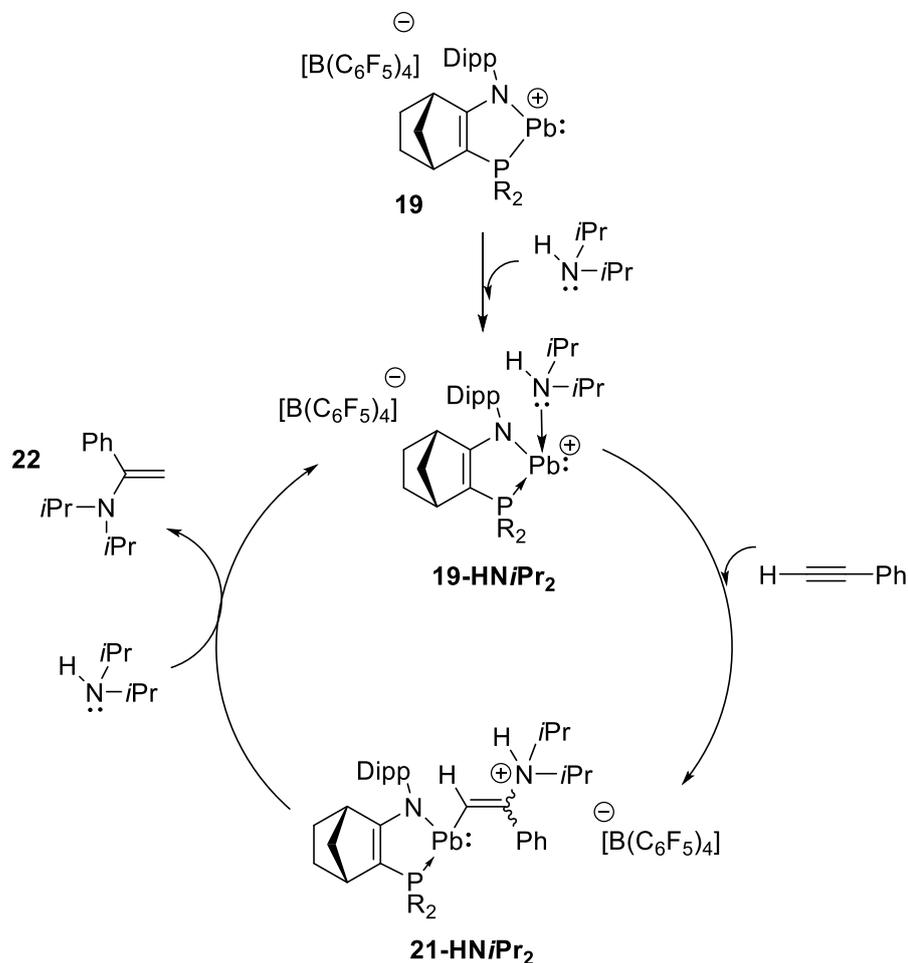


Схема 16. Гидроаминирование, катализируемое **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>**.

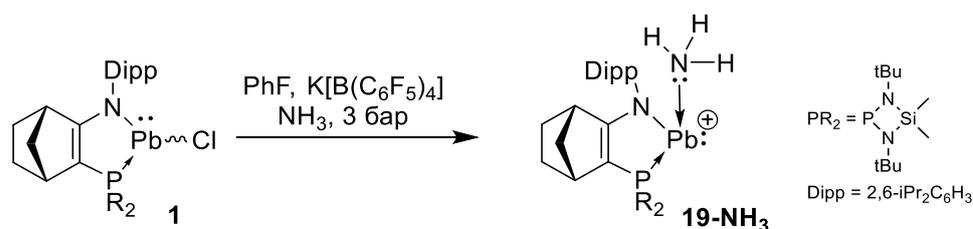
Каталитический цикл гидроаминирования фенолацетилена начинается с образования **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>** путем координации диизопропиламина на плюмбилиумиден **19**, полученный *in situ* по вышеописанной методике. Затем происходит внедрение кратной связи фенолацетилена в связь Pb-N, образуя комплекс **21-NH*i*Pr<sub>2</sub>**, который затем регенерирует активный катализатор **19-NH*i*Pr<sub>2</sub>** посредством реакции метатезиса с еще одним эквивалентом амина. На этом последнем этапе высвобождается продукт гидроаминирования **22** (схема 17).



**Схема 17.** Предполагаемый каталитический цикл для гидроаминирования, катализируемого плюмбилиумиденовым комплексом **19-HN*i*Pr<sub>2</sub>**

### *Плюмбилиумидены, стабилизированные аммиаком 19-NH<sub>3</sub>*

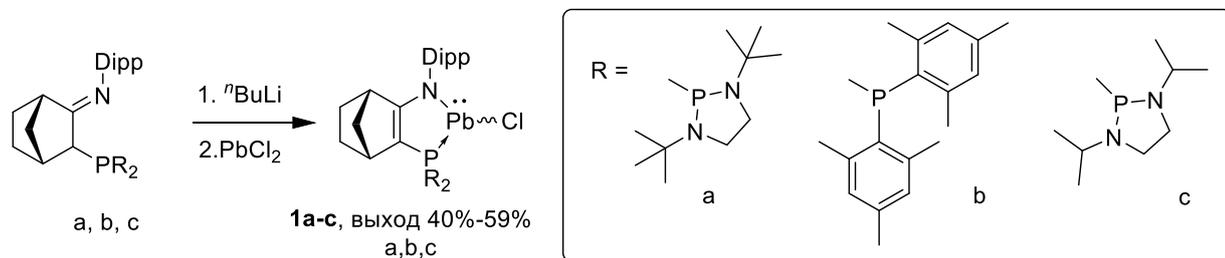
Вдохновленные предыдущими результатами, мы предположили синтез катионных плюмбиленов (плюмбилиумиденов), стабилизированных аммиаком **19-NH<sub>3</sub>**. Таким образом, мы получили плюмбилиумиденовый комплекс **19-NH<sub>3</sub>** путем отщепления хлора из **1** с помощью  $K[B(C_6H_5)_4]$  и добавления 3 бар аммиака при  $-30^\circ\text{C}$  (схема 18). Как и в предыдущих случаях, в  $^{31}\text{P}$ -ЯМР этого соединения наблюдался синглетный сигнал при 217 м.д. с двумя сателлитами, обусловленными ядрами  $^{207}\text{Pb}$   $^1J_{\text{Pb-P}} = 3985$  Гц.



**Схема 18.** Синтез плумбилиумиденов, стабилизированных аммиаком **19-NH<sub>3</sub>**

Однако, когда фенилацетилен был добавлен к свежесформованному **19-NH<sub>3</sub>**, протекания какой-либо химической реакции не наблюдалось. Даже после нагревания до 60°C в течение 2 часов мы не наблюдали никакого превращения (только разрушение исходного **19-NH<sub>3</sub>**). Вероятно, это может быть следствием слишком стерически нагруженного лиганда, ограничивающего доступ фенилацетилена в координационную сферу свинца, что препятствует присоединению ацетиленовой связи к связи Pb-N в **19-NH<sub>3</sub>**. **19-NH<sub>3</sub>** нестабилен при комнатной температуре и разрушается в растворе уже через 1 ночь, но может храниться в растворе в инертной атмосфере при -45°C в течение трех дней.

Таким образом, серия амидо-фосфин-стабилизированных хлорплумбиленов с менее стерически нагруженными фосфиновыми фрагментами лигандной системы (а, б, в) была получена по методике, уже разработанной в нашей группе (схема 19). Депротонирование различных амидо-фосфиновых лигандов с помощью *n*-BuLi с последующим добавлением дихлорида свинца в ТГФ позволяет получить соответствующие хлорплумбилены **1a-c** с умеренным или хорошим выходом (59% для **1a**, 40% для **1b**, 47% для **1c**). Все полученные модели оказались очень хрупкими и начинали разрушаться уже после одной ночи в морозильной камере в перчаточном главбоксе при -30°C (при хранении в твердом виде).



**Схема 19.** Синтез хлорплумбиленов **1a-1c**.

Аналогично классическому хлорплумбилену **1**, для моделей **1a** и **1c** в <sup>31</sup>P-ЯМР спектре сигналы, соответствующие атомам фосфора лигандов проявляются как синглеты при 209-207 м.д. с двумя сателлитами, обусловленными соседством с атомом свинца (таблица 3). В отличие от остальных моделей, сигнал для плумбиена **1b** в спектре <sup>31</sup>P-ЯМР появляется в сильном поле.

**Таблица 3.** Химические сдвиги в <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР **1a-1c**

<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} ЯМР	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
Фосфин (δ) (м.д.)	209	60	207
<sup>1</sup> J <sub>Pb-P</sub> (Гц)	3807	2247	3916

После получения плюмбиленов **1a-1c**, мы создали их катионные производные с помощью аналогичной методики, которую мы использовали при синтезе **19** (схема 20). Плюмбилены **1a-1c** смешивали с одним эквивалентом  $K[B(C_6F_5)_4]$  во фторбензоле. Цвет растворов сразу же становился темно-красным. В  $^{31}P$ -ЯМР наблюдался синглетный сигнал в слабом поле с двумя сателлитами (таблица 4).

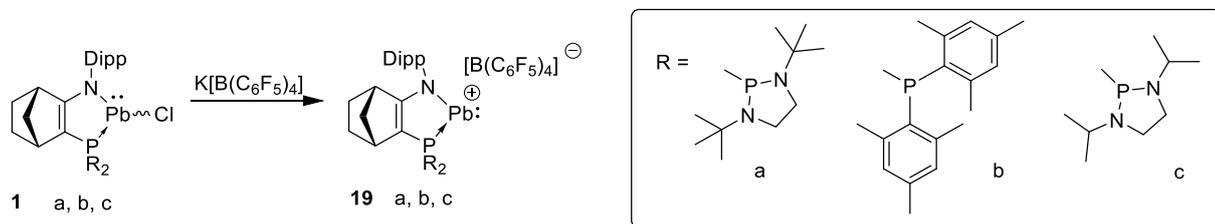


Схема 20. Синтез плюмбилиумиденов **19a-19c**.

Таблица 4. Химические сдвиги в  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР для **19a-19c**

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР	<b>19a</b>	<b>19b</b>	<b>19c</b>
Фосфин ( $\delta$ ) (м.д.)	251	97	252
$^1J_{Pb-P}$ (Гц)	3773	2487	3523

Следующим этапом нашего проекта была реакция этих плюмбиленов с аммиаком. Мы добавили 3 бара  $NH_3$  к каждой модели катионных плюмбиленов (схема 21). Однако модели **19a** и **19c** оказались очень хрупкими и разрушились, на что указывало немедленное образование большого количества белого осадка и изменение цвета раствора от темно-красного до бледно-желтого. Согласно данным  $^{31}P$ -ЯМР, добавление аммиака к катионным плюмбиленам **19a** и **19c** приводит к полному разложению исходных **19a** и **19c** даже при  $-30^\circ C$ . На это указывает полное исчезновение сигналов, соответствующих фосфору лигандной системы, в  $^{31}P$ -ЯМР. Когда к **19b** добавили 3 бар  $NH_3$ , образовался катионный плюмбилен **19b-NH<sub>3</sub>**. В спектре  $^{31}P$ -ЯМР наблюдался синглетный сигнал, соответствующий лигандной системе, при 48 м.д. с двумя сателлитами из-за соседства с атомом свинца с большой константой спин-спинового взаимодействия ( $^1J_{P-Pb} = 1486$  Гц).

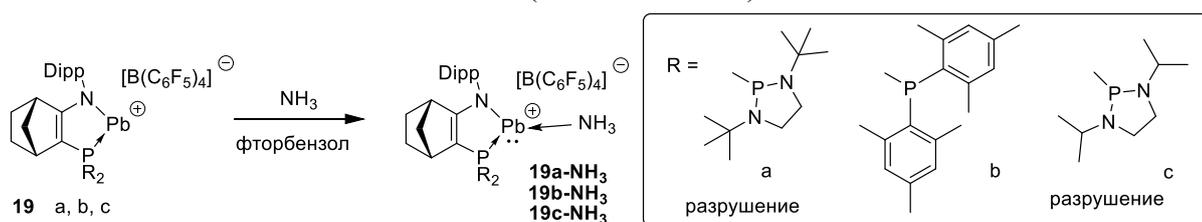


Схема 21. Реакция катионных плюмбиленов **19a-19c** с 3 бар аммиака.

Таким образом, ожидалось, что модель **19b-NH<sub>3</sub>** будет реагировать с фенилацетиленом аналогично другим плюмбиленам, стабилизированным основанием Льюиса, которые обсуждались выше. Однако, аналогично модели **19-NH<sub>3</sub>**, при добавлении 1 эквивалента фенилацетилена к **19b-NH<sub>3</sub>** не наблюдалось никакой реакции даже при нагревании при  $80^\circ C$  в течение 1,5 часов, а образовывались многочисленные неидентифицированные продукты разрушения. По итогам проведенных экспериментов и наблюдаемых результатов, мы пришли к выводу, что для успешного проведения реакций

гидроаминирования с аммиаком, катализируемых нашей каталитической системой, необходимо найти другие, более совершенные модели.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза неизвестных ранее соединений низковалентного свинца: (i) амидофосфин-стабилизированных плюмбиленов и (ii) соответствующих катионных производных плюмбилиумилидена с двумя свободными несвязывающими орбиталями. Стабилизация этих высокоэлектрофильных соединений рассмотрена посредством координации двух оснований Льюиса к катионному центру свинца.
2. Разработан удобный способ синтеза и выделения фосфакетен функционализированного плюмбилена по реакции нуклеофильного замещения атома хлора на  $\text{NaPCO}$ . В отличие от более легких аналогов, этот новый фосфакетен-замещенный плюмбилен вступает в реакцию термоллиза с образованием новых фосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфоранов и металлического свинца.
3. Исследованы процессы восстановительного элиминирования двухвалентного свинца в ходе термоллиза молекулы фосфакетена свинца. Согласно данным квантовохимических расчетов, реакция протекает через восстановительное элиминирование  $\text{Pb(II)}$ , приводящее к образованию новых амино- и фосфонио-фосфакетеновых производных, которые превращаются дальше и дают фосфанилиденфосфораны, полученные экспериментально. Примечательно, что амино-фосфакетен в дальнейшем декарбонируется, выделяя  $\text{CO}$ , и образует фосфиниденовый интермедиат, который стабилизируется координацией фосфина и приводит к формированию циклического фосфанилиденфосфорана. Эти результаты позволяют предположить, что плюмбилензамещенные фосфакетены могут быть полезными предшественниками фосфиниденов, поскольку единственными побочными продуктами являются инертные молекулы (металлический  $\text{Pb}$  и газообразный  $\text{CO}$ ).
4. Было показано, что пятичленный аминофосфанилиден- $\sigma^4$ -фосфоран обладает уникальной реакционной способностью в качестве имино-стабилизированного фосфинидена благодаря высокополяризованному фосфа-илидному фрагменту и лабильной связи  $\text{P(II)-N}$ . Он легко вступает в реакции с бораном, изоцианидами, фенилсиланом и  $\text{TBSQ}$ , что позволяет предположить его нуклеофильный характер.
5. Разработан метод увеличения реакционной способности хлороплюмбиленов, путем получения их катионных производных. Было выявлено, что полученные катионы  $\text{Pb(II)}^+$  чрезвычайно электрофильны и могут быть стабилизированы путем координации различных лигандов оснований Льюиса. Было показано что, несмотря на стабилизацию катионов плюмбилена двумя лигандами, они остаются высокореакционноспособными и вступают в реакцию с фенилацетиленом по механизму внедрения тройной связи в связь  $\text{Pb-L}$ . Примечательно, что  $\text{Pb}^+$ , стабилизированный вторичным амином ( $\text{HNiPr}_2$ ), может быть использован в качестве катализатора гидроаминирования фенилацетилена. Однако попытки гидроаминирования ненасыщенных соединений аммиаком до сих пор не увенчались успехом, поэтому модели должны быть переработаны для улучшения их характеристик.

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

1. **V. Timofeeva**, J.M.L. Baeza, R. Nougué, M. Syroeshkin, R.S.R. Guerrero, N. Saffon-Merceron, G.A. Özpınar, S. Rathjen, T. Müller, A. Baceiredo, T. Kato / Reductive Elimination at Pb(II) Center of an (Amino)plumbylene-Substituted Phosphaketene: New Pathway for Phosphinidene Synthesis // *Chemistry - A European Journal*, 2022, 28, e202201615, doi: 10.1002/chem.202201615.
2. A. Chandran, L. Miguel, **V. Timofeeva**, R. Nougu, S. Takahashi, R. Ohno, A. Baceiredo, R. Segundo, R. Guerrero, M. Syroeshkin, et al., / Lewis Base Adducts of Phosphine-Stabilized Pb(II) Cations: Synthesis 2 and Catalytic Hydroamination of Alkynes // *Inorg. Chem.* 2022, 61, 16156-16162, doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c02727.
3. **Timofeeva V.A.**, Leon Baeza J., Saffon-Merceron N., Syroeshkin M.A., Kato T. / Plumbylenes stabilized by iminophosphine ligand: precursors of new plumbyliumylidene cations // *XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis (XXII ISHC)*, 24-29 July 2022, Lisbon, Portugal, book of abstracts (*устный доклад*)
4. **Тимофеева В.А.**, Леон Баэза Х., Саффон-Мерсерон Н., Сыроешкин М.А., Като Т. / Синтез и реакционная способность донор-стабилизированных катионных плюмбиленов // Школа-конференция для молодых ученых «Актуальные проблемы органической химии», 20-26 Марта, 2022, Шерегеш, Кемеровская обл. (*устный доклад*)