

УДК 544.169;544.653

ОСНОВНОСТЬ И ГИДРИДОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРИДНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИАРИЛАМИДО-БИС-ФОСФИНЫМ ПИНЦЕТНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2023 г. В. А. Куликова^а, В. А. Киркина^а, Е. И. Гуцул^а, З. Н. Гафуров^б, А. А. Кагилев^{б, с}, И. Ф. Сахапов^{б, с}, Д. Г. Яхваров^{б, с}, О. А. Филиппов^а, Е. С. Шубина^а, Н. В. Белкова^{а, *}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “Казанский научный центр РАН”, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^сХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Ключевыми стадиями реакций (де)гидрирования, дегидросочетания, получения H₂, восстановления CO₂ с участием гидридов переходных металлов являются перенос гидрид-иона и перенос протона, а катализаторами данных превращений часто выступают комплексы с бифункциональными лигандами. Целью настоящей работы было исследование гидридодонорных свойств пинцетного гидрида палладия(II) (PNP)PdH (**1**; PNP = бис(2-дизопропилфосфино-4-метилфенил)амид). Для этого методами ИК- и ЯМР-спектроскопии исследовано его взаимодействие с кислотами Льюиса (BF₃ · Et₂O, B(C₆F₅)₃) с привлечением квантово-химических расчетов (DFT/M06/def2-TZVP), а также использованы предложенные в литературе корреляции потенциалов электрохимического восстановления соответствующих катионов с термодинамической гидридностью. [(PNP)Pd(MeCN)][BF₄] претерпевает необратимое двухэлектронное восстановление в ацетонитриле ($E_p^{red} = -1.82$ В). Для полученного потенциала корреляции дают завышенное значение гидридодонорной способности

ΔG_H° . Установлено, что реакция **1** с борсодержащими кислотами Льюиса неожиданно приводит к протонированию атома азота пинцетного лиганда примесью воды, а не к взаимодействию с гидридным лигандом. По данным DFT-расчетов, сродство к протону атома азота значительно выше, чем PdH, что обуславливает его более высокую активность в процессах протонирования.

Ключевые слова: электрохимический потенциал восстановления, циклическая вольтамперометрия, сродство к протону, активация воды, кислота Льюиса

DOI: 10.31857/S0044457X23600858, **EDN:** WPORKM

ВВЕДЕНИЕ

Гидридные комплексы переходных металлов являются важным классом металлоорганических соединений как для лабораторного, так и для промышленного применения в различных каталитических и стехиометрических превращениях, включая реакции (де)гидрирования, дегидросочетания, гидросилилирования, изомеризации олефинов и гидроформилирования [1–3]. С точки зрения современных концепций водородной энергетики и возобновляемых источников энергии особый интерес представляет использование гидридов переходных металлов для электрохимического по-

лучения H₂ [4, 5] и химического или электрокаталитического восстановления CO₂ [6–11]. Ключевыми стадиями этих реакций, как и реакций (де)гидрирования, является перенос гидрид-иона (H⁻) от гидридного металлокомплекса к субстрату, а также перенос протона (H⁺) к металлу, лиганду или субстрату. Такая реакционная способность гидридов переходных металлов хорошо известна (Схема 1). Является ли связь М–Н источником протона или гидрид-иона зависит от свойств металлокомплекса и реагента-партнера. Нами показано, что полярность связи М–Н настраивается на стадии образования нековалентного комплекса,

предшествующей гетеролитической диссоциации связи М–Н [12].

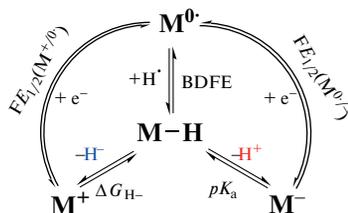


Схема 1.

Общепризнанной характеристикой основности, в том числе металлокомплексов, является константа равновесия реакции протонирования pK_b , хотя часто ее заменяют константой диссоциации соответствующей сопряженной кислоты pK_a . В качестве аналогичной по смыслу характеристики реакционной способности гидрида металла как источника H^- в последние годы используют термодинамическую гидридность – свободную энергию Гиббса для реакции отрыва гидрид-иона – $\Delta G_{H^-}^o$ или HDA (hydride donating ability) [13, 14]. Разрыв связи металл–гидрид также может происходить посредством гомолитической диссоциации атома водорода (H^\bullet), характеристикой которой является свободная энергия диссоциации связи (BDFE). Эти три характеристики – гидридность $\Delta G_{H^-}^o$, BDFE и pK_a гидрида металла – взаимосвязаны через термодинамические циклы, включающие одноэлектронные потенциалы восстановления исходного комплекса металла $[M]^{n+}$ и известные термодинамические параметры для гидрида, атома водорода и протона (уравнения (1)–(5)) [6, 13]:

$$[M-H]^{(n-1)+} \rightleftharpoons M^{(n-1)+} + H^\bullet \quad \text{BDFE}, \quad (1)$$

$$M^{(n-1)+} \rightleftharpoons M^{n+} + e^- \quad nFE_{1/2}(M^{n+/(n-1)+}), \quad (2)$$

$$H^\bullet + e^- \rightleftharpoons H^- \quad \Delta G_{H^\bullet/H^-}^o, \quad (3)$$

$$[M-H]^{(n-1)+} \rightleftharpoons M^{n+} + H^- \quad \Delta G_{H^-}^o, \quad (4)$$

$$\Delta G_{H^-}^o = \text{BDFE} + nFE_{1/2}(M^{n+/(n-1)+}) + \Delta G_{H^\bullet/H^-}^o. \quad (5)$$

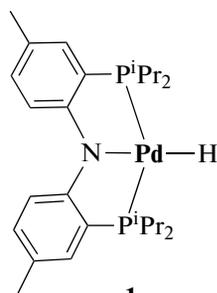
Связь гидридности или pK_a гидрида металла и потенциала восстановления катионной формы соответствующего комплекса $[M]^{n+}$ хорошо известна [13]. Недавно авторы [6] сгруппировали и обобщили данные для большого ряда гидридов переходных металлов с известными значениями $\Delta G_{H^-}^o$ и pK_a и продемонстрировали их линейную зависимость от потенциалов одноэлектронного восстановления катионной формы $[M]^{n+}$ ($E_{1/2}(M^{n+/(n-1)+})$ и $E_{1/2}(M^{(n-1)+/(n-2)+})$ соответственно), полученных в ацетонитриле и приведенных относительно

редокс-пары ферроцена. Следует отметить, что полученная сходимость справедлива только для значений потенциалов процессов восстановления, являющихся обратимыми, однако и в случае необратимых электрохимических реакций полученные значения $\Delta G_{H^-}^o$ и pK_a могут быть использованы для оценки реакционной способности рассматриваемого гидрида.

В качестве катализаторов описанных выше реакций (де)гидрирования и др. часто используют комплексы с так называемыми бифункциональными лигандами, в которых металлический центр и лиганд взаимодействуют в процессах образования и разрыва связи [2, 15–18]. Во многих случаях такие лиганды содержат дополнительный протон-акцепторный центр либо в составе пendantsной функциональной группы, либо непосредственно координированный к атому металла. Исследуя реакционную способность одного из таких комплексов – гидрида палладия(II) с амидо-бис-фосфиновым пинцетным лигандом (PNP)PdH (**1**) [19], где PNP – бис(2-диизопропилфосфино-4-метилфенил)амид (схема 2), мы показали [20] существенное увеличение основности атома азота при координации с образованием комплекса **1** по сравнению с соответствующими аминами ($pK_a(\text{Ph}_2\text{NH}_2^+) = 5.98$, $pK_a(\text{Ph}_2\text{MeNH}^+) = 6.52$ в MeCN [21]). В результате комплекс **1** протонируется по атому азота относительно слабыми кислотами – фторированными спиртами $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ ($pK_a = 20.5$ в MeCN [22]), $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ ($pK_a = 29.9$ в MeCN [23]) и даже $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($pK_a = 35.3$ в MeCN [23]¹). Об образовании продукта протонирования – катионного комплекса $[(\text{PN}(\text{H})\text{P})\text{PdH}]^+$ (**2**) – свидетельствует не только появление новых сигналов в спектрах ЯМР ($\delta_{\text{PdH}} = -12.26$ м.д., $\delta_{\text{NH}} = 7.07$ м.д., $\delta_{\text{P}} = 55.8$ м.д. в чистом $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$), но и высокочастотное смещение полосы валентных колебаний Pd–H в ИК-спектрах ($\Delta\nu_{\text{PdH}} = 68-92$ см⁻¹) [20]. Согласно данным ЯМР ¹H, при низких температурах/большом избытке спирта наблюдается сильнополюное смещение гидридного резонанса (например, в толуоле-*d*₈ при 190 К $\delta_{\text{PdH}}(\mathbf{1}) = -10.18$ м.д., в присутствии $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $\delta_{\text{PdH}}^{\text{H}\cdots\text{H}} = -10.46$ м.д.) и уменьшение времени его спин-решеточной релаксации T_1 (784.0–605.4 мс) [20], свидетельствующие об образовании диводородной связи (PNP)PdH \cdots HOR [24]. Однако, согласно данным квантово-химических расчетов, водородно-связанные по атому азота (OH \cdots N) комплексы характеризуются той же энергией, что и PdH \cdots HOR [20]. Это не позволяет однозначно говорить об их отсутствии в условиях экспери-

¹ Рассчитано из значения pK_a в ДМСО по уравнению $pK_a(\text{MeCN}) = 12.31 + 0.98pK_a(\text{ДМСО})$ из работы [23].

мента и характеризовать протонакцепторную способность E_j [24] гидридного лиганда комплекса **1**. В настоящей работе нами предпринята попытка охарактеризовать гидридность данного комплекса, исследуя его взаимодействие с кислотами Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), а также используя предложенные в литературе [6] корреляции потенциалов электрохимического восстановления с ΔG_{H} и квантово-химические расчеты.



1
Схема 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил очищали по стандартной методике и хранили в инертной атмосфере азота над молекулярными ситами 4 Å. Коммерчески доступные дейтеробензол (99.5 ат. % D, Carl Roth) и дейтеротолуол (99.8 ат. % D, Carl Roth) перегоняли над металлическим натрием и хранили в инертной атмосфере аргона. D_2O дегазировали и также хранили в инертной атмосфере аргона. Соединения $(\text{PNP})\text{PdCl}$ и $(\text{PNP})\text{PdH}$ получали по ранее опубликованной методике [19]. Коммерческие препараты AgBF_4 (98%, Aldrich), $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (98%, Acros Organics), ферроцен (99%, Alfa Aesar) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Aldrich) хранили в инертной атмосфере азота и использовали без дополнительной очистки. Коммерчески доступный $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (95%, Aldrich) перед проведением реакции очищали методом возгонки.

Масс-спектральные исследования с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Масс-спектры с ИЭР регистрировали на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных ионов осуществляли в интервале $m/z = 100\text{--}2800$. Напряжение на капилляре составляло -4500 В. В качестве газа-осушителя использовали азот с температурой 250°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца выполняли со скоростью 4 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ИЭР-экспериментов обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия).

Исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). В исследованиях методом ЦВА концентрация комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ составляла 0.005 М в 3 мл ацетонитрила в качестве

растворителя с $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) в качестве подерживающего электролита. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного газа (азота) в трехканальной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим электродом, вспомогательным и электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод (рабочая поверхность 3.14 mm^2). В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку диаметром 1 мм. Ag/AgNO_3 (0.01 М раствор в ацетонитриле) использовали в качестве электрода сравнения. ЦВА-кривые записывали при постоянной скорости развертки потенциала рабочего электрода 100 мВ/с при помощи потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200. Значения потенциалов были откалиброваны относительно потенциала редокс-пары ферроцена Fc^+/Fc .

Синтез комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$. К раствору комплекса $(\text{PNP})\text{PdCl}$ (8.5 мг, 0.015 ммоль) в 2 мл ацетонитрила по каплям добавляли раствор AgBF_4 (2.9 мг, 0.015 ммоль) в 1 мл ацетонитрила. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин. В ходе реакции одновременно с изменением цвета раствора от ярко-красного до фиолетового в реакционной смеси наблюдали образование белого осадка, который далее отделяли фильтрацией. Полученный раствор анализировали методом масс-спектрометрии ИЭР и использовали в ЦВА-исследованиях.

ЯМР- и ИК-спектральные исследования. ЯМР-спектральные исследования проводили с использованием приборов Bruker Avance 300 (Bruker, Billerica, MA, USA; рабочая частота для ^1H 300.13 МГц, для $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 121.49 МГц) и Varian Inova 400 (Varian, Palo Alto, CA, USA; рабочая частота для ^1H 400.01 МГц, для $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 161.94 МГц, для $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 128.34 МГц).

ИК-спектральные исследования проводили на приборе Nicolet iS50 FTIR (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) с использованием кюветы из CaF_2 ($l = 0.1$ см), строение которой позволяет наполнять ее реакционной смесью в инертной атмосфере аргона.

Стандартная процедура проведения спектральных исследований взаимодействия **1 с кислотами Льюиса.** Все операции выполняли с использованием техники Шленка в инертной атмосфере аргона.

Раствор $(\text{PNP})\text{PdH}$ (**1**, $c = 0.02\text{--}0.06$ М) в дейтеробензоле или дейтеротолуоле готовили в трубке Шленка, для лучшего растворения **1** использовали ультразвуковую баню. Затем к полученному раствору добавляли необходимое количество (1–1.1 экв) чистой кислоты Льюиса ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) или предварительно приготовленного ее стокового раствора (1 М). После этого раствор помещали в

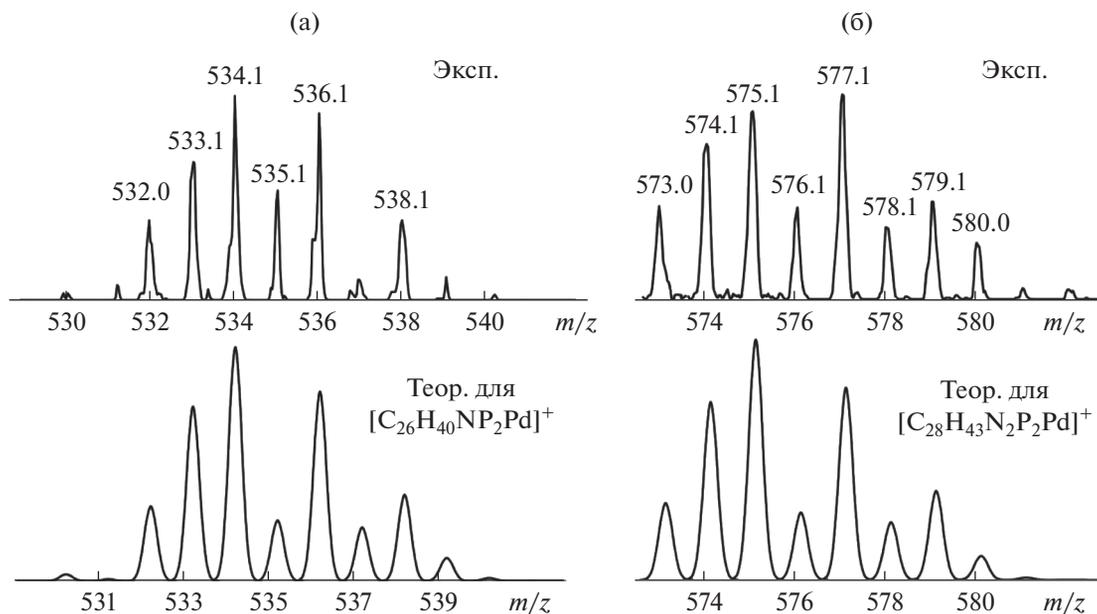


Рис. 1. Теоретические и экспериментальные изотопные распределения для катионных комплексов $[(\text{PNP})\text{Pd}]^+$ (а) и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$ (б).

ИК-кювету или ЯМР-ампулу и регистрировали спектры.

При исследовании взаимодействия с D_2O к раствору **1**, приготовленному описанным выше способом, добавляли 5 экв D_2O , после чего полученный раствор помещали в ЯМР-ампулу, снабженную септой. После регистрации спектра в ампулу через септу добавляли 1 экв $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и регистрировали новый спектр.

DFT-расчет. Для расчета гидридодонорной способности была применена модификация подхода, использованного нами ранее для гидридов бора [14, 25, 26]. Модификация заключается в смене базиса с 6-311++G(d, p) на def2-TZVP и вызвана наличием переходного металла в системе. Таким образом, оптимизацию геометрии исследуемых гидридов проводили в программе Gaussian09 [27] с использованием функционала M06 [28] и базисного набора def2-TZVP [29], снабженного ECP для остовных электронов атома Pd [30]. Неспецифическое влияние растворителя — ацетонитрила — учитывали с использованием SMD-модели [31]. Гидридодонорная способность, или термодинамическая гидридность, определенная как энергия Гиббса реакции отрыва гидрид-иона от исходного гидрида ($\text{MH} = \text{M}^+ + \text{H}^-$), была рассчитана для $(\text{PNP})\text{PdH}$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль), а также для сравнения с полученными ранее данными для серии гидридов бора: $\text{Li}[\text{BF}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 55.0$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BCl}_3\text{H}]$

($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 70.8$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BH}_4]$

($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 65.9$ ккал/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое исследование комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$

С целью оценки основности (значений $\Delta G_{\text{H}^-}^\circ$ и pK_a) гидрида палладия $(\text{PNP})\text{PdH}$ (**1**) были исследованы электрохимические параметры комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ (**3**). Этот катионный комплекс получен из хлоридного аналога $(\text{PNP})\text{PdCl}$ путем обработки тетрафтороборатом серебра в ацетонитриле. Для подтверждения образования комплекса **3** был использован метод масс-спектрометрии ИЭР. В масс-спектрах реакционной смеси наблюдаются два пика положительно заряженных ионов, соответствующих катионным комплексам состава $[(\text{PNP})\text{Pd}]^+$ ($m/z = 534.1$) и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$ ($m/z = 575.1$) (рис. 1).

На ЦВА полученного комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле (рис. 2) наблюдается один необратимый двухэлектронный пик восстановления ($E_p^{\text{red}} = -1.82$ В). Препаративное восстановление комплекса при потенциале этого пика приводит к образованию частиц металлического палладия вследствие полного разрушения исходной структуры комплекса. Электрохимическая стадия, сопровождаемая таким химическим процессом, является необратимой, и зафик-

сировать соответствующий ей пик реокисления на ЦВА-кривой не удается даже в экспериментах с пониженной температурой (до -45°C) и высокой скоростью развертки потенциала (до 25000 мВ/с). Таким образом, наблюдаемый пик восстановления отнесен к $M^{II/0}$ -превращению катионного комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^+$.

Для комплексов, претерпевающих двухэлектронное восстановление, в работе [6] была получена линейная корреляция гидридности с потенциалом восстановления (уравнение (6)):

$$\Delta G_{\text{H}^-}^\circ = 20.75E_{1/2}(M^{n+}/M^{(n-2)+}) + 79.53. \quad (6)$$

Расчет по этому уравнению с использованием экспериментально полученных электрохимических данных дает значение гидридности для $(\text{PNP})\text{PdH}$ 41.8 ккал/моль, что предполагает очень высокую реакционную способность комплекса **1** в качестве донора гидрид-иона. Сопоставимые значения

$\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN})$ были получены, например, для комплексов $[\text{Pd}(\text{depe})_2\text{H}]^+$, где $\text{depe} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ (43.0 ккал/моль), $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2\text{H}]^+$, где $\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (41.4 ккал/моль) и $[\text{W}(\text{CO})_5\text{H}]^-$ (40.0 ккал/моль) [13]. Однако значение

$\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN})$, полученное нами по уравнению (6), значительно отличается от данных, полученных методом DFT. Расчет методом DFT M06/def2-TZVP для $(\text{PNP})\text{PdH}$ дает значение

$\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль. Для сравнения с полученными ранее данными [14] нами также была рассчитана гидридодонорная способность для серии гидридов бора: $\text{Li}[\text{BF}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 55.0$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BCl}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 70.8$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 65.9$ ккал/моль).

Следует отметить, что уравнение (6) вытекает из уравнения (5) при условии, что в ряду комплексов переходных металлов с бидентатными лигандами, рассмотренных в работе [6], изменение BDFE незначительно по сравнению с влиянием на гидридность окислительно-восстановительного потенциала $E_{1/2}(M^{n+}/(n-1)^+)$. Однако в пинцерных системах в *транс*-положении к гидриду обычно находятся сильные σ -доноры, что приводит к лабилизации гидридного лиганда, тем самым увеличивая значение BDFE [32]. Потому использование корреляции, представленной в уравнении (6), становится ненадежным. Действительно, расчет BDFE для комплекса **1** по уравнению

(5) с использованием значения $\Delta G_{\text{H}^-}^\circ$, полученного методом DFT, и потенциала восстановления, полу-

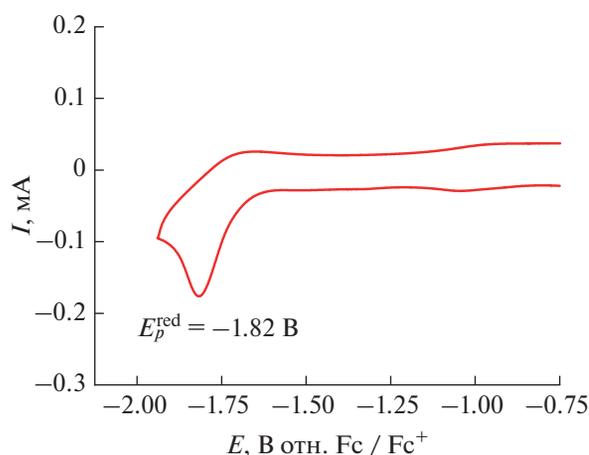


Рис. 2. ЦВА комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М). Развертка потенциала от -0.75 до -1.90 В и далее до -0.75 В.

ченного из ЦВА на рис. 2, дает значение 78.8 ккал/моль при том, что авторы [6] допустили среднюю величину BDFE, равную 51 ккал/моль. Таким образом, более реалистичной оценкой гидридодонорной способности комплекса $(\text{PNP})\text{PdH}$

является значение $\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль, полученное методом DFT. Соединения бора характеризуются близкими расчетными значениями $\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN})$: $[\text{BF}_3\text{H}]^-$ является чуть более сильным донором гидрид-иона, чем комплекс **1**, а $[\text{BH}_4]^-$ и аналогичный ему по величине

$\Delta G_{\text{H}^-}^\circ(\text{MeCN})$ комплекс $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{H}]^-$ [14] – немного более слабыми. Таким образом, BF_3 и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ представляются перспективными кислотами Льюиса для исследования нековалентных взаимодействий и переноса гидрид-иона с участием $(\text{PNP})\text{PdH}$. Эти соединения недавно были успешно использованы нами при исследовании гидридности комплексов марганца $\text{L}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$ [33, 34].

Экспериментальное исследование взаимодействия $(\text{PNP})\text{PdH}$ с кислотами Льюиса

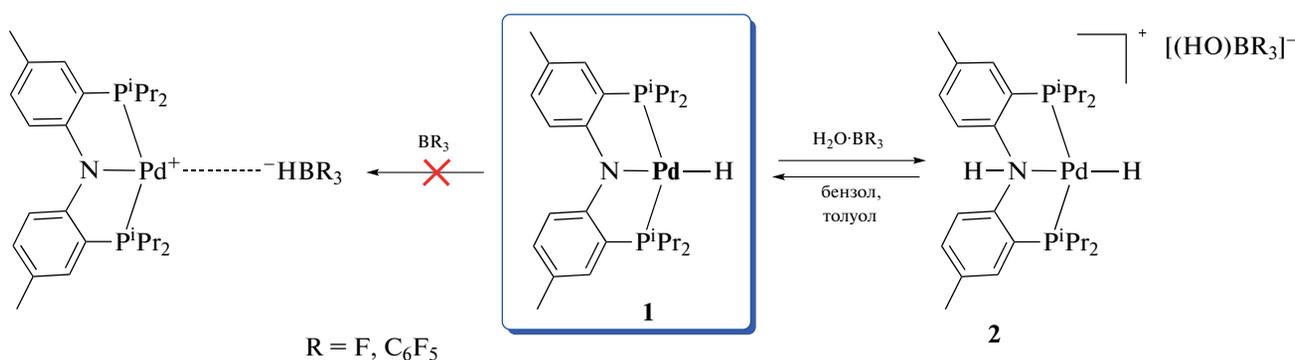
Для установления гидридных свойств $(\text{PNP})\text{PdH}$ нами исследовано взаимодействие гидрида палладия с кислотами Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в некоординирующих растворителях (бензол, толуол). Установлено, что в результате взаимодействия гидрида палладия с 1.1 экв $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в дейтеротолуоле в ИК-спектрах в области валентных колебаний связи $\text{Pd}-\text{H}$ появляется новая полоса ν_{PdH} при 1992 cm^{-1} , смещенная в более высокочастотную область по сравнению с ее положением в спектре исходного гидрида **1** ($\nu_{\text{PdH}}(\text{PdH}) = 1923 \text{ cm}^{-1}$) (табл. 1, рис. 3), и полоса ν_{NH} в области 2800 cm^{-1} .

Таблица 1. Основные ИК- и ЯМР-спектральные характеристики комплексов палладия(II) в толуоле- d_8

Комплекс	$\nu_{\text{PdH}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{PdH}}, \text{м.д.}$	$\delta_{\text{NH}}, \text{м.д.}$	$\delta_{\text{P}}, \text{м.д.}$
(PNP)PdH	1923		-10.42		59.1
(PNP)PdH + $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1992	3140	-12.12	9.53	56.9
(PNP)PdH + $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1992	3140	-12.16	9.41	56.6
(PNP)PdH + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1988	3670	-11.95	11.27	56.4

В спектрах ЯМР ^1H в аналогичных условиях наблюдается смещение резонанса гидридного лиганда в сильное поле ($\delta_{\text{PdH}} = -12.16$ по сравнению с $\delta_{\text{PdH}}(\mathbf{1}) = -10.42$), а также появление нового слабopольного сигнала $\delta_{\text{H}} = 9.41$ (рис. 4). Указанные спектральные изменения аналогичны наблюдае-

мым при добавлении к комплексу $\mathbf{1}$ $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [20] и свидетельствуют о протонировании атома азота с образованием комплекса $\mathbf{2}$ (Схема 3). При взаимодействии гидроида палладия с эквимолярным количеством $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ спектральные изменения аналогичны (табл. 1).

**Схема 3.**

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что источником протонов является остаточная вода (из растворителя и/или $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ / $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), “активированная” за счет координации к кислоте Льюиса. Известно, что в системе $\text{BF}_3\text{—H}_2\text{O}$ наблюдается сложное равновесие, приводящее к образованию различных кислотных соединений, таких как HBF_3OH , HBF_4 , $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ и даже HF [35]. Вероятно, образование $\mathbf{2}$ происходит за счет депротонирования молекул воды, координированных атомом кислорода к атому бора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BR}_3$, или HBR_3OH ($\text{R} = \text{F}, \text{C}_6\text{F}_5$), образующихся в результате гидролиза борных соединений при достаточно малом содержании воды. Анализ спектров ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ позволяет предположить образование $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ ($\delta_{\text{B}} = -0.13$ [36]) и $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{OH}]^-$ ($\delta_{\text{B}} = -2.9$ м.д. [37]) в условиях реакции с комплексом $\mathbf{1}$.

Для подтверждения выдвинутого нами предположения было исследовано взаимодействие гидроида палладия с дейтерированной водой. Добавление 5 экв D_2O к раствору (PNP)PdH в C_6D_6 не приводит к какому-либо взаимодействию (рис. 5): по данным спектров ЯМР ^1H , ни протонирования атома азота пинцетного лиганда, ни обмена Pd—H

на дейтерий не наблюдается. Добавление же к этой смеси 1 экв $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ приводит к количественному расходованию гидроида палладия $\mathbf{1}$, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах ЯМР соответствующих сигналов $\delta_{\text{PdH}} = -10.31$ м.д. и $\delta_{\text{P}} = 59.1$ м.д. При этом в спектре ЯМР ^1H появляются сигналы, аналогичные наблюдаемым при взаимодействии комплекса $\mathbf{1}$ с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и отнесенные к продукту протонирования по атому азота пинцетного лиганда: $\delta_{\text{PdH}} = -12.07$ м.д. и $\delta_{\text{NH}} = 9.54$ м.д. (рис. 5). Интегрирование этих сигналов относительно сигналов ароматического кольца лиганда ($\delta_{\text{H}} = 7.64$ м.д.) показывает, что в данных условиях 90% комплекса протонировано именно D^+ , что говорит о взаимодействии с D_2O . Также 40% Pd—H в процессе реакции обменивается на дейтерид, что подтверждается как интегрированием гидридного резонанса в спектре ЯМР ^1H (0.6 : 2.0 для $\delta_{\text{H}} = 7.64$ м.д.), так и наличием в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ двух близко расположенных синглетов ($\delta_{\text{P}} = 56.8$ и 56.7 м.д.) в соотношении 0.6 : 0.4, которые относятся к комплексам гидроида и дейтерида палладия соответственно (рис. 5).

Таким образом, показано, что реакция комплекса $\mathbf{1}$ с борсодержащими кислотами Льюиса

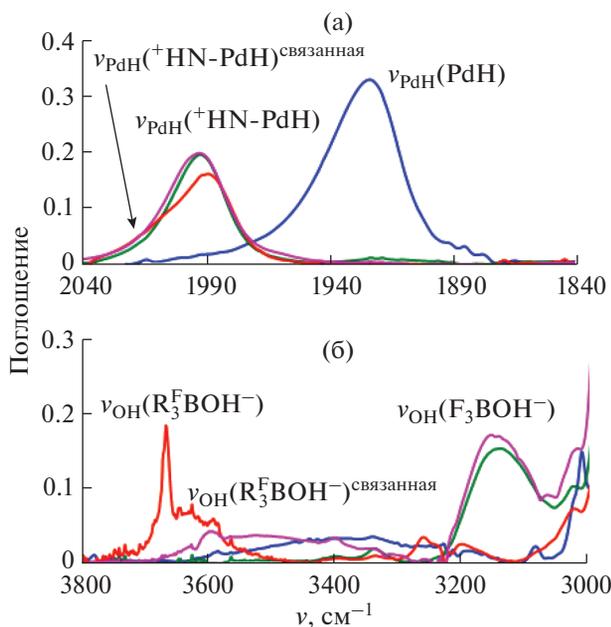


Рис. 3. ИК-спектры в области валентных колебаний ν_{PdH} (а) и ν_{OH} (б) (PNP)PdH ($c = 0.02$ М, синий) и при взаимодействии с 1.1 экв $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (розовый) и кислот Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (зеленый) и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (красный); 295 К, толуол- d_8 , $l = 0.1$ см.

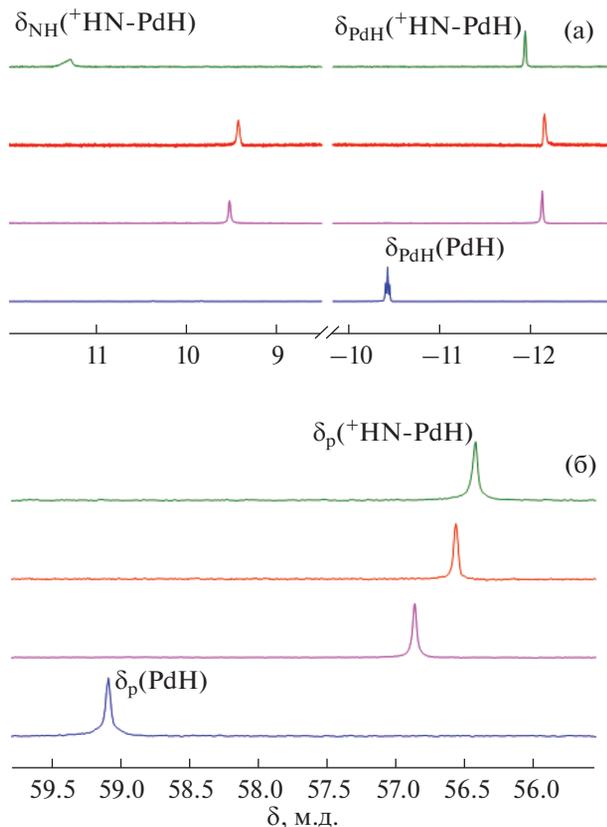


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H (а) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (б) (PNP)PdH ($c = 0.02$ М, синий) и при взаимодействии с 1.1 экв $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (розовый) и кислот Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (зеленый) и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (красный); 295 К, толуол- d_8 .

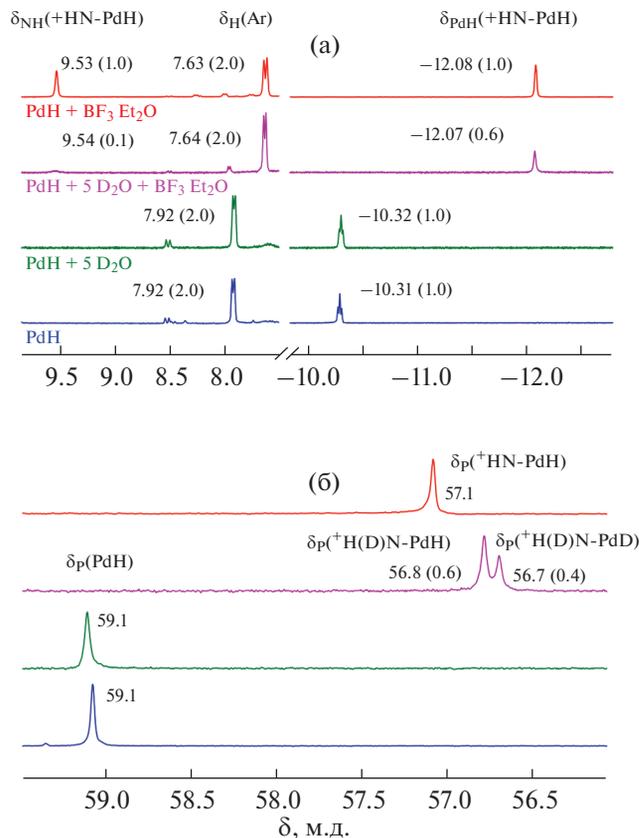


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H (а) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (б) комплекса (PNP)PdH (**1**; $c = 0.04$ М, синий), **1** в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 0.04$ М, красный) или D_2O ($c = 0.2$ М, зеленый) и их трехкомпонентной смеси (розовый); C_6D_6 , 295 К. Указаны положения сигналов (хим. сдвиги, м.д.) и значения интегралов (в скобках).

неожиданно приводит к протонированию атома азота пинцетного лиганда, а не к взаимодействию с гидридным лигандом. Вероятной причиной является большая основность/протоноакцепторная способность атома азота по сравнению с PdH. Действительно, данные DFT-расчетов показывают, что величины сродства к протону (РА, энтальпия присоединения протона $-\Delta H_{298.15}$ К для реакции $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$, где В – основание) различаются для N и PdH (табл. 2). При этом рассчитанное в газовой фазе [38] сродство к протону атома азота оказывается на уровне других гидридов переходных металлов [39], в то время как РА(PdH) – существенно ниже. Расчет сродства к протону с учетом растворителя (MeCN) дает более высокие значения РА и уменьшает разницу в характеристиках двух центров (табл. 2). В литературе описаны и различные корреляции сродства к протону органических оснований и rK_a их сопряженных кислот в растворе [40–42]. Применение этих подходов для оценки кислотности $[(\text{PN}(\text{H})\text{P})\text{PdH}]^+$ и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ дает сильно различающиеся

Таблица 2. Сродство к протону (РА, ккал/моль)^a атома азота (N–Pd) и гидридного лиганда (Pd–H) комплекса (PNP)PdH (**1**) и оценочные величины констант кислотности (pK_a) соответствующих протонированных форм [(PN(H)P)PdH]⁺ и [(PNP)Pd(η²-H₂)]⁺

Параметр	N–Pd	Pd–H	N–Pd	Pd–H
РА	253.6 ^b	236.8 ^b	279.1 ^c	269.5 ^c
pK _a (H ₂ O) ^d	20.8	11.5		
pK _a (MeCN) ^e	32.0	19.8		
pK _a (MeCN) ^f			18.4	13.8

^a Сродство к протону (РА) рассчитано как энтальпия присоединения протона в газе $-\Delta H_{298.15\text{ K}}$ для реакции $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$, где В – основание.

^b Данные DFT-расчета в газовой фазе из работы [38].

^c DFT-расчет в MeCN в настоящей работе.

^d Оценка с использованием корреляции pK_a(H₂O)–РА(газ) из работы [40].

^e Оценка с использованием корреляции pK_a(MeCN)–pK_a(H₂O) из работы [21].

^f Оценка с использованием корреляции РА(MeCN)–pK_a(MeCN) из работы [41].

значения pK_a, которые тем не менее объясняют протонирование (PNP)PdH (**1**) слабыми кислотами именно по атому азота. При этом [(PNP)Pd(η²-H₂)]⁺ является более сильной кислотой и может участвовать в качестве интермедиата/кинетического продукта в процессах активации H₂ или депротонирования [(PN(H)P)PdH]⁺. В случае реакции с кислотами Льюиса для BF₃, чья рассчитанная гидридодонорная способность

$\Delta G_{\text{H}}^{\circ}(\text{MeCN})$ несколько выше, чем **1**, можно было ожидать образования нековалентно связанного комплекса PdH...BF₃. Для более сильной кислоты Льюиса B(C₆F₅)₃ также не наблюдается ожидаемой реакции переноса гидрид-иона. В обоих случаях происходит протонирование активированной водой (R₃B·OH₂), которое, по-видимому, энергетически более выгодно, чем отрыв гидрида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присоединение бис(арилфосфин)амида к атому Pd(II) с образованием пинцетного комплекса приводит к повышению основности атома азота по сравнению с диариламинами (например, Ph₂NH и Ph₂MeN) и обуславливает парадоксальную реакционную способность гидридного комплекса (PNP)PdH. Результаты эксперимента и квантово-химических расчетов показывают, что более высокое сродство к протону атома азота по сравнению с гидридным лигандом является движущей силой его протонирования различными кислотами, включая не только фторированные спирты, но и примеси воды в присутствии кислот Льюиса BF₃ и B(C₆F₅)₃. Трансвлияние атома азота повышает энергию связи Pd–H, для которой получены достаточно высокие значения как гомолитического (BDFE), так и гетеролитического разрыва ($\Delta G_{\text{H}}^{\circ}$). Это объясняет невозможность

применения описанных в литературе методов оценки гидридности на основе потенциалов электрохимического восстановления. Однако такая высокая основность атома азота и энергия связи Pd–H в комплексе (PNP)PdH делают его многообещающим прекурсором для получения в условиях окисления стабильного аминил-радикального гидридного комплекса, потенциально обладающего высокой реакционной способностью в радикальных реакциях. В настоящее время нашей командой продолжаются исследования, направленные на изучение электроокислительного поведения комплекса (PNP)PdH.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Электрохимическое исследование проведено в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ НШ-4078.2022.1.3. Масс-спектрометрические исследования выполнены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Спектральные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00302).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6621. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
2. Werkmeister S., Neumann J., Junge K. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 12226. <https://doi.org/10.1002/chem.201500937>

3. *Pospech J., Fleischer I., Franke R. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 2852.
<https://doi.org/10.1002/anie.201208330>
4. *Dutta A., Appel A.M., Shaw W.J.* // *Nature Rev. Chem.* 2018. V. 2. P. 244.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0032-8>
5. *DuBois D.L.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 3935.
<https://doi.org/10.1021/ic4026969>
6. *Waldie K.M., Ostericher A.L., Reineke M.H. et al.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 1313.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03396>
7. *Stanbury M., Compain J.-D., Chardon-Noblat S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 361. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.014>
8. *Sordakis K., Tang C., Vogt L.K. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 372.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
9. *Francke R., Schille B., Roemelt M.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 4631.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459>
10. *Buss J.A., VanderVelde D.G., Agapie T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 10121.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b05874>
11. *Artz J., Müller T.E., Thenert K. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 434.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
12. *Filippov O.A., Golub I.E., Osipova E.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. P. 2428.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0758-5>
13. *Wiedner E.S., Chambers M.B., Pitman C.L. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 8655.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>
14. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.03.020>
15. *Khusnutdinova J.R., Milstein D.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 12236.
<https://doi.org/10.1002/anie.201503873>
16. *Gunanathan C., Milstein D.* // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. P. 588.
<https://doi.org/10.1021/ar2000265>
17. *Cohen S., Bilyachenko A.N., Gelman D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 3203.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801486>
18. *Yang W., Filonenko G.A., Pidko E.A.* // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 1757.
<https://doi.org/10.1039/D2CC05625A>
19. *Fan L., Foxman B.M., Ozerov O.V.* // *Organometallics.* 2004. V. 23. P. 326.
<https://doi.org/10.1021/om034151x>
20. *Kirkina V.A., Kulikova V.A., Gutsul E.I. et al.* // *Inorganics.* 2023. V. 11. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11050212>
21. *Tshepelevitsh S., Kütt A., Lõkov M. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 2019. P. 6735.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900956>
22. *Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2013. V. 26. P. 162.
<https://doi.org/10.1002/poc.2946>
23. *Kuejtt A., Leito I., Kaljurand I. et al.* // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 2829.
<https://doi.org/10.1021/jo0600031y>
24. *Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A. et al.* // *Chem Rev.* 2016. V. 116. P. 8545.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00091>
25. *Golub I.E., Filippov O.A., Kulikova V.A. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 2920.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122920>
26. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1639.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
28. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
29. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
30. *Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al.* // *Theor. Chim. Acta* 1990. V. 77. P. 123.
<https://doi.org/10.1007/bf01114537>
31. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 6378.
<https://doi.org/10.1021/jp810292n>
32. *Alig L., Fritz M., Schneider S.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 2681.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00555>
33. *Osipova E.S., Kovalenko S.A., Gulyaeva E.S. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 3368.
<https://doi.org/10.3390/molecules28083368>
34. *Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Kireev N.V. et al.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 5017.
<https://doi.org/10.1039/D2CC00999D>
35. *Wamser C.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 409.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a134>
36. *Zhou J., Litle E.D., Gabbai F.P.* // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 10154.
<https://doi.org/10.1039/D1CC04105C>
37. *Longobardi L.E., Mahdi T., Stephan D.W.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 7114.
<https://doi.org/10.1039/C5DT00921A>
38. *Gregor L.C., Chen C.-H., Fafard C.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 3195.
<https://doi.org/10.1039/B925265G>
39. *Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S.* // *ARKIVOC.* 2008. V. iv. P. 120.
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.413>
40. *Pankratov A.N., Shchavlev A.E.* // *J. Analyt. Chem.* 2001. V. 56. P. 123.
<https://doi.org/10.1023/A:1009438517429>
41. *Kovačević B., Maksić Z.B.* // *Org. Lett.* 2001. V. 3. P. 1523.
<https://doi.org/10.1021/ol0158415>
42. *Glasovac Z., Kovačević B.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10576.
<https://doi.org/10.3390/ijms23181057>