

УДК 546.64:546.16

ДИАМИДОФОСФИН КАК ПРЕКУРСОР ИМИНОФОСФОНАМИДИНАТНОГО ЛИГАНДА В КОМПЛЕКСЕ ИТТРИЯ

© 2024 г. А. Ю. Конохова¹, М. Ю. Афонин¹, Т. С. Сухих¹, С. Н. Конченко^{1,*}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: konch@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Диамидофосфин ${}^i\text{BuP}(\text{NHMe})_2$ (H_2L) синтезирован обработкой ${}^i\text{BuPCl}_2$ двумя эквивалентами KNHMe ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Взаимодействие H_2L с гидридом калия в THF (THF = тетрагидрофуран) приводит к образованию анионной формы HL^- , в которой атом водорода мигрирует от азота к фосфору, что подтверждают данные ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$. Строение образующегося при этом иминофосфонамидинатного аниона HL^- установлено методом рентгеноструктурного анализа в кристаллической фазе $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2][{}^i\text{BuPH}(\text{NHMe})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (KHL). Взаимодействием KHL с хлоридом иттрия получен комплекс $[\text{Y}({}^i\text{BuPH}(\text{NHMe})_2)_2\text{Cl}]$ ($[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$), в котором, по данным РСА, лиганды HL^- присутствуют в иминофосфонамидинатной PH-форме. Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$ подтверждают такое строение комплекса в растворе.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, иттрий, диамидофосфины, иминофосфонамидинаты, кристаллическая структура, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X24040046 EDN: NPKTJP

В координационной химии редкоземельных металлов ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce} \dots \text{Lu}$) амидинаты $[\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (A, схема 1) являются одними из наиболее популярных N, N' -хелатирующих анионных лигандов, рассматриваемых как удачная альтернатива циклопентадиенидам, позволяющая более полно раскрыть потенциал практического применения комплексов Ln [1–3].

Иминофосфонамидинаты двух типов $[\text{R}^1_2\text{P}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (B) и $[\text{R}^1\text{HP}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (C) подобны амидинатам (A) и в последнее время приобретают все большую популярность как функциональные лиганды. Согласно Кембриджской базе структурных данных (CCDC) на сегодняшний день известно около 200 структурно охарактеризованных комплексов металлов, со-

держащих лиганды B и C [4]. В основном это комплексы металлов 1, 2 и 4–12 подгрупп. Доля координационных соединений Ln пока невелика, она составляет ~15%. Впервые координационные соединения Ln с лигандами B были получены в 1990-х гг. [5, 6], но развитие их химии последовало лишь 20 лет спустя, когда было обнаружено, что алкильные комплексы $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDipp})_2\} \text{Ln}(\text{R})_2(\text{THF})]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}$) эффективно катализируют полимеризацию изопрена, причем микроструктура полимеров зависит от алкильного заместителя R и Ln [7, 8]. Эти результаты сделали актуальной задачу разработки методов синтеза и расширения библиотеки известных координационных соединений Ln с лигандами B, а также их PH-аналогами – анионами C.

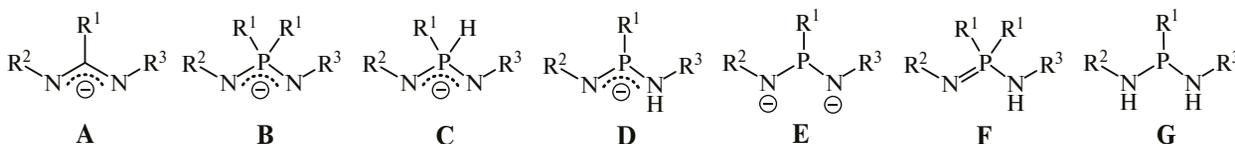


Схема 1. Анионные лиганды и их протонированные формы (пролиганды), фигурирующие в данной работе. Во всех случаях R^1 – разные или одинаковые алифатические, ароматические или гетероциклические радикалы.

Классический подход к генерации анионов В состоит в депротонировании иминофосфонамидов $[R^1R^2P(=NR^3)(NHR^4)]$ (F) сильными основаниями (третичные амины, амиды или гидриды металлов, бутиллитий и т.д.) [9–11]. Однако синтетическим подходом к РН-анионам $[R^1HP(NR^2)(NR^3)]^-$ (С) является однократное депротонирование фосфиндиамидов $[R^1P(NHR^2)(NHR^3)]$ (G), приводящее к образованию равновесной смеси таутомеров С (РН-форма) и D (NH-форма) (см. схему 1) [12–15].

В зависимости от растворителя, а также электронодонорных и стерических параметров органических заместителей R^i равновесие между NH- и РН-формами в растворе может быть сильно смещено в прямую или обратную сторону. Однако полученные ранее данные о строении комплексов магния и иттрия [12, 15], а также о термическом превращении NH-формы ком-

плекса магния в РН-форму при нагревании в твердой фазе [11] позволяют предположить, что в кристалле комплексы с лигандами в форме таутомера С термодинамически предпочтительны.

В настоящей работе реализована последовательная цепочка синтезов нового диамидофосфина $tBuP(NHMe)_2$ (**H₂L**), его калиевой соли, выделенной в виде твердой фазы $K[K(THF)_2](tBuPH(NMe)_2)_2 \cdot C_8H_8$ (**KHL**), и комплекса иттрия $[Y(tBuPH(NMe)_2)_2Cl]$ (**[Y(HL)₂Cl]**). Установлено, что анион HL^- в кристаллических фазах **KHL** и **[Y(HL)₂Cl]**, а также в растворе в ТГФ существует в виде РН-формы (С).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных сосудах Шленка, имеющих тефлоновые краны *J. Yang*, или двухсекционных ампулах. Загрузку

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структур соединений **KHL** и **[Y(HL)₂Cl]**

Параметр	Значение	
	KHL	[Y(HL)₂Cl]
Брутто-формула	$C_{29.5}H_{44}N_2OPK$	$C_{44}H_{64}N_4P_2ClY$
<i>M</i>	512.73	835.29
Температура, <i>K</i>	150(2)	150(2)
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	12.6376(5)	12.4063(3)
<i>b</i> , Å	12.6479(5)	26.1922(7)
<i>c</i> , Å	19.0132(7)	14.1352(3)
α , град	84.9310(10)	90
β , град	85.1650(10)	99.8370(10)
γ , град	75.9020(10)	90
<i>V</i> , Å ³	2929.8(2)	4525.68(19)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.162	1.226
μ , мм ⁻¹	0.259	1.451
<i>F</i> (000)	1108.0	1768.0
Размер кристалла	$0.2 \times 0.17 \times 0.15$	$0.39 \times 0.15 \times 0.11$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	3.33–48.81	3.11–58.256
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-14 \leq h \leq 14,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-22 \leq l \leq 21$	$-14 \leq h \leq 16,$ $-35 \leq k \leq 35,$ $-19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	28465	63184
Число независимых рефлексов (R_{int} , R_σ)	9600 (0.0412, 0.0467)	12046 (0.0530, 0.0410)
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	9600/151/663	12046/0/493
GOOF по F^2	1.047	1.036
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0738, wR_2 = 0.1894$	$R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0828$
<i>R</i> -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1026, wR_2 = 0.2109$	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0883$
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.94/–0.54	0.73/–0.32

веществ для синтезов, а также подготовку образцов для исследования физическими методами осуществляли в аргоновом перчаточном боксе. Растворители абсолютировали перегонкой над сплавом К/Na (в случае ТГФ – с добавлением бензофенона), дегазировали и хранили до использования над осушителем в вакуумированных сосудах, соединенных с вакуумной конденсационной аппаратурой. Спектры ЯМР ^1H (500.13 МГц) и ^{31}P (202.45 МГц) регистрировали на спектрометре Bruker Avance III-500. Анализы на С, Н, N выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Euro EA 3000. ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT-801 (Simex) в таблетках КВг. Исходные реагенты получали: $^t\text{BuPCl}_2$ – по известной методике [16]; KNHMe_3 – депротонированием NH_2Me_3 эквивалентным количеством КН в диэтиловом эфире с последующим упариванием растворителя. Соединение YCl_3 использовали в коммерчески доступном виде (“ДАЛХИМ”) без дополнительной очистки.

РСА монокристаллов соединений KNL и $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ проведен в ЦКП ИНХ СО РАН Л. В. Заргаровой и Т. С. Сухих на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтеля). Кристаллические структуры решены с помощью SHELXT [17] и уточнены с помощью программ SHELXL [18] с графическим интерфейсом OLEX2 [19]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически, за исключением таковых у атомов Р в структуре $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, которые локализованы по карте остаточной электронной плотности. Для разупорядоченных молекул ТГФ в структуре KNL наложены ограничения на длины связей (DFIX) и на параметры атомного смещения (RIGU, ISOR). Кристаллографические характеристики соединений представлены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC, № 2291231 (KNL), 2291232 ($[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Синтез H_2L . В два сосуда Шленка загружали KNHMe_3 (0.605 г, 3.5 ммоль) и $^t\text{BuPCl}_2$ (0.277 г, 1.7 ммоль). С помощью вакуумной конденсационной аппаратуры в сосудах с KNHMe_3 и $^t\text{BuPCl}_2$ конденсировали ~20 и 10 мл толуола соответ-

ственно. Далее сосуды Шленка соединяли вакуумированным изогнутым переходником, через который к охлажденному до 0°C раствору $^t\text{BuPCl}_2$ порциями добавляли суспензию KNHMe_3 . Спустя небольшое время цвет смеси изменялся на малиновый, а спустя 30 мин – на бежевый. Реакционную смесь нагревали до 110°C и перемешивали при этой температуре в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь подвергалась центрифугированию. Твердый осадок промывали 10 мл толуола и снова отделяли центрифугированием. Объединенный раствор переносили в сосуд Шленка и упаривали досуха в вакууме. Образовавшийся твердый остаток (H_2L) промывали ~5 мл гексана и высушивали в вакууме. Выход – 0.337 г (54%).

Найдено, %: С 73.6; Н 9.5; N 7.4.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}$
вычислено, %: С 74.1; Н 9.3; N 7.8.

Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 ; δ , м.д. J, Гц): 1.27 д. (9H, CH_3 , $^3J_{\text{P/Bu}}$ 12.3), 2.16 с. (6H, CH_3), 2.22 с. (12H, CH_2), 4.26 д. (2H, NH), 6.70 с. (4H, CH).
спектр ЯМР ^{31}P (THF-d_8): δ_p 69.01 м.д.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3372 ср, 3351 ср, 2930 с, 2727 ср, 1772 сл, 1741 ср, 1724 ср, 1608 ср, 1481 оч.с, 1369 с, 1342 с, 1299 с, 1268 с, 1243 оч.с, 1221 оч.с, 1154 с, 1030 с, 1011 с, 958 ср, 935 ср, 855 оч.с, 750 с, 703 с, 605 с, 566 с.

Синтез KNL . В сосуд Шленка загружали твердые H_2L (800 мг, 2.2 ммоль) и КН (90 мг, 2.2 ммоль). На смесь твердых реагентов конденсировали ~20 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем газовую фазу удаляли путем кратковременного открывания крана сосуда на вакуумную линию. После этого смесь перемешивали еще 12 ч и упаривали в вакууме. На образовавшийся твердый остаток конденсировали ~10 мл толуола, образовавшуюся суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Белый порошкообразный осадок, анализ которого соответствует формуле KNL , отделяли центрифугированием и высушивали в вакууме. Выход – 0.536 г (62%).

Найдено, %: С 68.7; Н 8.2; N 5.1.
Для $\text{C}_{29.5}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{OPK}$
вычислено, %: С 69.1; Н 8.6; N 5.5.

Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 ; δ , м.д. J, Гц): 0.82 д. (9H, CH_3 , $^3J_{\text{P/Bu}}$ 15.7), 2.13 с. (6H, CH_3), 2.35 с.

(12H, CH₃), 6.62 с. (4H, CH), 7.66 д. (1H, PH, ¹J_{PH} 383). Спектр ЯМР ³¹P (THF-d₈), δ, м.д. (J, Гц): 0.73 д. (¹J_{PH} 383).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2933 с, 2727 ср, 2172 с, 2027 ср, 1726 ср, 1608 ср, 1471 оч.с, 1424 с, 1307 оч.с, 1268 с, 1213 ср, 1165 с, 1048 с, 993 с, 920 с, 891 ср, 863 с, 853 с, 815 с, 769 с, 748 ср, 715 ср, 685 ср, 614 ср.

Для получения монокристаллов использовали двухсекционную ампулу, секции которой (a, b) расположены под углом 90° [20]. Порошок загружали в секцию a, и на него конденсировали ТГФ (5 мл), что приводило к образованию прозрачного раствора. Затем ампулу запаивали и пустую секцию b помещали в сосуд с холодной водой, в то время как раствор в секции a имел комнатную температуру. Медленное уменьшение объема раствора в секции a в результате конденсации растворителя в секцию b через ~3 сут приводило к образованию бесцветных кристаллов. Остатки маточного раствора декантировали в секцию a, а кристаллы промывали небольшим количеством ТГФ путем обратной конденсации части растворителя в секцию a и повторной декантации. В финале секцию a отпаивали и помещали в аргоновый бокс, где ее вскрывали, и из нее извлекали пригодные для РСА кристаллы КНЛ.

Синтез [Y(HL)₂Cl]. В сосуд Шленка загружали твердые YCl₃ (0.078 г, 0.4 ммоль) и КНЛ (0.410 г, 0.8 ммоль). На смесь твердых реагентов конденсировали ТГФ (~10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Полученный раствор упаривали в вакууме, а на образовавшийся твердый остаток конденсировали ~10 мл толуола. Полученную смесь фильтровали непосредственно в двухсекционную ампулу, которую далее запаивали. Кристаллизацию

[Y(HL)₂Cl] проводили методом, аналогичным использованному в случае КНЛ. Выход кристаллического [Y(HL)₂Cl] – 0.214 г (64%).

Найдено, %: С 62.9; Н 7.5; N 6.3.
Для C₄₄H₆₄N₄P₂ClY
вычислено, %: С 63.3; Н 7.7; N 6.7.

Спектр ЯМР ¹H (THF-d₈; δ, м.д. J, Гц): 0.74 д. (9H, CH₃, ³J_{PH} 15.7), 2.18 с. (6H, CH₃), 2.45 уш.с. (12H, CH₃), 6.71 с. (4H, CH), 7.67 д. (1H, PH, ¹J_{PH} 432). Спектр ЯМР ³¹P (THF-d₈; δ, м.д., J, Гц): 27.75 д. (¹J_{PH} 432).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2941 с, 2859 с, 2728 сл, 2306 ср, 1956 сл, 1726 сл, 1609 сл, 1476 оч.с, 1371 ср, 1303 с, 1230 оч.с, 1159 с, 1061 ср, 1023 с, 996 с, 944 ср, 853 ср, 810 ср, 786 ср, 723 ср, 613 ср, 564 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новый диамидофосфин ^tBuP(NHMe)₂ (H₂L) был получен реакцией ^tBuPCL₂ с двумя эквивалентами KNHMe в ТГФ (схема 2).

Строение выделенного соединения было подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ³¹P и ИК-спектрами и элементным анализом (С, Н, N). В спектре ЯМР ¹H наблюдается дублет с химическим сдвигом 1.27 м.д. и константой расщепления на фосфоре ³J_{PH} = 12.3 Гц, а также группа синглетных сигналов, характерная для мезитильных групп (2.16, 2.22, 6.70 м.д.), и дублет с химическим сдвигом 4.26 м.д. (²J_{PNH} = 7.1 Гц), соответствующий протонам аминогрупп. В спектре ЯМР ³¹P присутствует один уширенный сигнал δ_p = 69.01 м.д., положение которого характерно для диамидофосфинов [21, 22]. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в области 2400–2100 см⁻¹, характерные валентным колебаниям связи Р–Н. Совокупность этих данных при

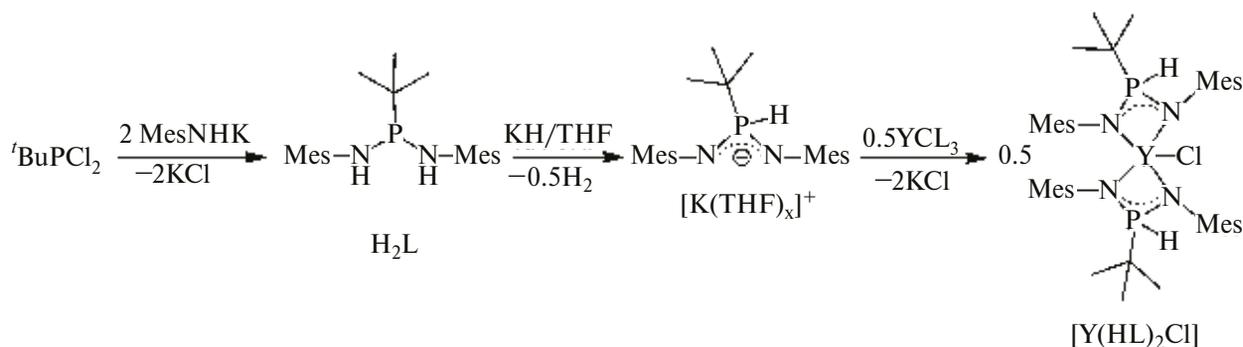


Схема 2. Синтез диамидофосфина H₂L, его депротонирование гидридом калия и синтез комплекса [Y(HL)₂Cl].

удовлетворительном совпадении элементного анализа позволяет утверждать, что по составу и строению полученное соединение соответствует именно диамидной форме H_2L .

Обработка H_2L гидридом калия в ТГФ приводит к образованию в растворе калиевой соли $[K(THF)_x][HL]$ и выделению водорода (см. схему 2). Было обнаружено, что использование даже двух эквивалентов КН не приводит к отщеплению второго протона, что косвенно указывает на миграцию оставшегося протона к атому фосфора, так как от РН-формы (С) логично ожидать меньшей кислотности. О миграции протона к фосфору свидетельствует тот факт, что в спектре ЯМР ^{31}P присутствует дублет с химическим сдвигом 0.73 м.д. и константой расщепления $^1J_{PH} = 383$ Гц, а в ЯМР 1H наблюдается дублет с такой же константой расщепления при 7.66 м.д. При этом сигнал, соответствующий НН-форме (D), не обнаружен. Кроме того, в спектре ЯМР 1H присутствует набор сигналов, соответствующий двум эквивалентным мезитильным фрагментам. Таким образом, можно констатировать, что в растворе равновесие $C \leftrightarrow D$ смещено влево практически полностью.

Соль аниона HL^- удалось выделить в виде мелкокристаллической твердой фазы КНЛ, содержащей сольватный толуол, путем упаривания реакционного раствора в ТГФ с последующей обработкой толуолом. Как и в растворе, анион HL^- в фазе КНЛ также находится в форме С, о чем свидетельствуют присутствие в ИК-спектре полосы при 2172 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Р–Н, и отсутствие полос в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерных валентным колебаниям N–H.

Перекристаллизацией КНЛ из ТГФ были получены кристаллы, пригодные для РСА. Выбранный случайным образом из общей кристаллической массы монокристалл был использован для рентгенодифракционного эксперимента, в результате которого установлено, что иминофосфонамидинат калия КНЛ имеет цепочечное строение (рис. 1, а). Бесконечные цепи располагаются вдоль оси *b*, они образованы анионами $(^iBuPH(NMes)_2)^-$ (HL^-) и катионами калия. В кристалле присутствуют два структурно независимых аниона HL^- , в каждом из которых атомы фосфора разупорядочены по двум позициям – по разным сторонам от плоскостей $K(2)N(1)N(2)$ и $K(2)N(3)N(4)$. Позиции атомов фосфора заселены в отношении $\sim 80 : 20$. На рис. 1 пока-

заны позиции с большей заселенностью, они же будут обсуждаться далее. Геометрия обоих анионов HL^- соответствует в *E*, *Z*-конфигурации, что обеспечивает возможность *анса*-координации HL^- к иону $K(2)$ атомами азота $N(2)$ и $N(4)$ и π -системами двух мезитильных заместителей (рис. 1, б). В каждом случае наблюдается два набора расстояний от $K(2)$ до атомов углерода ароматического кольца: три расстояния в пределах $3.07\text{--}3.26\text{ \AA}$ и три в диапазоне $3.43\text{--}3.60\text{ \AA}$, что позволяет интерпретировать тип π -координации как η^3 . Связи Р–N имеют разную длину: расстояния $P(1A)\text{--}N(1) = 1.618(4)\text{ \AA}$ и $P(2A)\text{--}N(3) = 1.629(4)\text{ \AA}$ немного больше, чем $P(1A)\text{--}N(2) = 1.569(3)\text{ \AA}$ и $P(2A)\text{--}N(4) = 1.581(3)\text{ \AA}$, что может быть обусловлено разной направленностью мезитильных групп, а также немного отличающейся кратностью связи Р–N. Углы NPN близки к тетраэдрическим ($N(2)P(1A)N(1) = 111.7(2)^\circ$ и $N(4)P(2A)N(3) = 110.33(19)^\circ$). Координационные ансамбли из двух анионов HL^- и $K(2)$ связаны между собой в цепи через катионы $K(1)$, координационная сфера которых дополнительно содержит две молекулы ТГФ. Ближайшими к ионам $K(1)$ являются атомы азота $N(1)$ и $N(3)$. Длины связей $K(1)\text{--}N(1)$ и $K(1)\text{--}N(3)$ равны $2.755(3)$ и $2.758(3)\text{ \AA}$, они немного короче, чем $K(2)\text{--}N(2)$ и $K(2)\text{--}N(4) = 2.893(3)$ и $2.825(3)\text{ \AA}$ соответственно. Кроме того, следует отметить, что расстояния от $K(1)$ до *инсо*-атомов углерода $C(6)$ и $C(7)$ являются короткими ($3.289(4)$ и $3.219(4)\text{ \AA}$), что близко к расстояниям от $K(2)$ до ближайших атомов углерода ароматических колец.

В полостях между зигзагообразными цепями из анионов HL^- и катионов калия находятся сольватные молекулы толуола, что удивительно, так как вещество перекристаллизовывалось из ТГФ. Такая избирательность включения именно толуола обращает на себя внимание, однако мы не можем утверждать, что сольватный состав всей кристаллической массы соответствует составу этого кристалла. Именно поэтому в дальнейшем в реакцию с YCl_3 вводилась неперекристаллизованная мелкокристаллическая фаза КНЛ, охарактеризованная элементным анализом, знание которого позволяет точнее задавать отношение металл/лиганд.

Чтобы оценить, какие комплексы могут получиться в реакции YCl_3 с КНЛ, мы рассмотрели данные об известных примерах соединений L_n с иминофосфонамидинатными лигандами (см. схему 1). Семейство таких комплексов малочисленно, причем первые примеры соединений,

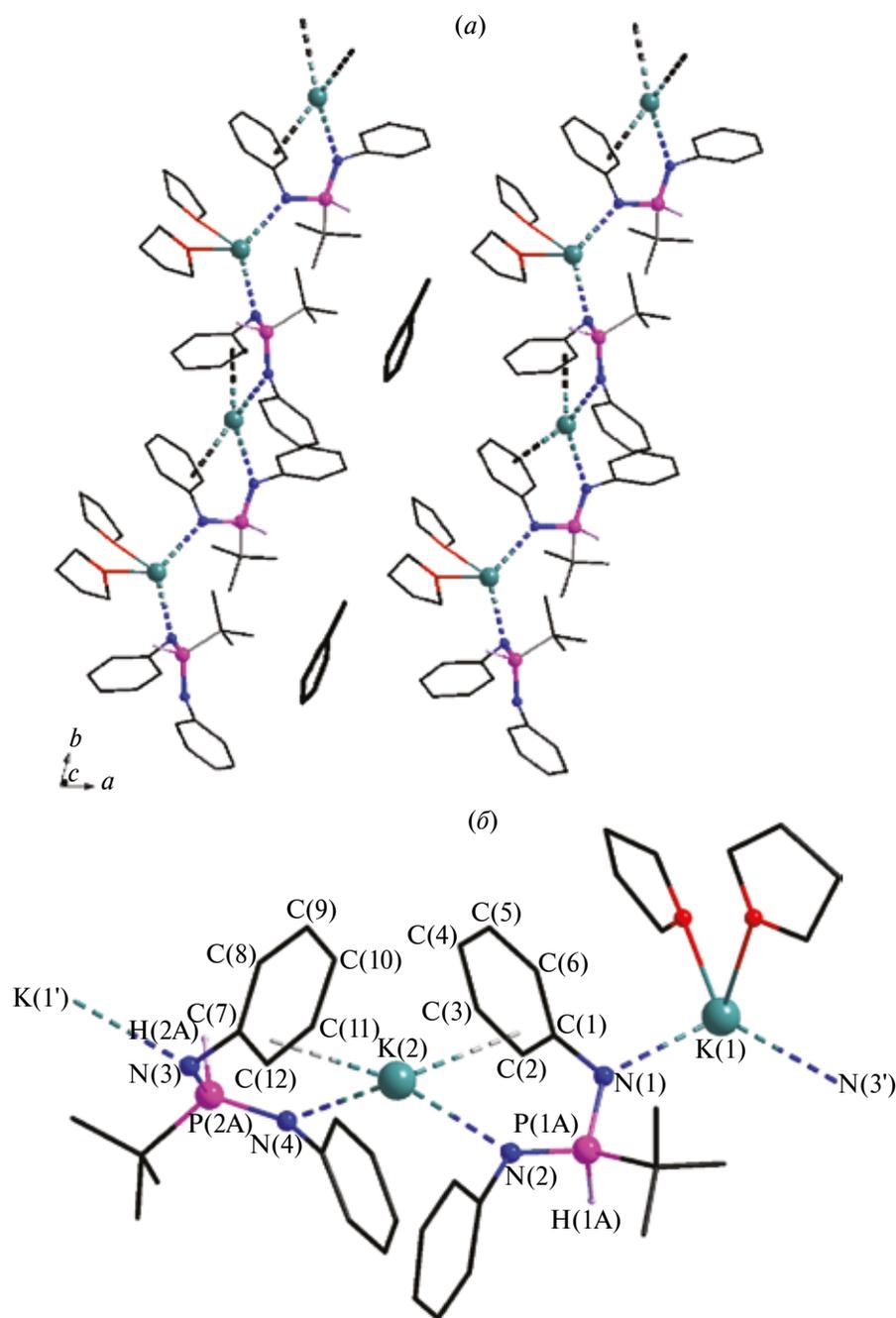


Рис. 1. Строение $K[K(THF)_2](BuPH(NMes)_2) \cdot C_7H_8$ (KHL): упаковка цепочек чередующихся анионов HL^- и катионов калия в кристалле (а); строение структурного блока $K[K(THF)_2](BuPH(NMes)_2)$ (б). Не показаны CH_3 -группы метильных фрагментов и атомы водорода при атомах углерода. Контакты ионов калия с атомами азота и π -системой ароматических циклов показаны пунктиром.

в которых присутствуют лиганды С, получены нами недавно: $[Y(PhHP(NBtd)_2)(PhP(NBtd)_2)]$ и $\{[Y(PhHP(NBtd)_2)(PhP(NBtd)_2)]_2(\mu-C_4H_8O_2)\}$ (Btd = 2,1,3-бензотидиазол-4-ил, $C_4H_8O_2$ = 1,4-диоксан) [15]. В этих комплексах одновременно присутствуют моноанион С и дважды депротонированная форма диамидофосфина – дианион Е

(см. схему 1, $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = Btd$), причем оба анионных лиганда координированы к иттрию не только атомами азота фрагмента NPN, но и атомами азота гетероциклов Btd.

Все остальные известные примеры иминофосфонамидинатных комплексов редкоземельных

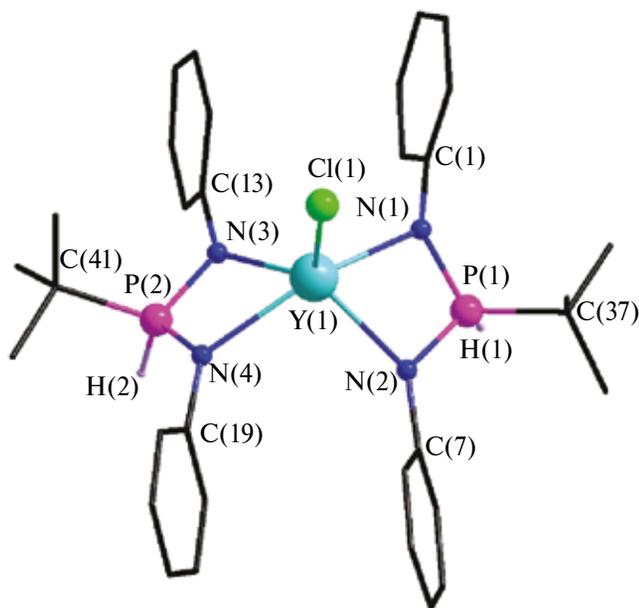


Рис. 2. Строение молекулы $[Y(\text{BuPH}(\text{NMes})_2)\text{Cl}]$ ($[Y(\text{HL})_2\text{Cl}]$). Не показаны CH_3 -группы мезитиленовых фрагментов и атомы водорода при атомах углерода.

металлов содержат лиганды типа В, в которых $R^1 = R^2 = \text{Ph}$. Большинство из них – это соединения маленьких ионов $\text{Ln}(\text{III})$ $[\text{Ln}\{\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{NR}^3)(\text{NR}^4)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Er}$), содержащие только один лиганд типа В, в котором R^3 и R^4 – одинаковые или разные замещенные арилы (*o*-толил, Mes, Dipp и т.д.) [7, 8, 23, 24]. Комплексы более крупных ионов $\text{Ln}(\text{III})$ с одним лигандом типа В представлены всего тремя примерами: $[\text{Nd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}(\eta^8\text{-COT})(\text{THF})]$ ($\text{COT} = \text{циклооктатетраенид}$) [25], $[\text{Nd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NAr})(\text{NPy})\}(\text{BH}_4)_2(\text{BH}_3)(\text{THF})_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-ди(этил)фенил}$, $\text{Py} = 2\text{-пиридил}$) [26] и $[\text{La}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDipp})\}(p\text{-Tol})_2(\text{THF})]$ (*p*-Tol = *para*-толил) [8]. Структурно охарактеризованных комплексов, содержащих два иминофосфонамидатных лиганда, известно всего семь примеров: “атные” гетерометаллические комплексы $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ [27] и $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ [6], нейтральные галогенидные комплексы $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^t\text{Bu})_2)_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Lu}$) и алкильные комплексы $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^t\text{Bu})_2)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) [28].

Имеющаяся выборка иминофосфонамидатных комплексов, конечно, непредставительна и достаточно разнородна для обобщающих выводов, но, оценивая объемность лигандов $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^t\text{Bu})_2)^-$ как наиболее близкую к нашему

HL^- , можно было предположить, что и этом случае мы должны ожидать замещение только двух хлорид-ионов в координационной сфере иттрия.

Действительно, взаимодействие YCl_3 с двумя эквивалентами KHL привело к комплексу $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$. Более того, было установлено, что это же соединение образуется и при изменении отношения $\text{YCl}_3 : \text{HL}^-$ до 1 : 3, т.е. в тех же условиях синтеза замещение третьего хлорид-иона не происходит.

Строение $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ было установлено с помощью монокристалльного РСА (рис. 2). В этом соединении два аниона типа С координированы к иттрию атомами азота. В отличие от KHL лиганды приобретают более симметричную *Z,Z*-конфигурацию, близкую к C_s . В обоих случаях атомы иттрия, фосфора, водорода (PH) и центрального углерода *tert*-бутильной группы лежат в одной плоскости, а атомы азота, как и *unco*-атомы углерода мезитильных заместителей, равноудалены от нее. Отклонение от симметрии C_s возникает за счет асимметричного расположения периферийных органических групп – мезитильных заместителей и метильных групп *tert*-бутильных радикалов.

Углы NPN в $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ ($100.26(7)^\circ \text{N}(1)\text{P}(1)\text{N}(2)$ и $100.42(7)^\circ \text{N}(3)\text{P}(2)\text{N}(4)$) меньше, чем соответствующие значения для KHL . Длины связей $\text{Y}-\text{N}$ практически одинаковы, все они попадают в диапазон 2.33–2.34 Å, что типично для комплексов иттрия с другими лигандами В и С, длины связей $\text{Y}-\text{N}$ в которых лежат в интервале 2.29–2.38 Å [15, 28, 29]. Связи $\text{P}-\text{N}$ в $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ также практически эквивалентны – 1.61–1.62 Å, и их длины характерны для других лигандов такого типа в координационной сфере $\text{Ln}(\text{III})$ (диапазон 1.59–1.62 Å). Ароматические кольца двух лигандов попарно приближены друг к другу, расстояние между плоскостями составляет 3.6–3.9 Å, что можно трактовать как наличие π -стэкингового взаимодействия.

Как и в случае KHL , в ИК-спектре $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ присутствует характеристичная полоса с максимумом при 2306 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{P}-\text{H}$. При этом полосы, характерные валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$, отсутствуют. Спектр ЯМР ^1H свидетельствует об эквивалентности мезитильных заместителей, *tert*-бутильных групп и протонов, связанных с фосфором. Последним соответствует дублет с константой расщепления $^1J_{\text{PH}} = 432 \text{ Гц}$. В спектре

ЯМР ^{31}P также присутствует один дублет с такой же константой расщепления. Сигналы, соответствующие протонам NH-групп, не обнаружены.

Таким образом, можно констатировать, что в данной работе получен и охарактеризован новый диамидофосфин $^t\text{BuP}(\text{NMe}_2)_2$ (H_2L). Установлено, что его депротонирование гидридом калия приводит к аниону HL^- , который находится в форме РН-таутомера. В твердой фазе с помощью РСА установлено строение HL^- в составе соли $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2](^t\text{BuPH}(\text{NMe}_2)_2) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (KHL). Взаимодействием KHL с хлоридом иттрия получен комплекс $[\text{Y}(^t\text{BuPH}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, в котором лиганд HL^- также находится в иминофосфонамидинатной РН-форме, что установлено для кристаллической фазы методом РСА, а для раствора — с помощью ЯМР ^1H и ^{31}P .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и № 121031700313-8) за поддержку работы Центра коллективного пользования ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissel A.A., Trifonov A.A. // *INEOS OPEN*. 2018. V. 1. № 1. P. 1.
2. Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 1–2. P. 1327.
3. Collins S. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 1–2. P. 118.
4. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // *Acta Crystallogr. B*. 2016. V. 72. P. 171.
5. Schumann H., Winterfeld J., Hemling H. et al. // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. № 4. P. 395.
6. Recknagel A., Steiner A., Noltemeyer M. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 414. № 3. P. 327.
7. Liu B., Li L., Sun G. et al. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 15. P. 4971.
8. Liu B., Sun G., Li S. et al. // *Organometallics*. 2015. V. 34. № 16. P. 4063.
9. Nekrasov R.I., Peganova T.A., Fedyanin I.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 40. P. 16081.
10. Kalsin A.M., Peganova T.A., Sinopalnikova I.S. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 5. P. 1473.
11. Goswami B., Feuerstein T.J., Yadav R. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 61. P. 15110.
12. Vrána J., Jambor R., Růžička A. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 41. P. 4533.
13. Kolodiazhnyi O.I., Prynada N. // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. № 41. P. 7997.
14. Kolodiazhnyi O.I., Andrushko N.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. P. 1819.
15. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N. et al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 12. P. 263.
16. Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. Пермь: УрО РАН, 1992. С. 100.
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
18. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
20. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 129. № 17. P. 60.
21. Valdebenito G., Parra-Melipán S., López V. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. № 11. P. 6382.
22. Gongoll M., Peitz S., Muller B.H. et al. // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 2013. V. 188. № 12. P. 1845.
23. Li S., Cui D., Li D. et al. // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 16. P. 4814.
24. Li S., Miao W., Tang T. et al. // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 4. P. 718.
25. Schumann H., Winterfeld J., Hemling H. et al. // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. № 4. P. 395.
26. Yang Y., Lv K., Wang L. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 33. P. 6150.
27. Sroor F., Hrib C., Edelmann F. // *Inorganics*. 2015. V. 3. № 4. P. 429.
28. Rufanov K.A., Pru N.K., Sundermeyer J. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 4. P. 1525.
29. Anga S., Acharya J., Chandrasekhar V. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. № 3. P. 2224.

Diamidophosphine as a Precursor of the Iminophosphonamidinate Ligand in the Yttrium Complex

A. Yu. Konokhova¹, M. Yu. Afonin¹, T. S. Sukhikh¹, and S. N. Konchenko^{1,*}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: konch@niic.nsc.ru

Diamidophosphine $\text{tBuP}(\text{NMe}_2)_2(\text{H}_2\text{L})$ is synthesized by the treatment of tBuPCl_2 with two equivalents of KNHMe_3 ($\text{Me}_3 = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). The reaction of H_2L with potassium hydride in THF (THF is tetrahydrofuran) affords the anionic form HL^- with the hydrogen atom migrating from nitrogen to phosphorus, which is confirmed by the ^1H and ^{31}P NMR data. The structure of the formed iminophosphonamidinate anion HL^- is determined by X-ray diffraction (XRD) in the crystalline phase of $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2][\text{tBuPH}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 (\text{KHL})]$. The reaction of KHL with yttrium chloride gives complex $[\text{Y}(\text{tBuPH}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})_2(\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl})]$ in which, according to the XRD data, ligands HL^- are in the iminophosphonamidinate PH form. The ^1H and ^{31}P NMR spectra confirm that this structure of the complex exists in the solution.

Keywords: rare-earth metals, yttrium, diamidophosphines, iminophosphonamidinates, crystal structure, coordination compounds

REFERENCES

- Kissel, A.A. and Trifonov, A.A., *INEOS OPEN*, 2018, vol. 1, no. 1, p. 1.
- Trifonov, A.A., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, nos. 1–2, p. 1327.
- Collins, S., *Coord. Chem. Rev.*, 2011, vol. 255, nos. 1–2, p. 118.
- Groom, C.R., Bruno, I.J., Lightfoot, M.P., et al., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, vol. 72, p. 171.
- Schumann, H., Winterfeld, J., Hemling, H., et al., *Chem. Ber.*, 1995, vol. 128, no. 4, p. 395.
- Recknagel, A., Steiner, A., Noltemeyer, M., et al., *J. Organomet. Chem.*, 1991, vol. 414, no. 3, p. 327.
- Liu, B., Li, L., Sun, G., et al., *Macromolecules*, 2014, vol. 47, no. 15, p. 4971.
- Liu, B., Sun, G., Li, S., et al., *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 16, p. 4063.
- Nekrasov, R.I., Peganova, T.A., Fedyanin, I.V., et al., *Inorg. Chem.*, 2022, vol. 61, no. 40, p. 16081.
- Kalsin, A.M., Peganova, T.A., Sinopalnikova, I.S., et al., *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, no. 5, p. 1473.
- Goswami, B., Feuerstein, T.J., Yadav, R., et al., *Chem.-Eur. J.*, 2021, vol. 27, no. 61, p. 15110.
- Vrana, J., Jambor, R., Ruzicka, A., et al., *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, no. 41, p. 4533.
- Kolodiazhnyi, O.I. and Prynada, N., *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol. 41, no. 41, p. 7997.
- Kolodiazhnyi, O.I. and Andrushko, N.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, p. 1819.
- Khisamov, R.M., Sukhikh, T.S., Konchenko, S.N., et al., *Inorganics*, 2022, vol. 10, no. 12, p. 263.
- Kormachev, V.V., Fedoseev, M.S., *Preparativnaya khimiya fosfora (Preparative Chemistry of Phosphorus)*, Perm': UrO RAN, 1992, p. 100.
- Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Adv.*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
- Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
- Petrov, P.A., Smolentsev, A.I., Konchenko, S.N., et al., *Polyhedron*, 2017, vol. 129, no. 17, p. 60.
- Valdebenito, G., Parra-Melipan, S., Lopez, V., et al., *Appl. Organomet. Chem.*, 2021, vol. 35, no. 11, p. 6382.
- Gongoll, M., Peitz, S., Muller, B.H., et al., *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, 2013, vol. 188, no. 12, p. 1845.
- Li, S., Cui, D., Li, D., et al., *Organometallics*, 2009, vol. 28, no. 16, p. 4814.
- Li, S., Miao, W., Tang, T., et al., *Organometallics*, 2008, vol. 27, no. 4, p. 718.
- Schumann, H., Winterfeld, J., Hemling, H., et al., *Chem. Ber.*, 1995, vol. 128, no. 4, p. 395.
- Yang, Y., Lv, K., Wang, L., et al., *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, no. 33, p. 6150.
- Sroor, F., Hrib, C., and Edelmann, F., *Inorganics*, 2015, vol. 3, no. 4, p. 429.
- Rufanov, K.A., Pru, N.K., and Sundermeyer, J., *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 4, p. 1525.
- Anga, S., Acharya, J., and Chandrasekhar, V., *Org. Chem.*, 2021, vol. 86, no. 3, p. 2224.