

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 плюмбилиумилиденовых катионов**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Научный консультант: PhD,
Директор по исследованиям ИЦНИ
ТСУЙОШИ КАТО

Научный руководитель: к.х.н.,
старший научный сотрудник
СЫРОЕШКИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Москва – 2022

Содержание:

Введение.....	4
Глава 1: Литературный обзор.....	8
1.1 Введение к литературному обзору.....	8
1.1.1 Карбены	9
1.1.2 Тетрилены (тяжелые аналоги карбенов, $R_2E = Si, Ge, Sn$).....	12
1.2 Активация малых молекул (H_2 , NH_3 и других) тетриленами ($E = Si, Ge, Sn$).....	17
1.2.1 Активация малых молекул стабильными силиленами	17
1.2.2 Активация малых молекул гермиленами.....	21
1.2.3 Активация малых молекул станниленами.....	23
1.3 Плюмбилены.....	26
1.3.1 Синтез стабильных плюмбиленов.....	27
1.3.2 Синтез донорно-стабилизированных трикоординированных плюмбиленов.....	34
1.4 Реакционная способность плюмбиленов.....	38
1.5 Плюмбилиумилидены.....	41
1.6 Амидо-фосфиновые лиганды.	45
1.7 Выводы к литературному обзору.....	47
Глава 2: Синтез Плюмбилен-Замещенных Фосфакетенов и реакция Декарбонилирования.....	49
2.1 Введение к главе 2.....	49
2.1.1 Фосфинидены и основно-стабилизированные синглетные фосфинидены	49
2.1.2 Фосфаэтинолят-анион в роли источника анионного фосфора	56
2.2 Результаты и обсуждение к главе 2	60
2.2.1 Получение и характеристика амидо-фосфин-стабилизированного хлорплюмбилена 2.29	60
2.2.2 Получение и характеристика амидо-фосфин стабилизированного фосфакетена свинца 2.30	62
2.2.3 Реакция декарбонилирования фосфакетена свинца 2.30	64
2.2.4 Исследование механизма реакции термолiza 2.30	67
2.2.5 Реакционная способность аминфосфанилиден- σ^4 -фосфорана 2.35	72
2.2.6 Возможность синтеза сульфид-стабилизированного фосфинидена 2.52	79

2.3 Выводы к главе 2.....	83
2.4 Экспериментальная часть к главе 2.....	84
Глава 3: Синтез и реакционная способность катионных плюмбиленов	
(плюмбилиумилиденов)	94
3.1 Введение к главе 3.....	94
3.1.1 Гидроаминирование	94
3.1.2 Гидроаминирование алкенов и алкинов, катализируемое кислотами.....	95
3.1.3 Гидроаминирование алкенов и алкинов, катализируемое основаниями.....	96
3.1.4 Гидроаминирование, катализируемое переходными металлами (ПМ).....	99
3.2 Результаты и обсуждение к главе 3.....	113
3.2.1 Синтез катионного производного плюмбилена – плюмбилиумилидена.....	113
3.2.2 Стабилизация плюмбилиумилидена основаниями Льюиса.....	115
3.3 Выводы к главе 3.....	129
3.4 Экспериментальная часть к главе 3.....	130
Общие выводы к диссертационной работе.....	145
Список использованной литературы.....	147
Приложение.....	163

ВВЕДЕНИЕ

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 истощены 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 :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 мотивов, 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 фосфазтинолятом натрия ($\text{Na-P}=\text{C}=\text{O}$). Проведение термолиза полученного фосфазтинолята свинца (II), и исследование полученных фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов методами ЯМР и РСА.
- Синтез катионных производных низковалентного свинца (плюмбилиумилиденов), 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 хлорплюмбилен 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 хлорплюмбилен может реагировать с фосфазтинолятом натрия ($\text{Na-P}=\text{C}=\text{O}$) с образованием аминоплюмбилензамещенного 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°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 плюмбиленов и плюмбилиумилиденов, стабилизированных амидофосфиновым лигандом – перспективных каталитических систем, что было показано на ряде примеров. Благодаря специфическому стерическому и электронному эффекту лиганда, стабильные новые плюмбилены 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 хлорплюмбилен, который обладает электрофильным характером. Он легко вступает в реакцию с фосфоэтинолятом натрия, образуя впервые описанный термически нестабильный комплекс фосфокетена свинца.

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

3. Один из возможных способов увеличения реакционной способности нейтральных комплексов плюмбиленов – 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 молодежной 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 Тсуйюши 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.

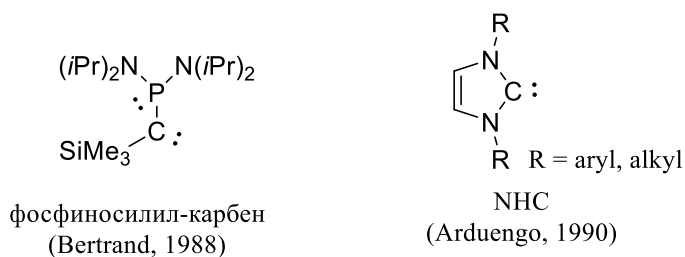
является ограничивающим фактором для разработки каталитических систем для практически важных реакций окислительного присоединения/восстановительного элиминирования. [36; 61; 92; 101; 152; 184]

Можно выделить три типа катализаторов на основе комплексов элементов главной группы, поведение которых подобно переходным металлам: стерически-затрудненные некомпенсированные льюисовские пары (НЛП), тяжелые аналоги алкинов и стабильные синглетные карбены и их тяжелые аналоги (тетрилены).

Предметом данной главы является обзор основных литературных источников, посвященных карбенам и тетриленам. Ниже будут рассмотрены последние достижения в этой области с особым вниманием, обращенным реакционной способности плюмбиленов и их катионных производных - плюмбилиумилиденов.

1.1.1 Карбены

Карбены ($R_2C:$) - это нейтральные соединения двухвалентного углерода. Благодаря тому, что углерод в них образует только две связи с заместителями, карбены обладают двумя несвязывающими орбиталями, заселенными двумя электронами. В зависимости от электронных и стерических свойств заместителей, карбены могут существовать либо в синглетном, либо в триплетном спиновом состоянии.[86] Долгое время карбены рассматривались как короткоживущие нестабильные интермедиаты, однако после получения двух стабильных карбенов - фосфиносилил-карбенов G. Bertrand в 1988[116] году и циклических диаминокарбенов (NHCs) Arduengo в 1990[16] году, химия стабильных карбенов привлекла большое внимание исследователей и получила значительное развитие.

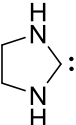
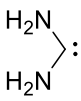
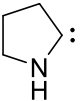
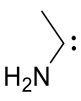


Природа заместителей особенно важна для стабилизации карбена как стерически (посредством кинетического экранирования и регулирования угла центральной связи карбена), так и термодинамически (посредством мезомерного и индуктивного влияния).

Особенно существенным является воздействие аминогрупп, которые сильно влияют на уровни энергий граничных орбиталей (σ и p_π). В частности, наличие аминогруппы среди заместителей значительно увеличивает разницу между уровнями ВЗМО и НСМО, что

приводит к стабилизации молекулы и, таким образом, к снижению реакционной способности карбенов. В частности, карбены Arduengo (NHC), стабилизированные двумя сильно-донорными аминогруппами, не способны активировать малые молекулы, такие как H_2 или CO (табл. 1.1).[36; 48]

Таблица 1.1. Разница между энергиями синглетного и триплетного спинового состояния (ΔE_{C-T} (Ккал/моль)) различных типов карбенов.

Карбен				
ΔE_{C-T} (ккал/моль)	68.1	51.1	46.2	33.2
$E_{ВЗМО}(eV)$	-5.2	-5.1	-5.0	-5.0

Однако карбены, стабилизированные только одной аминогруппой (сAACs и AACs), такие как циклический алкил-аминокарбен **1.5** и ациклический алкил-аминокарбен **1.6**, достаточно реакционноспособны, чтобы разрывать связи Н-Н и N-H в мягких условиях. Разница в реакционной способности аминозамещенных карбенов напрямую связана с разницей между энергиями синглетного и триплетного спинового состояния (ΔE_{C-T}), которые, согласно расчетам, значительно меньше для сAACs (46,2 ккал моль⁻¹), чем для N-гетероциклических карбенов (NHCs) (68,1 ккал моль⁻¹). В связи с этим, для циклических алкил-аминокарбенов энергия активации реакции внедрения на 10 ккал моль⁻¹ ниже, чем для N-гетероциклических карбенов Arduengo. Кроме того, алкил-аминокарбены **1.5** и **1.6** обладают более высоколежащей ВЗМО, чем карбены типа Arduengo, благодаря присутствию σ -донорных алкильных групп вместо электроотрицательных и π -донорных аминозаместителей диаминокарбенов. [36]

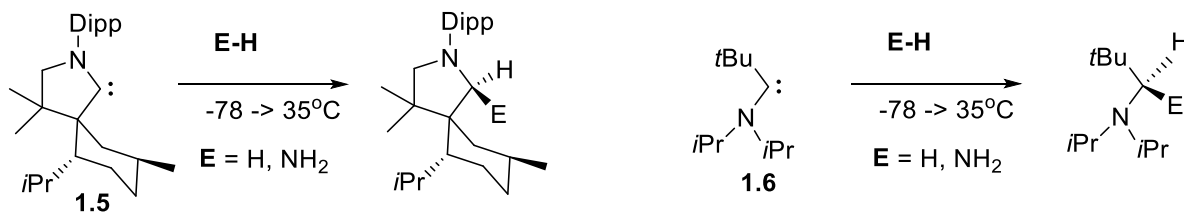


Схема 1.2. Активация H_2 и NH_3 циклическими (**1.5**) и ациклическими (**1.6**) алкиламинокарбенами.

Активация связей Н-Н и N-H начинается с взаимодействия ВЗМО карбена с σ^* -орбиталью (НСМО) H_2 или NH_3 . Это приводит к удлинению и поляризации связи Е-Н. Гидридный водород или H_2N поляризованного переходного состояния впоследствии атакует

положительно поляризованный карбеновый центр, что приводит к полному расщеплению связи E-H (рис. 1.1).[48]

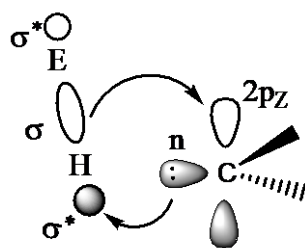


Рисунок 1.1. Механизм активации E-H ($E = H, NH_2$) циклическими или ациклическими алкиламинокарбенами.

Согласно данным квантово-химических расчётов для реакции присоединения H_2 к циклическим или ациклическим алкил-аминокарбенам, проведенных группой Ess и др., алкил-аминокарбены обладают в большей степени амбифильным, а не только нуклеофильным характером, как в случае с NHCs. [42]

Несмотря на то, что классические NHC Arduengo инертны к аммиаку, введение электроноакцепторных заместителей у атомов азота (с целью уменьшения донорной способности аминогрупп) увеличивает их реакционную способность. Так, циклические диаминокарбены **1.7** и **1.9** с карбонильной группой при каждом атоме азота способны активировать NH_3 с образованием соответствующих аминов **1.8** и **1.10**. [71; 100; 102]

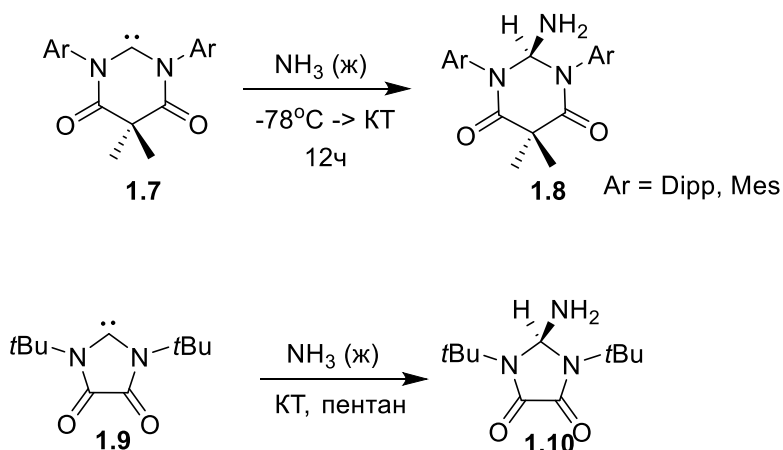


Схема 1.3. Активация аммиака диамидо карбенами.

Соединение **1.7** вступает в реакцию активации NH_3 по электрофильному механизму, вместо классического нуклеофильного механизма, характерного для сAACs. [44] В этом

случае первым этапом реакции является взаимодействие неподеленной электронной пары аммиака с вакантной р-орбиталью карбена (рис. 1.2).

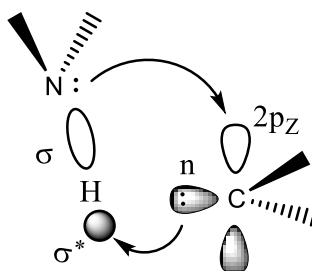


Рисунок 1.2. Электрофильный механизм активации аммиака карбенами.

1.1.2 Тетрилены (тяжелые аналоги карбенов, $R_2E = Si, Ge, Sn$)

Тетрилены ($R_2E:$) – это тяжелые аналоги карбенов с двухвалентным атомом E, где E = Si, Ge, Sn, Pb. [177] Тетрилены нашли разнообразное применение в области активации малых молекул, [36; 51; 53; 128; 186] катализе, [61; 191] и в качестве лигандов для комплексов переходных металлов. [197]

В отличие от двухвалентных соединений углерода, их тяжелые аналоги обладают меньшей способностью к образованию гибридных орбиталей (следствие эффекта «инертной неподеленной электронной пары», который усиливается с увеличением атомного номера двухвалентного центрального атома E(II) в молекуле, что уменьшает степень sp-гибридизации на атоме E и, таким образом, увеличивает энергетическую разницу между ВЗМО и НСМО). В результате тетрилены ($H_2E:$) предпочтительно существуют в синглетном спиновом состоянии, тогда как классические карбены ($H_2C:$) – в триплетном (рис. 1.3). [99]

Таким образом, $R_2E:$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) обладают вакантной р-орбиталью и неподеленной электронной парой с выраженным s-характером на одном и том же атоме (рисунок 1.3). Из-за сильного дефицита электронов (отсутствие двух электронов для выполнения октетного правила) и наличия неподеленной электронной пары, они являются крайне реакционноспособными частицами. В связи с этим выделение стабильных, мономерных тетриленов зачастую представляет собой сложную задачу.

Способы повышения стабильности тетриленов

На сегодняшний день распространение получили два подхода к стабилизации тетриленов. [18] Первый – это стерическая защита (кинетическая стабилизация) их

реакционного центра стерически объёмными заместителями (схема 1.4). [7; 41; 63; 75; 107; 164; 176]

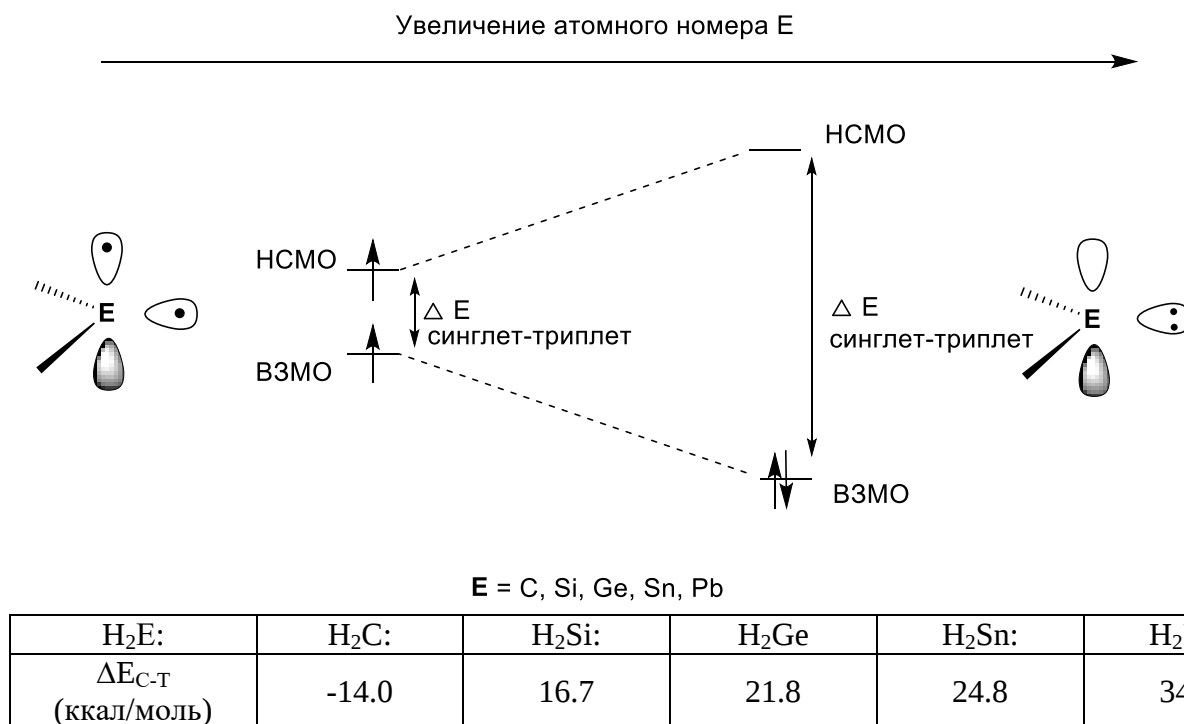


Рисунок 1.3. Электронное строение карбенов и их тяжелых аналогов.

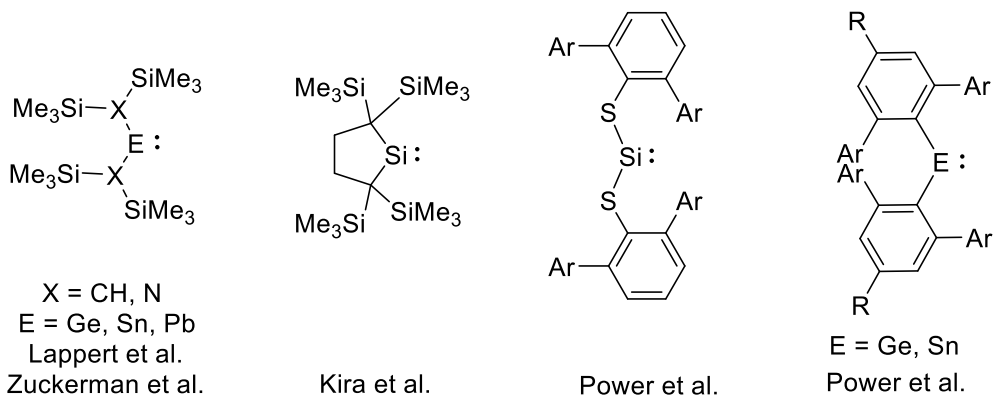
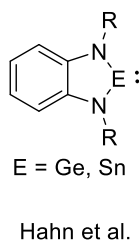
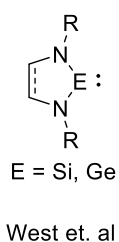
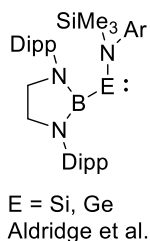


Схема 1.4. Примеры кинетически стабилизированных тетраенов.

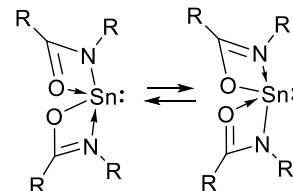
Второй подход основан на термодинамической стабилизации электронодефицитного атома E путем введения в молекулу заместителей, способных к донорному взаимодействию с E. Такой тип стабилизации тетраенов может быть осуществлен посредством введения в молекулу лигандов, способных к меж- или внутримолекулярному донорному взаимодействию с электрофильным двухвалентным центром E (например, донированию неподеленной электронной пары на атом E от иминного лиганда, [7] β-дикетимината, [74; 157; 172; 173; 198] NHC, [37; 111] амидата, [112] амидинов, [66; 160; 175] гуанидинов

[137]). Вовлечение атома E(II) в ароматические системы также обеспечивает дополнительную стабилизацию (например, амиды NHGe [130; 167; 194]) (схема 1.5).

Тетрилены, стабилизированные р-донирующими заместителями



Тетрилены, стабилизированные комбинацией р-донорных заместителей и координацией лигандов



Тетрилены, стабилизированные посредством межмолекулярной координационной связи

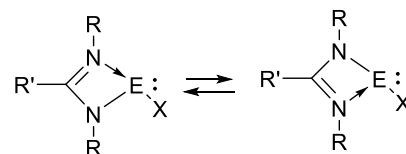
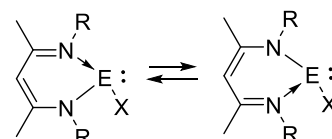
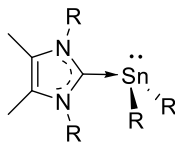
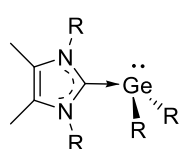


Схема 1.5. Примеры термодинамически стабилизированных тетриленов.

Таким образом, термодинамическая стабилизация подразумевает частичное заполнение электронодефицитной р-орбитали молекулы тетрилена внутри- или межмолекулярными донорами электронов. Этот способ стабилизации позволяет регулировать электрофильность и, следовательно, химическое поведение соответствующего двухвалентного атома тетрилена E(II) при изменении природы донорных атомов заместителей. Однако термодинамическая стабилизация приводит к возмущению граничных орбиталей атома E(II) и их гетероатомов-заместителей, маскируя истинную природу (и его химические свойства) двухвалентного атома тетрилена. Кроме того, из-за увеличения размера центрального атома E(II), с увеличением атомного номера центрального элемента E, по сравнению с атомом углерода карбенов, длина связи E(II)-R увеличивается, что приводит к менее эффективному перекрыванию орбиталей и, следовательно, к ограничению внутримолекулярной стабилизации. При этом кинетическая стабилизация способствует защите реакционного центра молекулы путем стерического экранирования пустой р-орбитали, предотвращая реакции олигомеризации и внешние нуклеофильные атаки. С

другой стороны, реакционная способность таких соединений ограничена из-за стерического объема заместителей. Комбинация обоих типов стабилизации (кинетической и термодинамической) является наиболее эффективным способом стабилизации тетриленов, поскольку позволяет достичь баланса между стабильностью высокореакционного соединения и его реакционной способностью.

Влияние заместителя (размер и σ -донорный характер) на энергетическую разницу между ВЗМО и НСМО и реакционную способность тетриленов

ВЗМО R_2E : обычно ассоциируют с неподеленной электронной парой двухвалентного центра тетрилена ($E(II)$), в то время как НСМО соответствует p_π -орбитали. [99; 171] Разница энергий между ВЗМО и НСМО определяет баланс между реакционной способностью и стабильностью тетриленов. Большая энергетическая «щель» ВЗМО-НСМО приводит к высокой стабильности и низкой химической активности соответствующих соединений, в то время как маленькая «щель» ВЗМО-НСМО относительно снижает стабильность соединений, но увеличивает их реакционную способность. Кроме того, небольшая разница в энергиях ВЗМО и НСМО приводит к увеличению триплетного характера тетриленов. Таким образом, факторы, которые могут влиять на энергетическую разницу между ВЗМО-НСМО, являются ключевыми для тонкой настройки реакционной способности тетриленов. Так, было показано, что способность тетриленов активировать малые молекулы объясняется небольшой энергетической разницей между ВЗМО-НСМО и строением граничных орбиталей, схожим с орбиталями переходных металлов (рисунок 1.4).

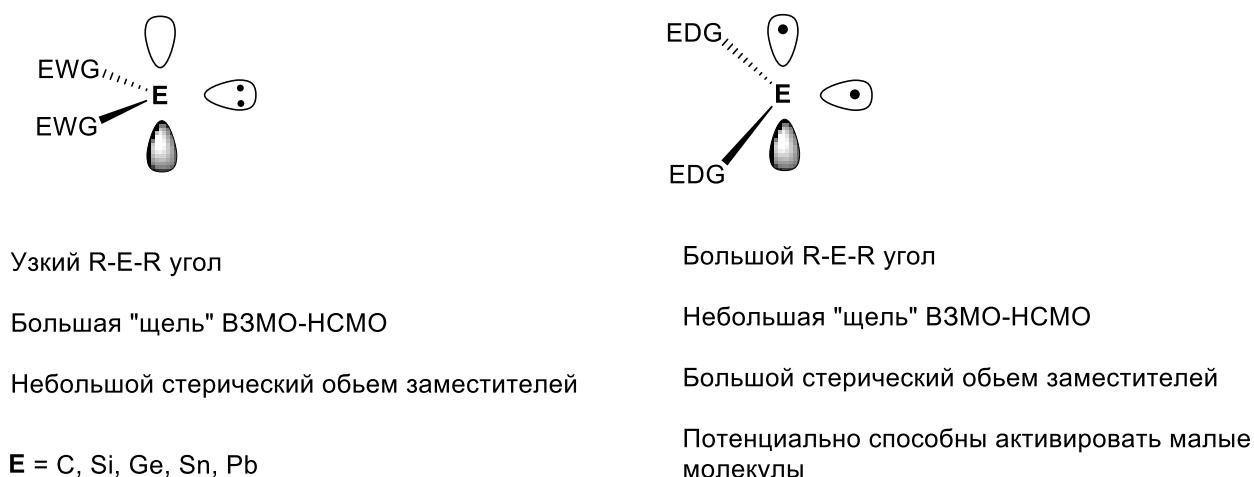


Рисунок 1.4. Факторы, влияющие на реакционную способность тетриленов.

На разницу энергий между ВЗМО и НСМО сильно влияют не только структурные и стерические параметры молекулы, но и электронные свойства заместителей, которые

являются взаимозависимыми. Объемные заместители увеличивают угол R-E-R и, таким образом, уменьшают разницу энергий между ВЗМО и НСМО, что приводит к повышению реакционной способности тетриленов. Напротив, небольшие заместители или циклические структуры, уменьшающие угол R-E-R, приводят к повышению термодинамической стабильности тетриленов. Таким образом, ациклические тетрилены в целом демонстрируют более высокую реакционную способность по отношению к активации малых молекул по сравнению с их циклическими аналогами.

Сильные σ -электронодонорные заместители также имеют тенденцию увеличивать угол R-E-R и, соответственно, уменьшать разницу энергий между ВЗМО и НСМО. Напротив, тетрилены с σ -электроноакцепторными заместителями имеют меньшие углы R-E-R и большую разницу энергий между ВЗМО и НСМО. [99]

Например, введение сильно σ -электронодонорных и объемных силильных или борильных групп в качестве заместителей с элементом, имеющим низкую электроотрицательность [электроотрицательность: Si (1.9), B (2.0)] дестабилизирует силилены, уменьшая разницу энергий между ВЗМО и НСМО. Поэтому борил- или силилзамещенные тетрилены демонстрируют высокую реакционную способность (рисунок 4). [7; 8] Это, в частности, экспериментально было продемонстрировано группами Aldridge, Jones и Mountford. Они показали, что борил- и силил-замещенные аминосилилены **11**[6], **12**[2] имеют относительно большой угол R-Si-R (109,7°, угол N-Si-Si 116,9°) и небольшую разницу энергий между ВЗМО и НСМО (2,04 эВ и 1,99 эВ). Как следствие, они высоко реакционноспособны и легко активируют H_2 даже при комнатной температуре (схема 1.6). [2; 7]

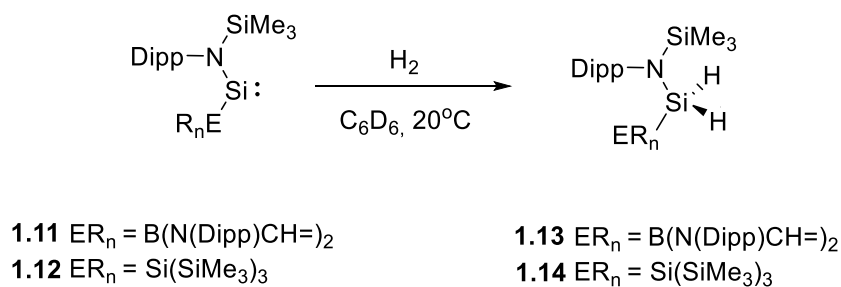
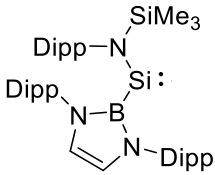
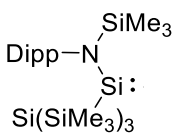
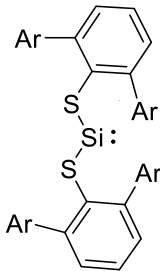
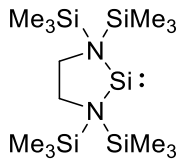


Схема 1.6. Разрыв связи H-H стабильными амидо борил силиленами **1.11** и **1.12**.

Напротив, дисульфино- и циклические диамино-силилены (**1.15**[53] и **1.16**[49; 87]) обладающие гораздо меньшим углом R-Si-R (93,9° и 90,5°) и большими разностями энергий между ВЗМО и НСМО (4,26 эВ и 3,76 эВ), не способны активировать водород.[185]

Таблица 1.2. Разницы энергий ВЗМО и НСМО и углы X-Si-X для различных типов силиленов

				
Соединение	1.11	1.12	1.15	1.16
Угол [°] X-Si-X	109,7	116,9	90,5	93,9
«щель» между ВЗМО и НСМО [эВ]	2,04	1,99	4,26	3,76

1.2 Активация малых молекул (H₂, NH₃ и других) тетриленами (E = Si, Ge, Sn)

1.2.1 Активация малых молекул стабильными силиленами

Циклодиаминосилилены

Хотя циклические тетрилены менее реакционноспособны по отношению к малым молекулам, чем их ациклические аналоги, из литературы известны несколько примеров успешной активации σ -связей циклическими силиленами. Например, стабилизированный β -дикетиминатным лигандом силилен **1.17** способен активировать N-H или S-H-связи в NH₃ или H₂S в мягких условиях. Благодаря π -электронной делокализации силилен **1.17** проявляет более выраженную амбифильность по сравнению с другими циклическими диаминосилиленами [17; 167], и может быть представлен и как аллилоподобная мезомерная форма **1.17**, так и $\beta\pi$ -гетерофульвеновая мезомерная форма **1.17'**, характеризующаяся сильно поляризованной экзоциклической C-C связью. Таким образом, N-гетероциклический силилен **1.17** имеет два реакционных участка: первый - амбифильный силиленовый центр с одной неподеленной электронной парой и пустой p-орбиталью, и второй - сильно поляризованная экзоциклическая связь C-C. При реакции с избытком аммиака первичный кинетический продукт 1,4-присоединения **1.17a** подвергается изомеризации и позволяет получить термодинамический продукт 1,1-присоединения **1.18** (схема 1.7).[157]

Реакция основно-стабилизированного β -дикетиминато силилена **1.17** с газообразным H₂S приводит к образованию донорно-стабилизированного силатиоформамида **1.19**. Это первый пример изолированного силатиоформамида, стабилизированного при помощи внутримолекулярного донирования электронной плотности (схема 1.8).[157]

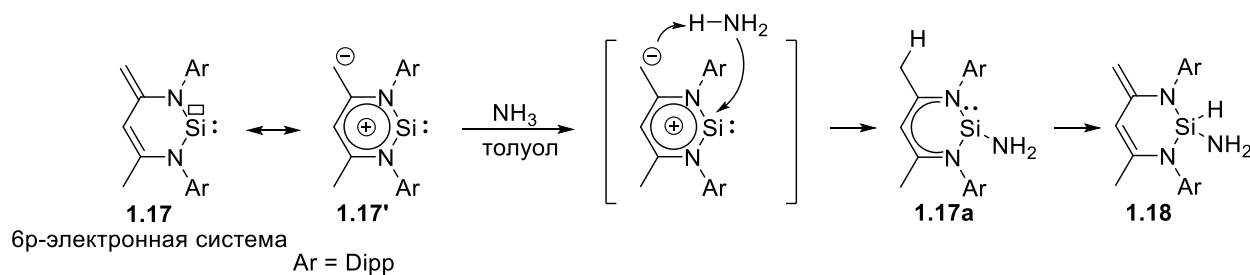


Схема 1.7. Активация связи $\text{NH}_2\text{-H}$ β -дикетиминато силиленом **1.17**.

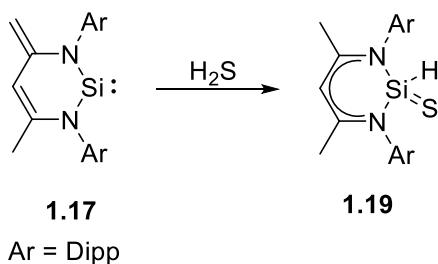


Схема 1.8. Активирование S-H связи при помощи β -дикетиминато силилена **1.17**.

N-гетероциклические силилены (NHSi), стабилизированные 1,1'-ферроценнедиловым лигандом

Как уже упоминалось выше, одним из подходов к повышению реакционной способности *N*-замещенных силиленов является уменьшение электронодонорной способности аминогрупп путем введения в них в сильных электроноакцепторных заместителей.

В 2021 году Siemeling и соавт. показали, что ферроценилзамещенный *N*-гетероциклический силилен **1.20** обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с циклическим диалкилсилиленом **1.17**, являющимся единственным другим стабильным циклическим диаминосилиленом с более, чем пятичленным размером гетероциклического фрагмента. [5; 135] Силилен **1.20** также обладает большим углом N-Si-N (106°) по сравнению с другими циклическими силиленами ($85\text{-}99^\circ$ [17; 49; 56; 60; 67; 167]), что является причиной его повышенной реакционной способности. В частности, **1.20** легко реагирует с CO_2 и N_2O в мягких условиях, тогда как циклический диалкилсилилен **1.17** инертен по отношению к этим молекулам (схема 9). [135] По всей видимости, первой стадией этой реакции является образование промежуточного силанона **1.21** сопровождающееся в случае реакции с CO_2 элиминированием CO, после чего следует циклоприсоединение CO_2 и образование ортокарбоната **1.22**. Также силанон **1.21** может образовываться при реакции **20** с N_2O в бензоле при комнатной температуре, однако в данном случае при последующей димеризации наблюдается образование **23** (схема 1.9).

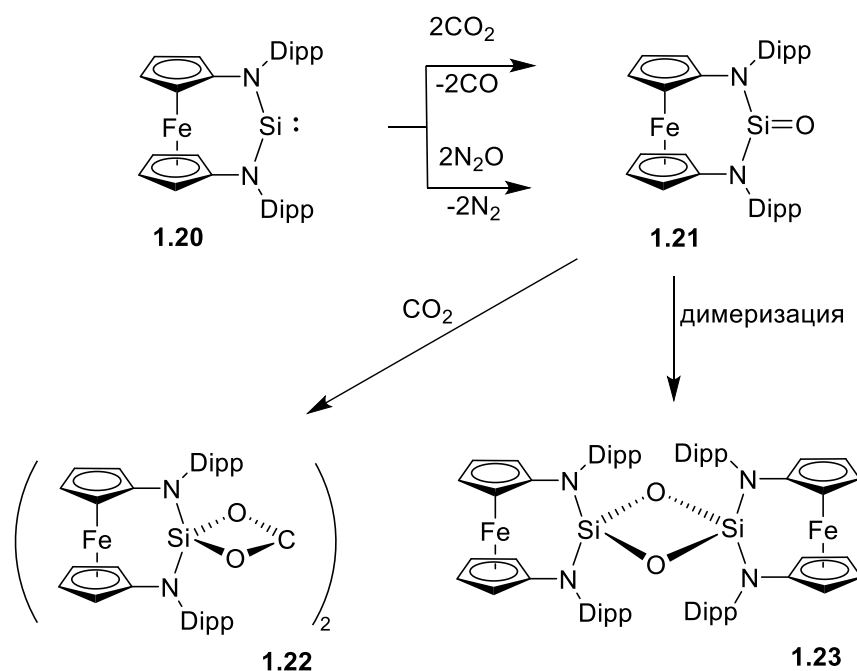


Схема 1.9. Реакции **1.20** с CO_2 и N_2O в мягких условиях в бензоле.

Ферроценил-замещенный N-гетероциклический силилен **1.20** также способен активировать и другие прочные полярные связи H-X. Несмотря на инертность **1.20** к H_2 , он реагирует с H_2O , NH_3 и FcPH_2 в мягких условиях, образуя соответствующие продукты окислительного присоединения (схема 1.10). [5]

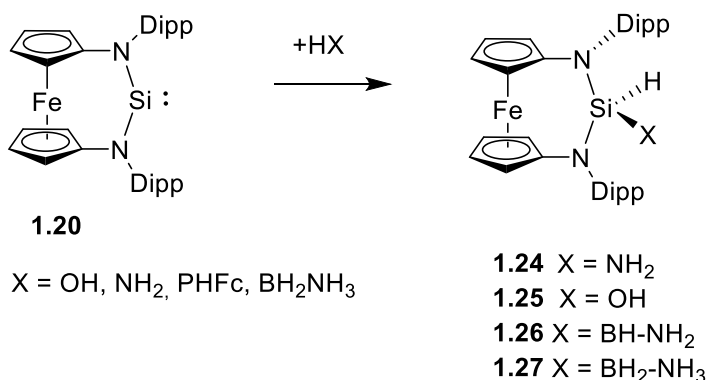


Схема 1.10. Активация связей X-H силиленом **1.20**, стабилизированным 1,1'-ферроценилом.

В результате протекания реакций силилена **1.20** с NH_3 и H_2O были получены продукты внедрения в связи H-X. Однако, данные DFT-расчетов показали, что окислительное присоединение NH_3 или H_2O к силилену **1.20** невозможно из-за высоких энергий активации (42 и 35 ккал/моль соответственно). Поэтому были предложены два альтернативных механизма реакции. Согласно им, активация NH_3 под действием **1.20** происходит через образование дитивно-связанного промежуточного соединения **1.28** с последующим переносом протона от второй молекулы NH_3 и образованием

экспериментально зафиксированного продукта окислительного присоединения **1.24** на сильно экзергонической стадии с общим барьером реакции 20 ккал/моль (схема 1.11, верх). В свою очередь, в случае H_2O реакция происходит через прямое присоединение H_2O по связи Si-N с образованием промежуточного гидросилилена **1.29**. После этого продукт **1.25** образуется на сильно экзергонической стадии через переходный силанон **1.30** посредством переноса протона (схема 1.11, низ). [5]

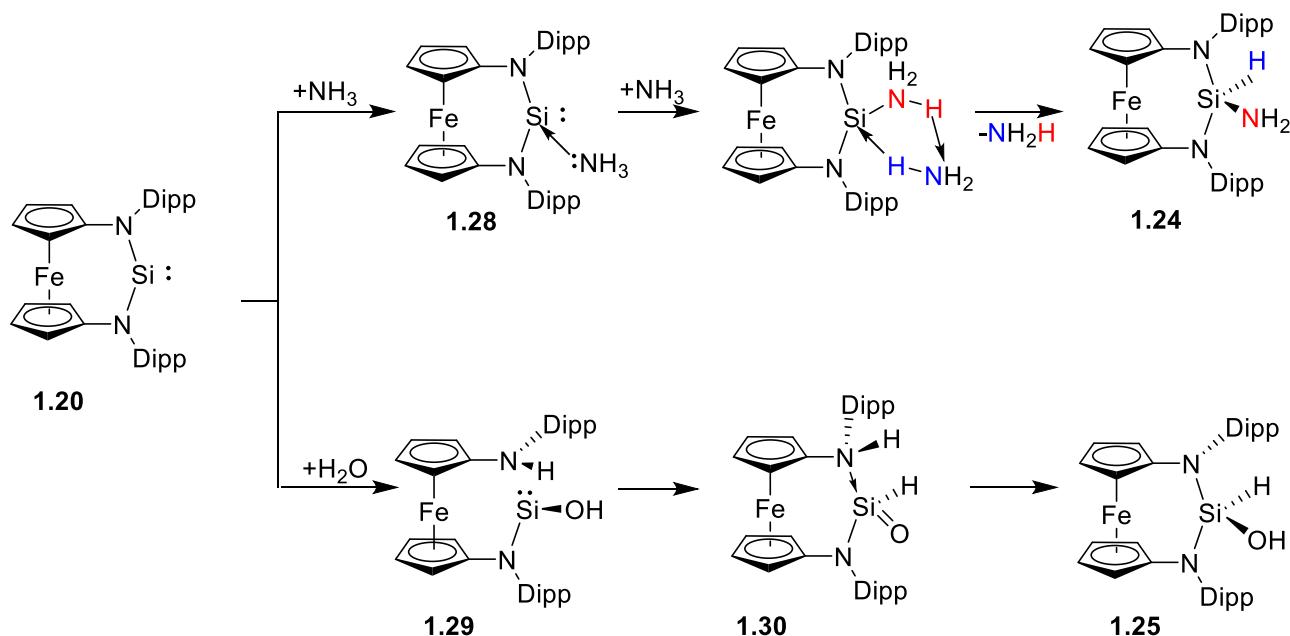


Схема 1.11. Рассчитанные при помощи DFT механизмы активации связей N-H и H-O силиленом **1.20**, стабилизированным 1,1'-ферроценилом.

Также циклический силилен **1.20** реагирует с $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ с получением дигидросилана **1.31** и продукта внедрения в связь B-H **27** в соотношении 1 : 1 (схема 1.12).

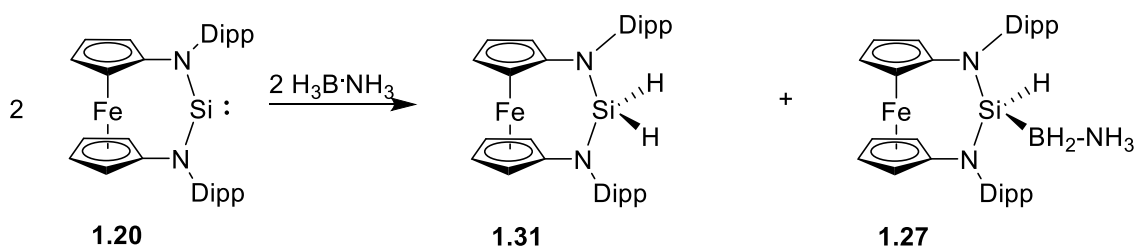


Схема 1.12. Активация связи B-H силиленом **1.20** стабилизированным 1,1'-ферроценилом.

Вероятно, механизм реакции силлена **1.20** с двумя эквивалентами $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ состоит из двух ключевых элементарных стадий. Первая из них является дегидрированием $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ силленом **1.20** и образованием $\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NH}_2$ и силана **1.31**. Затем высокореакционноспособный дигидроамино боран $\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NH}_2$, обладающий вакантной р-орбиталью, реагирует с **1.20** через реакцию внедрения силлена в связь В-Н с образованием переходного силилборана **1.26**, который дегидрирует второй эквивалент $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$, образуя конечный продукт **1.27** (схема 1.13).[5]

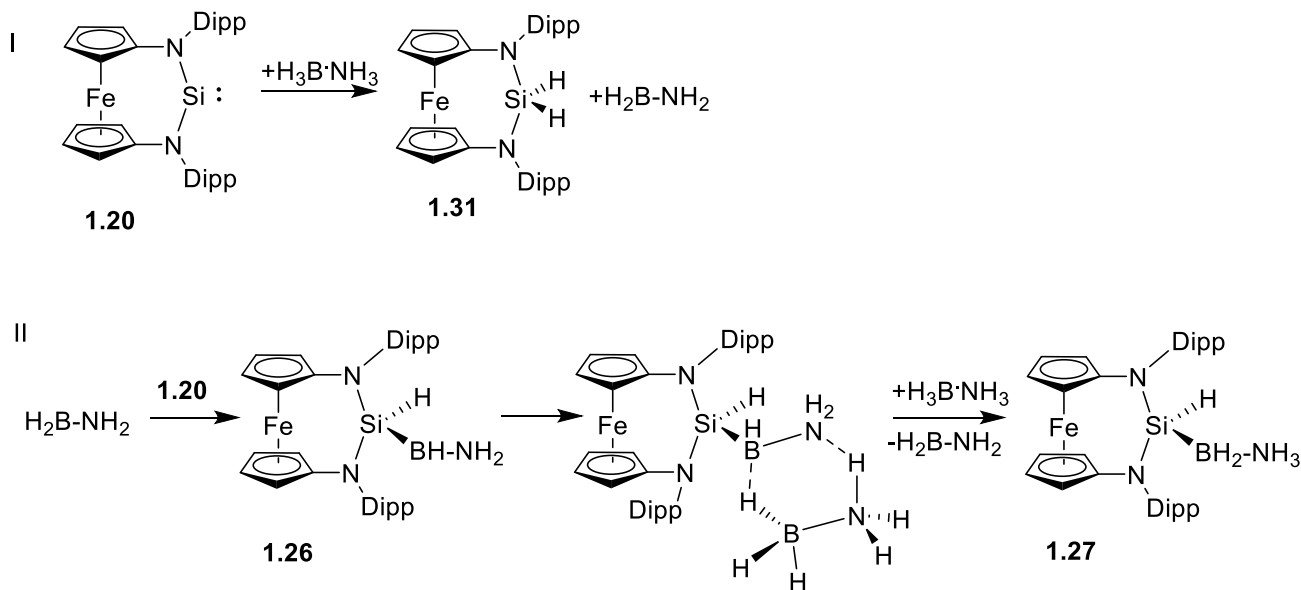


Схема 1.13. Предложенный механизм активации связи В-Н силленом **1.20** стабилизированным 1,1'-ферроценилом.

1.2.2 Активация малых молекул гермиленами

Активация H_2 стабильными диарилгермиленами

Как уже упоминалось выше, первый пример активации малых молекул при помощи комплексов элементов главной группы был продемонстрирован Power в 2005 году, и при этом были использованы стабильные диарилгермилены. В результате реакции образуется герман ArGeH_3 (**1.33**), на основании чего можно предположить промежуточное образование интермедиата гермилена Ar-Ge-H , который, вероятно, реагирует с H_2 . Действительно, стабильные диарилгермилены **1.32** и **1.4** реагируют с H_2 , и в зависимости от стерического объёма заместителей комплексов двухвалентного германия Ge(II) , были выделены два различных продукта. С более объёмным диизопропилфенил-замещённым гермиленом **1.32** реакция с H_2 привела к образованию тригидрида **1.33** с последующим элиминированием HArDipp , в то время как с менее стерически объёмным гермиленом **1.34** образовывался с высоким выходом дигидрид **1.35** (Схема 1.14).[132]

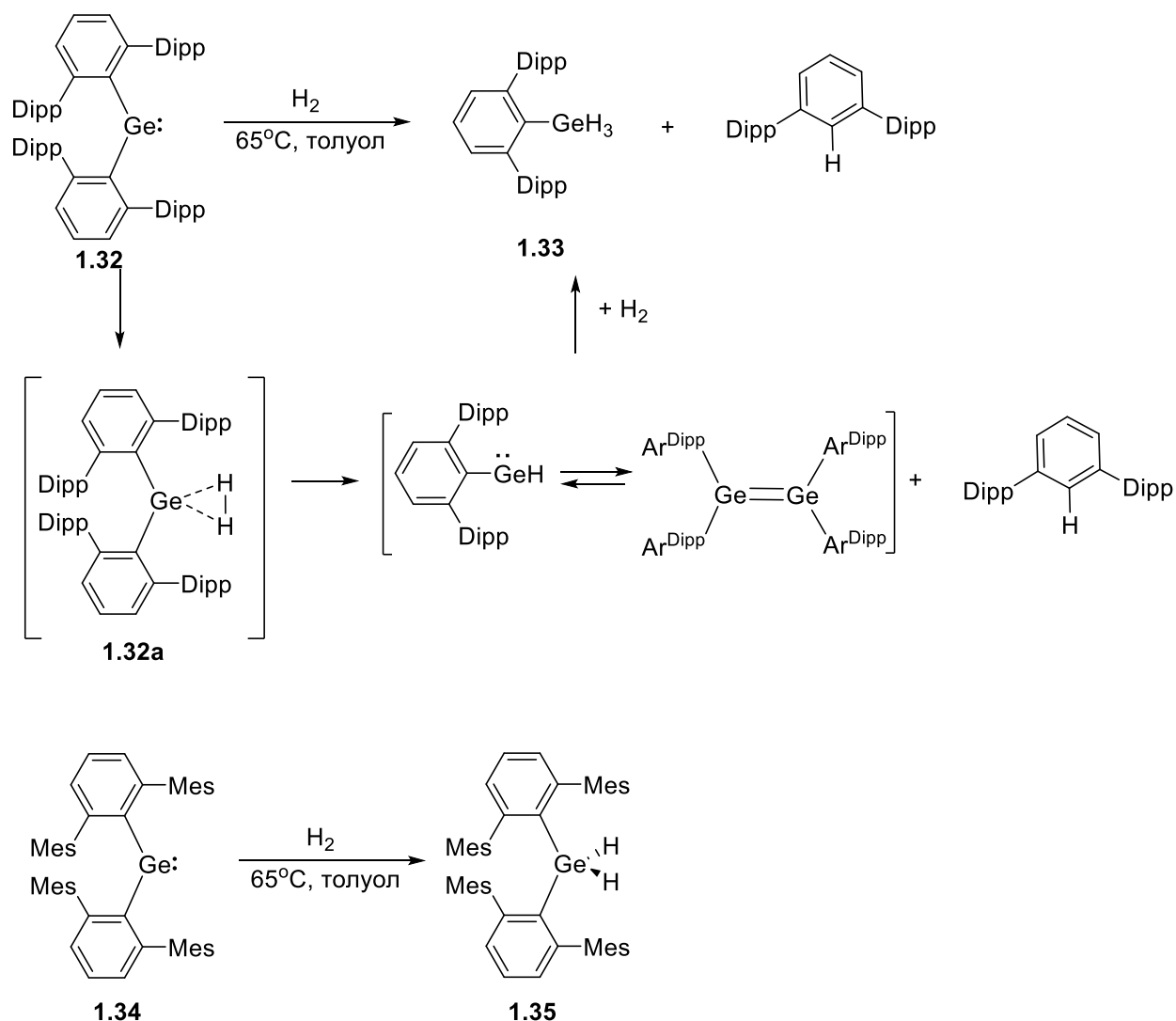


Схема 1.14. Активация связи Н-Н диарилгермиленами **1.32** и **1.34**.

Согласно данным квантово-химических расчетов, на первом этапе обеих реакций НСМО гермилена взаимодействует с σ -орбиталью H_2 . Затем, в случае соединения **1.34**, связь Н-Н разрывается с образованием термодинамически выгодного продукта окислительного присоединения **1.35**. В случае, если в реакцию с H_2 вступает гермилен **1.32**, обладающий стерически более объёмными заместителями на двухвалентном германиевом центре, образуется промежуточный продукт **1.32a**. Значительный стерический объём двух арильных групп является причиной стерической перегруженности данного соединения и его нестабильности. Таким образом, элиминирование $HArDipp$ становится энергетически выгодным, что приводит к образованию переходного моноарилгермилена $ArDippGeH$. Это соединение находится в равновесии со своим димером $Ge=Ge$. На последнем этапе реакции моноарилгермилена $ArDippGeH$ реагирует с H_2 , образуя конечный продукт **1.33**. [132]

Активация NH_3 гермиленами с объемными ароматическими заместителями

Philip P. Power др. также исследовали реакционную способность диарилгермиленов **1.32** и **1.34** по отношению к аммиаку. Интересно, что в обоих случаях реакция с NH_3 приводила к образованию продуктов окислительного присоединения Ge(IV) **1.36** и **1.37**.

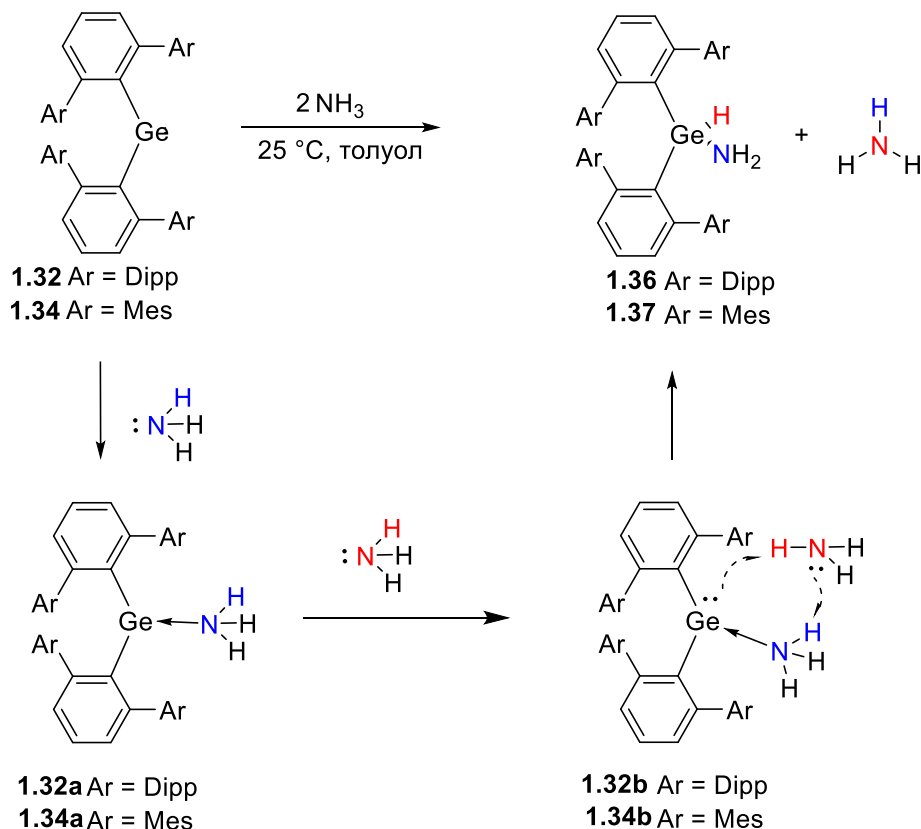


Схема 1.15. Активация связей N-H диарилгермиленами **1.32** и **1.34**.

Согласно данным, полученным DFT-расчетами, в реакции участвуют две молекулы NH_3 . Начальным этапом является координация NH_3 с атомом Ge(II) гермилена, приводящая к образованию переходных комплексов **1.32a** или **1.34a**. Эти ассоциаты реагируют с еще одной молекулой аммиака по реакции метатезиса, что приводит к образованию продуктов **1.36** или **1.37**. Показано, что данный механизм термодинамически более выгоден (на 5,7 ккал моль⁻¹), чем механизм, предполагающий элиминирование аренов с образованием Ar-Ge-NH₂ и H-Ar (Схема 1.15). [132]

1.2.3 Активация малых молекул станниленами:

Активация H_2 станниленами с объемными ароматическими заместителями

В отличие от гермилена **1.34**, его оловосодержащий аналог **1.38** не реагирует с H_2 даже при нагревании до 70 °С. Однако диарилстаннилен **1.39** с более стерически объемными заместителями у двухвалентного Sn(II)-центра реагирует с водородом при 65 °С, образуя

димер арилгидростаннилена **1.40** и элиминированный арен. Такая разница в реакционной способности между станниленами **1.38** и **1.39** может быть объяснена увеличением угла связи R-Sn-R станнилена **1.39** по сравнению с **1.38** ($117,6^\circ$ против $114,7^\circ$), что приводит к более высокой реакционной способности вследствие меньшей энергетической «щели» ВЗМО-НСМО (Схема 1.16).[36; 132]

Реакция начинается с присоединения H_2 к станнилену **1.39** и образования промежуточного H_2 -координированного соединения **1.39a**. Значительный стерический объём двух больших арильных групп наряду с лабильным характером связи Sn-C (слабее, чем связь Ge-C) способствует элиминированию аренов вместе с образованием гидростаннилена $ArDippSnH$, который впоследствии димеризуется до продукта **1.40**. Процесс димеризации термодинамически выгоден ($-20,0$ ккал моль $^{-1}$) и таким образом, ведет к легкому элиминированию аренов. Таким образом, большой атомный размер олова по сравнению с германием наряду с большей стабильностью двухвалентного состояния Sn(II) делает элиминирование аренов более выгодным для соединений олова.

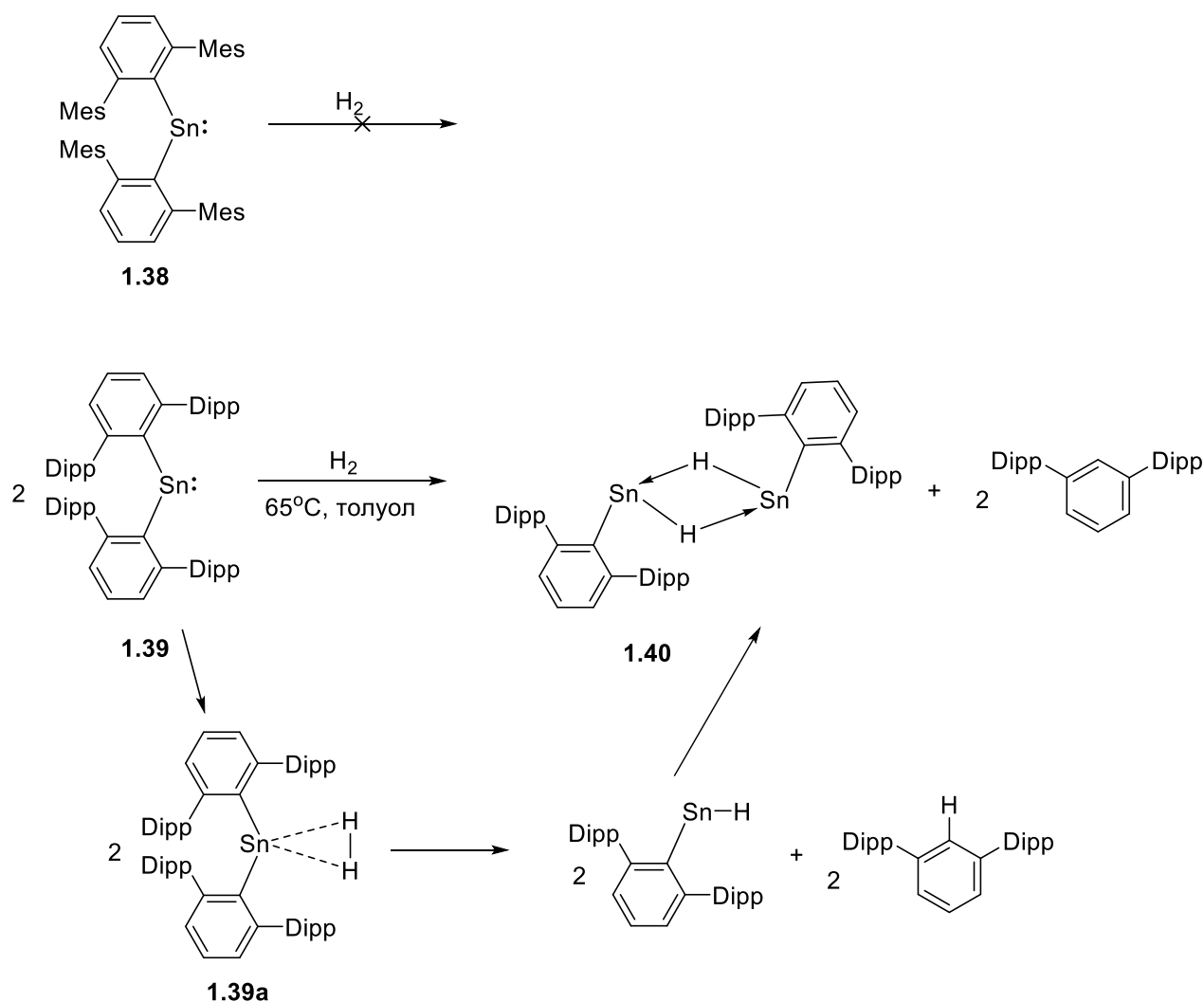


Схема 1.16. Активация связи H-H диарилстанниленом **1.39**.

Активация NH_3 станниленами с объемными ароматическими заместителями

Реакции станниленов **1.38** и **1.39** с NH_3 приводят к образованию аминарил-станниленовых димеров **1.41** и **1.42** с сопутствующим элиминированием аренов (схема 1.17). В отличие от гермиленов, их оловянные аналоги предпочтительно реагируют с элиминированием одного из ароматических заместителей и образованием димера **1.41** (термодинамически выгодного на 20,3 ккал моль⁻¹), а не в реакцию окислительного присоединения с образованием соответствующего продукта $\text{Ar}^{\text{Mes}}\text{Sn}(\text{H})\text{NH}_2$ (такая реакция энергетически невыгодна на 2,2 ккал моль⁻¹). Соединение **1.39**, обладающее более объёмными заместителями, чем **1.38** вступает в реакцию с аммиаком по аналогичному механизму. [36; 132; 186] Следует отметить, что реакции станниленов с H_2 и NH_3 можно рассматривать как последовательные процессы окислительного присоединения/восстановительного элиминирования. Однако, они протекают легче, чем аналогичные реакции для гермиленов из-за более слабой связи Sn-C.

Как уже упоминалось, окислительное присоединение и восстановительное элиминирование являются двумя ключевыми этапами множества каталитических процессов. Главным участником, отвечающим за устойчивое развитие этих процессов, является образованная переходным металлом редокс-пара $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+2)+}$, в связи с чем комплексы переходных металлов являются неотъемлемой частью современного катализа. [13; 21; 36; 186]

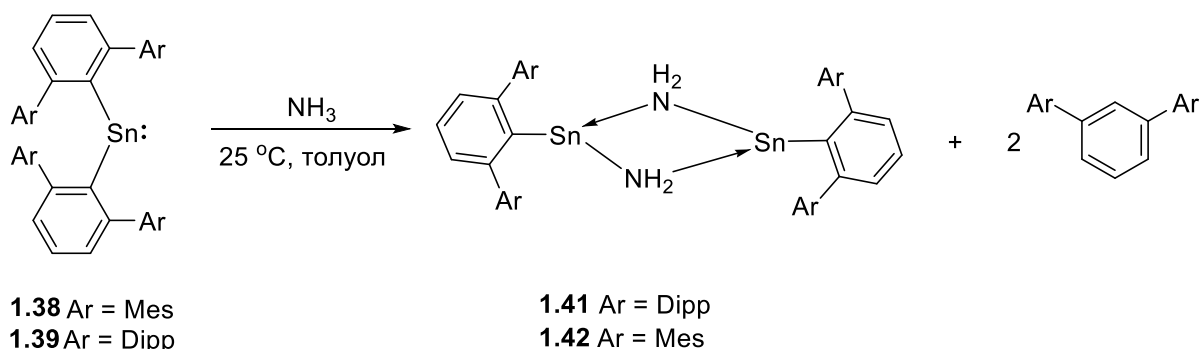


Схема 1.17. Активация связи $\text{NH}_2\text{-H}$ диарилстанниленами **1.38** и **1.39**.

Активация малых молекул станниленами с объемными диборильными заместителями

Как уже упоминалось, введение в молекулу тетриленов сильных σ -донорных заместителей приводит к тому, «щель» НСМО-ВЗМО становится относительно небольшой. В результате такие соединения вступают в реакции окислительного присоединения легче, чем их аналоги без σ -донорных заместителей. [45] В частности, согласно результатам, опубликованным группой Aldridge и соавт., высокореакционный станнилен **1.43** с двумя электроположительными борильными заместителями активирует широкий спектр малых

молекул. При этом в результате реакций окислительного присоединения образуются соответствующие производные олова(IV) (Схема 1.18).[45]

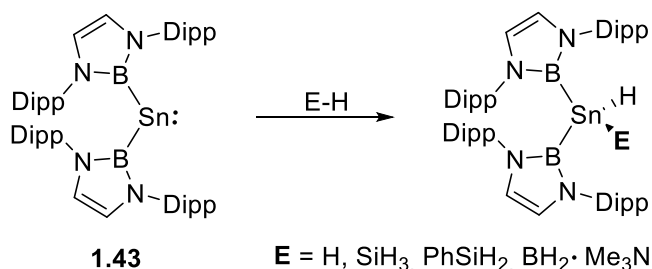


Схема 1.18. Реакционная способность диборилстаннилена по отношению к E-H связям.

Продукты реакций окислительного присоединения H_2O или NH_3 к диборилстаннилену **1.43** нестабильны. Вследствие этого они вступают в последующую реакцию восстановительного элиминирования борилового спирта и борил-амин (Схема 1.19).[45] Таким образом, стехиометрическое окислительное присоединение/восстановительное элиминирование на основе разрыва/образования связей было продемонстрировано для тяжелого тетрилена (станнилена) при комнатной температуре.

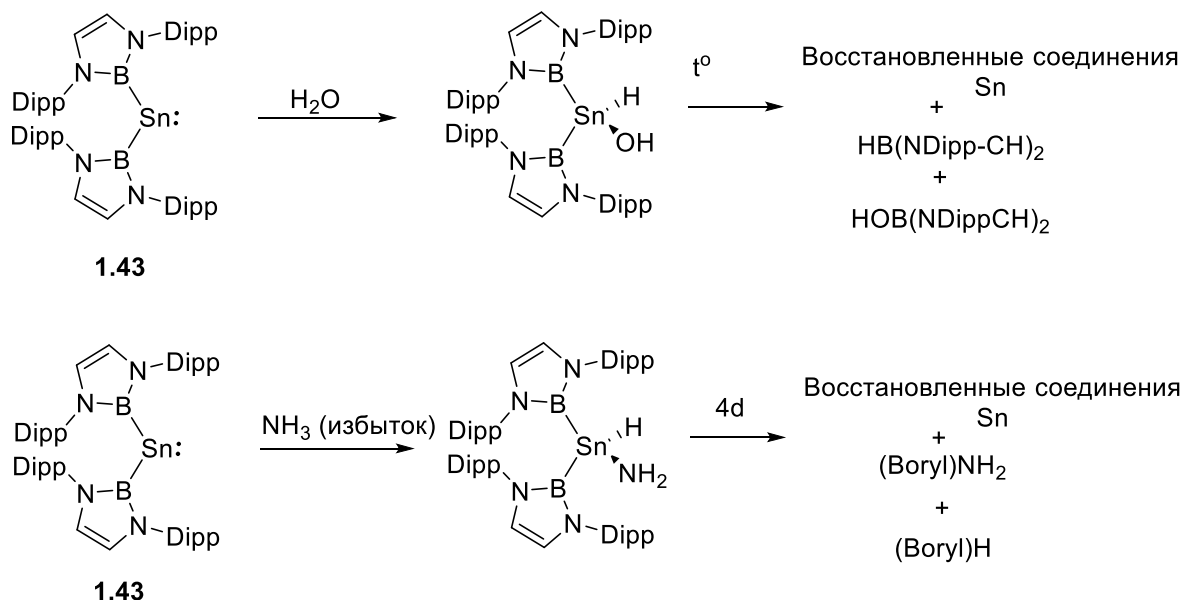


Схема 1.19. Реакционная способность диборилстаннилена **1.43** с H_2O и NH_3 : окислительное присоединение с последующим восстановительным элиминированием

1.3 Плюмбилены

Плюмбилены (R_2Pb ·) являются наиболее тяжелыми аналогами карбенов среди других тетриленов (рис. 1.5). Как уже отмечалось, стабильность тетриленов возрастает с

увеличением главного квантового числа (n) из-за релятивистских эффектов. Например, дихлорсилилен SiCl_2 является трудно выделяемым неустойчивым соединением, дихлоргермилен стабилен в виде комплекса с диоксаном GeCl_2 (диоксан), а дихлорстаннилен SnCl_2 и дихлорплюмбилен PbCl_2 являются стабильными соединениями. [99] Это означает, что среди всех других тетриленов плюмбилены обладают наибольшей стабильностью. Может сложиться впечатление, что из-за повышенной стабильности этих соединений плюмбилены становятся наиболее «скучными» и наименее интересными представителями тетриленов, однако в действительности это не так. Высокая стабильность производных двухвалентного свинца делает плюмбилены достаточно перспективными соединениями для разработки новых каталитических систем, поскольку стадия восстановительного элиминирования, из общих предпосылок, в ряду тетриленов протекает для них легче всего.

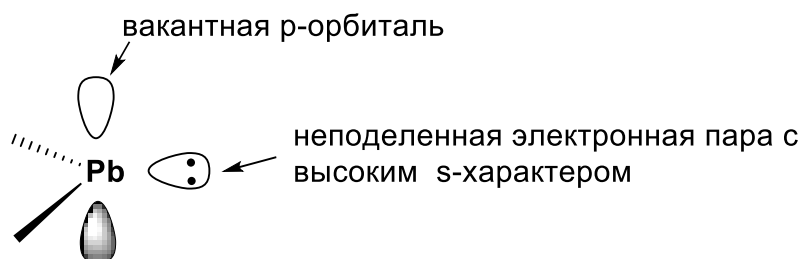


Рисунок 1.5. Синглетное спиновое состояние плюмбиленов.

1.3.1 Синтез стабильных плюмбиленов

Диарилплюмбилены

Первые попытки синтеза низковалентных комплексов свинца относятся к 1956 году, когда был синтезирован первый тщательно охарактеризованный сэндвичевый комплекс Pb(II) - $\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. [59] Двадцать лет спустя еще один пример успешного синтеза стабильных σ -связанных соединений Pb(II) был представлен группой Lappert и соавт. Диалкил- и диаминоплюмбилены $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и $\text{Pb}(\text{NR})_2$ полученные Lappert, отличаются легкостью синтеза, они стабильны и могут храниться долгое время в инертной атмосфере. Эти свойства сделали их широко используемыми прекурсорами для получения новых плюмбиленов. [29; 47]

В 1991 году Edelman и соавт. синтезировали первый стабильный диарилплюмбилен **1.44**. [29] Было показано, что реакция двух молярных эквивалентов литированного 2,4,6-трис-(трифторметил)фенильного лиганда с PbCl_2 и последующая перекристаллизация из н-гексанового раствора приводит к получению крупных желтых кристаллов **1.44** (схема 1.20).

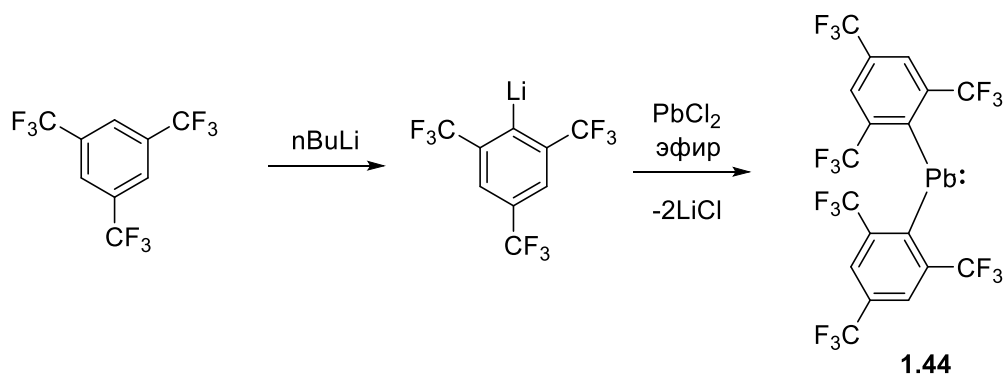


Схема 1.20. Синтез диарилплюмбилена **1.44**.

Плюмбилен **1.44** термически стабилен вплоть до 58 °С, которая является его температурой плавления. Это соединение в твердом состоянии не чувствительно к свету, но в растворе медленно разлагается под его воздействием. Рентгеноструктурный анализ плюмбилена **1.44** показал, что его структура мономерна и дополнительно стабилизирована четырьмя слабыми межмолекулярными $\text{Pb} \cdots \text{F}$ взаимодействиями (длины связей $\text{Pb} \cdots \text{F} = 2.785 - 2.966 \text{ \AA}$). Соединение имеет значительно искривленную структуру с углом Ar-Pb-Ar 94,5°. Плюмбилен **1.44** легко реагирует с двумя молярными эквивалентами 2,4,6-(CF_3) $\text{C}_6\text{H}_2\text{SH}$, образуя бис-тиолят плюмбилена **1.45** при сопутствующем этому образованием трис-трифторметил бензола (схема 1.21).[29]

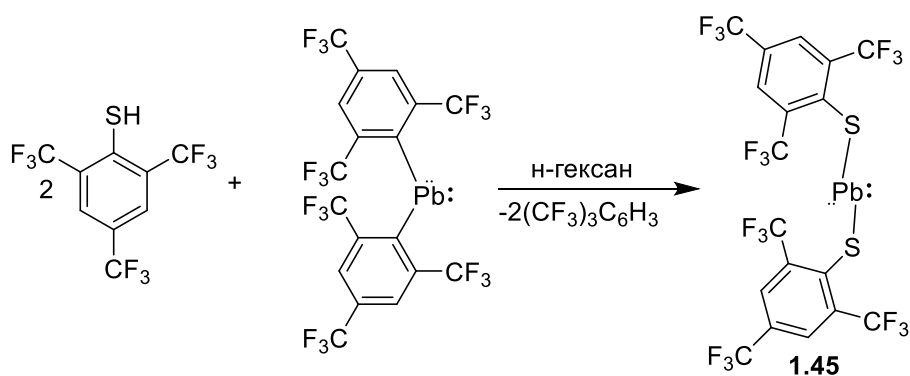


Схема 1.21. Синтез бис-тиолят плюмбилена **1.45**.

В 1997 году Р. Power описал синтез стабильного диарилплюмбилена **1.46**. Подобно соединению **1.44**, плюмбилен **1.46** был получен в результате реакции PbCl_2 с двумя эквивалентами $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ (схема 1.22). По сравнению с **1.44** плюмбилен **1.46** значительно более термически стабилен и обладает более высокой температурой плавления (175 - 199 °С). Вероятно, такая высокая термическая устойчивость **1.46** является следствием более эффективной кинетической стабилизации двумя объёмными - $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ группами. На УФ-спектре **1.46** присутствует пик поглощения при длине волны около 526 нм, а на ^{207}Pb

ЯМР-спектре наблюдается сигнал при 3870 м.д. Из толуольного раствора были получены фиолетовые кристаллы, стабильные в отсутствии воздуха и влаги, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В твердом состоянии плюмбилен **1.46** существует в изоморфной и изоструктурной форме и имеет V-образную структуру с самой короткой длиной связи Pb-Pb на менее 8,409(1)Å и углом L-Pb-L 114,5(6)°. [164]

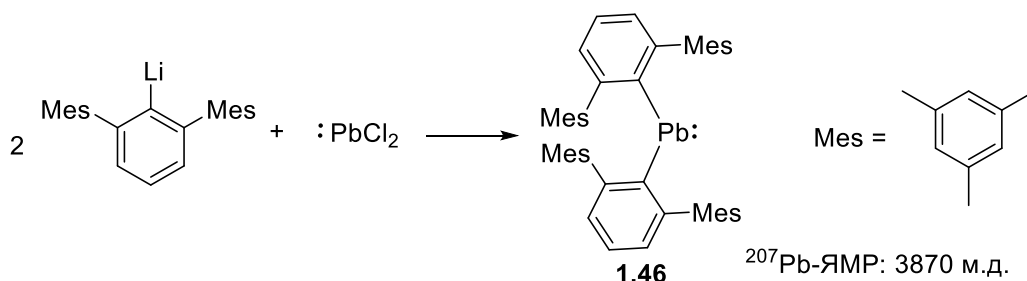


Схема 1.22. Синтез диарилплюмбилен **1.46**.

Диаминоплюмбилены

Плюмбилен Лапперта (Lappert) **1.47** был получен реакцией литированного гексаметилдисилазана, $\text{NLi}(\text{SiMe}_3)_2$ с PbCl_2 в диэтиловом эфире с хорошим выходом (69%) в виде желтого кристаллического вещества (схема 1.23). [63; 161] **1.47** существует в виде мономера как в растворе, так и в твердом состоянии, что является результатом эффективной термодинамической и кинетической стабилизации электронодефицитного атома свинца бис(триметилсилил)аминозаместителями. [47; 189] На спектре ^{207}Pb ЯМР присутствует синглетный сигнал в слабом поле ($\delta = 4916$ м.д.), соответствующий дикоординированному атому свинца. [47; 189] Это значение значительно смещено в сильное поле по сравнению с полученным для диалкилплюмбилен Лапперта $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\delta = 9110$ м.д.). [190] Такая значительная разница в химических сдвигах этих соединений может быть следствием внутримолекулярного донирования электронной плотности атомов азота на свободную p-орбиталь в **1.47**.

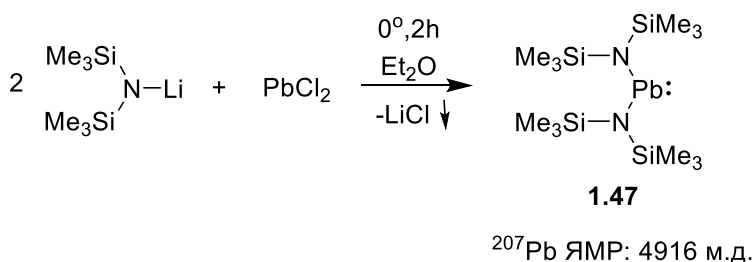


Схема 1.23. Синтез диаминоплюмбилен Лапперта (Lappert) **1.47**.

Рентгеноструктурный анализ плюмбилена **1.47** выявил V-образную мономерную структуру данного соединения с углом связи N-Pb-N 103,6°. [50] Хорошо известно, что реакционная способность тетриленов коррелирует со значением угла связи вокруг двухвалентного атома M(II). Таким образом, принимая во внимание большой угол N-Pb-N в **1.47**, можно было бы ожидать, что эта молекула будет легко активировать малые молекулы. Действительно, в 2020 году Siemeling и др. в ходе исследования взаимосвязи угла связи при атоме свинца и реакционной способности различных диаминоплюмбиленов по отношению к аммиаку показали, что **1.47** сразу же вступает в реакцию аммонолиза с последующим образованием имида свинца PbNH в виде оранжевого твердого вещества (схема 1.24). [43]

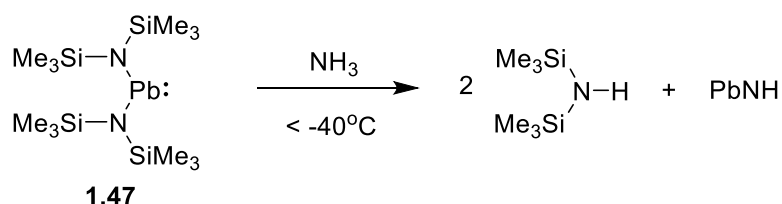


Схема 1.24. Реакция диаминоплюмбилена Лапперта (Lappert) **1.47** с NH₃.

Те же авторы сообщили о синтезе серии стабильных диаминоплюмбиленов **1.49**, **1.52** и **1.53** (схема 1.25). Пятичленный циклический плюмбилен **1.49** был получен в виде желтых кристаллов в результате реакции плюмбилена Лапперта (Lappert) **1.47**[63] с *o*-C₆H₄[N(H)Si(*t*-Bu)Me₂]₂ с хорошим выходом (71%). В спектре ЯМР ²⁰⁷Pb наблюдался синглетный сигнал при = 3440 м.д., соответствующий атому свинца(II). Угол N1-Pb-N2 был определен как 78°. Шестичленный плюмбилен **1.52** и его более стерически затрудненный аналог **1.53** были получены тем же синтетическим путем в твердом виде с хорошими выходами (88% и 85% соответственно). При этом **1.53** был охарактеризован с помощью методов ЯМР и РСА. На спектре ²⁰⁷Pb ЯМР **1.53** присутствует синглетный сигнал при = 2344 м.д., соответствующий ядру двухвалентного свинца. [43] Такое значительное различие между сдвигами ²⁰⁷Pb ЯМР у **1.49** и **1.53** может быть следствием увеличения ароматической системы в случае **1.53**, которая значительно влияет на геометрию молекулы и, таким образом, на эффективность р-донирования атомов азота. Углы связей N1-Pb-N2 в **1.52** и **1.53** составляют около 83°.

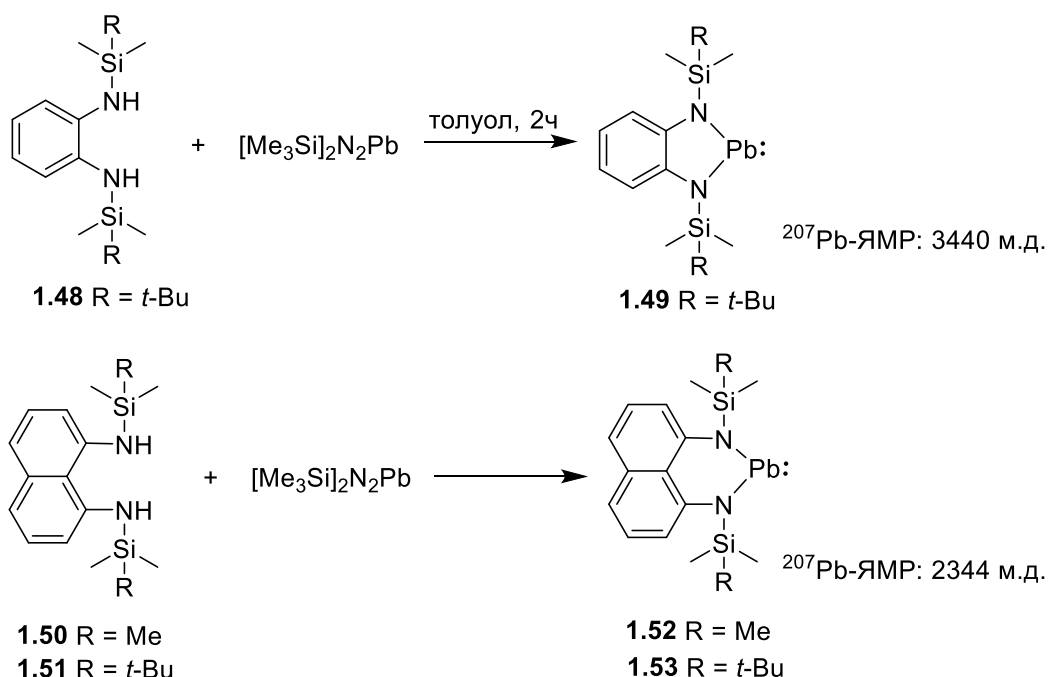


Схема 1.25. Синтез пятичленного диаминоплюмбилен **1.49** и шестичленных диаминоплюмбиленов **1.52, 1.53**.

Взаимосвязанность валентного угла при атоме свинца и реакционной способности данных плюмбиленов была исследована на примере их реакций с аммиаком. Было показано, что пятичленный плюмбилен **1.49** не реагирует с аммиаком даже при повышенных температурах, тогда как шестичленные плюмбилены **1.52** и **1.53** легко подвергались аммонолизу. В случае плюмбилен **1.52** авторы смогли выделить промежуточный димер **1.54**, поддерживая температуру ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (схема 1.26). [43]

Таким образом, как было отмечено в разделе 2.2, валентный угол при центральном двухвалентном атоме в тетриленах сильно влияет на их реакционную способность. Увеличение значения этого угла приводит к снижению величины энергетической «щели» ВЗМО-НСМО и, следовательно, к уменьшению энергетической разницы между синглетным и триплетным спиновым состоянием тетриленов и, следовательно, к увеличению их способности активировать малые молекулы. Авторы данной работы в явном виде показали эту взаимосвязь на примере наиболее тяжелых тетриленов - плюмбиленов. [43]

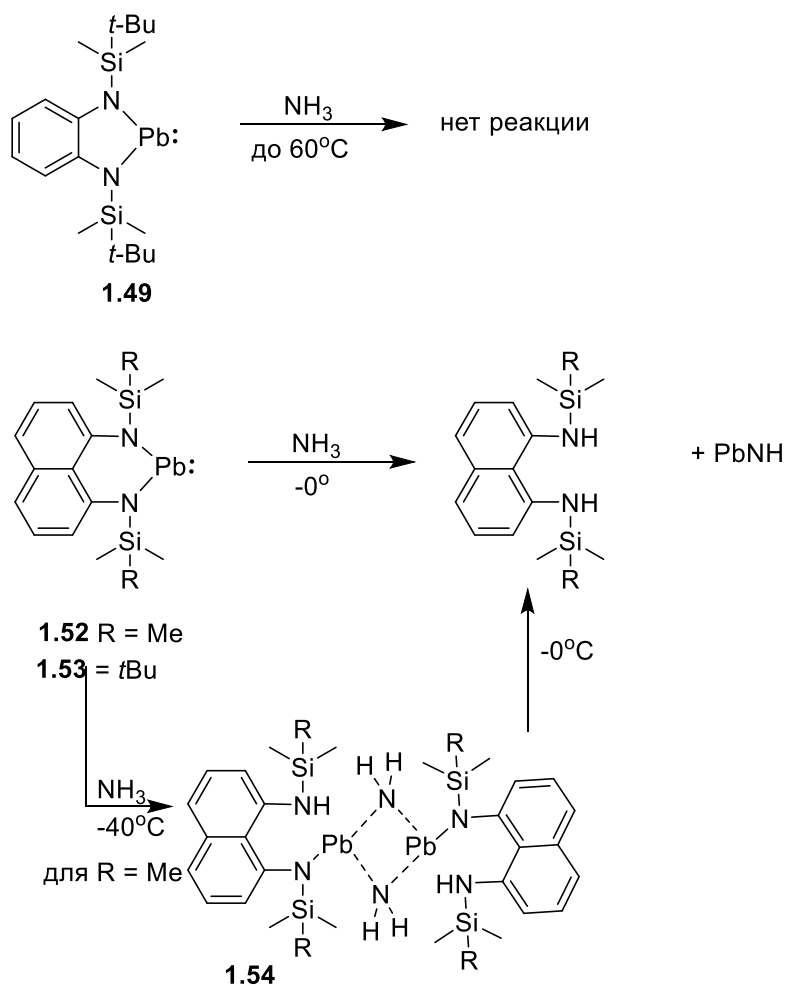


Схема 1.26. Взаимодействие пятичленного диаминоплюмбиленов **1.49** и шестичленных диаминоплюмбиленов **1.52**, **1.53** с аммиаком.

Еще одним примером N-гетероциклического плюмбиленов на основе ферроценового лиганда является полученное в 2018 году производное **1.55**. Попытки синтезировать его непосредственно путем трансаминирования между диамином **1.55a** и плюмбиленом Лапперта (Lappert) **1.47** привели к обратимому образованию несимметричного димера **1.56** из первоначально образовавшегося мономерного плюмбиленов **1.55**. Однако в присутствии основания Льюиса (DMAP или ^{Me}Ime) были получены соответствующие мономерные комплексы **[1.55(DMAP)]** или **[1.55(^{Me}Ime)]**. При попытке выделить дикординированный плюмбилен **1.55** путем добавления одного эквивалента кислоты Льюиса BPh₃ была получена смесь 1 : 1 **1.55** и соответствующего комплекса кислоты Льюиса с основанием BPh₃. На спектре ²⁰⁷Pb ЯМР наблюдался синглетный сигнал, соответствующий атому свинца **1.55** при $\delta = 4333$ м.д., что находится в том же диапазоне, что и другие зарегистрированные химические сдвиги диаминоплюмбиленов. [190] Когда кислотно-основные аддукты Льюиса были удалены из реакционной смеси, наблюдалось образование димера **1.56**. Вероятно, комплекс

[LB->BPh₃] стабилизирует высокореакционный плюмбилен **1.55** посредством вторичного взаимодействия (схема 1.27).[134]

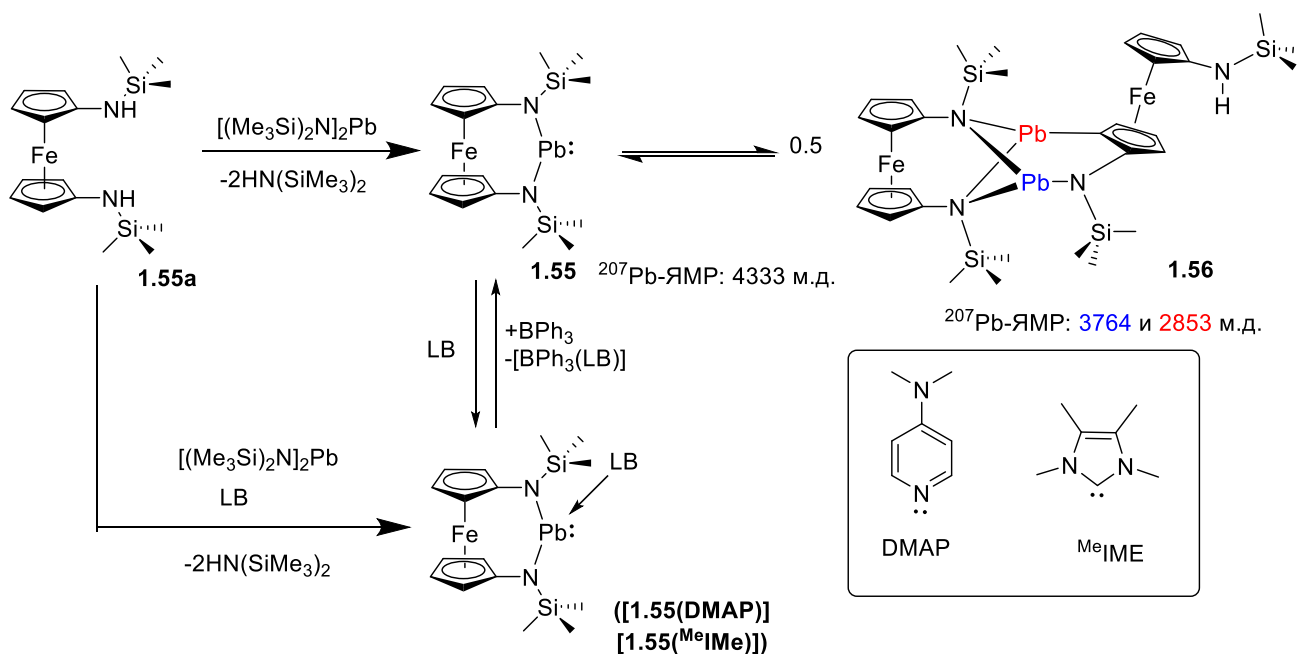


Схема 1.27. Синтез и равновесие мономер-димер между плюмбиленом **1.55** и его димером **1.56**. Стабилизация плюмбиленов основаниями Льюиса.

Согласно расчетным данным, процесс димеризации протекает через разрыв связи C-H наряду с образованием связей Pb-C и N-H, а не через присоединение атома свинца к связи C-H. Таким образом, это вероятно первый пример активации C-H связи плюмбиленом (схема 1.28). Два сигнала ^{207}Pb ЯМР, отвечающие димеру **1.56**, присутствуют при 3764 и 2853 м.д. В спектре ^{13}C ЯМР сигнал, соответствующий атому C-Pb(II), представляет собой дублет при 182 м.д. с большой константой связи ($^1J_{\text{CPb}} = 1280$ Гц).[134] Данная димеризация обратима.

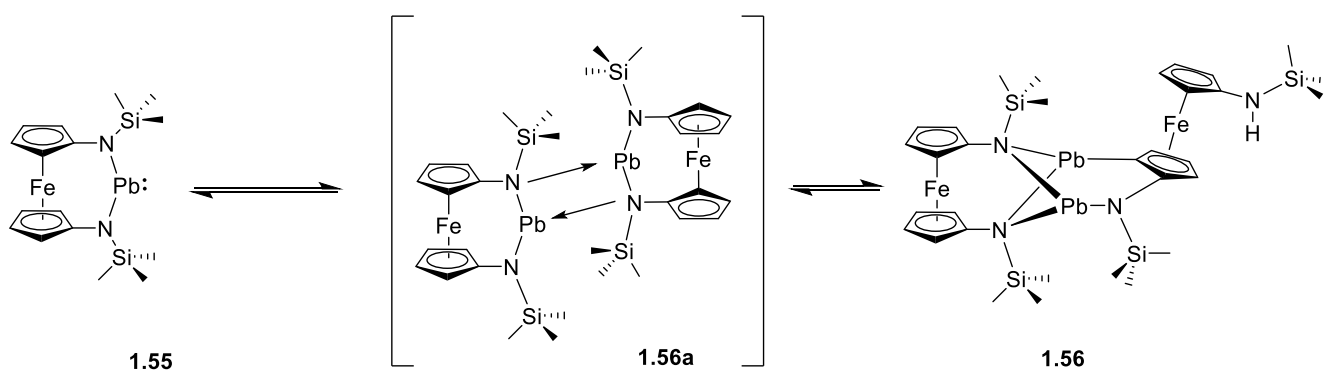


Схема 1.28. Димеризация плюмбилена **1.55**.

1.3.2 Синтез донорно-стабилизированных трикоординированных плюмбиленов

Стабильные диаминоплюмбилены с ферроценовым лигандом

О синтезе шестичленного циклического плюмбилена **1.57** было сообщено Siemeling и соавт. в 2018 году, как и об его аналоге **1.55**. При этом в отличие от **1.55**, более стерически затрудненный **1.57** может быть легко получен простой реакцией трансаминирования между диамином **1.57a** и диаминоплюмбиленом $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ (схема 1.29).

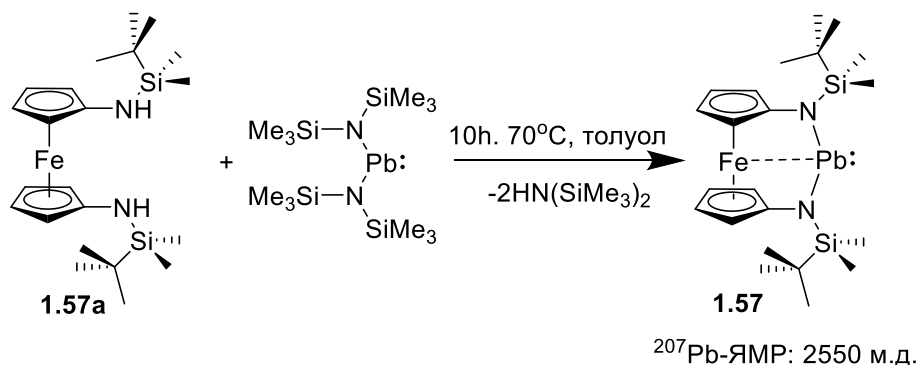


Схема 1.29. Синтез диаминоплюмбилена **1.57**.

В спектре ^{207}Pb ЯМР **1.57** наблюдается синглетный сигнал при $\delta = 2550$ м.д., который находится в диапазоне значений химических сдвигов характерных для трикоординированного, а не дикординированного атома свинца. Это может быть объяснено дополнительным внутримолекулярным взаимодействием электронодефицитного атома свинца Pb(II) с богатым электронами фрагментом Fe(II) . Данный вывод подтверждается результатами РСА, которые показали расстояние Fe-Pb равное $3,27 \text{ \AA}$, что лишь немногим больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для Fe ($1,32 \text{ \AA}$) и Pb ($1,46 \text{ \AA}$). Расчеты DFT подтверждают наличие слабой ковалентной связи металл-металл в данном соединении.

Валентный угол образованный вокруг центрального атома двухвалентного свинца N1-Pb-N2 **1.57** равен $99,2(4)^\circ$,^[134] что заметно больше, чем у других шестичленных гетероциклических плюмбиленов **1.52** и **1.53** (ок. 83°).^[43] Как следствие, его способность активировать малые молекулы является повышенной (большие значения углов R-M(II)-R приводят к меньшим значениям энергетических «щелей» ВЗМО-НСМО), и плюмбилен **1.57** легко реагирует с аммиаком при низкой температуре (схема 1.30).^[43]

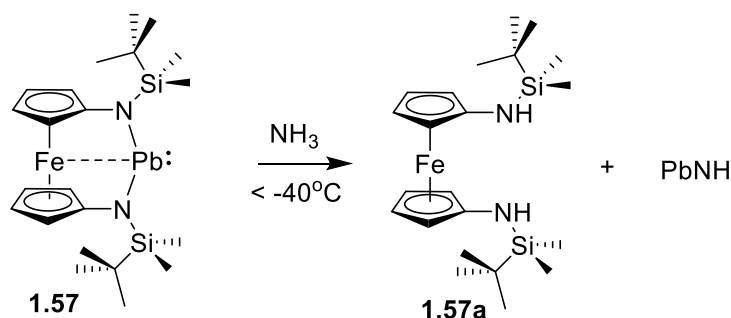


Схема 1.30. Реакция **1.57** с аммиаком.

Диаминоплюмбилены, стабилизированные дикетиминатом

Дикетиминат традиционно используется в качестве лиганда для эффективной стабилизации металлов в низких степенях окисления за счет образования одной ковалентной связи между аминным фрагментом лигандной системы и атомом металла и одной координационной связи между иминовым фрагментом лиганда и металлом. При этом в случае тетриленов достигается дополнительная стабилизация за счет вовлечения неподеленной электронной пары тетрилена в ароматическую систему. В 2009 году группа Roesky сообщила о синтезе NacNac-стабилизированного хлорплюмбилен **1.58**, который был получен реакцией литированного дикетиминатного лиганда с одним молярным эквивалентом дихлорида свинца в ТГФ (схема 31). [47] На спектре ^{207}Pb ЯМР **1.58** присутствует синглетный сигнал при 1413 м.д., соответствующий Pb(II). Благодаря резонансному эффекту оба атома азота выступают в роли донорных лигандов при стабилизации атома Pb(II) (**1.58A** и **1.58B** на схеме 1.31). Это было подтверждено с помощью РСА **1.58**, который показал симметричную структуру молекулы. Центральный атом свинца в **1.58** имеет искаженную тригонально-пирамидальную геометрию.

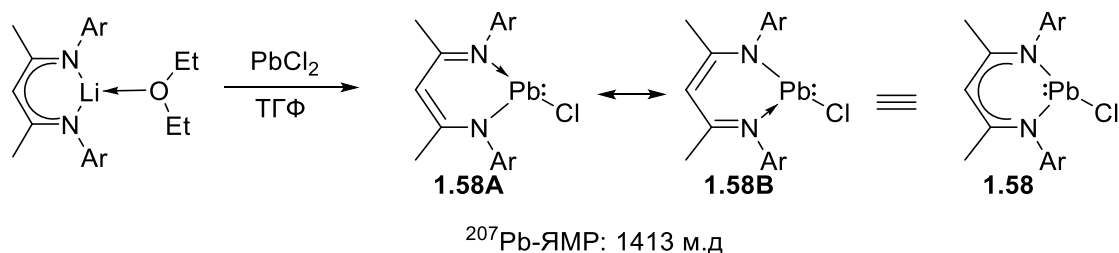
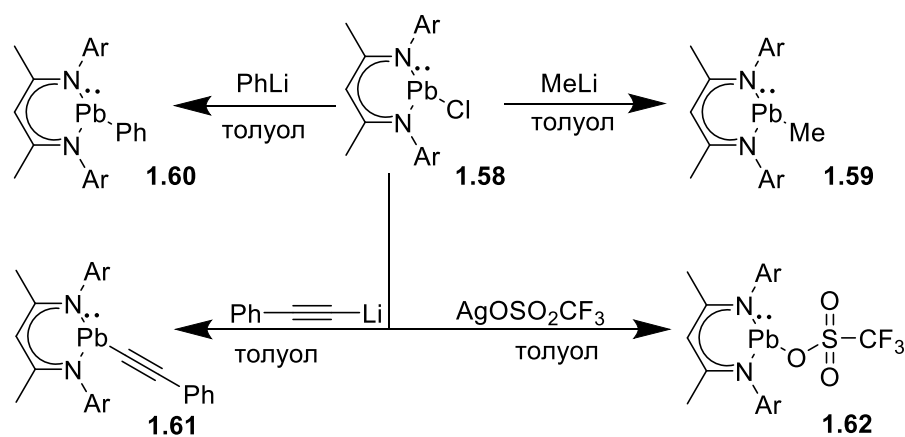


Схема 1.31. Синтез β -дикетиминато стабилизированного плюмбилен **1.58**.

Благодаря наличию атома хлора в качестве заместителя, **1.58** легко реагирует с различными нуклеофильными реагентами, такими как MeLi, PhLi и Ph-CC-Li, образуя соответствующие плюмбилены **1.59-1.62** (схема 1.32).



^{207}Pb -ЯМР: 1334 м.д.

Схема 1.32. Реакционная способность β -NacNac стабилизированного плюмбилена **1.58**.

Реакция отщепления хлорида из **1.58** в присутствии трифлата серебра приводит к образованию продукта присоединения трифлат-аниона **1.62**, в котором анион координирован с атомом Pb(II) , вместо катиона Pb(II) . Этот трифлат-замещенный плюмбилен **1.62** интересен как потенциальный предшественник для ряда реакций, поскольку трифлат-анион представляет собой известную хорошо уходящую группу. На спектре ^{207}Pb ЯМР **1.62** присутствует синглетный сигнал 1334 м.д, близкий к химическому сдвигу хлорплюмбилена **1.58**. [47]

Плюмбилены, стабилизированные лигандом NON

Гибкий и лабильный NON-лиганд (NON = 4,5-бис(2,6)-диизопропилфенил-амино-2,7-ди-терт-бутил-9,9-диметил-ксантен) был использован группой Breher для получения плюмбилена нового типа. Донорно-стабилизированный диаминоплюмбилен **1.63** был синтезирован реакцией трансаминирования между $(\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2)$ и NON-H **63a** (схема 1.33). В его спектре ^{207}Pb ЯМР синглетный сигнал со сдвигом 2928 м.д. соответствует атому двухвалентного свинца. Плюмбилен **1.63** был выделен с хорошим выходом (81%) в виде фиолетовых кристаллов. Согласно данным PCA электрофильный центр Pb(II) в нем взаимодействует с атомом O, на что указывает расстояние Pb-O 2,486(2) Å, которое, тем не менее, относительно велико (ковалентные связи Pb-O , наблюдаемые для алкоксидов свинца, составляют 2,17-2,24 Å), что указывает на слабое взаимодействие. [19; 97; 108; 120; 156; 195]

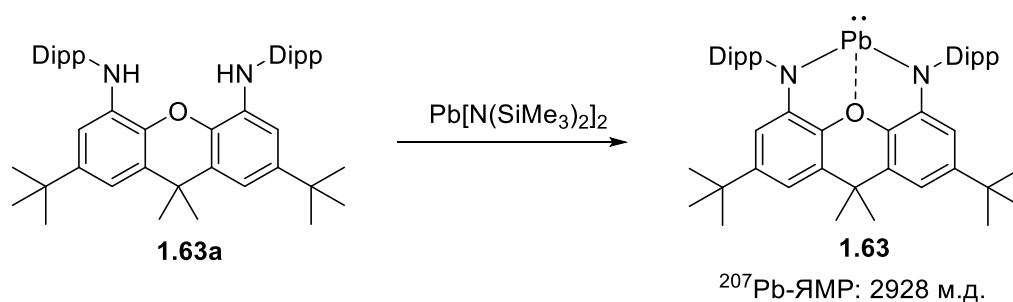


Схема 1.33. Синтез NON-стабилизированного плюмбиленна **1.63**.

Аминоалкокси-стабилизированные плюмбилены

Зайцев и соавт. опубликовали синтез нового типа плюмбиленов, стабилизированных NNO-лигандами. (Амино)(алкокси)плюмбилены **1.64** и **1.65** были синтезированы реакциями метатезиса между $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Pb}$ и соответствующим протонированным NNO-лигандом (схема 1.34). Продукты были получены с высокими выходами (71 - 89%) в виде бесцветных кристаллических порошков, которые были стабильны в инертной атмосфере. РСА **1.64** показал димерную структуру с планарным фрагментом Pb_2O_2 . С другой стороны, введение более объемной фенильной группы в структуру лиганда приводит к образованию плюмбиленна **1.65** в мономерной форме. Геометрия окружения атома свинца в этом случае тетраэдрическая с неподеленной парой электронов, находящейся в одной из вершин. Наблюдается слабая координация растворителя (DMSO) $\text{S}=\text{O} \rightarrow \text{Pb}$, что свидетельствует о повышенной электрофильности соединения по сравнению с его Ge аналогами. Сигнал ^{207}Pb ЯМР для плюмбиленна **1.64** появляется при 870 м.д., что находится в диапазоне химических сдвигов для тетракоординированного атома свинца.[46]

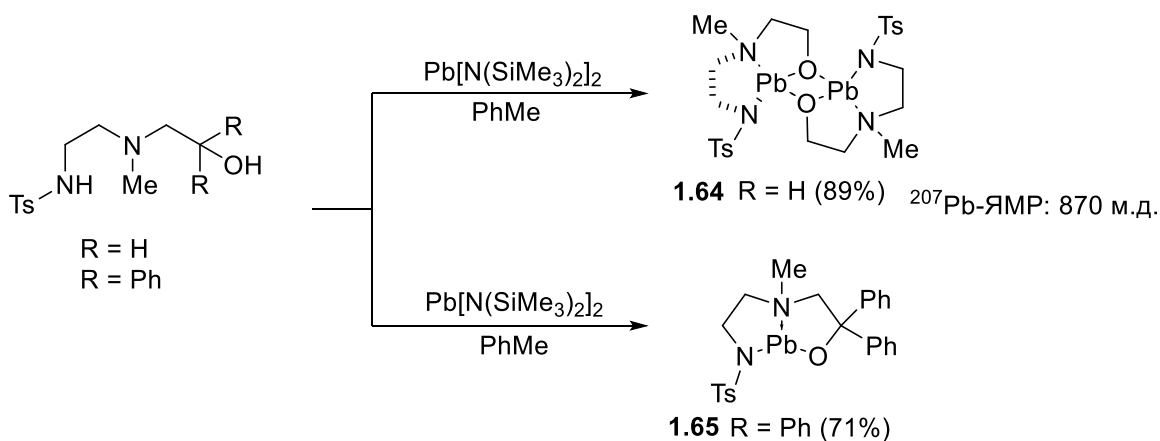


Схема 1.34. Синтез плюмбиленов стабилизированных NNO- лигандами.

1.4 Реакционная способность плюмбиленов

Как уже отмечалось (раздел 2.2), электронодонорная способность тетриленов снижается по мере увеличения атомного номера центрального элемента М(II). Как следствие, плюмбилены являются более слабыми σ -донорами и более сильными π -акцепторами по сравнению с их более легкими аналогами. [99; 108] Принимая во внимание, что свинец имеет тенденцию принимать в соединениях степень окисления +2, можно предположить, что для плюмбиленов наиболее характерными будут реакции внедрения. Действительно, многие реакции, описанные для плюмбиленов, относятся к данному типу. [17; 34; 82; 143; 154; 165; 177; 187]

Например, диметиламиноплюмбилен **1.66** реагирует с 2-бензоилпиридином при низких температурах (от -20 до -10 °C) по реакции внедрения карбонильной группы в связь Pb-N. Продукт, образующийся в результате реакции, вероятнее всего соответствует алкоксиплюмбилену **1.67**. На спектре ^1H ЯМР **1.67** присутствует синглетный сигнал при 4,77 м.д., соответствующий группе NMe_2 . Сигнал ^{207}Pb ЯМР для **1.67** проявляется в виде синглета при 1093 м.д., соответствующего атому Pb(II) (схема 1.35). [165]

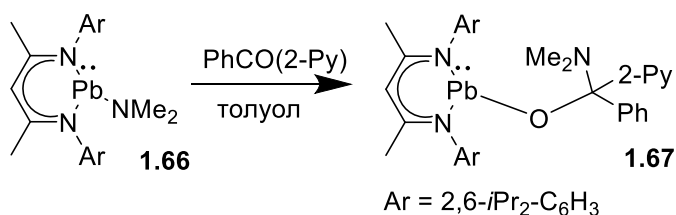


Схема 1.35. Реакция плюмбилена **1.66** с пиридилфенилкетонном.

Fulton и соавт. описали синтез серии двухвалентных трикоординированных алкоксидов свинца, стабилизированных β -дикетиминатным лигандом, которые легко, но обратимо, вступают в реакции внедрения в диоксид углерода (схема 1.36). [34]

Интересно, что степень обратимости реакции зависит от природы заместителя R. Например, в случае карбоната свинца **1-ⁱPr****69** реакция элиминирования CO_2 и образование исходного алкоксида свинца **1-ⁱPr****68** при пониженном давлении не наблюдались. В случае же карбоната **1-^sBu****69**, воздействие вакуума в течение 10 минут привело к тому, что 20% карбоната **1-^sBu****69** элиминировали CO_2 . Практически полная обратимость реакции внедрения карбонильного фрагмента в связь Pb-O наблюдалась для карбоната **1-^tBu****69** с самым объемным заместителем R при воздействии вакуума на данную молекулу. Степень обратимости для перечисленных соединений может быть связана со стабильностью соответствующих алкоксидов свинца, которая коррелирует со значением pK_a соответствующих спиртов: чем выше pK_a спирта, тем стабильнее алкоксид свинца. Например, у изопропанола $\text{pK}_\text{a} = 30,2$, а у трет-бутанола 32,2, [110] в результате **1-ⁱPr****68**

является наименее стабильным в ряду $1\text{-}^{i\text{Pr}}\mathbf{68}$ - $1\text{-}^{s\text{Bu}}\mathbf{68}$ - $1\text{-}^{t\text{Bu}}\mathbf{68}$, в то время как $1\text{-}^{t\text{Bu}}\mathbf{68}$ является наиболее стабильным. [34]

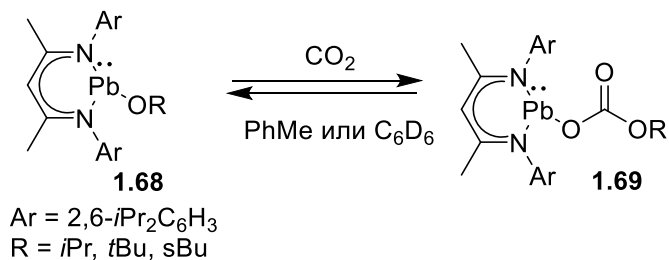


Схема 1.36. Реакционная способность алкокси замещенных плюмбиенов **1.68**

Fulton и соавт. предположили, что механизм внедрения CO_2 в связь Pb-O может отличаться от классического механизма реакции внедрения, предполагаемого при внедрении CO_2 в связь M-O алкоксидов переходных металлов. В последнем случае считается, что реакция протекает по согласованному механизму, в котором новые связи углерод-кислород и металл-карбонат образуются одновременно с разрывом связи металл-алкоксид (схема 1.37 А). [30; 40; 151]

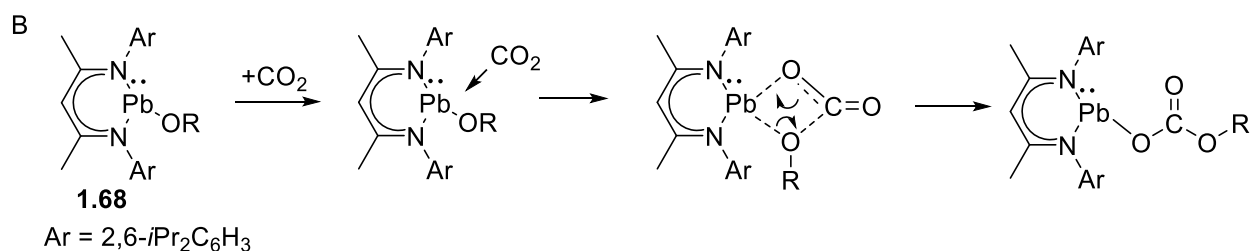
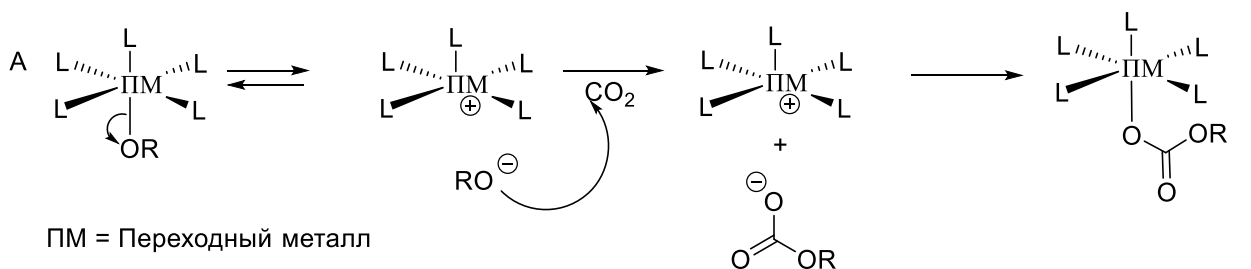


Схема 1.37. Предполагаемые механизмы реакций внедрения CO_2 : А - с комплексом алкоксида переходного металла, В - с алкоксидами плюмбиенов.

Однако в случае алкоксидов свинца $1\text{-}^{\text{R}}\mathbf{68}$ реакция, вероятно, начинается с первоначальной координации CO_2 с атомом свинца, что вызывает последующую реакцию алкоксида с CO_2 (схема 1.37 В). [34] Причиной таких различий в механизмах может быть недостаточная нуклеофильность алкоксидного атома кислорода в $1\text{-}^{\text{R}}\mathbf{68}$. Действительно, в этом случае атом кислорода может быть рассмотрен как маскированный «карманом», образованным двумя азот-изопропильными группами вместе с алкильной группой у атома О,

и, таким образом, нуклеофильность алкоксида уменьшается из-за стерической нагруженности лиганда. [34]

Аналогично, изопропилоксиплюмбилен **1-ⁱPr68** обратимо реагирует с фенилизоцианатом при комнатной температуре, образуя карбамат **1.70** (схема 1.38). [34]

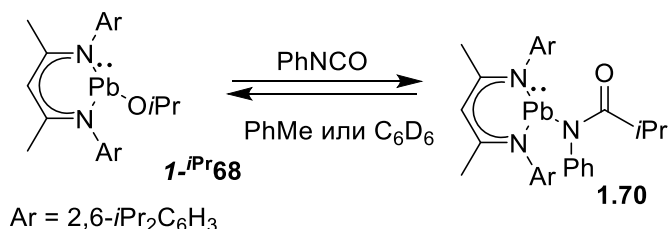


Схема 1.38. Реакционная способность изопропилоксида плюмбилен **1.68** с фенилизоцианатом.

Еще об одной интересной особенности реакционной способности плюмбиленов недавно сообщила группа Lars Wesemann. Была описана реакция комплекса гидрида свинца, а именно димера гидридоплюмбилен $[(Ar_2PbH)_2]$ ($Ar_2 = 2,6-Trip_2C_6H_3$, Trip = 2,4,6-триизопропилфенил) **1.71**, с фенилацетиленом, которая протекает через 1,2-присоединение Pb-H (**1.71a** образуется при диссоциации димера **1.71**) к тройной связи с образованием винилплюмбилен **1.72**. Продукт был выделен с хорошим выходом (65%) путем кристаллизации из гексанового раствора при низкой температуре (схема 1.39). [187]

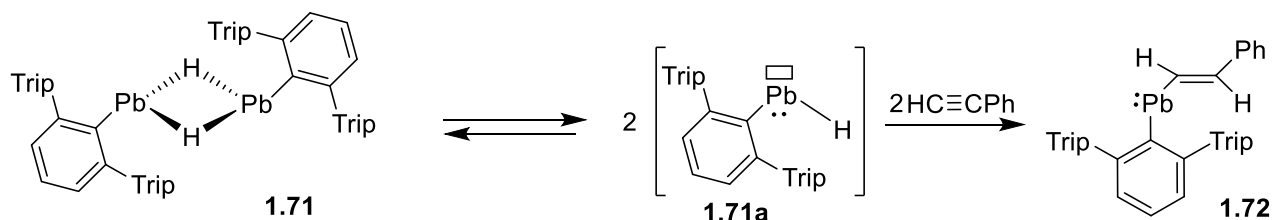


Схема 1.39. Реакция гидрида свинца **1.71** с фенилацетиленом.

Полимеризация лактида, катализируемая плюмбиленами

Chiua и Chen недавно продемонстрировали способность бензаннулированных N-гетероциклических плюмбиленов **1.73** катализировать реакцию кольцевой полимеризации (ROP) лактида. ROP является широко используемым методом синтеза биополимеров. В спектре ²⁰⁷Pb ЯМР **1.73**, снятом в ТГФ, наблюдался сигнал 3309 м.д., отвечающий химическому сдвигу дикоординированного атома свинца. При этом в спектре ²⁰⁷Pb ЯМР **1.73** снятом в некордирующем C₆D₆ данный сигнал смещается в область сильного поля (δ = 2988 м.д.), что подтверждает льюисовский кислотный характер плюмбилен **1.73**.

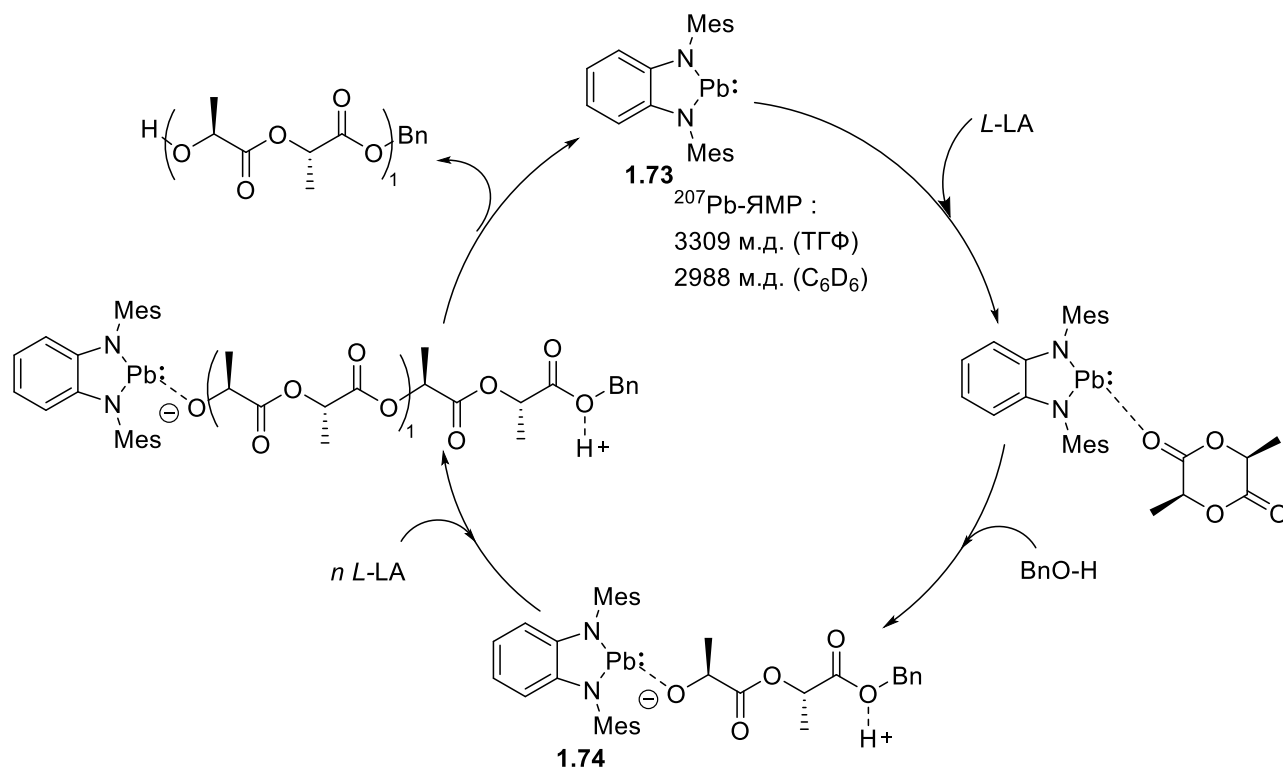


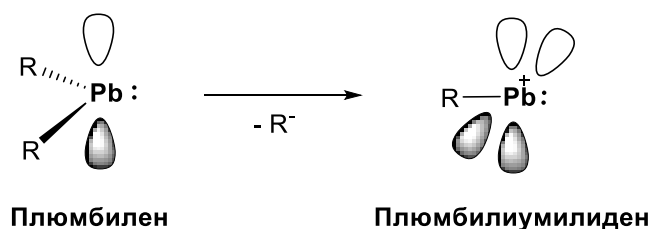
Схема 1.40. Полимеризация L-лактида с **1.73** в качестве катализатора в присутствии бензилового спирта.

Плюмбилен **1.73** эффективно катализирует ROP L-лактида при комнатной температуре.[27] В присутствии 0,3 мольн.% **1.73** и бензилового спирта наблюдается 97% конверсия L-лактида. Авторы предположили, что первым этапом каталитического цикла является активация L-лактида плюмбиленом, имеющим свойства кислоты Льюиса и взаимодействующим с карбонильной группой субстрата. Затем происходит нуклеофильная атака бензиловым спиртом активированной карбонильной группы, что приводит к реакции раскрытия цикла мономера и начала полимеризации. Образовавшийся алкоксид-координированный анионный комплекс **1.74** вступает в реакцию с еще одной молекулой L-лактида для продолжения процесса ROP. На последнем этапе каталитического цикла происходит самопротонирование $[\text{NHPb}-\text{PLA}-\text{O}^+(\text{H})\text{Bn}]$, приводящее к получению продукта и регенерации катализатора (схема 1.40).

1.5 Плюмбилиумилидены

Одним из общих подходов к повышению реакционной способности соединений является образование их катионных производных. Это позволяет увеличить электрофильность соединения за счет того, что в молекуле появляется дополнительная вакантная орбиталь и положительный заряд. [35] Поэтому можно легко прийти к

заклучению, что монокоординированные катионы плюмбиленов (плюмбилиумилиден-ионы), образующиеся при отщеплении анионного заместителя (R^-) от соответствующего плюмбиленов, будут обладать более высокой реакционной способностью и электрофильным характером. В этом разделе мы рассмотрим последние достижения в области химии плюмбилиумилиденов.



Первые стабильные производные, содержащие катионы Pb(II) **1.75a** были получены группой Jutzi в 1980 году. Соли катионов нидо-кластерного типа $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Pb}]^+\text{BF}_4^-$ **1.75a** и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pb}]^+\text{BF}_4^-$ **1.75b** были получены путем обработки соответствующего плюмбиленов $[\text{Cr}_2^*\text{Pb}]$ тетрафторборной кислотой HBF_4 (схема 1.41). [114]

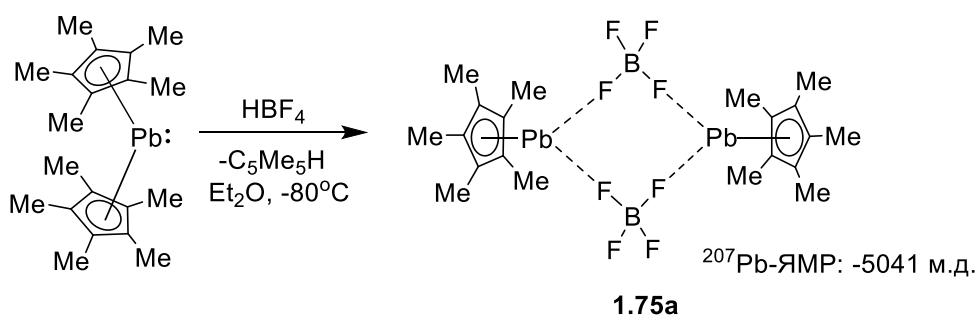


Схема 1.41. Синтез первого изолированного плюмбилиумилидена **1.75a**.

В связи с сильным экранированием атома свинца связанным с η^5 -координацией Cr и Pb(II) сигналы спектров ^{207}Pb ЯМР демонстрируют чрезвычайно большие химические сдвиги в сильное поле ($\delta = -5041$ м.д. для **1.75a** и $\delta = -4961$ м.д. для **1.75b**). Соединение **1.75a** было структурно охарактеризовано при помощи РСА. Геометрия комплекса вокруг свинцового центра была определена как пентагонально-пирамидальная. Катион Pb(II) слабо взаимодействует с противоанионом BF_4^- , о чем свидетельствует большое расстояние Pb-F, составляющее 2,831(9) Å. Кислотный характер **1.75a** был подтвержден его реакцией с основанием Льюиса, а именно 2,2'-бипиридином, сопровождающимся образованием стабильного донорно-акцепторного аддукта **1.76** (схема 1.42). [114]

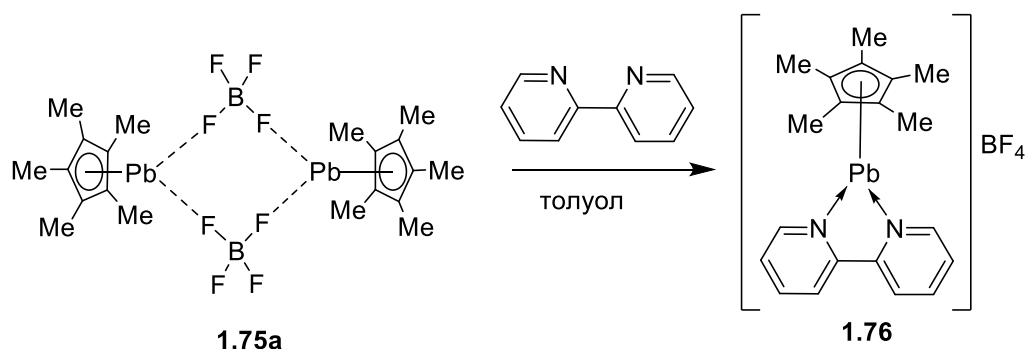


Схема 1.42. Реакция **1.75a** с 2,2'-бипиридином с образованием аддукта **1.76**.

Power и соавт. синтезировали квази-монокоординированный катионный плюмбилиумиден **1.78** при помощи реакции отщепления метила из Ag^*PbMe **1.77** с использованием в качестве кислоты Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (схема 1.43). [163] Было показано, что комплекс **1.78** дополнительно стабилизирован слабой η^2 – координационной связью с молекулой растворителя (толуола). Сигнал центрального атома свинца на спектре ^{207}Pb ЯМР **1.78** (8974 м.д.) проявляется в необычно слабом поле. Это можно заключить из того, что в сравнении с пентакоординированным плюмбилиумиденом **1.75** наблюдается очень большая разница между химическими сдвигами ядер ^{207}Pb , равная примерно 13 500 м.д., что может быть следствием очень слабого взаимодействия атома свинца с молекулой толуола в случае **1.78**. Это подтверждается легкостью, с которой молекула толуола может быть замещена при обработке **1.78** пиридином, в результате чего образуется бис-пиридиновый стабилизированный катион Pb (II) **1.79**. Об образовании комплекса **1.79** свидетельствует смещение химического сдвига ^{207}Pb ЯМР в сильное поле ($\delta = 4764$ м.д.) по сравнению с **1.78** из-за увеличения его координационного числа. [163]

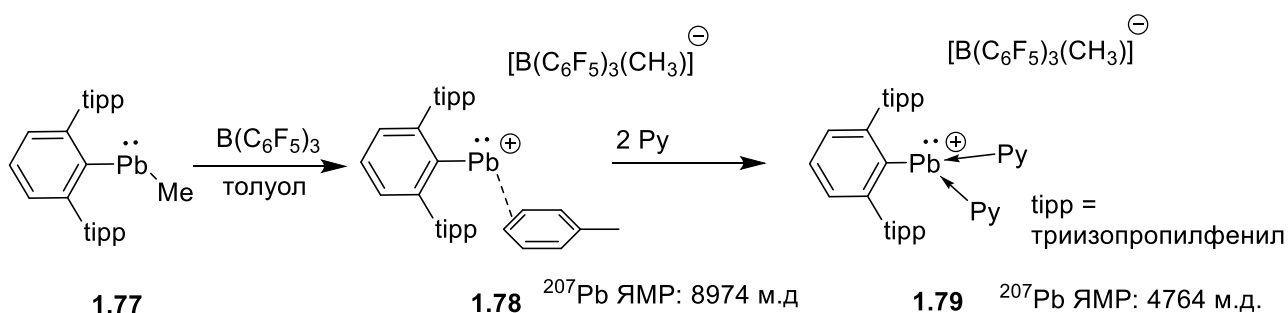


Схема 1.43. Квазимонокоординированные катионные плюмбилены **1.78** и **1.79**.

Позже Fulton и соавт. сообщили о синтезе дикетиминатозамещенных двухкоординированных плюмбилидиенов **1.80** и **1.81** стабилизированных координацией с иминовым фрагментом лигандной системы. Было показано (схема 1.44), что хлорплюмбиленовый и метилплюмбиленовый комплексы могут реагировать с $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ с отщеплением хлора и метила соответственно, образуя соответствующие соли катионов $\text{Pb}(\text{II})$

1.80 и **1.81**. Рентгеноструктурный анализ обоих соединений не показал сильных взаимодействий с противоионами (наименьшее расстояние Pb-F составляет 3,319 Å). Сигнал свинца в спектре ^{207}Pb ЯМР не был обнаружен, вероятно из-за быстрой релаксации ядер свинца. [91]

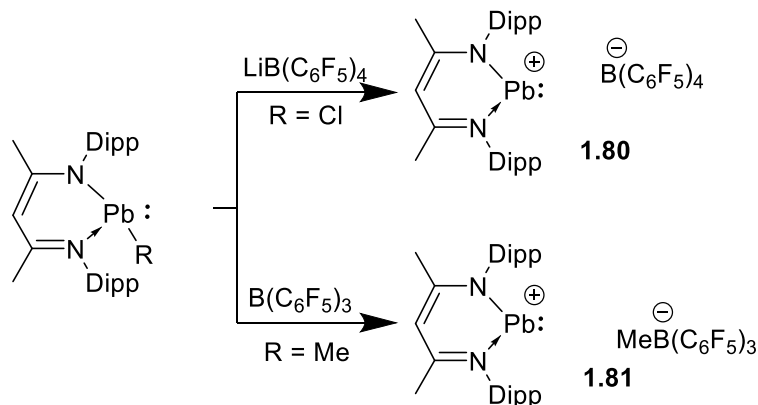


Схема 1.44. Синтез -дикетиминато стабилизированных плюмбилиумиденов **1.80** и **1.81**.

В 2015 году Braunschweig и соавт. сообщили о синтезе хлорплюмбиленовых комплексов, стабилизированных σ -координацией с Pt(0) **1.83a** или **1.83b**. [158] Данные соединения были получены в результате реакции элиминирования хлорид-ионов из $(\text{Cy}_3\text{P})_3\text{Pt} \rightarrow \text{PbCl}_2$ под действием AlCl_3 или $\text{NaBAR}^{\text{Cl}}_4$ (Схема 1.45). Все попытки получить спектры ^{207}Pb ЯМР не увенчались успехом, вероятно, из-за большой анизотропии химического сдвига у атома свинца. РСА показал искаженную Т-образную геометрию окружения атома платины в **1.83a**. Теоретические расчеты показали, что в отличие от плюмбилена **1.82**, взаимодействие $\text{Pt} \rightarrow \text{Pb}$ в котором имеет координационный характер, в катионных комплексах **1.83a** и **1.83b** она ковалентна.

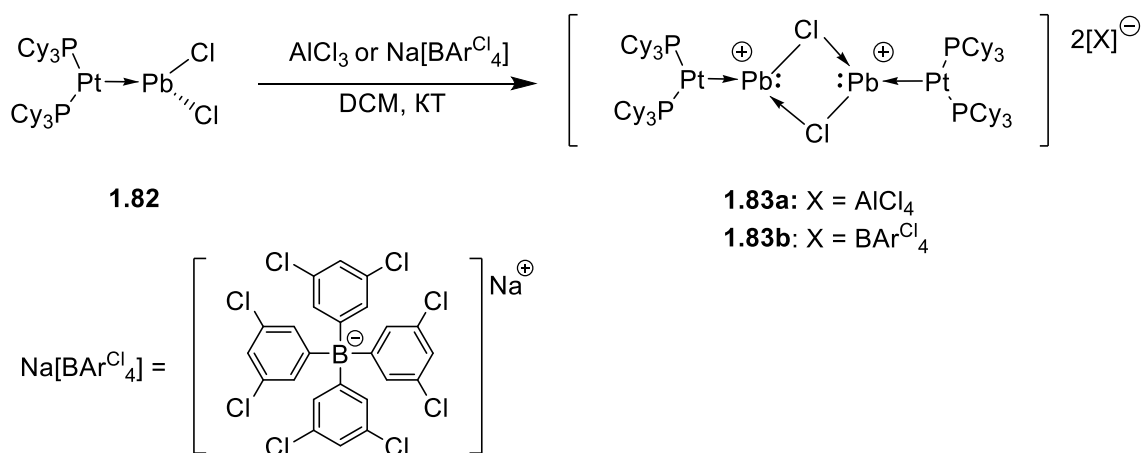


Схема 1.45. Синтез дикатионных диплатиновых комплексов **1.83a** и **1.83b**.

1.6 Амидо-фосфиновые лиганды.

Амидо-фосфин стабилизированные силилены и гермилены

Группой Kato и Baceiredo был разработан тип амидо-фосфинового лиганда, позволяющего получать с его использованием ряда тетриленов (силиленов и гермиленов) в виде индивидуальных стабильных веществ с заданными свойствами. Ключевой особенностью этого лиганда является жесткий и стабильный бициклический олефиновый мостик, соединяющий амидо- и фосфиновый фрагмент. Благодаря своей жесткости, несмотря на координацию Р-фрагмента с реакционным центром металилена (слабое взаимодействие $P \rightarrow Si$ и $P \rightarrow Ge$), лиганд остается связанным с реакционным участком тетрилена, стабилизируя его. С другой стороны, благодаря стерической нагруженности амидо-фосфинового лиганда ввиду наличия в его структуре объёмного амидного (Ar) и фосфинового (PR_2) фрагментов, данный лиганд обеспечивает эффективную кинетическую стабилизацию тетриленов. Таким образом, высокореакционные тетрилены с небольшими заместителями E(II)-H и E(II)-Cl, могут быть получены в виде стабильных производных. Более того, заместители у атомов N и P лигандной системы могут быть легко изменены, что позволяет варьировать свойства целевых молекул. Возможность изменять природу заместителей в лиганде присутствует в виду его достаточно простого синтеза, стартовым соединением в котором является коммерчески доступная норкамфора (схема 1.46). [15; 138; 140; 166; 168]

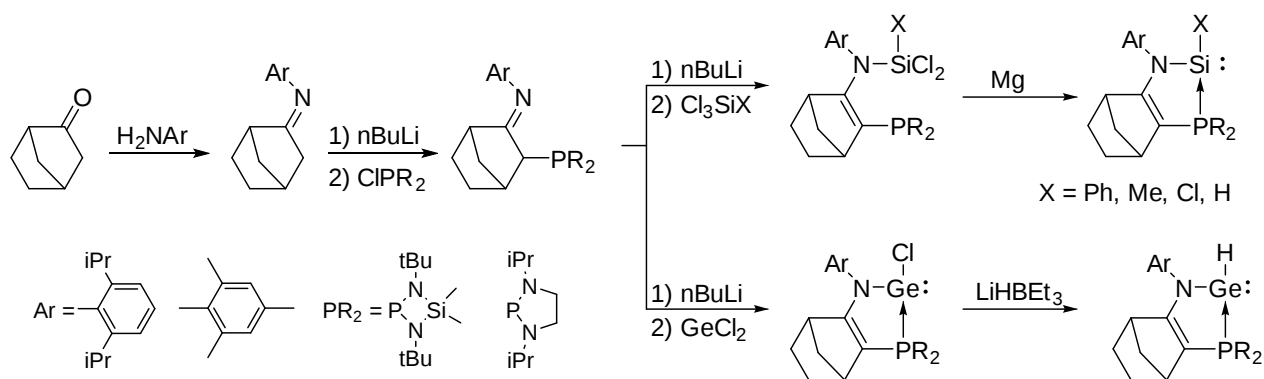


Схема 1.46. Синтез силиленов и гермиленов, на основе амидо-фосфинового лиганда.

Благодаря лабильности связи фосфинового фрагмента данного лиганда с реакционным центром M(II) соответствующих тетриленов ($P \rightarrow Si$ и $P \rightarrow Ge$), амидо-фосфин-стабилизированные силилены остаются высокореакционноспособными. Например, комплекс Si(II) **1.84** легко вступает в реакцию с этиленом при комнатной температуре по механизму [2+1] циклоприсоединения. [138] Кроме того, силилен **1.85** также реагирует с силанами по механизму внедрения силилена в Si-H-связь, образуя соответствующее Si(IV)-производное.

[140] Важно, что эти реакции обратимы при комнатной температуре (т.е. соединения легко участвуют в окислительном присоединении и восстановительном элиминировании), что в явном виде показывает поведение подобное комплексам переходных металлов (схема 1.47).

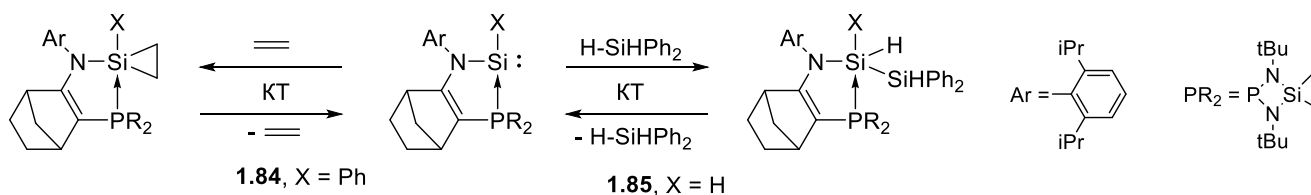


Схема 1.47. Обратимые реакции силиленов, стабилизированных амидофосфиновым лигандом, с олефином и силаном.

Также было показано, что силилен, обладающий лабильной связью Si(II)-Sn, способен обратимо реагировать с этиленом посредством реакции внедрения олефина в связь Si-Sn (схема 1.48). [139; 140] Согласно данным DFT-расчетов, реакция протекает в две стадии. На первой из них образуется промежуточный [2+1]-циклоаддукт **1.87**. На второй посредством миграционного внедрения этилена в связь Si(II)-Sn **1.87** происходит образование алкилзамещенного силилена **1.88**.

Эти данные показывают, что амидофосфиновый лиганд способен оказывать особое влияние на свойства образующихся силиленов, относительно сближая комплексы Si(II)- и Si(IV)- по энергии. В результате данные соединения легко вступают в реакции как окислительного присоединения, так и восстановительного элиминирования (Si(II)/Si(IV)). [139]

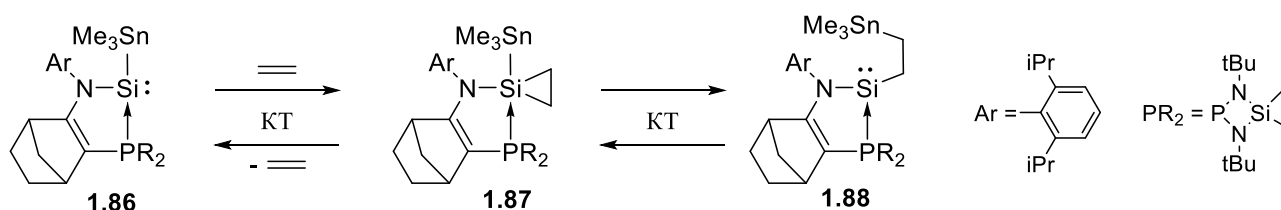


Схема 1.48. Обратимые реакции внедрения олефинов в связь Si(II)-Sn силилена **1.86**.

Гермилены на основе амидо-фосфинового лиганда также проявляют специфическую реакционную способность. Так, гермилен **1.89** может реагировать с кетонами, такими как трифторметилацетофенон, при комнатной температуре через реакцию внедрения в связь Ge-N, давая соответствующий алкоксигермиленовый продукт **1.90**. Этот продукт может реагировать с силанами по реакции метатезиса, образуя продукт гидросилилирования одновременно с регенерацией исходного гермилена **1.89**. Таким образом, гидро- и

алкоксигермиленовые комплексы, стабилизированные амидо-фосфиновым лигандом, способны катализировать реакции гидросилилирования различных кетонов в присутствии фенилсилана в мягких условиях (схема 1.49).

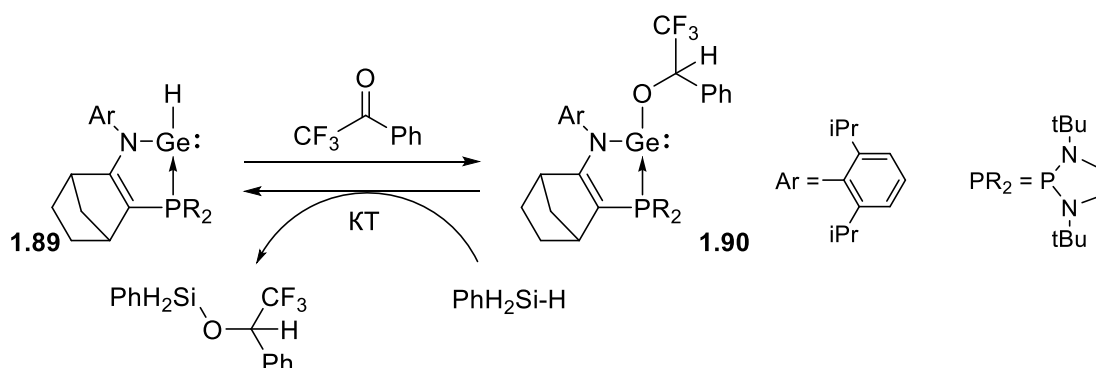


Схема 1.49. Гидросилилирование кетона, катализируемое фосфин-стабилизированным гермиленом **1.89**.

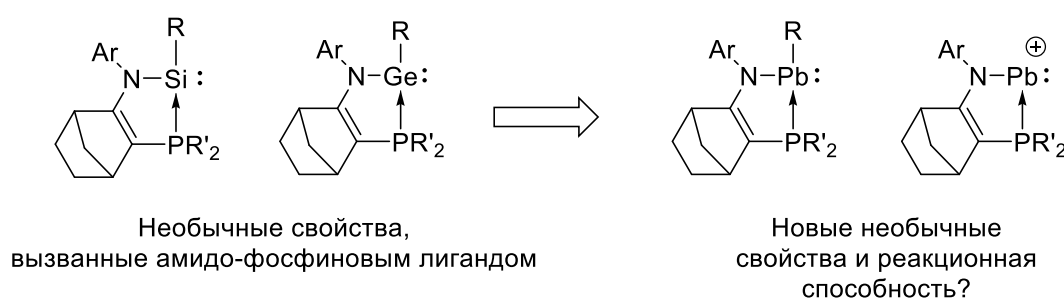
1.7 Выводы к литературному обзору

В данной главе были обозначены основные перспективные точки роста в области химии тяжелых аналогов карбенов – тетриленов. 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.

Также в этой главе было отмечено, что возможной стратегией повышения реакционной способности плюмбиленов является превращение их в катионные производные - плюмбилиумидены. Такие катионные плюмбилены обладают дополнительной вакантной р-орбиталью и положительным зарядом на атоме свинца, что приводит к их чрезвычайно высокой реакционной способности и электрофильности.

Как было показано в разделе V, тип амидо-фосфинового лиганда, разработанный группой Басейредо/Като, не только способен эффективно стабилизировать реакционноспособные металилены (силилены и гермилены), но и позволяет придавать им интересные свойства (в частности поведение, подобное переходным металлам) благодаря особому стерическому и электронному эффекту лиганда.

Поэтому очевидно было бы интересно предпринять попытки к тому, чтобы применить эту систему лигандов для синтеза соответствующих комплексов плюмбиленов и плюмбилиумилиденов и изучить их химические свойства, реакционную способность и поведение в рамках данной работы, имея в виду, что такое исследование могло бы потенциально привести к новым и перспективным результатам.



Глава 2: Синтез Плюмбилен-Замещенных Фосфакетенов и реакция Декарбонилирования

2.1 Введение к главе 2

2.1.1 Фосфинидены и основно-стабилизированные синглетные фосфинидены

Фосфинидены (RP) - это органические соединения моновалентного фосфора, аналогичные нитренам (RN). Атом фосфора в фосфинидах на своем внешнем (валентном) уровне содержит 6 электронов, обладает только одним заместителем (R) и двумя неспаренными электронными парами. Фосфинидены могут существовать либо в синглетном, либо в триплетном спиновом состоянии, но более склонны ко второму варианту (рис. 2.1).[88] Так, триплетное основное состояние простейшего фосфинида (PH) на 22 ккал/моль ниже по энергии, чем синглетное. [26; 88] При этом в случае карбенов для простейшего их представителя - метилена ($:\text{CH}_2$) - энергетическая разница между синглетным и триплетным спиновыми состояниями намного меньше и составляет всего 9 ккал/моль. [58] В триплетном состоянии фосфиниды фактически являются нестабильными и очень реакционноспособными дирадикалами,[3] что обычно затрудняет их исследование. [3; 106] Однако при выборе соответствующих заместителей, способных обеспечить как термодинамическую, так и кинетическую стабилизацию, становятся доступными изолируемые синглетные фосфиниды. [3; 88] Так, согласно теоретическим расчетам, амино- и фосфинидо- заместители могут снижать разность между энергиями синглетного и триплетного спиновых состояний, что позволяет предложить возможность синтеза и выделения соответствующих стабильных фосфинидов. [88] Кроме того, можно отметить, что для предотвращения димеризации фосфинида в дифосфен необходимо использовать не только термодинамическую защиту реакционного центра молекулы (т.е. атома монокоординированного фосфора), но и стерически нагруженные заместители, обеспечивающие эффективные кинетические препятствия димеризации. [3]



Рисунок 2.1. Два спиновых состояния фосфиниденов: триплетное и синглетное.

Одним из наиболее эффективных способов стабилизации синглетных фосфиниденов является координация основания Льюиса на вакантную р-орбитали атома фосфора, приводящая к образованию стабильных производных, электронная структура которых удовлетворяет октетному правилу. [88; 129]

Среди стабильных производных фосфиниденов наиболее изученными являются фосфанилиден- σ^4 -фосфораны ($RP=PR_3$) (рис. 2.2). Благодаря своему сходству с реагентами Виттига ($R_3P=CR'_2$) также могут называться реагентами фосфо-Виттига. [129]

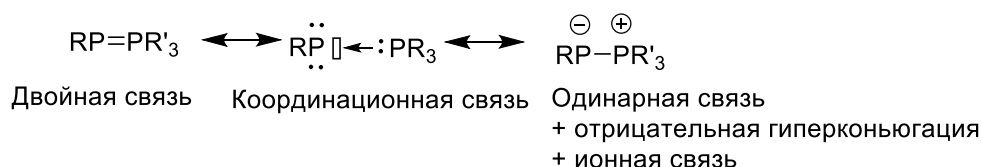


Рисунок 2.2. Фосфанилиден- σ^4 -фосфораны: резонансные структуры.

Первые попытки выделить фосфанилиден- σ^4 -фосфораны относятся к 1961 году. [162] Burg and Mahler получили $CF_3P=PMe_3$ **2.1** путем добавления избытка PMe_3 к циклофосфанам $(CF_3P)_4$ или $(CF_3P)_5$ (схема 2.1). [31; 32; 133] К сожалению, **2.1** оказался термически нестабилен и, таким образом, не мог быть охарактеризован при помощи РСА. [162] В спектре ^{31}P ЯМР сигнал атома $(CF_3)P$ появляется в сильном поле ($\delta = -81,0$ м.д.) из-за значительно поляризованной илидной связи $R_3P^{\delta+}=P^{\delta-}R$, а фосфиновый фрагмент $P(Me_3)$ - в более слабом поле ($\delta = 12,7$ м.д.) с большой константой спин-спинового взаимодействия для РР-фрагмента ($^1J_{PP} = 436,5$ Гц), что согласуется с наличием связи Р-Р в молекуле. [133]

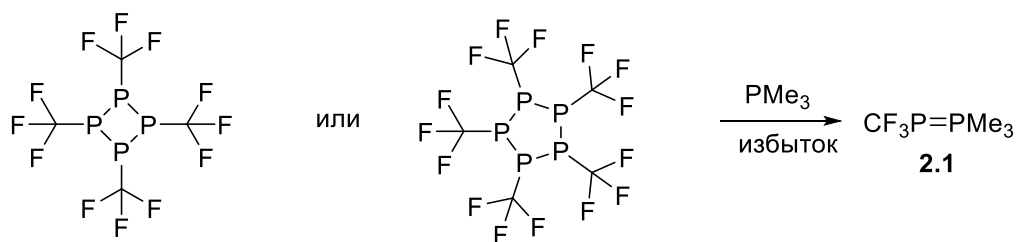


Схема 2.1. Синтез фосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.1** опубликованный Burg and Mahler

Впоследствии химия фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов, как стабильных производных фосфиниденов, привлекла внимание исследователей и стала предметом подробного изучения. В зависимости от типа заместителя у дикоординированного атома фосфора можно выделить три подкласса фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов: фосфанил-замещенные фосфанилиден- σ^4 -фосфораны ($R_2P=P(X)R'_2$), арил-замещенные фосфанилиден- σ^4 -фосфораны ($ArP=PR'_3$) и циклические фосфанилиден- σ^4 -фосфораны (например, дифосфет).

Фосфанил-фосфанилиденфосфораны ($R_2P=P(X)R'_2$)

π -донорные заместители (например, $-NX_2$, $-OX$, $-PX_2$, $-SX$), как правило, стабилизируют синглетные фосфинидены. [106] В 1989 году Fritz и соавт. опубликовали работу, в которой описывался синтез стабильного фосфанил-фосфанилиденфосфорана **2.2** в результате реакции литированного фосфина и 1,2-дибромэтана в толуоле (схема 2.2). Образование илдного P-P продукта было подтверждено ^{31}P ЯМР спектроскопией, показавшей сигнал типичный для дикоординированного атома P в очень сильном поле ($\delta = -88.9$ м.д., $J_{P_2P_3} = 683$ Гц), и сигнал в необычно слабом поле для P^3 ($\delta = 175,6$ м.д.), вероятно, из-за наличия атома галогена в качестве одного из заместителей.

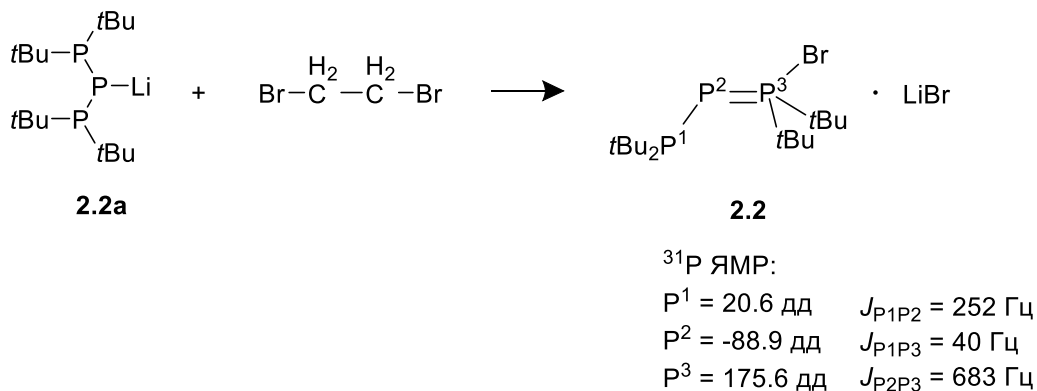


Схема 2.2 Синтез **2.2**: реакция литированного фосфина и 1,2-дибромэтана.

Реакция, по всей видимости, начинается с бромирования центрального атома фосфора в **2.2a** 1,2-дибромэтаном по реакции обмена (Li-Br). Последующая миграция атома брома к соседнему терминальному трикоординированному атому фосфора приводит к образованию фосфиниденоид-фосфанового комплекса **2.2** (схема 2.3). [103]

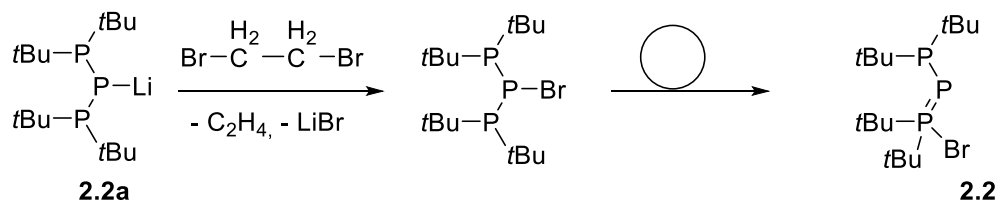


Схема 2.3. Механизм образования продукта **2.2**.

Координационная связь $P \rightarrow P$ в соединении **2.2** является термически лабильной, и при температуре выше 20 °С фосфиновый лиганд диссоциирует, образуя tBu_2PBr и циклические фосфорные олигомеры $(tBu_2P-P)_n$ (например, циклический тетрамер $P_4(tBu_2P)_4$, циклический тример $P_3(tBu_2P)_3$ или бис(ди-tert-бутилфосфино)бицикло[1.1.0]-тетрафосфан со структурой «бабочки») (схема 2.4), что позволяет предположить переходное образование синглетного фосфино-фосфинидена tBu_2P-P **2.2В**. Попытки выделить этот интермедиат в аргоновой матрице не увенчались успехом. [109; 170] Однако данный интермедиат-фосфиниден может быть идентифицирован при использовании ловушек - 2,3-диметил-бута-1,3-диена или циклогексена. В случае, если в реакцию с **2.2** вступает 2,3-диметил-бута-1,3-диен, образуются два различных продукта. Основной продукт **2.3А** является результатом реакции Дильса-Альдера между димерным фосфиниденом $tBu_2P-P=P-PtBu_2$ и диеном, в то время как минорный продукт **2.3В** образуется в результате реакции [2+1]-циклоприсоединения между фосфиниденом tBu_2P-P и алкеновым фрагментом диена. Аналогичный циклоаддукт получается при реакции **2.2** с циклогексеном, что приводит к образованию фосфиранов.

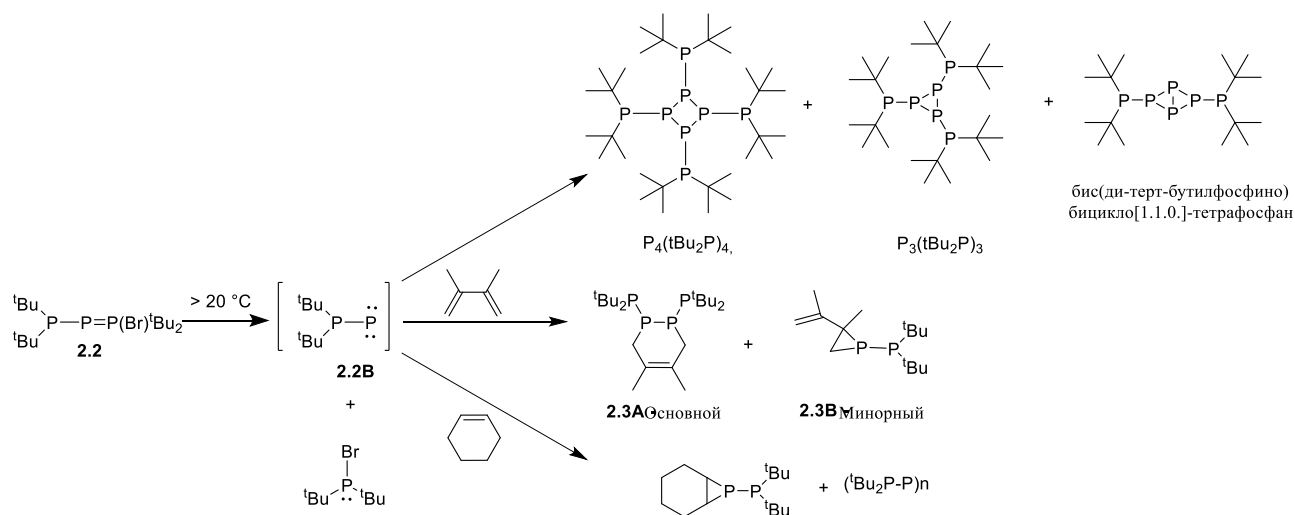


Схема 2.4. Реакции фосфанил-фосфанилиденфосфорана **2.2** с промежуточным образованием фосфинидена **2.2B**.

Арилзамещенные фосфанилиден-фосфораны ($\text{ArP}=\text{PR}'_3$)

Образование арилзамещенных фосфанилиден-фосфоранов первоначально наблюдалось группой Protasiewicz при изучении реакционной способности цикlopentadiенилзамещенного циркониевого комплекса **2.4** с DmpPCl_2 ($\text{Dmp} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$). В этой реакции получалась смесь продуктов, один из которых был идентифицирован как $\text{DmpP}=\text{PMe}_3$ **2.5** (схема 2.5). Образование продукта **2.5** было подтверждено спектроскопией ЯМР. В спектре ^{31}P ЯМР наблюдалась АХ система при $-1,54$ м.д. для фрагмента PMe_3 и при $-113,2$ м.д. для двухкоординированного фосфора, с большой константой спин-спинового взаимодействия для PP -связи ($^1J_{\text{PP}} = 572$ Гц), что хорошо согласуется с наличием в молекуле связи $\text{P}-\text{P}$. [129; 153]

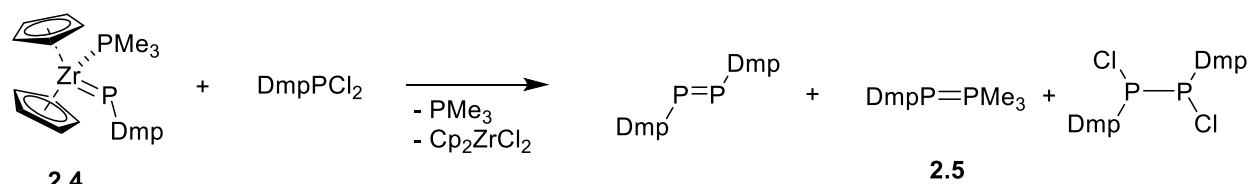


Схема 2.5. Синтез $\text{DmpP}=\text{PMe}_3$.

Позже Mathey и Le Floch опубликовали работу, в которой подробно описывался синтез $\text{DmpP}=\text{PMe}_3$ и $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMe}_3$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) путем восстановления соответствующего дихлорфосфина Ar-PCl_2 цинковой пылью Zn в присутствии избытка PMe_3 (схема 2.6). [153] По всей видимости PMe_3 действует и как восстановитель (с сопутствующим образованием Cl_2PMe_3), и как стабилизирующее основание. Однако в

случае, если в реакции использовался только PMe_3 , ее выход был крайне невелик. Таким образом использование цинковой пыли также необходимо.

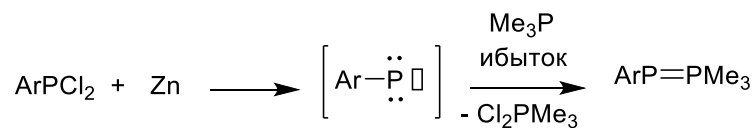
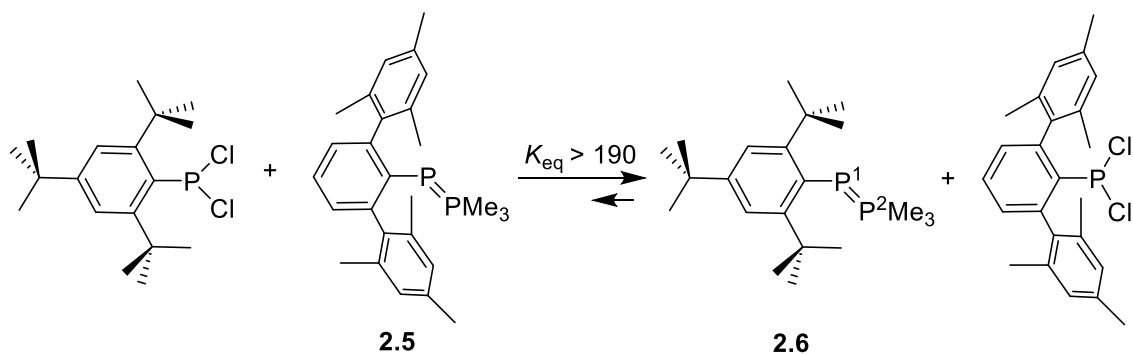


Схема 2.6. Синтез $\text{DmpP}=\text{PMe}_3$ и $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMe}_3$ опубликованный Mathey и Le Floch.

Фосфанилиденфосфоран **2.5** вступает в реакции обмена по дикоординированному фосфиниденовому фрагменту с $\text{Ar}'\text{PCl}_2$ (схема 2.7). [12]



^{31}P ЯМР: $\text{P}^1 = -113.4$ м.д., $\text{P}^2 = -1.6$ м.д. ($J_{\text{PP}} = 564$ Гц)

Схема 2.7. Реакция обмена по фосфиниденовому фрагменту в **2.5**.

Равновесие реакции зависит от стерической нагруженности ароматических Ar -групп. Поскольку фосфанилиденфосфораны обладают меньшим стерическим объёмом, чем дихлорфосфины, введение объёмных ароматических заместителей в дихлорфосфине будет способствовать реакции обмена и образованию арил-фосфанилиденфосфорана **2.6**. [12] Данные реакции могут быть катализированы PMe_3 или Bu_3PCl_2 . PMe_3 , вероятно, восстанавливает ArPCl_2 , в то время как R_3PCl_2 окисляет $\text{ArP}=\text{PMe}_3$, действуя как катализатор реакции переноса атома хлора.

$\text{ArP}=\text{PMe}_3$ также реагирует с альдегидами, вступая в реакцию фосфа-Виттига. В результате образуются $\text{ArP}=\text{CR}'\text{H}$ и $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ в качестве продуктов. Движущей силой этой реакции является образование $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ (схема 2.8). [136]

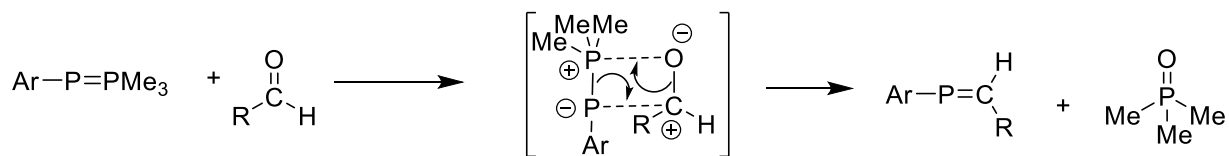


Схема 2.8. Предполагаемый механизм реакции фосфа-Виттига между фосфанилиденфосфоранами и альдегидом.

Согласно расчетным данным, НСМО фосфанилиденфосфоранов **2.7-2.9** соответствует антисвязывающей $\sigma^*(\text{P-P})$ орбитали. Поэтому при облучении этих соединений светом ультрафиолетового диапазона (355 нм) происходит их переход в возбужденное состояние с электронным переходом $n(\text{P}) \rightarrow \sigma^*(\text{PP})$, сопровождающийся последующим элиминированием PMe_3 посредством разрыва связи $\text{ArP}=\text{PMe}_3$ и образованием свободного фосфинидена. [28] В случае **2.7** активация C-H-связи одной из групп *o*-*t*Bu приводит к образованию фосфаиндана **2.10** (схема 2.8). [57; 105; 192] При этом в случае стерически более объёмного **2.8** облучение приводит к образованию димера фосфинидена **2.11**. Когда $\text{R}_1=\text{Tip}$, циклический фосфин **2.12** образуется через активацию C-C связи. [69; 136]

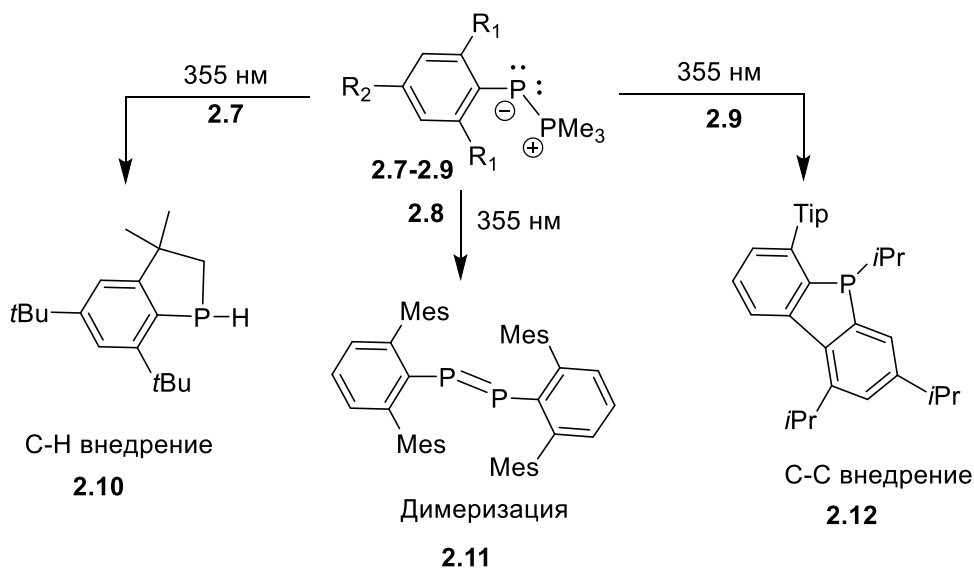
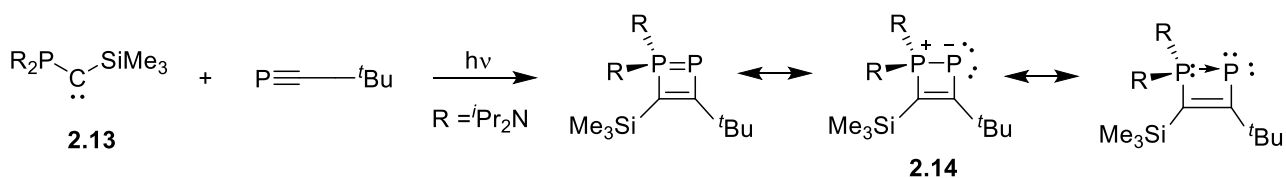


Схема 2.8. Фотодиссоциация **2.7** ($\text{R}_1, \text{R}_2 = t\text{Bu}$), **2.8** ($\text{R}_1 = \text{Mes}$, $\text{R}_2 = \text{H}$) и **2.9** ($\text{R}_1 = \text{Tip}$, $\text{R}_2 = \text{H}$).

Циклические фосфанилиденфосфораны

Первый циклический фосфанилиденфосфоран **2.14** был синтезирован Regitz и Bertrand в 1995 году в результате реакции фосфинсилл арбена **2.13** с трет-бутилфосфаалкином (схема 2.9).



^{31}P ЯМР: 49.2 м.д. (PR_2), 58.4 м.д. (PC), $^1\text{J}_{\text{PP}} = 201$ Гц

Схема 2.9. Синтез циклического фосфанилиденфосфорана **2.14**.

Было предположено, что реакция начинается с [2+1]-циклоприсоединения между стабильным фосфинсилкарбеном **2.13** и фосфалкином с образованием фосфирена **2.15**. Нестабильная трехчленная циклическая молекула **2.15** подвергается дальнейшему расширению цикла с образованием соединения **2.14** (схема 2.10).[169]

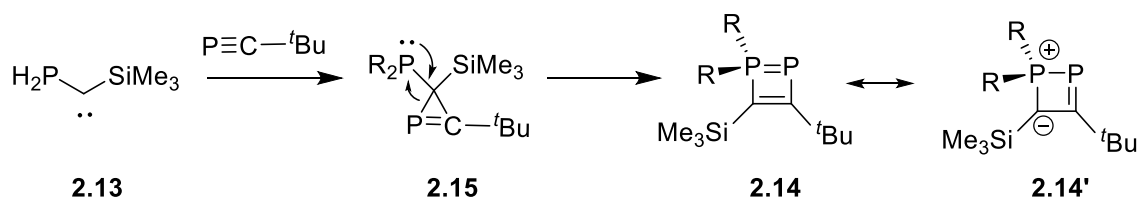


Схема 2.10. Предложенный механизм образования циклического **2.14**.

Стабильность соединения **2.14** объясняется наличием двух amino-заместителей на тетраординированном атоме фосфора P, что приводит к усилению основного характера фосфинового лиганда. Кроме того, присутствие π -акцепторного силильного заместителя также способствует стабилизации структуры **2.14'**. [129] В отличие от ациклических аналогов, связь P-P в **2.14** устойчива к диссоциации фосфинового лиганда. Вместо этого **2.14** легко вступает в реакции окисления по дикординированному атому фосфора P (схема 2.11). [115; 129]

2.1.2 Фосфаэтинолят-анион в роли источника анионного фосфора

Фосфаэтинолят-анион, PCO^- , известен как универсальный действующий реагент для синтеза множества принципиально новых фосфорсодержащих соединений. Недавно группой Grützmacher был предложен новый удобный подход к синтезу фосфаэтинолята натрия $[\text{NaOP}(\text{диоксан})_x]$ из доступных реагентов - натрия, красного фосфора и этиленкарбоната. Появление простого и эффективного метода синтеза NaPCO привело к тому, что фосфаэтинолят-анион стал популярным реагентом, позволяющим с относительной легкостью синтезировать различные фосфиниденовые производные. Так, NaPCO легко вступает в реакции с различными электрофилами (например, E-X, X = галоген) и образует разнообразные термически лабильные фосфакетены **2.17** ($\text{E-P}=\text{C}=\text{O}$). Данные соединения

легко высвобождают CO в ходе реакций фотолиза или термолиза с образованием соответствующих фосфиниденов (рис. 2.3). [123]

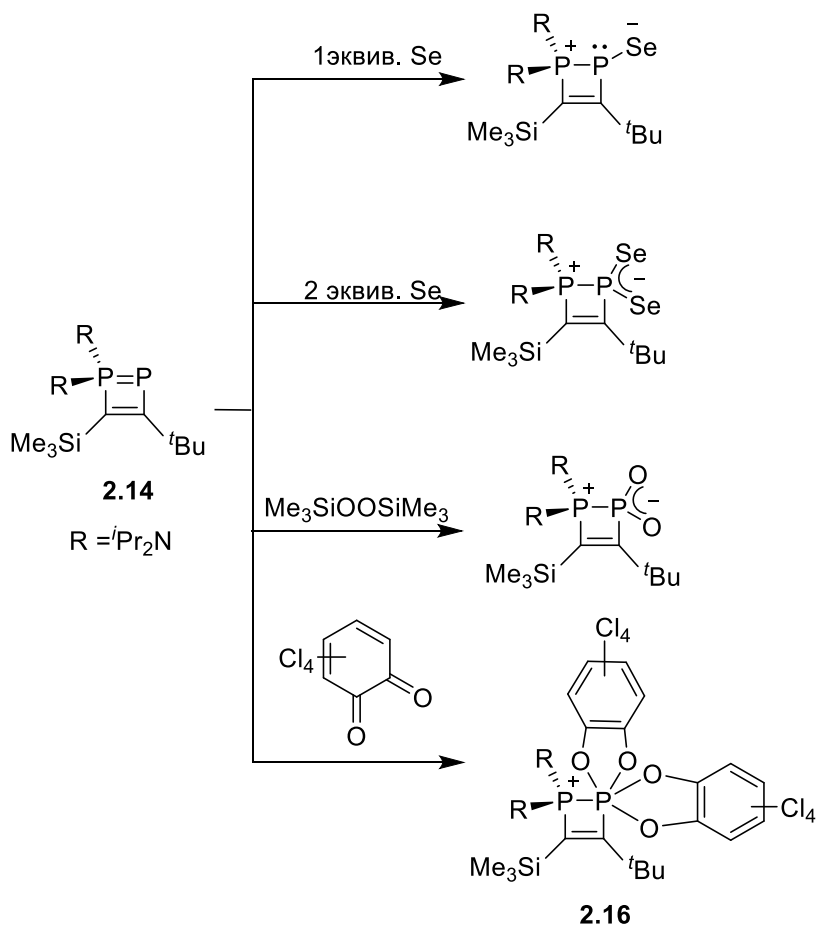


Схема 2.11. Реакции циклического фосфанилиденфосфорана **2.14**.

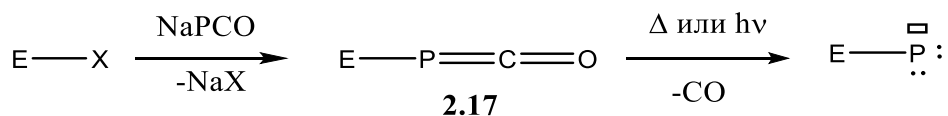


Рисунок 2.3. Реакция декарбонилирования фосфакетенов **2.17**.

Применив данный подход, группа Bertrand и соавт. в 2016 успешно синтезировала и выделила первый стабильный синглетный фосфинофосфиниден **2.20** (схема 2.12) [3] в ходе реакции фотолиза соответствующего фосфинфосфакетена **2.19**. Прекурсор **2.19** был получен реакцией хлородиазфосфолидина **2.18** с Na-P=C=O. Фосфиниден **2.20** эффективно стабилизирован π-донорным и π-акцепторным эффектами диаминофосфанильного заместителя (резонансные структуры **2.20a** и **2.20b**).

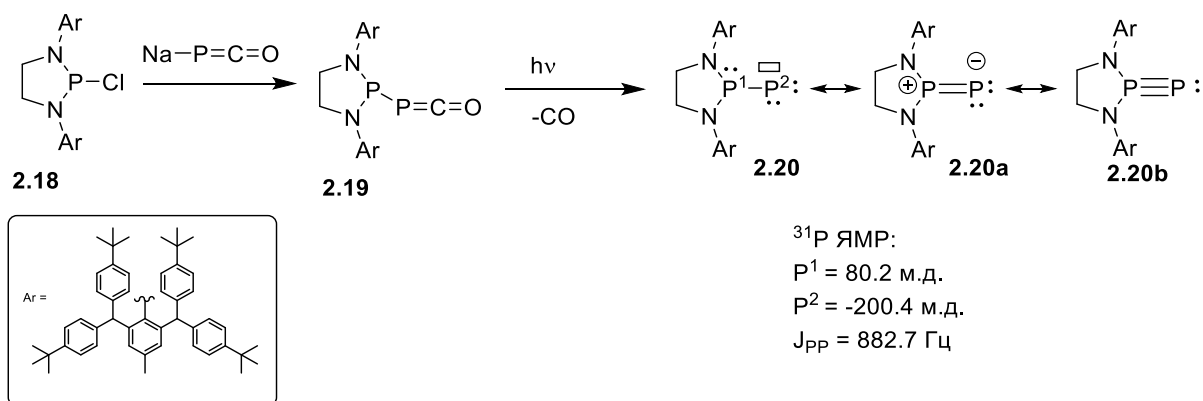


Схема 2.12. Синтез стабильного синглетного фосфинофосфинидена **2.20**.

Несмотря на высокую термическую стабильность, фосфиниден **2.20** обладает чрезвычайно высокой электрофильностью и реагирует с различными нуклеофилами, включая CO (схема 2.13). [62]

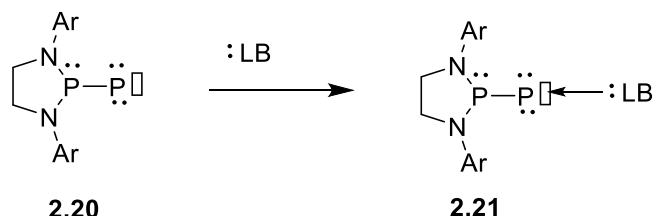


Схема 2.13. Реакция стабильного синглетного фосфинидена **2.20** с основаниями Льюиса.

Используя эту методику, Driess и соавт. предприняли попытку получить гермилен-замещенный фосфиниден **2.23**. Фотолиз соответствующего гермиленфосфакетена **2.22** привел к переходному образованию германий-фосфиниденового производного **2.23**. Однако продукт **2.23** при этом димеризуется, образуя четырехчленный циклический димер **2.24** (схема 2.14). [52]

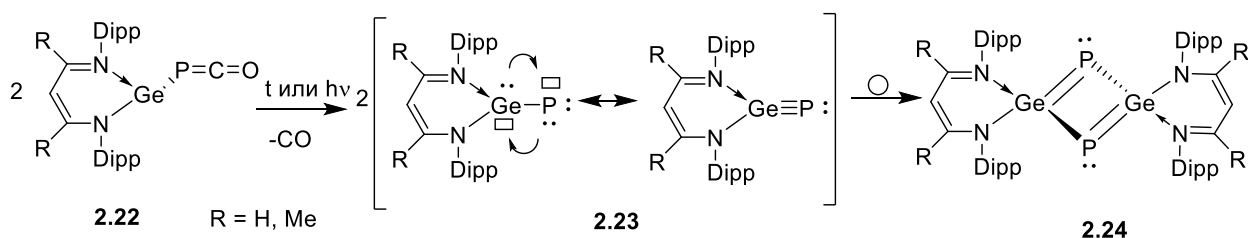


Схема 2.14. Декарбонилирование **2.22** с образование германий-фосфинидена **2.23** и его последующая димеризация в **2.24**.

Тот же подход был опробован в группе Kato/Baciredo в серии экспериментов по синтезу и выделению фосфин-стабилизированного гермилена с фосфакетеновым заместителем **2.26**. Была проведена реакция хлоргермилена **2.25** с NaPCO. Образующийся в результате реакции фосфазтинолят гермилена **2.26** термически нестабилен и выделяет CO при нагревании до 100 °C с образованием соответствующего фосфинидена **2.27**. Соединение **2.27** впоследствии изомеризуется, что приводит к образованию фосфанилиденфосфоран-замещенного гермилена **2.28** (схема 2.15). [4] Таким образом, технику использования данного реагента можно рассматривать как универсальный и простой способ синтеза производных фосфанилиденфосфорана.

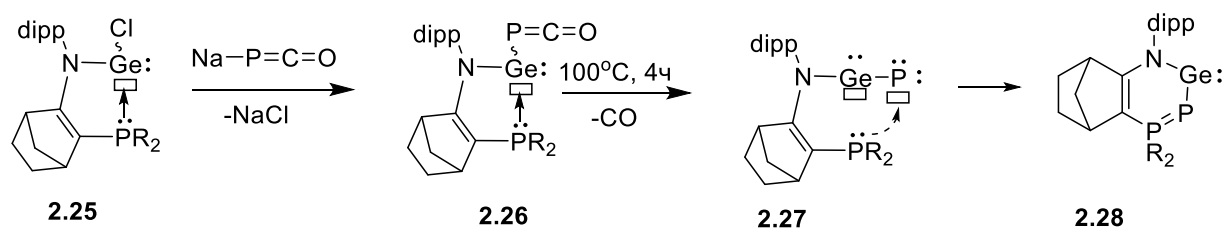


Схема 2.15. Синтез стабильного гетероциклического amino(фосфанилиден-фосфоранового) гермилена **2.28**.

Таким образом, в ходе выполнения данной работы возникла задача изучения возможности получения продукта типа **31** на основе амидофосфинового лиганда. В результате реакцией хлорплюмбиленового производного **29** с фосфазтинолятом натрия был синтезирован прекурсор - фосфакетен свинца **2.30** (схема 2.16). Ниже его получение и исследование реакционной способности будут рассмотрены более подробно.

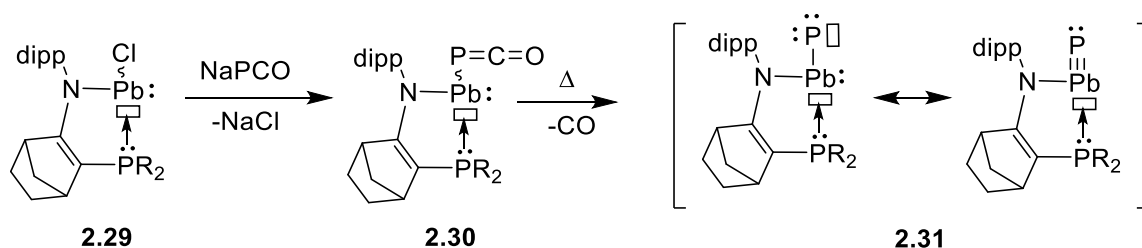


Схема 2.16. Получение плюмбилен-фосфиниденового комплекса **2.31**.

2.2 Результаты и обсуждение к главе 2

2.2.1 Получение и характеристика амидо-фосфин-стабилизированного хлорплюмбилен 2.29

Амидофосфин-стабилизированный хлорплюмбилен **2.29** был получен нами с использованием подхода, разработанного и длительное время успешно применяемого в группе Kato/Baceiredo (схема 2.17). 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 **2.32**. Затем полученный имин был депротонирован по α -положению н-бутил литием при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в ТГФ. После этого в систему был добавлен молярный эквивалент хлорфосфина, в результате чего был с высоким выходом (93 %) получен иминофосфин **2.33**. Добавление литированного иминофосфинового лиганда к суспензии PbCl_2 в ТГФ привело к образованию соответствующего хлорплюмбилен **2.29** с выходом 77 % (схема 2.17).

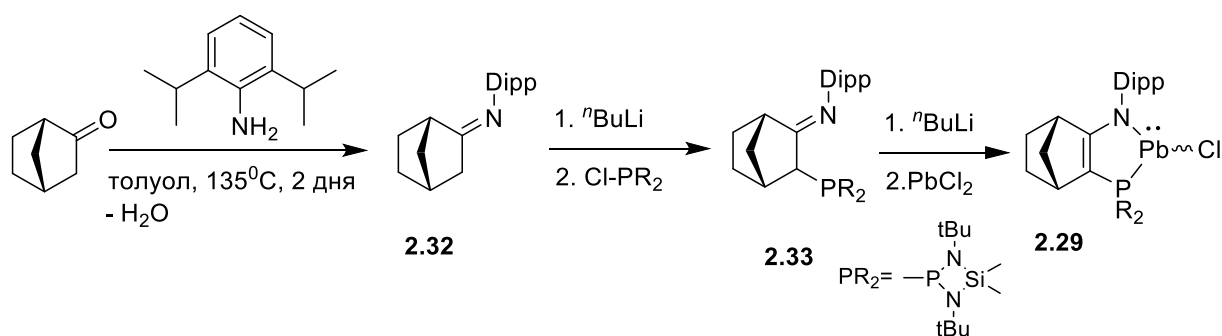


Схема 2.17. Синтез хлорплюмбилен **2.29**.

Полученный плюмбилен **2.29** был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **2.29** наблюдается синглетный сигнал при 212,3 м.д. Наличие двух сателлитов с большой константой спин-спинового взаимодействия ($^1J_{\text{PbP}} = 3619,2\text{ Гц}$) указывает на образование связи Pb-P (рис. 2.4).

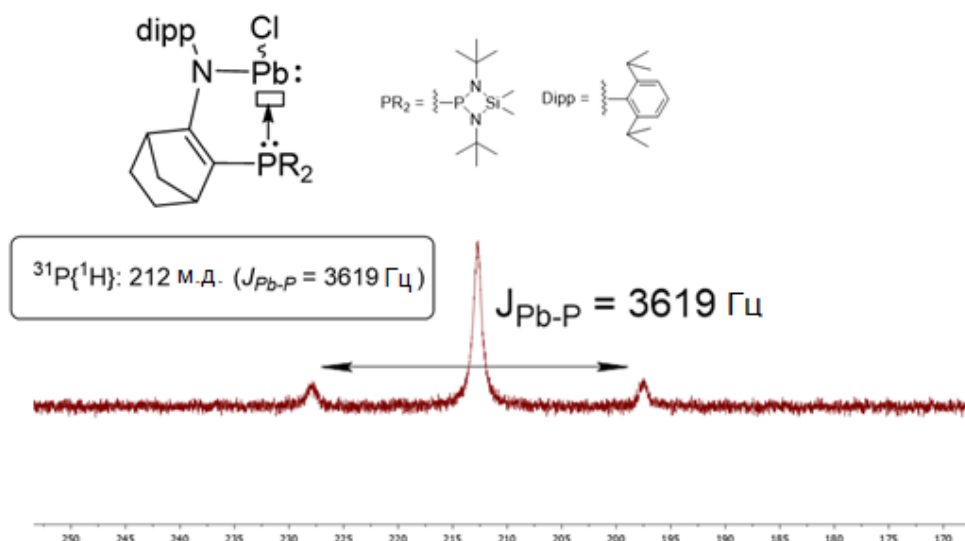


Рисунок 2.4. Фрагмент $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектра хлорплюмбилен 2.29.

В спектре ^1H ЯМР **2.29** сигнал, соответствующий $\text{Cl}'\text{-H}$ фрагменту, который находится рядом с P , в сопоставлении со спектром **2.33** исчезает, а сигнал атома углерода в этом положении в ^{13}C ЯМР смещается с 66,6 м.д. до 114,9 м.д. Сигнал атома углерода ($\text{C}2'$) рядом с азотом в ^{13}C ЯМР смещается до 188,1 м.д., что свидетельствует об образовании енаминового фрагмента. Молекулярная структура соединения **2.29** была подтверждена с помощью РСА (рисунок 2.5). Длина связи Pb-N [2,3505(2) Å] находится в интервале типичных длин одинарных связей Pb-N , зарегистрированных для других диаминоплюмбиленов (2,0-2,9 Å). [27; 134] Структура **2.29** обладает пирамидальной геометрией окружения двухвалентного атома свинца ($\Sigma^\circ\text{Pb} = 272,03^\circ$), что указывает на наличие на нем неподеленной электронной пары.

	Длины связей [Å]		Углы [°]	
	2.29		2.29	
	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 2.5. Молекулярная структура хлорплюмбилен **29**, избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы не показаны для наглядности.

2.2.2 Получение и характеристика амидо-фосфин стабилизированного фосфакетена свинца 2.30

Проведение реакции амидофосфин-стабилизированного хлорплюмбилен 2.29 с одним эквивалентом фосфаэтинолята натрия $\text{Na}(\text{OCP})(\text{диоксан})_{2,4}$ позволяет получить целевой фосфакетен свинца 2.30, который был выделен в виде оранжевого порошка с умеренным выходом (66%) (схема 2.18).

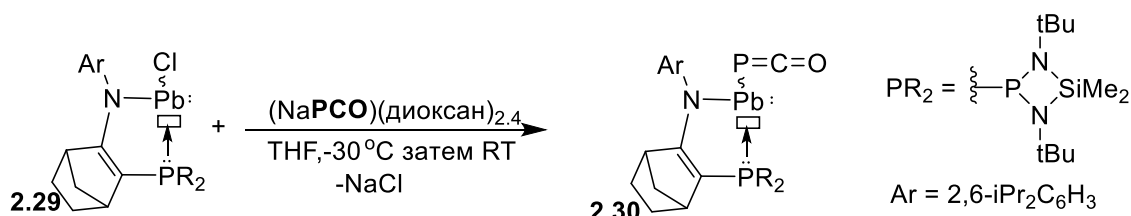


Схема 2.18. Синтез плюмбилен-замещенного фосфакетена 2.30.

Фосфакетен 2.30 был получен в виде смеси двух диастереомеров (55 : 45), что обусловлено наличием в молекуле двух хиральных центров (асимметричного бициклического фрагмента и трикоординированного пирамидального атома свинца) (рисунок 2.6). Для каждого из изомеров в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР присутствует АХ-система, обусловленная наличием двух типов атомов фосфора (фосфиновый лиганд и фосфаалкеновый фрагмент). У всех сигналов на спектре наблюдалось наличие сателлитов с большими константами спин-спинового взаимодействия (основной изомер: $J_{\text{P-Pb}} = 3716,1$ Гц, минорный изомер: $J_{\text{P-Pb}} = 3816,2$ Гц), что указывает на сохранение связи P-Pb в молекуле (таблица 2.1).

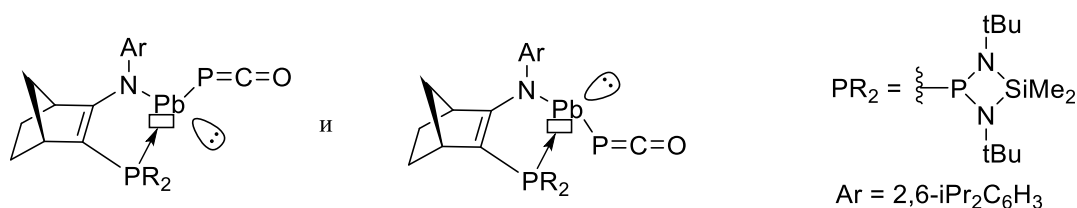
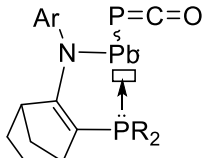
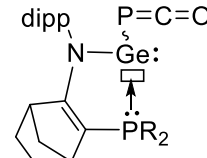
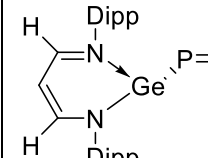


Рисунок 2.6. Два возможных диастереомера плюмбилен-замещенного фосфакетена 2.30.

Сигналы в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР молекул $-\text{P}=\text{C}=\text{O}$ ($\delta = -329,4/-333,2$ м.д.) смещены в слабое поле по сравнению с NaPCO ($\delta = -392,0$ м.д.). Такая же тенденция наблюдалась и для описанных ранее фосфакетенов (таблица 2.1). На спектре ^{207}Pb ЯМР соединения 2.30 наблюдаются два дублета при $\delta = 2460$ м.д. (основной) и $\delta = 2233$ м.д. (минорный), в типичной

области для трикоординированных атомов Pb(II) и с теми же константами спин-спинового взаимодействия, которые наблюдаются в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР.

Таблица 2.1. Химические сдвиги ^{31}P ЯМР и константы спин-спинового взаимодействия **30** в сопоставлении с данными для опубликованных фосфакетенов.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР				$\text{Ph}_3\text{Ge-P=O}$ 2.34 [65]	NaPCO
	2.30 [55:45]	2.26 [80:20][4]	2.22 [52]		
(δ) PR_2	182.2 / 189.9	90.7 / 90.1	-	-	
(δ) $-\text{P=O}$	-329.4 / -333.2	-317.3 / -315.9	-298.9	-344	-392.0
$^2J_{\text{P-P}}$ (Гц)	11.6 / 5.5	32.4 / 34.9			
$^1J_{\text{P-Pb}}$ (Гц)	3716.1 / 3816.2				

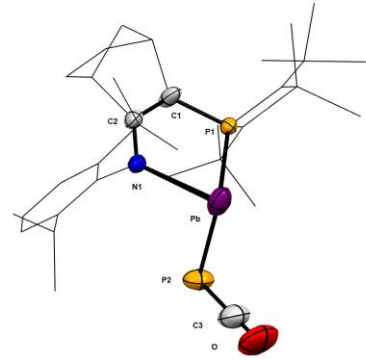
	Длина связи [Å] 2.30		Угол [°] 2.30	
	Pb-P2	2.761(5)	Pb-P2-C3	87.3(3)
	Pb-N1	2.315(2)	P2-C3-O	177.1(8)
	Pb-P1	2.747(1)	N1-Pb-P1	76.6(1)
	P1-C1	1.715(3)	N1-Pb-P2	98.4(2)
	C1-C2	1.387(4)	P2-Pb-P1	93.1(1)
	C2-N1	1.318(4)	Pb-P1-C1	94.9(1)
	P2-C3	1.591(8)	P1-C1-C2	122.5(2)
	C3-O	1.176(9)	C1-C2-N1	128.5(3)
			C2-N1-Pb	116.1(2)

Рисунок 2.7. Молекулярная структура **2.30** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. (Атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы не показаны для наглядности).

Структура соединения **2.30** была исследована с помощью РСА (рис. 2.7). Согласно полученным данным, соединение **2.30** 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). Аналогичная особенность ранее наблюдалась для близкого по строению германиевого фосфакетена **2.26**, и предполагает делокализацию

неподеленной электронной пары иминового фрагмента (рисунок 2.8). Кроме того, структура содержит острый угол Pb-P2-C3 [87.3(3)°], аналогичный гермиленовым аналогам **2.26** Ge-P-C [86.01(12)°]. [4]

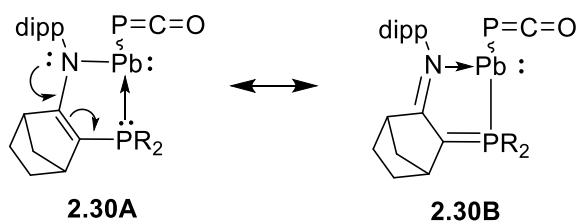


Рисунок 2.8. Мезомерные структуры фосфакетена свинца **2.30**.

2.2.3 Реакция декарбонилирования фосфакетена свинца **2.30**

Впоследствии нами был осуществлен термолиз фосфакетена свинца **2.30**. Мониторинг реакции с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии показывает, что молекула **2.30** начинает вступать в превращения при 80 °С. Интересно, что в ходе реакции происходит выпадение металлического свинца в осадок и образованию смеси двух производных фосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.35** и **2.36** не содержащих атомов свинца (схема 2.19). Соотношение между этими двумя продуктами зависит от температуры. Так, более низкая температура благоприятствует образованию **2.35** [**2.35** : **2.36** = 80 : 20 (80°С) и 50 : 50 (100°С)]. Чтобы избежать необходимости выделения термически нестабильного **2.30** при синтезе, его термолиз можно проводить *in situ*, что является более эффективным методом получения **2.35** и **2.36**.

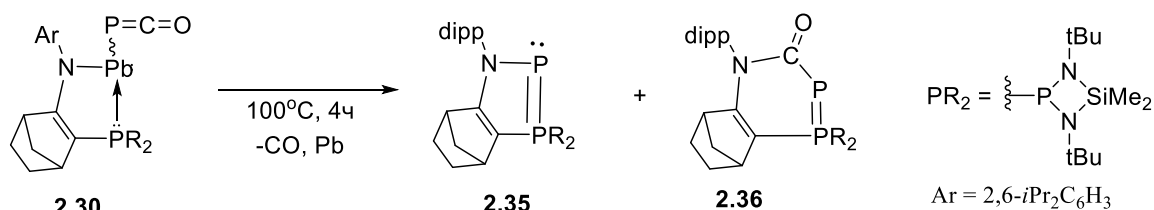


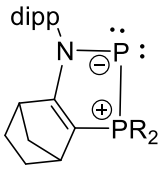
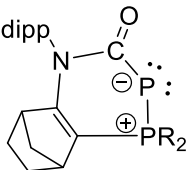
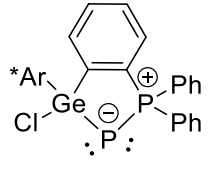
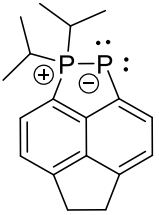
Схема 2.19. Термолиз фосфакетена свинца **2.30**.

Свойства фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов **2.35** и **2.36**.

Минорный продукт **2.36** был выделен с выходом 39 % осаждением в виде желтого порошка из пентанового раствора смеси **2.35** и **2.36**, после чего основной продукт **2.35** был получен кристаллизацией из гептанового раствора при - 30°С с выходом 31 %. В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР соединения **2.35** наблюдается АХ-система (δ = 88,5 и 75,5 м.д. для

дикоординированного и тетракоординированного атомов фосфора соответственно) с большой константой спин-спинового взаимодействия ($^1J_{PP} = 518,0$ 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 $R_3P^{\delta+}=P^{\delta-}R$. С этим согласуются полученные результаты $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР для замещенного монооксидом углерода **2.36** (таблица 2.2). При этом сигнал атома σ^4 -P появляется в типичном диапазоне химических сдвигов $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР тетракоординированных атомов фосфора.

Таблица 2.2. Данные $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР для продуктов **35** и **36** и избранных фосфанилиденфосфоранов.

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР				
	35	36	37 [124]	38 [32]
σ^2 -P (δ) (м.д.)	88.5	-69.3	-244.3	-157.7
σ^4 -P (δ) (м.д.)	75.5	69.8	56.7	76.7
$^1J_{PP}$ (Гц)	518.0	482	531.0	479.6

DFT-расчеты показывают, что p_π - неподеленная пара электронов **2.35**, расположенная на σ^2 -P атоме, участвует в циклической π -делокализации в пятичленном гетероцикле C_2P_2N (рисунок 2.9).

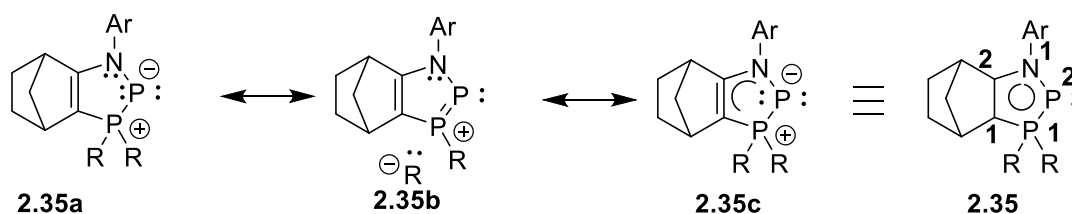


Рисунок 2.9. Некоторые канонические структуры циклического фосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.35**.

По данным рентгеноструктурного анализа молекулярная структура **2.35** 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 2.10). Аналогичная длина связи N-P (1,779 Å) 1,4,2-диазафосфолидин-3,5-дион-аниона была

определена для соединений, опубликованных группами Grützmacher и Goicoechea. [39] Длины связей P1-C1 [1.715(3) Å] и C2-N1 [1.320(3) Å] немного меньше, чем у СО-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) (рисунок 11). [131] Длина связи P1=P2 в **2.36** близка к этому значению [2.1006(7) Å] (рисунок 2.10). Эти результаты свидетельствуют о циклической делокализации π -электронов по кольцу C₂P₂N в молекуле **2.35**.

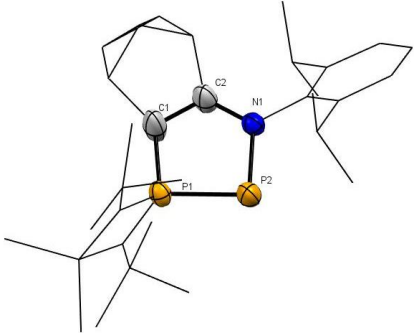
	Длина связи [Å] 2.35		Угол [°] 2.35	
	N1-P2	1.778(2)	N1-P2-P1	92.1(1)
	P2-P1	2.119(1)	P2-P1-C1	95.5(1)
	P1-C1	1.715(3)	P1-C1-C2	114.7(2)
	C1-C2	1.368(3)	C1-C2-N1	121.8(2)
	C2-N1	1.320(3)	C2-N1-P2	115.9(1)

Рисунок 2.10. Молекулярная структура соединения **2.35** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Некоторые разупорядоченные атомы и атомы водорода не показаны для наглядности.

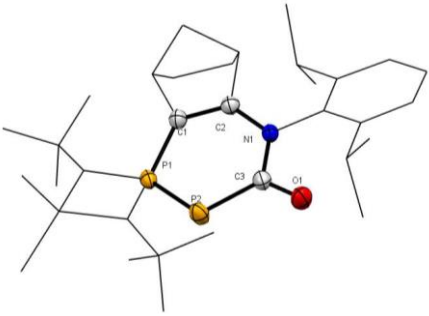
	Длина связи [Å] 2.36		Угол [°] 2.36	
	N1-C3	1.437(2)	C3-P2-P1	102.6(8)
	C3-P1	1.798(2)	C1-P1-P2	107.1(6)
	P1-P2	2.100(7)	C2-N1-C3	124.8(1)
	P1-C1	1.741(2)	N1-C3-P2	126.6(6)
	C1-C2	1.360(2)	C2-C1-P1	125.7(7)
	C2-N1	1.376(2)	C1-C2-N1	129.1(2)

Рисунок 2.11. Молекулярная структура соединения **2.36** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Некоторые разупорядоченные атомы и атомы водорода не показаны для наглядности.

Результаты теоретического исследования методом NBO подтверждают сильный гетероаллильный резонанс через фрагмент C1=C2-N1 в **2.35** наряду с существенной делокализацией с занятых орбиталей π -типа (π_{C1-C2} и неподеленная электронная пара на P2) на σ^*_{P1-N2} и σ^*_{P1-N3} орбитали. Одновременное наличие π -резонанса и отрицательного гиперсопряжения (донирование неподеленной электронной пары атома P2 на антисвязывающие орбитали σ^*_{P1-N2} и σ^*_{P1-N3}) обуславливает ароматический характер центрального кольца C₂P₂N в **2.35**. В частности, рассчитанное значение NICS модельного

соединения **2.39**, оказалось отрицательным (-6,9), что подтверждает ароматический характер **2.35**. Это значение составляет 70% от значения, полученного для ароматического цикlopentadiенида ($C_5H_5^-$) [NICS(1) = -9.9] и очень близко к простейшему фосфолу C_4H_4PH [NICS(1) = -6.2]. Кроме того, NICS(1), рассчитанный для **2.39**, значительно больше, чем у простейшего фосфинина $C_5H_5PH_2$ [NICS(1) = -2.4] (рисунок 2.12).

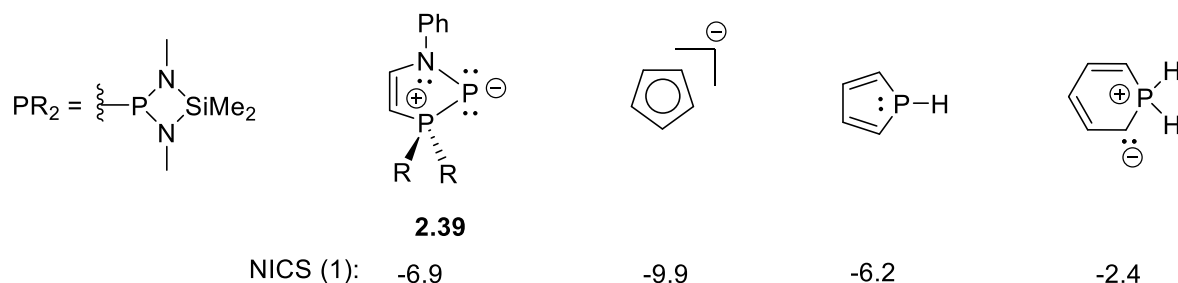


Рисунок 2.12: Рассчитанные значения NICS(1) модельного соединения **2.39**, цикlopentadiенида ($C_5H_5^-$), фосфола C_4H_4PH и фосфинина $C_5H_5PH_2$ (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Кроме того, теоретический анализ **2.39** показал сильное дезэкранирование атома P2 его неподеленной электронной парой. Это дезэкранирование является следствием того, что неподеленная электронная пара π -типа на атоме σ^2 -P вовлечена во взаимодействия с орбиталями σ^*_{P2-N1} .

2.2.4 Исследование механизма реакции термоллиза **2.30**

Далее нами было проведено исследование механизма реакции термоллиза. Чтобы объяснить образование двух схожих продуктов - **2.35** и **2.36**, мы предположили образование одного продукта из другого, либо при присоединении, либо при отщеплении CO. Для этого была протестирована реакция **2.35** с CO при давлении 3 бар и температуре 100 °C, а также реакция CO-элиминирования **2.36** в вакууме при 100 °C (схема 2.20). Однако протекание ни одной из этих реакций не наблюдалось, что указывает на то, что оба продукта образуются независимо.

Учитывая, что в ходе термоллиза фосфакетен-замещенного плюмбилена **2.30** происходит образование металлического свинца, можно предположить, что реакция термоллиза, вероятно, начинается либо с его восстановительного элиминирования с последующим формированием связи P-N и образованием N-фосфокетенового промежуточного продукта **2.41**, либо с формирования связи P-P и образования P-фосфокетенового промежуточного продукта **2.42**. Оба интермедиата - **2.41** и **2.42** - могут быть предшественниками конечных продуктов **2.35** и **2.36**. Так, превращение **2.41** путем удаления CO, вызванного атакой фосфина на атом фосфора фосфакетена, может приводить к

фосфанилиденфосфорену **2.35**, а трансформация путем атаки фосфина на атом углерода фосфакетена при этом приводит к **2.36**. В свою очередь, атака иминного фрагмента на атом фосфора или азота фосфакетена в **2.42** также может приводить к образованию **2.35** и **2.36** соответственно (схема 2.21).

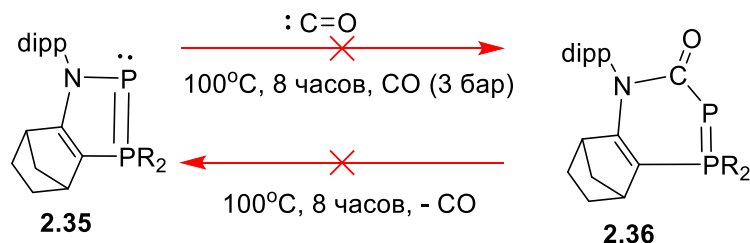


Схема 2.20. Протестированные реакции: (i) реакция **2.35** с CO, и (ii) элиминирование CO из **2.36**.

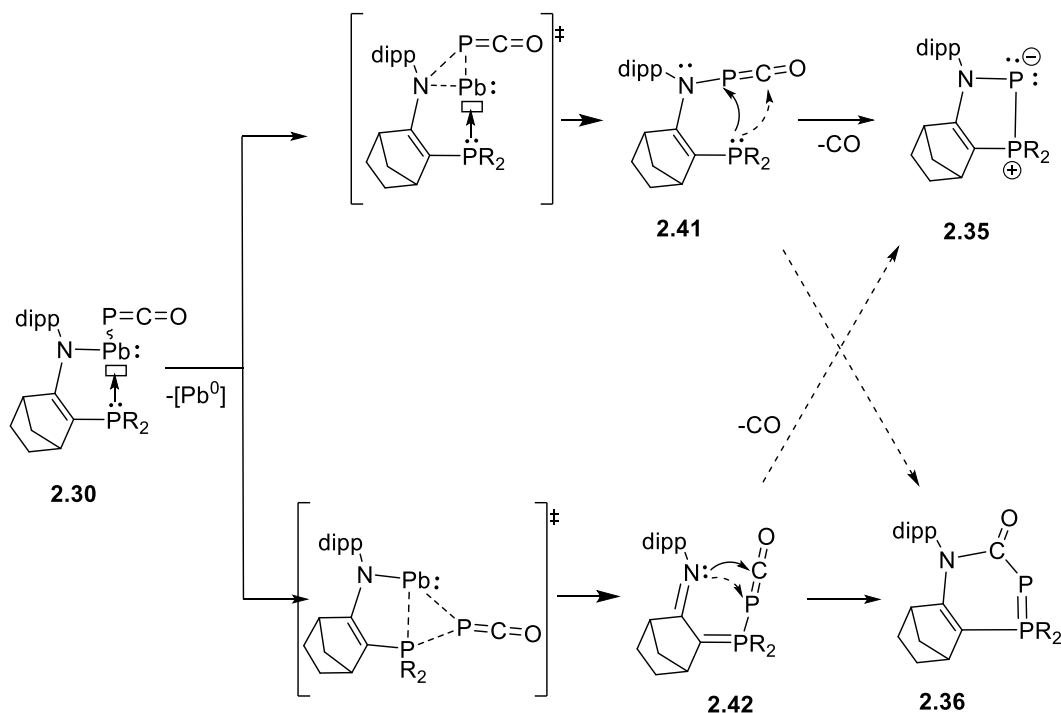


Схема 2.21. Предполагаемые механизмы реакции термолитического разложения плумбилен-фосфакетена **2.30**.

Таким образом, нами были рассмотрены два возможных механизма реакции: (i) один из двух интермедиатов (**2.41** или **2.42**) является предшественником двух продуктов (**2.35** и **2.36**), и (ii) каждый интермедиат является специфическим предшественником каждого из продуктов. Для установления вероятного механизма реакции термолитического разложения **2.30** были проведены DFT-расчеты на уровне M062X/6-311+G(d,p) модельных соединений **2.43** и **2.44** с упрощенной структурой. При этом было показано, что разность энергий **2.43** и **2.44**

$\Delta G(398)_{7M/6M} = 32$ кДж/моль близка к разнице, рассчитанной для реальных соединений-интермедиатов **2.41** и **2.42** (рис. 2.13), что свидетельствует о том, что модельные структуры могут быть использованы для такого исследования.

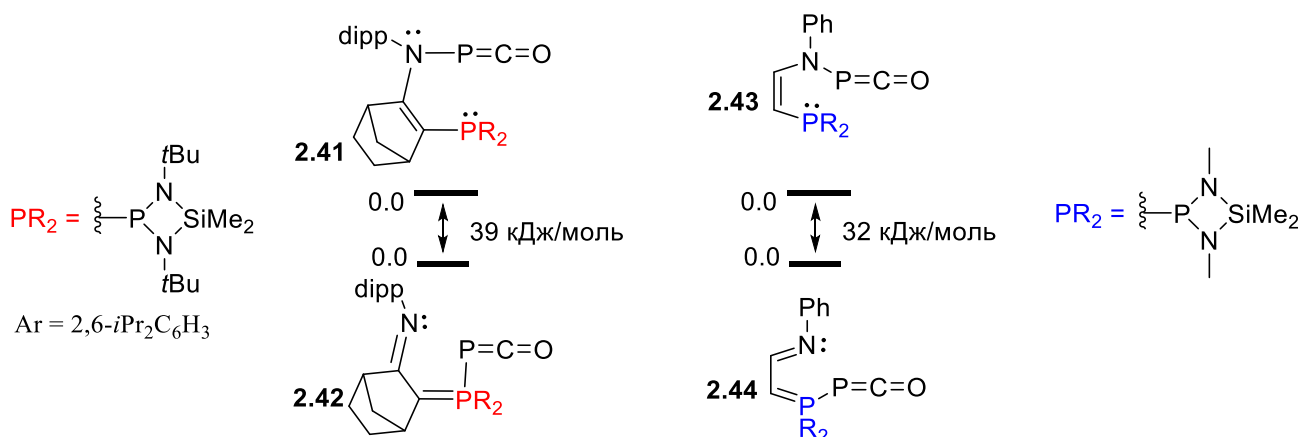


Рисунок 2.13. Энергии $\Delta G(398)$ (кДж/моль), рассчитанные для экспериментальных соединений **2.41** и **2.42** и для модельных упрощенных структур **2.43** и **2.44**. DFT расчеты выполнены на уровне M062X/6-311+G(d,p).

В обоих случаях образование **2.39** и **2.40** из **2.43** и **2.44** является экзергоническим процессом. Образование **2.39** из **2.43** путем замещения CO в результате атаки фосфинового фрагмента молекулы на атом P фосфакетенового фрагмента происходит с небольшим энергетическим барьером ($\Delta G^\ddagger = 35$ кДж/моль). Аналогичным образом образование **2.40** из **2.44** путем нуклеофильной атаки имида на C-атом фосфакетена протекает почти без энергетического барьера, а образование **2.39** из **2.44** путем реакции элиминирования CO требует гораздо большей энергии для протекания ($\Delta G^\ddagger = 133$ кДж/моль). В отличие от легких путей (**2.43** $\rightarrow$ **2.39** и **2.44** $\rightarrow$ **2.40**), рассчитанные барьеры других путей (**2.43** $\rightarrow$ **2.40** и **2.44** $\rightarrow$ **2.39**) значительно выше по энергии (133 кДж/моль и 119 кДж/моль, соответственно). Таким образом, эти пути не могут конкурировать с образованием **2.39** из **2.43** и **2.40** из **2.44**, которое протекает со значительно более низкими энергетическими барьерами (рис. 2.14).

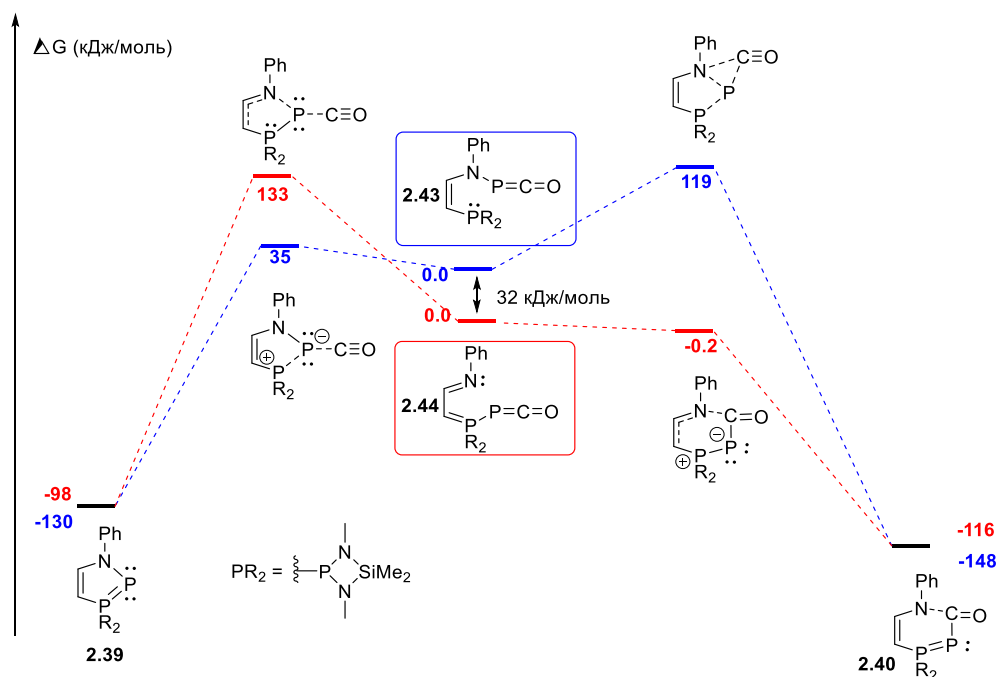


Рисунок 2.14. Предполагаемый механизм превращения фосфакетеновых интермедиатов 2.43/2.44 в 2.39/2.40. Рассчитанные относительные энергии Гиббса при 398 К в толуоле, $\Delta G(398)$ в кДж/моль с использованием M062X/6-311+G(d,p)) относительно энергии промежуточных продуктов 2.43 (синим) и 2.44 (красным).

Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях эксперимента с высокой долей вероятности каждый конечный продукт (2.35 и 2.36) получается из определенного предшественника (2.41 и 2.42 соответственно).

Теоретическое исследование фосфанилиден- σ^4 -фосфорана 2.35 с помощью DFT расчетов

Для развития представления об особенностях структуры соединения 2.35 были проведены DFT расчеты на уровне M062X/6-311+G(d,p). Предварительно было показано, что рассчитанные структурные параметры 2.35 очень близки к значениям, полученным при анализе с помощью PCA (отклонение в атомных расстояниях не превышает 3%) (таблица 2.3).

Рассчитанная ВЗМО соединения 2.35 представляет собой типичную π -орбиталь с доминирующим вкладом от дикоординированного атома P2 (рисунок 15). НСМО 2.35 соответствует антисвязывающей орбитали P2-N1 σ -связи (σ^*PN), что указывает на слабую и поляризованную связь P-N. Примечательно, что ориентация граничных орбиталей (НСМО в плоскости, ВЗМО π -типа) инвертирована по сравнению с классической ориентацией в

обычных карбеновых соединениях. ВЗМО-1 также обладает π -характером, что свидетельствует о делокализации через кольцо C₂P₂N (2.35 на рис. 2.9).

Таблица 2.3. Сравнение избранных структурных параметров для соединения 2.35, рассчитанных на уровне M06-2X/6-311+G(d,p) с экспериментальными данными, а также расчетные данные, полученные для модельной структуры 2.39.

Соединение	P1-P2 [Å]	P1-N4 [Å]	C7-C8 [Å]	N4 - 8 [Å]	P2-C7 [Å]	N4-P1-P2 [°]
2.35 (эксп.)	2,11	1,77	1,36	1,32	1,71	92
2.35(рассчит.)	2,14	1,79	1,37	1,33	1,73	90
2.39	2,11	1,78	1,36	1,35	1,74	89,6

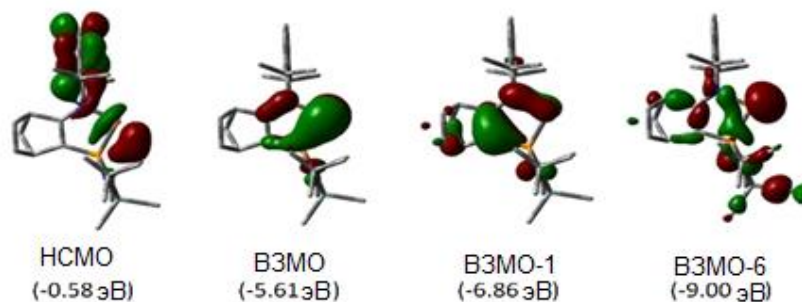


Рисунок 2.15. Рассчитанные граничные молекулярные орбитали 2.35 и соответствующие им значения энергии на уровне M06-2X/6-311G(d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p). Атомы водорода не показаны для наглядности.

Кроме того, было показано относительное сосредоточение зарядовой плотности на P2 (+0,02 а.е.) по сравнению с P1 (+1,58 а.е.) и наличие сильного отрицательного электростатического потенциала на этом атоме, что хорошо согласуется с представлениями о структуре сильно поляризованной илидной Р-Р связи и предполагает нуклеофильный характер дикоординированного атома P2 (резонансная структура 2.35а на рисунке 2.16).

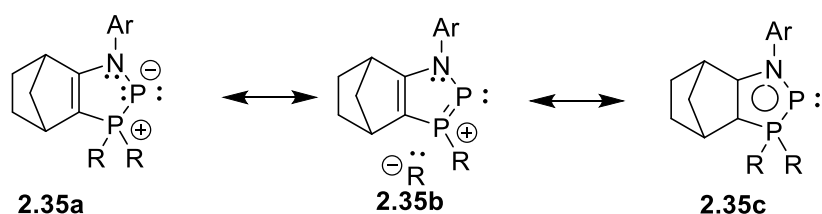


Рисунок 2.16. Предполагаемые канонические структуры полученных циклических фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов **2.35** с участием группы PR_2 через отрицательное гиперсопряжение.

2.2.5 Реакционная способность аминфосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.35**

Реакция с $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$

Благодаря наличию свободной р-орбитали бораны являются типичными кислотами Льюиса. Они легко реагируют с различными фосфинами с образованием прочной связи Р-В ($\Delta H = 82,9$ ккал/моль) [38], в связи с чем известно большое количество стабильных фосфор-борановых соединений (рисунок 2.17). [33; 95; 149]

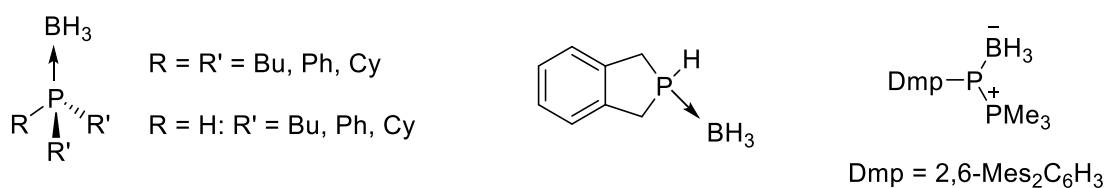


Рисунок 2.17. Некоторые примеры известных фосфино-борановых комплексов.

Добавление боран-тетрагидрофуранового комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$ к раствору **2.35** в толуоле при комнатной температуре привело к образованию соответствующего донорно-акцепторного комплекса **2.45**, который был выделен в кристаллическом виде с умеренным выходом (37 %) (схема 2.22).

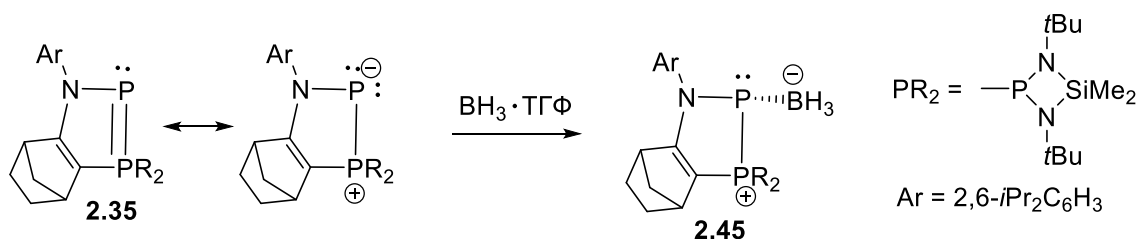


Схема 2.22. Реакция фосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.35** с $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$.

В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **2.45** наблюдается смещение сигнала фосфора в слабое поле для дикоординированного атома Р ($\delta = 101$ м.д.) относительно исходного фосфинидена **2.35** ($\delta = 88,5$ м.д.), а значение химического сдвига для тетракоординированного атома Р ($\delta = 77,8$ м.д.) близко к зарегистрированному для **2.35** ($\delta = 75,5$ м.д.). Кроме того, большая константа спин-спинового взаимодействия ($^1J_{\text{PP}} = 408,3$ Гц) указывает на наличие РР-связи в **2.45**. В спектре $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР наблюдается синглетный сигнал в сильном поле при $\delta = -32,4$ м.д., что хорошо соответствует тетракоординированному атому бора.

Монокристаллы соединения **2.45**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из концентрированного эфирного раствора при комнатной температуре. Согласно полученным результатам, длина связи P2-B1 (1,962(2) Å) находится в хорошем соответствии с известными данными о бор-фосфорной одинарной связи, в образовании которой принимают участие трикоординированные атомы бора и фосфора (1,93 Å) (Рисунок 2.19). [127] Длина связи P1-P2 [2.181(1) Å] больше, чем для **2.35** [2.119(1) Å] и СО-замещенного **2.36** [2.100(7) Å], но все же меньше, чем типичные Р-Р-одинарные связи [2.20-2.35 Å] и меньше, чем Р=Р-двойные связи [2.04 Å] (рисунок 2.19), что указывает на относительное ослабление Р-Р-взаимодействия при образовании **2.45**. [94; 131] Пирамидализованный трикоординированный атом Р ($P^\circ = 315,42$) показывает наличие на нем неподеленной электронной пары.

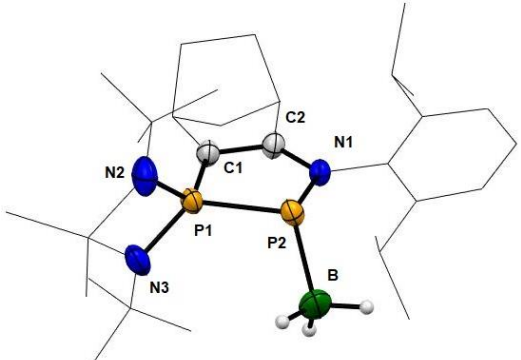
	Длина связи [Å] 2.45		Угол [°] 2.45	
	N1-P1	1.775(1)	N1-P2-B	113.49(8)
	N2-B2	1.962(2)	B-P2-P1	110.54(7)
	P2-P1	2.181(1)	N1-P2-P1	91.39(4)
	P1-N2	1.676(1)	P2-P1-C1	95.21(5)
	P1-N3	1.682(2)	N2-P1-N3	86.55(6)
	P1-C1	1.714(2)	P1-C1-C2	113.92(10)
	C1-C2	1.382(2)	C1-C2-N1	123.19(12)
	C2-N1	1.339(2)	C2-N1-P2	115.35(9)

Рисунок 2.19. Молекулярная структура **2.45** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. (Атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы не показаны для наглядности).

Реакция с 3,5-ди-третбутил-о-бензохиноном (ТСВQ)

Реакция **2.35** с двумя эквивалентами 3,5-ди-третбутил-о-бензохинона (ТСВQ) в толуоле позволила получить соответствующий гекса-координированный продукт **2.46**, который был выделен в виде белого твердого вещества с умеренным выходом (40 %) (схема 2.23).

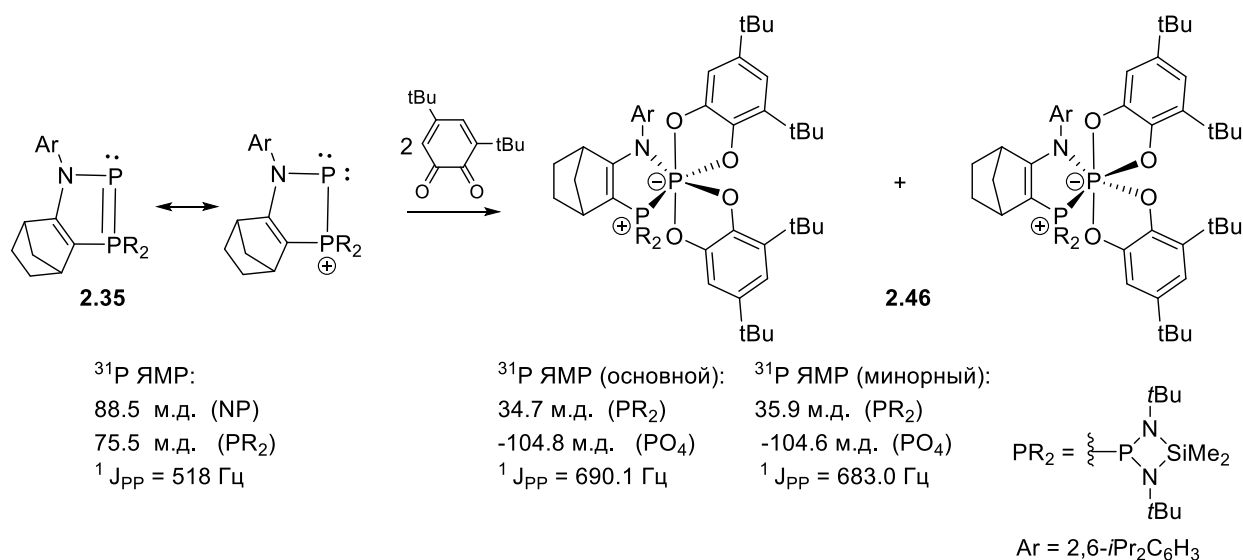


Схема 2.23. Реакция фосфанилиден- σ^4 -фосфорана **2.35** с 3,5-ди-третбутил-о-бензохиноном.

В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР продукта **2.46** наблюдаются две АХ-системы с большими константами спин-спинового взаимодействия ($^1J_{\text{PP}} = 690,1$ Гц и $683,0$ Гц), что свидетельствует об образовании смеси двух диастереомеров (в соотношении 78 : 22) за счет хирального гексакоординированного фосфорного центра и асимметричного бициклического фрагмента (схема 2.23). Химические сдвиги для гексакоординатного атома Р двух диастереомеров были зарегистрированы при $\delta = -104,8$ м.д. и $\delta = -104,6$ м.д. Известно, что такие химические сдвиги в сильное поле характерны для гексакоординированных соединений фосфора. [115; 188] Аналогичные реакции циклических фосфанилиден-фосфоранов **2.14** с были опубликованы G. Bertrand (схема 2.24). [94]

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из гептанового раствора при комнатной температуре (рис. 2.18). Длина связи Р-Р $2,293(3)$ Å находится в диапазоне типичных Р-Р-одинарных связей $2,20 - 2,35$ Å и близка к величине, определенной для соединения **2.16** [$2,2962(6)$ Å] (Таблица 2.9). [94] Слегка искаженная октаэдрическая геометрия атома Р1 (рис. 2.20) типична для гексакоординационного фосфора. Аналогичная геометрия наблюдалась для **2.16**. [94]

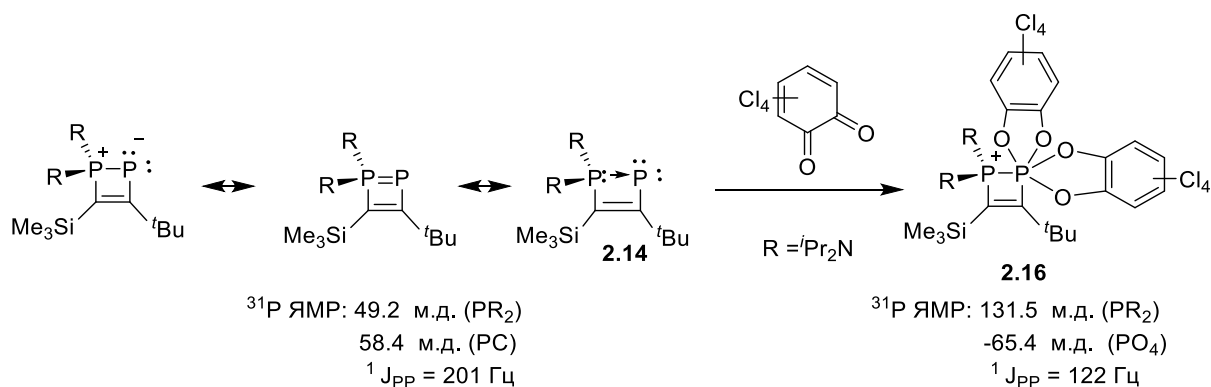


Схема 2.24. Реакция циклических фосфанилиден-фосфоранов **2.14** с 3,5-ди-третбутил-о-бензохиноном.

Длина связи [Å] 2.46		Угол [°] 2.46	
C1-C2	1.338(1)	P2-P1-N1	90.0
C2-N1	1.324(9)	O1-P1-O4	88.8
N1-P2	1.700(5)	O4-P1-O2	92.3
P1-P2	2.293(3)	O1-P1-O3	176.3
P1-C1	1.670(7)	O4-P1-O3	90.2

Рисунок 2.20. Молекулярная структура **2.46** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Атомы водорода и разупорядоченные атомы не показаны для наглядности.

Реакция 2.35 с 2,6-диметилфенил изоцианидом

Как следует из расчетов DFT, связь P2-N1 в **2.35** является лабильной, таким образом возможно протекание реакций с разрывом этой связи. Действительно, **2.35** реагирует с амбифильным 1,3-диметилбензоизонитрилом посредством реакции внедрения в связь P2-N1, в результате чего образуется новый фосфанилиденфосфоран **2.47** (схема 2.25).

В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР присутствует АХ-система с большой константой спин-спинового взаимодействия ($\delta = 66,2$ и $-87,6$ м.д., $^1J_{\text{PP}} = 483$ Гц), что достаточно близко к соединению **2.36** ($\delta = 69,8$ и $-69,3$ м.д., $^1J_{\text{PP}} = 482$ Гц). Из концентрированного раствора гептана при комнатной температуре были получены монокристаллы **2.47**, пригодные для рентгеноструктурного анализа (выход 53,3 %). Результаты показали, что геометрия

шестичленного гетероцикла в **2.47** логичным образом почти идентична таковой у **2.36**. Длина связи P1-P2 [2,083(9) Å] немного короче, чем у **2.36** [2,100(7) Å], вероятно, из-за менее электрофильного фрагмента C=N-Ar, чем C=O в **2.36** (рисунок 2.21). Величина длины связи C1-N1 [1.42Å][77] является промежуточной между классическими C-N-одинарными связями [1.47 Å] и C=N-двойными связями [1.25 Å] [10; 146], что предполагает некоторую степень π-делокализации неподеленной электронной пары на атоме Р в направлении иминного фрагмента (рисунок 2.21).

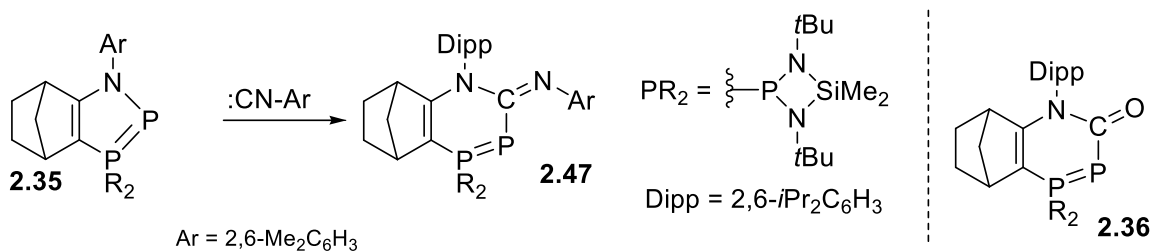


Схема 2.25. Реакция **2.35** с 2,6-диметилфенилизоцианидом.

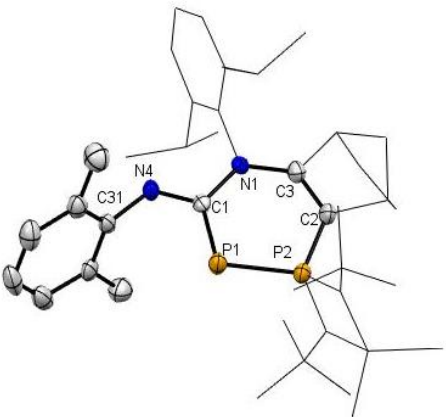
	Длина связи [Å]		Угол [°]	
	C2-C3	1.365(5)	P2-P1-C1	102.6
	C2-P2	1.730(4)	P1-P2-C2	108.4
	P2-P1	2.083(9)	C3-N1-C1	125.0
	P1-C1	1.822(4)	N1-C1-N4	114.3
	C1-N1	1.420(4)	P1-C1-N1	126.6
	N1-C3	1.973(4)	P1-C1-N4	118.9
			C1-N4-C31	122.2

Рисунок 2.21. Молекулярная структура **2.47** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°] (атомы водорода не показаны для наглядности).

Вероятно, реакция начинается с нуклеофильной атаки изоцианида на вакантную орбиталь дикоординированного Р-атома (НСМО **2.35**). Последующая нуклеофильная атака атома азота на С-атом изоцианидного фрагмента приводит к образованию **2.47** (схема 2.26).

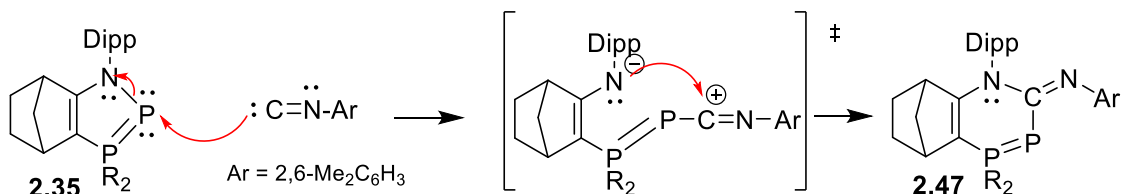


Схема 2.26. Предполагаемый механизм реакции **2.35** с 2,6-диметилфенил изоцианидом.

Реакция с фенилсиланом Ph₃SiH

Лабильность связи P2-N1 в **2.35** также может быть продемонстрирована реакцией с фенилсиланом, которая приводит к формальному метатезису σ -связей Si-H/P-N - с получением нового P-силилированного фосфанилиденфосфорена **2.48** (схема 2.27).

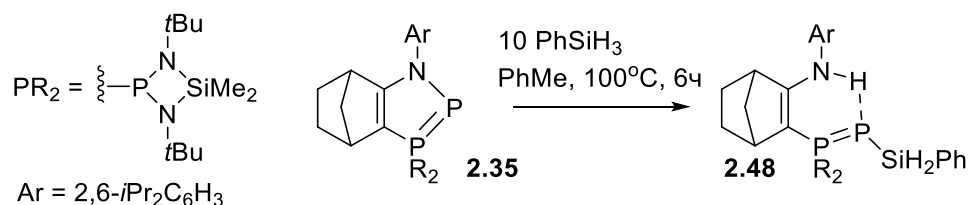


Схема 2.27. Реакция **2.35** с фенилсиланом.

В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР наблюдается система AX с большой константой спин-спинового взаимодействия, аналогичная наблюдаемой для других фосфиниден- σ^4 -фосфоранов ($\delta = 72,7$ и $-216,4$ м.д., $^1J_{\text{PP}} = 526,1$ Гц). Как и ожидалось для фосфанилиденфосфоранов, сигнал тетракоординированного атома P появляется в слабом поле ($\delta = 72,7$ м.д.), а сигнал дикоординированного атома P появляется в сильном поле ($\delta = -216,4$ м.д.). В спектре $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ЯМР атом кремния фрагмента P-SiH₂Ph проявляется в виде дублета дублетов при $\delta = -38,9$ м.д. с двумя константами спин-спинового взаимодействия ($^1J_{\text{PSi}} = 71,2$ Гц, $^2J_{\text{PSi}} = 10,0$ Гц). В спектре ^1H ЯМР два геминальных протона молекулы SiH₂Ph проявляются в виде дублета дублетов при $\delta = 5,39$ м.д. ($J_{\text{HH}} = 6,6$ Гц, $J_{\text{HP}} = 12,2$ Гц) и при $\delta = 5,45$ м.д. ($J_{\text{HH}} = 6,6$ Гц, $J_{\text{HP}} = 10,7$ Гц). Двумерный ЯМР-спектр HSQC ^1H - ^{29}Si показывает взаимодействие между двумя геминальными протонами молекулы SiH₂Ph и атомом Si фрагмента SiH₂Ph с большими константами спин-спинового взаимодействия кремний-протон ($^1J_{\text{SiH}} = 195,9$ Гц и $^1J_{\text{SiH}} = 196,1$ Гц), которая находится в диапазоне 1J для связей Si-H (420 - 475 Гц).[180] Сигнал для протона N-H также наблюдался в слабом поле ($\delta = 8,75$ м.д.) с большой константой спин-спинового взаимодействия ($J_{\text{HP}} = 18,6$ Гц), что указывает на межмолекулярное взаимодействие N-H с дикоординированным атомом фосфора.

Из насыщенного раствора ацетонитрил/эфир при комнатной температуре были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (рисунок 2.22). Согласно полученным результатам, длина связи P-P [2.085(1) Å] близка к таковой для родственных соединений **2.35**, **2.36**, **2.45** и **2.47**, что указывает на сильно поляризованную илидную связь $\text{R}_3\text{P}^{\delta+}=\text{P}^{\delta-}\text{R}$ в **48**. Угол Si-P-P [102.56(3)°] больше, чем аналогичные углы для

других ациклических фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов (90.3 - 93.1°), вероятно, из-за большого стерического объёма молекулы (рис. 2.22). [129]

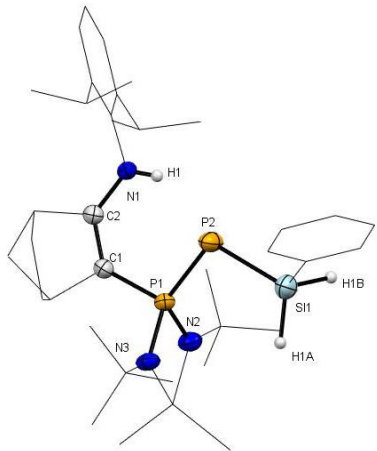
	Длина связи [Å] 2.48		Угол [°] 2.48	
	Si1-P2	2.207(1)	Si1-P2-P1	102.56(3)
	P2-P1	2.085(1)	P2-P1-C1	105.17(7)
	P1-N2	1.693(2)	P1-C1-C2	131.17(16)
	P1-N3	1.687(2)	C1-C2-N1	130.38(19)
	P1-C1	1.766(2)		
	C1-C2	1.368(3)		
	C2-N1	1.351(3)		

Рисунок 2.22. Молекулярная структура **2.48** и выбранные длины связей [Å] и валентные углы [°]. Атомы водорода, кроме N-H и SiH₂, не показаны для наглядности.

Реакция, вероятно, начинается с 1,1-присоединения (окислительного присоединения) Ph₃SiH к фосфиниден-фосфорному атому в **2.35**, что приводит к образованию промежуточного соединения **2.49**, которое впоследствии подвергается внутримолекулярному депротонированию P-H группы соседним имин-фосфазеновым фрагментом. При этом можно заключить, что прямое 1,2-присоединение фенилсилана к фрагменту P1-N1 маловероятно из-за полярности связей Si^(δ+)-H^(δ-) и N^(δ-)-P^(δ+) (схема 2.28).

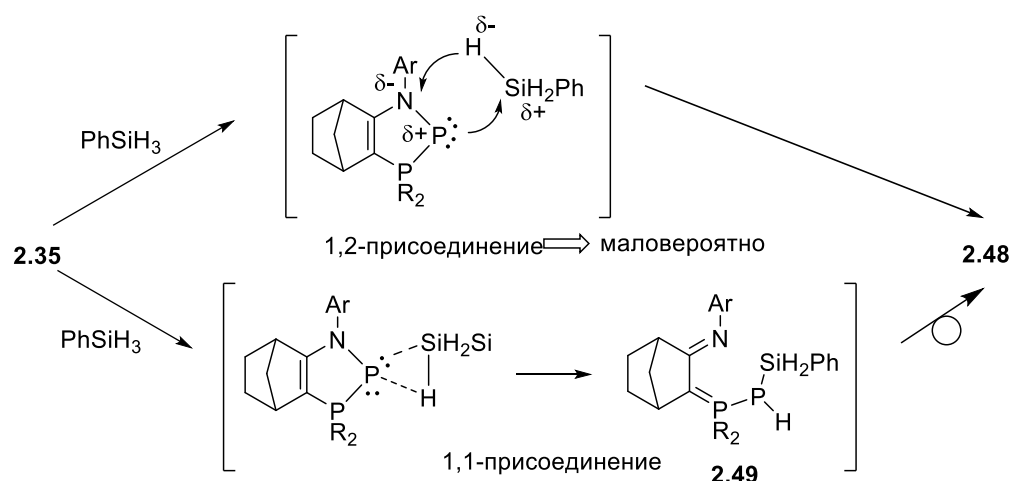
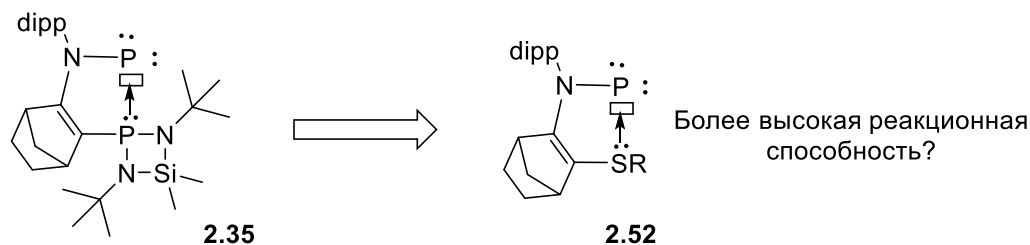


Схема 2.28. Образование промежуточного соединения 1,1-присоединения **2.49** в реакции **2.35** с Ph₃SiH.

2.2.6 Возможность синтеза сульфид-стабилизированного фосфинидена 2.52

Подходы к синтезу

Фосфанилиден- σ^4 -фосфоран **2.35**, описанный в предыдущем разделе, обладает устойчивой РР-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 π -обратного донирования, приводящим к тому, что связь Р=Р в **2.35** приобретает характер двойной связи. Для увеличения реакционной способности фосфинидена **2.35** мы рассмотрели возможность замены фосфинового лиганда (энергия диссоциации связи Р-Р составляет 490(11) кДж/моль) [79] на менее электронодонорный лиганд, такой как сульфид (энергия диссоциации связи Р-S составляет 346,0(17) кДж/моль). [79]



С целью синтеза такого сульфид-стабилизированного фосфинидена **2.52** мы нами был использован тот же подход, что и ранее: термолиз соответствующего фосфакетена, замещенного сульфид-стабилизированным плюмбиеном **2.51**. Логично было предположить, что предшественник **2.51** может быть получен реакцией соответствующего сульфид-стабилизированного хлорплюмбилена **2.50** и NaPCO. Поэтому была изучена возможность синтеза стабильного хлорплюмбилена **2.50** (схема 2.29).

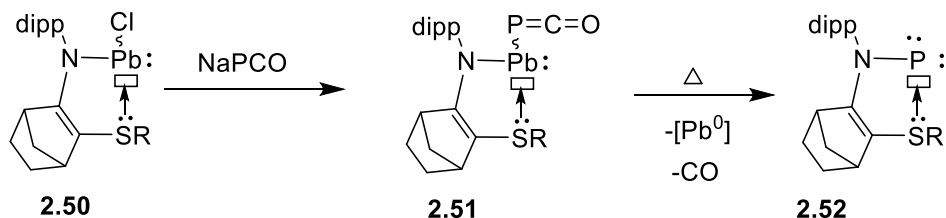


Схема 2.29. Синтеза новых сульфид-стабилизированных фосфиниденов **2.52**.

Возможность синтеза сульфид-стабилизированного хлорплюмбиена 2.50

Была исследована возможность синтеза стабилизированного серой хлорплюмбиена **2.50** со стерически объёмным ароматическим заместителем (2,4,6-триизопропилфенил-) на атоме S. Нами был получен иминосульфидный лиганд **2.53** путем реакции бис(2,4,6-триизопропилфенил)-дисульфида с литированным имином **2.32**. Соединение **2.53** было получено с достаточно хорошим выходом (схема 2.30). Было обнаружено, что иминосульфид **2.53** 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 ^1H ЯМР сигнал протона для CH-S молекулы наблюдался при $\delta = 3,67$ м.д. (основной) и $\delta = 3,16$ м.д. (минорный).

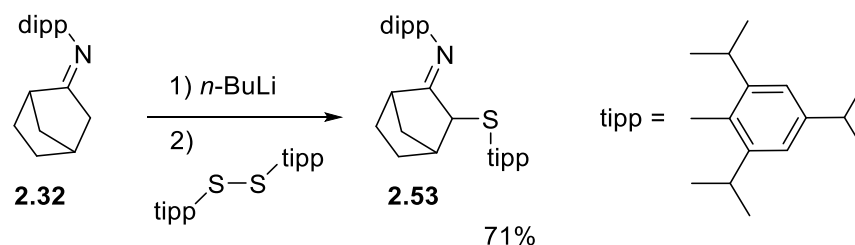


Схема 2.30. Синтез иминосульфида **2.53**.

После этого литированный лиганд, полученный реакцией **2.53** с $n\text{BuLi}$, был подвержен реакции с одним эквивалентом PbCl_2 из предположения возможности получения соответствующего сульфид-стабилизированного хлорплюмбиена (**2.50**). Однако, результат синтеза показал, что, вместо хлорплюмбиена **2.50**, эта реакция приводит к содержащему два енаминосульфидных фрагмента диаминоплюмбиену **2.54** в виде смеси двух диастереомеров (схема 2.31).

В спектре ^{207}Pb ЯМР (рисунок 2.23) продукта **2.54** присутствуют два синглета при $\delta = 3261$ м.д. и $\delta = 3066$ м.д., что находится в том же диапазоне, что и для ранее описанных дикоординированных диаминоплюмбиенов. Замена растворителя C_6D_6 на ТГФ приводит сдвигу сигналов ^{207}Pb ЯМР в сильное поле ($\delta = 2988$ м.д.) (схема 2.31).

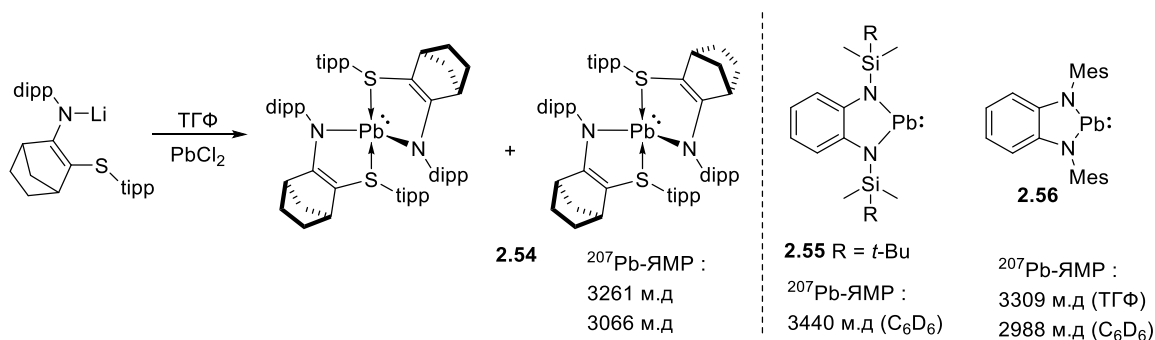


Схема 2.31. Реакция литированного енаминосульфида с дихлоридом свинца.

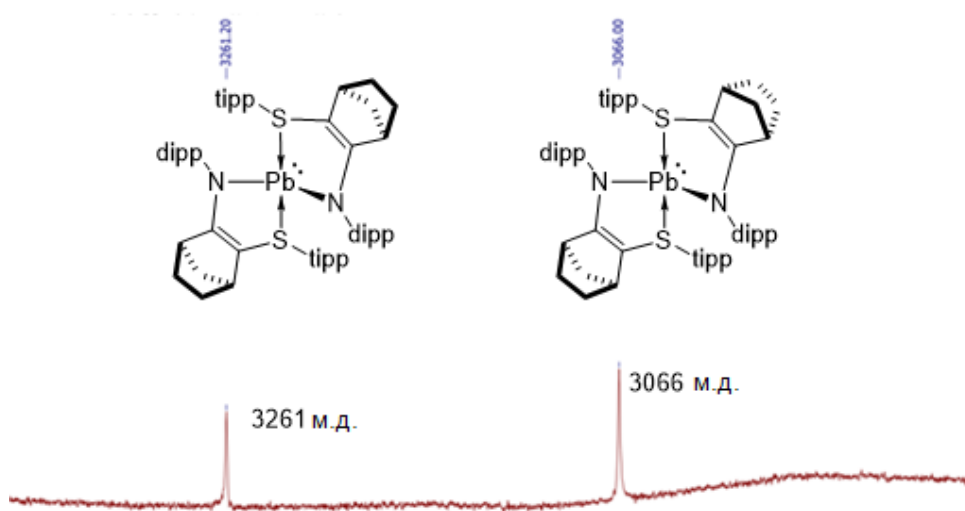


Рисунок 2.23. Фрагмент ^{207}Pb ЯМР-спектра соединения **2.54** (ТГФ- d_8 , 500МГц).

Структура соединения **2.54** была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 2.24). При этом два диастереомера кристаллизовались совместно, что позволило подтвердить структуры основного и минорного диастереомеров. Согласно полученным результатам, длины связей $\text{Pb-N}(1)$ и $\text{Pb-N}(2)$ в **2.54** находятся в диапазоне типичных длин одинарных связей Pb-N , определенных для других диаминоплюмбиленов (2,0 - 2,9 Å). [27; 134] Длины связей $\text{Pb-S}(1)$ и $\text{Pb-S}(2)$ значительно превышают величины, полученные для других ковалентных одинарных связей Pb-S дикоординированных тиолатов свинца(II) (2,49 - 2,56 Å), что указывает на координационный характер этих связей.[81; 156]

Полученные результаты позволяют предположить, что стабилизация хлорплюмбилен арилсульфидным (tipp-S) лигандом **2.53** недостаточно эффективна, и поэтому он способен реагировать со вторым эквивалентом литированного лиганда, образуя экспериментально зафиксированные диаминоплюмбиленовые производные **2.54** (схема 2.32).

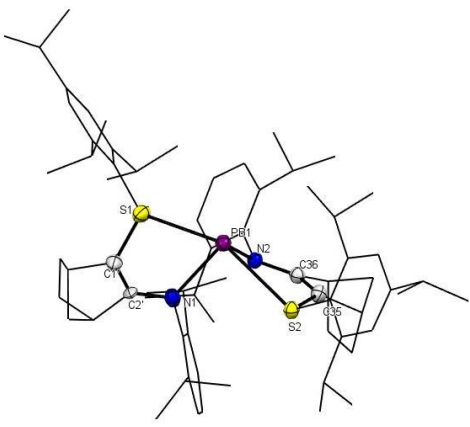
	Длина связи [Å] 2.54		Угол [°] 2.54	
	Pb – N(1)	2.290(18)	N(1)-Pb(1)-S(2)	86.85(5)
	Pb – N(2)	2.324(17)	N(1)-Pb(1)-S(2)	86.85(5)
	Pb – S(1)	2.9838(6)	N(2)-Pb(1)-S(2)	73.19(4)
	Pb – S(2)	2.9541(5)	N(1)-Pb(1)-S(1)	73.91(5)
			N(2)-Pb(1)-S(1)	90.23(4)
			N(1)-Pb-N(2)	103.75(7)
			S(1)-Pb-S(2)	150.99(15)

Рисунок 2.24. Молекулярная структура **2.54** и избранные длины связей [Å] и валентные углы [°] (для наглядности не представлены атомы водорода и некоторые разупорядоченные атомы).

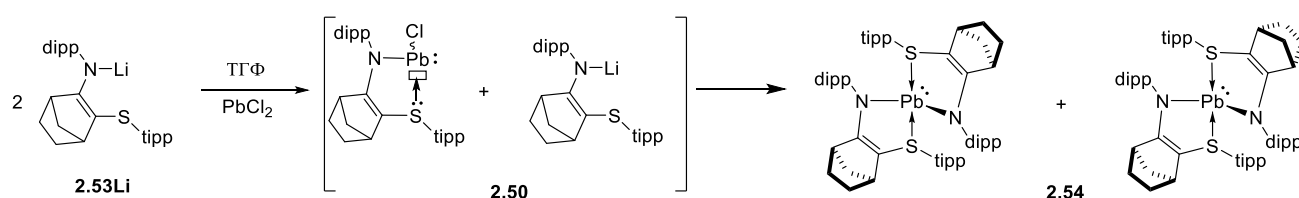


Схема 2.32. Предполагаемый механизм реакции **2.53Li** с **2.50**.

Учитывая полученные результаты, для повышения стабильности плюмбиенов можно предложить синтез альтернативных моделей: (i) с более нуклеофильным аминосульфидным лигандом, приводящим к эффективнее термодинамически стабилизированной структуре **A**, (ii) и с более стерически нагруженным арилсульфидным лигандом, приводящим к кинетически стабилизированной структуре **B** (рис. 2.25). Получение стабильных хлорплюмбиенов с такими системами лигандов (структуры **A** и **B**) потенциально может обеспечить легкий доступ к соответствующим сульфид-стабилизированным Pb(II)-замещенным фосфакетенам и, следовательно, к соответствующим фосфиниденам.

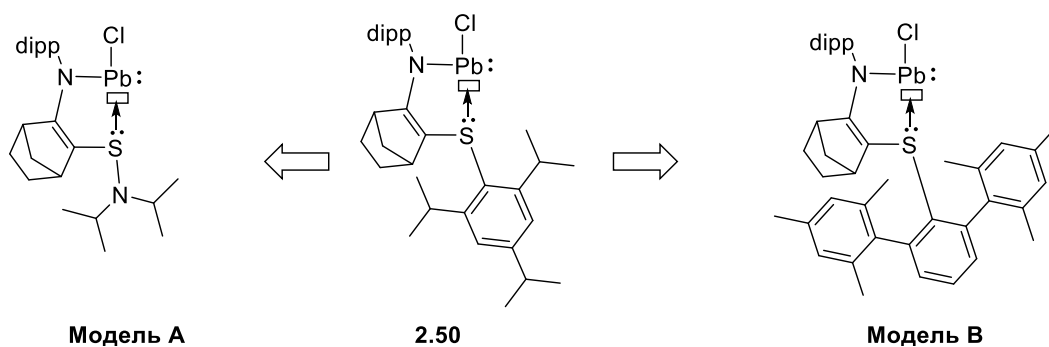


Рисунок 2.25. Предлагаемые подходы к увеличению стабилизирующей способности иминосульфидного лиганда.

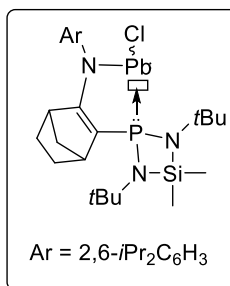
2.3 Выводы к главе 2

Таким образом, в ходе выполнения данной работы, первый стабильный фосфин-стабилизированный плюмбилен, замещенный фосфакетеном **2.30**, был синтезирован реакцией хлорплюмбилена и NaPCO , и полностью охарактеризован в растворе и в кристаллическом состоянии. Показано, что фосфакетен **2.30** термически нестабилен и при нагревании превращается нетипичным образом посредством восстановительного элиминирования двухвалентного свинцового центра, образуя новые фосфанилиден- σ^4 -фосфораны **2.35** и **2.36**, а также металлический свинец. Полученный пятичленный циклический фосфанилиденфосфоран **2.35** показал специфические реакционные свойства, связанные с наличием высокополяризованного фосфа-илидного фрагмента и лабильной связи P(II)-N . Квантово-химические исследования показали, что первой стадией реакции является восстановительное элиминирование металлического свинца с образованием новых amino- и фосфонио-фосфакетеновых интермедиатов, которые в дальнейшем превращаются и образуют фосфанилиденфосфораны **2.35** и **2.36**. При этом аминфосфакетен превращается посредством CO -элиминирования, сопровождающегося образованием фосфиниденового промежуточного продукта, который стабилизируется координацией фосфина, с образованием циклического фосфанилиденфосфорана **2.35**. Поскольку в ходе этого процесса образуются только инертные побочные продукты, такие как осадок металлического свинца и газообразного CO , плюмбилензамещенный фосфакетен **2.30** в перспективе может стать удобным и практически полезным предшественником фосфиниденов.

Для дальнейшего изучения практических возможностей предложенного синтетического подхода нами был осуществлен синтез нового сульфид-стабилизированного плюмбилена **2.50**. Было показано, что **2.50** высокореакционноспособен и легко реагирует с дополнительным эквивалентом лиганда, образуя соответствующий диаминоплюмбилен с двумя сульфидно-лигандными фрагментами **2.54**. Поэтому для получения более эффективно стабилизированных производных могут быть предложены новые модельные структуры, либо с более нуклеофильным аминосульфидным лигандом, либо с более стерически затрудненным арилсульфидным лигандом. Получение стабильного сульфид-стабилизированного хлорплюмбилена может открыть перспективы для получения практически интересных производных, в частности предшественников фосфакетена и соответствующего сульфидно-стабилизированного фосфинидена, имеющего характерную для этих производных высокую и разнообразную полезную реакционную способность.

2.4 Экспериментальная часть к главе 2

Синтез хлорплюмбиена 2.29



К раствору иминофосфина (1,00 г, 2,0 ммоль) в ТГФ (20 мл) по каплям добавляли *n*-бутиллитий (1,37 мл, 2,2 ммоль, 1,6 М в гексане) при -80 °С. Раствор нагревали до комнатной температуры. Реакционную смесь снова охладили до - 80 °С и добавили дихлорид свинца (0,56 г, 2,0 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры. Растворитель был удален под вакуумом, и твердый остаток был экстрагирован толуолом (3 x 8 мл). Толуол удаляли под вакуумом. После того, как полученное твердое вещество было промыто пентаном (3 x 5 мл) хлорплюмбиен **2.29** был получен в виде желтого порошка (1,72 г, выход = 77 %).

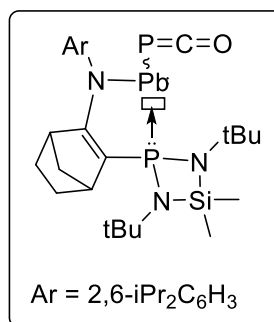
¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆, 25 °C): 0.25 (с, 3H, SiCH₃), 0.27 (с, 3H, SiCH₃), 1.23 (с, 18H, CH₃_{tBu}), 1.24 (м, 6H, CH₃_{iPr}), 1.36 (м, 7H, CH₃_{iPr} + CH₂), 1.44 (м, 1H, CH₂), 1.70 (м, 3H, CH₂), 1.87 (м, 1H, CH₂), 2.51 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 2.98 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.50 (м, 1H, CH_{iPr}), 3.68 (м, 1H, CH_{iPr}), 7.15 (м, 3H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (75 МГц, C₆D₆, 25 °C): 4.4 (с, SiCH₃), 7.4 (д, *J*_{CP} = 6.4 Гц, SiCH₃), 24.5 (с, CH₃_{iPr}), 25.0 (с, CH₃_{iPr}), 26.1 (с, CH₂), 26.5 (с, CH₃_{iPr}), 26.8 (с, CH₃_{iPr}), 27.8 (с, CH_{iPr}), 27.9 (с, CH_{iPr}), 29.5 (с, CH₂), 33.0 (д, *J*_{CP} = 4.7 Гц, CH₃_{tBu}), 33.3 (д, *J*_{CP} = 4.1 Гц, CH₃_{tBu}), 42.5 (д, *J*_{CP} = 6.3 Гц, CH_{bridgehead}), 43.9 (д, *J*_{CP} = 11.8 Гц, CH_{bridgehead}), 48.1 (д, *J*_{CP} = 4.0 Гц, CH₂), 51.1 (д, *J*_{CP} = 1.2 Hz, C_{tBu}), 51.2 (с, C_{tBu}), 115.0 (д, *J*_{CP} = 10.0 Гц, CP), 124.0 (с, CH_{Ar}), 124.1 (с, CH_{Ar}), 125.9 (с, CH_{Ar}), 144.5 (д, *J*_{CP} = 0.8 Гц, NC_{Ar}), 145.5 (с, C_{Ar}*iPr*), 145.9 (с, C_{Ar}*iPr*), 188.1 (д, *J*_{CP} = 35.6 Гц, CN).

³¹P{¹H} ЯМР (122 МГц C₆D₆, 25 °C): 211.4 (с, PN₂).

²⁹Si ЯМР (99 МГц, C₆D₆, 25 °C): 10.6 (д, *J* = 4.1 Гц, SiCH₃).

Синтез фосфакетена свинца 2.30



Хлорплюмбилен **2.29** (600 мг, 0,81 ммоль) и 1 экв. Na(ОСР)(диоксан)_{2,4} (235 мг, 0,81 ммоль) растворили в 6 мл ТГФ при - 30 °С. После перемешивания в течение 1 ч все летучие вещества были удалены под вакуумом, а остаток экстрагирован холодным CH₂Cl₂. Твердое вещество промыли холодным пентаном и получили продукт в виде оранжевого порошка (410 мг, выход = 66%)

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, -50 °C): 0.58 (с, 3H, SiCH₃), 0.60 (с, 3H, SiCH₃), 0.61 (с, 6H, 2 x SiCH₃), 1.18 (м, 1H, CH₂), 1.28 (м, 1H, CH₂), 1.15-1.35 (м, 24H, 8 x CH_{3iPr}), 1.37 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.40 (с, 18H, CH_{3tBu}), 1.41 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.58 (м, 1H, CH₂), 1.68 (м, 3H, CH₂), 1.72 (м, 2H, CH₂), 1.83 (м, 1H, CH₂), 1.90 (м, 2H, CH₂), 2.15 (м, 1H, CH₂), 2.54 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 2.58 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.10 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.14 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.22 (септ, $J_{HH} = 6.6$ Гц, 2H, CH_{iPr}), 3.34 (септ, $J_{HH} = 6.6$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.54 (септ, $J_{HH} = 6.6$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 7.27 (м, 6H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, -50 °C): 4.3 (д, $J_{CP} = 0.7$ Гц, SiCH₃), 4.7 (д, $J_{CP} = 1.0$ Гц, SiCH₃), 7.9 (д, $J_{CP} = 6.2$ Гц, SiCH₃), 8.0 (д, $J_{CP} = 5.8$ Гц, SiCH₃), 23.9 (с, CH_{3iPr}), 24.4 (с, CH_{3iPr}), 25.3 (с, CH_{3iPr}), 25.4 (с, CH₂), 25.6 (с, CH_{3iPr}), 25.7 (с, CH_{3iPr}), 25.8 (с, CH₂), 26.2 (с, CH_{3iPr}), 26.9 (с, CH_{3iPr}), 27.1 (д, $J_{CP} = 7.0$ Гц, CH_{iPr}), 27.2 (с, CH_{3iPr}), 27.4 (д, $J_{CP} = 7.0$ Гц, CH_{iPr}), 27.7 (с, CH_{iPr}), 27.5 (с, CH_{iPr}), 28.9 (с, CH₂), 29.2 (с, CH₂), 32.5 (д, $J_{CP} = 4.1$ Гц, CH_{3tBu}), 32.8 (дд, $J_{CP} = 5.1$ и 7.2 Гц, CH_{3tBu}), 33.5 (д, $J_{CP} = 4.1$ Гц, CH_{3tBu}), 33.6 (д, $J_{CP} = 5.5$ Гц, CH_{3tBu}), 41.6 (д, $J_{CP} = 5.3$ Гц, CH_{bridgehead}), 41.8 (д, $J_{CP} = 5.8$ Гц, CH_{bridgehead}), 43.1 (д, $J_{CP} = 11.6$ Гц, CH_{bridgehead}), 43.4 (д, $J_{CP} = 11.9$ Гц, CH_{bridgehead}), 46.5 (д, $J_{CP} = 4.5$ Гц, CH₂), 48.6 (д, $J_{CP} = 4.7$ Гц, CH₂), 50.9 (д, $J_{CP} = 4.4$ Гц, C_{tBu}), 51.0 (д, $J_{CP} = 2.1$ Гц, C_{tBu}), 51.3 (д, $J_{CP} = 4.3$ Гц, C_{tBu}), 51.4 (д, $J_{CP} = 3.5$ Гц, C_{tBu}), 113.1 (д, $J_{CP} = 12.9$ Гц, PC), 114.2 (д, $J_{CP} = 17.4$ Гц, PC), 123.0 (с, CH_{Ar}), 123.2 (с, CH_{Ar}), 123.8 (с, CH_{Ar}), 123.9 (с, CH_{Ar}), 124.9 (с, CH_{Ar}), 125.0 (с, CH_{Ar}), 143.6 (д, $J_{CP} = 1.0$ Гц, C_{Ar}), 143.9 (с, C_{Ar}), 144.1 (с, C_{Ar}), 144.3 (с, C_{Ar}), 145.8 (с, C_{Ar}), 146.4 (с, C_{Ar}), 181.7 (дд, $^1J_{CP} = 95.0$ Гц, $^2J_{CP} =$

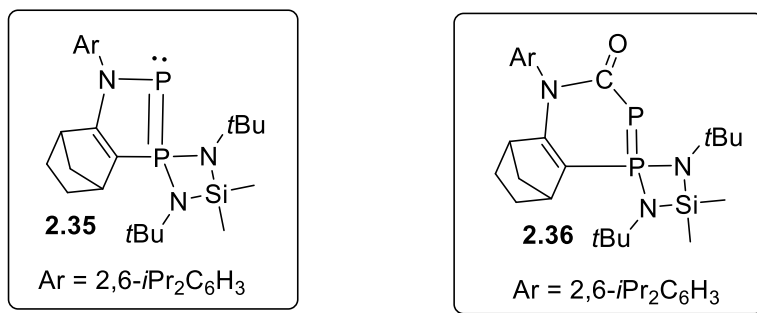
11.8 Гц, PCO), 182.6 (дд, $^1J_{CP} = 95.5$ Гц, $^2J_{CP} = 12.4$ Гц, PCO), 187.5 (д, $J_{CP} = 35.3$ Гц, NC), 188.0 (д, $J_{CP} = 33.8$ Гц, NC).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, CDCl_3 , -50°C): 182.2 (д, $J_{\text{PPb}} = 3716.1$ Гц, $J_{\text{PP}} = 11.6$ Гц, PN2), -329.4 (д, $J_{\text{PPb}} = 954.9$ Гц, $J_{\text{PP}} = 11.6$ Гц, PCO), 189.9 (д, $J_{\text{PPb}} = 3816.2$ Гц, $J_{\text{PP}} = 5.5$ Гц, PN2), -333.2 (д, $J_{\text{PPb}} = 989.6$ Гц, $J_{\text{PP}} = 5.5$, PCO).

^{29}Si ЯМР (80 МГц, C_6D_6 , 25°C): 11.3 (д, $J_{\text{SiP}} = 2.7$ Гц, SiCH_3), 11.4 (д, $J_{\text{SiP}} = 0.9$ Гц, SiCH_3).

^{207}Pb ЯМР (104 МГц, TGF-d_8 , 0°C): 2227.2 (дд, $^1J_{\text{PPb}} = 954.9$ и 3716.1 Гц), 2455.2 (дд, $^1J_{\text{PPb}} = 989.6$ и 3816.2 Гц).

Синтез (амино)фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов **2.35** и **2.36**



Продукты **2.35** и **2.36** были синтезированы следующими двумя методами (**A** или **B**) с использованием либо in-situ полученного **2.30** из хлорплубилена **2.29** (метод **A**), либо выделенного PCO-замещенного пльомбилена **2.30**. Первый метод (метод **A**, начиная с термически стабильного **2.29**) является более удобным и обычно дает продукты с лучшим выходом.

Метод A: Раствор хлорпльомбилена **2.29** (500 мг, 0,67 ммоль) и 1 экв. $\text{Na}(\text{OCP})(\text{диоксан})_{2,6}$ (211 мг, 0,67 ммоль) в толуоле (6 мл) нагревали в течение 4 ч при 100°C . Полученный раствор центрифугировали и затем отделили от твердого вещества с помощью шприца. После фильтрации все летучие вещества были выпарены в вакууме. Добавление пентана (10 мл) к остатку привело к выпадению осадка **2.36**. Фильтрация и сушка твердого вещества под вакуумом позволили получить **2.36** в виде желтого порошка (144 мг, выход = 39%). Полученный раствор был высушен под вакуумом, а остаток растворен в гептане. Продукт **2.35** был получен в виде бесцветных кристаллов из концентрированного раствора в н-гептане при -30°C (109 мг, выход = 31%).

Метод В: свежеприготовленный раствор **2.30** (103,2 мг, 0,13 ммоль) в толуоле (0,5 мл) нагревали при 100 °С в течение 4 ч. Полученные продукты **2.35** и **2.36** были выделены по той же процедуре, что и описана для метода **А** (4: 35,7 мг, выход = 26%, 5: 37,6 мг, 26%).

ЯМР 2.35:

¹H ЯМР (500 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): 0.46 (с, 3H, SiCH₃), 0.50 (с, 3H, SiCH₃), 1.12 (д, 3H, J_{HH} = 7.0 Гц, CH_{3iPr}), 1.14 (д, 3H, J_{HH} = 7.0 Гц, CH_{3iPr}), 1.20 (д, 3H, J_{HH} = 6.8 Гц, CH_{3iPr}), 1.26 (д, 3H, J_{HH} = 6.8 Гц, CH_{3iPr}), 1.29 (м, 2H, CH₂), 1.32 (д, 9H, J_{HH} = 0.8 Гц, CH_{3tBu}), 1.37 (д, 9H, J_{HH} = 0.8 Гц, CH_{3tBu}), 1.46 (м, 1H, CH₂), 1.69 (м, 1H, CH₂), 1.84 (м, 2H, CH₂), 2.52 (м, 1H, CH_{bridgehead}), 2.90 (септ, J_{HH} = 6.8 Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.22 (септ, J_{HH} = 6.8 Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.25 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 7.10 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.21 (м, 1H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (125 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): 3.7 (д, J_{CP} = 1.6 Гц, SiCH₃), 4.9 (с, SiCH₃), 24.1 (с, CH_{3iPr}), 24.2 (с, CH_{3iPr}), 26.1 (д, J_{CP} = 1.4 Гц, CH_{3iPr}), 26.4 (д, J_{CP} = 3.4 Гц, CH_{3iPr}), 27.2 (с, CH₂), 28.4 (с, CH_{iPr}), 28.7 (с, CH_{iPr}), 29.8 (с, CH₂), 33.1 (м, CH_{3tBu}), 42.3 (с, CH_{bridgehead}), 43.2 (дд, ¹J_{CP} = 3.6 Гц, ²J_{CP} = 14.2 Гц, CH_{bridgehead}), 52.4 (д, J_{CP} = 5.7 Гц, CH₂), 53.0 (с, C_{tBu}), 100.4 (дд, ¹J_{CP} = 80.2 Гц, ²J_{CP} = 8.7 Гц, PC), 124.2 (с, CH_{Ar}), 128.6 (с, CH_{Ar}), 137.8 (дд, ¹J_{CP} = 6.8 Гц, ²J_{CP} = 10.6 Гц, NC_{Ar}), 148.4 (д, J_{CP} = 1.0 Гц, C_{Ar}iPr), 148.8 (д, J_{CP} = 1.0 Гц, C_{Ar}iPr), 167.6 (д, J_{CP} = 32.5 Гц, NC).

³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): 75.5 (д, J_{PP} = 518.0 Гц, PN₂), 88.5 (д, J_{PP} = 518.0 Гц, PN).

²⁹Si ЯМР (99 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): -3.0 (с, SiCH₃).

HRMS (ESI/Q-TOF) m/z C₂₉H₄₉N₃P₂Si [M+H]⁺: рассчитано 530.3252, найдено 530.3252.

ЯМР 36:

¹H ЯМР (400 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): 0.57 (с, 3H, SiCH₃), 0.60 (с, 3H, SiCH₃), 1.08 (д, 3H, J_{HH} = 6.8 Гц, CH_{3iPr}), 1.09 (д, 3H, J_{HH} = 6.8 Гц, CH_{3iPr}), 1.16 (д, 3H, J_{HH} = 6.9 Гц, CH_{3iPr}), 1.19 (д, 3H, J_{HH} = 6.9 Гц, CH_{3iPr}), 1.25 (м, 1H, CH₂), 1.31 (м, 1H, CH₂), 1.36 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.41 (д, 9H, J_{HH} = 0.7 Гц, CH_{3tBu}), 1.60 (м, 1H, CH₂), 1.67 (м, 2H, CH₂), 1.85 (м, 1H, CH₂), 2.46 (м, 1H, CH_{bridgehead}), 2.73 (септ, J_{HH} = 6.9 Гц, 1H, CH_{iPr}), 2.89 (септ, J_{HH} = 6.8 Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.37 (м, 1H, CH_{bridgehead}), 7.17 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.22 (м, 1H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (125 МГц, ТГФ-d₈, 25 °С): 4.5 (с, SiCH₃), 5.1 (д, J_{CP} = 2.2 Гц, SiCH₃), 23.4 (с, CH_{3iPr}), 23.5 (с, CH_{3iPr}), 25.2 (с, CH_{3iPr}), 25.7 (с, CH_{3iPr}), 26.4 (д, J_{CP} = 1.3 Гц, CH₂), 28.1 (с, CH₂), 29.5 (с, CH_{iPr}), 29.6 (с, CH_{iPr}), 32.7 (дд, ¹J_{CP} = 3.2 Hz, ²J_{CP} = 5.4 Hz, CH_{3tBu}), 33.0 (дд, ¹J_{CP} = 3.1 Гц, ²J_{CP} = 5.1 Hz, CH_{3tBu}), 43.7 (д, J_{CP} = 1.8 Гц, CH_{bridgehead}), 47.7 (д, J_{CP} = 12.7 Гц, CH_{bridgehead}), 48.2 (д, J_{CP} = 5.3 Гц, CH₂), 53.7 (с, C_{tBu}), 102.9 (дд, ¹J_{CP} = 5.4 Гц, ²J_{CP} = 78.6 Гц, CP), 124.2 (с,

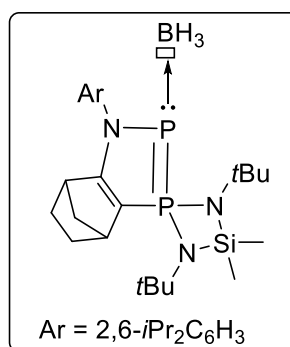
CH_{Ar}), 124.3 (с, CH_{Ar}), 129.2 (с, CH_{Ar}), 138.8 (д, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Гц, NC_{Ar}), 147.1 (с, $\text{C}_{\text{Ar}i\text{Pr}}$), 147.2 (с, $\text{C}_{\text{Ar}-i\text{Pr}}$), 162.5 (д, $J_{\text{CP}} = 19.3$ Гц, CN), 187.9 (дд, $^1J_{\text{CP}} = 4.8$ Гц, $^2J_{\text{CP}} = 76.9$ Гц, C=O).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, ТГФ- d_8 , 25 °C): 69.8 (д, $J_{\text{PP}} = 482.0$ Гц, PN_2), -69.3 (д, $J_{\text{PP}} = 482$ Гц, PC=O).

^{29}Si NMR (99 МГц, ТГФ- d_8 , 25 °C): 7.43 (с, SiCH_3).

HRMS (ESI/Q-TOF) m/z $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{OP}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: рассчитано 558.3198, найдено 558.3201.

Синтез боранового аддукта **2.45**



К раствору **2.35** (40,0 мг, 0,08 ммоль) в толуоле (0,5 мл) при комнатной температуре добавили $\text{BH}_3 \cdot \text{ТГФ}$ (1,0 М, 0,075 мл, 0,08 ммоль). Все летучие вещества были удалены под вакуумом, а остаток промыт гептаном с получением комплекса **2.45** в виде белого порошка (15 мг, 37%). Кристаллы, пригодные для рентгенодифракционного анализа, были получены из концентрированного эфирного раствора при комнатной температуре. Мр: 125 °C.

^1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 0.24 (с, 3H, SiCH_3), 0.34 (с, 3H, SiCH_3), 1.12 (дд, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, CH_2), 1.19 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.23 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.51 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.54 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.30 (с, 9H, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 1.33 (с, 9H, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 1.41 (м, 1H, CH_2), 1.60 (м, 2H, CH_2), 1.73 (д, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, CH_2), 1.93 (дд, 3H, $J_{\text{HP}} = 25.2$ и 10.0 Гц, BH_3), 2.45 (д, $J_{\text{HH}} = 2.9$ Гц, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.06 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.28 (септ, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 3.41 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 7.15 (м, 3H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 3.8 (д, $J_{\text{CP}} = 0.8$ Гц, SiCH_3), 4.8 (дд, $J_{\text{CP}} = 0.9$ и 1.8 Гц, SiCH_3), 24.5 (с, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 24.6 (с, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 25.3 (с, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 26.0 (д, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Гц, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 28.8 (д, $J_{\text{CP}} = 1.4$ Гц, CH_2), 28.4 (д, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Гц, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 28.2 (с, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 25.7 (дд, $J_{\text{CP}} = 1.4$ и 1.6 Гц, CH_2), 32.6 (дд, $J_{\text{CP}} = 5.2$ и 5.4 Гц, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 32.8 (дд $J_{\text{CP}} = 2.1$ и 5.1 Гц, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 43.2 (дд, $J_{\text{CP}} = 2.5$ и 13.0 Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 49.9 (д, $J_{\text{CP}} = 5.9$ Гц, CH_2), 40.9 (д, $J_{\text{CP}} = 1.2$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 52.3 (с,

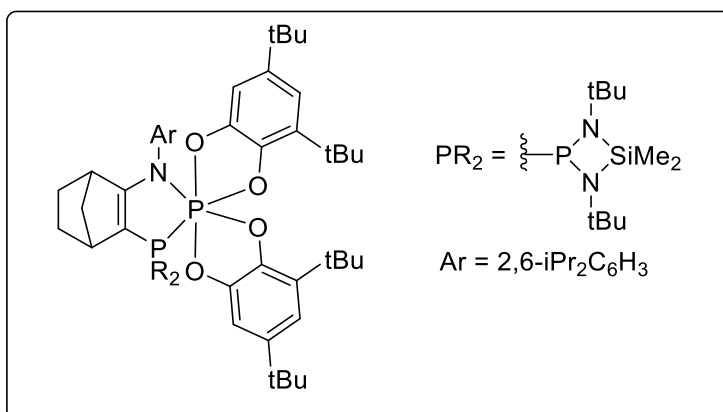
C_{tBu}), 52.6 (с, C_{tBu}), 97.32 (д, $J_{CP} = 78.9$ Гц, PC), 128.9 (с, CH_{Ar}), 124.2 (с, CH_{Ar}), 124.3 (с, CH_{Ar}), 135.4 (т, $J_{CP} = 4.9$ Гц, NC_{Ar}), 148.0 (с, $C_{dipp-iPr}$), 148.4 (с, $C_{dipp-iPr}$), 177.2 (д, $J_{CP} = 29.2$ Гц, NC).

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 101.0 (д, $J_{PP} = 408.8$ Гц, PN2), 77.0 (д, $J_{PP} = 408.3$ Гц, PBH_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ ЯМР (79 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 6.1 (с, $SiCH_3$).

$^{11}B\{^1H\}$ ЯМР (128.5 МГц, C_6D_6 , 25 °C): -32.4 (с, BH_3).

Синтез продукта 2.46



К раствору 2.35 (40 мг, 0,08 ммоль) в толуоле (0,5 мл) добавили 3,5-ди-третбутил-о-бензохинон (33 мг, 0,16 ммоль). Через 3 часа при комнатной температуре все летучие вещества были удалены под вакуумом, и остаток был экстрагирован пентаном. Пригодные для РСА кристаллы соединения 2.46 были получены кристаллизацией из раствора гептана при комнатной температуре (29 мг, 40%).

1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , 25 °C):

Основной изомер (78%): 0.29 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.32 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.53 (д, 3H, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, CH_{3iPr}), 0.83 (с, 9H, $CH_{3tBu-Ar}$), 1.09 (м, 1H, CH_2), 1.13 (д, 3H, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, CH_{3iPr}), 1.16 (с, 9H, CH_{3tBu-N}), 1.23 (с, 9H, $CH_{3tBu-Ar}$), 1.31 (м, 2H, CH_2), 1.39 (с, 9H, $CH_{3tBu-Ar}$), 1.40 (д, 3H, $^3J_{HH} = 6.9$ Гц, CH_{3iPr}), 1.41 (с, 9H, $CH_{3tBu-Ar}$), 1.51 (м, 2H, CH_2), 1.62 (с, 9H, CH_{3tBu-N}), 1.67 (м, 1H, CH_2), 1.76 (м, 1H, CH_2), 1.79 (д, 7H, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, CH_{3iPr}), 2.51 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 3.06 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 3.63 (септ, $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 4.50 (септ, $^3J_{HH} = 6.7$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 6.76 (м, 1H, CH_{Ar}), 6.87 (м, 1H, CH_{Ar}), 6.97 (м, 1H, CH_{Ar}), 6.99 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.05 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.11 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.25 (м, 1H, CH_{Ar}).

Минорный изомер (22%): 0.31 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.35 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.50 (д, 3H, $J_{HH} = 6.5$ Гц, CH_{3iPr}), 0.82 (с, 9H, $CH_{3tBu-Ar}$), 1.08 (д, 3H, $J_{HH} = 6.6$ Гц, CH_{3iPr}), 1.10 (с, 9H, CH_{3tBu-N}),

1.21 (с, 9H, CH_{3tBu-Ar}), 6 сигналов для CH₂ не были обнаружены, 1.40 (с, 9H, CH_{3tBu-Ar}), 1.42 (с, 9H, CH_{3tBu-Ar}), 1.61 (с, 9H, CH_{3tBu-N}), 1.79 (д, 3H, J_{HH} = 6.6 Гц, CH_{3iPr}), 2.48 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.09 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.63 (септ, J_{HH} = 6.8 Гц, 1H, CH_{iPr}), 4.34 (септ, J_{HH} = 6.7 Гц, 1H, CH_{iPr}), 6.79 (м, 1H, CH_{Ar}), 6.85 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.01 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.08 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.11 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.25 (м, 1H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (125 МГц, C₆D₆, 25 °C):

Основной изомер (78%): 3.9 (д, J_{CP} = 1.8 Гц, SiCH₃), 8.1 (дд, ³J_{CP} = 10.0 Гц, ⁴J_{CP} = 1.6 Гц, SiCH₃), 25.2 (с, CH₂), 25.3 (с, CH_{3iPr}), 25.8 (с, CH_{3iPr}), 26.5 (с, CH_{3iPr}), 26.7 (с, CH_{3iPr}), 27.4 (с, CH_{iPr}), 28.0 (с, CH_{iPr}), 28.9 (с, CH₂), 29.1 (с, CH_{3tBu-Ar}), 30.7 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.0 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.1 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.4 (дд, ³J_{CP} = 4.2 Гц, ⁴J_{CP} = 1.5 Гц, CH_{3tBu-N}), 32.5 (дд, ³J_{CP} = 4.6 Гц, ⁴J_{CP} = 1.6 Гц, CH_{3tBu-N}), 34.0 (с, C_{tBu-Ar}), 34.5 (с, C_{tBu-Ar}), 34.7 (с, C_{tBu-Ar}), 34.8 (с, C_{tBu-Ar}), 40.6 (дд, ³J_{CP} = 10.4 Гц, ⁴J_{CP} = 3.2 Гц, CH_{bridgehead}), 46.2 (дд, ³J_{CP} = 7.7 Гц, ⁴J_{CP} = 2.7 Гц, CH_{bridgehead}), 46.6 (д, J_{CP} = 7.8 Гц, CH₂), 53.4 (псевдо-т, J_{PC} = 1.5 Гц, C_{tBu-N}), 53.8 (д, J_{CP} = 1.3 Гц, C_{tBu}), 87.7 (дд, ¹J_{CP} = 69.3 Гц, ²J_{CP} = 67.7 Гц, PC), 106.8 (дд, ⁵J_{CP} = 11.7 Гц, ⁴J_{CP} = 1.3 Гц, CH_{Ar}), 107.3 (дд, ⁵J_{CP} = 11.0 Гц, ⁴J_{CP} = 3.9 Гц, CH_{Ar}), 113.5 (с, CH_{Ar}), 114.5 (с, CH_{Ar}), 124.6 (с, CH_{dipp}), 124.9 (с, CH_{dipp}), 127.3 (с, CH_{dipp}), 131.6 (дд, ⁴J_{CP} = 7.8 Гц, ³J_{CP} = 2.7 Гц, tBu-C_{Ar}), 132.3 (д, ³J_{CP} = 12.9 Гц, tBu-C_{Ar}), 140.9 (с, tBu-C_{Ar}), 141.5 (с, tBu-C_{Ar}), 141.8 (дд, J_{CP} = 4.3 и 7.3 Hz, NC_{dipp}), 142.6 (д, ²J_{CP} = 3.1 Гц, OC_{Ar}), 144.0 (дд, ⁴J_{CP} = 3.0 Гц, ³J_{CP} = 1.8 Гц, OC_{Ar}), 146.2 (дд, ⁴J_{CP} = 7.2 Гц, ³J_{CP} = 3.8 Гц, OC_{Ar}), 147.2 (м, OC_{Ar}), 147.7 (с, iPr-C_{dipp}), 148.3 (д, J_{CP} = 1.6 Гц, iPr-C_{dipp}), 181.8 (дд, ³J_{CP} = 19.9 Гц, ²J_{CP} = 14.7 Гц, NC_{dipp}).

Минорный изомер (22%): 3.7 (д, J_{CP} = 1.9 Гц, SiCH₃), 8.0 (дд, J_{CP} = 1.8 and J_{CP} = 10.2 Гц, SiCH₃), 23.6 (с, CH_{3iPr}), 24.9 (с, CH_{3iPr}), 26.8 (с, CH_{3iPr}), 26.9 (с, CH₂), 27.6 (с, CH_{iPr}), 27.7 (с, CH_{iPr}), 28.5 (с, CH₂), 29.2 (с, CH_{3tBu-Ar}), 30.4 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.1 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.2 (с, CH_{3tBu-Ar}), 32.4 (дд, J_{CP} = 1.9 и 4.0 Гц, CH_{3tBu-N}), 32.6 (дд, ³J_{CP} = 4.6 Гц, ⁴J_{CP} = 1.7 Гц, CH_{3tBu-N}), 34.0 (с, C_{tBu-Ar}), 34.5 (с, C_{tBu-Ar}), 34.9 (с, C_{tBu-Ar}), 1 сигнал для C_{tBu-Ar} не найден, 41.2 (дд, ⁴J_{CP} = 10.4 Гц, ³J_{CP} = 2.8 Гц, CH_{bridgehead}), 45.3 (дд, ⁴J_{CP} = 7.5 Гц, ³J_{CP} = 2.8 Гц, CH_{bridgehead}), 46.4 (д, J_{CP} = 6.9 Гц, CH₂), 53.5 (д, J_{CP} = 1.3 Гц, C_{tBu-N}), 1 сигнал для C_{tBu-N} не найден, 83.8 (дд, ¹J_{CP} = 67.5 Гц, ²J_{CP} = 70.0 Гц, PC), 106.4 (дд, ⁵J_{CP} = 12.0 Гц, ⁴J_{CP} = 1.1 Гц, CH_{Ar}), 107.4 (дд, ⁵J_{CP} = 11.1 Гц, ⁴J_{CP} = 4.0 Гц, CH_{Ar}), 113.7 (с, CH_{Ar}), 114.2 (с, CH_{Ar}), 124.7 (с, CH_{dipp}), 127.9 (с, CH_{dipp}), 1 сигнал для C_{dipp} не найден, 131.8 (дд, ⁵J_{CP} = 7.9 Гц, ⁴J_{CP} = 2.8 Гц, C_{Ar}), 132.3 (д, ⁴J_{CP} = 13.1 Гц, C_{Ar}), 141.0 (с, tBu-C_{Ar}), 1 сигнал для tBu-C_{Ar} не найден, 141.3 (дд, ⁵J_{CP} = 6.8 Гц, ⁴J_{CP} = 4.3 Гц, NC_{dipp}), 142.7 (д, ²J_{CP} = 3.1 Гц, OC_{Ar}), 144.2 (дд, J_{CP} = 1.5 и 3.2 Гц, OC_{Ar}), 146.3 (дд, ³J_{CP} = 6.9 Гц, ²J_{CP} = 3.7 Гц, OC_{Ar}), 147.2 (псевдо-т, ³J_{CP} = 2.1 Гц, OC_{Ar}), 147.7 (с, iPr-C_{dipp}), 1 сигнал для iPr-C_{dipp} не найден, 182.6 (дд, ⁴J_{CP} = 19.7 Гц, ³J_{CP} = 14.3 Гц, NC_{dipp}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202 МГц, C_6D_6 , 25 °C):

Основной изомер (78%): 34.7 (д, $J_{\text{PP}} = 690.1$ Гц, PN_2), -104.8 (д, $J_{\text{PP}} = 690.1$ Гц, PO_4).

Минорный изомер (22%): 35.9 (д, $J_{\text{PP}} = 683.0$ Гц, PN_2), -104.6 (д, $J_{\text{PP}} = 683.0$ Гц, PO_4).

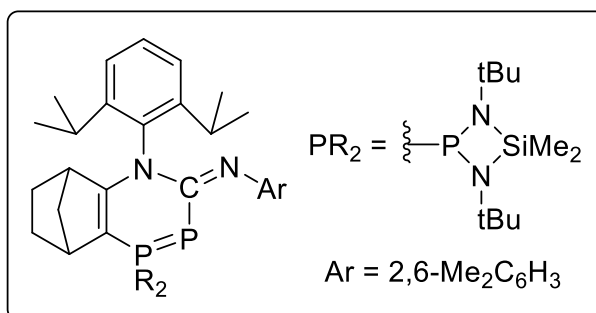
^{29}Si ЯМР (99 МГц, C_6D_6 , 25 °C):

Основной изомер (78%): 12.4 (дд, $J_{\text{SiP}} = 5.0$ Hz and 4.0 Гц, SiCH_3).

Минорный изомер (22%): 11.9 (дд, $J_{\text{SiP}} = 5.4$ Hz and 3.9 Гц, SiCH_3)

HRMS (ESI/Q-TOF) m/z $\text{C}_{57}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: рассчитано 970.6176, найдено 970.6171

Синтез продукта 2.47



Фосфиниден **2.35** (20 мг, 0,038 ммоль) и 1 экв. 2,6-диметилфенил изоцианида (5 мг, 0,038 ммоль) растворяют в 0,4 мл гептана при комнатной температуре. Кристаллы **2.47**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из концентрированного раствора гептана при комнатной температуре (13,31 мг, выход = 53,3%).

^1H ЯМР (500 МГц, TGF-d_8 , 25 °C): 0.19 (с, 3H, SiCH_3), 0.22 (с, 3H, SiCH_3), 0.91 (м, 1H, CH_2), 1.25 (д, 9H, $J_{\text{HH}} = 0.6$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.26 (с, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.28 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.30 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.43 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.44 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.48 (м, 2H, CH_2), 1.60 (м, 2H, CH_2), 1.69 (м, 1H, CH_2), 2.21 (с, 3H, ArCH_3), 2.47 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.58 (с, 3H, ArCH_3), 3.12 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.34 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.42 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 6.96 (м, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 1H, CH_{Ar}), 7.06 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.21 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.28 (т, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, 1H, CH_{dipp}).

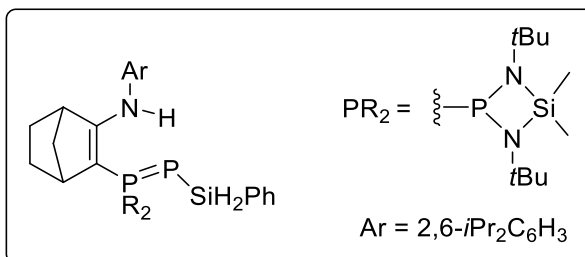
^{13}C ЯМР (125 МГц, TGF-d_8 , 25 °C): 4.1 (с, SiCH_3), 4.8 (дд, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{CP}} = 0.9$ Гц, SiCH_3), 19.2 (д, $J_{\text{CP}} = 3.9$ Гц, ArCH_3), 20.0 (д, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Гц, ArCH_3), 25.0 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.7 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.7 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.0 (д, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Гц, CH_2), 27.9 (с, CH_2), 28.3 (с, CH_{iPr}), 29.0 (с, CH_{iPr}), 32.3 (дд, $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, $^4J_{\text{CP}} = 3.4$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.5 (дд, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, $^4J_{\text{CP}} = 3.4$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 42.4 (д, $J_{\text{CP}} = 1.6$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.6 (д, $J_{\text{CP}} = 5.6$ Гц, CH_2), 47.4 (д, $J_{\text{CP}} = 11.6$ Гц, CH_2).

CH_{bridgehead}), 52.6 (д, $J_{CP} = 1.4$ Гц, C_{tBu}), 52.7 (с, C_{tBu}), 99.2 (дд, $^1J_{CP} = 81.4$ Гц, $^2J_{CP} = 5.6$ Гц, PC), 121.9 (с, CH_{Ar}), 124.2 (с, CH_{dipp}), 124.3 (с, CH_{dipp}), 127.0 (д, $J_{CP} = 3.1$ Гц, C_{Ar}-CH₃), 128.4 (с, CH_{Ar}), 128.5 (с, CH_{dipp}), 128.8 (с, CH_{Ar}), 130.0 (д, $J_{CP} = 2.1$ Гц, C_{Ar}-CH₃), 140.1 (д, $J_{CP} = 2.3$ Гц, NC_{dipp}), 146.0 (с, C_{dipp}-iPr), 148.5 (с, C_{dipp}-iPr), 149.6 (дд, $^3J_{CP} = 15.1$ Гц, $^4J_{CP} = 6.3$ Гц, CNC_{Ar}), 164.9 (д, $J_{CP} = 16.4$ Гц, NC), 170.9 (дд, $^3J_{CP} = 100.5$ Гц, $^4J_{CP} = 5.9$ Гц, NC_{isonitril}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, ТГФ- d_8 , 25 °C): 66.2 (д, $J_{PP} = 483.0$ Гц, PN₂), -87.6 (д, $J_{PP} = 483.0$ Гц, PC_{isonitril}N).

^{29}Si ЯМР (99 МГц, ТГФ- d_8 , 25 °C): 5.3 (д, $J = 2.3$ Гц, SiCH₃).

Синтез продукта 2.48



К раствору **2.35** (20 мг, 0,04 ммоль) в толуоле (0,5 мл) при комнатной температуре добавили Ph₃SiH (40 мг, 0,37 ммоль). Полное поглощение **2.35** наблюдалось через 20 часов при 80°C. Продукт **2.48** был экстрагирован пентаном. Затем, после удаления всех летучих веществ при пониженном давлении, остаток промыли ацетонитрилом с получением соответствующего продукта **2.48** в виде желтого порошка (25 мг, 39%). Мр: 125 °C. Монокристаллы, пригодные для рентгенодифракционного анализа, были получены из насыщенного раствора CH₃CN/эфира при комнатной температуре.

^1H ЯМР (500 МГц, C₆D₆, 25 °C): 0.37 (с, 3H, SiCH₃), 0.55 (с, 3H, SiCH₃), 0.95 (д, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, 1H, CH₂), 1.20 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_{3iPr}), 1.27 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_{3iPr}), 1.28 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_{3iPr}), 1.34 (д, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_{3iPr}), 1.40 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.44 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.50 (м, 3H, CH₂), 1.64 (м, 1H, CH₂), 1.70 (м, 1H, CH₂), 2.59 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.26 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.61 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.65 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 5.43 (ддд, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 11.8$ Гц, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Гц, 2H, SiH₂), 7.16 (м, 6H, CH_{Ar}), 7.99 (м, 2H, CH_{Ar}), 8.76 (д, $J_{\text{HH}} = 18.6$ Гц, 1H, NH).

^{13}C ЯМР (125 МГц, C₆D₆, 25 °C): 3.5 (д, $J_{CP} = 2.2$ Гц, SiCH₃), 5.4 (с, SiCH₃), 22.8 (с, CH_{3iPr}), 23.1 (с, CH_{3iPr}), 25.4 (с, CH_{3iPr}), 25.9 (д, $J_{CP} = 5.0$ Гц, CH_{3iPr}), 26.2 (д, $J_{CP} = 1.4$ Гц, CH₂), 28.4 (д, $J_{CP} = 2.3$ Гц, CH_{iPr}), 28.6 (с, CH_{iPr}), 28.8 (с, CH₂), 32.3 (дд, $^4J_{CP} = 1.5$ и 5.3 Гц, CH_{3tBu}), 32.4 (дд, $^4J_{CP} = 1.7$ и 5.2 Гц, CH_{3tBu}), 44.9 (дд, $^4J_{CP} = 12.0$ Гц, $^3J_{CP} = 1.1$ Гц, CH_{bridgehead}), 45.3 (д,

$J_{CP} = 6.6$ Гц, CH_2), 45.6 (псевдо т, $J_{CP} = 6.5$ Гц, $CH_{bridgehead}$), 52.1 (с, C_{tBu}), 52.7 (с, C_{tBu}), 101.5 (дд, $^1J_{CP} = 95.4$ Гц, $^2J_{CP} = 21.4$ Гц, PC), 123.5 (с, CH_{Ar}), 124.0 (с, CH_{Ar}), 127.6 (с, CH_{Ar}), 127.9 (с, CH_{Ar}), 128.4 (с, CH_{Ar}), 129.1 (с, CH_{Ar}), 136.2 (ддд, $^3J_{CP} = 16.7$ Гц, $^2J_{CP} = 7.4$ Гц, Si- C_{Ar}), 136.3 (д, $J_{CP} = 4.0$ Гц, CH_{Ar}), 136.6 (д, $J_{CP} = 0.8$ Гц, NC_{Ar}), 147.0 (с, $C_{dipp-iPr}$), 148.4 (с, $C_{dipp-iPr}$), 164.8 (дд, $^3J_{CP} = 13.4$ Гц, $^2J_{CP} = 1.4$ Гц, NC).

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 72.7 (д, $J_{PP} = 526.1$ Гц, PN2), -216.4 (д, $J_{PP} = 526.1$ Гц, PSiH₂).

^{29}Si ЯМР (99 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 5.2 (т, $J_{SiP} = 1.5$ Гц, SiCH₃), -38.9 (дд, $J_{SiP} = 71.2$ и 10.0 Гц, PSiH₂).

Глава 3: Синтез и реакционная способность катионных плюмбиленов (плюмбилиумилиденов)

3.1 Введение к главе 3

3.1.1 Гидроаминирование

Амины являются одним из наиболее важных классов органических соединений, в том числе в связи с тем, что к ним принадлежат разнообразные вещества природного происхождения и биологически активные продукты. Кроме того, они широко применяются в промышленности в качестве синтонов для синтеза фармацевтических веществ, бактерицидов, антипенных агентов, ингибиторов коррозии, моющих средств, красителей и пр. [72]

Под реакциями гидроаминирования понимают прямое присоединение аминов по связи N-H к ненасыщенным углеводородам. Они являются изящным и простым, а также безотходным подходом к получению аминопроизводных с высокой атомарной эффективностью. [20] Однако, как и в результате протекания других реакций гидрофункционализации, в ходе реакций гидроаминирования могут образовываться по меньшей мере два изомера, в частности продукты присоединения по Марковникову и антимарковниковские продукты (рисунок 3.1). В результате, даже если реакции гидроаминирования теоретически могут обеспечить 100%-ю атомную эффективность, они не являются полностью безотходными. [22] Таким образом, важное значение имеет выбор условий, в которых реакция будет проходить с высокой регио- и стереоселективностью.

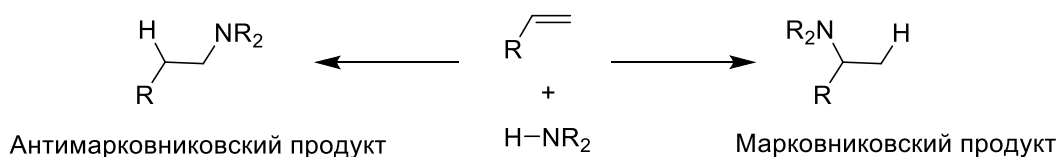


Рисунок 3.1. Гидроаминирование олефинов.

Другое типичное затруднение при осуществлении реакций гидроаминирования заключается в термодинамических и кинетических ограничениях прямого нуклеофильного присоединения аминов к неактивированным кратным связям C-C. Из-за электростатического отталкивания между богатой электронами π -связью алкена или алкина и неподеленной электронной парой на атоме азота в аминах, для прямых реакций гидроаминирования характерен высокий барьер активации. [125] Эти причины наряду с высокоотрицательной энтропией реакции делают осуществление прямых реакций гидроаминирования практически невозможным в отсутствие катализатора. [20] Таким образом, реакция гидроаминирования

может быть осуществлена только в присутствии катализатора, который влияет не только на селективность реакции, но и на саму возможность ее протекания. [24; 125] В настоящее время для эффективного и селективного катализа реакций гидроаминирования используются различные системы: кислотные катализаторы, основные катализаторы, катализаторы на основе редкоземельных металлов, катализаторы на основе ПМ (ранние ПМ катализаторы и поздние ПМ катализаторы) [23]

3.1.2 Гидроаминирование алкенов и алкинов, катализируемое кислотами

Кислотно катализируемые реакции гидроаминирования наиболее часто используются в промышленном производстве аминов с применением цеолитов. [68] Например, так осуществляется синтез трет-бутиламина, который осуществляется по реакции присоединения аммиака к изобутену (2-метилпропену) в присутствии цеолитов, приводя таким образом к марковниковскому продукту (схема 3.1). [181–183] Данная реакция требует очень жестких условий, однако и при этом конверсия составляет лишь 24%, что подразумевает не только относительно низкие количества целевого продукта, но и необходимость затратной утилизации.

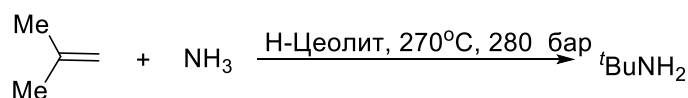


Схема 3.1. Промышленный синтез трет-бутиламина с использованием кислотного катализатора.

Достаточно новый способ получения аминов с помощью цеолитов был представлен в патенте (2013 год) Т. Heidemann и J. Kehrer. Авторы использовали легированные литием борные цеолиты для катализа реакций алкенов с аммиаком и первичными или вторичными аминами, обеспечивая лучшие результаты с более высокой эффективностью и выходом. [85]

О межмолекулярном гидроаминировании норборнена производными анилина сообщили Bergman и соавт. Они показали, что $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ является хорошим кислотным (в качестве кислоты Льюиса) катализатором для реакций как гидроаминирования, так и гидроарилрования. Эти две реакции являются конкурентными, и путь, по которому пойдет реакция, зависит от природы субстратов. В случае, если X_n является электроноакцепторным заместителем 4-Cl или 3,5-(CF_3)₂, было обнаружено селективное образование продукта **3.1** (выход 55% и 80% соответственно), в то время как в других случаях реакции менее селективны (соотношение продуктов **3.1** и **3.2** зависит от природы заместителей: $\text{X}_n = \text{H}$ (1:1); 4-OMe (1:2); 2,6-Me₂ (2:3); N-Me (1:4)) (схема 2). [14]

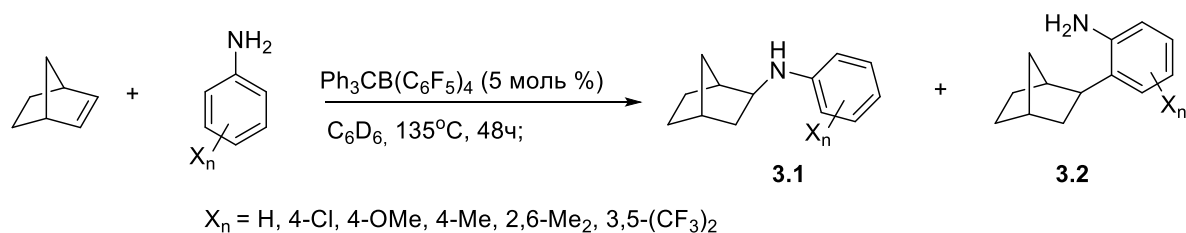


Схема 3.2. Межмолекулярное гидроаминирование норборнена производными анилина.

В отличие от кислот Льюиса, кислоты Бренстеда не нашли широкого применения в реакциях гидроаминирования из-за преимущественного протонирования аминов, более основных по сравнению с ненасыщенными соединениями, что приводит к образованию стабильных и ненуклеофильных аммониевых солей. Это блокирует дальнейшую нуклеофильную атаку амина на ненасыщенные соединения. Тем не менее, в отдельных случаях было обнаружено, что каталитические количества кислот Бренстеда способны катализировать реакции гидроаминирования. [73; 121] Например, в 2002 году Schlummer и Hartwig сообщили о циклизации аминоалкенов, катализируемой кислотами Бренстеда (схема 3.3). Превосходные выходы были получены при использовании трифторметансульфокислоты или серной кислоты. [147]

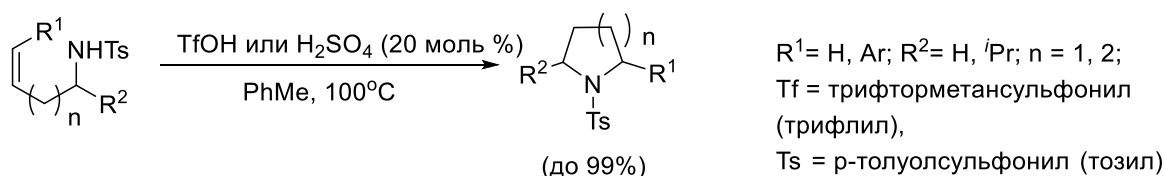


Схема 3.3. Аминоциклизация, катализируемая трифторметансульфокислотой или серной кислотой в толуоле.

3.1.3 Гидроаминирование алкенов и алкинов, катализируемое основаниями

Основной катализ ненасыщенных соединений обычно протекает с использованием амидов щелочных металлов в роли оснований, таких как амиды рубидия и цезия. Из-за электростатического отталкивания между неподеленной электронной парой азота и π -электронами ненасыщенных молекул эти реакции обычно требуют жестких условий. [20] Возможный механизм катализируемых основаниями реакций гидроаминирования может быть представлен на схемах 3.4 и 3.5. В случае согласованного механизма этих реакций, весь процесс протекает в один этап (одновременный разрыв и образование связей). [20; 122] (Схема 3.4)

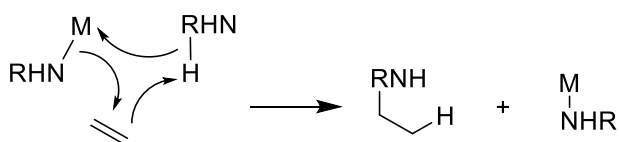


Схема 3.4. Согласованный механизм реакций гидроаминирования, катализируемых основаниями.

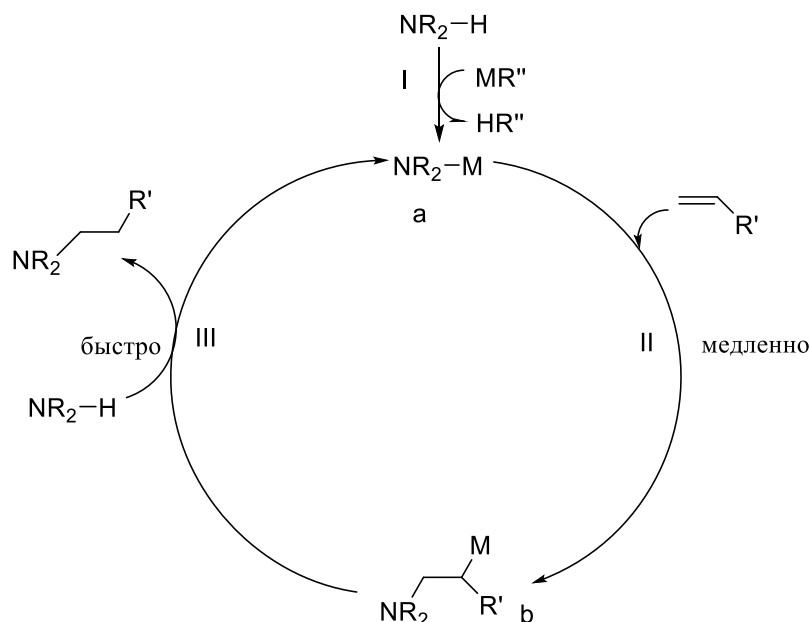


Схема 3.5. Каталитический цикл для механизма реакций гидроаминирования, катализируемых основаниями.

В случае с каталитическим циклом (пошаговый процесс), реакция, вероятно, начинается с депротонирования реагирующего амина основным катализатором (например, щелочным металлом или его алкильными и арильными солями, гидридами или соответствующими амидами). Амиды металлов, образующиеся на стадии **I**, обладают сильным нуклеофильным характером и, таким образом, способны реагировать с алкенами. Однако стадия **II** имеет высокую энергию активации и поэтому протекает медленно (в случае реакции с неактивированным алкеном). Этот этап приводит к образованию высокореакционных нуклеофильных 2-аминоалкильных металлокомплексов (**b**). Этот комплекс немедленно восстанавливает амид исходного металла путем быстрого протонирования в присутствии избытка исходного амина (этап **III**). Эта стадия может быть обратимой в зависимости от условий реакции, а также типа субстратов.

Первый пример гидроаминирования алкенов первичными аминами в присутствии щелочных металлов или их гидридов был описан в 1954 году Howk и соавт. [11] Эта реакция требует жестких условий, и присоединение аммиака к этилену проводилось при температуре 175-200°C и давлении 800-1000 бар. Другой пример катализируемого основаниями

гидроаминирования был представлен D. Reinehr в 1973 году. Присоединение диэтиламина к этилену катализировалось *n*-бутиллитием при 140 °С и давлении 70 бар (схема 3.6). [83]

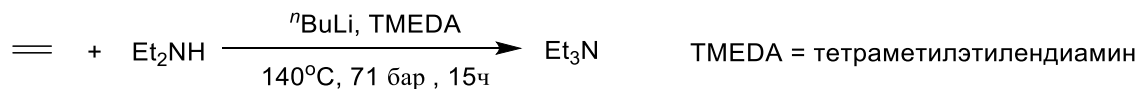


Схема 3.6. Катализируемое *n*BuLi присоединение диэтиламина к этилену.

Катализируемые основаниями реакции гидроаминирования с более реакционноспособными алкенами, такими как стирол и его производные, протекают в гораздо более мягких условиях. В 1998 году Beller и Breindl продемонстрировали, что реакция стирола с производным пиперазина, катализируемая *n*BuLi, протекает при 120°С и приводит к антимаковниковскому продукту с превосходной селективностью (> 99%) и высоким выходом (> 99%) (схема 3.7). [25]

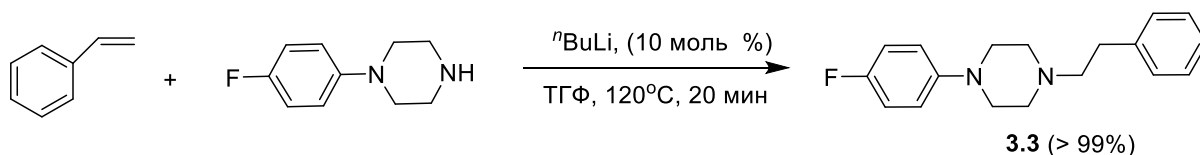


Схема 3.7. Катализируемое основаниями гидроаминирование стирола пиперазиновым производным.

Среди относительно недавних опубликованных примеров катализируемых основаниями реакций гидроаминирования, которые могут протекать в мягких условиях, можно назвать присоединение простых вторичных алифатических аминов к виниларенам, которое происходит при комнатной температуре и приводит к образованию продукта с антимаковниковской региоселективностью (схема 3.8). [89]

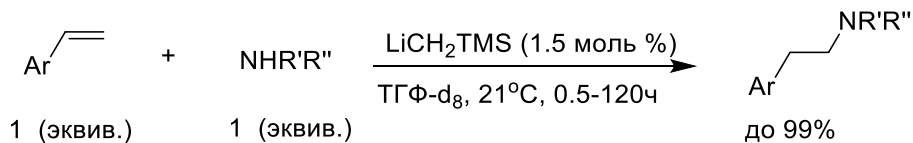


Схема 3.8. Катализируемое (триметилсилил)метил литием гидроаминирование виниларенов и вторичных аминов с образованием продукта с антимаковниковской региоселективностью.

3.1.4 Гидроаминирование, катализируемое переходными металлами (ПМ)

В последние десятилетия было установлено и является предметом дальнейшего интенсивного изучения, что реакции гидроаминирования могут катализироваться ранними и поздними переходными металлами. В зависимости от природы катализатора в ходе реакции может активироваться либо кратная связь C-C, либо связь N-H. В целом, ранние переходные металлы, подобно щелочным металлам, активируют связь N-H, что приводит к образованию амидо-соединений. Напротив, поздние переходные металлы имеют тенденцию активировать π -связи алкенов или алкинов (C-C) путем их координации на ПМ. Однако поздние ПМ могут активировать и N-H связи через окислительное присоединение к богатому электронами металлическому центру в ПМ комплексах. [144] Основной целью исследований реакций гидроаминирования, катализируемых ПМ, как правило, является достижение максимальной диастерео- и региоселективности.

Гидроаминирование, катализируемое ранними переходными металлами

Bergman и соавт. обнаружили, что циклопентадиенильные комплексы Ti и Zr типа **3.4** превращаются в полусэндвичевые амидо-имидные комплексы типа **3.5** (схема 3.9).

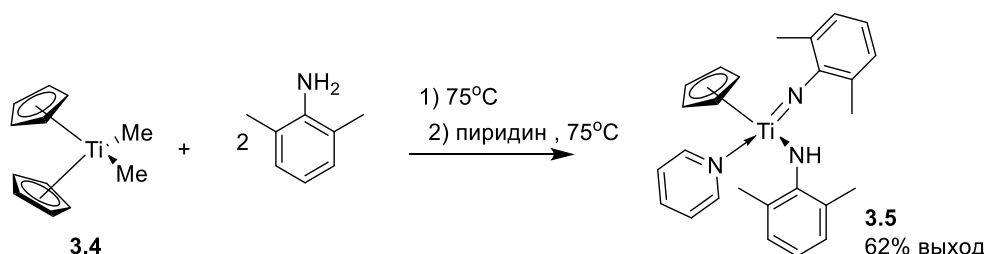


Схема 3.9. Образование полусэндвичевого амидо-имидного комплекса **3.5**, который может катализировать гидроаминирование анилинов дифенилацетиленом.

Эти комплексы оказались высокоэффективными катализаторами гидроаминирования алкинов и алленов. В результате реакции фенилацетилена с анилинами образуется енамин **3.6**. Он изомеризуется в имин **3.7** при применении каталитических количеств йода (схема 3.10). [80]

Механизм реакций гидроаминирования, катализируемых циклопентадиенильными комплексами титана, был предметом тщательного изучения (схема 3.11). [24] Согласно полученным данным, первой стадией каталитического цикла является образование имидо-комплекса металла **3.8** в результате обратимого отщепления амина из предшественника бис(амидо)-Ti (схема 3.11). Каталитически активный имидо-комплекс **3.8** металла может существовать в имидо-связанной димерной формы **3.8**-димера, в зависимости от

стерического объёма лигандов. Образованный имида-комплекс металла **3.8** затем подвергается обратимому [2+2]-циклоприсоединению к С-С ненасыщенной связи алкина или алкена, образуя аза-металлациклобутеновый комплекс **3.9** (стадия II на схеме 3.11). Эта стадия является лимитирующей для всего каталитического цикла. Дальнейшее медленное протонирование аза-металлациклобутена приводит к енамидамидо-комплексу **3.10** (стадия III), который впоследствии элиминирует енамин (стадия IV). Это сопровождается быстрой регенерацией катализатора и образованием продукта гидроаминирования. [73; 126]

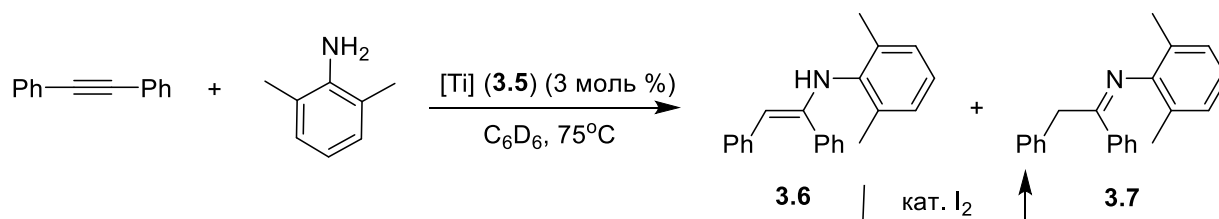


Схема 3.10. Реакция анилинов с дифенилацетиленом, катализируемая Ti-комплексами **3.5**.

Гидроаминирование, катализируемое поздними переходными металлами

Катализаторы гидроаминирования на основе поздних переходных металлов являются классом катализаторов, которому уделялось наибольшее внимание в литературе. [72] Они могут обладать широким диапазоном толерантности к функциональным группам, нечувствительностью к воздуху и влаге и высокой каталитической активностью. [72] Реакции гидроаминирования, катализируемые комплексами поздних переходных металлов, в целом можно классифицировать по четырем группам в зависимости от стадии, на которой определяется региоселективность:

- 1) Нуклеофильная атака аминного атома азота на координированный алкен или алкин,
- 2) Нуклеофильная атака аминного атома азота на аллильные комплексы,
- 3) Внедрение алкена/алкина в связь М-Н,
- 4) Окислительное присоединение амина к богатому электронами металлическому центру ПМ комплекса. [73]

Таким образом, три первые типа каталитических циклов предполагают активацию ненасыщенной связи С-С, а четвертый - активацию амина.

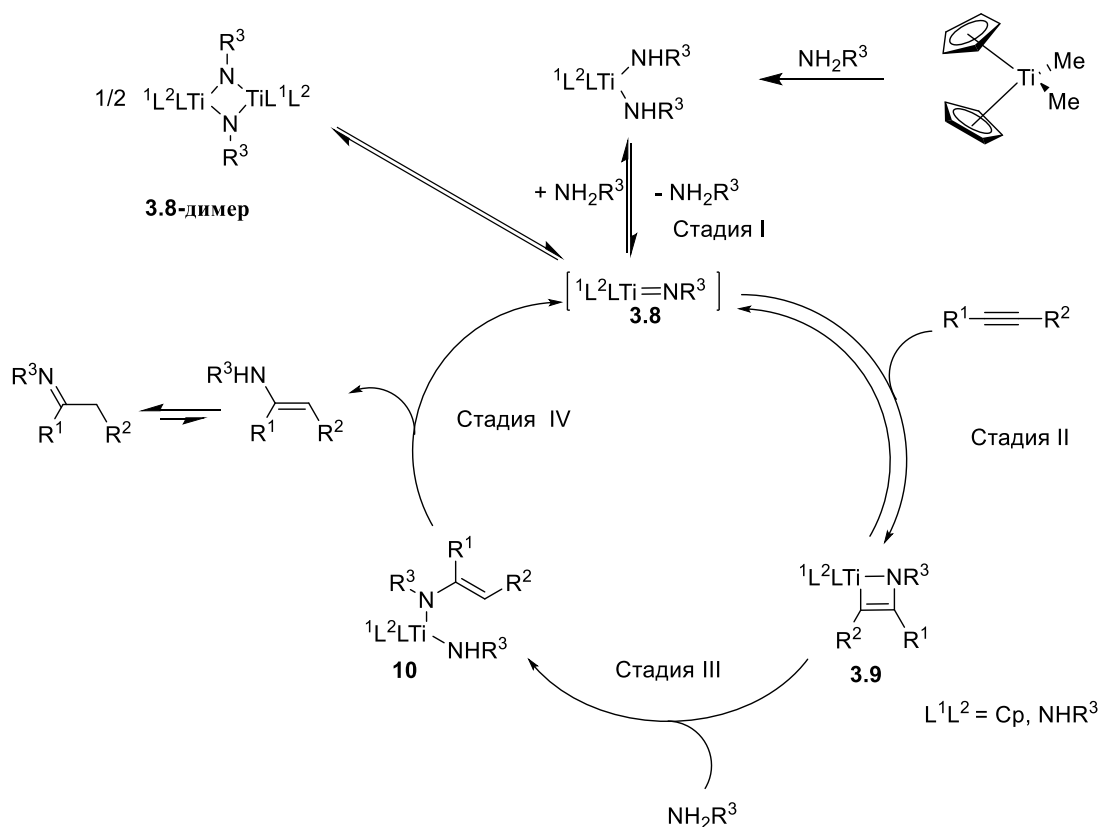


Схема 3.11. Предложенный механизм катализируемого ранним ПМ (титаном) присоединения аминов к алкинам.

Нуклеофильная атака аминного атома азота на координированный алкен или алкин

В 2001 году Thomas E. Muller сообщил о катализируемой палладием внутримолекулярной циклизации 6-аминогекс-1-ина, приводящей к соответствующему марковниковскому продукту **3.11** с экзоциклической двойной связью, который впоследствии таутомеризуется в более стабильный изомерный имин **3.12** (схема 3.12). [118] Наибольшая каталитическая активность наблюдалась для комплекса $[Pd(Triphos)](CF_3SO_3)_2$ **3.13** в толуоле в условиях кипячения ($TOF = 243(14) \text{ моль}_{\text{Sub}}^* (\text{моль}_{\text{Cat}}^* \text{ч})^{-1}$) (схема 3.12).

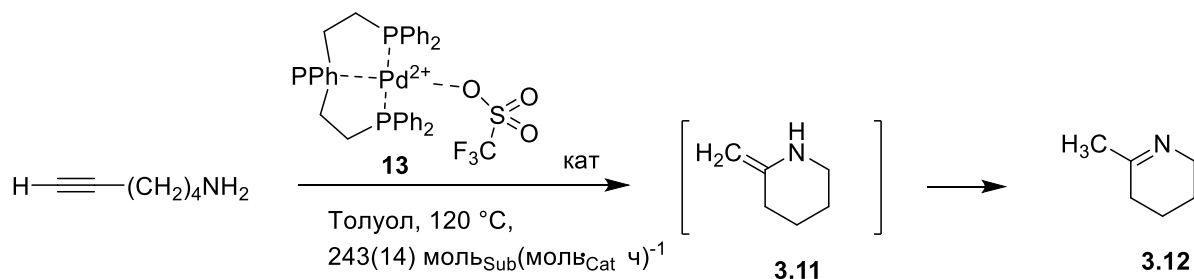


Схема 3.12. Внутримолекулярная циклизация 6-аминогекс-1-ина.

Согласно исследованиям выполненным при помощи ^{31}P ЯМР спектроскопии [9; 73; 118] и теоретических расчётов (DFT), [178] региоселективность этой реакции определяется этапом нуклеофильной атаки амина на α -углеродный атом координированного алкина. [93] Предложенный каталитический цикл представлен на схеме 3.13. Согласно ему реакция начинается с первоначальной координации 6-аминогекс-1-ина к атому Pd. Затем комплекс изомеризуется таким образом, что кратная связь C-C активируется путем координации с кислотным металлическим центром Льюиса (стадия **A**, схема 3.13). Затем, нуклеофильная атака неподеленной электронной пары азота амина (стадия **B**) приводит к образованию цвиттерионного 2-аммоний-алкил/алкенилового комплекса, который впоследствии подвергается протолитическому расщеплению связи металл-углерод, образуя продукт амин/енамин (стадия **C**). Последующее удаление полученного соединения из координационной сферы ПМ дает гидроаминированный продукт (стадия **D**).

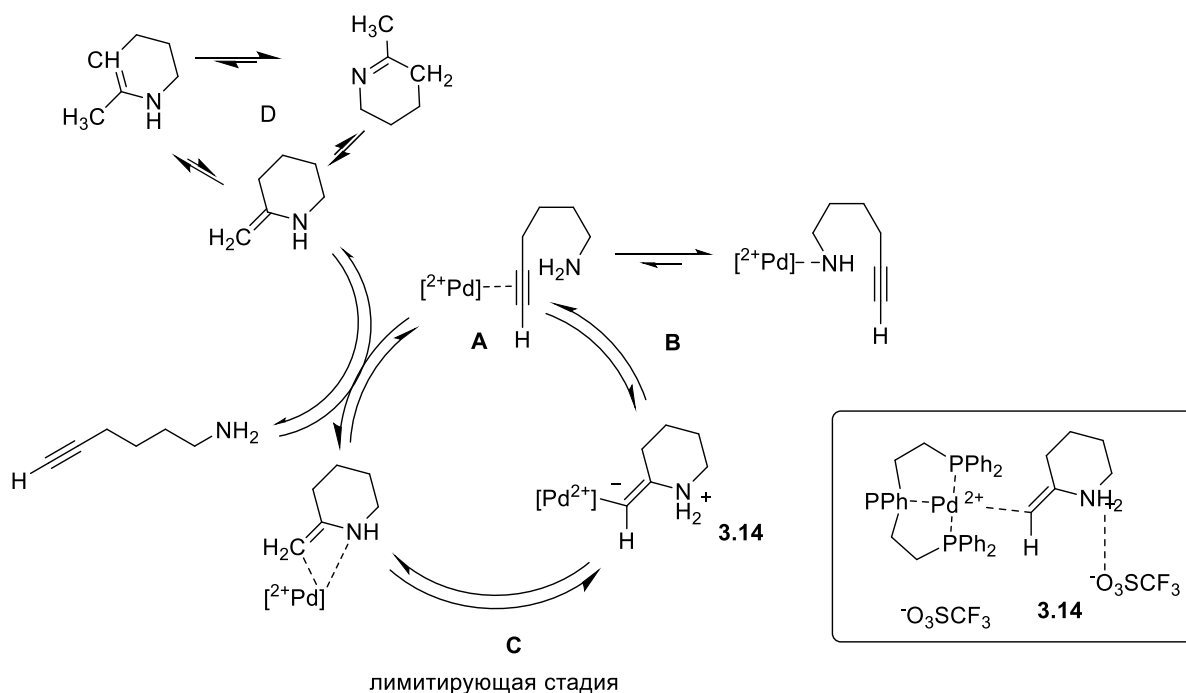


Схема 3.13. Нуклеофильная атака на координированный алкен/алкин.

Было обнаружено, что комплекс **3.14** преобладает в реакционной смеси (>99%) в данном каталитическом цикле, что позволяет сделать вывод, что следующая стадия - протолитическое расщепление связи М-С (стадия **C**, схема 3.13) - является скоростью-определяющей для каталитического цикла. Об этом же свидетельствует результат эксперимента, в котором при добавлении в реакционную смесь 1 эквивалента трифторметансульфокислоты, как источника протонов, скорость реакции увеличивалась почти вдвое, с $243(14) \text{ моль}_{\text{Sub}} \cdot (\text{моль}_{\text{Cat}} \cdot \text{ч})^{-1}$ до $435(15) \text{ моль}_{\text{Sub}} \cdot (\text{моль}_{\text{Cat}} \cdot \text{ч})^{-1}$. В случае

смеси 100:1:100 6-аминогекс-1-ина : $[\text{Pd}(\text{Triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ реакция протекала со скоростью ок. $1800 \text{ моль}_{\text{Sub}}^* (\text{моль}_{\text{Cat}}^* \text{ ч})^{-1}$. [118]

Нуклеофильная атака аминного атома азота на аллильные комплексы

В 2002 году John F. Hartwig опубликовал работу, посвященную гидроаминированию 1,3-диенов алкиламины, катализируемому никелевыми комплексами $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с лигандом dppf в присутствии кислотного катализатора TFA (схема 3.14). В этой реакции трифторуксусная необходима для образования катионного никель-гидридного комплекса, который является ключевым интермедиатом для предлагаемого каталитического цикла, обсуждаемого ниже. Присоединение первичных аминов к бута-1,3-диену протекает по правилу Марковникова и приводит в этих условиях к основному продукту **3.16a** с высоким выходом (83%) без теломеризации. [1]

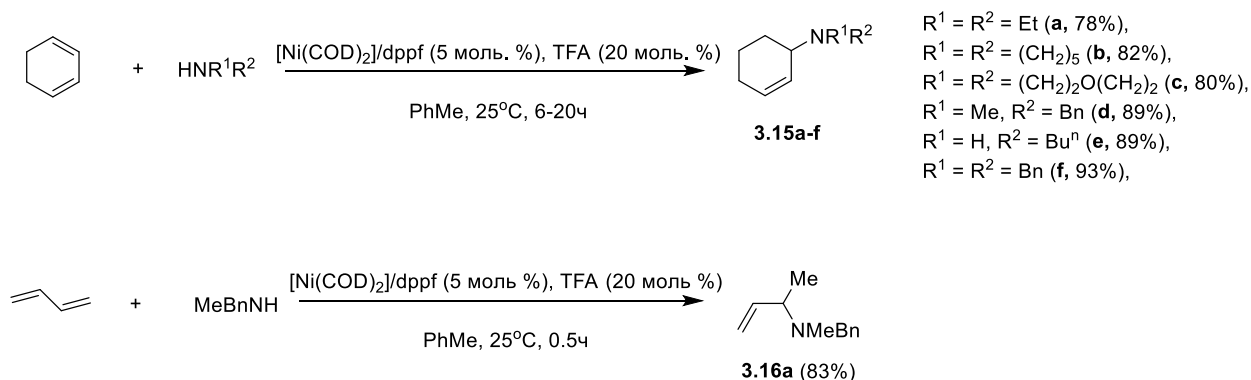


Схема 3.14. Гидроаминирование циклогекса-1,3-диена и бута-1,3-диена алкиламины.

Предполагаемый механизм включает первоначальное протонирование комплекса $\text{Ni}(\text{dppf})$ (который образуется *in situ* из $\text{Ni}(\text{COD})_2$ и dppf) с помощью TFA и образование нестабильного никель-гидридного комплекса **3.17** (схема 3.15). Затем он реагирует с 1,3-циклогексадиеном с образованием катионного 3-аллильного комплекса **3.18**, который впоследствии подвергается атаке амина на координированный диен. На последней стадии каталитического цикла енамин удаляется из аммонийно-никелевого комплекса **3.19** с регенерацией исходного никель-гидридного комплекса **3.17**. [1; 73]

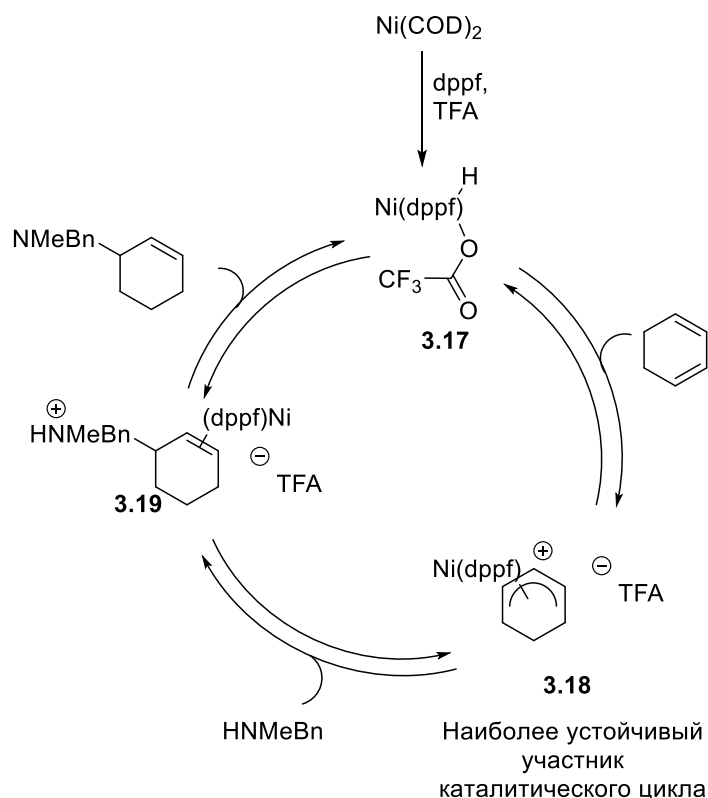


Схема 3.15. Предполагаемый механизм гидроаминирования, протекающего через нуклеофильную атаку на аллильные комплексы.

Для подтверждения предложенного механизма John F. Hartwig с соавт. выделили и охарактеризовали интермедиаты данного каталитического цикла. С целью получения ключевого интермедиата, комплекса никель-гидридного комплекса **3.17**, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ подвергался последовательной реакции с dppf, а затем с TFA. Однако вместо целевого нестабильного комплекса **3.17** в результате реакции был получен комплекс **3.20**, образовавшийся в результате реакции **3.17** с COD (схема 3.16). [1]

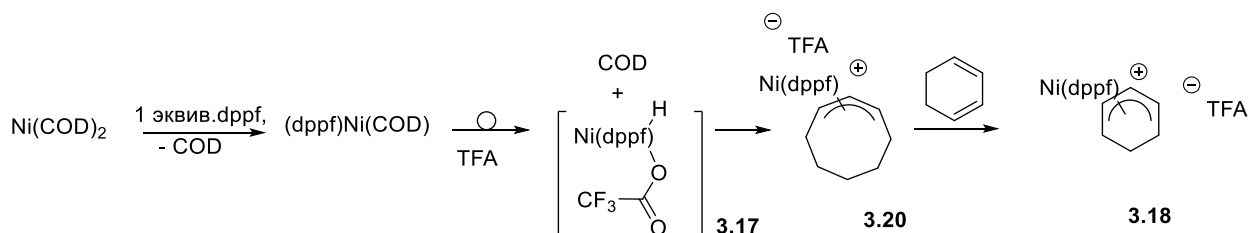


Схема 3.6. Попытка получения гидридного комплекса никеля **3.19** через реакцию протонирования TFA $(\text{dppf})\text{Ni}(\text{COD})$, образованного *in situ*.

Соединение **3.20** реагирует с 1,3-циклогексадиеном и через 12 ч при 50°C образует η^3 -аллильный комплекс **3.18**. Последний может быть независимо получен с 81% выходом через реакцию $\text{Ni}(\text{COD})_2$, dppf, TFA и 1,3-циклогексадиена. Структура **3.18** была подтверждена при помощи рентгеноструктурного анализа. Кроме того, выделенные комплексы **3.20** и **3.18**

катализировали присоединение N-бензилметиламина к 1,3-циклогексадиену с той же скоростью что и соединения полученные *in situ* из Ni(COD)₂, dppf и TFA.

Чтобы подтвердить образование аллильного комплекса никеля **3.18** в качестве интермедиата, в той же группе были проведены эксперименты с дейтериевой меткой. При реакции дейтерированного TFA-d₁ с Ni(COD)₂ и dppf образовался η³-аллильный комплекс **3.18-d1** (схема 3.17). Дальнейшая реакция с N-дейтерированным N-бензилметиламином дает 1:1 смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, что указывает на то, что реакция протекает через образование η³-аллильного комплекса **3.18-d1** а не в результате простой координации олефина к Ni (схема 3.17). [1]

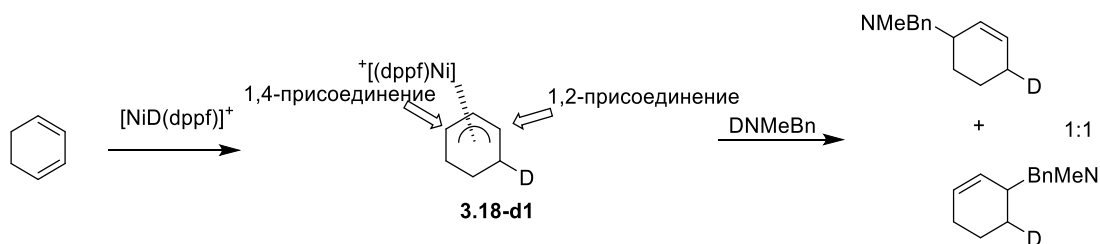


Схема 3.17. Эксперименты с мечеными дейтерием циклогексадиеном и N-бензилметиламином

Последний этап каталитического цикла - атака амина на аллильный комплекс никеля **3.18** и образование продукта гидроаминирования – был определен как эндотермический. Поэтому при проведении реакции необходимо добавление избыточного количества диенового субстрата. Образующийся высокореакционный нестабильный никель-гидридный комплекс **3.17** реагирует с диеном, представленным в избытке в реакционной смеси, индуцируя следующий оборот каталитического цикла. В случае использования стехиометрического количества диена благоприятной является обратная реакция окислительного присоединения аллильного амина, образующегося в ходе реакции, к Ni-комплексу **3.17**.

Подобный механизм был предложен для гидроаминирования диенов (катализируемое Pd и Ni гидроаминирование) [1; 90], алленов (катализируемое Pd гидроаминирование) [96; 174] и триенов (катализируемое Pd гидроаминирование). [179]

Внедрение алкена/алкина в связь металл-гидрид

О межмолекулярном гидроаминировании стиролов ариламинами по Марковникову, катализируемом различными комплексами палладия в присутствии кислотного сокатализатора, сообщил Hartwig в 2000 году (схема 3.18, А). [84] При использовании энантиочистого комплекса [((R)-BINAP)Pd(OSO₂CF₃)₂] в качестве катализатора энантиоселективного гидроаминирования анилина с трифторметилстиролом, протекающего

при около комнатной температуре, был получен продукт присоединения с выходом 81 % и энантиоселективным избытком 81 % (схема 3.18, В). [64; 84; 104]

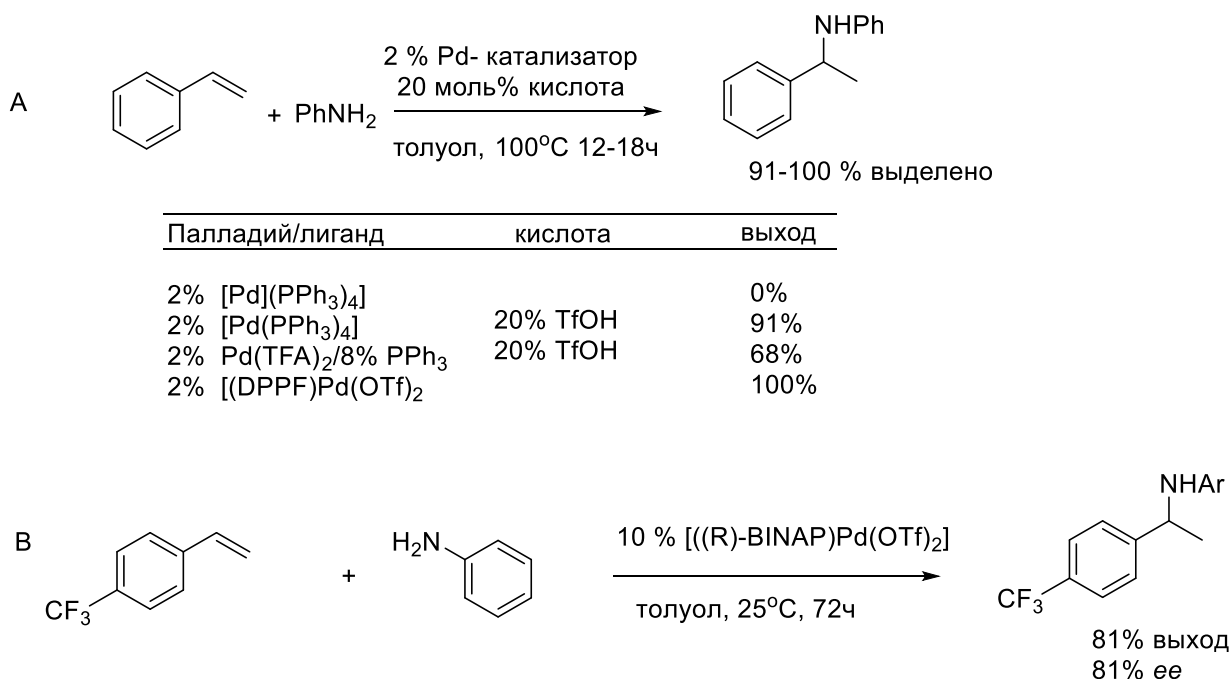


Схема 3.18. Гидроаминирование стиролов циклическими аминами, катализируемое различными комплексами Pd.

Исходный комплекс Pd(II) **3.21** был получен взаимодействием коммерчески доступного трифторацетата палладия с BINAP и TfOH в качестве сокатализатора. Согласно ГХ-анализу реакционной смеси побочный продукт, имин, образуется в количестве 0,77-0,98:1 по отношению к палладиевому катализатору. Исходя из этого, авторы сделали вывод, что каталитически активный ключевой интермедиат **3.22** образуется при нуклеофильной атаке амина на координированный олефин и последующем β-гидридным элиминированием (схема 3.19). [64; 104]

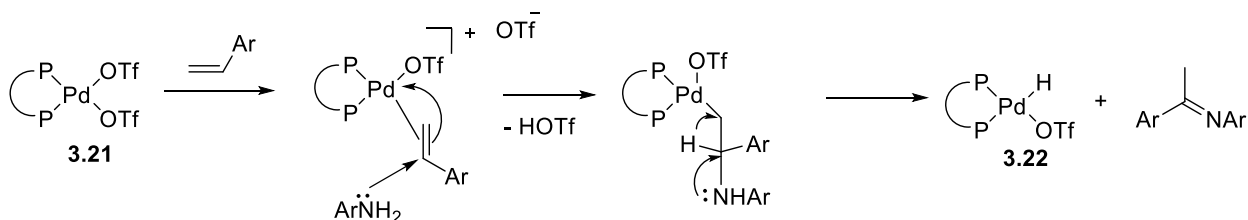


Схема 3.19. Образование активной формы катализатора (**3.22**).

Таким образом, после первого этапа каталитического цикла – образования активной формы катализатора (схема 3.19), алкен/алкин внедряется в связь Pd-H комплекса **3.22**, образуя η³-фенилэтильный комплекс **3.23** (схема 3.20). Последующая атака амина на бензильный атом углерода комплекса **3.23** приводит к образованию аммонийной соли **3.24**.

На последней стадии каталитического цикла палладий-гидридный комплекс **3.22** регенерируется путем переноса протона от аммонийной соли с образованием продукта гидроаминирования. [64; 104]

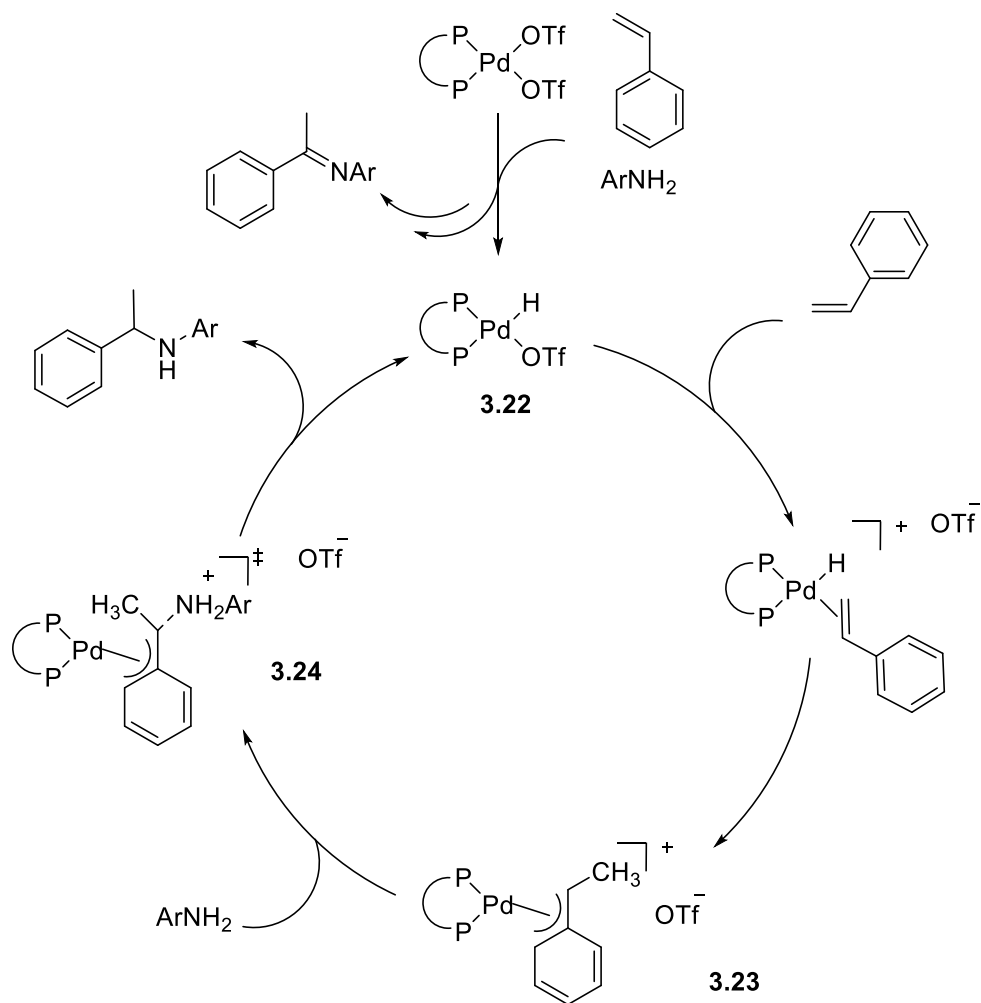


Схема 3.20. Предполагаемый механизм реакций гидроаминирования через внедрение алкена/алкина в связь металл-гидрид.

С целью изучения механизма данной реакции в группе Hartwig была получена и выделена серия η^3 -арилэтиловых комплексов **3.25-3.27** как предположительных интермедиатов каталитического цикла (схема 3.21), а также исследована их реакционная способность. [104]

Было показано, что комплекс **3.27** реагирует с анилином в присутствии избытка свободного 2-винилнафталина с получением целевого амина, т.е. N-1-(6-метокси-2-нафтил)этиланилина. В случае если виниларен в ходе реакции элиминируется из η^3 -арилэтильного комплекса **3.27**, образуя таким образом истинный активный катализатор, он (потенциальный истинный активный катализатор) будет реагировать со свободным 2-винилнафталином, присутствующим в реакционной смеси в избытке. Однако реакция с образованием незамещенного нафтил-амина не наблюдалась. Это подтвердило

предположение о том, что изолированные η^3 -арилэтиловых комплексы участвуют в каталитическом цикле (схема 3.22). [64; 104]

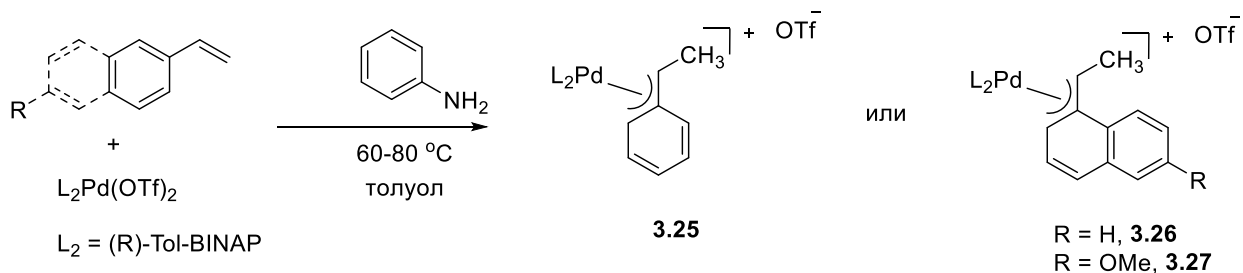


Схема 3.21. Синтез η^3 -арилэтиловых комплексов 3.25-3.27 комплексов в присутствии Pd катализатора и анилина.

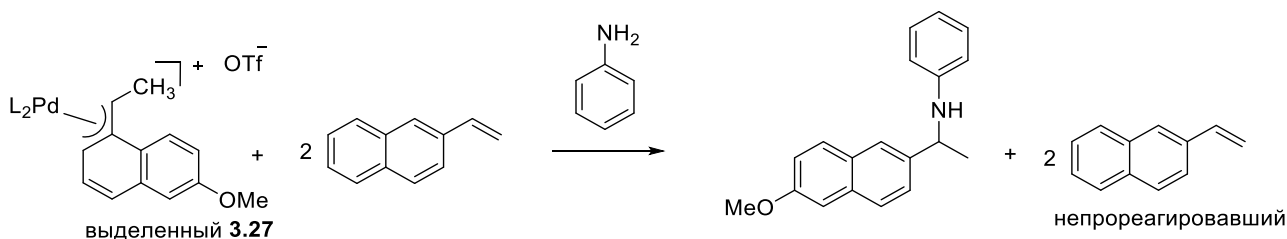


Схема 3.22. Реакция выделенного 3.27 с анилином в присутствии избытка свободного 2-винилнафталина

Этот тип каталитического цикла относится к гидроаминированию, катализируемому палладиевыми комплексами (схема 21). [73; 84; 119]

Окислительное присоединение амина к богатому электронами металлическому центру ПМ комплекса

В 2012 году Hartwig сообщил об Ir-катализируемом межмолекулярном гидроаминировании неактивированных α -олефинов по Марковникову амидами и сульфонидами (схема 23). [148] Реакции проводили, используя алкены в качестве одновременно и реагентов, и растворителей (в количестве 20 молярных эквивалентов) с добавлением амида или сульфонамида, что позволило получить соответствующие продукты гидроаминирования 3.28-3.37 вместе с енамидами 3.28a-3.37a и алканами 3.28b-3.37b в качестве побочных продуктов. Для получения единственного продукта гидроаминирования 3.28-3.37 соответствующий енамид был восстановлен до насыщенного алкиламида путем обработки реакционной смеси избытком изопропанола после гидроаминирования.

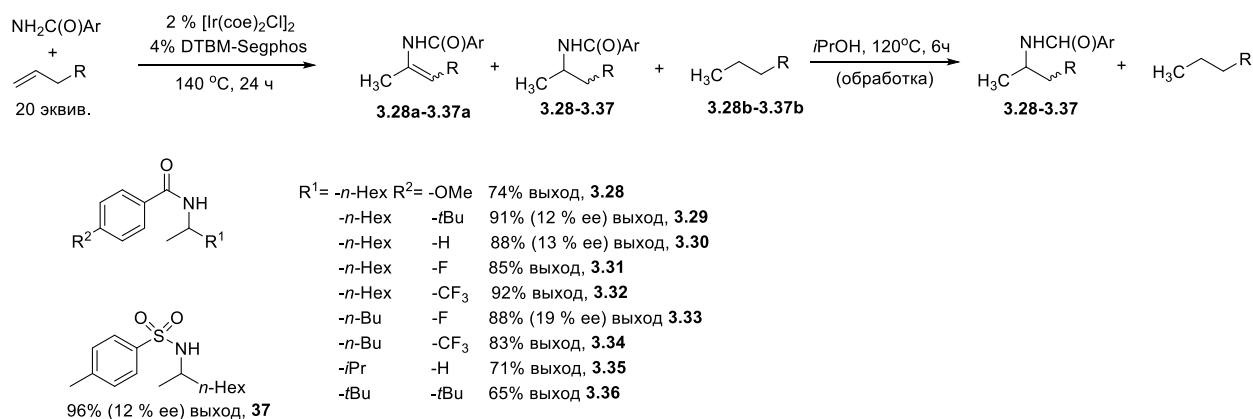


Схема 3.23. Ir-катализируемое межмолекулярное гидроаминирование неактивированных алкинов амидами и сульфонидами.

Для изучения механизма реакции был проведен эксперимент, в котором коммерчески доступный комплекс Ir(I) [Ir(coe)₂Cl]₂ реагировал с (S)-DTBM-segphos лигандом (DTBM = 3,5-ди-tert-бутил-4-метокси) и 4-CF₃-бензамидом при нагревании до 100°C в метил-бутиловом эфире (схема 3.24), в результате чего был получен комплекс **3.38**. [148]

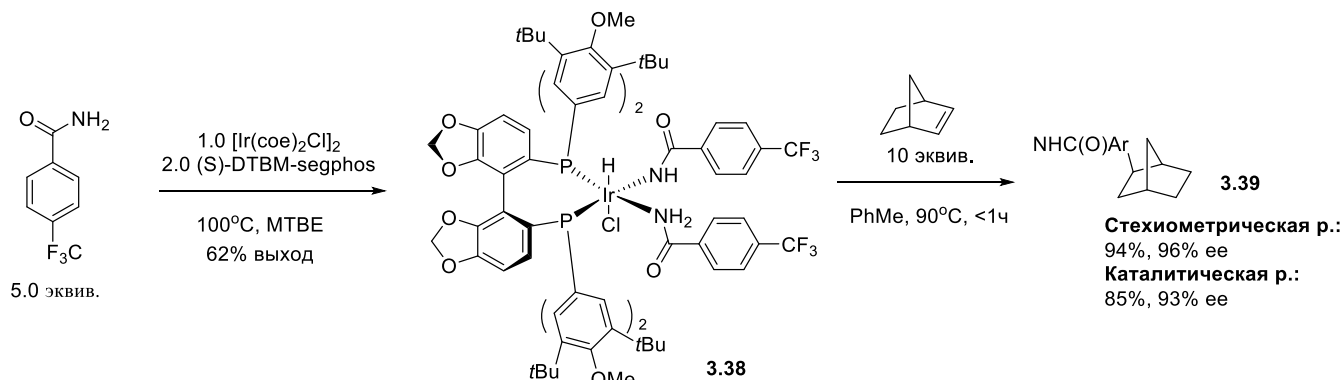


Схема 3.24. Синтез структуры **3.38** в результате реакции Ir-прекатализатора, DTBM-segphos и амида.

Образование комплекса **3.38** указывает на то, что реакция комплекса Ir(I) с амидом начинается с реакции окислительного присоединения амидной связи N-H к центру Ir(I). Дальнейшая реакция 1 эквивалента выделенного комплекса **3.38** с 10 эквивалентами норборнена при нагревании до 90°C в течение 1 часа позволила получить N-норборниламид **3.39** с выходом 94% (96% ee) (схема 3.24). При использовании каталитического количества **3.38** для той же реакции образовалось 95% (93% ee) N-норборниламида. Таким образом, эти наблюдения подтверждают, что экспериментально наблюдаемый комплекс **3.38** является реакционным интермедиатом в каталитической реакции гидроаминирования для неактивированных алкинов амидами и сульфонидами.

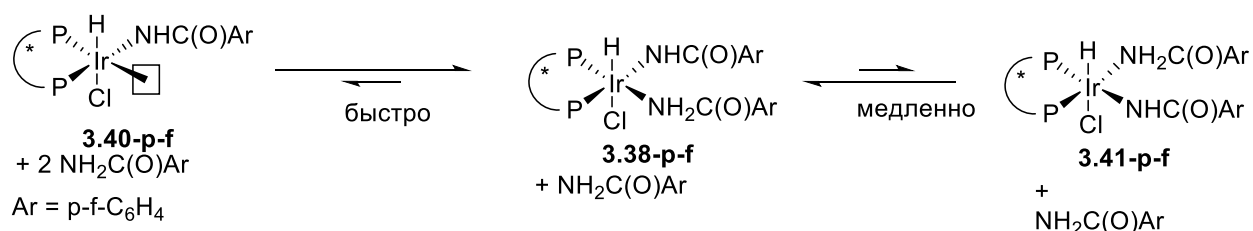


Схема 3.25. Динамический обмен лигандов для **3.38-p-f**

В ходе последующих экспериментов при помощи метода ЯМР-спектроскопии с изменяемой температурой на п-фторбензамидных аналога **3.38-p-f** были получены данные о динамическом поведении комплекса **3.38** в растворе (схема 3.25). Ir(III) комплексы **3.38-p-f** взаимодействовали с 1 эквивалентом свободного амида в толуоле. Между комнатной температурой и 60°C наблюдался обмен между свободным амидом и координированным амидом, который был зафиксирован с помощью метода ¹⁹F ЯМР (комплексы **3.40-p-f**). При температуре выше 60°C был обнаружен медленный обмен между амидатным лигандом и амидом (комплексы **3.41-p-f**). Таким образом, процесс изомеризации положений амидат-лиганда и координированного амидного лиганда происходит медленно, а процесс диссоциации нейтрального амида из **3.38-p-f** - быстро. Последующая внутримолекулярная изомеризация, возможно, реорганизует молекулу в направлении с более открытым координационным сайтом (**3.40-p-f**), облегчая последующую координацию алкена.

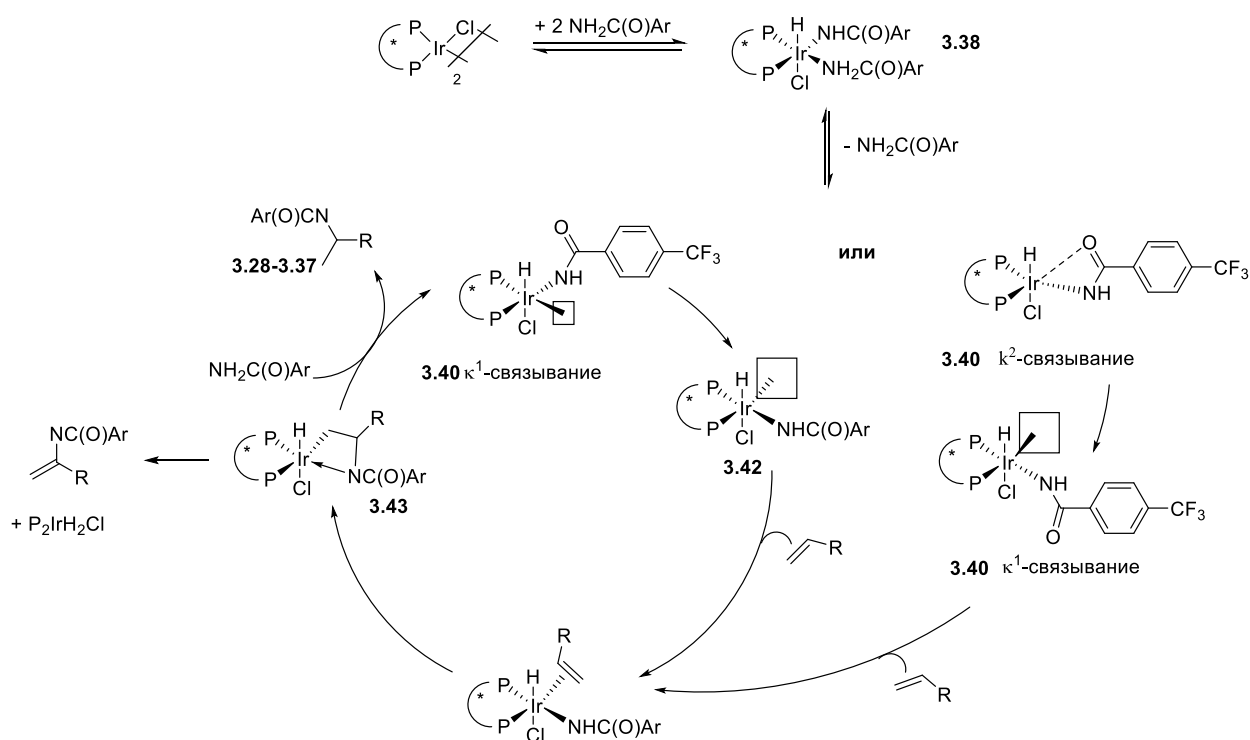


Схема 3.26. Механизм каталитического гидроаминирования через окислительное присоединение амина.

Исходя из полученных данных, был предложен механизм каталитического гидроаминирования через окислительное присоединение связи N-H ариламида (схема 3.26). Согласно ему, на первом этапе каталитического цикла через реакцию окислительного присоединения связи N-H к комплексу Ir(I) образуется комплекс Ir(III) **3.38**. Последующая диссоциация координационно связанного амидного лиганда ведет к образованию комплекса **3.40** с амидатным лигандом в наиболее открытом координационном сайте молекулы. Таким образом, последующая внутримолекулярная реорганизация лиганда приводит к легкой координации алкена к центру Ir(III). Эта внутримолекулярная реорганизация может происходить либо через миграцию амидатного лиганда с образованием нестабильного комплекса **3.42** с более открытым координационным сайтом, либо через смещение амидата из κ^2 -связывания (18-электронный) в κ^1 -связывание (16-электронный). Затем алкен встраивается в связь Ir-N, образуя алкилиридийгидридный комплекс **3.43**. Последующее конкурентное восстановительное элиминирование связи C-H образует N-алкиламидные продукты **3.28-3.37**, а β -гидридное элиминирование - енамид.

Катализаторы на основе редкоземельных металлов

Высокие значения TOF и отличная стереоселективность органолантаноидных комплексов ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Lu}$) делает их хорошими кандидатами для разработки новых катализаторов для реакций гидроаминирования. [73] Механизм гидроаминирования, катализируемого органолантаноидными комплексами, сильно отличается от гидроаминирования, катализируемого комплексами поздних переходных металлов, и весьма похож на механизмы, описанные для щелочноземельных металлов. Основной причиной этого является то, что лантаноиды имеют одну стабильную степень окисления (3^+) и поэтому механизмы, протекающие через реакции окислительного присоединения/восстановительного элиминирования невозможны. Это ярко контрастирует с поздними переходными металлами. [70]

Общий механизм гидроаминирования включает активацию катализатора путем обмена амида (стадия **I**), лимитирующее скорость присоединение алкена к связи Ln-N (стадия **II**) и быстрый протонолиз другими аминными субстратами с регенерацией активного катализатора (стадия **III**) (схема 3.27). [73]

За последние годы было опубликовано множество успешных примеров внутри- и межмолекулярных реакций гидроаминирования, катализируемых комплексами лантаноидов. [22] Первые примеры катализируемых органолантаноидами реакций внутримолекулярного гидроаминирования алкенов и алкинов были описаны группой Marks и соавт. в конце 1980-х гг. [113; 145; 193]

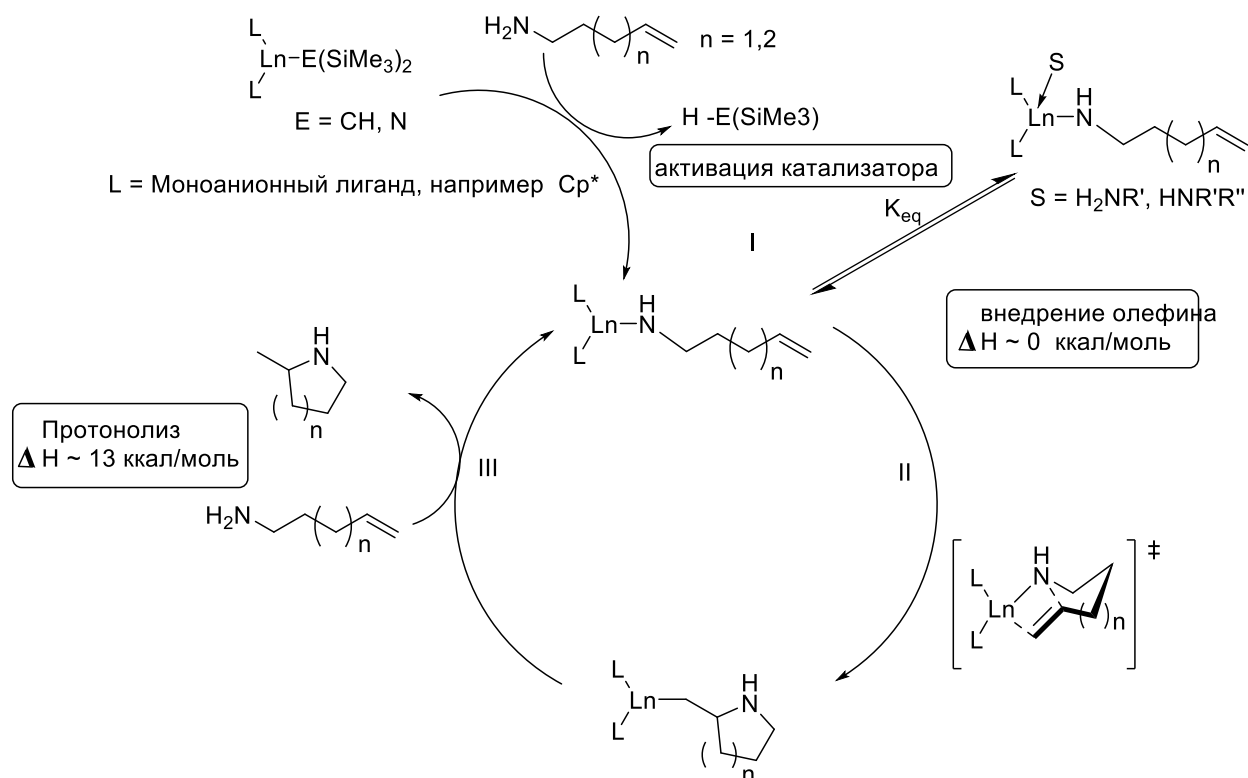


Схема 3.27. Механизм катализируемого лантаноидным комплексом гидроаминирования аминокетенов.

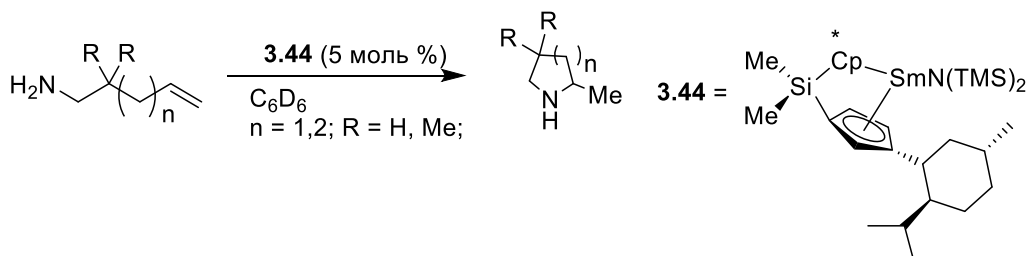


Схема 3.28. Гидроаминирование 1-аминопент-4-енов катализируемое хиральным комплексом самария **3.44**.

Внутримолекулярное гидроаминирование 1-аминопент-4-енов ($n=1$, $R=H$), катализируемое хиральным комплексом самария **3.44**, приводит к 2-метилпирролидинам с энантиомерным избытком (*ee*) до 72% (схема 3.28). [70] При использовании 1-аминогекс-5-ена ($n=2$, $R=H$) в реакции образуется 2-метилпиперидин. Конверсия субстрата во всех реакциях составляла более 95%.

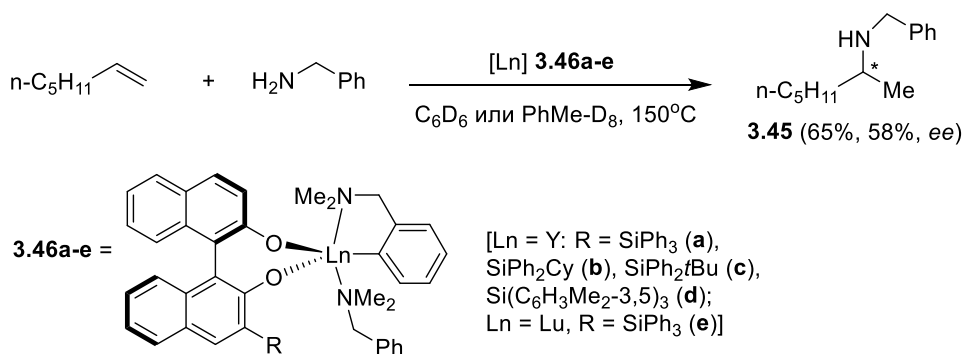


Схема 3.29. Межмолекулярное гидроаминирование, катализируемое хиральными комплексами лантаноидов.

Пример межмолекулярного гидроаминирования был представлен Hultzsch и соавторами (схема 3.29).[141; 142] В данной работе хиральные комплексы иттрия и лютеция катализировали гидроаминирование неактивированных алкенов простыми аминами, образуя марковниковские продукты. Самые высокие выходы и лучшая энантиомерная чистота продукта **3.45** были достигнуты с комплексом **3.46a**.

Таким образом комплексы редкоземельных металлов очень эффективны для реакций гидроаминирования. Однако их чувствительность к кислороду и влаге все еще ограничивает их применение. [73]

В заключение можно сказать, что на сегодняшний день достигнут значительный прогресс в области развития каталитических реакций гидроаминирования. Для них предложено большое количество разнообразных каталитических систем. Наилучшие результаты с точки зрения селективности и скорости реакции были достигнуты при использовании катализаторов на основе переходных металлов.[23; 24] Однако, из-за высокой стоимости переходных (в первую очередь платиновых) металлов и ограниченности их ресурсов, разработка альтернативы представляет собой интересную задачу. В данной главе будет развито данное направление с использованием катионных Pb(II)-комплексов в качестве катализаторов на основе непереходных металлов.

3.2 Результаты и обсуждение к главе 3

3.2.1 Синтез катионного производного плюмбилена - плюмбилиумилидена

Ранее полученный хлорплюмбиленовый комплекс **3.47** (схема 3.30) является чрезвычайно стабильной молекулой, и, как следствие, обладает низкой реакционной способностью. Как было показано в главе 1 (раздел 6), реакционная способность Pb центра в комплексе потенциально может быть резко увеличена путем получения соответствующего

катионного плюмбилиумилиденового комплекса через отщепление хлорид-аниона (Рисунок 3.2).

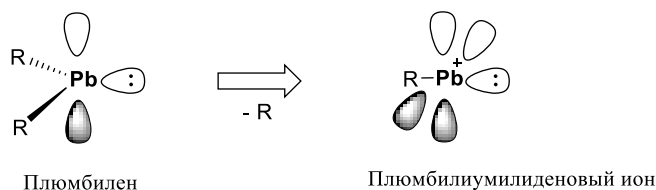


Рисунок 3.2. Концепция повышения реакционной способности плюмбиленов путем превращения их в катионные комплексы (плюмбилиумилидены).

Синтез катионного плюмбиленового комплекса **3.48** был осуществлен нами реакцией отщепления хлора соответствующего хлорплюмбиленового комплекса **3.47** соответствующей слабокислой соли Льюиса, такой как тетракис(пентафторфенил)борат калия $K[B(C_6F_5)_4]$ (схема 3.30). Однако из-за высокой электрофильности образующегося катионного соединения даже при использовании избыточного количества кислоты Льюиса (5 экв.) нам не удалось получить свободный дикоординированный плюмбилиумилиден Pb^+ . Вместо этого был получен плюмбилиумилиденовый комплекс **3.48**, стабилизированный координацией атома хлора от хлорплюмбиленового комплекса **3.47** 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 хлорплюмбиленового комплекса **3.47** (212 м.д., $^1J_{Pb-P} = 3619$ Гц), вероятно, из-за его катионного характера.

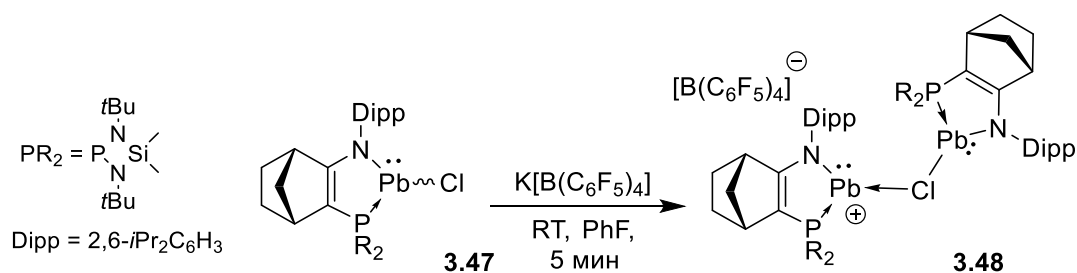


Схема 3.30. Синтез плюмбилиумилидена **3.48**.

Кристаллы, пригодные для РСА-анализа, были получены студентом (José Miguel León Baeza), который продолжил этот проект, из насыщенного раствора фторбензола/пентана при $-30^\circ C$ (рис. 3.3).

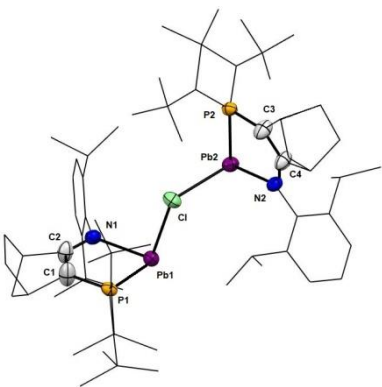
	Длина связи [Å]	Угол [°]
	Pb1-Cl 2.711(1)	Pb1-Cl-Pb2 110.00(5)
	Pb2-Cl 2.692(2)	N1-Pb1-Cl 96.16(11)
	N1-Pb1 2.267(4)	N2-Pb2-P2 77.70(11)
	Pb1-P1 2.744(1)	
	N2-Pb2 2.265(4)	
	Pb2-P2 2.737(1)	

Рисунок 3.3. Молекулярная структура **3.48** и выбранные длины связей [Å] и углы [°]. Водород и некоторые разупорядоченные атомы, а также противо-анионы 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 **3.48-L** с дополнительным лигандом в виде основания Льюиса.

3.2.2 Стабилизация плюмбилиумилидена основаниями Льюиса

*Плюмбилиумилидены, стабилизированные третичными фосфинами **3.48-PR₃** (R = Me, Ph)*

Отщепление хлора от **3.47** в присутствии триметилфосфина (PR₃, R = Me) во фторбензоле привело к образованию **3.48-PMe₃** в виде оранжевого порошка с выходом 70% (схема 3.31).

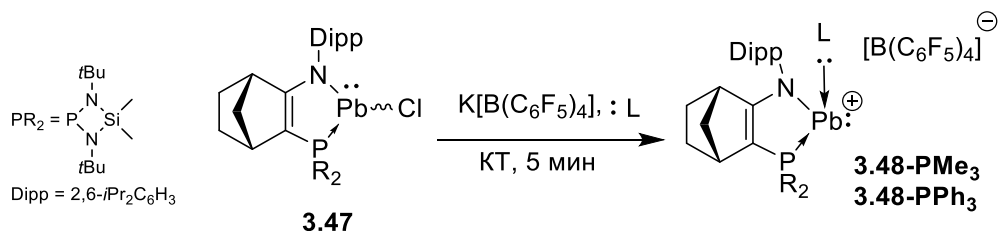


Схема 3.31. Синтез катионных плюмбиленов **3.48-PR₃** (R = Me, Ph).

В ³¹P{¹H} ЯМР, снятом при - 95°C, наблюдались две АХ-системы при 211,6 (PR₂) и 16,9 (PMe₃) м.д. с ²J_{P-P} = 79,6 Гц). Для обоих сигналов наблюдались небольшие сателлиты с большими константами спин спинового взаимодействия, ¹J_{Pb-P} = 4017 Гц и 2622 Гц соответственно, обусловленные соседством атомов фосфора с ²⁰⁷Pb (I = ½, 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_2) ($^1J_{Pb-P} = 3920$ Гц). Это говорит о лабильной природе лиганда PMe_3 и его быстром обмене. Действительно, это подтверждается смещением сигнала PMe_3 в $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР **3.48- PMe_3** при добавлении избытка (3 экв.) PMe_3 в реакционную смесь. Он смещается в слабое поле (43,0 м.д.), в то время как сигналы для исходного **3.48- PMe_3** появляются при 11,6 м.д., а для свободного триметилфосфина - при -63,6 м.д. Когда избыток PMe_3 был удален под пониженным давлением, сигнал, соответствующий **3.48- PMe_3** был вновь зарегистрирован в спектре ЯМР. Таким образом, это говорит о том, что фосфиновый лиганд лабилен и может быть легко заменен.

Аналогично PMe_3 , реакция приготовленного *in situ* плюмбилиумидена **3.48** с одним эквивалентом трифенилфосфина (PPh_3) во фторбензоле привела к образованию **3.48- PPh_3** в виде темно-красного порошка с выходом 61 %. В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР **3.48- PPh_3** , аналогично **3.48- PMe_3** при КТ, появились два синглетных сигнала, при 243,4 м.д. (PR_2) с двумя сателлитными пиками ($^1J_{Pb-P} = 3778,6$ Гц) и при 38,7 м.д. (PPh_3). Следует отметить, что в отличие от **3.48- PMe_3** , в случае **3.48- PPh_3** в спектре ЯМР набор химических сдвигов указывал на отсутствие какого-либо взаимодействия двух атомов фосфора лигандов даже при $-90^\circ C$. Это может быть следствием более лабильного характера лиганда PPh_3 .

Реакционная способность комплексов **3.48- PR_3** ($R = Me, Ph$) с алкинами.

Благодаря активации фосфинов (PPh_3 , PMe_3) при их координации к катионному комплексу плюмбилиумидена, **3.48- PR_3** реагирует с фенилацетиленом при КТ, образуя винилплюмбилиеновые комплексы **3.49- PR_3** (схема 3.32).

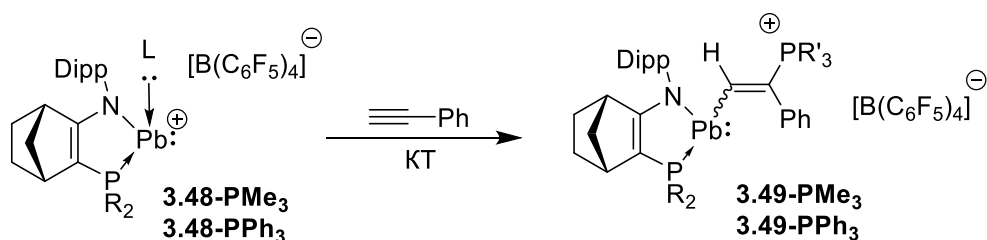


Схема 3.32. Реакции комплексов **3.48- PR_3** ($R = Me, Ph$) с $HC\equiv CPh$.

Когда фосфиновое производное **3.48- PPh_3** реагирует с 1 эквивалентом фенилацетилена при комнатной температуре во фторбензоле, наблюдается образование продукта **3.49- PPh_3** путем внедрения ацетилена в связь $Pb-PR_3$. Фосфонио-винилплюмбилиеновый продукт **3.49- PPh_3** был выделен с хорошим выходом (60%) в виде желтого порошка. Также было обнаружено, что **3.48- PPh_3** не реагирует с менее богатыми электронами алкинами ($HC\equiv CSiMe_3$ или 1-гексин), более объемными алкинами ($Ph-C\equiv C-Ph$,

Et-C≡C-Et) или алкенами (стирол, винилтриметилсилан). Комплекс **3.48-PPh₃**, обладающий более электронодонорным фосфиновым лигандом, реагирует с фенилацетиленом аналогичным образом. Согласно набору сигналов в ³¹P-ЯМР спектрах, соединение **49-PPh₃** было получено в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 60 : 40 (рис. 3.4).

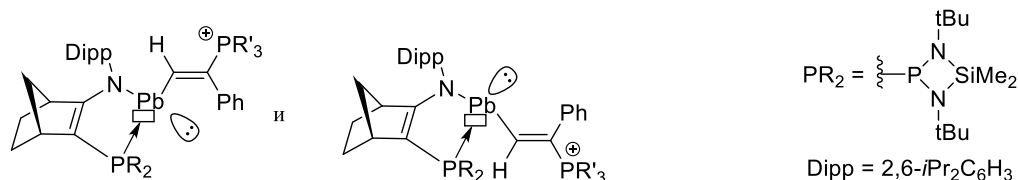


Рисунок 3.4. Два возможных диастереомера **3.49-PPh₃**

Для каждого изомера в ³¹P-ЯМР спектре наблюдаются две АХ-системы, подтверждающие наличие двух типов атомов фосфора в молекуле (фосфиновый лиганд и фосфонио-группа) (таблица 3.1). Сигналы, соответствующие фосфиновому лиганду (PR₂), обладают сателлитами из-за соседства с атомом свинца (²⁰⁷Pb-сателлиты) с типично большими константами спин-спинового взаимодействия ¹J_{Pb-P} = 3655 (основной) и ¹J_{Pb-P} = 3627 (минорный). Сигналы, соответствующие молекуле PPh₃, также имеют сателлиты, свидетельствующие о взаимодействии атома фосфора с атомом свинца, с меньшими константами спин-спинового взаимодействия (³J_{Pb-P} = 370 Гц для основного изомера, ³J_{Pb-P} = 362 Гц для минорного изомера) (рис. 3.5).

Таблица 3.1. ³¹P-ЯМР данные для **3.49-PMe₃**

³¹ P- ЯМР	Основной изомер (60 %)	Минорный изомер (40 %)
Фосфин (δ)	166.0	171.7
PPh ₃ (δ)	18.5	18.3
⁴ J _{P-P} (Гц)	10.5	10.6
¹ J _{Pb-P} (Гц)	3655	3627
³ J _{Pb-P} (Гц)	370	362

В ²⁰⁷Pb ЯМР спектре данного соединения были зарегистрированы два дублета дублетов при = 1268 м.д. (основной) и = 1799 м.д. (минорный), характеризующиеся теми же константами спин-спинового взаимодействия, которые наблюдаются в спектре ЯМР ³¹P{¹H}. В спектре ¹³C-ЯМР сигналы, соответствующие виниловому атому углерода, связанному с Pb, наблюдались при 239,3 м.д. с ²J_{C-P} = 18,1 Гц и 20,6 Гц для основного изомера и 238,7 м.д. с ²J_{C-P} = 16,8 Гц и 21,3 Гц для минорного изомера. Атом углерода, связанный с фосфонильным фрагментом, наблюдался в более сильном поле при 132,1 м.д. с ¹J_{C-P} = 51,7 Гц и ⁴J_{C-P} = 8,7 Гц для основного изомера 132,6 м.д. с ¹J_{C-P} = 51,5 Гц и ⁴J_{C-P} = 8,7 Гц для минорного изомера и

238,7 м.д. Это смещение атома углерода C3 в сторону низкого поля, вероятно, связано с атомом Pb(II), связанным с ним. В спектре ^1H -ЯМР сигналы, соответствующие появлению винилового протона, наблюдались в слабом поле в виде двух дублетов при 9,96 м.д. ($J_{\text{H-P}} = 1,8$ Гц и 35,0 Гц) и 10,0 м.д. ($J_{\text{H-P}} = 34,9$ Гц). Кристаллы **3.49-PPh₃**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены техникой медленной диффузии концентрированного фторбензольного раствора продукта в неполярный растворитель (пентан) (рис. 3.6).

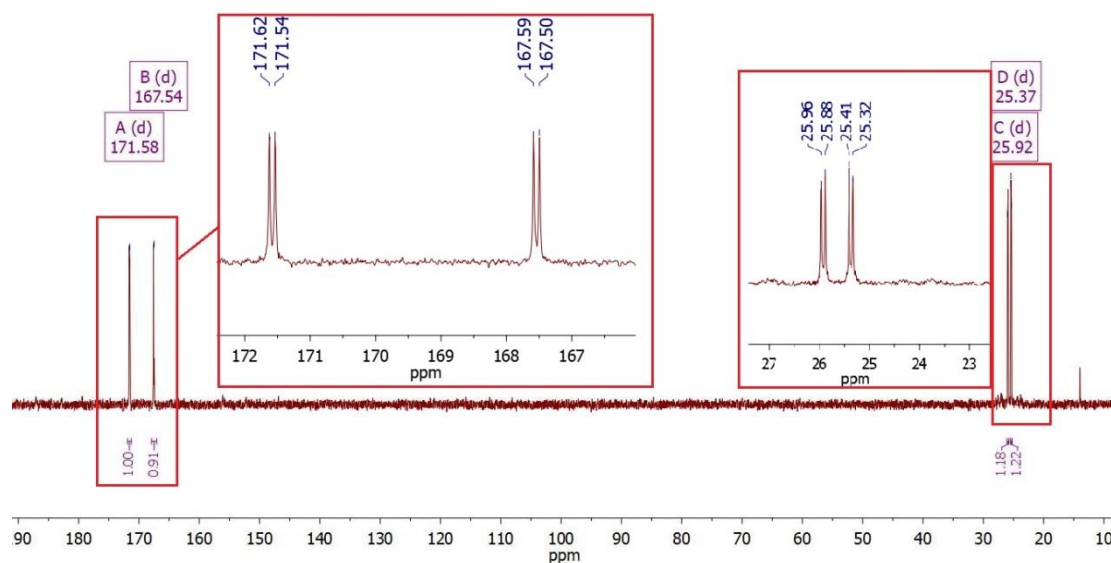


Рисунок 3.5. Спектр ^{31}P -ЯМР **3.49-PMe₃**

	Длина связи [Å]		Угол [°]	
	Pb-C3	2.329(4)	N1-Pb-P1	76.6(1)
	C3-C4	1.332(6)	Pb-C3-C4	116.0(3)
	C4-P2	1.820(5)	C3-C4-P2	122.1(3)
	N1-Pb	2.324(3)		
	Pb-P1	2.743(1)		

Рисунок 3.6. Молекулярная структура **3.49-PPh₃** и выбранные длины связей [Å] и углы [°]. 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 нейтральной трикоординированной хлорплюмбине **3.47** [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). [27; 134] 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.

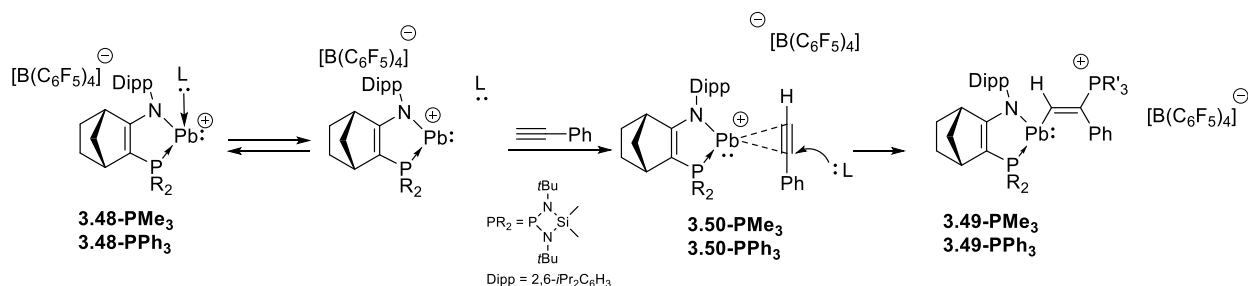


Схема 3.33. Предполагаемый механизм присоединения алкина к Pb-P связи **3.48-L** (L = PMe₃, PPh₃).

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 **3.50**. Следующим этапом реакции является нуклеофильная атака высвободившегося фосфина на менее стерически нагруженную часть винилового катиона, в результате чего образуется транс-виниловый плюмбиленовый комплекс **3.49** (схема 3.33).

Похожая реакция была опубликована группой Lars Wesermann в 2016 году. [76] Нейтральный фосфин-замещенный плюмбилен **3.51** реагирует с триметилсилилацетиленом при комнатной температуре, образуя циклический продукт присоединения **3.52** (схема 3.34). В спектре ²⁰⁷Pb-ЯМР наблюдался дублет при 2111 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия ³J_{Pb-P} = 52 Гц. Это значение оказалось меньше, чем для **3.49-PPh₃** (³J_{Pb-P} = 370 Гц для основного изомера, ³J_{Pb-P} = 362 Гц для минорного изомера), вероятно, из-за цис-конфигурации продукта **3.52**. Как и в случае **3.49-PPh₃**, СН-фрагмент при двойной связи у атома свинца, был зарегистрирован в слабом поле при 12,31 м.д. в спектре ¹H-ЯМР и при 259,7 м.д. (³J_{H-P} = 74,4 Гц) в спектре ¹³C-ЯМР.

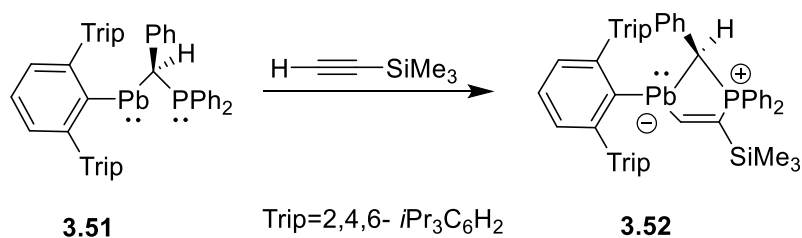


Схема 3.34. Внедрение алкина в Pb-P **3.51**, опубликованной группой Lars Wesermann.

Плюмбилиумилидены, стабилизированные вторичными фосфинами **3.48-HPR₂** (*R* = Ph, *i*Pr)

Применение вторичного фосфинового лиганда с наличием связи P-H (*L* = P*HR*₂, *R* = Ph, *i*Pr) может представлять больший практический интерес, чем предыдущие комплексы **3.48-L**, поскольку такие комплексы могут быть потенциально применены в качестве катализатора гидрофосфинирования алкинов. Однако реакция хлорплюмбилена **3.47** с дифенилфосфином HPPh₂ в присутствии K[B(C₆F₅)₄] при КТ приводит к разрушению исходного плюмбилена и выпадению металлического свинца в осадок (схема 3.35).

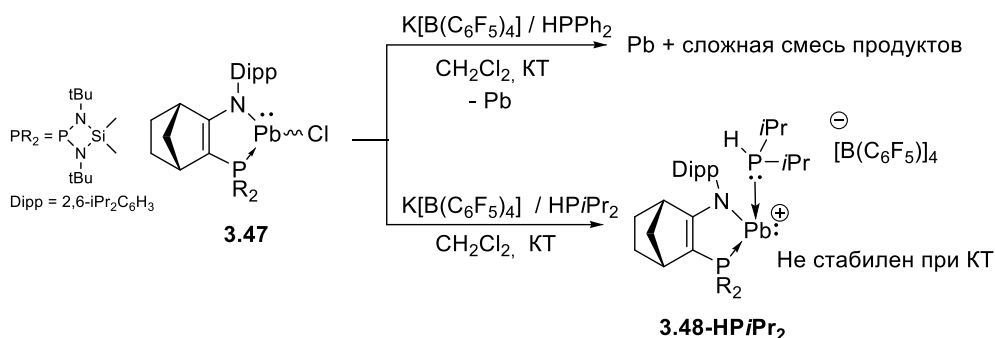


Схема 3.35. Синтез катионного плюмбилена **3.48-HPiPr₂** и реакция **3.47** с HPPh₂ в присутствии K[B(C₆F₅)₄]

Вероятно, начальным этапом реакции является отщепление гидрида от молекулы дифенилфосфина плюмбилиумилиденом с образованием нестабильного свинцово-гидридного комплекса **3.53** и высокореакционного катиона фосфения (схема 3.36). Образовавшийся комплекс **3.53** выделяет металлический свинец путем восстановительного элиминирования, а протонированный лиганд и катион дифенилфосфения реагируют дальше, образуя сложную реакционную смесь. Вероятно, движущей силой реакции является образование эффективно стабилизированного двумя фенильными заместителями катиона фосфения (⁺PPh₂).

Напротив, в случае диизопропилфосфина (HPiPr₂) отщепление гидрида затруднено из-за нестабильности образующегося катиона фосфения (⁺PiPr₂). Действительно, реакция плюмбилена **3.47** с диизопропилфосфином в присутствии K[B(C₆F₅)₄] при КТ дает целевой

комплекс **3.48-HPiPr₂** в виде темно-красного порошка с выходом 64,4 % (схема 3.35). Его структура подтверждается данными ЯМР анализа, и в $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектре два сигнала при 213,3 м.д. (PN2) и 51,3 м.д. (HPiPr₂) соответствуют двум атомам фосфора в целевой молекуле. В ^1H -ЯМР сигнал, соответствующий фрагменту P-H, зафиксирован в виде дублета при 5,14 м.д. ($^1J_{\text{H-P}} = 312,43$ Гц).

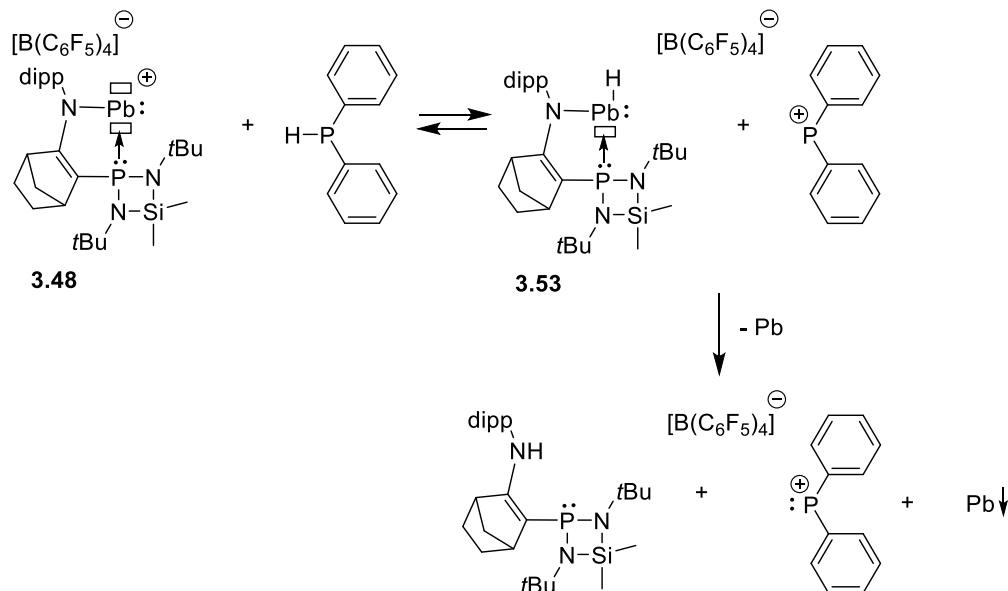


Схема 3.36. Попытка синтеза комплекса **3.48-PHPh₂** и его быстрое разрушение.

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. Это может быть следствием медленного образования катиона диизопропилфосфения ($^+\text{PiPr}_2$). Действительно, избыток диизопропилфосфина (HPiPr_2) способствует реакции разрушения через реакцию отщепления гидрогена. Избыток HPiPr_2 стабилизирует образующийся катион диизопропилфосфения посредством координации к последнему и поэтому способствует образованию стабильного фосфинфосфениевого комплекса **3.54** (схема 3.37). Таким образом, из-за нестабильности **3.48-HPiPr₂** в присутствии избытка фосфина, эта модель не может быть успешно применена в каталитических реакциях.

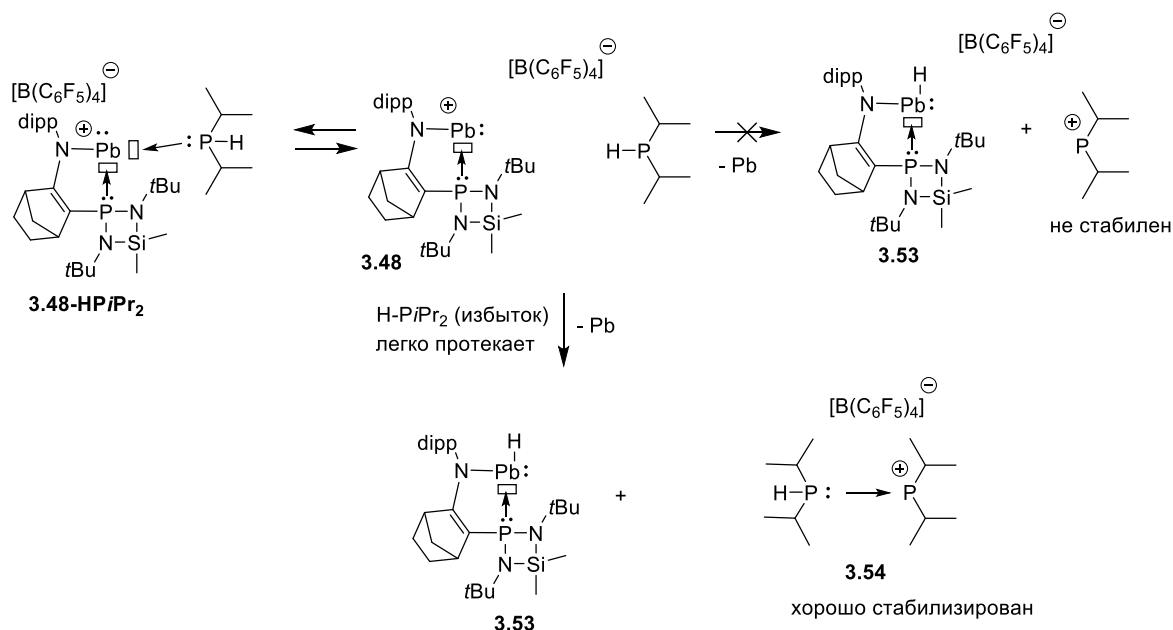


Схема 3.37. Реакция **3.48** с диизопропилфосфином

Плюмбилиумилидены, стабилизированные вторичными аминами **3.48-HNR₂** (*R* = *i*Pr)

Возможной стратегией преодоления проблематичной реакции гидридного переноса является использование вторичных аминов в качестве лигандов для стабилизации плюмбилиумилидена. Из-за полярности связи N-H ($N^{\delta-}-H^{\delta+}$) и нестабильности иона нитрения R_2N^+ реакция гидридного переноса маловероятна.

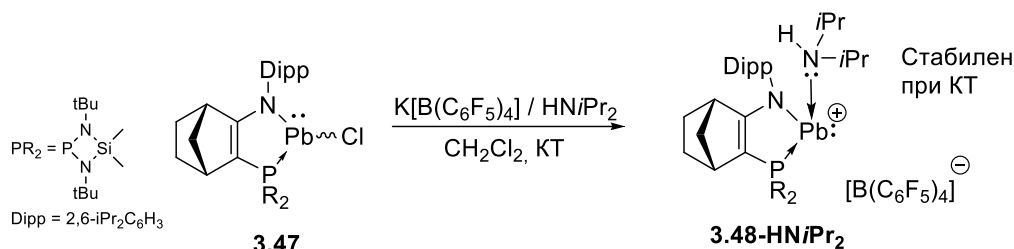


Схема 3.38. Синтез катионного плюмбилена **3.48-HNiPr₂**.

Таким образом, мы синтезировали **3.48-HNiPr₂** по той же методике, что и другие стабилизированные основаниями Льюиса катионные плюмбилены (т.е. плюмбилиумилидены) **3.48-L** (схема 3.38). Как и ожидалось, соединение **3.48-HNiPr₂** стабильно даже в присутствии избытка амина. В спектре ³¹P-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 ²⁰⁷Pb с типично большой константой спин-спиновой взаимодействия ¹J_{P-Pb} = 3915 Гц. В спектре ¹H-ЯМР сигнал для протонов СН-*i*Pr координированного аминного лиганда наблюдался при 2,55 м.д. с ¹J_{H-N} = 6,3 Гц, в то время

как протоны $\text{CH}_3\text{-iPr}$ появились при 0,67 м.д. в виде дублета с той же константой связи ($^1J_{\text{H-H}} = 6,3$ Гц). Таким образом, сдвиги для координированного NHPr_2 в ^1H -ЯМР немного смещены в область низкого поля по сравнению со свободным диизопропиламином (CH-iPr м, 2.70, $\text{CH}_3\text{-iPr}$ 0.95, d, $^1J_{\text{H-H}} = 5.0$ Гц) из-за его координации на Pb^+ .

Реакционная способность комплекса **3.48-NHPr₂** с алкинами.

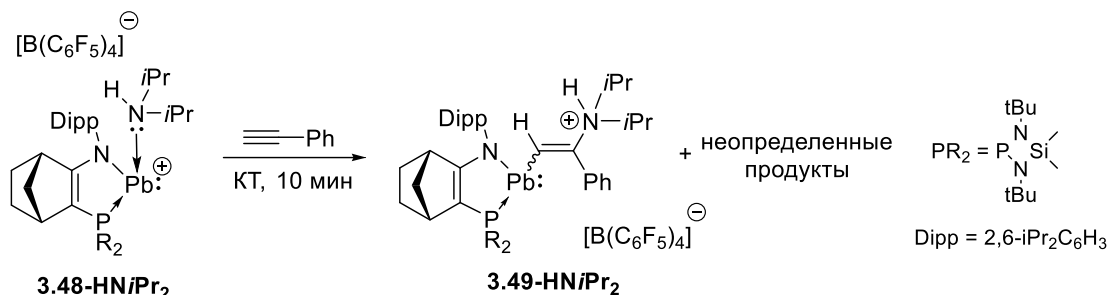


Схема 3.39. Реакция **3.48-NHPr₂** с $\text{HC}\equiv\text{CPh}$.

Подобно комплексу **3.48-PPh₃**, соединение **3.48-NHPr₂** легко реагирует с 1 эквивалентом фенилацетилена, образуя винил-плюмбиеновый продукт **3.49-NHPr₂** с несколькими неопределенными продуктами (схема 3.39). Действительно, наблюдалась реакция присоединения ацетилена к связи Pb-N . В спектре ^{31}P -ЯМР **3.49-NHPr₂** 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 **3.49-NHPr₂** в спектре ^{31}P -ЯМР появились сигналы исходного соединения **3.48-NHPr₂**, что свидетельствует о протекании реакции метатезиса. Действительно, было обнаружено, что региоселективное гидроаминирование фенилацетилена может быть катализировано комплексом **3.48-NHPr₂** (5 моль %) (схема 3.40). Однако выход реакции не превышал 22%, даже после оптимизации реакции. Это может быть следствием нежелательных побочных реакций, которые разрушают катализатор во время реакции.

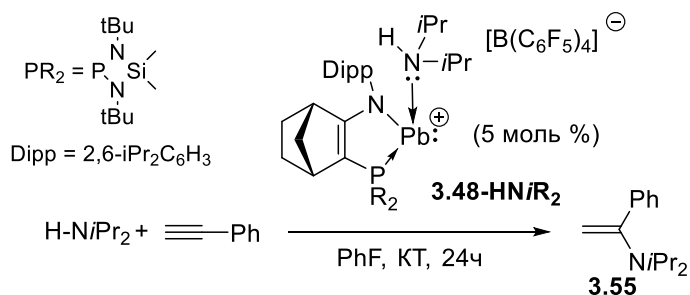


Схема 3.40. Гидроаминирование, катализируемое **3.48-NHPr₂**.

Каталитический цикл гидроаминирования фенилацетилена начинается с образования **3.48-NH*i*Pr₂** путем координации диизопропиламина на п्लомбилиумилиден **3.48**, полученный *in situ* по вышеописанной методике. Затем происходит внедрение кратной связи фенилацетилена в связь Pb-N, образуя комплекс **3.49-H*i*Pr₂**, который затем регенерирует активный катализатор **3.48-H*i*Pr₂** посредством реакции метатезиса с еще одним эквивалентом амина. На этом последнем этапе высвобождается продукт гидроаминирования **3.55** (схема 3.41).

О похожем метатезисе связей Pb-C/N-H было сообщено в 2019 году группой Lars Wesemann.[199] Нейтральный аллилплумбilen **3.56** реагирует с анилином в C₆D₆ (схема 3.42). Через 24 часа было обнаружено образование мономерного плумбилена **3.57**.

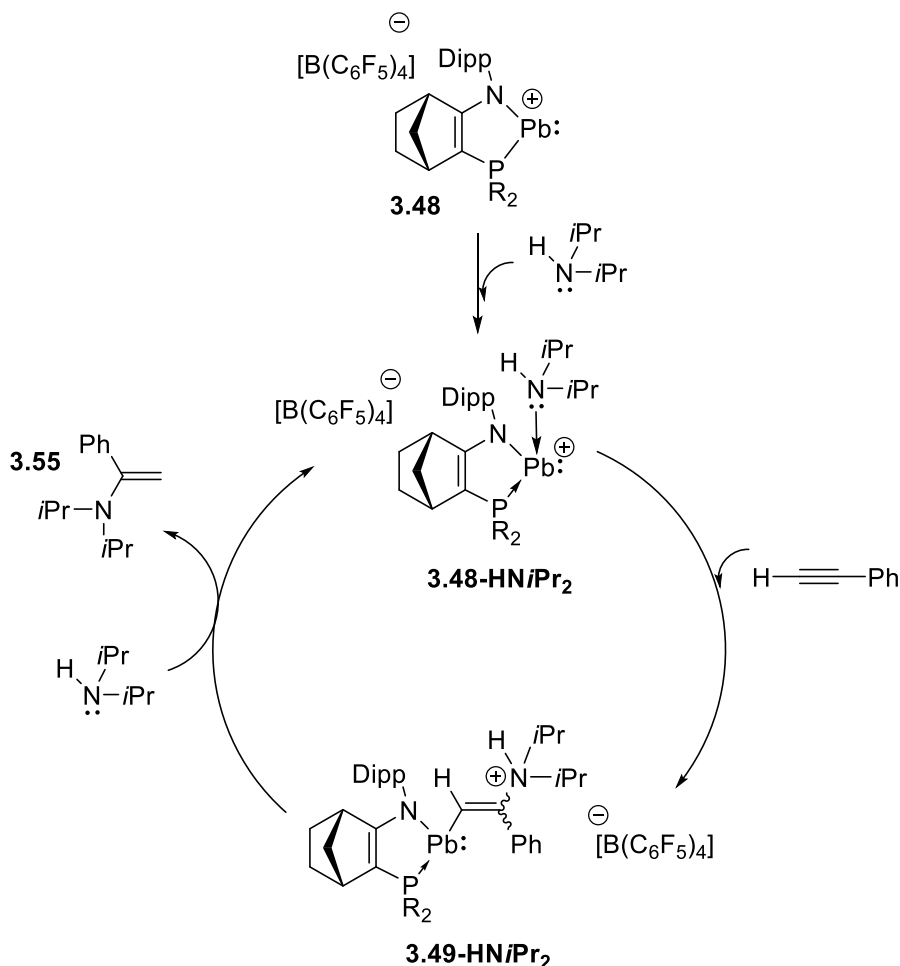


Схема 3.41. Предполагаемый каталитический цикл для гидроаминирования, катализируемого п्लомбилиумилиденовым комплексом **3.48-HN*i*Pr₂**.

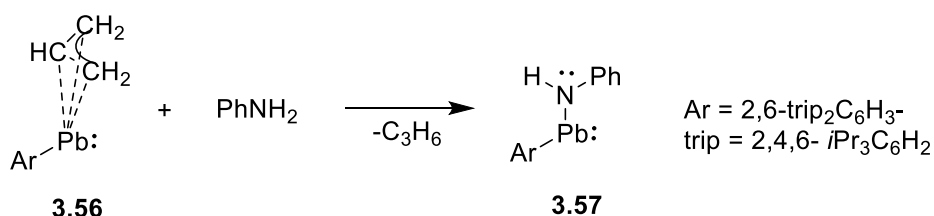


Схема 3.42. Реакция аллилплюмбиена **3.56** с анилином.

Плюмбилиумилиденy, стабилизированные аммиаком **3.48-NH₃**

Вдохновленные предыдущими результатами, мы предположили синтез катионных плюмбиенов (плюмбилиумилиденов), стабилизированных аммиаком **3.48-NH₃**. На сегодняшний день гидроаминирование объёмных не активированных соединений с кратной связью аммиаком, простейшим амином, считается Святым Граалем химии. Однако даже для переходных металлов такие реакции считаются непростыми. [159]

Таким образом, мы получили плюмбилиумилиденовый комплекс **3.48** путем отщепления хлора из **3.47** с помощью K[B(C₆H₅)₄] и добавления 3 бар аммиака при -30°C для синтеза комплекса **3.48-NH₃** (схема 3.43). Как и в предыдущих случаях, в ³¹P-ЯМР этого соединения наблюдался синглетный сигнал при 217 м.д. с двумя сателлитами, обусловленными ядрами ²⁰⁷Pb ¹J_{Pb-P} = 3985 Гц (рис. 3.7).

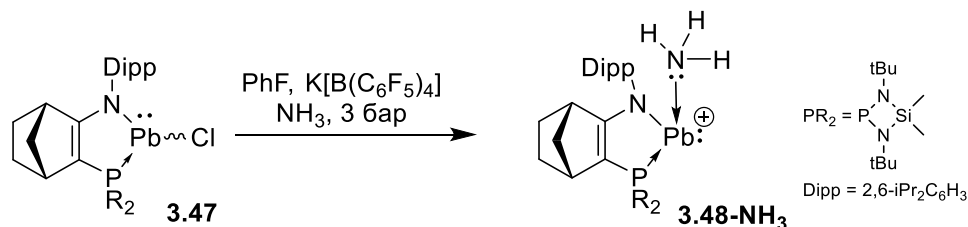


Схема 3.43. Синтез плюмбилиумилиденов, стабилизированных аммиаком **3.48-NH₃**

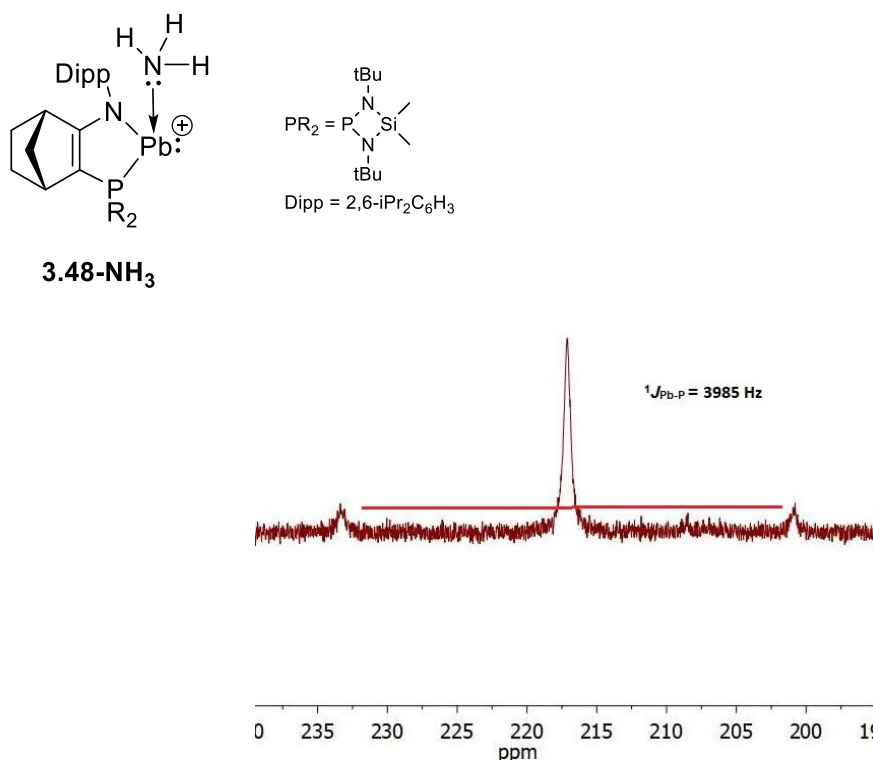


Рисунок 3.7. ^{31}P -ЯМР **3.48-NH₃**

Однако, когда фенилацетилен был добавлен к свежееобразованному **3.48-NH₃**, 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 **3.48-NH₃**). 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 **3.48-NH₃**. **3.48-NH₃** 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 хлорплюмбиленов с менее стерически нагруженными фосфиновыми фрагментами лигандной системы (а, б, с) была получена по методике, уже разработанной в нашей группе (схема 3.44). Депротонирование различных фмидо-фосфиновых лигандов с помощью *n*-BuLi с последующим добавлением дихлорида свинца в ТГФ позволяет получить соответствующие хлорплюмбилены **3.47a-c** с умеренным или хорошим выходом (59% для **3.47a**, 40% для **3.47b**, 47% для **3.47c**). 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).

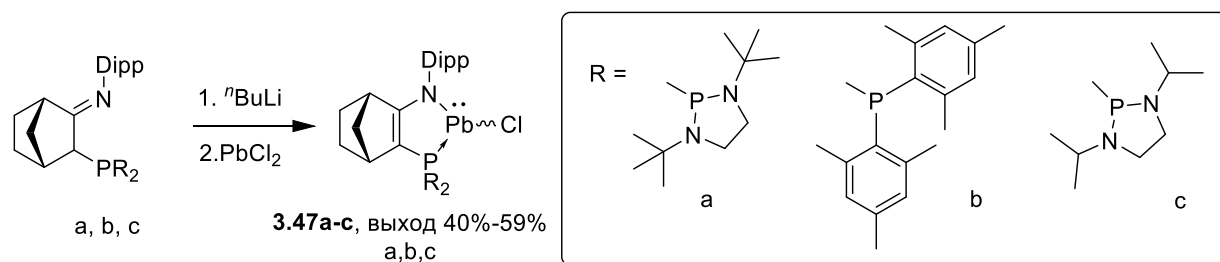


Схема 3.44. Синтез хлорплюмбиленов **3.47a-3.47c**.

Таблица 3.2. Химические сдвиги в $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **3.47a-3.47c**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР	3.47a	3.47b	3.47c
Фосфин (δ) (м.д.)	209	60	207
$^1J_{\text{Pb-P}}$ (Гц)	3807	2247	3916

Аналогично классическому хлорплюмбилену **3.47**, для моделей **3.47a** и **3.47c** в ^{31}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 2). В отличие от остальных моделей, сигнал для плюмбиленов **3.47b** в спектре ^{31}P -ЯМР появляется в сильном поле. Такой эффект обусловлен отсутствием в лигандной системе атомов азота, обеспечивающих дополнительную термодинамическую стабилизацию молекулы.

После получения плюмбиленов **3.47a-3.47c**, мы создали их катионные производные с помощью аналогичной методики, которую мы использовали при синтезе **3.48** (схема 3.45). Плюмбилены **3.47a-3.47c** смешивали с одним эквивалентом $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ во фторбензоле. Цвет растворов сразу же становился темно-красным. В ^{31}P -ЯМР наблюдался синглетный сигнал в слабом поле с двумя сателлитами (табл. 3.3).

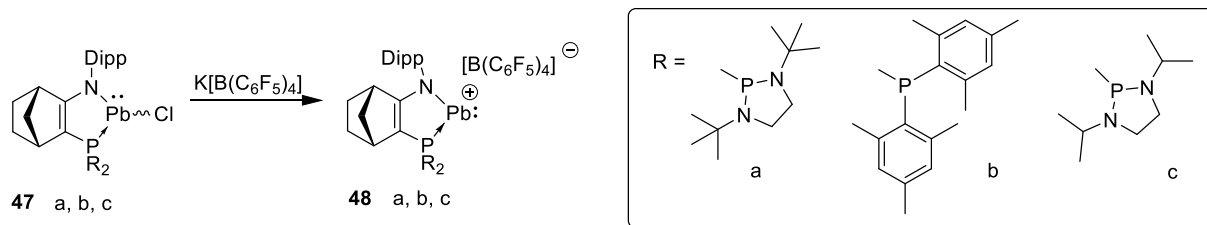


Схема 3.45. Синтез плюмбилиумиденов **3.48a-3.48c**.

Таблица 3.3. Химические сдвиги в $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для **3.48a-3.48c**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР	3.48a	3.48b	3.48c
Фосфин (δ) (м.д.)	251	97	252
$^1J_{\text{Pb-P}}$ (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 3.46). Однако модели **3.48a** и **3.48c** 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 **3.48a** и **3.48c** приводит к полному разложению исходных **3.48a** и **3.48c** даже при -30°C . На это указывает полное исчезновение сигналов, соответствующих фосфору лигандной системы, в ^{31}P -ЯМР. Когда к **3.48b** добавили 3 бар NH_3 , образовался катионный плюмбилен **3.48b-NH₃**. 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 ($^1J_{\text{P-Pb}} = 1486$ Гц).

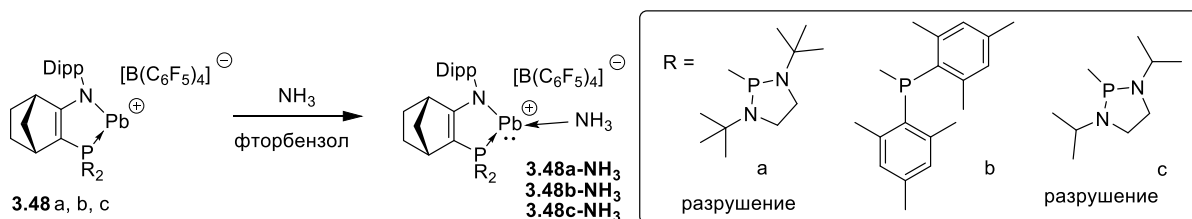


Схема 3.46. Реакция катионных плюмбиленов **3.48a-3.48c** с 3 бар аммиака.

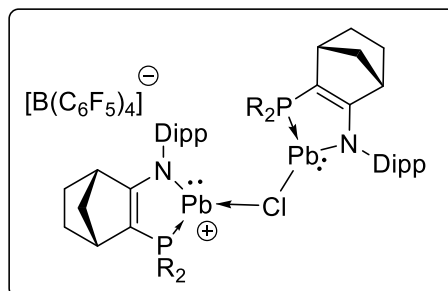
Таким образом, ожидалось, что модель **3.48b-NH₃** будет реагировать с фенилацетиленом аналогично другим плюмбиленам, стабилизированным основанием Льюиса, которые обсуждались выше. Однако, аналогично модели **3.48-NH₃**, при добавлении 1 эквивалента фенилацетилена к **3.48b-NH₃** не наблюдалось никакой реакции даже при нагревании при 80°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.

3.3 Выводы к главе 3

В этой главе мы показали синтез нового амидо-фосфин-стабилизированного плюмбилиумидена **3.48**. Эта молекула является чрезвычайно электрофильной и, таким образом, может быть стабилизирована путем дополнительной координации различных лигандов – оснований Льюиса. Однако, несмотря на стабилизацию плюмбилиумидена двумя лигандами (амидо-фосфин и основание Льюиса), он остается реакционноспособным и легко реагирует с фенилацетиленом путем внедрения алкина в связь **Pb-L**. Примечательно, что производное **3.48-HNiPr₂** может быть использовано в качестве катализатора гидроаминирования фенилацетилена. Однако наши попытки получить гидроаминирование ненасыщенных соединений аммиаком пока оказались безрезультатными. Следовательно, будущая работа направлена на возможное применение катионного свинцового комплекса **3.48** в катализе.

3.4 Экспериментальная часть к главе 3

Синтез катионного производного плюмбилен 3.48



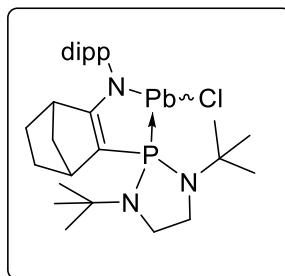
Хлорплюмбилен **3.47** (100 мг, 0,134 ммоль) растворяли в 3,5 мл фторбензола в главбоксе. $K[B(C_6F_5)_4]$ (98 мг, 0,134 ммоль) добавили к раствору и затем перемешивали в течение 5 минут при комнатной температуре. Темно-красный раствор был отфильтрован в главбоксе для удаления солей калия. После промывки пентаном продукт был получен в виде темно-красного порошка (138 мг, выход = 74 %).

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): 0.57 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.61 (с, 3H, $SiCH_3$), 1.11 (д, $^1J_{HH} = 6.7$ Гц, 3H CH_{3iPr}), 1.16 (д, $^1J_{HH} = 6.7$ Гц, 3H CH_{3iPr}), 1.20 (д, $^1J_{HH} = 6.6$ Гц, 3H CH_{3iPr}), 1.33 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.34 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.45 (м, 3H CH_{3iPr}), 1.71 (м, 3H, CH_2), 1.91 (м, 1H, CH_2), 2.27 (м, 1H, CH_2), 2.51 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 3.04 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 3.15 (м, 2H, CH_{iPr}), 7.15 (м, 3H, CH_{Ar}).

^{13}C ЯМР (102 МГц, C_6D_6 , 25 °C): ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 4.3 (с, $SiCH_3$), 7.62 (д, $J_{CP} = 5.6$ Гц, $SiCH_3$), 23.9 (с, CH_{3iPr}), 24.4 (с, CH_{3iPr}), 25.5 (с, CH_2), 26.1 (с, CH_{3iPr}), 26.6 (с, CH_{3iPr}), 27.4 (с, CH_{iPr}), 27.6 (с, CH_{iPr}), 28.8 (с, CH_2), 33.2 (д, $J_{CP} = 4.5$ Гц, CH_{3tBu}), 33.4 (д, $J_{CP} = 4.9$ Гц, CH_{3tBu}), 43.5 (д, $J_{CP} = 5.8$ Гц, $CH_{bridgehead}$), 43.9 (д, $J_{CP} = 11.4$ Гц, $CH_{bridgehead}$), 48.0 (д, $J_{CP} = 4.3$ Гц, CH_2), 50.0 (д, $J_{CP} = 3.5$ Гц, C_{tBu}), 51.0 (д, $J_{CP} = 2.7$ Гц, C_{tBu}), 122.2 (м, CP), 123.9 (с, CH_{Ar}), 124.0 (с, CH_{Ar}), 126.1 (с, CH_{Ar}), 143.0 (с, NC_{Ar}), 145.0 (с, $C_{Ar}iPr$), 145.1 (с, $C_{Ar}iPr$), 189.4 (д, $J_{CP} = 33.8$ Гц, CN).

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): 252.3 (с, PN_2)

Синтез хлорплюмбиена 3.47a



К раствору иминофосфина (**a**) (300 мг, 0,64 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляли по каплям раствор $n\text{BuLi}$ 1,6 М в гексане (0,44 мл, 0,70 ммоль) при -78°C . Раствор медленно нагревали до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 ч и добавили в колбу, содержащую суспензию PbCl_2 (178 мг, 0,15 ммоль) в ТГФ. Полученный раствор нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч, затем растворитель удаляли под вакуумом. Продукт экстрагировали дихлорметаном. После промывки толуолом продукт был получен в виде бледно-желтого порошка (268 мг, 59 %).

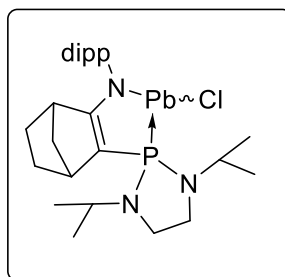
^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , 25°C): 1.16 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.21 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.23 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.31 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.34 (м, 1H, CH_2), 1.42 (с, 9H, CH_3tBu), 1.46 (с, 9H, CH_3tBu), 1.62 (м, 1H, CH_2), 1.73 (м, 1H, CH_2), 1.83 (м, 1H, CH_2), 2.06 (м, 1H, CH_2), 2.47 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.98 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.18 (м, 2H, CH_2), 3.25 (м, 1H, CH_{iPr}), 3.52 (м, 1H, CH_2), 3.58 (м, 1H, CH_{iPr}), 3.76 (м, 1H, CH_2), 7.17 (м, 3H, CH_{Ar}).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , 25°C): 23.9 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.8 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.2 (с, CH_2), 25.7 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.3 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 27.1 (с, CH_{iPr}), 27.5 (с, CH_{iPr}), 29.6 (д, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Гц, CH_3tBu), 30.2 (д, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Гц, CH_3tBu), 43.5 (д, $J_{\text{CP}} = 12.4$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.1 (с, CH_2), 44.3 (д, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 45.0 (д, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Гц, CH_2), 48.2 (д, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Гц, CH_2), 52.9 (д, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Гц, C_{tBu}), 53.1 (д, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Гц, C_{tBu}), 113.4 (д, $J_{\text{CP}} = 13.1$ Гц, CP), 123.1 (с, CH_{Ar}), 123.7 (с, CH_{Ar}), 125.3 (с, CH_{Ar}), 143.9 (с, NC_{Ar}), 144.7 (с, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{iPr}$), 146.2 (с, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{iPr}$), 185.5 (д, $J_{\text{CP}} = 35.3$ Гц, CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202 МГц, CDCl_3 , 25°C): 209.6 (с, PN_2).

^{207}Pb ЯМР (104 МГц, THF-d_8 , 0°C): 1932.2 (д, $^1J_{\text{PPb}} = 3861.8$ Гц).

Синтез хлорплюмбиена **3.47с**



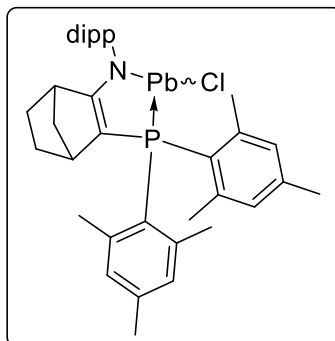
К раствору иминофосфина (**с**) (300 мг, 0,68 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляли по каплям раствор *n*BuLi 1,6 М в гексане (0,47 мл, 0,74 ммоль) при -78°C . Раствор медленно нагревали до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 ч и добавили в колбу, содержащую суспензию PbCl_2 (179 мг, 0,68 ммоль) в ТГФ. Раствор нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Все летучие вещества удаляли под вакуумом и остаток экстрагировали диэтиловым эфиром. После промывки пентаном продукт был получен в виде бледно-желтого порошка (218 мг, 47 %).

^1H ЯМР (500 МГц, THF-d_8 , 0°C): 1.19 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 6H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.20 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 6H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.24 (д, $^1J_{\text{HH}} = 3.3$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.29 (д, $^1J_{\text{HH}} = 3.0$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.27 (д, $^1J_{\text{HH}} = 3.3$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.29 (д, $^1J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.39 (м, 1H, CH_2), 1.56 (м, 2H, CH_2), 1.69 (м, 1H, CH_2), 1.84 (м, 1H, CH_2), 2.20 (м, 1H, CH_2), 2.51 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.84 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.16 (м, 3H, CH_{IPr} , CH_2), 3.41 (м, 2H, CH_{IPr} , CH_2), 3.57 (м, 2H, CH_{IPr} , CH_2), 3.78 (м, 1H, CH_{IPr}), 7.06 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.14 (м, 2H, CH_{Ar}).

^{13}C ЯМР (126 МГц, THF-d_8 , 0°C): 20.6 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 21.5 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 23.2 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 23.8 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 25.3 (с, CH_2), 25.6 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 25.8 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 27.1 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 27.4 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 29.9 (с, CH_2), 40.8 (с, CH_2), 42.9 (с, CH_2), 42.7 (д, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 42.9 (д, $J_{\text{CP}} = 7.6$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.7 (с, CH_{IPr}), 44.8 (с, CH_{IPr}), 47.8 (с, CH_2), 109.8 (д, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Гц, CP), 122.9 (с, CH_{Ar}), 123.3 (с, CH_{Ar}), 124.5 (с, CH_{Ar}), 144.5 (с, NC_{Ar}), 144.9 (с, C_{ArIPr}), 145.1 (с, C_{ArIPr}), 192.0 (д, $J_{\text{CP}} = 36.5$ Гц, CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202 МГц, THF-d_8 , 0°C): 206.6 (с, PN_2).

Синтез хлорплюмбиена **3.47b**



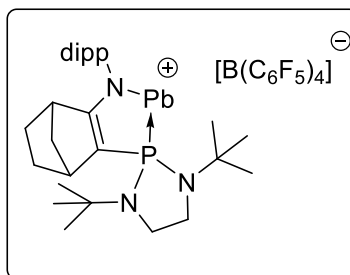
К раствору иминофосфина (**b**) (300 мг, 0,56 ммоль) в ТГФ (3 мл) при -80°C по каплям добавляли раствор $n\text{BuLi}$ (0,38 мл, 0,61 ммоль, 1,6 М в гексане). Раствор медленно нагревали до комнатной температуры и добавляли в колбу, содержащую суспензию PbCl_2 (155 мг, 0,56 ммоль) в ТГФ. После перемешивания в течение 1 часа все летучие вещества были удалены под вакуумом, и остаток был экстрагирован дихлорметаном. Неочищенное желтое твердое вещество промывали пентаном. **3.47b** был получен в виде желтого порошка (174 мг, 40 %).

^1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 , 25°C): 0.54 (м, 1H, CH_2), 1.24 (м, 5H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$, CH_2), 1.30 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.38 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.56 (м, 3H, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 1.96 (м, 1H, CH_2), 2.01 (с, 9H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.12 (с, 9H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.03 (м, 2H, CH_2), 2.45 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.93 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.54 (с, 1H, CH_{IPr}), 3.95 (с, 1H, CH_{IPr}), 6.66 (м, 3H, CH_{Ar}), 6.89 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.17 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (м, 1H, CH_{Ar}).

^{13}C ЯМР (126 МГц, C_6D_6 , 25°C): 20.5 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 23.0 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 23.1 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 24.2 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 24.3 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 26.5 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 26.7 (с, CH_2), 27.1 (с, $\text{CH}_{3\text{IPr}}$), 27.5 (с, CH_{IPr}), 27.6 (с, CH_{IPr}), 28.7 (с, CH_2), 46.1 (д, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.2 (д, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 47.7 (д, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Гц, CH_2), 86.3 (д, $J_{\text{CP}} = 43.0$ Гц, CP), 124.7 (с, CH_{Ar}), 125.4 (с, CH_{Ar}), 129.3 (с, CH_{Ar}), 129.9 (м, CH_{Ar}), 130.0 (м, CH_{Ar}), 130.9 (м, CH_{Ar}), 131.2 (м, CH_{Ar}), 131.2 (м, CP_{ArMes}), 132.3 (д, $J_{\text{CP}} = 37.6$ Гц, CP_{ArMes}), 138.6 (с, C_{ArMes}), 139.0 (с, C_{ArMes}), 143.4 (с, NC_{Ar}), 144.0 (с, C_{ArIPr}), 148.2 (с, C_{ArIPr}), 188.2 (д, $J_{\text{CP}} = 27.8$ Гц, CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202 МГц, C_6D_6 , 25°C): 63.6 (с, PN_2).

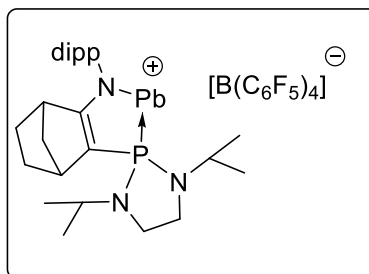
Синтез катионного производного плюмбилена 3.48a



К раствору хлорплюмбилена **3.47a** (70 мг, 0,09 ммоль) во фторбензоле добавили K[B(C₆F₅)₄] (65 мг, 0,09 ммоль) при комнатной температуре. Через 5 минут неочищенный раствор был проанализирован методом ЯМР-спектроскопии.

³¹P{¹H} ЯМР (122 МГц, THF-d₈, 25 °C): 251.2 (с, PN₂).

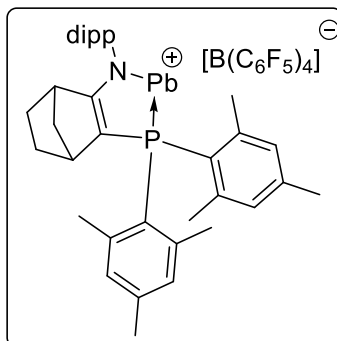
Синтез катионного производного плюмбилена 3.48c



К раствору хлорплюмбилена **3.47c** (70 мг, 0,10 ммоль) во фторбензоле добавили K[B(C₆F₅)₄] (71,82 мг, 0,10 ммоль) при комнатной температуре. Через 5 минут неочищенный раствор был проанализирован методом ЯМР-спектроскопии.

³¹P{¹H} ЯМР (122 МГц, toluene-d₈, -30 °C): 251.9 (с, PN₂).

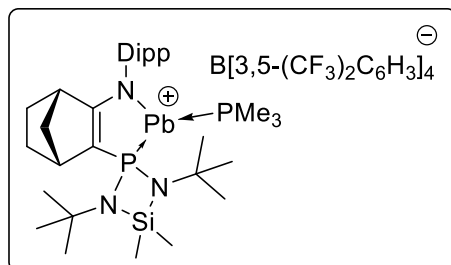
*Синтез катионного производного плюмбиена **3.48b***



К раствору хлорплюмбиена **3.47b** (70 мг, 0,09 ммоль) во фторбензоле добавили $K[B(C_6F_5)_4]$ (65 мг, 0,09 ммоль) при комнатной температуре. Через 5 минут неочищенный раствор был проанализирован методом ЯМР-спектроскопии.

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (122 МГц, C_6D_6 , 25 °C): 97.5 (с, PN_2).

*Синтез катионного производного плюмбиена **3.48-PMe₃***



К смеси хлорплюмбиена **3.47** (50 мг, 0,067 ммоль) и $NaB[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4$ (60 мг, 0,067 ммоль) в C_6H_5F (0,5 мл) при комнатной температуре добавляли триметилфосфин (1,0 М, 70,0 мкл, 0,067 ммоль). Смесь перемешивали в течение 5 мин, затем все летучие вещества удалили под вакуумом. Остаток промывали гептаном для получения **3.48-PMe₃** в виде оранжевого порошка (101 мг, выход = 91 %).

1H ЯМР (500 МГц, C_6D_6 + C_6H_5F 25°C): 0.26 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.33 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.90 (м, 9H, $P(CH_3)_3$), 1.06 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.06 (3H, CH_{3iPr}), 1.09 (3H, CH_{3iPr}), 1.10 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.11 (д, $J_{HH} = 6.8$ Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.16 (м, 1H, CH_2), 1.42 (м, 1H, CH_2), 1.54 (м, 2H, CH_2), 1.66 (м, 1H, CH_2), 1.89 (д, $J_{HH} = 8.8$ Гц, 1H, CH_2), 2.31 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 2.89 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 2.89 (1H, CH_{iPr}), 2.99 (септ, $J_{HH} = 6.7$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 7.06 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.63 (с, 4H, CH_{ArF}), 8.29 (с, 8H, CH_{ArF}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (125 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): 3.6 (с, SiCH_3), 7.2 (д, $J_{\text{CP}} = 4.3$ Гц, SiCH_3), 12.3 (д, $J_{\text{CP}} = 13.9$ Гц, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 24.1 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 24.6 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.4 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.5 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.8 (с, CH_2), 28.0 (с, CH_{iPr}), 28.1 (с, CH_{iPr}), 28.9 (с, CH_2), 32.8 (д, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.8 (д, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 43.4 (д, $J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.2 (д, $J_{\text{CP}} = 11.2$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 48.2 (br с, CH_2), 51.3 (д, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Гц, C_{tBu}), 51.3 (д, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Гц, C_{tBu}), 118.0 (септ, $J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц, $p\text{-CH}_{\text{ArF}_4}$), 119.1 (д, $J_{\text{CP}} = 20.3$ Гц, CP), 124.5 (с, CH_{Ar}), 124.6 (с, CH_{Ar}), 125.3 (квинт, $J_{\text{CF}} = 272.5$ Гц, CF_3), 127.3 (с, CH_{Ar}), 129.9 (кк, $J_{\text{CF}} = 49.8$ Гц, $J_{\text{CB}} = 2.8$ Гц, $m\text{-C}_{\text{ArF}}$), 135.4 (с, $o\text{-CH}_{\text{ArF}}$), 143.0 (с, NC_{Ar}), 144.6 (с, $i\text{Pr-C}_{\text{Ar}}$), 144.5 (с, $i\text{Pr-C}_{\text{Ar}}$), 162.9 (к, $J_{\text{CB}} = 49.8$ Гц, $\text{B-C}_{\text{ArF}_4}$), 190.4 (д, $J_{\text{CP}} = 31.5$ Гц, CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): 218.7 (с, Pb-сателлиты: $J_{\text{PPb}} = 3960$ Гц, PN), 11.6 (с, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).

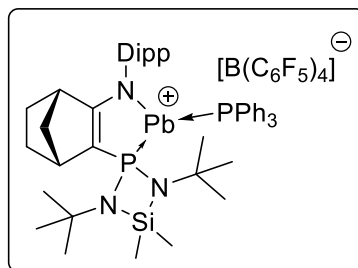
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (99 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): 15.2 (д, $J_{\text{SiP}} = 3.8$ Гц, SiCH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (160 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): -6.0 (с, BAr_4).

^{19}F ЯМР (470 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): -62.2 (с, CF_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162 МГц, CD_2Cl_2 , -90°C): 210.4 (д, $J_{\text{PP}} = 79.6$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{\text{PPb}} = 4017$ Гц, PN_2), 17.1 (д, $J_{\text{PP}} = 79.6$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{\text{PPb}} = 2622$ Гц, PMe_3).

Синтез катионного производного плюмбиена **3.48-PPh₃**



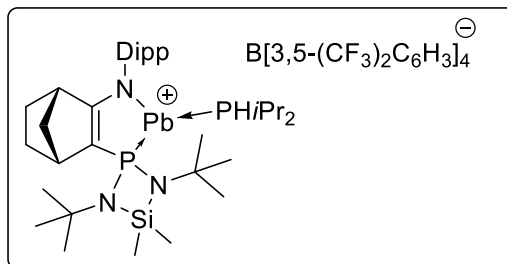
Хлорплюмбиен **3.47** (200 мг, 0,27 ммоль) растворяли в 2,0 мл фторбензола в главбоксе. К раствору добавили $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (213,1 мг, 0,29 ммоль) и трифенилфосфин (70,73 мг, 0,27 ммоль) и затем перемешивали в течение 5 минут при комнатной температуре. Темно-красный раствор был отфильтрован в главбоксе для удаления солей калия. После промывки пентаном продукт был получен в виде темно-красного порошка (295 мг, выход = 60,5 %).

^1H ЯМР (300 МГц, C_6D_6 , 25°C): 0.48 (с, 3H, SiCH_3), 0.50 (с, 3H, SiCH_3), 1.12 (д, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.13 (д, $^1J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.23 (д, $^1J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.26 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.77 – 1.55 (м, 4H, CH_2), 1.94 – 1.80 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 2.16 (д, $^1J_{\text{HH}} = 8.9$ Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 2.45 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.02 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.36 – 3.13 (м, $^1J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 2H, CH_{iPr}), 7.17 – 6.85 (м, 854H, $\text{CH}_{\text{arPPh}_3}$, CH_{arPhF}), δ 7.41 – 7.17 (м, 26H, 3CH_{ar}).

^{13}C ЯМР (75 МГц, C_6D_6 , 25°C): 7.3 (д, $^1J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц, SiCH_3), 3.8 (с, SiCH_3), 24.0 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.8 (с, CH_2), 24.5 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.9 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.0 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 28.0 (с, CH_{iPr}), 28.9 (с, CH_2), 33.0 (д, $^1J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 33.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 5.1$ Гц, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 44.0 (д, $^1J_{\text{CP}} = 6.1$ Гц, NCCH), 44.4 (д, $^1J_{\text{CP}} = 11.5$ Гц, PCCH), 48.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 3.7$ Гц, CH_2), 51.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц, C_{tBu}), 51.2 (д, $^1J_{\text{CP}} = 2.5$ Гц, C_{tBu}), 134.1 – 115.5 (с, C_{Ar} PPh_3 , PhF , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 135.1 (с, PC), 129.2 (с, C_{Ar}), 129.3 (с, C_{Ar}), 130.0 (с, C_{Ar}), 145.2 (с, CCH_{iPr}), 147.5 (с, CCH_{iPr}), 150.7 (с, NC_{Ar}), 161.7 (с, CP_{PPh_3}), 165.0 (с, CF_{PhF}), δ 190.1 (д, $^1J_{\text{CP}} = 35.5$ Гц, NC).

^{31}P ЯМР (122 МГц, CDCl_3 , 25°C): 14.69 (с, PPh_3), 243.5 (с, PR_2).

*Синтез катионного производного плюмбиена **3.48- P^+HiPr_2***



Хлорплюмбилен **3.47** (50 мг, 0,067 ммоль) растворяли в 2,0 мл фторбензола в главбоксе. К раствору добавили $\text{NaB}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ (60 мг, 0,067 ммоль) и раствор диизопропилфосфина в толуоле (1,0 М, 70,0 мкл, 0,067 ммоль) и затем перемешивали в течение 5 минут при комнатной температуре. Темно-красный раствор был отфильтрован в главбоксе для удаления солей калия. После перемешивания в течение 10 мин при комнатной температуре раствор был отфильтрован. Все летучие вещества были удалены под вакуумом (101 мг, выход = 91 %). Мр: $154-156^\circ\text{C}$ (разложение).

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{C}_7\text{D}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, -30°C): 0.21 (с, 3H, SiCH_3), 0.33 (с, 3H, SiCH_3), 0.40 (м, 6H, $\text{CH}_3_{\text{HPiPr}_2}$), 0.84 (м, 6H, $\text{CH}_3_{\text{HPiPr}_2}$), 0.99 (с, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.09 (с, 18H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.10 (6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.20 (с, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.43 (м, 2H, CH_2), 1.52 (м, 1H, CH_2), 1.62 (м, 3H, CH_2), 1.79 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{HPiPr}_2}$), 1.99 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{HPiPr}_2}$), 2.37 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.91 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 2.97 (с, 2H, CH_{iPr}), 5.13 (д, $J_{\text{HP}} = 313.61$ Гц, 1H, P-H), 7.58 (с, 4H, CH_{ArF}), 8.39 (с, 8H, CH_{ArF}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100 МГц, $\text{C}_7\text{D}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, -30°C): 3.4 (с, SiCH_3), 6.9 (д, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц, SiCH_3), 19.2 (с, $\text{CH}_{3\text{HPIPr}_2}$), 20.3 (с, $\text{CH}_{3\text{HPIPr}_2}$), 20.6 (с, $\text{CH}_{3\text{HPIPr}_2}$), 21.0 (д, $J_{\text{CP}} = 14.0$ Гц, $\text{CH}_{\text{HPIPr}_2}$), 21.8 (д, $J_{\text{CP}} = 14.5$ Гц, $\text{CH}_{\text{HPIPr}_2}$), 21.9 (с, $\text{CH}_3 \text{HPIPr}_2$), 23.9 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 25.1 (с, $2\text{xCH}_{3\text{iPr}}$), 25.4 (с, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 26.0 (с, CH_2), 27.5 (с, CH_{iPr}), 28.5 (с, CH_{iPr}), 28.9 (с, CH_2), 32.2 (с, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 32.8 (с, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 43.2 (с, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 44.0 (д, $J_{\text{CP}} = 7.8$ Гц, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 46.2 (с, CH_2), 51.1 (с, C_{tBu}), 51.3 (с, C_{tBu}), 118.0 (с, $p\text{-CH}_{\text{ArF}_4}$), 124.6 (с, CH_{Ar}), 124.7 (с, CH_{Ar}), 125.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 272.3$ Гц, CF_3), 126.8 (с, CH_{Ar}), 129.5 (кв, $J_{\text{CF}} = 31.5$ Гц, $m\text{-C}_{\text{ArF}}$), 135.3 (с, $o\text{-CH}_{\text{ArF}}$), 143.3 (с, NC_{Ar}), 143.4 (с, iPr-C_{Ar}), 144.0 (с, iPr-C_{Ar}), 162.9 (кв, $J_{\text{CB}} = 49.5$ Гц, $\text{B-C}_{\text{ArF}_4}$), 190.5 (д, $J_{\text{CP}} = 32.0$ Гц, CN).

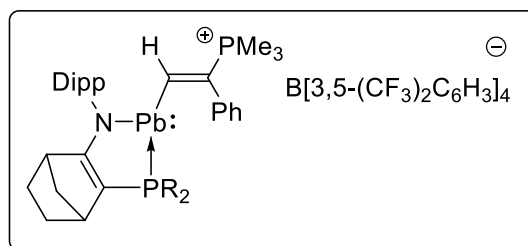
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161 МГц, $\text{C}_7\text{D}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, -30°C): 211.8 (д, $J_{\text{PP}} = 65.5$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{\text{PPb}} = 3815$ Гц, PN_2), 51.4 (д, $J_{\text{PP}} = 65.5$ Гц, Pb- сателлиты: $J_{\text{PPb}} = 2551$ Гц, HPIPr_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (80 МГц, $\text{C}_7\text{D}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, -30°C): 14.8 (с, SiCH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (128 МГц, $\text{C}_7\text{D}_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, -30°C): -6.3 (с, BAr_4).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 25°C): -62.6 (с, CF_3).

Синтез катионного производного плюмбиена **3.49-Me₃**



К раствору **3.49-Me₃** (с $\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ в качестве противоаниона) (50 мг, 0,067 ммоль) во фторбензоле (2 мл) при комнатной температуре добавляли фенилацетилен (6,8 мг, 0,067 ммоль). Раствор перемешивали в течение 10 минут. Затем все летучие вещества удалили под вакуумом, а остаток растворили в смеси пентана и фторбензола (1,5 мл, пентан: фторбензол = 3: 1). Красные кристаллы были получены через два дня при -30°C . (45 мг, выход = 79 %). Мр: 141-144 $^\circ\text{C}$ (разложение). Основной : минорный = 53 : 47.

Основной изомер:

^1H ЯМР (500 МГц, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 25°C): 0.38 (с, 3H, SiCH_3), 0.39 (с, 3H, SiCH_3), 0.85 (д, $J_{\text{HP}} = 13.0$ Гц, 9H, P-CH_3), 1.05 (д, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.05 (с, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.13 (д, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.16 (д, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.18 (с, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 1.25 (д, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 1.46 (м, 2H, CH_2), 1.61 (м, 1H, CH_2), 1.65 (м, 3H, CH_2), 2.51 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.01 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$), 3.18 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.38 (септ, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}),

6.62-6.66 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.11-7.13 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.62 (с, 4H, CH_{ArF}), 8.33 (м, 8H, CH_{ArF}), 9.97 (дд, J_{HP} = 35.1 и 2.0 Гц, 1H, C=C-H).

¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 4.1 (д, J_{CP} = 1.2 Гц, SiCH₃), 7.2 (д, J_{CP} = 6.0 Гц, SiCH₃), 8.8 (д, J_{CP} = 55.2 Гц, P-CH₃), 24.1 (с, CH_{3iPr}), 24.5 (с, CH_{3iPr}), 25.7 (с, CH_{3iPr}), 26.0 (с, CH₂), 26.1 (с, CH_{3iPr}), 27.5 (с, CH_{iPr}), 27.9 (с, CH_{iPr}), 29.4 (с, CH₂), 32.6 (д, J_{CP} = 4.0 Гц, CH_{3tBu}), 32.8 (д, J_{CP} = 5.2 Гц, CH_{3tBu}), 42.2 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, CH_{bridgehead}), 43.9 (д, J_{CP} = 11.0 Гц, CH_{bridgehead}), 46.9 (д, J_{CP} = 4.1 Гц, CH₂), 51.1 (д, J_{CP} = 3.4 Гц, C_{tBu}), 51.4 (д, J_{CP} = 4.6 Гц, C_{tBu}), 110.7 (д, J_{CP} = 15.0 Гц, NC=C-P), 118.0 (септ, J_{CF} = 3.7 Гц, p-CH_{ArF4}), 123.8 (с, CH_{Ar-Dip}), 124.5 (с, CH_{Ar-Dip}), 125.3 (кв, J_{CF} = 272.3 Гц, CF₃), 126.0 (с, CH_{Ar-Dip}), 128.3 (с, CH_{Ar-Ph}), 129.5 (CH_{Ar-Ph}), 129.8 (кв кв, J_{CF} = 30.8 Гц, J_{CB} = 2.3 Гц, m-C_{ArF}), 132.5 (дд, J_{CP} = 51.2 и 7.0 Гц, P-C=CH), 135.0 (с, o-CH_{ArF}), 135.9 (д, J_{CP} = 21.4 Гц, CH=C-C_{Ar}), 144.5 (с, NC_{Ar}), 144.5 (с, iPr-C_{Ar}), 144.7 (с, iPr-C_{Ar}), 162.8 (кв, J_{CB} = 49.7 Гц, B-C_{ArF4}), 188.2 (д, J_{CP} = 34.7 Гц, CN), 236.8 (дд, J_{CP} = 21.0 и 17.5 Гц, Pb-CH=C).

³¹P{¹H} ЯМР (202 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 166.0 (д, J_{PP} = 10.6 Гц, Pb-сателлиты: J_{PPb} = 3631 Гц, PN₂), 18.4 (д, J_{PP} = 10.6 Гц, Pb-сателлиты: J_{PPb} = 370 Гц, PMe₃).

²⁹Si{¹H} ЯМР (99 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 11.3 (д, J_{SiP} = 4.2 Гц, SiCH₃).

¹¹B{¹H} ЯМР (160 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): -6.0 (с, BAr₄).

¹⁹F ЯМР (470 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): -62.3 (с, CF₃).

²⁰⁷Pb{¹H} ЯМР (105 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 1627.2 (дд, J_{PbP} = 3625 и 371 Гц, P-Pb).

Минорный изомер:

¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 0.39 (с, 6H, SiCH₃), 0.93 (д, J_{HP} = 13.0 Гц, 9H, P-CH₃), 1.05 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.10 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.13 (3H, CH_{3iPr}), 1.14 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.17 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.25 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.46 (м, 2H, CH₂), 1.60 (м, 1H, CH₂), 1.79 (м, 3H, CH₂), 2.43 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.02 (1H, CH_{bridgehead}), 3.04 (септ, J_{HH} = 6.9 Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.68 (септ, J_{HH} = 6.9 Гц, 1H, CH_{iPr}), 6.68-6.79 (м, 4H, CH_{Ar}), 10.05 (д, J_{HP} = 34.8 Гц, 1H, C=C-H).

¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 4.1 (д, J_{CP} = 1.2 Гц, SiCH₃), 7.6 (д, J_{CP} = 6.4 Гц, SiCH₃), 8.9 (д, J_{CP} = 55.4 Гц, P-CH₃), 24.1 (с, CH_{3iPr}), 24.8 (с, CH_{3iPr}), 25.8 (с, CH_{3iPr}), 25.8 (с, CH₂), 25.9 (с, CH_{3iPr}), 27.4 (с, CH_{iPr}), 27.9 (с, CH_{iPr}), 29.4 (с, CH₂), 32.6 (д, J_{CP} = 5.4 Гц, CH_{3tBu}), 32.8 (д, J_{CP} = 3.9 Гц, CH_{3tBu}), 42.0 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, CH_{bridgehead}), 43.7 (д, J_{CP} = 11.6 Гц, CH_{bridgehead}), 48.7 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, CH₂), 51.1 (д, J_{CP} = 4.4 Гц, C_{tBu}), 51.5 (д, J_{CP} = 3.4 Гц, C_{tBu}), 111.6 (д, J_{CP} = 13.9 Гц, NC=C-P), 123.8 (с, CH_{Ar-Dip}), 124.5 (с, CH_{Ar-Dip}), 126.0 (с, CH_{Ar-Dip}), 128.3 (с, CH_{Ar-Ph}), 133.1 (дд, J_{CP} = 51.7 и 7.1 Гц, P-C=CH), 136.0 (д, J_{CP} = 21.4 Гц, CH=C-C_{Ar}), 144.3

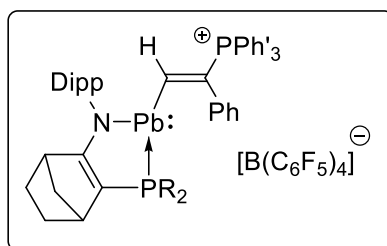
(с, NC_{Ar}), 144.8 (с, iPr-C_{Ar}), 144.9 (с, iPr-C_{Ar}), 187.8 (д, J_{CP} = 34.1 Гц, CN), 239.2 (дд, J_{CP} = 21.5 и 16.8 Гц, Pb-CH=C).

³¹P{¹H} ЯМР (202 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 171.7 (д, J_{PP} = 10.6 Гц, Pb-сателлиты: J_{PPb} = 3656 Гц, PN₂), 18.3 (д, J_{PP} = 10.6 Гц, Pb-сателлиты: J_{PPb} = 361 Гц, PMe₃).

²⁹Si{¹H} ЯМР (99 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 11.0 (д, J_{SiP} = 4.2 Гц, SiCH₃).

²⁰⁷Pb{¹H} ЯМР (105 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 1780.5 (дд, J_{PbP} = 3659 и 363 Гц, P-Pb).

Синтез катионного производного плюмбиена **3.49-PPh₃**



К смеси хлорплюмбиена **3.47** (50 мг, 0,067 ммоль) и K[B(C₆F₅)₄] (53,3 мг, 0,067 ммоль) с трифенилфосфином (19 мг, 0,067 ммоль) во фторбензоле (2,0 мл) при комнатной температуре добавили фенилацетилен (6,8 мг, 0,067 ммоль). Раствор перемешивали в течение 5 минут и затем фильтровали для удаления солей калия. Затем все летучие вещества были удалены под вакуумом, а остаток промыт пентаном с получением **3.49-PPh₃** в виде темно-желтого порошка (295 мг, выход 60,5%). Кристаллы, пригодные для рентгенодифракционного анализа, были получены наслаиванием пентана на фторбензольный раствор **49-PPh₃** при комнатной температуре.

Мр: 141-144 °С (разложение). Основной : минорный = 53 : 47.

Основной изомер:

¹H ЯМР (500 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 0.38 (с, 3H, SiCH₃), 0.40 (с, 3H, SiCH₃), 0.53 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.03 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.07 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.10 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.11 (д, J_{HH} = 6.9 Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.16 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.26 (1H, CH₂), 1.45 (м, 1H, CH₂), 1.65 (м, 2H, CH₂), 1.77 (м, 1H, CH₂), 1.82 (д, J_{HH} = 8.2 Гц, 1H, CH₂), 2.44 (с, 1H, CH_{bridgehead}), 3.02 (1H, CH_{bridgehead}), 3.21 (септ, J_{HH} = 6.9 Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.48 (септ, J_{HH} = 6.9 Гц, 1H, CH_{iPr}), 7.00-7.14 (м, 23H, CH_{Ar}), 7.61 (с, 4H, CH_{ArF}), 8.33 (м, 8H, CH_{ArF}), 10.40 (д, J_{HP} = 34.5 Гц, 1H, C=C-H).

¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, C₆D₆ + C₆H₅F 25°C): 4.2 (с, SiCH₃), 7.7 (д, J_{CP} = 5.6 Гц, SiCH₃), 24.0 (с, CH_{3iPr}), 24.5 (с, CH_{3iPr}), 25.0 (с, CH_{3iPr}), 25.9 (с, CH_{3iPr}), 26.0 (с, CH₂), 27.3 (с, CH_{iPr}), 27.4 (с, CH_{iPr}), 29.4 (с, CH₂), 32.9 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, CH_{3tBu}), 33.1 (д, J_{CP} = 5.2 Гц, CH_{3tBu}), 42.1 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, CH_{bridgehead}), 44.0 (д, J_{CP} = 11.0 Гц, CH_{bridgehead}), 48.7 (д, J_{CP} = 5.2 Гц, CH₂),

51.2 (д, $J_{CP} = 3.9$ Гц, C_{tBu}), 51.4 (д, $J_{CP} = 4.0$ Гц, C_{tBu}), 118.0 (септ, $J_{CF} = 4.0$ Гц, $p-CH_{ArF4}$), 111.2 (д, $J_{CP} = 15.0$ Гц, $NC=C-P$), 119.1 (д, $J_{CP} = 84.5$ Гц, $P-C_{Ar}$), 123.7 (с, $CH_{Ar-Dipp}$), 124.4 (с, $CH_{Ar-Dipp}$), 125.3 (кв, $J_{CF} = 272.3$ Гц, CF_3), 125.9 (с, CH_{Ar-Dip}), 128.3 (с, CH_{Ar-Ph}), 128.8 (с, CH_{Ar-Ph}), 129.3 (с, CH_{Ar-Ph}), 129.9 (д, $J_{CP} = 8.5$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 129.9 (квкв, $J_{CF} = 30.1$ Гц, $J_{CB} = 2.3$ Гц, $m-C_{ArF}$), 131.9 (дд, $J_{CP} = 44.8$ и 6.6 Гц, $P-C=CH$), 134.4 (д, $J_{CP} = 4.0$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 135.0 (д, $J_{CP} = 4.6$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 135.4 (с, $o-CH_{ArF}$), 137.9 (д, $J_{CP} = 21.4$ Гц, $CH=C-C_{Ar}$), 144.5 (с, NC_{Ar}), 144.9 (с, $iPr-C_{Ar}$), 145.1 (с, $iPr-C_{Ar}$), 162.8 (кв, $J_{CB} = 49.8$ Гц, $B-C_{ArF4}$), 188.0 (д, $J_{CP} = 34.7$ Гц, CN), 244.9 (дд, $J_{CP} = 20.8$ и 18.8 Гц, $Pb-CH=C$).

$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 171.4 (д, $J_{PP} = 11.0$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{PPb} = 3765$ Гц, PN_2), 25.0 (д, $J_{PP} = 11.0$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{PPb} = 382$ Гц, PPh_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ ЯМР (99 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 10.9 (д, $J_{SiP} = 3.6$ Гц, $SiCH_3$).

$^{11}B\{^1H\}$ ЯМР (160 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): -6.0 (с, BAr_4).

^{19}F ЯМР (470 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): -62.3 (с, CF_3).

$^{207}Pb\{^1H\}$ ЯМР ($C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 1827.1 (дд, $J_{PbP} = 3769$ и 380 Гц, $P-Pb$).

Минорный изомер:

1H ЯМР (500 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 0.35 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.39 (с, 3H, $SiCH_3$), 0.45 (д, $J_{HH} = 6.9$ Гц, 3H, CH_{3iPr}), 0.98 (д, $J_{HH} = 6.9$ Гц, 3H, CH_{3iPr}), 1.13 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.13 (д, $J_{HH} = 6.9$ Гц, 6H, CH_{3iPr}), 1.21 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.26 (1H, CH_2), 1.45 (м, 1H, CH_2), 1.58 (д, $J_{HH} = 8.4$ Гц, 1H, CH_2), 1.65 (м, 2H, CH_2), 1.77 (м, 1H, CH_2), 2.49 (с, 1H, $CH_{bridgehead}$), 3.02 (1H, $CH_{bridgehead}$), 3.05 (септ, $J_{HH} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 3.20 (септ, $J_{HH} = 6.9$ Гц, 1H, CH_{iPr}), 7.00-7.14 (м, 23H, CH_{Ar}), 10.37 (дд, $J_{HP} = 34.3$ и 1.2 Гц, 1H, $C=C-H$).

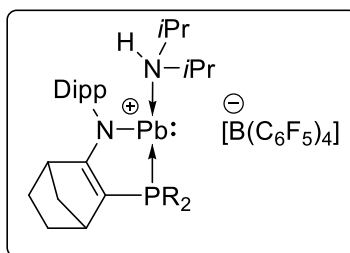
$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (125 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 4.0 (с, $SiCH_3$), 7.4 (д, $J_{CP} = 5.8$ Гц, $SiCH_3$), 23.8 (с, CH_{3iPr}), 24.3 (с, CH_{3iPr}), 25.0 (с, CH_{3iPr}), 25.9 (с, CH_{3iPr}), 26.0 (с, CH_2), 27.8 (с, CH_{iPr}), 27.9 (с, CH_{iPr}), 29.5 (с, CH_2), 32.6 (д, $J_{CP} = 4.1$ Гц, CH_{3tBu}), 33.1 (д, $J_{CP} = 4.1$ Гц, CH_{3tBu}), 42.0 (д, $J_{CP} = 5.8$ Гц, $CH_{bridgehead}$), 43.7 (д, $J_{CP} = 11.6$ Гц, $CH_{bridgehead}$), 46.9 (д, $J_{CP} = 4.6$ Гц, CH_2), 51.2 (overlapped, C_{tBu}), 51.5 (д, $J_{CP} = 2.9$ Гц, C_{tBu}), 118.9 (д, $J_{CP} = 84.4$ Гц, $P-C_{Ar}$), 123.7 (с, CH_{Ar-Dip}), 124.3 (с, CH_{Ar-Dip}), 125.9 (с, CH_{Ar-Dip}), 128.8 (с, CH_{Ar-Ph}), 129.3 (с, CH_{Ar-Ph}), 130.1 (д, $J_{CP} = 5.1$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 132.1 (дд, $J_{CP} = 43.8$ и 7.1 Гц, $P-C=CH$), 134.3 (д, $J_{CP} = 4.0$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 135.0 (д, $J_{CP} = 4.7$ Гц, $P-CH_{Ar}$), 138.3 (д, $J_{CP} = 22.0$ Гц, $CH=C-C_{Ar}$), 144.4 (с, NC_{Ar}), 144.6 (с, $iPr-C_{Ar}$), 144.7 (с, $iPr-C_{Ar}$), 188.1 (д, $J_{CP} = 33.8$ Гц, CN), 242.3 (дд, $J_{CP} = 21.6$ и 19.6 Гц, $Pb-CH=C$).

$^1P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 167.2 (д, $J_{PP} = 11.6$ Гц, Pb-сателлиты: $J_{PPb} = 3711$ Гц, PN_2), 25.6 (д, $J_{PP} = 11.2$ Гц, Pb-сателлиты: 386 Гц, PPh_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ ЯМР (99 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 11.3 (д, $J_{SiP} = 4.2$ Гц, $SiCH_3$).

$^{207}Pb\{^1H\}$ ЯМР ($C_6D_6 + C_6H_5F$ 25°C): 1677.0 (дд, $J_{PbP} = 3715$ и 395 Гц, $P-Pb$).

Синтез катионного производного плюмбиена **3.48-NH*i*Pr₂**



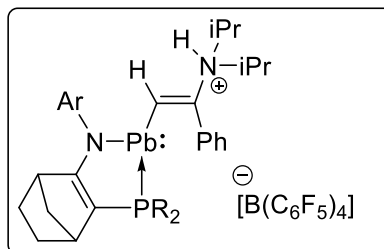
Хлорплюмбиен **3.47** (30 мг, 0,04 ммоль) был растворен в 0,5 мл фторбензола в главбоксе. К раствору добавили K[B(C₆F₅)₄] (31,96 мг, 0,04 ммоль) и диизопропиламин (6,2 л, 0,04 ммоль) и затем перемешивали в течение 5 минут при RT. Темно-красный раствор был отфильтрован в главбоксе для удаления солей калия. После промывки пентаном продукт **3.48-NH*i*Pr₂** был получен в виде темно-красного порошка (303 мг, выход = 50%).

¹H ЯМР (300 МГц, C₆D₆, 25 °C): 0.09 (с, 3H, SiCH₃), 0.13 (с, 3H, SiCH₃), 0.03 (с, NH_{iPr2}), 0.67 (д, ²J_{HH} = 6.3 Гц, 12H, CH_{3iPr-amine}), 0.81 (м, 1H, CH₂), 0.90 (м, 12H, CH_{3iPr}), 0.91 (с, 9H, CH_{3tBu}), 0.92 (с, 9H, CH_{3tBu}), 1.33 (м, 4H, CH₂), 1.71 (д, ¹J_{HH} = 8.5 Гц, 1H, CH₂), 2.08 (с, CH_{bridgehead}), 2.55 (септ, ²J_{HH} = 6.3 Гц, 2H, CH_{iPramine}), 2.65 (с, CH_{bridgehead}), 2.89 (м, 2H, CH_{iPr}), 7.10 - 6.60 (м, 3H, CH_{Ar}).

¹³C ЯМР (102 МГц, C₆D₆, 25 °C): 3.4 (с, SiCH₃), 6.76 (д, J_{CP} = 5.8 Гц, SiCH₃), 22.9 (с, CH_{3iPr-amine} x 4), 23.6 (с, CH_{3iPr}), 24.2 (с, CH_{3iPr}), 25.3 (с, CH₂), 25.6 (с, CH_{3iPr}), 25.8 (с, CH_{3iPr}), 27.3 (с, CH_{iPr}), 27.6 (с, CH_{iPr}), 28.5 (с, CH₂), 33.7 (м, CH_{3tBu}), 33.8 (м, CH_{3tBu}), 43.4 (д, J_{CP} = 6.2 Гц, CH_{bridgehead}), 43.9 (д, J_{CP} = 11.2 Гц, CH_{bridgehead}), 45.6 (с, CH_{iPramine} x2), 47.2 (с, CH₂), 50.7 (м, C_{tBu} x 2), 1119.6 (д, J_{CP} = 15.8 Гц, CP), 123.9 (с, C_{Ar}), 124.0 (с, C_{Ar}), 126.3 (с, C_{Ar}), 142.9 (с, CH_{Ar}), 144.6 (с, CH_{Ar}), 144.8 (с, CH_{Ar}), 189.2 (д, J_{CP} = 33.4 Гц, CN).

³¹P{¹H} ЯМР (162 МГц, C₆D₆, 25 °C): 251.1 (с, PN₂)

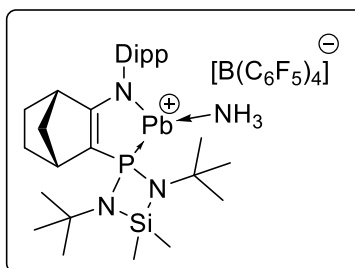
*Синтез катионного производного плюмбилена **3.49-NHiPr₂***



К смеси хлорплюмбилена **3.47** (200 мг, 0,27 ммоль) и $K[B(C_6F_5)_4]$ (213,1 мг, 0,29 ммоль) с диизопропиламином (41,85 л, 0,27 ммоль) в 2,0 мл фторбензола при комнатной температуре добавили фенилацетилен (30,30 мг, 0,27 ммоль). Раствор перемешивали в течение 5 минут и затем отфильтровали для удаления солей калия. После удаления растворителя в вакууме был получен **3.49-NHiPr₂** в виде красного порошка, который был проанализирован без дальнейшей очистки из-за его низкой стабильности.

^{31}P ЯМР (121 МГц, $C_6D_6 + C_6H_5F$, 25°C): 176.3 (PR₂, с, $^1J_{PbP} = 2404$ Гц).

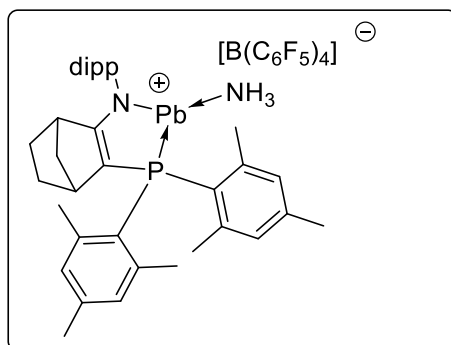
*Синтез катионного производного плюмбилена **3.48-NH₃***



Смесь хлорплюмбилена **3.47** (30 мг, 0,04 ммоль) и $K[B(C_6F_5)_4]$ (31,96 мг, 0,04 ммоль) растворяли в C_6H_5F (0,5 мл) с одной каплей C_6D_6 . Затем раствор охладил при -30°C и добавили 3 бар. NH_3 . Через 5 минут неочищенный раствор анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

^{31}P ЯМР (122 МГц, C_6D_6): 217 (PR₂, с, $^1J_{Pb-P} = 3953$ Гц).

*Синтез катионного производного плумбилена **3.48b-NH₃***



Смесь хлорплумбилена **3.47b** (30 мг, 0,04 ммоль) и K[B(C₆F₅)₄] (31,96 мг, 0,04 ммоль) растворяли в C₆H₅F (0,5 мл) с одной каплей C₆D₆. Затем раствор охлаждали до -30°C и добавляли NH₃ под давлением 3 бара. Через 5 минут неочищенный раствор анализировали с помощью ЯМР-спектроскопии.

³¹P ЯМР (122 МГц, CDCl₃): 48 (PR₂, с, ¹J_{Pb-P} = 1486 Гц).

Общие выводы к диссертационной работе

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 NaPCO . В отличие от более легких аналогов, этот новый фосфакетен-замещенный плюмбилен вступает в реакцию термолиза с образованием новых фосфанилиден- σ^4 -фосфоранов и металлического свинца.

3. Исследованы процессы восстановительного элиминирования двухвалентного свинца в ходе термолиза молекулы фосфакетена свинца. Согласно данным квантовохимических расчетов, реакция протекает через восстановительное элиминирование Pb(II) , приводящее к образованию новых amino- и фосфонио-фосфакетеновых производных, которые превращаются дальше и дают фосфанилиденфосфораны, полученные экспериментально. Примечательно, что amino-фосфакетен в дальнейшем декарбонируется, выделяя 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 Pb и газообразный CO).

4. Было показано, что пятичленный aminoфосфанилиден- σ^4 -фосфоран обладает уникальной реакционной способностью в качестве имино-стабилизированного фосфинидена благодаря высокополяризованному фосфа-илидному фрагменту и лабильной связи P(II)-N . Он легко вступает в реакции с бораном, изоцианидами, фенилсиланом и TBSQ , что позволяет предположить его нуклеофильный характер.

5. Разработан метод увеличения реакционной способности хлорплюмбиленов, путем получения их катионных производных. Было выявлено, что полученные катионы 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 Pb-L. Примечательно, что Pb^+ , стабилизированный вторичным амином ($HNiPr_2$), 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.

Список использованной литературы

1. A General Nickel-Catalyzed Hydroamination of 1,3-Dienes by Alkylamines : Catalyst Selection , Scope , and Mechanism / J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J. F. Hartwig // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 3669-3679.
2. A Generic One-Pot Route to Acyclic Two-Coordinate Silylenes from Silicon (IV) Precursors : Synthesis and Structural Characterization of a Silylsilylene ** / A. V Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake [et al.]. – 2013. – Vol. 8. – P. 596-599.
3. A Singlet Phosphinidene Stable at Room Temperature / L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand // Chem. – 2016. – Vol. 1. – № 1. – P. 147-153.
4. A Stable Heterocyclic Amino(phosphanylidene- σ^4 -phosphorane) Germylene / N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron [et al.] // Angewandte Chemie - International Edition. – 2016. – Vol. 55. – № 15. – P. 4753-4758.
5. A Stable N-Heterocyclic Silylene with a 1,1'-Ferrocenediyl Backbone / U. Siemeling, N. Weyer, M. Heinz [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2020.
6. A stable two-coordinate acyclic silylene / A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – № 15. – P. 6500-6503.
7. A Stable Two-Coordinate Acyclic Silylene / A. V Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange [et al.]. – 2012. – P. 1-4.
8. A Systematic Study of Structure and E–H Bond Activation Chemistry by Sterically Encumbered Germylene Complexes / M. Usher, A. V. Protchenko, A. Rit [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2016. – Vol. 22. – № 33. – P. 11685-11698.
9. Akermark, B.; Bačkvall, J. E.; Siirala-Hansen, K.; Sjöberg, K.; Zetterberg K. THE STERIC COURSE OF THE PALLADIUM PROMOTED AMINATION OF SIMPLE OLEFINS / K. Akermark, B.; Bačkvall, J. E.; Siirala-Hansen, K.; Sjöberg, K.; Zetterberg // Tetrahedron Letters. – 1974. – Vol. 15. – P. 1363-1366.
10. Alder R. W. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene / R. W. Alder, J. G. E. Phillips // Synthesis. – 1980. – Vol. 1. – № 2. – P. 1-9.
11. Alkali Metal-catalyzed Amination of Olefins / B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76. – № 7. – P. 1899-1902.
12. An unusual equilibrium chlorine atom transfer process and its potential for assessment of steric pressure by bulky aryls / R. C. Smith, S. Shah, E. Umezui, J. D. Protasiewicz // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125. – № 1. – P. 40-41.

13. Ananikov V. P. The dawn of cross-coupling / V. P. Ananikov // *Nature Catalysis*. – 2021. – Vol. 4. – № 9. – P. 732-733.
14. Anderson L. L. Proton-catalyzed hydroamination and hydroarylation reactions of anilines and alkenes: A dramatic effect of counteranions on reaction efficiency / L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 42. – P. 14542-14543.
15. ANTOINE BACEIREDO, TOULOUSE (FR); TSUYOSHI KATO, TOULOUSE (FR); YANLI MAO, TOULOUSE (FR); JULIETTE BERTHE, PARIS (FR); MAGALI BOUSQUIE L. (FR). United States (12) Patent Application Publication i 19, ua 2013/0157174 / L. (FR) ANTOINE BACEIREDO, TOULOUSE (FR); TSUYOSHI KATO, TOULOUSE (FR); YANLI MAO, TOULOUSE (FR); JULIETTE BERTHE, PARIS (FR); MAGALI BOUSQUIE. – 2017.
16. Arduengo A. J. A Stable Crystalline Carbene / A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113. – № 1. – P. 361-363.
17. Asay M. N-heterocyclic carbene analogues with low-valent group 13 and group 14 elements: Syntheses, structures, and reactivities of a new generation of multitasking ligands / M. Asay, C. Jones, M. Driess // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 2. – P. 354-396.
18. Barrau J. Stable germanium analogs of carbenes, imines, ketones, thiones, selones and tellones / J. Barrau, G. Rima. – 1998. – Vol. 180. – P. 593-622.
19. Barrau J. The Stable Divalent Homoleptic Species (ArO)₂M(Ar)₂, 4, 6-Tris((dimethylamino)methyl)phenyl; M) Ge, Sn, Pb) / J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui // *Journal of American Chemistry Society* American chemical society. – 1998. – Vol. 466. – № 19. – P. 607-614.
20. Base-Catalyzed Hydroamination of Olefins: An Environmentally Friendly Route to Amines / J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2002. – Vol. 344. – № 8. – P. 795-813.
21. Beletskaya I. P. Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis / I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov // *Chemical Reviews*. – 2000. – Vol. 100. – № 8. – P. 3009-3066.
22. Beletskaya I. P. Catalysis and regioselectivity in hydrofunctionalization reactions of unsaturated carbon bonds. Part I / I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus // *Russian Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 89 (2). – P. 250-274.
23. Beletskaya I. P. Catalysis and regioselectivity in hydrofunctionalization reactions of unsaturated carbon bonds. Part II / I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 90. – № 1. – P. 70-93.
24. Beletskaya I. P. Catalysis and regioselectivity in hydrofunctionalization reactions of

unsaturated carbon bonds. Part III / I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90. – № 1. – P. 70-93.

25. Belier M. Base-Catalyzed Hydroamination of Aromatic Olefins- An Efficient Route to 1-Aryl-4- (arylethyl) piperazines 1) / M. Belier, C. Breindl. – 1998. – Vol. 54. – P. 6359-6368.

26. Benkő Z. Stability of phosphinidenes—Are they synthetically accessible? / Z. Benkő, R. Streubel, L. Nyulászi // Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions. – 2006. – № 36. – P. 4321-4327.

27. Benzannulated N -heterocyclic plumblylene : An efficient catalyst in ring opening polymerization of L -lactide / T. Lin, G. Lee, S. Peng [et al.]. – 2019. – Vol. 180. – № August.

28. Bergmann E. Three Different Fates for Phosphinidenes Generated by Photocleavage of Phospha-Wittig Reagents ArPdPMe_3 / E. Bergmann // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – Vol. 54. – № 9. – P. 3773-3782.

29. Brooker S. Synthesis , Structure , and Reactivity of the First Stable Diaryllead (II) Compound / S. Brooker, J. Buijink, F. T. Edelmann. – 1991. – № Iv. – P. 25-26.

30. Bryndza H. E. Monomeric Metal Hydroxides, Alkoxides, and Amides of the Late Transition Metals: Synthesis, Reactions, and Thermochemistry / H. E. Bryndza, W. Tam // Chemical Reviews. – 1988. – Vol. 88. – № 7. – P. 1163-1188.

31. Burg A. B. The borane(III) complexes of $(\text{CH}_3)_3\text{PPCF}_3$ / A. B. Burg // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1971. – Vol. 33. – № 6. – P. 1575-1581.

32. Burg A. B. Bicoördinate phosphorus: Base- PCF_3 adducts / A. B. Burg, W. Mahler // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Vol. 83. – № 10. – P. 2388-2389.

33. Burg A. B. Chemistry of P-B Bonding: The Phosphinoborines and Their Polymers / A. B. Burg, R. I. Wagner // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – № 16. – P. 3872-3877.

34. Carbon Dioxide Activation by “ Non-nucleophilic ” Lead Alkoxides / E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro [et al.]. – 2009. – № 10. – P. 8971-8976.

35. Cations and dications of heavier group 14 elements in low oxidation states / V. S. V. S. N. Swamy, S. Pal, S. Khan, S. S. Sen // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – № 29. – P. 12903-12923.

36. Chu T. Oxidative Addition and Reductive Elimination at Main-Group Element Centers / T. Chu, G. I. Nikonov // Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 118. – № 7. – P. 3608-3680.

37. Controlled growth of dichlorogermanium oligomers from lewis basic hosts / S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, R. McDonald [et al.] // Angewandte Chemie - International Edition. – 2013. – Vol. 52. – № 25. – P. 6390-6395.

38. Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bonds / T. L. Cottrell. – 1958.

39. Cyclo-oligomerization of isocyanates with Na(PH₂) or Na(OCP) as “p-” anion sources / D. Heift, Z. Benko, H. Grützmacher [et al.] // *Chemical Science*. – 2015. – Vol. 6. – № 7. – P. 4017-4024.
40. Darensbourg D. J. Insertion of Carbon Dioxide into Metal Alkoxide Bonds. Synthesis and Structure of Tungsten Tetracarbonyl Carbonate / D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, A. L. Rheingoldib. – 1987. – Vol. 8. – P. 290-292.
41. Davidson P. J. Stabilisation of metals in a low co-ordinative environment using the bis(trimethylsilyl)methyl ligand; coloured Sn and Pb alkyls, M[CH(SiMe₃)₂]₂. / P. J. Davidson, M. F. Lappert // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1973. – P. 317.
42. Devarajan D. Theory of Divalent Main Group H₂ Activation: Electronics and Quasiclassical Trajectories / D. Devarajan, C. E. Doubleday, D. H. Ess. – 2013. – № Scheme 2.
43. Effect of the Lead(II) Bond Angle on the Reactivity of Diaminoplumbylenes toward Ammonia: From Inertness to Immediate Ammonolysis / R. Guthardt, C. Bruhn, C. Färber, U. Siemeling // *Organometallics*. – 2020. – Vol. 39. – № 23. – P. 4174-4177.
44. Elucidation of Carbene Ambiphilicity Leading to the Discovery of Reversible Ammonia Activation / J. P. Moerdyk, G. A. Blake, D. T. Chase, C. W. Bielawski. – 2013. – P. 18798-18801.
45. Enabling and Probing Oxidative Addition and Reductive Elimination at a Group 14 Metal Center: Cleavage and Functionalization of E-H Bonds by a Bis(boryl)stannylenes / A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. A. Saleh [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 13. – P. 4555-4564.
46. Extending the family of stable heavier carbenes: New tetrylenes based on N,N,O-ligands / K. V. Zaitsev, V. S. Cherepakhin, A. V. Churakov [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2016. – Vol. 443. – P. 91-100.
47. Facile access of well-defined stable divalent lead compounds with small organic substituents / A. Jana, S. Pillai Sarish, R. W. Herbert [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – № 8. – P. 2563-2567.
48. Facile Splitting of hydrogen at a Single Carbon Center / G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu [et al.] // *Science*. – 2007. – № April. – P. 439-441.
49. First T. The First Isolable Dialkylsilylene / T. First, I. Dialkylsilylene. – 1999. – № c. – P. 9722-9723.
50. Fjeldberg T. the Crystal (X-Ray) and Vapour (Gas-phase amides M[N(SiMe₃)₂]₂ Electron Diffraction) / T. Fjeldberg, A. J. Thorne // *Chem. Commun.* – 1983. – № i. – P. 639-641.
51. Frisch P. Lewis base-stabilized silyliumylidene ions in transition metal coordination chemistry / P. Frisch, S. Inoue // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – № 19. – P. 6176-6182.

52. From a Phosphaketenyl-Functionalized Germylene to 1,3-Digerma-2,4-diphosphacyclobutadiene / S. Yao, Y. Xiong, T. Szilvási [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 128. – № 15. – P. 4859-4863.
53. Fujimori S. Small Molecule Activation by Two-Coordinate Acyclic Silylenes / S. Fujimori, S. Inoue // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – P. 3131-3142.
54. Fukui K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach / K. Fukui // *Accounts of Chemical Research*. – 1981. – Vol. 14. – № 12. – P. 363-368.
55. Gaussian 16, Rev. C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. / G. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, A. F. I. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz [et al.]. – 2016.
56. Gehrhus B. Chemistry of thermally stable bis(amino)silylenes / B. Gehrhus, M. F. Lappert // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vols. 617-618. – P. 209-223.
57. General Approaches to Phosphinidenes via Retroadditions / X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114. – № 22. – P. 8526-8531.
58. Gronert S. Stabilities of carbenes: Independent measures for singlets and triplets / S. Gronert, J. R. Keeffe, R. A. More O'Ferrall // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 10. – P. 3381-3389.
59. Grubert H. Di-cyclopentadienyl-blei / H. Grubert. – 1956. – Vol. 307. – № 1954.
60. Haaf M. Stable silylenes / M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West // *Accounts of Chemical Research*. – 2000. – Vol. 33. – № 10. – P. 704-714.
61. Hadlington T. J. Low-valent group 14 element hydride chemistry: Towards catalysis / T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – № 11. – P. 4176-4197.
62. Hansmann M. M. Singlet (Phosphino)phosphinidenes are Electrophilic / M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 27. – P. 8356-8359.
63. Harris D. H. Monomeric, volatile bivalent amides of group IVB elements, $M(NR_{12})_2$ and $M(NR_1R_2)_2$ ($M=Ge, Sn, \text{ or } Pb$; $R_1=Me_3Si$, $R_2=Me_3C$) / D. H. Harris, M. F. Lappert // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1974. – № 21. – P. 895-896.
64. Hartwig J. F. Development of catalysts for the hydroamination of olefins / J. F. Hartwig // *Pure and Applied Chemistry*. – 2004. – Vol. 76. – № 3. – P. 507-516.
65. Heift D. Is the phosphaehtynolate anion, (OCP)-, an ambident nucleophile? A

spectroscopic and computational study / D. Heift, Z. Benko, H. Grützmacher // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – № 15. – P. 5920-5928.

66. High yield access to silylene RSiCl ($\text{R} = \text{PhC}(\text{NtBu})_2$) and its reactivity toward alkyne: Synthesis of stable disilacyclobutene / S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – № 3. – P. 1123-1126.

67. Hill N. J. Recent developments in the chemistry of stable silylenes / N. J. Hill, R. West // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – Vol. 689. – № 24 SPEC. ISS. – P. 4165-4183.

68. Hölderich W. Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses / W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1988. – Vol. 27. – № 2. – P. 226-246.

69. Homologous series of heavier element dipnictenes $2,6\text{-Ar}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{E}=\text{EC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Ar}_2$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$; $\text{Ar} = \text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3$; or $\text{trip} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-(i)Pr}_3$) stabilized by *m*-terphenyl ligands / B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121. – № 14. – P. 3357-3367.

70. Hong S. Organolanthanide-catalyzed hydroamination / S. Hong, T. J. Marks // Accounts of Chemical Research. – 2004. – Vol. 37. – № 9. – P. 673-686.

71. Hudnall T. W. Ammonia N-H activation by a N_2O -diamidocarbene w / T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski. – 2010. – P. 4288-4290.

72. Hultsch K. C. Transition metal-catalyzed asymmetric hydroamination of alkenes (AHA) / K. C. Hultsch // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2005. – Vol. 347. – № 2-3. – P. 367-391.

73. Hydroamination: Direct addition of amines to Alkenes and Alkynes / T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus [et al.] // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – № 9. – P. 3795-3892.

74. In Search of Cationic Germanium (II) - Transition Metal Complexes $\text{L}_2\text{Ge} + \text{W}(\text{CO})_5$ and $\text{L}_2\text{Ge} + \text{W}(\text{CO})_4\text{Ge} + \text{L}_2$ / I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka [et al.]. – 2005. – № 11. – P. 2988-2996.

75. Influence of Ligand Modifications on Structural and Spectroscopic Properties in Terphenyl Based Heavier Group 14 Carbene Homologues / P. Wil, K. Schittelkopf, M. Flock [et al.]. – 2015.

76. Intramolecular Tetraylene Lewis Adducts: Synthesis and Reactivity / J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag [et al.]. – 2016. – Vol. 4395. – № 7. – P. 1-16.

77. Ishida H. Protonation effect on C-N bond length of alkylamines studied by molecular orbital calculations / H. Ishida // Zeitschrift für Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences. – 2000. – Vol. 55. – № 9-10. – P. 769-771.

78. Isolable Phosphanylidene Phosphorane with a Sterically Accessible Two-Coordinate Phosphorus Atom / B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2012. – Vol. 124. – № 40. – P. 10297-10300.
79. John Aurie Dean N. A. L. PROPERTIES OF ATOMS, RADICALS, AND BONDS / N. A. L. John Aurie Dean // *Lange's Handbook of Chemistry*. – 1999.
80. Johnson J. S. Imidotitanium complexes as hydroamination catalysts: Substantially enhanced reactivity from an unexpected cyclopentadienide/amide ligand exchange / J. S. Johnson, R. G. Bergman // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – № 12. – P. 2923-2924.
81. Kano N. A novel 1,2-aryl migration in metallanethione: Unusual formation of an aryl(arylthio)plumbylene from a plumbanethione / N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – № 20. – P. 4237-4239.
82. Kano N. Synthesis, Structure, And Reactivity Of Kinetically Stabilized Low-Coordinated Organolead Compounds / N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki // *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry*. – 1998. – Vol. 56. – № 11. – P. 919-930.
83. Katalytische reaktionen von aminen mit olefinen / E. S. Sa, H. Lehmkuhl, D. R. Mdheimfruhr, M. Kohlenforsehung. – 1973. – Vol. 55. – P. 215-220.
84. Kawatsura M. Palladium-catalyzed intermolecular hydroamination of vinylarenes using arylamines / M. Kawatsura, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – № 39. – P. 9546-9547.
85. Kehrer T. H. CATALYSTS AND METHOD FOR THE HYDROAMINATION OF OLEFINS. Vol. 2 / T. H. Kehrer. – 2013.
86. Kirmse W. Persistent triplet carbenes / W. Kirmse // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2003. – Vol. 42. – № 19. – P. 2117-2119.
87. Kosai T. A Two-Coordinate Cyclic (Alkyl)(amino)silylene: Balancing Thermal Stability and Reactivity / T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 50. – P. 15554-15558.
88. Lammertsma K. Phosphinidenes / K. Lammertsma. – 2003. – P. 95-119.
89. Lithium-catalysed anti-Markovnikov intermolecular hydroamination reactions of vinylarenes and simple secondary amines / S. Germain, M. Lecoq, E. Schulz, J. Hannedouche // *ChemCatChem*. – 2017.
90. Löber O. Palladium-catalyzed hydroamination of 1,3-dienes: A colorimetric assay and enantioselective additions / O. Löber, M. Kawatsura, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – № 18. – P. 4366-4367.
91. Low-coordinate tin and lead cations / M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R.

Fulton // Organometallics. – 2011. – Vol. 30. – № 6. – P. 1334-1339.

92. Low coordinate germanium(II) and tin(II) hydride complexes: Efficient catalysts for the hydroboration of carbonyl compounds / T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136. – № 8. – P. 3028-3031.

93. Markownikoff and anti-Markownikoff hydroamination with palladium catalysts immobilized in thin films of silica supported ionic liquids / O. Jimenez, T. E. Müller, C. Sievers [et al.] // Chemical Communications. – 2006. – № 28. – P. 2974-2976.

94. Mayssara A. Abo Hassanin Supervised A. From 1s4,2s2 to 1s4,2sn-Diphosphetes (n = 3-6): The Surprising Persistence of the P-P bond** / A. Mayssara A. Abo Hassanin Supervised // Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents. – 2014. – Vol. 5. – P. 2228-2230.

95. McNulty J. A highly efficient general synthesis of phosphine-borane complexes / J. McNulty, Y. Zhou // Tetrahedron Letters. – 2004. – Vol. 45. – № 2. – P. 407-409.

96. Meguro M. A New Method for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles via a Palladium Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Allenes / M. Meguro, Y. Yamamoto. – 1998. – Vol. 39. – P. 5421-5424.

97. Mehrotra R. C. A CONVENIENT ROUTE TO LEAD (II) ALKOXIDES / R. C. Mehrotra. – 1991. – Vol. 10. – № 10. – P. 3-4.

98. Melen R. L. Frontiers in molecular p-block chemistry: From structure to reactivity / R. L. Melen // Science. – 2019. – Vol. 363. – № 6426. – P. 479-484.

99. Mizuhata Y. Stable heavier carbene analogues / Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokito // Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 109. – № 8. – P. 3479-3511.

100. Moerdyk J. P. ChemComm / J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski. – 2014. – P. 4551-4553.

101. N,P-Heterocyclic Germylene/B(C₆F₅)₃ Adducts: A Lewis Pair with Multi-reactive Sites / P. G. B. C. F. Adducts, A. L. Pair, M. Sites [et al.]. – 2016. – P. 1-7.

102. N -heterocyclic carbenes which readily add ammonia , carbon monoxide and other small molecules † , ‡ / U. Siemeling, F. Christian, C. Bruhn [et al.]. – 2010. – P. 697-704.

103. Nachweis des Phosphino-phosphinidens (Me₃C),P- P bei der Umsetzung von [(Me₃C),P],PLi mit 1,2-Dibromethan durch Abfangreaktionen G. / G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – Vol. 570. – P. 54-66.

104. Nettekoven U. A new pathway for hydroamination. Mechanism of palladium-catalyzed addition of anilines to vinylarenes / U. Nettekoven, J. F. Hartwig // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124. – № 7. – P. 1166-1167.

105. New Approaches to the Generation of Phosphinidenes / A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – № 8. –

P. 3142-3144.

106. Nguyen M. T. In Search of Singlet Phosphinidenes / M. T. Nguyen, A. Van Keer, L. G. Vanquickenborne. – 1996. – Vol. 3263. – № 17. – P. 7077-7084.

107. P. Vargas del Valle, M. S. Piñeiro Becerra, H. Palomino Montenegro [et al.] // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. – 2016. – Vol. 20. – № 1. – P. 1-8.

108. NON-Ligated N -Heterocyclic Tetrylenes / F. Krämer, M. S. Luff, U. Radius [et al.]. – 2021. – P. 3591-3600.

109. Olkowska-Oetzel J. Chemistry of the phosphinophosphinidene tBu2P-P, a novel σ -electron ligand / J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies // Applied Organometallic Chemistry. – 2003. – Vol. 17. – № 1. – P. 28-35.

110. Olmstead N. Acidities of Water / N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell // J. Org. Chem. – 1980. – Vol. 45. – № 1. – P. 3295-3299.

111. On the bonding in N-heterocyclic carbene complexes of germanium(II) / A. J. Ruddy, P. A. Rupar, K. J. Bladec [et al.] // Organometallics. – 2010. – Vol. 29. – № 6. – P. 1362-1367.

112. Organic amides as suitable precursors to stabilize stannylenes / L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo // Organometallics. – 2013. – Vol. 32. – № 12. – P. 3557-3561.

113. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination. Facile, Regiospecific Cyclization of Unprotected Amino Olefins // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 4109-4110.

114. P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann C. K. and Y.-H. T. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germanium and zinn sowie / C. K. and Y.-H. T. P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann // Chem. Ber. – 1980. – Vol. 113. – P. 757-769.

115. P - P Bond / M. Sanchez, M. Regitz, G. Bertrand [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 7863. – № 97. – P. 9720-9728.

116. p b / A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand. – 1988. – № 10. – P. 6463-6466.

117. Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 nobel prize / C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus // Angewandte Chemie - International Edition. – 2012. – Vol. 51. – № 21. – P. 5062-5085.

118. Palladium-Catalyzed Cyclization of 6-Aminohex-1-yne / T. E. Mu, M. Berger, M. Grosche [et al.] // Organometallics. – 2001. – № 29. – P. 4384-4393.

119. Palladium catalysts immobilized in thin films of ionic liquid for the direct addition of aniline to styrene / C. Sievers, O. Jiménez, R. Knapp [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – Vol. 279. – № 2. – P. 187-199.

120. Papiernik R. Synthesis, characterization and reactivity of lead(II) alkoxides and oxoalkoxides: Condensation to oxoalkoxides as a general structural feature / R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani // *Polyhedron*. – 1991. – Vol. 10. – № 14. – P. 1657-1662.
121. Penzien J. The role of protons in hydroamination reactions involving homogeneous and heterogeneous catalysts / J. Penzien, R. Q. Su, T. E. Müller // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – Vols. 182-183. – P. 489-498.
122. Pez G. P. Metal amide catalyzed animation of olefins / G. P. Pez, J. E. Galle // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57. – № 12. – P. 1917-1926.
123. Phosphination of carbon monoxide: A simple synthesis of sodium phosphaehtynolate (NaOCP) / F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – № 36. – P. 8420-8423.
124. Phosphine-Stabilized Pnictinidenes / D. Raiser, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann // *Chemistry - A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 56. – P. 14073-14080.
125. Pohlki F. The catalytic hydroamination of alkynes / F. Pohlki, S. Doye // *Chemical Society Reviews*. – 2003. – Vol. 32. – № 2. – P. 104-114.
126. Polse J. L. Reactivity of a Terminal Ti(IV) Imido Complex toward Alkenes and Alkynes: Cycloaddition vs C-H Activation / J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman. – 1998. – № IV. – P. 13405-13414.
127. Power P. P. Boron-Phosphorus Compounds and Multiple Bonding / P. P. Power // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1990. – Vol. 29. – № 5. – P. 449-460.
128. Power P. P. Main-group elements as transition metals / P. P. Power // *Nature*. – 2010. – Vol. 463. – № 7278. – P. 171-177.
129. Protasiewicz J. D. Coordination-Like Chemistry of Phosphinidenes by Phosphanes / J. D. Protasiewicz. – 1993. – P. 1-12.
130. Protic N-Heterocyclic Germylenes and Stannylenes: Synthesis and Reactivity / S. Krupski, C. Schulte To Brinke, H. Koppetz [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34. – № 11. – P. 2624-2631.
131. Pyykkö P. Molecular double-bond covalent radii for elements Li-E112 / P. Pyykkö, M. Atsumi // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – № 46. – P. 12770-12779.
132. Reaction of hydrogen or ammonia with unsaturated germanium or tin molecules under ambient conditions: Oxidative addition versus arene elimination / Y. Peng, J. D. Guo, B. D. Ellis [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 44. – P. 16272-16282.
133. Reactions E. Exchange Reactions in (CH₃)₃PPCF₃, Phosphinidene Analogue of a Wittig Reagent / E. Reactions, P. Analogue. – 1980. – № 6. – P. 515-518.

134. Reactive Dimerization of an N-Heterocyclic Plumblyene: C–H Activation with Pb II / R. Guthardt, J. Oetzel, J. I. Schweizer [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – № 5. – P. 1387-1391.
135. Reactivity of an N-heterocyclic silylene with a 1,1'-ferrocenediyl backbone towards carbonyl compounds, including carbon suboxide / N. Weyer, M. Heinz, C. Bruhn [et al.] // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57. – № 74. – P. 9378-9381.
136. Reactivity of phospho-Wittig reagents towards NHCs and NHOs / P. Gupta, J. E. Siewert, T. Wellnitz [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50. – № 5. – P. 1838-1844.
137. Reactivity of Tin(II) Guanidinate with 1,2- and 1,3-Diones: Oxidative Cycloaddition or Ligand Substitution ? / T. Chlupatý, Z. Růžicková, M. Horáček [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34. – № 11. – P. 2202-2211.
138. Reversible Binding of Ethylene to Silylene-Phosphine Complexes at Room Temperature / R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2011. – Vol. 123. – № 44. – P. 10598-10600.
139. Reversible insertion of unactivated alkenes into silicon(II)-tin bonds / R. Rodriguez, Y. Contie, D. Gau [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – № 32. – P. 8437-8440.
140. Reversible Silylene Insertion Reactions into Si–H and P–H σ -Bonds at Room Temperature / R. Rodriguez, Y. Contie, R. Nougé [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 46. – P. 14355-14358.
141. Reznichenko A. L. C 1 - Symmetric Rare-Earth-Metal Aminodiolate Complexes for Intra- and Intermolecular Asymmetric Hydroamination of Alkenes / A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch. – 2013.
142. Reznichenko A. L. Asymmetric Intermolecular Hydroamination of Unactivated Alkenes with Simple Amines / A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultsch. – 2010. – № Table 2. – P. 8984-8987.
143. Robin Guthardt, Jan Oetzel, Julia I. Schweizer, Clemens Bruhn, Robert Langer, Martin Maurer, Jan Vicha, Pavletta Shestakova, Max C. Holthausen and U. S. Reactive Dimerization of an N-heterocyclic Plumblyene: CH Activation with PbII / and U. S. Robin Guthardt, Jan Oetzel, Julia I. Schweizer, Clemens Bruhn, Robert Langer, Martin Maurer, Jan Vicha, Pavletta Shestakova, Max C. Holthausen, and U. S. Robin Guthardt, Jan Oetzel, Julia I. Schweizer, Clemens Bruhn, Robert Langer, Martin Maurer, Jan Vicha, Pavletta Shestakova, Max C. Holthausen.
144. Roesky P. W. Enantioselective catalytic hydroamination of alkenes / P. W. Roesky, T. E. Müller // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2003. – Vol. 42. – № 24. – P. 2708-

145. Ryu J. S. Organolanthanide-Catalyzed Intramolecular Hydroamination/Cyclization/Bicyclization of Sterically Encumbered Substrates. Scope, Selectivity, and Catalyst Thermal Stability for Amine-Tethered Unactivated 1,2-Disubstituted Alkenes / J. S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald // *Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – № 4. – P. 1038-1052.
146. Sandorfy C. General and theoreticail aspects / C. Sandorfy. – 1970.
147. Schlummer B. Brønsted Acid-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Protected Alkenylamines. Synthesis of Pyrrolidines and Piperidines / B. Schlummer, J. F. Hartwig // *Organic Letters*. – 2002. – Vol. 4. – № 9. – P. 1471-1474.
148. Sevov C. S. Iridium-catalyzed, intermolecular hydroamination of unactivated alkenes with indoles / C. S. Sevov, J. Zhou, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 136. – № 8. – P. 3200-3207.
149. Shah S. Crystal structure of the phosphanylidene- s 4 -phosphorane electrophiles / S. Shah, G. P. A. Yap, J. D. Protasiewicz. – 2000. – Vol. 608. – P. 12-20.
150. Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8.
151. Simpson R. D. Comparison of the Reactivity of (CO)₃L₂ReOR, (CO)₃L₂ReOAr, and (CO)₃L₂ReNHAr with CO₂ and Other Electrophiles / R. D. Simpson, R. G. Bergman // *Organometallics*. – 1992. – Vol. 11. – № 12. – P. 4306-4315.
152. Siwatch R. K. Germylene Cyanide Complex: A Reagent for the Activation of Aldehydes with Catalytic Significance / R. K. Siwatch, S. Nagendran // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – № 42. – P. 13551-13556.
153. Smith R. C. A role for free phosphinidenes in the reaction of magnesium and sterically encumbered ArPCl₂ in solution at room temperature / R. C. Smith, S. Shah, J. D. Protasiewicz // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol. 646. – № 1-2. – P. 255-261.
154. Specific insertion reactions of a germylene, stannylene and plumbylene into the unique P-P bond of the hexaphospha-pentaprismane cage, P₆C₄tBu₄: Crystal and molecular structures of P₆C₄tBu₄ER₂ (E = Ge, Sn, R = N(SiMe₃)₂; E = Pb, R = (C₆H₃ ... / M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2008. – Vol. 2. – № 21. – P. 2825-2831.
155. Spikes G. H. Facile activation of dihydrogen by an unsaturated heavier main group compound / G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 35. – P. 12232-12233.

156. Stable Plumbylene Dichalcogenolate Monomers with Large / B. D. Rekker, T. M. Brown, M. M. Olmstead [et al.]. – 2013. – № 11.
157. Steering S-H and N-H bond activation by a stable N-heterocyclic silylene: Different addition of H₂S, NH₃, and organoamines on a Silicon(II) ligand versus its Si(II)→Ni(CO)₃ complex / A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – № 9. – P. 3038-3046.
158. Stepwise isolation of low-valent, low-coordinate Sn and Pb mono- and dications in the coordination sphere of platinum / H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst [et al.] // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 425-435.
159. Streiff S. Hydroamination of non-activated alkenes with ammonia: A holy grail in catalysis / S. Streiff, F. Jérôme // Chemical Society Reviews. – 2021. – Vol. 50. – № 3. – P. 1512-1521.
160. Striking stability of a substituted silicon(II) bis(trimethylsilyl)amide and the facile Si-Me bond cleavage without a transition metal catalyst / S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – № 31. – P. 12311-12316.
161. Subvalent Group 4B Metal Alkyls and Amides. Part 5.1 The Synthesis and Physical Properties of Thermally Stable Amides of Germanium(ii), Tin(ii), and Lead(ii) / B. M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert [et al.]. – 1977. – P. 2004-2009.
162. Synergistic binding of both lewis acids and bases to phosphinidenes / D. V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff [et al.] // Angewandte Chemie - International Edition. – 2008. – Vol. 47. – № 39. – P. 7489-7492.
163. Synthesis and Characterization of a Quasi-One-Coordinate Lead Cation / S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power // Angewandte Chemie. – 2004. – Vol. 116. – № 20. – P. 2709-2712.
164. Synthesis and characterization of the monomeric diaryls M{C₆H₃-2,6-Mes₂}₂ (M = Ge, Sn, or Pb; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂-) and dimeric aryl-metal chlorides [M(Cl){C₆H₃-2,6-Mes₂}]₂ (M = Ge or Sn) / R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power // Organometallics. – 1997. – Vol. 16. – № 9. – P. 1920-1925.
165. Synthesis and Reaction of Monomeric Germanium (II) and Lead (II) Dimethylamide and the Synthesis of Germanium (II) Hydrazide by Cleavage of one N - H bond of Hydrazine / A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke [et al.]. – 2010. – № 4. – P. 5554-5559.
166. Synthesis and reactivity of a phosphine-stabilized monogermanium analogue of alkynes / J. Berthe, J. M. Garcia, E. Ocando [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – № 40. – P. 15930-15933.
167. Synthesis and Structure of a Stable Silylene / M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi [et

al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1994. – Vol. 116. – № 6. – P. 2691-2692.

168. Synthesis of a phosphine-stabilized silicon(II) hydride and its addition to olefins: A catalyst-free hydrosilylation reaction / R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – № 48. – P. 11492-11495.

169. Synthesis of a Stable... / R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – № 15. – P. 10785-10786.

170. $t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}=\text{PBrBu}_2$. LiBr and the Formation of $t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}$ / G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1989. – Vol. 28. – № 3. – P. 315-316.

171. The quest for triplet ground state silylenes / P. P. Gaspar, M. Xiao, D. H. Pae [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol. 646. – № 1-2. – P. 68-79.

172. The steric influence of β -diketiminato ligands on the coordination chemistry of lead(II) / E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. D. Smith, J. R. Fulton // *Polyhedron*. – 2015. – Vol. 85. – № 11. – P. 284-294.

173. The synthesis of monomeric terminal lead aryloxides: Dependence on reagents and conditions / J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, E. C. Y. Tam // *Dalton Transactions*. – 2007. – № 31. – P. 3360-3362.

174. The Two Component Palladium Catalyst System for Intermolecular Hydroamination of Allenes Mohammad Al-Masum t , Masaki Meguro and Yoshinori Yamamoto * / P. Pii, O. Resources, M. Chemistry, C. R. Science. – 1997. – Vol. 38. – № 34. – P. 6071-6074.

175. Thermally stable lead(II) amidinates and guanidines / A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk // *New Journal of Chemistry*. – 2008. – Vol. 32. – № 5. – P. 829-834.

176. Timko M. XIX / M. Timko. – 1974. – Vol. 317. – № 1973. – P. 7160-7162.

177. Tokitoh N. Recent topics in the chemistry of heavier congeners of carbenes / N. Tokitoh, R. Okazaki // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 210. – № 1. – P. 251-277.

178. Toward an Alkene Hydroamination Catalyst: Static and Dynamic ab Initio DFT Studies / H. M. Senn, P. E. Blo, E. T. H. Zentgraf, C. Zu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – № 17. – P. 4098-4107.

179. Tropene Derivatives by Sequential Intermolecular and Intramolecular Palladium-Catalyzed Hydroamination of Cycloheptatriene / P. O. Box, Y. U. V, N. H. V [et al.]. – 2006. – P. 8134-8135.

180. Uhlig F. Si NMR Some Practical Aspects / F. Uhlig, D. Dortmund // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – Vol. 2. – № 46. – P. 208-222.

181. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf Dr. Kummer W. D. D. M. Process for preparing amines / W. D. D. M. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf

Dr. Kummer. – 1986.

182. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf Dr. Kummer W. D. D. M. Process for the manufacture of amines / W. D. D. M. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf Dr. Kummer. – 1991.

183. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf Dr. Kummer W. D. D. M. Process for the production of amines / W. D. D. M. Volker Dr. Taglieber, Wolfgang Dr. Hoelderich, Rudolf Dr. Kummer. – 1987.

184. Walker J. C. L. Cationic silicon Lewis acids in catalysis / J. C. L. Walker, H. F. T. Klare, M. Oestreich // *Nature Reviews Chemistry*. – 2020. – Vol. 4. – № 1. – P. 54-62.

185. Wang Y. Silylenes and germylenes: The activation of H – H bond in hydrogen molecule / Y. Wang, J. Ma // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – Vol. 694. – № 16. – P. 2567-2575.

186. Weetman C. The Road Travelled: After Main-Group Elements as Transition Metals / C. Weetman, S. Inoue // *ChemCatChem*. – 2018. – Vol. 10. – № 19. – P. 4213-4228.

187. Weiß S. Low valent lead hydride chemistry: Hydroplumbylation of phenylacetylene and 1,1-dimethylallene / S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55. – № 69. – P. 10238-10240.

188. Wong C. Y. Hexacoordinate Phosphorus. 7. Synthesis and Characterization of Neutral Phosphorus(V) Compounds Containing Divalent Tridentate Diphenol Imine, Azo, and Thio Ligands / C. Y. Wong, R. McDonald, R. G. Cavell // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – Vol. 35. – № 2. – P. 325-334.

189. Wrackmeyer B. ¹⁵N, ¹¹⁹Sn, and ²⁰⁷Pb nuclear magnetic resonance of monomeric tin(II) and lead(II) amides / B. Wrackmeyer // *Journal of Magnetic Resonance* (1969). – 1985. – Vol. 61. – № 3. – P. 536-539.

190. Wrackmeyer B. Silylmethyl and silylamino groups as ligands in tin(II), tin(IV), lead(II) and lead(IV) compounds-a multinuclear magnetic resonance study / B. Wrackmeyer, K. Horchler, H. Zhou // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1990. – Vol. 46. – № 5. – P. 809-816.

191. Yadav S. Compounds with Low-Valent p-Block Elements for Small Molecule Activation and Catalysis / S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen // *ChemCatChem*. – 2016. – Vol. 8. – № 3. – P. 486-501.

192. Yoshifuji M. Wavelength- and Temperature-dependent Photolysis of a Diphosphene. Generation of 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylphosphinidene and E / Z Isomerization / M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto // *Chemistry Letters*. – 1988. – Vol. 17. – № 10. – P. 1735-1738.

193. Yuen H. F. Phenylene-bridged binuclear organolanthanide complexes as catalysts for

intramolecular and intermolecular hydroamination / H. F. Yuen, T. J. Marks // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – № 8. – P. 2423-2440.

194. Zabula A. V. Mono- and bidentate benzannulated N-heterocyclic germylenes, stannylenes and plumbylenes / A. V. Zabula, F. E. Hahn // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – № 33. – P. 5165-5179.

195. Zandt W. Van. William Van Zandt, 1 John C. Huffman 2 and Joanne L. Stewart* 1 2 / W. Van Zandt, J. C. Huffman, J. L. Stewart // *Main Group Metal Chemistry*. – 1998. – Vol. 21. – P. 237-240.

196. Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol. 120. – № 1-3. – P. 215-241.

197. Zhou Y. Isolable Silylene Ligands Can Boost Efficiencies and Selectivities in Metal-Mediated Catalysis / Y. Zhou, M. Driess // *Angewandte Chemie*. – 2019. – Vol. 131. – № 12. – P. 3753-3766.

198. β -Diketiminato Organolead Complexes: Structures, ^{207}Pb NMR, and Hammett Correlations / M. J. Taylor, E. J. Coakley, M. P. Coles [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34. – № 11. – P. 2515-2521.

199. η^3 -Allyl Coordination at Pb(II) / S. Weiß, M. Auer, K. Eichele [et al.]. – 2019. – Vol. 467. – № 11. – P. 2-8.

200. Theoretical Chemistry Institute / E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, [et al.] - 2018-University of Wisconsin, Madison.

201. GaussView, Version 6.1, Roy Dennington / Todd A. Keith, John M. Millam, Semichem Inc., [et al.]. - 2016.

202. Jmol development team. (2022).

Приложение

Общие условия проведения эксперимента

Все экспериментальные процедуры выполнялись в инертной атмосфере аргона с использованием линии Шленка или ЯМР ампул высокого давления. Используемые растворители были очищены с помощью очистителя растворителей MBraun SPS-800 через фильтрующие колонки, заполненные молекулярными ситами 0,4 нм, и хранились в атмосфере аргона.

Оборудование

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{29}Si и ^{207}Pb : спектрометры Bruker Avance II 300 МГц, Avance III HD 400 МГц и Avance I и III HD 500 МГц. Полная характеристика продуктов была выполнена с использованием 1D экспериментов, а также 2D анализа, таких как COSY (^1H - ^1H , ^{31}P - ^{31}P), HSQC (^1H - ^{13}C , ^1H - ^{29}Si), HMBC (^1H - ^{13}C , ^1H - ^{31}P , ^1H - ^{29}Si).

Химические сдвиги ЯМР ^1H , ^{29}Si и ^{13}C представлены в м.д. относительно SiMe_4 в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги ^{31}P ЯМР выражены в м.д. относительно 85 % H_3PO_4 . CFCl_3 для ^{19}F и $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ для ^{11}B (15 % раствор в CDCl_3). Химические сдвиги ^{207}Pb выражены относительно Me_4Pb как внешнего эталона. Химические сдвиги были подсчитаны положительно в низком поле и выражены в частях на миллион (м.д). Константа связи выражена в Гц.

Используются следующие сокращения и их комбинации: с - синглет; д - дублет; т - триплет; кв - квартет; септ – септуплет, м - мультиплет, Ar (ароматический), J_{AB} (константа связи между А и В).

Температура плавления.

Цифровой прибор Electrothermal Stuart SMP40. Перед анализом образцы были подготовлены в главбоксе.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ был проведен Nathalie Saffon-Merceron с использованием дифрактометров Bruker-AXS APEX II CCD Quazar и Bruker-AXS D8-Venture. Структуры были определены с помощью программ SHELXT. [150]

Масс-спектроскопия

Данные ESI-HRMS были получены на масс-спектрометре Waters Xevo G2 Q-TOF.

Теоретические расчеты

Теоретические расчеты были проведены Dr. Gül Altınbaş Özpınar, Dr. Saskia Rathjen и Dr. Thomas Müller (профессор the Carl-von-Ossietzky University of Oldenburg, Germany), с использованием программного пакета Gaussian 16. [55] Для оптимизации структуры использовался вычислительный уровень M06-2X/6-311+G(d,p). [196] Природа переходных состояний характеризовалась частотными расчетами на вычислительном уровне M06-2X/6-311+G(d,p). На том же вычислительном уровне были проведены расчеты внутренних координат реакции (Intrinsic reaction coordinate, IRC)[54] для переходных состояний. Для исследования эффектов растворителя использовался метод Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Model (IEF-PCM). Уровень M062X/6-311G(d,p)//M062X/6-311+G(d,p) использовался для проведения молекулярно-орбитальных расчетов. Анализ орбиталей естественной связи (NBO) и естественного химического сдвига (NCS) проводился с помощью программы NBO7 [200], реализованной в программе Gaussian 16 Rev C.01. Пакеты программ GausView6 [201] и Jmol [202] применялись для создания молекулярных орбиталей и NBO.

Список сокращений:

2-Py – 2-бензоилпиридин

AACs - алкиламино карбены

BINAP - 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил

COD – 1,5-циклооктадиен

DCM – дихлорметан

DFT - Теория функционала плотности (Density Functional Theory)

DMAP – диметиламинопиридин

DMSO – диметилсульфоксид

DTBM - 3,5-ди-tert-бутил-4-метокси

Dipp- 2,6 диизопропилфенил

Dmp - 2,6-Mes₂C₆H₃

Dppf - 1,1'-Бис(дифенилфосфино)ферроцен

J_{AB} – константа спин спинового взаимодействия между A и B

LB – основание Льюиса

MBTE - Метил трет-бутиловый эфир

MeIme – 1,3,4,5-тетраметилимидазолин-2-илиден

Mes – 1,3,5-Триметилбензол

NBO - анализ заселенностей натуральных (естественных) орбиталей

NHC – N-гетероциклический карбен

NON - 4,5-бис(2,6)-диизопропилфенил-амино-2,7-ди-tert-бутил-9,9-диметил-ксантен

NacNac – β-Дикетиминат

ROP - реакция кольцевой полимеризации

Sergphos - 5,5'-бис(дифенилфосфино)-4,4'-би-1,3-бензодиоксол

TCBQ- 3,5-ди-третбутил-о-бензохинон

TFA – Трифторуксусная кислота

TMEDA –тетраметилэтилендиамин

TMS - триметилсилил

TOF – число оборотов (turnover frequency)

Tipp - 2,4,6-триизопропилфенил

Triphos - 1,1,1-Трис(дифенилфосфинометил)этан

cAACs – циклические алкиламино карбены

ВЗМО - Высшая занятая молекулярная орбиталь

ГХ - Газовая хроматография

КТ – комнатная температура

НЛП - стерически-затрудненные некомпенсированные люисовские пары

НСМО - Низшая свободная молекулярная орбиталь

ПМ – переходный металл

РСА – рентгеноструктурный анализ

COD – 1,5-циклооктатриен

ТГФ – тетрагидрофуран

ЯМР – ядерный магнитный резонанс