

На правах рукописи



Кучкаев Айрат Маратович

**АКТИВАЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА
В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА
С ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель: **Яхваров Дмитрий Григорьевич**
доктор химических наук, профессор РАН

**Официальные
оппоненты:** **Конченко Сергей Николаевич**
доктор химических наук, доцент
главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Тимошкин Алексей Юрьевич
кандидат химических наук, доцент
профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново

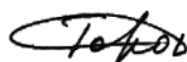
Защита диссертации состоится **24 апреля 2024 года в 14 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iopc.ru.

Автореферат разослан « 05 » марта 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Промышленным прекурсором значимых и широко востребованных синтетических фосфорных соединений является белый фосфор (P_4) — наиболее реакционноспособная аллотропная модификация элементного фосфора, — ежегодно получаемый в многотоннажных количествах из фосфатной руды в результате взаимодействия с коксом и кремнеземом. Несмотря на то, что бóльшая часть получаемого таким образом P_4 подвергается повторному окислению с образованием чистых фосфатов, значительная его часть (около 18%) используется для получения различных фосфорорганических соединений.

Синтез фосфорорганических соединений — сложный многостадийный процесс, который, как правило, начинается с экологически неблагоприятной стадии хлорирования белого фосфора с образованием трихлорида фосфора (PCl_3) и сопровождается дальнейшей функционализацией с применением металло- или галогенорганических соединений. Например, промышленное получение одного из наиболее востребованных фосфорорганических соединений — трифенилфосфина — происходит путем реакции PCl_3 с хлорбензолом в присутствии расплавленного натрия. Таким образом, синтез трифенилфосфина требует использования пирофорных (Na), токсичных и коррозионно-активных (Cl_2 и PCl_3) веществ, а также сопровождается выделением большого количества неорганических отходов (NaCl) в качестве побочных продуктов. Альтернативные пути промышленного получения фосфорорганических соединений сталкиваются со схожей проблемой. Например, различные алкилфосфины могут быть получены реакцией гидрофосфинирования алкенов, однако в данном процессе используется токсичный газообразный фосфин (PH_3).

Поиск экологичных путей переработки белого фосфора в практически полезные продукты является одной из важнейших задач современной фосфорной химии. Преследуя эту цель, были приложены большие усилия к изучению реакционной способности P_4 по отношению к реакционным центрам металлов, в надежде найти эффективный метод каталитической конверсии P_4 в фосфорорганические соединения. Основной стратегией в этом направлении является инициирование реакции P_4 с комплексами переходных металлов с образованием комплексов типа $[M]-P_n$ (активация P_4), которые в дальнейшем подвергаются функционализации с выделением фосфорсодержащего продукта. Несмотря на значительный прогресс в области координационной химии белого фосфора, на данный момент нет ни одного примера эффективной реализации каталитического превращения комплексов $[M]-P_n$ в полезные фосфорорганические соединения. Основной проблемой на пути к этому является химическая непредсказуемость белого фосфора. До сих пор невозможно с точностью предсказать, каким образом будет взаимодействовать P_4 с тем или иным комплексом переходного металла. А дальнейшая функционализация продуктов металлокомплексной активации P_4 зачастую оказывается невозможной ввиду их низкой стабильности или химической инертности по отношению к различными субстратам из-за задеированности неподеленных электронных пар (НЭП) атомов фосфора в координации с металлоцентром.

Поэтому поиск комплексов переходных металлов, способных к активации и дальнейшей функционализации P_4 , а также исследование механизма таких превращений, включая строение и свойства образующихся интермедиатов, является актуальной фундаментальной и практической задачей. Одним из перспективных направлений координационной химии белого фосфора является активация P_4 с применением комплексов кобальта благодаря коммерческой доступности реагентов и их высокой селективности в этом процессе. Использование доступных фосфиновых лигандов позволяет раскрыть синтетический потенциал координационных соединений на основе кобальта для получения фундаментальных и практически значимых результатов в области активации и функционализации белого фосфора.

Цель работы:

Разработка методов металлокомплексной активации молекулы белого фосфора и функционализации образующихся в этом процессе полифосфорных производных в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследовать реакционную способность комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами по отношению к молекуле белого фосфора и изучить строение образующихся продуктов.
2. Исследовать механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами и природу интермедиатов процесса.
3. Разработать методы функционализации полифосфорных соединений, полученных при активации и последующей трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта.

Научная новизна:

- Впервые проведено исследование реакционной способности комплексов кобальта с хелатными PNP лигандами по отношению к белому фосфору. Получены и охарактеризованы новые продукты активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами.
- Исследовано влияние заместителя у атома азота PNP лиганда на процесс активации молекулы белого фосфора комплексами кобальта.
- Предложен и квантово-химически обоснован механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновыми PNP лигандами.
- Разработаны новые методы функционализации полифосфорных соединений, полученных на основе белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, приводящие к образованию фосфорорганических продуктов, содержащих новые связи фосфор-фосфор и фосфор-углерод.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные в данной работе фундаментально значимые результаты позволяют раскрыть механистические аспекты

активации и трансформации молекулы P₄ в координационной сфере кобальта, а также позволяют предсказывать возможные пути протекания реакций с другими комплексами переходных металлов. Предложенная методика получения и функционализации полифосфорных соединений в координационной сфере кобальта с дифосфиновыми лигандами позволяет рассматривать их как перспективных кандидатов для практического применения в каталитических процессах и для создания новых материалов на основе фосфорсодержащих соединений.

На защиту выносятся следующие положения:

- Исследование реакционной способности комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к молекуле белого фосфора.
- Исследование влияния заместителя у атома азота PNP лиганда на процесс активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта.
- Исследование механизма трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми PNP лигандами.
- Разработка подходов к функционализации полифосфорных соединений, полученных при активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнил всю экспериментальную часть работы, осуществил анализ и обработку данных физико-химических методов исследования. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, обобщены результаты работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Также соискатель принимал участие в подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертации.

Степень достоверности результатов. Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» (2022 и 2023 гг. Казань), 6-ом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (NCOCS-2022) (2022, г. Ставрополь), III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2022, г. Казань), VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва), Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023» (2023, г. Иркутск) и на XXIV Международной конференции по химии фосфора (24th International Conference on Phosphorus Chemistry) (2023, г. Нинбо, Китай).

Публикации. На основе полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК, и тезисы 5 докладов, представленных в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 145 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа содержит 6 таблиц, 60 схем и 31 рисунок. Библиографический список насчитывает 139 ссылок.

Соответствие специальности. Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 0217-2018-0004, гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4078.2022.1.3, программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда № 23-13-00427 и субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2023-0020.

Автор благодарен всем, кто способствовал выполнению данной работы. Особую признательность автор выражает научному руководителю профессору РАН, д.х.н. Яхварову Дмитрию Григорьевичу за чуткое и внимательное руководство при выполнении работы. Автор благодарен коллективу лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, в частности, к.х.н. Кучкаеву Айдару Маратовичу, к.х.н. Сухову Александру Вячеславовичу и к.х.н. Бадеевой Елене Казимировне за всестороннюю поддержку. Особую благодарность автор выражает д.х.н. Зуевой Екатерине Михайловне за проведение квантово-химических расчетов; к.х.н. Добрынину Алексею Борисовичу и к.х.н. Исламову Дауту Ринатовичу за проведение рентгеноструктурных исследований; Хаярову Хасану Рафаэлевичу за проведение ЯМР исследований. Также автор признателен сотрудникам ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования. Автор благодарен к.х.н. Галимовой Миляуше Фанисовне, Ph.D. Петрову Андрею Владимировичу и к.х.н. Файзуллину Булату Айваровичу за ценные замечания при подготовке диссертации.

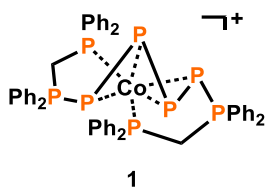
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость. В первой главе представлен подробный обзор литературы, посвященный методам металлокомплексной активации белого фосфора, дальнейшей функционализации образующихся в этом процессе полифосфорных производных, а также основным подходам к деметаллированию фосфорных соединений. Во второй главе представлены практические результаты экспериментов и интерпретация полученных данных. В ней описаны синтез дифосфиновых PNP лигандов, исследование реакционной способности комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к молекуле белого фосфора, исследование строения образующихся продуктов и механизма реакций, подходы к химической и электрохимической функционализации полифосфорных соединений, образованных при активации P₄ в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами. В третьей главе описаны использованные методы исследования, исходные вещества и реагенты, а также условия проведения экспериментов и методики синтеза.

1. Активация молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами

Реакционная способность комплексов подгруппы кобальта с дифосфиновыми PCP лигандами по отношению к белому фосфору достаточно хорошо изучена. Ранее, в середине 80-х годов, группой С. Мидоллини был описан интересный пример высокоселективной и, что немаловажно, количественной активации белого фосфора, в координационной сфере комплекса кобальта с лигандом 1,1-бис(дифенилфосфино)метаном (dppm) — [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ (1) (Рисунок 1) (Сесconi F., Ghilardi C.A., Midollini S., Orlandini A., *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3667). Изучение механизма этой реакции представляет большой интерес, т.к. реакция сопровождается не только раскрытием тетраэдра белого фосфора в зигзагообразный тетрафосфорный фрагмент, но и функционализацией терминальных атомов фосфора с образованием новых связей P-P.

Мидоллини, Гиларди, Орландини
1984, 1986



Яхваров, Мидоллини, Перуццини
2006

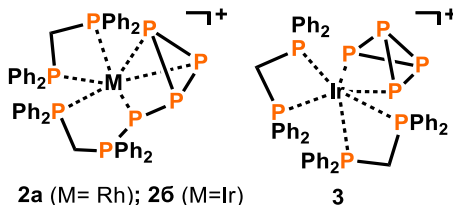


Рисунок 1 – Обзор продуктов активации P₄ в координационной сфере комплексов Co, Rh и Ir.

Пролить свет на механизм этой реакции позволил результат более поздней работы нашей научной группы в сотрудничестве с группой профессора М. Перуццини, в которой была исследована

активация молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов Rh и Ir с лигандом dppm (Yakhvarov D. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 4182). Было показано, что проведение реакции при комнатной температуре ведет к образованию комплексов

$[M(dppm)(Ph_2PCH_2PPh_2PPPP)]^+$ ($M = Rh$ (**2a**), Ir (**2b**)) (Рисунок 1). В этих комплексах реализуется новая топология P_4 , в которой циклический P_3 фрагмент связан с профункционализированным атомом фосфора. Такое строение лиганда может рассматриваться в качестве интермедиата процесса активации белого фосфора, ведущего к зигзагообразному лиганду в комплексе **1**. Более того, низкотемпературные исследования этой реакции с использованием $[Ir(dppm)_2]^+$ в качестве реагента позволили выделить другой интермедиат этого процесса — комплекс $[Ir(dppm)_2(\eta^2-P_4)]^+$ (**3**) (Рисунок 1), в котором реализуется η^2 -координация молекулы белого фосфора, раскрытого в виде «бабочки».

Основной идеей настоящей работы является замена лиганда РСР типа (*dppm*), применяемого в вышеупомянутых работах, на лиганды РNP типа. Кроме коммерческой доступности и простоты синтеза, лиганды РNP типа также известны своей способностью «настраивать» свойства конечного соединения путем варьирования заместителей у атомов азота и фосфора лиганда (Mansell S.M. *Dalton Trans.* 2017, 46, 15157). Кроме этого, важно отметить, что РNP лиганды, будучи амино аналогами *dppm*, образуют комплексы с высоким угловым напряжением в четырехчленном цикле, что, в свою очередь, сыграло ключевую роль в образовании комплекса **1**. Эти факторы послужили основой для изучения процесса активации P_4 в координационной сфере комплексов кобальта с РNP лигандами.

Синтез РNP лигандов. В рамках данной работы были получены лиганды РNP типа, содержащие различные заместители при атоме азота (Схема 1). *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин (*dppa*), *N,N*-бис(дифенилфосфино)метиламин (*dppa*^{Me}), *N,N*-бис(дифенилфосфино)анилин (*dppa*^{Ph}) были получены согласно ранее опубликованным методикам. Неописанный ранее лиганд *N,N*-бис(дифенилфосфино)(2-метоксибензил)амин был получен реакцией дифенилхлорфосфина с 2-метоксибензиламином в присутствии триэтиламина (Схема 1) и охарактеризован методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементного (ЭА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа.

Исследуемые РNP лиганды существенно отличаются от *dppm* (РСР лиганда) по своим

электронным свойствам, обусловленным наличием более электроотрицательного атома азота, и структуре. Так, угол Р-N-Р в этих лигандах значительно больше ($113.4^\circ - 120.2^\circ$) угла Р-С-Р в *dppm* (106.4°). Более того, наличие лабильной связи N-H в *dppa* открывает возможности для проведения реакций с участием N-H кислотного центра. Полученные

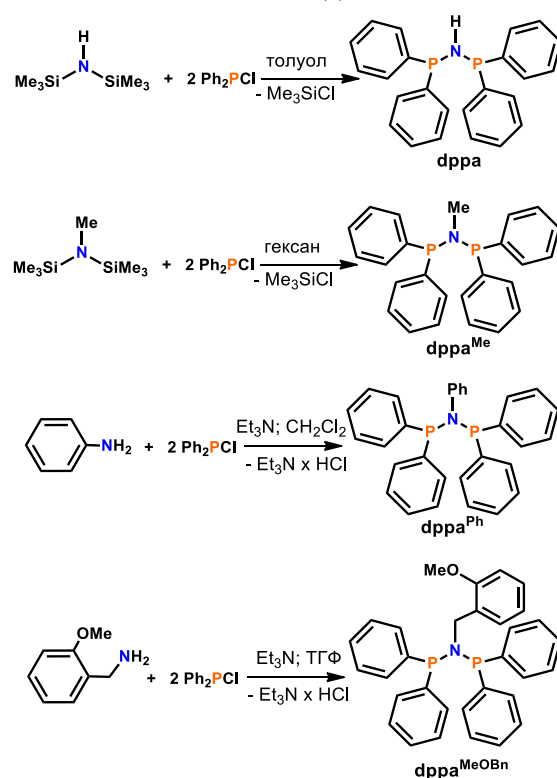


Схема 1 – Синтез лигандов *dppa*, *dppa*^{Me}, *dppa*^{Ph} и *dppa*^{MeOBn}.

лиганды были использованы для изучения реакционной способности комплексов кобальта на их основе по отношению к молекуле белого фосфора.

Исследование реакционной способности комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к молекуле белого фосфора. Было найдено, что нагревание смеси $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин (dppa) и P_4 в ТГФ/БуОН приводит к количественной конверсии реагентов с образованием комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPH}_2)]\text{BF}_4$ (**4**) (^{31}P ЯМР мониторинг) (Схема 2). Медленное концентрирование раствора позволило выделить продукт в виде красных кристаллов с высоким выходом до 84% [1].

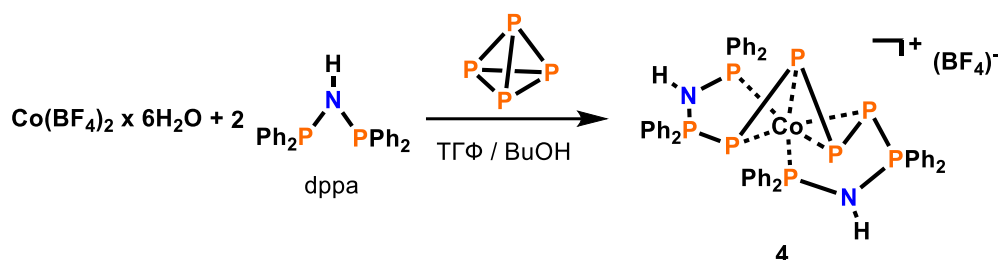


Схема 2 – Активация P_4 комплексом Co с лигандом dppa.

Молекулярная структура **4** схожа со структурой известного комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ (**1**) ввиду наличия аналогичного зигзагообразного фрагмента PPPP (Рисунок 2).

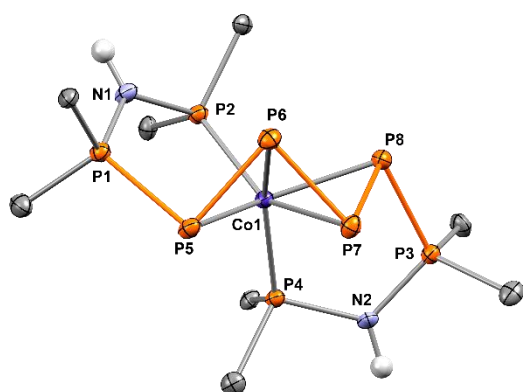


Рисунок 2 – Молекулярная структура комплекса **4**. Показаны только *ипсо*-атомы углерода и N-H атомы водорода, остальные атомы углерода и водорода, BF_4^- ион и молекулы растворителя не представлены для ясности.

Сравнительный анализ молекулярных структур комплексов **4** и **1** показал уменьшение длин связей $\text{Co}-\text{P}_2$ (2.166 Å) и $\text{Co}-\text{P}_4$ (2.167 Å) по сравнению с соответствующими связями $\text{Co}-\text{dpprt}$ аналога (2.197 Å и 2.202 Å), а также уменьшение связей P_1-P_5 (2.187 Å против 2.197 Å) и P_3-P_8 (2.174 Å против 2.183 Å). Геометрия PNP фрагментов в комплексе **4** теряет свою симметричность, претерпевая значительные изменения в длинах связей. Связи P_2-N_1 (1.719 Å) и P_4-N_2 (1.718 Å) оказались длиннее связей P-N в свободном лиганде (1.692 Å). А связи P_1-N_1 (1.655 Å) и P_3-N_2 (1.645 Å) оказались, напротив, короче.

Для исследования влияния заместителя у атома азота PNP лиганда на процесс активации молекулы белого фосфора были проведены реакции с использованием *N,N*-бис(дифенилфосфино)метиламина (dppa^{Me}), *N,N*-бис(дифенилфосфино)анилина (dppa^{Ph}) или *N,N*-бис(дифенилфосфино)(2-метоксибензил)амин ($\text{dppa}^{\text{MeOBn}}$) в качестве лиганда. Продуктами таких взаимодействий явились комплексы состава $[\text{Co}(\text{dppa}^{\text{R}})_2(\eta^1-\text{P}_4)]\text{BF}_4$, где $\text{dppa}^{\text{R}} = \text{dppa}^{\text{Me}}$ (**5**), dppa^{Ph} (**6**), $\text{dppa}^{\text{MeOBn}}$ (**7**), с η^1 -координированной интактной молекулой белого фосфора в качестве лиганда (Схема 3).

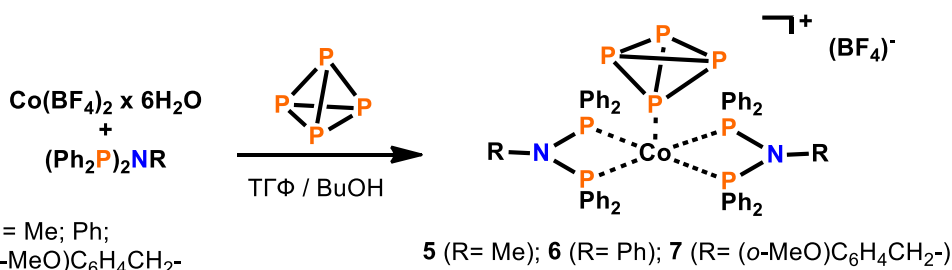


Схема 3 – Активация P_4 комплексами кобальта с лигандом dppr^{R} .

Образование комплекса $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Me}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ (**5**) было зафиксировано методами ^{31}P ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS). Комплексы $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ (**6**) и $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{MeOBn}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ (**7**) были выделены в твердом виде с выходами 28% и 24% соответственно и охарактеризованы спектроскопическими методами. Структура комплекса **6** была установлена на основании данных РСА (Рисунок 3).

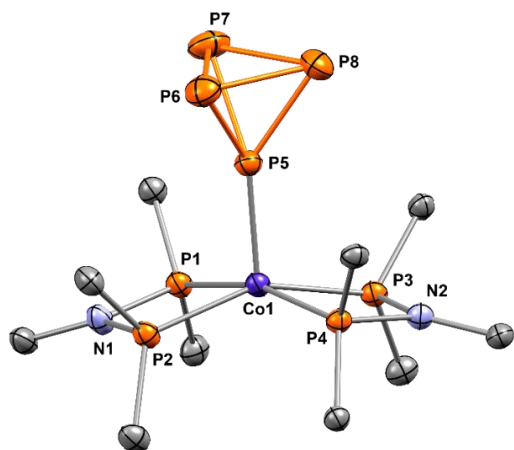


Рисунок 3 – Молекулярная структура комплекса **6**. Показаны только *иссо*-атомы углерода; остальные атомы углерода, атомы водорода и BF_4^- ион не представлены для ясности.

Комплекс **6** является первым примером структурно охарактеризованного комплекса кобальта с η^1 -координированной молекулой белого фосфора. Молекулярная структура **6** имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную геометрию (Рисунок 3). Длины связей P-N (1.709 – 1.729 Å) близки к значениям для свободного лиганда (1.732 Å). Углы P-N-P в структуре **6** (97.74° и 97.16°) ожидаемо меньше (113.38° в свободном dppr^{Ph}) вследствие высокого углового напряжения четырехчленного цикла. Значения длин связей P-P близки к значениям для свободной молекулы P_4 , связи $\text{P}_5\text{-P}_{6-8}$ незначительно короче из-за влияния связи Co-P_5 .

^{31}P ЯМР спектры комплексов **5-7** содержат AM_3X_4 спиновую систему, где А (уш. кв, $\delta = -370.2 - -366.2$ м.д.) относится к атому фосфора, η^1 -координированному к атому металла, М (д, $\delta = -488.6 - -477.5$ м.д.) относится к некоординированным атомам лиганда Р и X (уш. с, $\delta = 85.8 - 89.4$ м.д.) — атомам фосфора PNP лигандов. Константа спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{AM}}$ практически идентична для комплексов **5-7** и варьируется в области 234 – 237 Гц.

Полученные результаты подчеркивают ключевую роль наличия N-N связи в составе PNP лиганда для протекания процесса трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта. А также указывают на то, что механизм такой трансформации включает в себя стадию образования интермедиата с лигандом $\eta^1\text{-P}_4$.

Исследование строения продуктов активации белого фосфора комплексами кобальта с PNP лигандами. Исследование электронной структуры, определение природы и типа связей в лигандах, а также формальной степени окисления металлоцентра в полученных

комплексах является актуальной проблемой и играет ключевую роль в определении механизма реакций. Определение этих параметров для комплекса **4** представляет особую задачу ввиду сложности его структуры и требует отдельного обсуждения.

Твердофазные исследования спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) комплекса **4** показали диамагнитную природу комплекса с тремя возможными вариантами степени окисления Co (-1, +1 и +3). Для каждого из этих случаев общий +1 заряд комплекса определяет распределение заряда в P₈-лиганде. Возможные резонансные структуры лиганда Ph₂PNHP(Ph₂)PPPPP(Ph₂)NHPPh₂ показаны на рисунке 4.

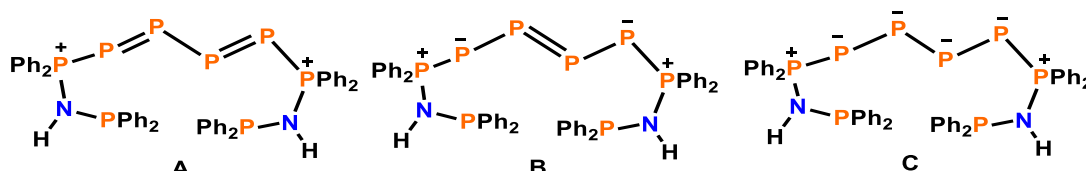


Рисунок 4 – Возможные резонансные структуры P₈-лиганда комплекса **4**.

С целью определения типа связи в лиганде был проведен анализ молекулярной структуры комплекса **4**. Значения длин связей P-P тетрафосфорного фрагмента в комплексе **4** немного отличаются. Связи P₅-P₆ и P₇-P₈ (2.177 Å и 2.183 Å) оказались короче центральной связи P₆-P₇ (2.201 Å). Однако, все эти значения значительно отличаются от среднего значения длин двойной связи P=P в дифосфеновых комплексах (~2.02 Å) (Caminade A.M., Majoral J.P., Mathieu R. *Chem. Rev.* 1991, 91, 575).

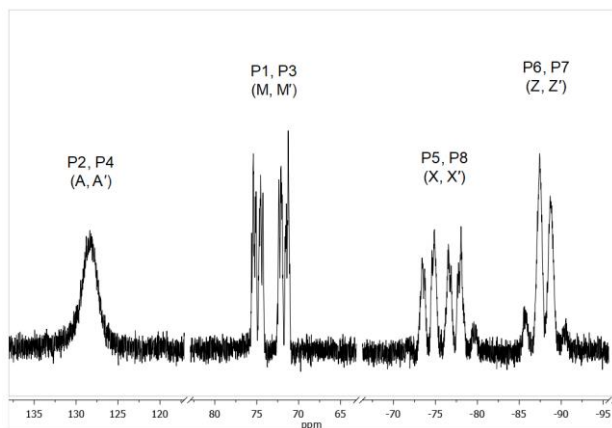


Рисунок 5 – ³¹P{¹H} ЯМР спектр комплекса **4**.

³¹P ЯМР-спектр комплекса **4** хорошо согласуется с кристаллической структурой и содержит четыре группы сигналов, которые могут быть охарактеризованы как AA'MM'XX'ZZ' спиновая система (Рисунок 5). Значения констант спин-спинового взаимодействия ¹J_{P5-P6} и ¹J_{P7-P8} (220 Гц) находятся в области значений ¹J_{P-P} констант в дифосфанах (Szynkiewicz N., Ponikiewski Ł., Grubba R. *Dalton Trans.*

2018, 47, 16885) и значительно отличаются от констант ¹J_{P-P} в дифосфеновых комплексах.

Чтобы получить больше информации об электронной структуре комплекса **4**, методами теории функционала плотности (DFT) были рассчитаны локализованные натуральные молекулярные орбитали (ЛНМО) с использованием кристаллографически полученной и DFT-оптимизированной структур. Полученные ЛНМО однозначно указывают на то, что соединение **4** является комплексом Co(+3) с дианионным лигандом **C** (Рисунок 4), содержащим крайне редкую тетрафосфинидную цепь. Приведенные на рисунке 6 ЛНМО наглядно подтверждают сказанное: шесть ЛНМО соответствуют σ-связям Co-P, пять — σ-связям P-P, четыре — НЭП на атомах фосфора фрагмента PPPP и три — 3d-орбиталим Co. Любопытно заметить, что фрагмент -P⁽⁻⁾-P⁽⁻⁾-P⁽⁻⁾-P⁽⁻⁾- лиганда изоэлектронен зигзагообразной

цепи элементарной серы, для которой свойственно образование одинарных связей -S-S- вместо двойной S=S.

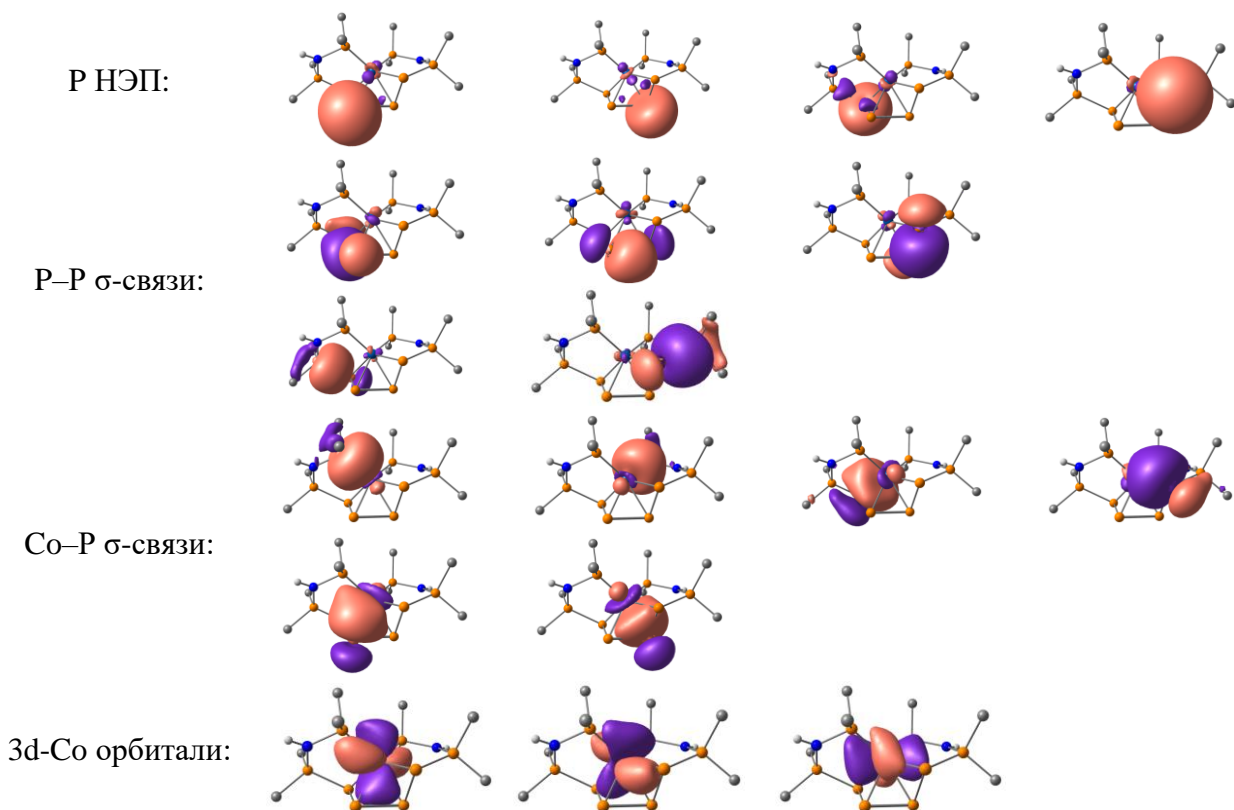


Рисунок 6 – Выбранные дважды занятые ЛНМО комплекса **4**, рассчитанные с использованием его кристаллографической геометрии.

Исходя из диамагнитной природы комплексов **5-7**, можно предположить, что в них реализуется степень окисления Со (+1). Набор ЛНМО, полученный для комплекса **6**, подтверждает это утверждение. В полученном наборе четыре ЛНМО представляют собой дважды занятые 3d-орбитали кобальта (Рисунок 7).

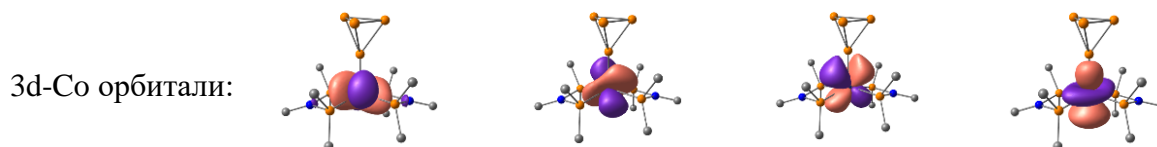


Рисунок 7 – Выбранные дважды занятые ЛНМО комплекса **6**, полученные с использованием его кристаллографической геометрии.

С целью определения структурных особенностей комплекса $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ (**6**), был проведен синтез его прекурсора, не содержащего лиганд Р₄. Взаимодействие $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с *N,N*-бис(дифенилфосфино)анилином (dppr^{Ph}) в мольном соотношении 1:2 в CH_3CN приводит к количественной конверсии исходных соединений с образованием комплекса $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Ph}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**8**) (Схема 4). Зеленые кристаллы продукта **8** были выделены медленным концентрированием раствора в токе азота с выходом 91%. Комплекс **8** охарактеризован методами PCA, ESI-MS и ЭА [2].

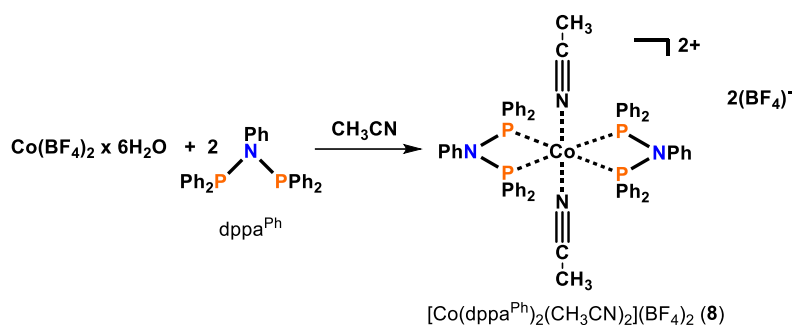


Схема 4 – Синтез комплекса **8**.

Комплекс **8** в кристалле имеет октаэдрическую геометрию, образованную путем координации двух dppa^{Ph} лигандов и двух молекул CH_3CN к атому Co (Рисунок 8а). Атомы фосфора PNP лигандов лежат в экваториальной плоскости, значения углов P-Co-N близки к 90° , что указывает на незначительное искажение структуры. Длины связей P-N в PNP лигандах комплекса **8** (1.710 и 1.715 Å) близки к значениям соответствующих связей в свободном dppa^{Ph} (1.732 Å). Угол P-N-P (101.02°) претерпевает значительное искажение по сравнению со свободным лигандом (113.38°) вследствие высокого углового напряжения в четырехчленном фрагменте комплекса.

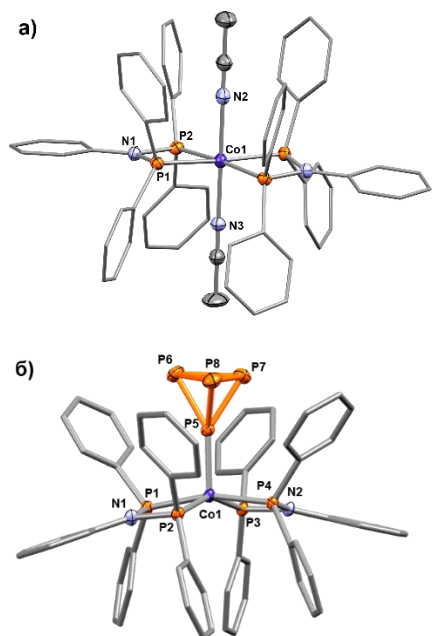


Рисунок 8 – Сравнение молекулярных структур комплексов **8** (а) и **6** (б). Атомы водорода, противоион и молекулы растворителя не представлены для ясности. Атомы углерода не подписаны.

Сравнительный анализ кристаллических структур комплексов **6** и **8** позволяет выделить несколько отличий (Рисунок 8). Наиболее значительным является координационная ненасыщенность центрального атома в комплексе $[\text{Co}(\text{dppa}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ (**6**), образованного путем координации четырех атомов фосфора лигандов dppa^{Ph} и одного атома фосфора η^1 -координированной молекулы P_4 . Координация второй молекулы P_4 по η^1 -типу затруднена ввиду высокой стерической нагрузки, создаваемой лигандным окружением комплекса. Об этом свидетельствует значительное отклонение геометрии комплекса $[\text{Co}(\text{dppa}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$ от квадратно-пирамидальной (значения углов $\text{P}_5\text{-Co-P}$ варьируются от 96.64° до 104.69°). Несмотря на известный пример октаэдрического комплекса $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\eta^2\text{-P}_4)]^+$ (**3**), содержащего в координационной сфере два РСР лиганда dppm и молекулу белого фосфора, скоординированного по η^2 -типу (по типу «бабочки»), реализация такой координации P_4 для комплексов Co с лигандом dppa^{R} затруднена вследствие введения в состав PNP лиганда стерически объемного заместителя у атома азота. В результате, лиганд dppa^{R} становится менее гибким по сравнению с dppa , поэтому искажения, сопровождающие все возможные внутрисферные превращения комплекса $[\text{Co}(\text{dppa}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$, порождают высоконапряженные структуры и, как следствие, кинетически блокируются. Реализация октаэдрического лигандного окружения комплекса **8** связана с меньшими размерами и более высокими электронодонорными свойствами аксиальных лигандов CH_3CN .

Важно отметить различие формальной степени окисления атома кобальта в комплексах **8** (Co (+2)) и **6** (Co (+1)). Такое различие может говорить о высокой роли растворителя на протекание реакции с P₄: использование спиртов в качестве растворителей зачастую приводит к продуктам восстановления металлоцентров в комплексах переходных металлов. Действительно, проведение реакции в смеси CH₃CN/ТГФ с белым фосфором не ведет к образованию комплекса **6**, а приводит к исключительному образованию комплекса **8**.

Другой интересной особенностью комплекса [Co(dppa^{Ph})₂(η¹-P₄)]BF₄ (**6**) является разная ориентация фенильных заместителей у атомов фосфора лигандов dppa^{Ph}. Из молекулярной структуры можно заметить, что Ph-заместители, находящиеся вблизи координированной молекулы P₄, направлены в ее сторону, что может говорить о дополнительной стабилизации лиганда P₄ за счет нековалентных взаимодействий НЭП атомов фосфора с π-системой фенильных колец. Ориентация фенильных колец в кристаллической структуре комплекса **8** свидетельствует о возможных нековалентных π-π взаимодействиях соседних Ph-фрагментов лигандов.

Исследование механизма трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта. На данный момент в работах по активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта с дифосфиновыми PCP и PNP лигандами установлен ряд структурно охарактеризованных интермедиатов и конечных продуктов этого процесса (комплексы **1-4**, **6**). Ввиду изоструктурности комплексов **1** и **4** можно предположить, что реакции образования этих комплексов протекают по схожему механизму, а процессы раскрытия и изомеризации тетраэдра P₄ в координационной сфере кобальта мало зависят от природы вспомогательного (dppm или dppa) лиганда. Как отмечено выше, комплексы **2a** и **2b** могут рассматриваться в качестве интермедиатов процесса активации белого фосфора, ведущего к зигзагообразному лиганду {Ph₂PCN₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂} в комплексе **1**. Действительно, разрыв одной из связей P-P в трициклическом фрагменте лиганда в комплексе **2** с последующей атакой атома фосфора хелатирующего лиганда dppm может привести к полной катенации олигофосфорного фрагмента в лиганд {Ph₂PCN₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂}, реализующийся в комплексе **1**. Комплекс с лигандом схожей топологии может рассматриваться в качестве промежуточного продукта процесса активации белого фосфора в координационной сфере кобальта с PNP лигандом dppa. Более того, полученные в рамках настоящего исследования комплексы [Co(dppa^R)₂(η¹-P₄)]BF₄ (**5-7**) являются ключевым звеном для описания механизма реакции, позволяющим предложить образование интермедиата с лигандом η¹-P₄ на первой стадии.

На основе этих данных был предложен следующий механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновым PNP лигандом dppa (Схема 5). Механизм был обоснован с использованием DFT-расчетов.

На первой стадии образуется тетрагонально-пирамидальный комплекс $[\text{Co}(\text{dppra})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$, который далее трансформируется в химически более активную тригонально-бипирамидальную форму. На следующей стадии происходит образование комплекса $[\text{Co}(\text{dppra})_2(\eta^2\text{-P}_4)]^+$, изоструктурного комплексу иридия **3**, в котором молекула P_4 раскрыта по типу «бабочки». Следующая стадия связана с

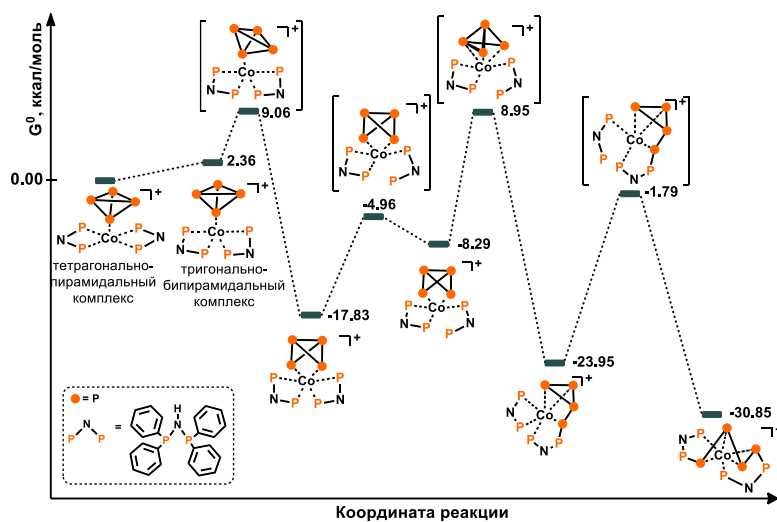


Схема 5 – Предложенный механизм трансформации P_4 в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами. В скобках приведены структуры переходных состояний.

диссоциацией одного из фосфиновых фрагментов лиганда *dppra*. Важно заметить, что гемилабильность PNP лигандов была ранее описана для комплексов железа, что косвенно подтверждает возможность такой диссоциации (Frank N., Hanau K., Langer R. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 11335). Далее происходит сложная перегруппировка, включающая изомеризацию скоординированной молекулы белого фосфора с образованием лиганда $\eta^3\text{-P}_4$ и атаку одного из его атомов на атом фосфора лиганда *dppra*, в результате которой образуется связь P-P с одновременной диссоциацией функционализированного атома фосфора, а второй атом фосфора лиганда *dppra* возвращается в координационную сферу. В конечном итоге образуется комплекс $[\text{Co}(\text{dppra})(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2\text{PPPP})]^+$, который изоструктурен комплексам **2a** и **2б**. Диссоциация одного из атомов фосфора второго лиганда *dppra* с последующим образованием связи P-P с одним из атомов фосфора полифосфорного лиганда приводит к продукту полного раскрытия тетрафосфорного фрагмента лиганда в зигзагообразную цепь.

2. Функционализация полифосфорных лигандов, образованных при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора

Функционализация полифосфорных лигандов с образованием новой связи P-P.

Наиболее интересная особенность комплекса **4** была достаточно неожиданно обнаружена в ходе изучения его реакционной способности. Взаимодействие комплекса **4** с хлордифенилфосфином в присутствии триэтиламина ведет к образованию комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Ph}_2)\text{PPP}(\text{Ph}_2)\text{PPP}(\text{Ph}_2)\text{NPPH}_2)]$ (**9**) (Схема 6а). ^{31}P ЯМР мониторинг реакции показал практически количественную конверсию реагентов. Кристаллизацией из

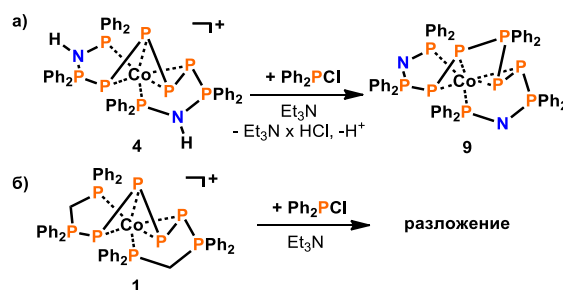


Схема 6 – а) Функционализация комплекса **4** реакцией с Ph_2PCl в присутствии Et_3N ; б) разложение комплекса **1** в тех же условиях

раствора ТГФ/CH₂Cl₂ был выделен продукт в виде темно-красных кристаллов с выходом 66%.

Молекулярная структура **9** демонстрирует внедрение группы PPh₂ между атомами P₆ и P₇ с образованием новых связей P₆-P₉ и P₇-P₉ (Рисунок 9). Таким образом, комплекс **9** — редкий пример функционализации молекулы белого фосфора, в котором все четыре атома фосфора σ-связаны с фосфорорганическим фрагментом.

Важно заметить, что в отсутствие основания реакция **4** с Ph₂PCl не протекает. Также интересно отметить, что попытки провести подобную реакцию с использованием комплекса **1** в качестве реагента были неуспешны и приводили к частичному разложению комплекса (³¹P ЯМР мониторинг) (Схема 6б). Этот факт может говорить о том, что реакционная способность **4** по отношению к Ph₂PCl обусловлена наличием лабильных N-H связей.

Общий нейтральный заряд комплекса **9** говорит о том, что реакция протекает по необычному механизму. Действительно, введение дополнительного положительно заряженного фосфониевого фрагмента сопровождается депротонированием обеих связей N-H в фрагментах PNP. Связи P₂-N₁ и P₄-N₂ в комплексе **9** (1.653 Å и 1.662 Å) короче соответствующих связей в **4** (1.719 Å и 1.718 Å). Связи P₁-N₁ и P₃-N₂ в комплексе **9** также стали короче (от 1.655 Å для **4** до 1.598 Å для **9**). Значения длин связей P-N близки к значениям длин связей P-N в ранее опубликованных координационных соединениях с анионным (Ph₂PNPPh₂)⁻ лигандом (Frank N., Hanau K., Langer R. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 11335).

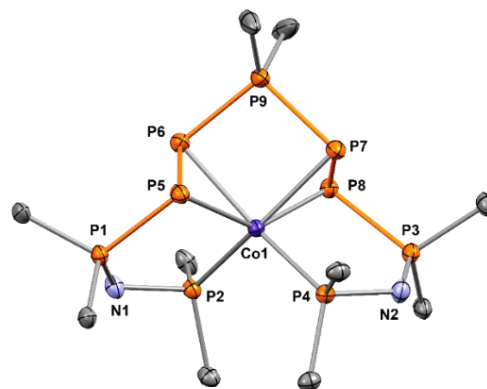


Рисунок 9 – Молекулярная структура комплекса **9**. Показаны только *inco*-атомы углерода.

Анализ рассчитанных ЛНМО показал, что в комплексе **9** сохраняется степень окисления кобальта +3 (в наборе присутствуют три дважды занятые ЛНМО, соответствующие 3d-орбиталям Co) (Рисунок 10). Полученные ЛНМО также указывают на отсутствие π-связи в фрагментах PNP (наличие двух НЭП для каждого атома азота). Таким образом, в комплексе **9** реализуется уникальное распределение зарядов внутри лиганда, т.к. он содержит три sp³-гибридизованных положительно заряженных фосфониевых (P₁, P₃, P₉), четыре sp³-гибридизованных отрицательно заряженных фосфинидных (P₅-P₈) и два sp²-гибридизованных отрицательно заряженных аминидных (N₁, N₂) центра (Рисунок 11).

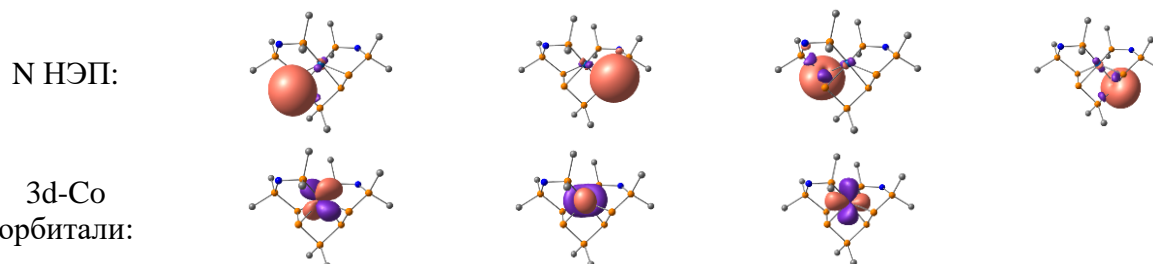


Рисунок 10 – Выбранные дважды занятые ЛНМО комплекса **9**, полученные с использованием его кристаллографической геометрии.

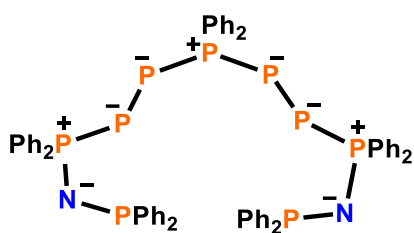


Рисунок 11 – Резонансная структура лиганда в комплексе **9**.

^{31}P ЯМР спектр комплекса **9** хорошо согласуется с кристаллической структурой и содержит пять групп сигналов в AA'MM'PXX'ZZ' спиновой системе (Рисунок 12). Присутствие P_9Ph_2 группы сильно повлияло на химические сдвиги и мультиплетность сигналов, относящихся к P_5/P_8 и P_6/P_7 атомам, в сравнении с ^{31}P ЯМР-спектром для комплекса **4**.

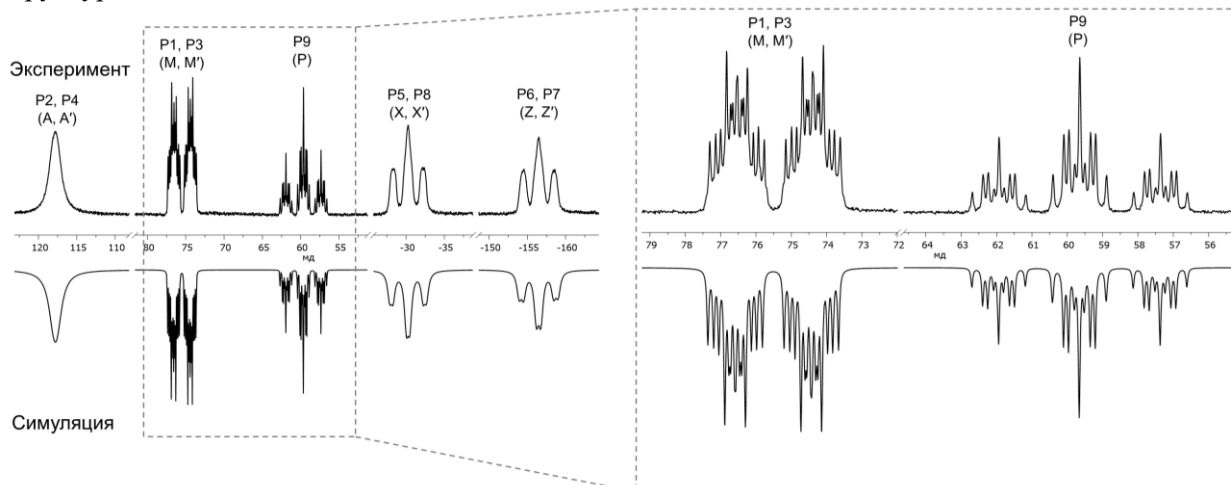


Рисунок 12 – Экспериментальный (верхний) и симулированный (нижний) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры комплекса **9**

Высокое разрешение сигналов в спектре для соединения **9** позволило провести компьютерную симуляцию спектра для более точного определения констант спин-спинового взаимодействия (Таблица 1). Значения констант спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{P-P}}$ типичны для одинарной связи P-P.

Таблица 1 – Данные компьютерной симуляции $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра для комплекса **9**

ядро	δ , м.д.	J , Гц								
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
P1	75.50									
P2	117.80	78.0								
P3	75.50	0.0	0.0							
P4	117.80	н/д	0.0	78.0						
P5	-30.27	349.2	н/д	н/д	н/д					
P6	-156.46	95.1	н/д	26.6	н/д	358.0				
P7	-156.46	26.6	н/д	95.1	н/д	н/д	0.0			
P8	-30.27	н/д	н/д	349.2	н/д	0.0	н/д	358.0		
P9	59.65	50.0	0.0	50.0	0.0	72.8	370.2	370.2	72.8	

Электрохимически индуцированная функционализация полифосфорных соединений с образованием новой связи P-C. Электрохимия является удобным инструментом для управления реакционной способностью комплексов переходных металлов. Зачастую электрохимически восстановленные или окисленные формы комплексов оказываются химически более активными по отношению к различным субстратам. Поэтому с целью изучения возможного протекания электрохимически индуцированных ЕС процессов были проведены исследования электрохимических свойств комплексов **1** и **4** [3].

Исследования электрохимических свойств комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ (**1**) проводились с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ДМФА с использованием Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА-кривая) комплекса **1** (Рисунок 13 кривая *a*) имеет 3 пика необратимого восстановления C_1 - C_3 с потенциалами пиков $E_p^{\text{C}1} = -1.65$ В, $E_p^{\text{C}2} = -2.17$ В и $E_p^{\text{C}3} = -2.40$ В соответственно, а также пик необратимого анодного окисления A_1 с потенциалом пика $E_p^{\text{A}1} = 0.36$ В.

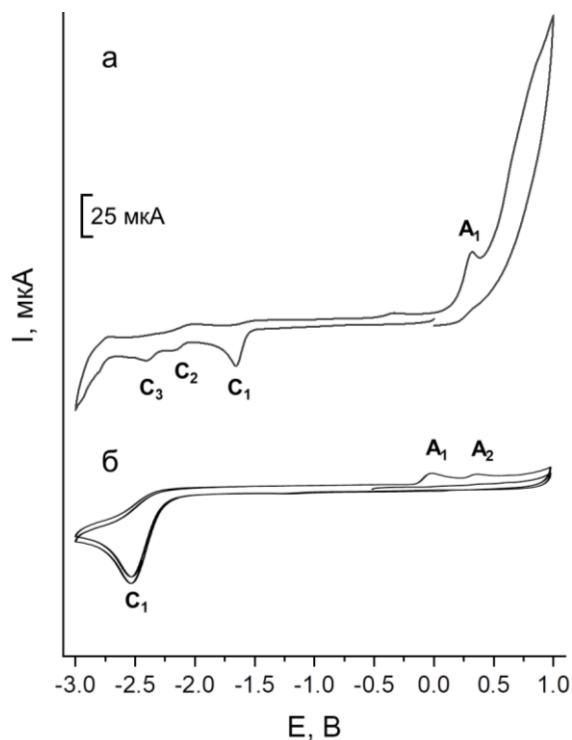
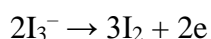
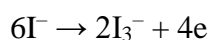


Рисунок 13 – ЦВА-кривые для комплекса **1** (5×10^{-3} М) (кривая *a*) и CH_3I (5×10^{-3} М) (кривая *б*) в среде ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $\nu = 100$ мВ/с.

Электрохимические свойства алкилгалогенидов на настоящий момент достаточно хорошо изучены (Popov A.I., Geske D.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1340). Электрохимическое восстановление таких соединений сопровождается образованием алкилрадикалов и высвобождением галогениданионов X^- (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Сгенерированные таким образом алкил-радикалы обладают высокой реакционной способностью и способны функционализировать различные субстраты. В частности, данный подход был недавно применен в нашей научной группе для электрохимического метилирования черного фосфора — материала, содержащего двумерные полифосфорные фрагменты (Kuchkaev A.M. et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 3095). Однако для молекулярной химии данный подход имеет свои ограничения: алкил-радикалы образуются в приэлектродном слое и склонны к димеризации с образованием продуктов гомосочетания, а также к дальнейшему восстановлению с образованием склонных к протонированию алкил-анионов. Поэтому для того, чтобы предотвратить нежелательные электродные процессы, зачастую в реакционную смесь добавляют специальные электрохимические медиаторы. На кривой *б* рисунка 13 приведена кривая ЦВА для иодметана, зарегистрированная в режиме анодной развертки потенциала в два цикла сканирования. Можно заметить, что в ходе первого сканирования в анодной области отсутствуют пики окисления. При потенциале пика C_1 ($E_p^{\text{C}1} = -2.53$ В) происходит катодное восстановление CH_3I с образованием радикалов CH_3^\bullet и анионов I^- . Последние в дальнейшем подвергаются последовательному двухстадийному окислению



при потенциалах анодных пиков **A1** и **A2** ($E_p^{\text{A}1} = -0.01$ и $E_p^{\text{A}2} = 0.36$ В) соответственно. Это подтверждается присутствием на ЦВА-кривой пиков окисления при сканировании

потенциала рабочего электрода в область анодных значений после предварительной катодной поляризации.

Далее были проведены ЦВА исследования комплекса **1** в присутствии возрастающих количеств CH_3I (Рисунок 14а). Морфология катодной ветви кривой изменяется незначительно в присутствии CH_3I , проявляясь в виде единственного пика восстановления при потенциале $E_p = -1.65$ В. Однако дальнейшая развертка потенциала в анодную область сопровождается существенным изменением морфологии ЦВА-кривой. В присутствии CH_3I на анодной ветви кривой ЦВА комплекса **1** появляются три пика окисления с потенциалами пиков $E_p = 0.12$ В, $E_p = 0.36$ В и $E_p = 0.74$ В. Появление этих сигналов свидетельствует о наличии в растворе иодид-анионов, образующихся в ходе реакции электрохимически восстановленных форм комплекса **1** с CH_3I . Важно заметить, что развертка потенциала в катодной области не достигает значения потенциала восстановления CH_3I , следовательно, пики окисления иодид-анионов появляются вследствие протекания ЕС процесса. Это свидетельствует о медиаторном типе передачи электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH_3I , что в свою очередь приводит к образованию в растворе высокорекционноспособных метил-радикалов и высвобождению свободных иодид-анионов. Следовательно, при электрохимическом восстановлении комплекса **1** в присутствии CH_3I в реакционной смеси создаются условия для функционализации комплекса **1** реакцией с метил-радикалами. С целью определения продукта такого взаимодействия был проведен препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **1** и CH_3I .

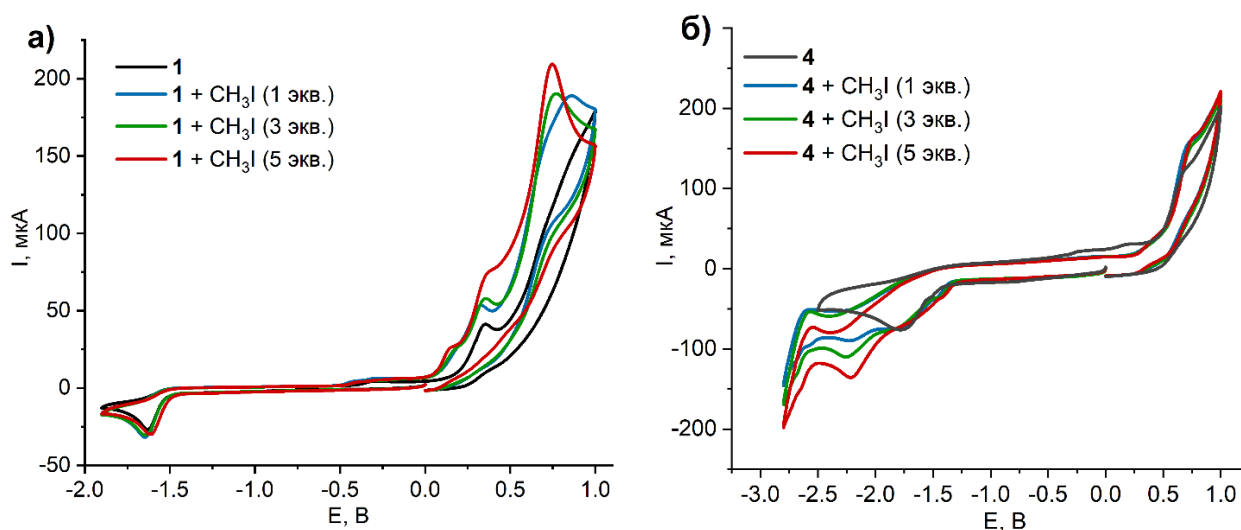


Рисунок 14 – ЦВА-кривые для систем, содержащих комплекс **1** (а) или комплекс **4** (б) в присутствии возрастающих количеств CH_3I (0 - 5 экв.) в среде ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М). Рабочий электрод – СУ, $v = 100$ мВ/с.

Препаративный электролиз смеси в ДМФА, содержащей комплекс **1**, CH_3I (5 экв.) и Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита, проводился в потенциостатическом режиме при потенциале пика восстановления комплекса кобальта **1** ($E_p^{Cl} = -1.65$ В отн. $\text{Ag}/0.01$ М AgNO_3 в CH_3CN) в ячейке с разделением анодного и катодного пространств. В качестве катода применялся стеклогуглеродный (СУ) электрод, в качестве анода – металлический кобальт.

Электролиз сопровождался изменением окраски раствора от темно-красной до темно-коричневой. По завершении электролиза раствор из катодного пространства ячейки был сконцентрирован, промыт гексаном и высушен с выделением твердого коричневого порошка. Добавление EtOH к последнему привело к выпадению светлого осадка — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диодида (Схема 7), который в дальнейшем удалось перекристаллизовать из раствора в ацетоне и охарактеризовать физическими методами анализа, включая РСА (Рисунок 15). Другими продуктами реакции являются фосфиды кобальта переменного состава, которые не удалось выделить в чистом виде. Важно заметить, что реакция сопровождается деметаллированием фосфорорганического соединения.

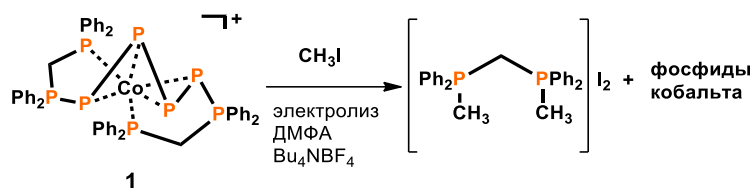


Схема 7 – Preparative электровосстановление комплекса **1** в присутствии CH_3I .

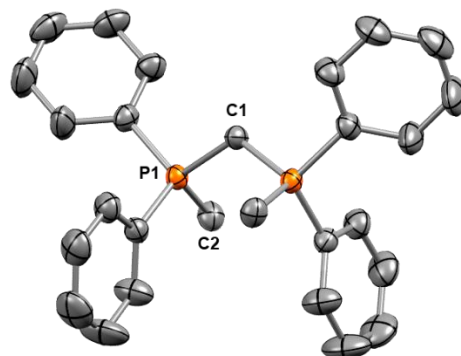


Рисунок 15 – Молекулярная структура метиленбис(метилдифенилфосфоний) диодида. Атомы водорода и иодид-анионы не показаны.

Для комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPH}_2)]\text{BF}_4$ (**4**) ЦВА-кривая схожа с кривой для комплекса **1** и имеет один пик катодного восстановления с потенциалом $E_p = -1.75$ В, а также пик анодного окисления с потенциалом пика $E_p = 0.70$ В (Рисунок 14б). Добавление возрастающих количеств CH_3I к раствору комплекса **4** приводит к значительному изменению морфологии ЦВА-кривой, характеризующийся значительным диффузионным шлейфом пика катодного восстановления, что выражается в виде двух уширенных пиков при потенциалах $E_p = -1.75$ и $E_p = -2.23$ В. Такое электрохимическое поведение может свидетельствовать о протекании двух параллельных процессов электрохимического восстановления. В отличие от ЦВА исследований комплекса **1**, морфология анодной ветви ЦВА-кривой комплекса **4** не характеризуется появлением новых сигналов. К сожалению, препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **4** и CH_3I , не привел к протеканию целевой реакции с участием комплекса **4**, как в случае с комплексом **1**.

Полученные результаты открывают новые перспективы использования электрохимических подходов для деметаллирования фосфорных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована реакционная способность комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к молекуле белого фосфора P₄. Впервые показано, что природа заместителя у атома азота в PNP лиганде значительно влияет на процесс активации белого фосфора. Использование *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин (dppra) в качестве лиганда приводит к раскрытию тетраэдра P₄ с образованием комплекса [Co(Ph₂PNHP(Ph₂)PPPPP(Ph₂)NHPPH₂)]BF₄ (**4**), в то время как использование *N,N*-бис(дифенилфосфино)метиламина (dppra^{Me}), *N,N*-бис(дифенилфосфино)анилина (dppra^{Ph}) или *N,N*-бис(дифенилфосфино)(2-метоксибензил)амин (dppra^{MeOBn}) в качестве лиганда ведет к образованию комплексов [Co(dppra^R)₂(η¹-P₄)]BF₄ (**5-7**) с η¹-координированной интактной молекулой P₄.
2. Проведены исследования строения полученных продуктов активации белого фосфора с применением экспериментальных и теоретических методов анализа. Показано, что металлоцентр комплекса **4** претерпевает окисление Co(+1)–Co(+3) в ходе реакции с P₄, а тетраэдр белого фосфора раскрывается в анионный фрагмент P₄⁴⁻ с угловой конфигурацией. Сравнительным анализом строения комплексов [Co(dppra^{Ph})₂(η¹-P₄)]BF₄ (**6**) и [Co(dppra^{Ph})₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ (**8**) были выявлены основные структурные особенности комплексов и были оценены стерические, электронные и нековалентные факторы, приводящие к стабилизации тетрагонально-пирамидальной (для **6**) и октаэдрической (для **8**) кристаллических структур.
3. Предложен и квантово-химически обоснован механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновыми PNP лигандами. Механизм включает в себя образование комплекса с η¹-координированной молекулой белого фосфора, дальнейшую изомеризацию и функционализацию тетрафосфорного лиганда путем образования новых связей P-P с участием атомов фосфора вспомогательных дифосфиновых лигандов.
4. Разработаны новые подходы к функционализации полифосфорных лигандов, получаемых при металлокомплексной активации P₄. Экспериментально найдено, что взаимодействие комплекса [Co(Ph₂PNHP(Ph₂)PPPPP(Ph₂)NHPPH₂)]BF₄ (**4**) с дифенилхлорфосфином в основной среде приводит к образованию нового комплекса [Co(Ph₂PNP(Ph₂)PPP(Ph₂)PPP(Ph₂)NPPH₂)] (**9**) с высоким выходом. Реакция сопровождается депротонированием связей N-H и функционализацией тетрафосфорного фрагмента лиганда путем внедрения группы PPh₂ по центральной связи P-P.
5. Экспериментально установлено, что электрохимическое восстановление комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ (**1**) в присутствии иодметана является EC процессом с переносом электрона от восстановленной формы комплекса **1** к молекуле CH₃I. Препаративное электровосстановление комплекса **1** в присутствии иодметана приводит к образованию продукта метилирования полифосфорного лиганда — метилен-бис(метилдифенилфосфоний) диодида [Ph₂P(CH₃)CH₂P(CH₃)Ph₂]₂I₂, образующегося в результате разрыва связей P-P в полифосфорном лиганде и образования новых связей P-C.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты, а именно разработанные синтетические подходы к получению полифосфорных соединений при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта, являются фундаментальной основой для дальнейшего направленного исследования реакционной способности P₄ по отношению к другим комплексам IX группы и разработке новых методов получения фосфорорганических соединений на основе белого фосфора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Kuchkaev, A.M.** PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2022. — V. 61. — № 47. — e202210973.
2. **Кучкаев, А.М.** Структурные особенности комплексов [Co(dppa^{Ph})₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ и [Co(dppaPh)₂(η¹-P₄)]BF₄, где dppa^{Ph} - N,N-бис(дифенилфосфино)анилин / А.М. Кучкаев, А.М. Кучкаев, А.С. Иванов, А.В. Сухов, А.Б. Добрынин, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Журнал Структурной Химии* — 2023. — Т. 64. — № 5. — 110096.
3. **Kuchkaev, A.M.** Electrochemically Induced Phosphorus–Methyl Bond Formation Involving the Complex [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, A.S. Ivanov, Kh.R. Khayarov, A.B. Dobrynin, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Russ. J. Electrochem.* — 2024. — V. 60. — № 2 — P. 129-134.
4. **Kuchkaev, A.M.** Effect of N-substituent in PNP Ligand on the Cobalt Mediated White Phosphorus Activation / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, Kh.R. Khayarov, D.G. Yakhvarov // *Книга тезисов. Book of abstracts. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г. – Ставрополь. – 2022. – С. 181.*
5. **Kuchkaev, A.M.** Cobalt-Mediated White Phosphorus Activation: PNP Ligands Case / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov // *Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений»*, посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12–15 сентября 2022 г. – Казань. – 2022. – С. 51.
6. Yakhvarov, D.G. From white to black: important intermediates and new materials based on element phosphorus / D.G. Yakhvarov, **A.M. Kuchkaev**, A.M. Kuchkaev, E.V. Gorbachuk, O.G. Sinyashin // *Book of abstracts, The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»*. Moscow, 26–30 September 2022. – Москва. – 2022. – С. 63.
7. Яхваров, Д.Г. От белого к черному – новые функциональные материалы на основе элементного фосфора / Д.Г. Яхваров, А.М. Кучкаев, **А.М. Кучкаев**, Е.В. Горбачук, Е.М. Зуева, А.В. Сухов, О.Г. Синяшин // *Книга тезисов. Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»*. Иркутск, 4-8 сентября 2023 г. – Иркутск. – 2023. – С. 49.
8. **Kuchkaev, A.M.** Cobalt-Mediated White Phosphorus Activation and Functionalization: PNP Ligands Case / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, D.G. Yakhvarov // *Abstract book. The 24th International Conference on Phosphorus Chemistry. Ningbo, China, 12–16 November 2023. – Нинбо, Китай. – 2023. – С. 163.*