

Научный доклад Мартянова Константина Алексеевича:

«Металлокомплексы - производные бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом: региоселективность и региоизомерные превращения»

Интерес многих научных групп в последние годы сосредоточен на синтезе и изучении координационных свойств замещенных пирокатехинов и о-хинонов. В составе металлокомплексов о-хиноновые лиганды способны находиться в трёх различных редокс-состояниях: нейтральном о-хиноновом (BQ), анион-радикальном о-семихиноновом (SQ) и катехолатном (Cat). Одним из способов изменения координационных свойств о-хинонов является введение в структуру их молекул гетероатомных функциональных групп. Образующиеся в результате превращений новые о-бензохиноны не только отличаются редокс-свойствами, но и становятся бифункциональными лигандами, т.е. содержат дополнительные гетероатомные координационные сайты. К настоящему времени синтезирован и изучен небольшой ряд бифункциональных пирокатехинов и о-хинонов, однако большинство представленных в литературе лигандов сочетают в своей структуре диоксоленовый и N,N-донорный координационные сайты.

Недавно в лаборатории ХЭОС ИМХ РАН синтезирован пространственно-затрудненный о-хинон, аннелированный дитиетным циклом. Бифункциональный лиганд сочетает в своей структуре два халькогеновых редокс-активных координационных центра. Первый, диоксоленовый, является классическим о-хиноном. Структура второго, дитиоленового, координационного центра представлена в виде 1,2-дитиета. Соединение предоставляет уникальную возможность сравнить активность дитиоленового и диоксоленового координационных центров, находящихся в идентичном стерическом окружении, по отношению к реакциям окислительного присоединения металлов.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является изучение координационных свойств бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом.

В рамках данной работы ставились следующие задачи:

- 1) Поиск способов селективного манипулирования координационными возможностями диоксоленового и дитиоленового сайтов молекулы: синтез и характеристика свойств моноядерных о-семихиноновых и дитиолатных комплексов;
- 2) Изучение региоизомерии при окислительном присоединении металлофрагмента на координационно-способные сайты лиганда: синтез и анализ взаимопревращений дитиолатных и катехолатных комплексов, содержащий идентичный металлофрагмент

3) Оценка влияния присоединенного металлофрагмента на природу и химическое поведение второго свободного координационного узла: синтез и генерация гетеробиядерных производных

В рамках первой поставленной задачи были исследованы возможные методы синтеза моноядерных о-семихиноновых комплексов. Наиболее распространенный способ получения соединений данного класса заключается в избыточном восстановлении о-хинонов до катехолатов амальгамой натрия или таллия. Однако, для бифункционального лиганда данный путь неприемлем, поскольку катехолат способен вступать в дальнейшие деструктивные реакции по дитиолоновому сайту.

При восстановлении о-хинона образуется соответствующий пирокатехин, который также может быть вовлечен в дальнейшую функционализацию. Однако для о-хинона, аннелированного дитиетным циклом, он крайне неустойчив и мгновенно окисляется при контакте с воздухом.

В связи с этим, для синтеза целевых соединений использовались альтернативные синтетические процедуры:

1. Реакция замещения о-семихинонового лиганда в металлокомплексах;
2. Реакция окислительного присоединения

В рамках первой поставленной задачи были исследованы возможные методы синтеза моноядерных о-семихиноновых комплексов. О-семихиноновые комплексы меди (I) были получены по реакции замещения о-семихинонового лиганда. В общем случае, данная система, как правило, находится в равновесии. Однако, его смещению вправо способствуют два фактора: достаточно низкая акцепторность о-хинона, аннелированного этиленгликолевым фрагментом, а также слабая растворимость целевых комплексов в толуоле.

Ряд о-семихинолятов меди (I) с фосфиновыми лигандами был выделен в кристаллической форме. Полученные соединения представляют собой фиолетовые кристаллы и, являясь парамагнитными, были охарактеризованы методом ЭПР-спектроскопии. Неспаренный электрон претерпевает расщепление на ядрах меди и фосфора, благодаря чему в спектре ЭПР наблюдается характерный для о-семихиноновых комплексов мультиплетный сигнал. Синтез бис(о-семихиноновых) комплексов никеля (II) проводился по реакции окислительного присоединения. Стартовым компонентом выступил карбонил никеля: его взаимодействие с о-хиноном в тетрагидрофуране привело к образованию 6-координационного комплекса 4. Реакцию проводили путём медленной диффузии  $Ni(CO)_4$  в насыщенный раствор ditQ в ТГФ через прослойку диэтилового эфира, и непосредственно по окончании реакции удалось выделить монокристаллы, пригодные для

РСА. В дальнейшем соединение 4 может являться прекурсором для получения бис(о-семихиноновых) комплексов никеля с нейтральными азотными лигандами: пиридином и 2,2'-бипиридином. Комплексы 5-6 также были выделены в кристаллическом виде.

Согласно данным РСА, атом никеля в молекуле комплекса 4 находится в искаженном октаэдрическом окружении. При этом о-семихиноновые лиганды лежат в одной плоскости по отношению друг к другу, в то время как фрагменты ТГФ расположены в экваториальном положении. Межатомные расстояния Ni-O (SQ) варьируются в пределах 1.99-2.01 Å. В то же время, значения длин связей C-O лежат в интервале 1.26-1.28 Å и свидетельствуют о наличии полуторной связи «углерод-кислород», характерной для координации диоксоленового лиганда в анион-радикальной форме.

Комплекс никеля 5 также имеет октаэдрическую геометрию, с транс-расположением нейтральных пиридиновых лигандов относительно друг друга. Стоит отметить, что молекула имеет центр инверсии, совпадающий с атомом металла.

Магнитные свойства комплексов были оценены методом исследования температурную зависимость магнитной восприимчивости. Значение эффективного магнитного момента комплексов в интервале температур 50-300 Кельвин превышает чисто спиновое значение 3.74 для системы «высокоспиновый никель (II) + 2 о-семихинона», а при уменьшении температуры магнитный момент плавно повышается. Это говорит о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий над антиферромагнитными.

Благодаря моделированию магнитных свойств металлокомплексов 4-6 с помощью программы Mjollnir было установлено, что взаимодействие неспаренных электронов «металл-лиганд» носят ферромагнитный характер, а обменное взаимодействие «лиганд-лиганд» является антиферромагнитным. Наименьшее значение антиферромагнитного обмена «лиганд-лиганд» зарегистрировано для цис-комплекса 6, в котором орбитали имеют меньшее перекрытие, в сравнении с транс-комплексом.

Выше были приведены примеры региоселективной координации по диоксоленовому сайту с образованием о-семихиноновых комплексов.

Региоселективная координация металла по дитиолоновому сайту подразумевает образование соответствующих дитиолатов. Согласно литературным данным, наиболее распространенный способ получения дитиолатов подразумевает взаимодействие 1,2-дитиолов с галогенидами металлов в присутствии основания.

В структуре исследуемого лиганда дитиолоновый сайт представлен в виде дитиетного цикла. 1,2-дитиеты являются крайне неустойчивыми соединениями и редко используются в качестве лигандов. Тем не менее окислительное присоединение металлов с разрывом связи S-S также можно рассматривать как альтернативный метод получения дитиолатов.

Региоселективная функционализация дитиолатного узла исследуемая лиганда была реализована в реакциях лиганда с 0-валентными комплексами благородных металлов: тетраakis(трифенилфосфин)палладием и тетраakis(трифенилфосфин)платиной. Реакцию проводили в ТГФ при эквимольном соотношении компонентов, при комнатной температуре в вакууме. Продукты – дитиолатные комплексы Pd и Pt были выделены в виде монокристаллов зеленого цвета путем медленного смешивания ТГФ и гексана в соотношении 1:1, охарактеризованы методами РСА, а также спектроскопии ИК, ЯМР.

На данном слайде представлено молекулярное строение комплексов 7 и 8. Методом РСА показано, что металлоцентры находятся в плоскоквадратном окружении. Данная геометрия характерна для аналогичных 4-координационных комплексов Pd и Pt. Близки друг к другу, а также к литературным данным и соответствующие длины связей М-фосфор и М-сера. В то же время, в 6-членном хиноновом кольце наблюдается сильное искажение геометрии. Наилучшим параметром, характеризующим степень искажения, является торсионный угол диоксоленового узла ОССО. Он, составляет 39 и 37 гр, соответственно. Тем не менее, альтернирование связей 6-членного цикла и параметры связи С=О, варьирующиеся в интервале 1.22-1.23 Ангстрема, позволяют утверждать, что комплекс сохраняет хиноновую структуру.

Для повышения стабильности координационной сферы палладия в дитиолатных комплексах, были проведены синтезы соединений, содержащих в своей структуре вместо трифенилфосфина бидентатные лиганды хелатной природы. Синтетический подход основан на использовании трис(дибензилиденацетон)дипалладия (Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>). Он был ранее описан научной группой Роусона и применялся для окислительного присоединения Pd<sup>0</sup> к 1,2,5,6-тетратиоцинам. Нами по данной методике был синтезирован ряд комплексов палладия с различными дифосфиновыми лигандами. Окислительное присоединение металла протекает региоселективно по дитиоленовому сайту, с образованием соответствующих дитиолатов 9-14.

Согласно данным РСА, палладиевый центр окружен атомами фосфора и серы в плоскоквадратной геометрии, и параметры связей координационного узла типичны для подобных производных. При рассмотрении диоксоленового фрагмента молекулы стоит отметить, что шестичленный цикл, подобно соединениям с бис(трифенилфосфиновым окружением), претерпевает сильное искажение. Так, торсионный угол O(2)-C(5)-C(4)-O(1) оказался равным 40.7°.

Комплекс 10 содержит в своей структуре более объемный фосфиновый лиганд, в сравнении с соединением 9. Следствием этого является чрезвычайно большое значение торсионного угла O(2)-C(5)-C(4)-O(1), свидетельствующего об искажении диоксоленовой

структуры. Он оказался равным  $48.65^\circ$ . Альтернативный вид молекулы позволяет оценить масштаб искажений в кристаллической структуре: молекула является выгнутой от диоксоленового центра до периферического ферроценильного фрагмента.

Наряду с синтезами соединений 9-14, были предприняты попытки получения дитиолатного комплекса палладия аналогичного строения, но с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. Синтез целевого соединения первоначально проводили по синтетической процедуре, включающей использование  $Pd_2dba_3$ . Неожиданно,  $^{31}P$ -ЯМР-мониторинг реакции в ТГФ указал на образование двух продуктов в соотношении, близком к эквимольному. Впоследствии оба соединения были выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы при помощи ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА. Результаты исследований подтвердили очевидное предположение, что продуктами реакции оказались два региоизомера: катехолат 15 и дитиолат 16.

Таким образом, окислительное присоединение лиганда ditQ к палладию в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана может быть охарактеризован, как уникальный пример региоизомерии в координационной химии. Интригующей особенностью реакции образования изомеров является тот факт, что один и тот же металлофрагмент, оставаясь мягкой кислотой Льюиса, атакует как жёсткое и мягкое основание Льюиса в эквимольном соотношении и соизмеримой скоростью реакции.

Выделение катехолатного изомера 15 в индивидуальном кристаллическом виде возможно непосредственно из продуктов реакции. Перекристаллизация механической смеси изомеров из системы растворителей «толуол-ТГФ» в первую очередь приводила к образованию монокристаллов 15 зелено-коричневого цвета с небольшим выходом, но пригодных для проведения рентгено-структурного анализа.

Попытки последующего выделения дитиолатного изомера из той же реакционной смеси не увенчались успехом. Тем не менее, было установлено, что альтернативный синтетический путь, основанный на взаимодействии  $(dppe)PdCl_2$  с лигандом ditQ в присутствии таллиевой амальгамы, приводит к образованию дитиолата с более высоким выходом. Последующая кристаллизация продукта из раствора ТГФ при охлаждении до  $-18^\circ C$  позволила выделить монокристаллы 16 зеленого цвета.

Данные рентгено-структурного анализа, полученные для комплексов 15-16, свидетельствуют о плоскоквадратной геометрии координационного узла, характерного для соединений палладия. Тем не менее, в первую очередь стоит обратить внимание на кардинальные отличия в строении двух региоизомерных соединений. Легко отметить, что плоскоквадратный комплекс палладия 16 скорее имеет кристаллическую структуру, достаточно близкую по параметрам к вышеописанным соединениям 7-11. Так, геометрия

диоксоленового фрагмента молекулы претерпевает сильные искажения. Значение торсионного угла O(1)-C(4)-C(5)-O(2) превышает 24°. Тем не менее, несмотря на существенные искажения, о-хиноновая природа диоксоленового сайта молекулы не вызывает сомнений, как и для ранее описанных дитиолатных комплексов.

Молекула же катехолата имеет ось симметрии C<sub>2</sub>, проходящую через атом палладия. Соединение демонстрирует плоскую структуру шестичленного кольца, что подчеркивает его ароматические свойства, характерные для катехолатов. Практически все связи в ароматическом кольце имеют одинаковую длину 1.400-1.407 Å, а исключение составляет лишь связь C(1)-C(1A), находящаяся при атомах кислорода диоксоленового сайта.

С целью ответа на вопрос о причинах аномальной координации палладия, для обоих региоизомеров были произведены квантово-химические расчеты с использованием различных приближений, направленные на оптимизацию геометрии комплексов, а также оценку их полной энергии. Результаты DFT-расчетов представлены в таблице.

Анализируя полученные данные, необходимо отметить, что вне зависимости от выбора метода расчетов, полная энергия дитиолатного изомера 16 всегда ниже, чем для катехолата 15. Так, наилучшее согласование экспериментальных и расчетных данных было достигнуто при использовании приближения M062X/def2tzvp, и разница энергии ΔE составляет 4.8 ккал/моль. Значение разницы энергии изомеров невелико и в случае некоторых приближений близко к погрешности расчета. Тем не менее, дополнительные квантовохимические расчеты показали, что разница в энергии ΔE между комплексами (dppe)Pd, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd и моделями их катехолатных изомеров имеет близкие значения, что и для производных с металлофрагментом (dppe)Pd. Таким образом, более высокая термодинамическая стабильность дитиолатного изомера хорошо согласуется с теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.

Факт более высокой термодинамической стабильности дитиолатного изомера также имеет экспериментальное подтверждение: в растворе катехолат 15 медленно изомеризуется в соответствующий дитиолат 16.

Период полупревращения реакции изомеризации приблизительно равен 50 часам при 298 К. Спустя 10 дней система достигает равновесных концентраций в соотношении 89% (изомер 16) и 11% (изомер 15). Кривые зависимости концентраций от времени представлены на слайде.

Мониторинг реакции изомеризации во времени проводился при помощи <sup>1</sup>H-ЯМР. Кристаллы катехолата 15 растворяли в ТГФ-d<sub>8</sub> в ампуле для ЯМР-анализа и периодически регистрировали протонный спектр ЯМР. Количественные измерения компонентов проводились путем интегрирования мультиплетов, относящихся к мета-фенильным

протонам фосфиновых лигандов: данные мультиплеты не перекрываются при наложении индивидуальных спектров каждого из изомеров. Стек спектров представлен на слайде: отчетливо видно накопление одного продукта и расход другого.

В предыдущих главах были рассмотрены моноядерные металлокомплексы на основе бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом. Суммируя полученные данные, необходимо отметить, что комплексы 7-14, имеющие в своей структуре металло-дитиолатный цикл, в то же время по всем физико-химическим параметрам остаются о-хинонами. Интересным представляется вопрос влияния присоединенного металлофрагмента на химическое поведение свободного центра. Сможем ли мы увидеть гетеробиядерные производные на основе бифункционального лиганда?

Первоначальный мониторинг показал, что избыток нульвалентного палладия и платины является недостаточно сильным восстановителем для диоксоленового сайта, несмотря на то что данная реакция возможна для ряда более акцепторных о-хинонов.

Электрохимическая активность о-хиноновых сайтов дитиолатных комплексов 7-8 была изучена методом циклической вольтамперометрии. Исследования проводились в аналогичных условиях для палладиевого и платинового дитиолата, а также исходного свободного лиганда ditQ. Интерпретируя полученные данные, следует отметить, что координация металлофрагмента на дитиоленовую часть молекулы существенно снижает электронно-акцепторную способность о-хинонового узла: первый потенциал восстановления смещается на 0,50 В и на 0,40 В, по сравнению с исходным лигандом.

В восстановительной области соединения 7-14 и 16 претерпевают три редокс-перехода. Из них два перехода являются лиганд-центрированными, а третье восстановление происходит на палладиевом центре Pd(II) – Pd(0). Установлено, что потенциал первой волны восстановления комплексов меняется незначительно в зависимости от природы хелатного фосфинового лиганда. В то же время, вторая волна восстановления носит необратимый характер. Обращает на себя внимание небольшой интервал между первой и второй волной восстановления (100-220 мВ). Первый потенциал восстановления, в сравнении с исходным лигандом, в предельном случае смещается на 0.54 В.

Для сравнительной оценки акцепторной способности о-хинонового сайта комплексов были проведены дополнительные исследования электрохимической активности ряда о-хинонов в идентичных условиях, и установлено, что дитиолатные комплексы проявляют наименьшую акцепторную способность в ряду известных функционализированных 3,6-ди-трет-бутил-о-хинонов.

Основываясь на данным электрохимических исследований, мы провели типичные для о-хинонов реакции с калием, таллиевой амальгамой и декакарбонилем димарганца. Образование соответствующих о-семихинолятов устанавливали при помощи ЭПР-спектроскопии. Параметры спектров представлены в таблице 1. Необходимо отметить, что представленные гетеробиметаллические производные 21-35 были изучены только в растворе: попытки кристаллизации соединений не увенчались успехом в связи с их неустойчивостью.

Изучение соединений методом ЭПР позволило установить, что неспаренный электрон претерпевает сверхтонкое взаимодействие с двумя эквивалентными ядрами фосфора  $^{31}\text{P}$  фосфиновых лигандов, координированных на атом металла М дитиолонового сайта молекулы. В то же время, константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах металлов М' диоксоленового сайта имеют значительно более низкие величины, чем аналогичные для моноядерных о-семихинолятов. Например, в случае таллия константа СТВ для ядер  $^{203,205}\text{Tl}$  в ТГФ снижается от 52.5 Гс до 30.3 и 31.7 Гс, соответственно.

Относительно высокое содержание магнитного изотопа  $^{195}\text{Pt}$  в природной смеси изотопов платины позволяет в соединениях 24-26 наблюдать сателлитное расщепление. ЭПР-спектр, наиболее ярко отражающий данное явление, зарегистрирован для о-семихинолята калия 25. Помимо основного триплета, относящегося к расщеплению неспаренного электрона на ядрах фосфора, более интенсивный дублет триплетов возникает, благодаря дополнительному расщеплению на ядрах платины  $^{195}\text{Pt}$  (содержание 33.8% в природной смеси изотопов,  $I = 1/2$ ,  $a_{\text{Pt}} = 7.4$  Гс). Линии правой компоненты дублета уширены по причине анизотропии, типичной для платиновых комплексов.

Взаимодействие дитиолатных комплексов с карбонилем марганца заслуживает отдельного рассмотрения. Известно, что при взаимодействии о-хинонов с декакарбонилем димарганца в толуоле образуется комплекс состава  $\text{SQMn}(\text{CO})_4$ , а проведение аналогичной реакции с добавлением трифенилфосфина приводит к продукту  $\text{SQMn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ . С помощью ЭПР-мониторинга было установлено, что реакция дитиолатных комплексов 7-8 с  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  минует стадию образования производного  $\text{SQMn}(\text{CO})_4$ . Единственным продуктом превращений является металлокомплекс состава  $\text{SQMn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ , независимо от факта, присутствует ли трифенилфосфин в исходной реакционной смеси или нет. Присутствие трифенилфосфина в растворе может быть объяснено частичной диссоциацией исходных комплексов. Затем, молекула фосфина взаимодействует с карбонилем марганца, встраиваясь в его координационную сферу и образуя производные 23 и 26.



В отличие от 7-8, бидентатные фосфины комплексов 9-10 не диссоциируют из координационной сферы, и образование аддукта  $\text{SQMn}(\text{CO})_4$  было зафиксировано методом ЭПР-спектроскопии. Только дополнительное введение небольшого количества трифенилфосфина в реакционную смесь позволило наблюдать образование аддуктов 29-  
Данные биядерные производные содержат в своей структуре не только два разных атома металла, но также и две разных фосфиновых молекулы, расположенных на противоположных сайтах бифункционального лиганда.

Характер распределения спиновой плотности в биядерных о-семихинолятах таллия 31-34 аналогичен ранее представленному для соединения 21. В зависимости от природы фосфинового лиганда, константы сверхтонкого взаимодействия на ядре фосфора варьируются незначительно, от 1.1 до 1.5 Гс.

На базе лиганда ditQ также были выделены и охарактеризованы два гетеробиметаллических металлокомплекса 36 и 37.

На примере получения биядерного медно-палладиевого производного 36 демонстрируется универсальность очереди активации координационного центра бифункционального лиганда при выборе синтетического пути к генерации гетеробиметаллических производных.

С одной стороны, мы первоначально можем о-семихиноновый комплекс меди 1 с последующей активацией дитиолонового сайта комплекса путем взаимодействия с тетраakis(трифенилфосфин)палладием.

С другой стороны, допустима первоначальная активация дитиолонового узла с образованием дитиолата 7, который, в свою очередь может вступать в реакцию растворения металлической меди в присутствии трифенилфосфина.

В данном случае очевидно преимущество выбора первого синтетического пути, поскольку обе его стадии протекают в течение 30 минут, в то время как для количественной активации диоксоленового сайта соединения 7 металлической медью требуется несколько месяцев.

Восстановление дитиолатного комплекса 7 дитионитом натрия приводит к образованию соответствующего пирокатехина, крайне чувствительного к кислороду воздуха. Полученный пирокатехин использовался в качестве одного из компонентов для синтеза гетеробиметаллического комплекса 37. Взаимодействие эквимольных количеств комплекса 7, *in situ* полученного пирокатехина и гидроксида диметилталлия приводило к образованию целевого соединения, строение которого было установлено методом ЭПР-спектроскопии.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- 1) Синтезирован ряд о-семихиноновых и дитиолатных металлокомплексов на базе бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом. Установлено, что катионы меди (I) и никеля (II) региоселективно координируются на диоксоленовый сайт, в то время как металлофрагменты на основе палладия (II) и платины (II) в большинстве случаев присоединяются по дитиолоеновой структуре.
- 2) Региоизомерия при окислительном присоединении металлофрагмента к бифункциональному о-хинону проявляется в случае палладия (II) в сочетании с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. Выделены и структурно охарактеризованы оба региоизомерных комплекса: как катехолатный, так и дитиолатный.
- 3) По данным квантово-химических расчетов установлено, что дитиолатный региоизомер энергетически выгоднее катехолатного на 3.7 ккал/моль. В растворе метастабильный катехолатный региоизомер претерпевает изомеризацию.
- 4) Координация металлофрагмента на дитиолоеновый сайт приводит к сильному искажению диоксоленового узла в кристаллической структуре и значительному снижению акцепторных свойств о-хинонового центра: первый потенциал восстановления, в сравнении с исходным лигандом, в предельном случае смещается на 0.54 В. Полученные дитиолатные комплексы палладия и платины обладают наименьшей акцепторной способностью в ряду функционализированных 3,6-ди-трет-бутил-о-хинонов.
- 5) В результате восстановления моноядерных дитиолатных производных платины и палладия генерируется ряд гетеробиядерных металлокомплексов, образование которых зафиксировано методом ЭПР спектроскопии. Выделены соединения, сочетающие в своей структуре медь/палладий и таллий/палладий.