

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЧАМКИН АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ С ФОСФОРНЫМИ
НУКЛЕОФИЛАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории Металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

Устынюк Николай Александрович
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Металлоорганических соединений ИНЭОС РАН

Кривых Василий Васильевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Металлоорганических соединений ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты:

Крутько Дмитрий Петрович
доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории математической химии и компьютерного синтеза № 44 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится « 29 » октября 2020 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Заметным явлением в развитии органической химии в течение последнего полувека явилось становление нового метода функционализации аренов – ароматического нуклеофильного замещения атома водорода. В ходе такого замещения происходит присоединение нуклеофила к нейтральному ареновому субстрату с образованием σ_{H} -комплекса, последующая ароматизация которого формально требует отщепления гидрид-аниона. Однако прямое такое элиминирование в обычных условиях оказывается энергетически невозможным, поэтому удаление водорода происходит в несколько стадий и включает либо окисление σ_{H} -комплекса с последующим элиминированием протона, либо содействие присутствующих в составе нуклеофила или арена вспомогательных уходящих групп.

Для электронодефицитных аренов нуклеофильная атака, как правило, не требует какой-либо активации аренового субстрата. Напротив, в случае электронобогатых аренов, которые не являются достаточно электрофильными для прямой атаки нуклеофилом, проведение нуклеофильного замещения атома водорода возможно только при предварительной окислительной активации арена. Такая активация может проводиться как действием химических реагентов, так и электрического тока (т.н. «анодное замещение»). Соответствующие процессы называют *окислительным нуклеофильным замещением* водорода в арене, поскольку сначала нереакционноспособный по отношению к нуклеофилам арен «активируется» окислением до своей катион-радикальной формы, а затем происходит сам процесс замещения, приводящий в итоге к функционализированному нейтральному арену.

Возможность протекания данных процессов нуклеофильного замещения является фундаментальным свойством ароматических соединений: в отличие от процессов кросс-сочетания, они не требуют предварительного введения в арены галогенов или других уходящих групп. Напротив, скорость образования σ_{H} -аддуктов превышает скорость образования σ_{X} -аддуктов (X – галоген), поэтому атомы галогенов зачастую могут выступать в качестве защитных групп в рассматриваемых процессах, позволяя провести замещение водорода, оставив галоген незатронутым.

Этот неожиданный результат позволяет перейти к новым представлениям о логике органического синтеза, в соответствии с которыми сначала следует рассматривать возможность введения в арен требуемых фрагментов за счет направленной галоген-ориентируемой C–H функционализации аренового субстрата, а затем проводить его C–X функционализацию за счет процессов кросс-сочетания или других реакций.

Для π -комплексов переходных металлов остаются практически не изученными процессы C–H функционализации, аналогичные реакциям нуклеофильного замещения атома водорода в аренах. Такие реакции известны

только для катионных электронодефицитных 18-электронных η^6 -бензольных комплексов, а также кобальтоценция и родоценция, и протекают как присоединение нуклеофила к лиганду с образованием η^5 -экзо-циклогексадиенильных или η^4 -экзо-циклопентадиеновых комплексов (аналогов σ_H -аддукта) и последующее их окисление химическим реагентом. Эти процессы аналогичны уже упоминавшимся реакциям нуклеофильного замещения водорода в электронодефицитных аренах.

В то же время процессы нуклеофильного замещения водорода в электронобогатых π -комплексах могут протекать только при условии предварительной окислительной активации комплекса, поскольку иначе оказывается затруднена стадия нуклеофильного присоединения. По аналогии с процессами окислительно индуцируемого замещения водорода в электронобогатых аренах, эти реакции могут быть отнесены к *окислительному нуклеофильному замещению* водорода в металлоорганических π -комплексах. К началу настоящего исследования таких реакций описано не было. Вместе с тем поиск и выявление закономерностей таких процессов способствует распространению сравнительно развитой концепции нуклеофильного замещения водорода в аренах на металлоорганические π -комплексы, и, как следствие, разработке процессов направленной окислительно-индуцируемой C–H функционализации π -комплексов переходных металлов, то есть образованию и разрыву связей углерод-водород, углерод-углерод и углерод-гетероатом в лигандах металлоорганических комплексов. Поэтому детальное изучение такого типа процессов является актуальным для развития металлоорганической химии в целом.

В рамках настоящей работы в качестве металлоорганического субстрата для изучения окислительного нуклеофильного замещения водорода был выбран ферроцен. Этот выбор обусловлен тем, что, во-первых, ферроцен окисляется намного легче, чем арены, и это обеспечивает большой выбор потенциальных нуклеофилов, не способных восстановить ферроцен вместо его функционализации, и, во-вторых, соли ферроценция являются весьма устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе. Таким образом, в реакцию с нуклеофилом оказывается возможным вводить непосредственно соль ферроценция, то есть стадия окислительной «активации» ферроцена оказывается отделена от остальной части процесса замещения.

Цель работы. Целью настоящей работы является систематическое исследование взаимодействия солей ферроценция (преимущественно гексафторфосфата ферроценция) с фосфорными нуклеофилами (третичными, вторичными и первичными фосфинами, аминфосфинами, фосфитами, фосфонитами и фосфинитами). Ожидалось, что при подходящем соотношении электронных и стерических свойств фосфорного реагента, такое взаимодействие может протекать как замещение атома водорода циклопентадиенильного кольца, то есть позволяет распространить методологию окислительного нуклеофильного замещения на ферроцен. Было

запланировано также и выявление зависимости между электронным строением фосфорного соединения и результатом его реакции с ферроцием.

Научная новизна. Было обнаружено, что реакции солей ферроциения с фосфорными нуклеофилами могут приводить либо к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроциенилфосфониевых солей $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$, либо к замещению одного из циклопентадиенильных колец и образованию полусэндвичевых соединений $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$.

Было обнаружено, что реакции, приводящие к замещению атома водорода кольца, реализуются, в основном, для третичных фосфинов и аминофосфинов (PMe_3 , PEt_3 , PBu_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 , PPh_3 , $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$, $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$, $\text{CyP}(\text{NEt}_2)_2$, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$), а также для фосфинитов ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OMe})$ и ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OEt})$. Было показано, что эти реакции протекают как окислительное нуклеофильное замещение в ферроциене и представляют первые примеры C–H функционализации π -комплексов переходных металлов по механизму окислительного нуклеофильного замещения водорода.

В то же время замещение одного из циклопентадиенильных колец ферроциения и образование соединений $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$ является первым примером образования полусэндвичевых комплексов при взаимодействии ферроциения с нуклеофилами; ранее такие процессы не были известны. Такие реакции протекают с нуклеофилами, содержащими связи P–O и со вторичными фосфинами ($\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{PhP}(\text{OMe})_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$, Ph_2PH , Cy_2PH и Et_2PH).

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты имеют явную научную новизну, а их детальный теоретический анализ представляется востребованной для металлоорганической химии задачей.

Практическая ценность. Практическая ценность работы заключается в том, что поиск и выявление закономерностей окислительного нуклеофильного замещения в металлоорганических комплексах позволит развить подходы к направленной C–H функционализации π -комплексов переходных металлов, то есть селективное образование связей в лигандах металлоорганических комплексов.

В то же время перспективна и разработка новых синтетических подходов к полусэндвичевым комплексам на основе замещения циклопентадиенильного лиганда в 17-электронных комплексах, а изучение механизма данной реакции является небезынтесным с позиций теоретической химии, поскольку позволяет объяснять реакционную способность нуклеофилов в отношении других комплексов переходных металлов, не ограничиваясь только солями ферроциения.

Поскольку закономерности представленных в настоящей работе реакций были выявлены, представляется вероятным, что синтетический потенциал аналогичных процессов будет расти за счет их распространения на другие металлоорганические π -комплексы и нуклеофильные субстраты.

Личный вклад автора. Автор работы непосредственно участвовал в постановке задач, анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, проведении квантово-химических расчетов, интерпретации и обсуждении полученных данных, их обобщении, формулировке выводов работы и подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям – д.х.н. Устынюку Н.А. и д.х.н. Кривых В.В., сотрудникам лаборатории Металлоорганических соединений, внесшим вклад в настоящую работу – к.х.н. Штельцеру Н.А., д.х.н. Крейндлину А.З. и Утегенову К.И., а также к.х.н. Артюшину О.И. за регистрацию спектров ЯМР, к.х.н. Никитину О.М. и к.х.н. Перегудовой С.М. за проведение электрохимических исследований, к.х.н. Иконникову Н.С. за регистрацию масс-спектров и д.х.н. Долгушину Ф.М. за проведение рентгеноструктурного анализа.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, и 1 тезисы докладов. Результаты работы в полной мере представлены на конференции Frontiers in Chemistry ArmChemFront 2018 (Ереван, Армения, 2018).

Структура работы. Диссертационная работа имеет общий объем в 123 страницы, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы и содержит 43 схемы, 9 таблиц и 16 рисунков. Список литературы содержит 198 наименований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

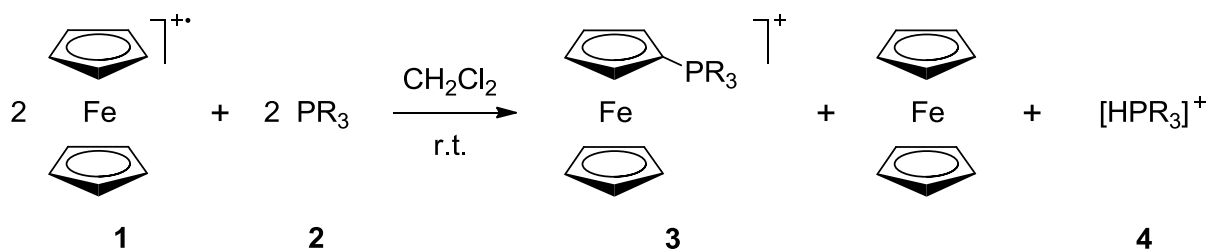
1. Взаимодействие солей ферроцена с третичными фосфинами и аминофосфинами

В диссертационной работе рассматриваются реакции солей ферроцена с различными соединениями фосфора (III). Данные реакции могут протекать по двум различным направлениям. К реакциям первого типа можно отнести взаимодействие ферроцена с третичными фосфинами и аминофосфинами, приводящее к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроценилфосфониевых солей $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$. Данный раздел посвящен этому типу реакций.

1.1. Препаративные эксперименты

Было обнаружено, что гексафторфосфат ферроцена **1** взаимодействует с рядом третичных фосфинов и аминфосфинов **2** в хлористом метиле при комнатной температуре в соответствии со Схемой 1 (PR_3 обозначает в том числе несимметричные фосфины; противоионы на схемах опущены для краткости). В результате реакции образуется эквимольное количество ферроценилфосфониевой соли **3**, ферроцена и фосфониевой соли **4**.

Схема 1.



Изученные в реакции фосфорные соединения приведены в Таблице 1. Согласно стехиометрии реакции, отраженной на Схеме 1, при взаимодействии 2 моль каждого из исходных соединений (**1** и **2**) образуется 1 моль продуктов каждого типа (**3**, ферроцен и **4**). Выходы, приведенные в Таблице 1, рассчитаны исходя из данной стехиометрии (например, 0.5 моль **3**, полученному из 1 моль **1**, отвечает 100 % выход реакции).

Таблица 1.

шифр	PR_3	выход 3	выход ферроцена	время протекания реакции
a	PMe_3	71 %	71 %	менее 5 мин
b	PEt_3	88 %	77 %	менее 5 мин
c	PBu_3	69 %	90 %	менее 5 мин
d	PMe_2Ph	74 %	86 %	1.5 часа
e	PMePh_2	41 %	84 %	2.5 часа
f	PPh_3	следовый	—	24 часа
g	P^tBu_3	реакция не идет	—	—
h	$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	19 %	—	менее 5 мин
i	$\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$	47 %	—	30 мин
j	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$	22 %	—	4 часа [†]
k	$\text{CyP}(\text{NEt}_2)_2$	47 %	—	30 мин
l	${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$	16 %	—	менее 5 мин

[†] в данном случае в реакцию брался двухкратный избыток PR_3

Реакции протекают при комнатной температуре и приводят к наибольшим выходам **3** при использовании хлористого метилена в качестве растворителя

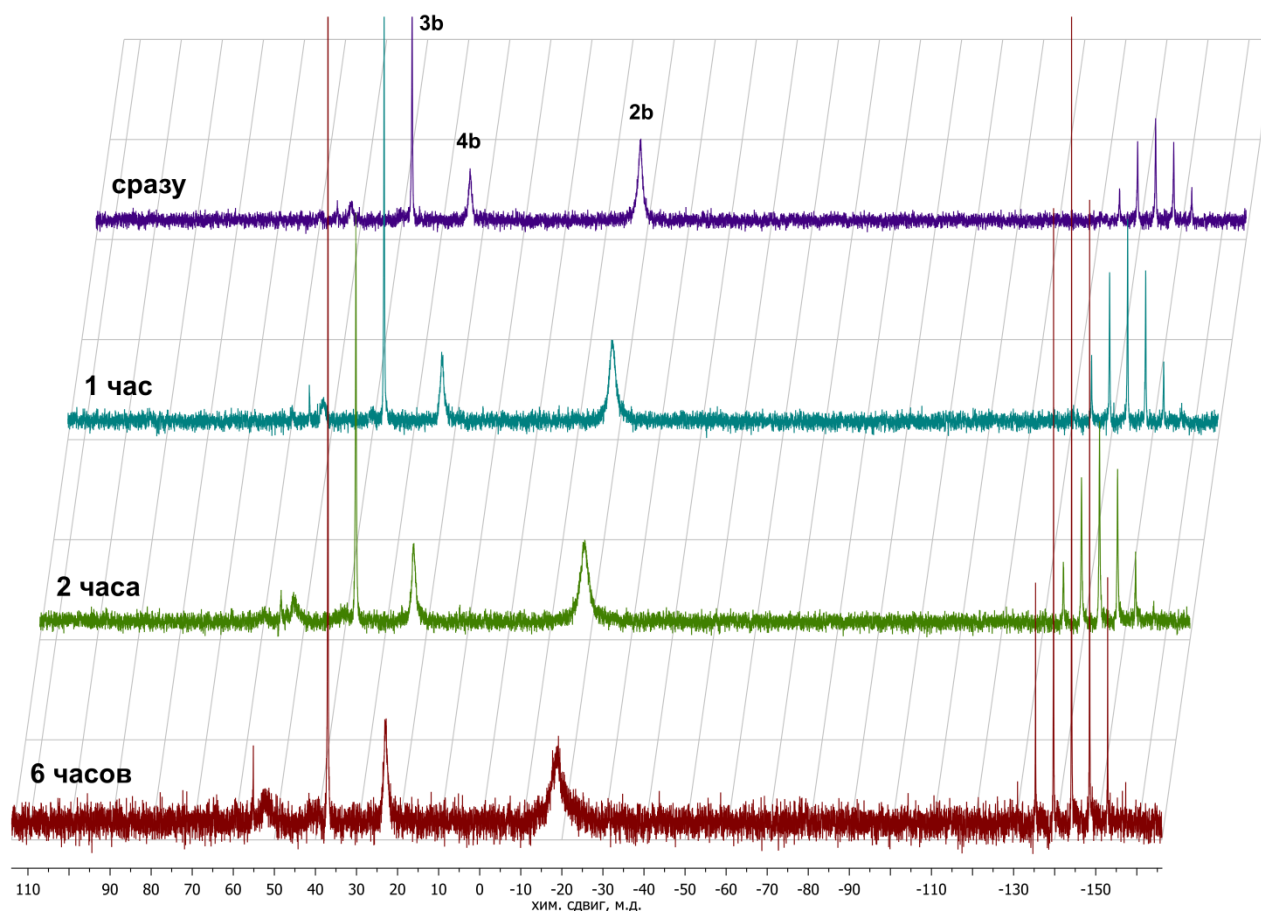
(например, реакция с PMe_2Ph в хлористом метиле протекает с 74 % выходом, в то время как в ТГФ (34 %), ацетоне (27 %) или нитрометане (24 %) выходы существенно ниже).

Ферроценилфосфониевые соли **3** были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{31}P), элементного анализа и, в ряде случаев, масс-спектрометрии. Ферроцен также был выделен из реакций с третичными фосфинами (Таблица 1). В остальных случаях установление его точного количества оказалось затруднено ввиду образования примесных фосфорсодержащих соединений, близких по растворимости и подвижности на сорбенте к ферроцену.

Ферроценилфосфониевые соли **3h-1**, полученные из реакций с аминофосфинами, содержат связь P-N , которая считается лабильной в свободных аминофосфинах. Например, она способна расщепляться под действием спиртов или CS_2 (с образованием фрагмента $-\text{PSC}(\text{S})\text{NR}_2$). Однако было показано, что соединения с кватернизованным фосфором при связи P-N в такие взаимодействия не вступают.

Фосфониевые соли **4** в индивидуальном виде не выделялись, а вывод об их образовании был сделан на основании данных ЯМР-спектроскопии. Например, спектр ^{31}P ЯМР реакционной смеси в CH_2Cl_2 с $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ содержит уширенный сигнал $[\text{HP}(\text{NEt}_2)_3](\text{PF}_6)$ ($\delta = 37.8$ м.д.; лит. 38.3 м.д.). Также реакция с PEt_3 (**2b**) в CD_2Cl_2 была изучена посредством мониторинга методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии (Рисунок 1). В спектрах ЯМР можно обнаружить узкий сигнал, отвечающий **3b**, и уширенные сигналы исходного фосфина **2b** и сопряженной ему кислоты **4b** ($\delta = 22.7$ м.д.; лит. $\delta = 23.7$ м.д. для $[\text{HPEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$). Интенсивность сигналов продуктов **3b** и **4b** увеличивается по отношению к интенсивности сигнала **2b** в ходе взаимодействия.

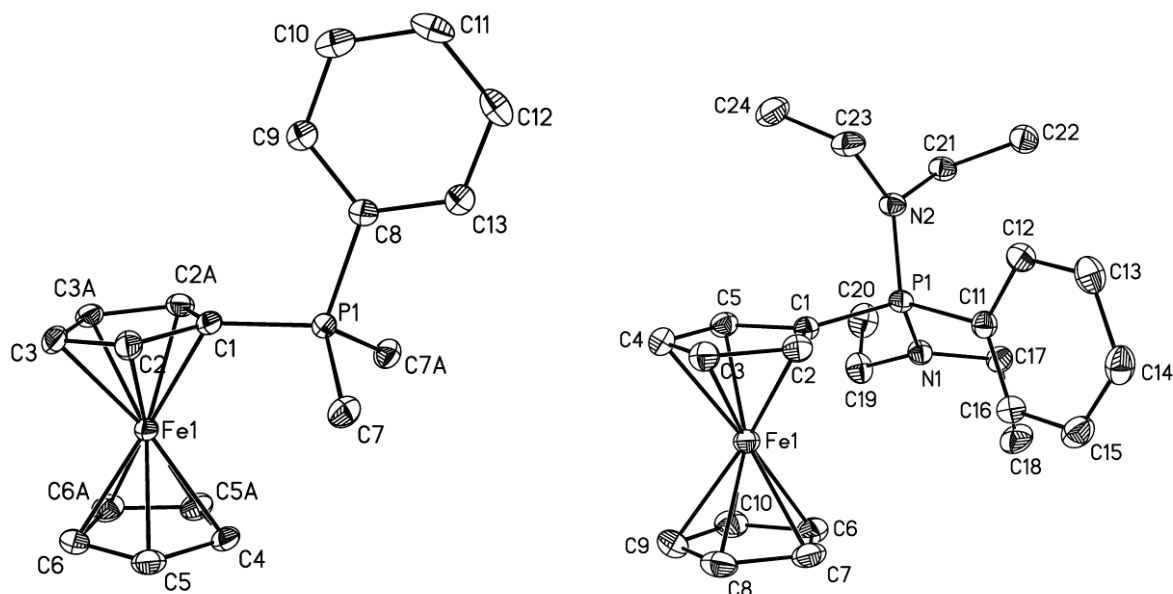
Рисунок 1.



1.2. Рентгеноструктурные исследования

Структуры двух ферроценилфосфониевых солей – $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{Ph})](\text{BF}_4)$ и $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2)](\text{PF}_6)$ (**3i**) были установлены методом РСА. На Рисунке 2 показаны термические эллипсоиды 50 % вероятности и опущены атомы водорода и противоионы. В структурах обоих катионов отсутствуют заметные отклонения геометрических параметров по сравнению с другими производными ферроцена и фосфониевыми соединениями, в том числе полученных кватернизацией ферроценилфосфинов. Атомы азота в **3i** незначительно пирамидализованы (сумма углов при атомах N(1) и N(2) составляет 357.1 и 358.0° соответственно). Циклопентадиенильные кольца в ферроценильном фрагменте в катионе **3i** находятся в заслоненной ориентации, их плоскости не вполне параллельны и образуют угол 3.6° , атом фосфора выходит из плоскости замещенного Cp кольца на 0.22 \AA от атома железа.

Рисунок 2.



1.3. Электрохимические исследования

Нами были зарегистрированы циклические вольтамперограммы (ЦВА) для исходных фосфинов, ферроцена и некоторых ферроценилфосфониевых солей. Полученные электрохимические данные приведены в Таблице 2. ЦВА изученных соединений содержат одну электрохимически необратимую (для фосфинов **2**) или квазиобратимую (для ферроценилфосфониевых солей **3**) одноэлектронную волну. Окисление **3** является диффузионно-контролируемым.

Таблица 2.

шифр	соединение	E_{ox} , В	I_{ox} / I_{red}
2a	PMe_3	0.8	—
2c	PBu_3	0.88	—
2d	PMe_2Ph	1.0	—
2e	$PMePh_2$	1.3	—
2f	PPh_3	1.43	—
2g	P^tBu_3	0.98	—
—	$FeCp_2$	0.53	1.0
3a	$[CpFe(C_5H_4PMe_3)](PF_6)$	0.95	1.05
3c	$[CpFe(C_5H_4PBu_3)](PF_6)$	0.96	0.93
3d	$[CpFe(C_5H_4PMe_2Ph)](PF_6)$	0.98	1.0
3e	$[CpFe(C_5H_4PMePh_2)](PF_6)$	1.01	0.97

0.05 М $[Bu_4N](BF_4)$, MeCN, 0.1 В / сек, Pt электрод, относительно Ag / AgCl(KCl);
 E_{ox} – потенциал волны окисления; I_{ox} , I_{red} – токи пиков окисления и восстановления,
 соответственно

Как показано в Таблице 2, потенциалы окисления всех изученных фосфинов **2** и ферроценилфосфониевых солей **3** лежат выше потенциала

окисления незамещенного ферроцена. Поэтому оказывается возможным создание условий, при которых ферроцен будет электрохимически окисляться на аноде, а соединения **2** и **3** – не претерпевать окисления. Так, был проведен электролиз смеси ферроцена и различных третичных фосфинов при фиксированном потенциале +0.7 В (против ХСЭ). В данных условиях ферроцений генерировался *in situ* и взаимодействовал с фосфином. В реакции брали эквимольные количества реагентов и пропускали 1 эквивалент заряда, считая на количество взятого ферроцена. В качестве растворителя использовали хлористый метилен (в ацетонитриле реакции не прошли, в ацетоне получены меньшие выходы).

Выходы образовавшихся ферроценилфосфониевых солей приведены в Таблице 3. Выходы продуктов электрохимических экспериментов рассчитаны на основании данных ЦВА реакционной смеси исходя из величин токов волн индивидуальных соединений и численно равны доле прореагировавшего фосфина. В Таблице 3 также представлены для сравнения выходы препаративных экспериментов.

Таблица 3.

шифр	исходный фосфин	выходы ферроценилфосфониевой соли	
		электрохимический эксперимент	препаративный эксперимент
2a	PMe ₃	94 %	71 %
2c	PBu ₃	30 %	69 %
2d	PMe ₂ Ph	84 %	74 %
2e	PMePh ₂	64 %	41 %
2f	PPh ₃	0 %	следовый
2g	P ^t Bu ₃	0 %	p-я не идет

0.15 M [Bu₄N](BF₄), CH₂Cl₂, E = +0.7 В, Pt электрод, относительно Ag / AgCl(KCl)

1.4. Теоретический анализ

Нами был предложен механизм взаимодействия ферроцена с представленными выше третичными фосфинами и аминофосфинами (Схема 2) и проведены соответствующие квантово-химические расчеты (уровень теории M06-L/6-311++G(d,p), сольватационная модель SMD для растворителя CH₂Cl₂). Были локализованы интермедиаты и переходные состояния (**TS**) вдоль реакционного маршрута для ряда фосфорных нуклеофилов. Полученные термодинамические параметры для стадий приведены в Таблице 4.

Схема 2.

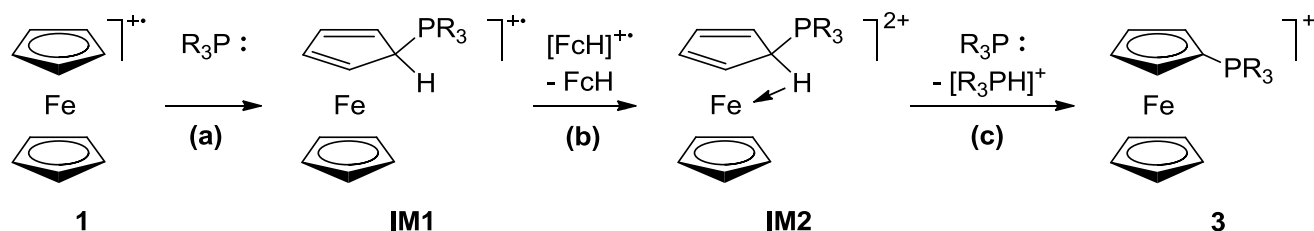


Таблица 4.

стадия	PMe ₃		PMePh ₂		PhP(NEt ₂) ₂		Ph ₂ P(NEt ₂)	
	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°
1 → IM1	-5.0	7.3	-0.2	13.3	0.8	15.0	1.7	15.9
TS1 (1 → IM1)	4.5	16.4	5.4	18.4	4.8	17.6	4.1	17.8
IM1 → IM2	-1.1	1.7	-0.1	2.3	-4.6	-1.8	-1.4	1.8
IM2 → 3	-47.3	-46.7	-41.2	-40.4	-42.1	-40.6	-42.1	-42.0
TS3 (IM2 → 3)	0.04	12.9	-2.0	13.2	3.5	22.5	3.1	20.6
суммарно	-53.4	-37.7	-41.5	-24.8	-45.9	-27.4	-41.8	-24.3

все значения приведены в кКал/моль

Реакция начинается с экзо-атаки PR₃ по атому углерода циклопентадиенильного кольца ферроцена, что приводит к интермедиату **IM1** (Схема 2a). Такой интермедиат является 17-электронным катион-радикальным (циклопентадиен)циклопентадиенильным комплексом, в котором положительный заряд центрирован на атоме фосфора. Формальная степень окисления железа составляет +1. sp³-Гибридный атом углерода значительно выходит из плоскости кольца (отгиб составляет порядка 30°) и не находится в координационной сфере металла, равно как и связанный с ним водород.

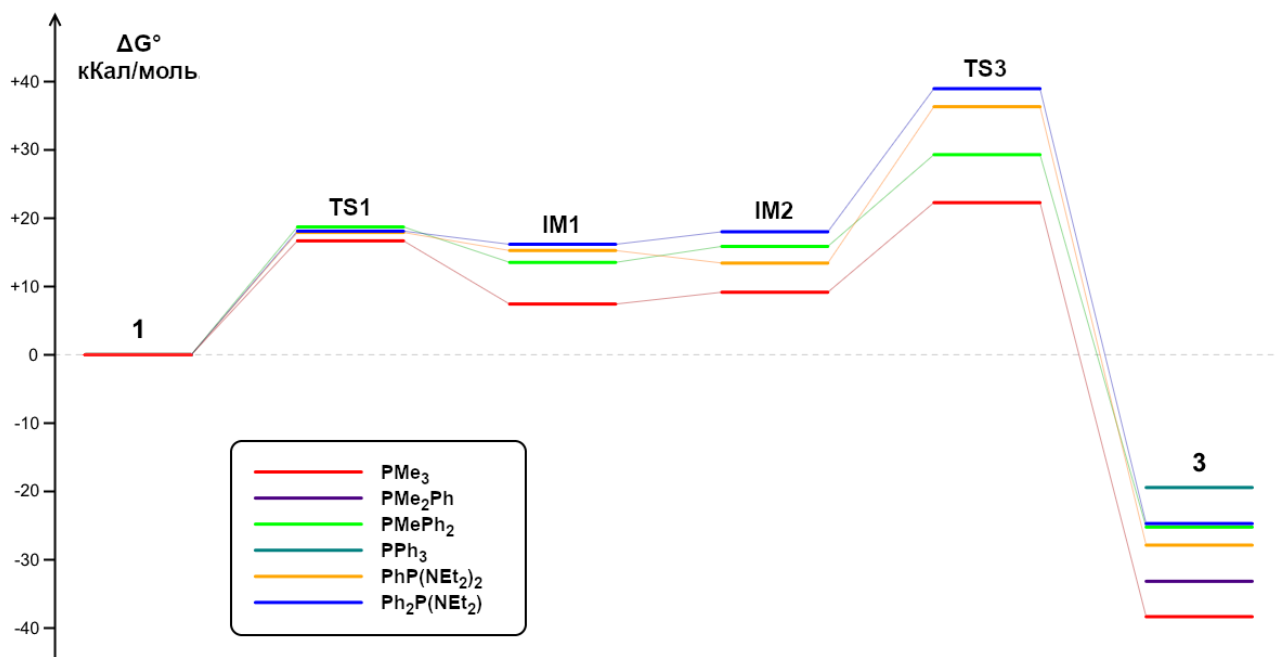
Второй стадией реакции является окисление интермедиата **IM1** под действием еще одной молекулы ферроцена (Схема 2b). Этот редокс-процесс приводит к дикатионному интермедиату **IM2**. Окисление протекает по металлическому центру, в результате чего атом железа теряет один электрон и его формальный заряд становится равным +2. Комплекс **IM2** является четноэлектронным, а два положительных заряда разделены и центрированы на атомах фосфора и железа. Диеновый лиганд является практически плоским и длины связей между атомом железа и sp³-гибридным углеродом и связанным с ним водородом значительно уменьшаются. На основании этого можно заключить о наличии агостического взаимодействия между атомом железа и C_{sp³}-H связью, которое дополняет координационную сферу металла с 16 до 18 электронов.

Последней стадией реакции является депротонирование **IM2** под действием PR₃ (Схема 2c). Экзотермический эффект этой стадии достаточно

велик, чтобы компенсировать в полной мере эндотермичность предшествующих стадий (Таблица 4), так что суммарное значение изменения свободной энергии Гиббса оказывается отрицательным. Энергии активации довольно низки для третичных фосфинов PMe_3 и PMePh_2 (около 13 кКал/моль), однако велики для $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$ (свыше 20 кКал/моль), что можно объяснить большей объемностью аминфосфинов.

Таким образом, взаимодействие ферроцена с третичными фосфинами и аминфосфинами протекает как последовательность трех стадий: а) экзоприсоединения PR_3 к атому углерода кольца ферроцена, б) редокс-процесса образовавшегося интермедиата **IM1** с исходным ферроцием и с) депротонирования дикатиона **IM2**. Энергетическая диаграмма для этого процесса представлена на Рисунке 3. Суммарное изменение энергии Гиббса в ходе реакции коррелирует с выходами продукта **3** (-37.7 кКал/моль и 71 % для PMe_3 ; -32.6 кКал/моль и 74 % для PMe_2Ph ; -27.4 кКал/моль и 47 % для $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$; -24.8 кКал/моль и 41 % для PMePh_2 ; -24.3 кКал/моль и 22 % для $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2$); -19.1 кКал/моль и следовый выход для PPh_3). Реакция менее энергетически выгодна для менее донорных и более стерически затрудненных фосфинов.

Рисунок 3.



Представленная здесь реакция может рассматриваться как первый пример окислительного нуклеофильного замещения атома водорода в ферроцене, при котором стадией «активации» ферроцена для нуклеофильной атаки является его окисление до ферроцена. В нашем случае эта стадия отделена от остальной части процесса, поскольку соль ферроцена выделяется в индивидуальном виде и используется затем как исходный реагент в последующей реакции.

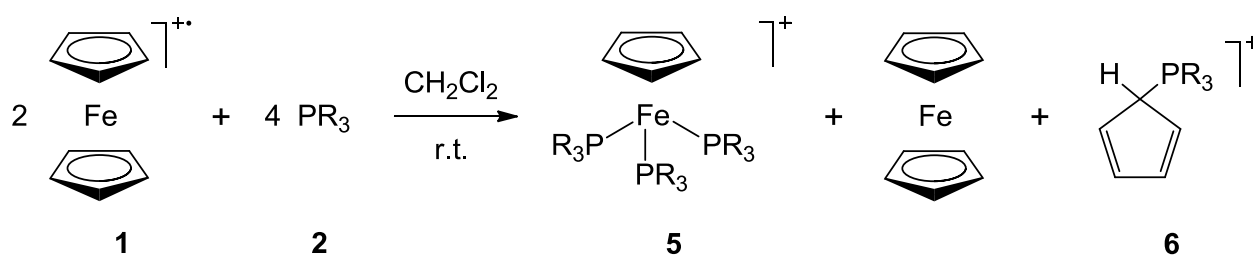
2. Взаимодействие солей ферроцена с Р–О нуклеофилами и вторичными фосфинами

После изучения реакций солей ферроцена с третичными фосфинами и аминфосфинами, нами был расширен круг фосфорных нуклеофилов на содержащие связь Р–О (фосфиты, фосфониты и фосфиниты), а также на вторичные и первичные фосфины. С такими нуклеофилами оказались возможны два разных исхода реакции, описанные в настоящем разделе.

2.1. Препаративные эксперименты

Реакции с новым кругом нуклеофилов проводили, как и прежде, в хлористом метиле при комнатной температуре. Данные реакции могут протекать по двум направлениям. Первое полностью аналогично таковому для реакций с третичными фосфинами (Схема 1) и приводит к ферроценилфосфониевым солям **3**. Второе возможное превращение представлено на Схеме 3 и приводит к замещению одного циклопентадиенильного лиганда и образованию полусэндвичевых комплексов **5**.

Схема 3.



Изученные нами фосфорные нуклеофилы и выходы соответствующих реакций с ферроцием представлены в Таблице 5. Обе возможные реакции (Схемы 1 и 2) схожи в том, что по количеству вещества максимально может быть получено в два раза меньше продукта **3** или **5**, чем взято в реакцию соли ферроцена. Соответственно, приведенные выходы **3** и **5** рассчитаны с учетом данного стехиометрического соотношения.

Таблица 5.

шифр	PR_3	выход 3	выход 5	выход ферроцена	время протекания реакции	кол-во эквивалентов PR_3^\dagger
m	$\text{P}(\text{OMe})_3$	0 %	44 %	64 %	1 час	4
n	$\text{P}(\text{OEt})_3$	0 %	28 %	–	1 час	4
o	$\text{P}(\text{OPh})_3$	реакция не идет		–	–	10
p	$\text{PhP}(\text{OMe})_2$	0 %	70 %	70 %	1 час	2
q	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$	15 % ^{††}	12 % ^{††}	80 %	4 часа	2
r	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$	2 % ^{†††}	3 % ^{†††}	–	4 часа	2
s	$\text{PhP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$	не	следовый	–	15 мин	4

		стабилен				
t	$i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OMe})$	75 %	0 %	–	15 мин	1
u	$i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OEt})$	77 %	0 %	–	15 мин	1
v	Ph_2PH	0 %	38 % ^{††††}	88 %	24 часа	4
w	Cy_2PH	0 %	42 %	–	5 часов	4
x	Et_2PH	0 %	16 %	–	2 мин	2
y	PhPH_2		реакция не идет		–	4
z	CyPH_2		реакция не идет		–	4

[†] количество вещества PR_3 по отношению к количеству вещества соли ферроцена

^{††} смесь **3q** и **5q** не разделяли, выход согласно ЯМР-анализу реакционной смеси

^{†††} смесь **3r** и **5r** не разделяли, выход согласно ЯМР-анализу очищенной от примесей смеси

^{††††} **5v** имеет противоион BF_4

Среди изученных нуклеофилов есть такие, взаимодействие с которыми приводит к продукту только одного типа (**3** – **2t,u**; **5** – **2m,n,p,v-x**), а также такие, реакция с которыми протекает с образованием обоих продуктов **3** и **5**. Так, при взаимодействии с фосфинитами **2q,r** и фосфонитом **2s** образуется неразделимая смесь двух катионных комплексов. Состав данной смеси изменяется в ходе очистки продуктов – соответствующие ферроценилфосфониевые соли менее устойчивы, чем **5** и частично разлагаются в ходе колоночной хроматографии (в случае **3s** это разложение полное). Соотношение продуктов **3** и **5** в данных реакциях не меняется при большем избытке фосфорного соединения, взятого в реакцию.

Реакции с $\text{P}(\text{OPh})_3$ и первичными фосфинами PhPH_2 и CyPH_2 не протекают при комнатной температуре за 24 часа. По-видимому, это связано с их недостаточной нуклеофильностью. То же самое справедливо и для хлорфосфинов PCl_3 , PhPCl_2 , Ph_2PCl и $i\text{Pr}_2\text{PCl}$.

В ходе обоих возможных реакций образуется стехиометрическое количество ферроцена (Схема 1 и Схема 3). В ряде случаев (**m,p,q,v**) мы устанавливали его точный выход (Таблица 5). В других случаях, он оказывался загрязнен органическими примесями неустановленной природы, что затрудняло точную оценку его количества.

Последним предполагаемым продуктом в реакции со Схемы 3 является циклопентадиеновая фосфониевая соль **6** $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}_3]^+$. Данные соединения нами не выделялись. **6** являются квази-фосфониевыми солями, которые весьма неустойчивы при наличии при атоме фосфора даже одного электроноакцепторного заместителя (такого как алкокси- или арилокси-группа). По этой же причине неустойчив **3s**. Спектры ^{31}P ЯМР реакционных смесей в CH_2Cl_2 для $\text{P}(\text{OMe})_3$ и $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ показывают три сигнала: два из них относятся к уже известным продуктам **5m,p** (к катионной части и противоиону $[\text{PF}_6]^-$), а третий сигнал может быть отнесен к гипотетическим продуктам **6** ($\delta = 52.6$ и 57.7 м.д. соответственно). Попытки выделить **6** окончились неудачей: соответствующий сигнал в спектре ^{31}P ЯМР «распадается» на множество

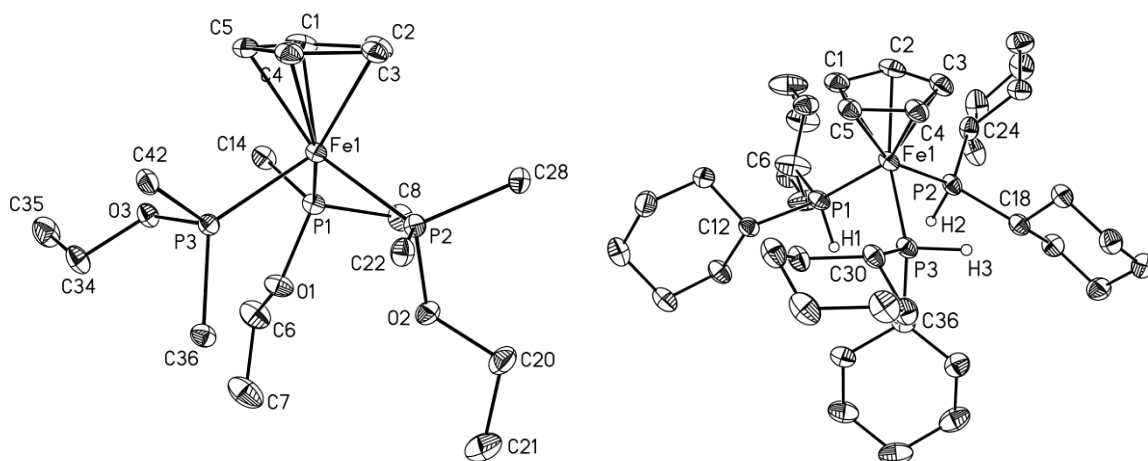
сигналов (например, $\delta = 55.3; 57.7; 74.9; 77.6; 90.5$ м.д. для $\text{PhP}(\text{OMe})_2$) даже при выдерживании смеси в течение суток в инертной атмосфере.

2.2. Рентгеноструктурные исследования

Структуры обоих продуктов реакции с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ (**3r** и $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$), а также с C_9H_7 (**5w**) были установлены методом РСА. На Рисунке 4 показаны термические эллипсоиды 50 % вероятности для последних двух указанных комплексов. На рисунке опущены противоионы, сольватные молекулы CH_2Cl_2 и атомы водорода, кроме связанных напрямую с фосфором в **5w**. Кроме того, для $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$ опущены все атомы углерода фенилов, кроме связанного с фосфором.

Приведенные полусэндвичевые соединения имеют типичное строение «фортепианной табуретки», при этом комплекс **5w** является единственным примером структурно охарактеризованного комплекса с тремя вторичными фосфинами, координированными с CpFe -фрагментом. Значения валентных углов P-Fe-P близки к 90° в **5w** и 100° в $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$, а длины связей Fe-P схожи (2.223 \AA и 2.226 \AA соответственно). Для обоих комплексов характерны разные ориентации заместителей при атомах фосфора относительно CpFe -фрагмента. Так, два уникальных заместителя (OEt для $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$ или атом водорода для **5w**) находятся в трансoidalной ориентации относительно центра Cp -кольца, а один находится в скошенной.

Рисунок 4.



2.3. Классификация фосфорных нуклеофилов

С целью сопоставить исходы реакций с электронными и пространственными свойствами нуклеофила, мы рассмотрели для последних два известных параметра, введенных Толманом для фосфорных лигандов. Первый называется коническим углом лиганда и определяется объемностью заместителей при фосфоре. Второй параметр называется электронным параметром Толмана (ТЕР) и зависит от электронной донорности заместителей. В Таблице 6 представлены значения этих параметров для всех изученных в

рамках настоящей работы соединений. Для ряда нуклеофилов эти параметры были ранее получены экспериментально и описаны, для других была применена аддитивная интерполяционная модель, предложенная в оригинальной работе Толмана.

Таблица 6.

шифр	PR ₃	конический угол лиганда, °	TEP, см ⁻¹
g	P ^t Bu ₃	182	2056.1
k	CyP(NEt ₂) ₂	161 ^{†,††}	2060 ^{†,††}
l	ⁱ Pr ₂ P(NEt ₂)	159 ^{†,††}	2060 ^{†,††}
c	PBu ₃	132	2060.3
b	PEt ₃	132	2061.7
h	P(NEt ₂) ₃	157 ^{††}	2061.9
a	PMe ₃	118	2064.1
i	PhP(NEt ₂) ₂	153 ^{†,††}	2064.2 ^{†,††}
w	Cy ₂ PH	142 [†]	2064.6 [†]
u	ⁱ Pr ₂ P(OEt)	143 [†]	2064.9 [†]
d	PMe ₂ Ph	122	2065.3
t	ⁱ Pr ₂ P(OMe)	142 [†]	2065.8 [†]
j	Ph ₂ P(NEt ₂)	149 ^{†,††}	2066.6 ^{†,††}
e	PMePh ₂	136	2067
x	Et ₂ PH	117 [†]	2068 [†]
f	PPh ₃	145	2068.9
r	Ph ₂ P(OEt)	133	2071.6
q	Ph ₂ P(OMe)	132	2072
s	PhP(O ⁱ Pr) ₂	135 [†]	2072.2
w	CyPH ₂	115 [†]	2072.8 [†]
v	Ph ₂ PH	128	2073.3 [†]
p	PhP(OMe) ₂	116 ^{†††}	2075.8 [†]
n	P(OEt) ₃	109	2076.3
y	PhPH ₂	101	2077 [†]
m	P(OMe) ₃	107	2079.5
o	P(OPh) ₃	128	2085.3

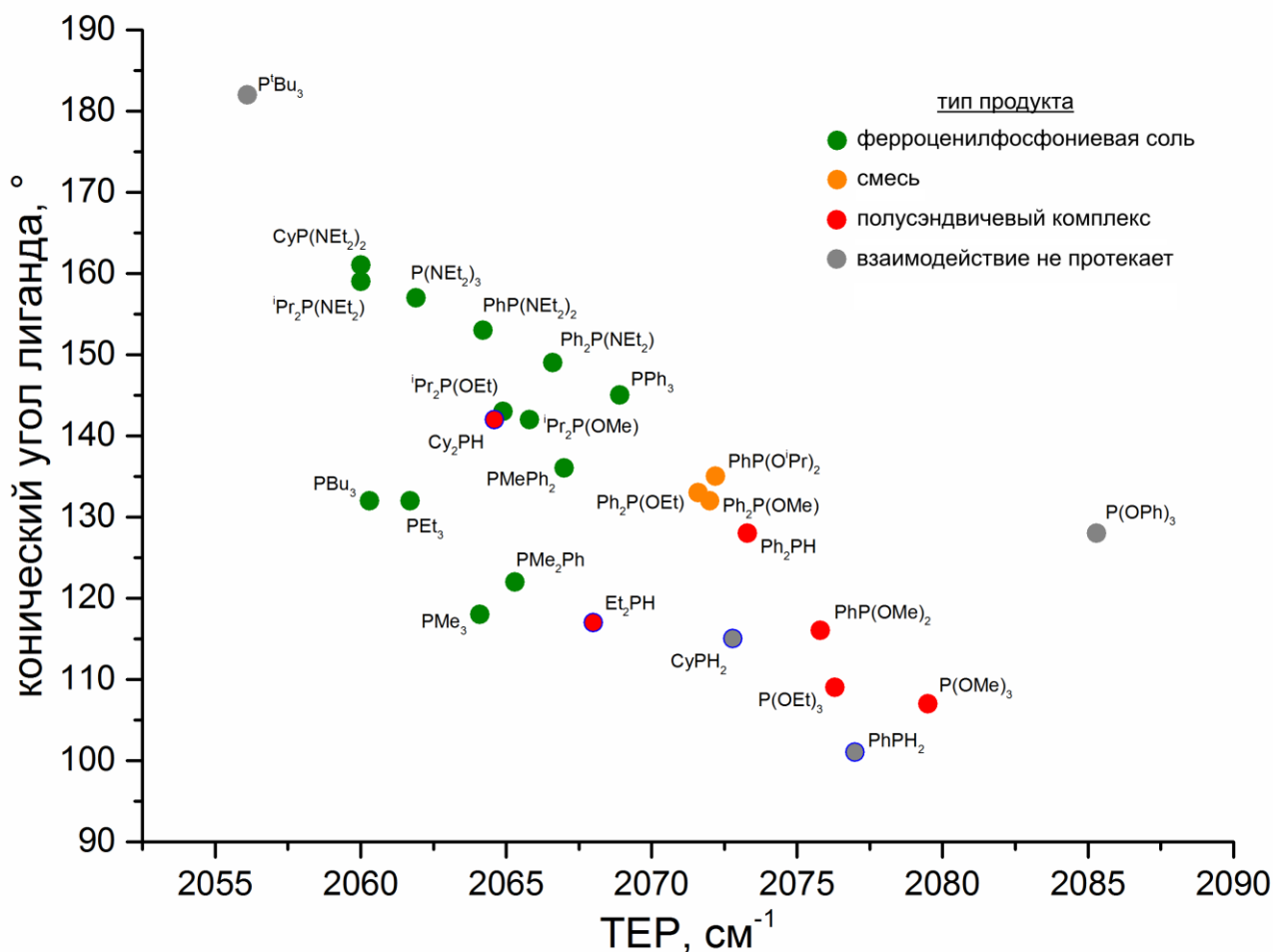
[†] значение рассчитано в соответствии с интерполяционной моделью

^{††} значение приведено для NMe₂ вместо NEt₂

^{†††} значение приведено для OEt вместо OMe

На Рисунке 5 данная информация представлена графически. На осях графика отложены значения конического угла лиганда и TEP для данного соединения, а цвет точек обозначает тип продукта, который образуется в реакции с ферроцием: зеленый – образуется только ферроциенилфосфониевая соль **3**, красный – только полусэндвичевый комплекс **5**, оранжевый – смесь обоих продуктов, серый – реакция не протекает.

Рисунок 5.



Согласно этим данным, ТЕР оказывает большее влияние на исход реакции, чем стерические свойства нуклеофила. Если убрать из рассмотрения первичные и вторичные фосфины, кроме Rh_2PH (отмеченные синим на Рисунке 5), то результат реакции будет однозначно определяться значением ТЕР реагента: можно разбить шкалу ТЕР на три части и каждой из них будет отвечать свой тип продуктов (до 2070 см^{-1} – только ферроценилфосфониевая соль; выше 2073 см^{-1} – только полусэндвичевый комплекс и между этими значениями – смесь продуктов обоих типов). Такое же соотношение не может быть проведено только на основании значений конических углов лигандов.

Исходя из значения ТЕР, $\text{P}(\text{OPh})_3$ является малонуклеофильным соединением и потому не способным атаковать ферроцений. Стерические эффекты также проявляются только в экстремальных случаях: так, с P^tBu_3 реакция не протекает из-за чрезмерной стерической затрудненности фосфина.

Наконец, четыре фосфина, отмеченные синим цветом, наиболее трудно поддаются анализу и «выпадают» из общей системы. На основании значений ТЕР, можно было бы предположить, что реакции с Cu_2PH и Et_2PH приведут к ферроценилфосфониевым солям, но они приводят к полусэндвичевым комплексам **5**. А в случаях CuPH_2 и PhPH_2 не очевидно, почему взаимодействие

вовсе не протекает, хотя для обоих фосфинов приведенные параметры не принимают экстремальных значений.

Приведенная выше классификация реагентов, в целом, полезна для предварительной оценки исхода реакции с солью ферроцена, хотя и не раскрывает истинной природы рассматриваемых реакций.

2.4. Теоретический анализ

Для реакции замещения циклопентадиенильного лиганда и образования полусэндвичевых комплексов **5** мы предлагаем механизм, приведенный на Схеме 4. Мы локализовали интермеидаты и переходные состояния вдоль данного реакционного маршрута для $P(OMe)_3$ с использованием того же уровня теории, что и раньше (M06-L/6-311++G(d,p), SMD(CH_2Cl_2)). Соответствующие термодинамические параметры стадий приведены в Таблице 7.

Схема 4.

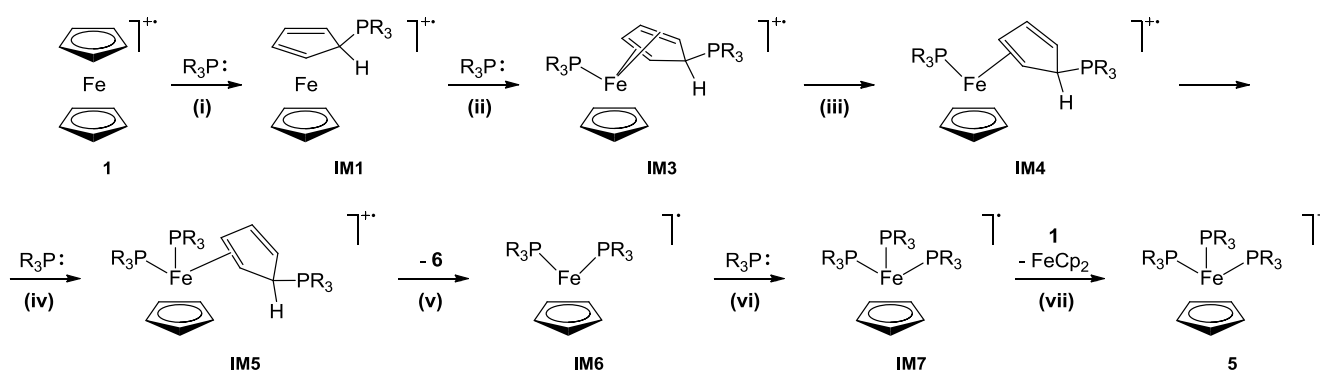


Таблица 7.

стадия	ΔH°	ΔG°	стадия	ΔH°	ΔG°
1 \rightarrow IM1 (i)	6.4	19.5	TS6 (iv)	-5.4	8.8
TS1 (i)	11.8	24.2	IM5 \rightarrow IM6 (v)	-2.0	-15.3
IM1 \rightarrow IM3 (ii)	5.7	18.85	TS7 (v)	0.8	2.5
TS4 (ii)	5.2	18.88	IM6 \rightarrow IM7 (vi)	-14.2	1.5
IM3 \rightarrow IM4 (iii)	-13.8	-12.1	IM7 \rightarrow 5 (vii)	-54.5	-50.0
TS5 (iii)	4.1	5.6	суммарно	-78.2	-30.6
IM4 \rightarrow IM5 (iv)	-5.8	7.0			

все значения приведены в кКал/моль

Первой стадией является *экзо*-атака PR_3 по циклопентадиенильному кольцу ферроцена с образованием **IM1** (Схема 4i). Примечательно, что практически во всех изученных случаях (для обеих Схем 2 и 4) именно эта стадия является скоростью-лимитирующей. Так, согласно расчетным данным, свободные энергии Гиббса активации (здесь и далее – энергии активации) составляют +16.4 (PMe_3), +24.2 ($P(OMe)_3$) и +31.5 ($P(OPh)_3$) кКал/моль. Видно,

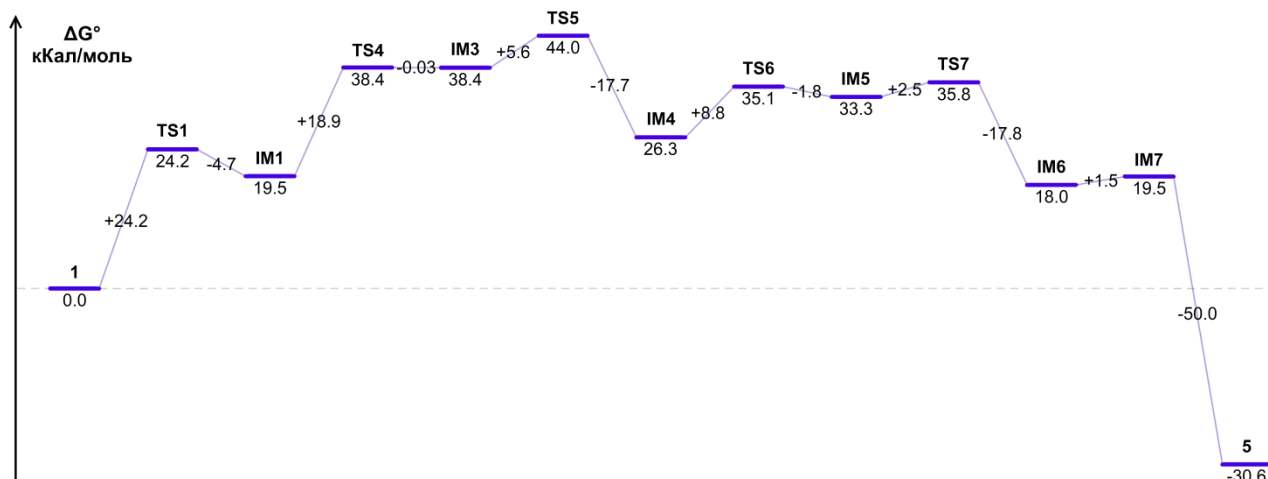
что на данную величину сильно влияют электронные свойства нуклеофила, поскольку стерический фактор для геометрии **TS1** не играет значимой роли. Величина активационного барьера (+31.5 кКал/моль) также объясняет, почему не протекает при комнатной температуре взаимодействие с $P(OPh)_3$.

Мы полагаем, что на следующей стадии происходит атака еще одного PR_3 по полузанятой металл-центрированной орбитали, что приводит к образованию **IM3** (Схема 4ii). Данный интермедиат не может присоединить еще одну молекулу PR_3 в силу как электронных (19-электронная конфигурация металла), так и стерических причин. Далее происходит $\eta^4 \rightarrow \eta^2$ изменение типа координации циклопентадиенового лиганда, приводящее к 17-электронному **IM4** (Схема 4iii). Последующие превращения протекают аналогично: происходит введение новой молекулы PR_3 (Схема 4iv) и понижение гаптности олефинового лиганда, что на этот раз приводит к его элиминированию (Схема 4v). Наконец, интермедиат **IM6** присоединяет третью молекулу PR_3 (Схема 4vi).

Таким образом, последовательность стадий **ii-vi** представляет собой процесс ассоциативного замещения диенового лиганда в **IM1**, протекающий как взаимопревращение 17- и 19-электронных структур. В ходе последовательных стадий присоединения увеличивается их энергетическая выгодность ($\Delta G^\circ = 18.9; 7.0$ и 1.5 кКал/моль соответственно) и уменьшаются значения активационных барьеров (18.9; 8.8 и безбарьерно соответственно). Понижение гаптности диенового лиганда ($\eta^4 \rightarrow \eta^2$ и $\eta^2 \rightarrow \eta^0$) отвечает такой же тенденции ($\Delta G^\circ = -12.1$ и -15.3 ; величины барьеров: 5.6 и 2.5 кКал/моль соответственно). Таким образом, введение второго и третьего PR_3 оказывается легче, чем введение первого.

Последней стадией является окисление нейтрального радикала **IM7** до продукта реакции **5** под действием исходной соли ферроцена (Схема 4vii). На данном этапе происходит переход от нечетноэлектронных соединений к четноэлектронным и он объясняет образование стехиометрического количества ферроцена. Энергетическая диаграмма для всего процесса представлена на Рисунке 6. Заключительная стадия весьма энергетически выгодна ($\Delta G^\circ = -50.0$ кКал/моль) и именно она обуславливает термодинамическую выгодность всей реакции (суммарное изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, составляющее -30.6 кКал/моль).

Рисунок 6.

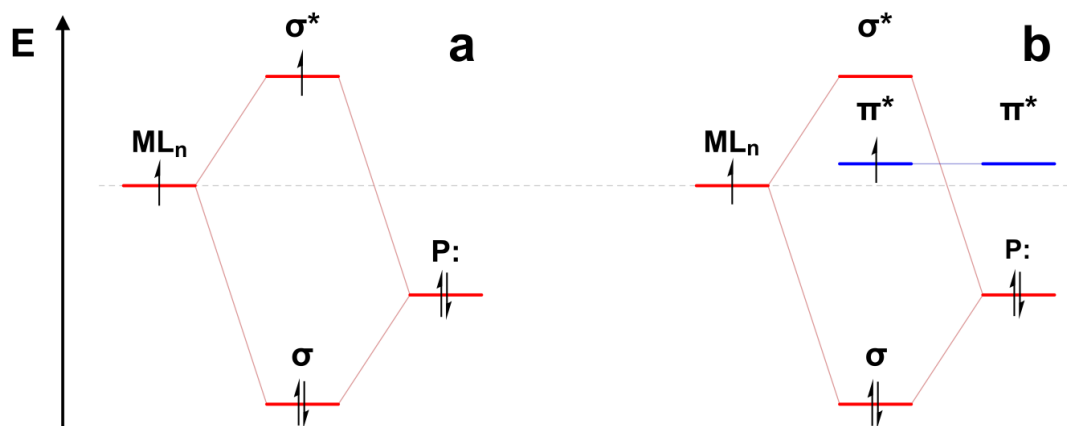


Предложенный механизм базируется на трех общих концепциях, известных для нечетноэлектронных соединений. Во-первых, стадии присоединения PR_3 к атому железа согласуются с представлениями о нуклеофильной атаке по полузанятой орбитали в 17-электронных комплексах. В нашем случае, форма и ориентация этих орбиталей в **IM1**, **IM4** и **IM6** обуславливает атаку PR_3 в направлении доступных долей этих орбиталей и объясняет геометрию образующихся 19-электронных интермедиатов.

Во-вторых, ассоциативный механизм обмена лигандов в нечетноэлектронных соединениях, протекающий с чередованием 17- и 19-электронных интермедиатов (Схема 4ii-vi), обычно является крайне эффективным и протекает вплоть до 9 порядков быстрее, чем аналогичные превращения 16- и 18-электронных соединений. Этим объясняется, почему изученная нами реакция протекает быстро в столь мягких условиях, хотя формально является замещением прочно связанного циклопентаденильного лиганда.

Наконец, третья концепция заключается в том, что 19-электронные интермедиаты **IM3**, **IM5** и **IM7** могут стабилизироваться за счет частичной передачи неспаренного электрона от атома металла на фосфорный лиганд с образованием фосфоранильного радикала. Так, при взаимодействии орбитали фосфорного лиганда ($P\cdot$) и полузанятой орбитали металла (ML_n) образуется пара связывающей (σ) и разрыхляющей (σ^*) сигма-орбиталей (Рисунок 7a). В этом случае разрыхляющая орбиталь σ^* оказывается занята неспаренным электроном. Однако в случае, если у лиганда имеются низколежащие π^* -орбитали, то этот неспаренный электрон занимает их вместо высоколежащей σ^* , что приводит к стабилизации образующегося комплекса (Рисунок 7b).

Рисунок 7.



Исходя из этих соображений, становится понятно, почему стадия **ii** Схемы 4 реализуется, к примеру, для $P(O\text{Me})_3$, но не реализуется для $P\text{Me}_3$ – у фосфитов энергия π^* существенно ниже, чем у фосфинов, у которых эта орбиталь дестабилизирована донорными группами. В итоге, образование гипотетического 19-электронного интермедиата **IM3** для $P\text{Me}_3$ оказывается невыгодным. По всей видимости, вне зависимости от природы фосфорного нуклеофила существует быстроустанавливающееся равновесие (ΔG° близко к 0) между **IM1** и **IM2** (Схема 2b) и направление реакции определяется возможностями протекания атаки по металлу в **IM1** (Схема 4ii) или депротонирования **IM2** (Схема 2c). Поскольку скорость ассоциативного замещения в 17-электронных комплексах высока, то если первый процесс в принципе может произойти (то есть, для данного PR_3 **IM3** устойчив), то реакция протекает по пути замещения кольца. В противном случае протекает замещение водорода в кольце. В небольшом количестве случаев, скорости обеих стадий оказываются сравнимы и тогда оба пути конкурируют и образуются два типа продуктов.

3. Взаимодействие солей этил- и ацетилферроцена с фосфорными нуклеофилами

Нами также был изучен ряд реакций тетрафторбората этилферроцена с некоторыми фосфорными нуклеофилами. Общая схема взаимодействия и все возможные продукты представлены на Схеме 5. Шифрами **8** и **9** указывается только тип образующегося продукта вне зависимости от PR_3 . Полученные результаты сведены в Таблицу 8, причем выходы рассчитаны с учетом стехиометрий реакций, аналогичных таковым для незамещенного ферроцена (сумма приведенных выходов для каждой реакции не может превышать 100 %). В данных реакциях смеси приведенных продуктов подвергались очистке экстракцией и колоночной хроматографией, но не разделялись, а анализировались затем посредством ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Представленные реакции протекают неселективно и приводят к смесям изомерных продуктов.

Схема 5.

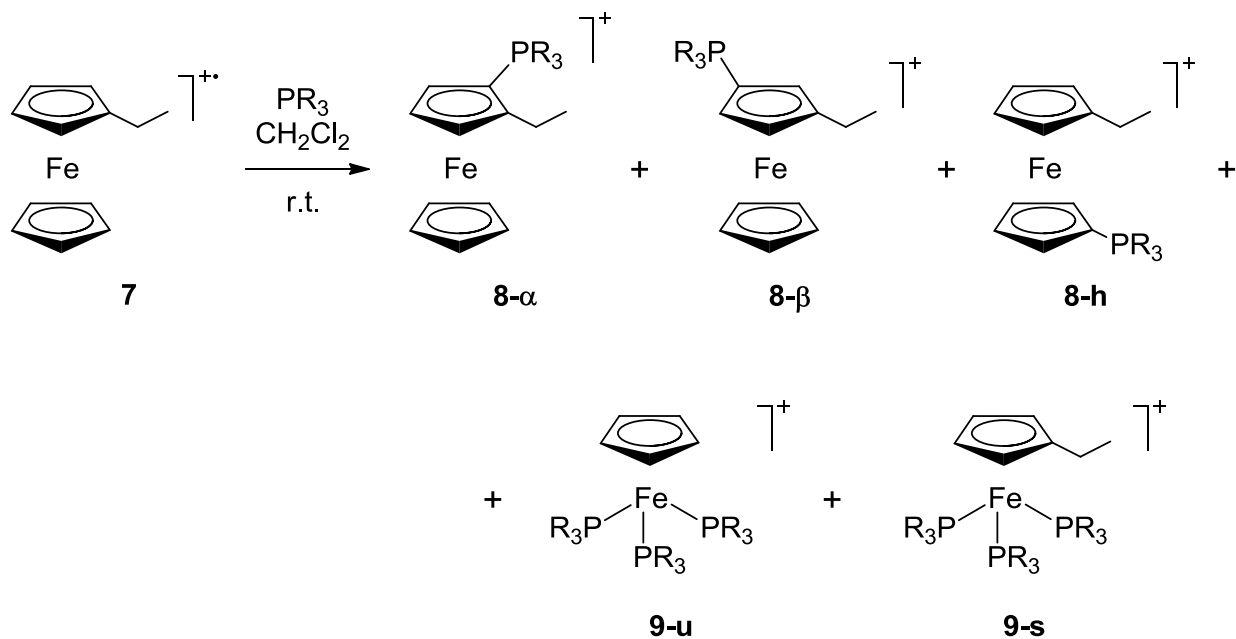


Таблица 8.

PR_3	выходы реакций					время протекания реакции	кол-во эквивалентов PR_3
	8- α	8- β	8-h	9-u	9-s		
PMe_3	8 % и 10 %, не относимо	—	—	—	—	20 мин	1
$\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$	14 % одного из них	—	7 %	—	—	2 часа	1
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$	26 % одного из них	—	10 %	—	—	5 часов	6
$\text{PhP}(\text{OMe})_2$	—	—	—	12 %	17 %	3 часа	4
$\text{P}(\text{OMe})_3$	реакция не идет					8 часов	8

На основании полученных данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, вне зависимости от типа образующихся продуктов, этилферроций, в целом, менее реакционноспособен по отношению к фосфорным нуклеофилам, что можно отнести к его меньшей электрофильности (что существенно для первичной *экзо*-атаки).

Во-вторых, реакционная способность в реакциях замещения циклопентадиенильного кольца уменьшается в большей степени, чем таковая в реакциях замещения водорода кольца. Это можно объяснить большей дестабилизацией 19-электронных интермедиатов, образующихся в ходе процесса, за счет донорности этильного заместителя. Тем самым, в случае этилферроция изменяется «граница», разделяющая различные исходы

реакций в зависимости от ТЕР нуклеофила (к примеру, реакция с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ приводит только к замещению водорода, в отличие от аналогичной реакции для незамещенного ферроцена, дающей смесь продуктов).

Нами также были предприняты попытки проведения взаимодействия ацетилферроцена с фосфорными реагентами. Ацетилферроций является, напротив, более сильным окислителем, чем незамещенный ферроций и значительно менее устойчив в виде соли (потенциал окисления ацетилферроцена составляет +0.27 В относительно ферроцена в CH_2Cl_2). В данных экспериментах его получали *in situ* при взаимодействии ацетилферроцена (2 экв.) с NOBF_4 (1 экв.) в дихлорметане в течение часа, а затем к смеси добавляли PMe_3 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ или $\text{PhP}(\text{OMe})_2$. Ни в одном случае не было зафиксировано образования ферроцилфосфониевых солей или полусэндвичевых комплексов. В случае реакции с PMe_3 обратно удалось выделить 94 % исходного ацетилферроцена. Это объясняется тем, что вместо нуклеофильной атаки ацетилферроцена быстро протекает его редокс-процесс с фосфорным реагентом. В результате этого процесса образуется нереакционноспособный ацетилферроцен, а фосфорное соединение претерпевает дальнейшее разложение.

Результаты и выводы

1. Систематически изучено взаимодействие солей ферроцена с рядом третичных фосфинов, аминфосфинов и фосфинитов ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), приводящее к замещению атома водорода в циклопентадиенильном кольце и образованию эквимольных количеств соответствующей ферроцилфосфониевой соли $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$, ферроцена и соли фосфония $[\text{HPR}_3]^+$.

2. Данные реакции представляют первый пример C–H функционализации лиганда π -комплекса переходного металла, протекающей по механизму окислительного нуклеофильного замещения. В представленных случаях стадия окисления металлоорганического субстрата (т.е. получение и выделение соли ферроцена) отделена от дальнейшего взаимодействия с фосфорным нуклеофилом.

3. Осуществлено электрохимическое фосфинирование ферроцена третичными фосфинами, что является первым примером анодного замещения водорода в ферроцене, протекающего по механизму окислительного нуклеофильного замещения.

4. На примере реакций солей ферроцена с рядом вторичных фосфинов и P–O нуклеофилов найдены первые случаи замещения циклопентадиенильного лиганда и образования полусэндвичевых комплексов железа $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$ в результате взаимодействия солей ферроцена с нуклеофилами.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Chamkin A.A., Krivykh V.V., Nikitin O.M., Kreindlin A.Z., Shteltser N.A., Dolgushin F.M., Artyushin O.I., Ikonnikov N.S., Borisov Yu.A., Belousov Yu.A., Ustynyuk N.A. Direct Phosphination of Ferrocenium Ion with Tertiary Phosphines by the Mechanism of Oxidative Nucleophilic Substitution // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 2018. № 40. – P. 4494 – 4504.

2. Чамкин А.А., Кривых В.В., Штельцер Н.А., Семейкин О.В., Долгушин Ф.М., Устынюк Н.А. Фосфинирование катиона ферроцена аминфосфинами // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – 2019. – № 3. – С. 532 – 539.

3. Чамкин А.А., Кривых В.В., Штельцер Н.А., Утегенов К.И., Долгушин Ф.М., Устынюк Н.А. Реакция катиона ферроцена со вторичными фосфинами: замещение циклопентадиенильного лиганда вместо его C—H-функционализации // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – 2019. – № 7. – С. 1380 – 1383.

Тезисы конференций:

1. Chamkin A.A., Krivykh V.V., Ustynyuk N.A. Reactions of ferrocenium with P-nucleophiles // Frontiers in Chemistry ArmChemFront 2018, Yerevan, Armenia, 2018, P. 69B.