

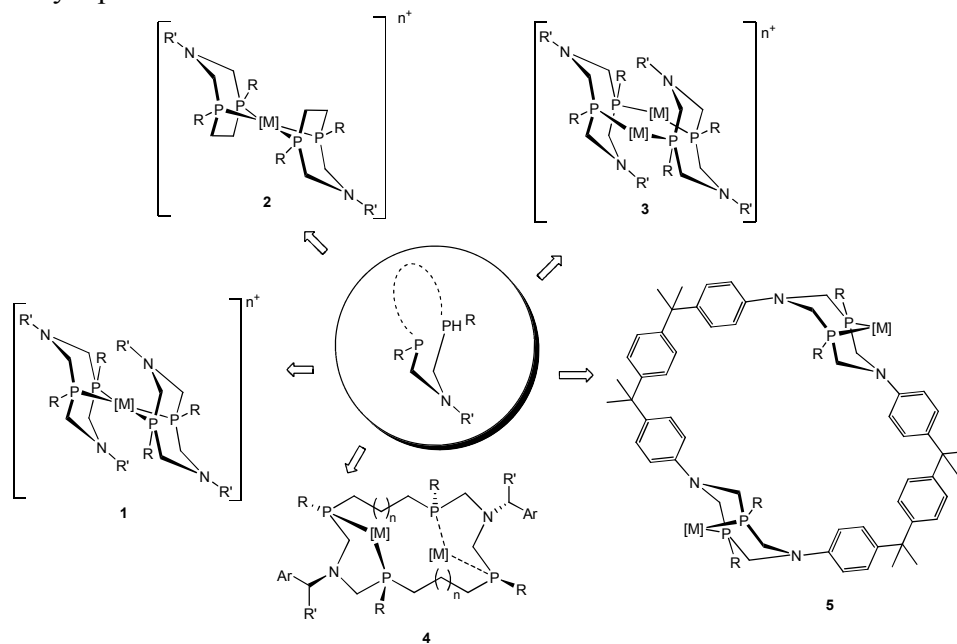
НОВЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОСФИНЫ. ОТ АРХИТЕКТУРЫ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ ДО КАТАЛИЗАТОРОВ И МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Карасик А.А.

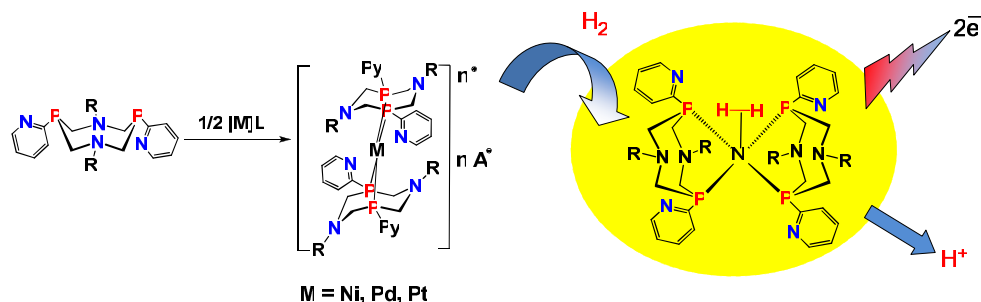
Институт Органической и Физической Химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН

Казань, Россия. E-mail karasik@iopc.ru

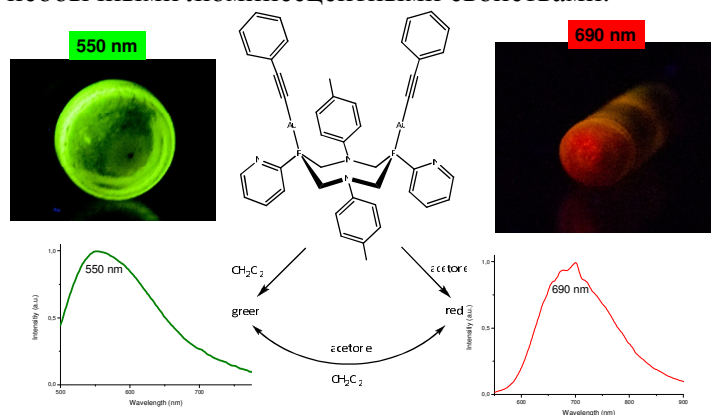
Недавние находки в области катализа процессов электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах комплексами никеля и кобальта с циклическими аминотилфосфинами вызвали «ренессанс» химии этого класса гетероциклических дифосфинов содержащих внутрициклическую основную аминогруппу взаимодействующую с протоном/водородом на различных стадиях каталитических процессов. В результате с начала века были разработаны эффективные стереоселективные подходы как к различным типам циклических дифосфинов [1], так и нескольким новым классам уникальных макроциклических 14-, 16-, 18-, 20-, 28-, 36- и 38-тетрафосфинов [2]. Было показано, что комплексообразование этих полидентатных лигандов с широким кругом металлов конца d-ряда в большинстве случаев протекает по атомам фосфора, а аминогруппа сближена с металлоцентром и может выступать в качестве внутримолекулярного основания.



В ходе исследований были впервые продемонстрированы способность циклических лигандов формировать биядерные комплексы, а также необычная конфигурационная лабильность атомов фосфора, приводящая к перестройке скелета в зависимости от природы металла.



Важнейшим шагом в развитии химии этого класса соединений стало введение пиридиновых или этилпиридиновых фрагментов к атомам фосфора, что привело к резкому увеличению каталитической активности их никелевых комплексов в реакциях электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах [3], а также созданию веществ с необычными люминесцентными свойствами.



Таким образом, предложен путь конструирования металлокомплексных соединений с заданными свойствами на базе ди- и тетрафосфинов, в которых фосфиногруппа инкорпорирована в циклическую или макроциклическую систему.

1. A.A. Karasik et al, *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 237-248; E.I. Musina et al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 1857–1866; S.N. Ignat'eva et al, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 5407–5412; S.K. Latypov et al *J. Phys. Chem. A* 2012, **116**, 3182–3193
2. A.A. Karasik et al, *C.R. Chimie*, 2010, **13**, 1151–1167; A.A. Karasik et al, in *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, Springer, 2011, ch. 12, p.375-444; S.K. Latypov et al *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114** (7), p 2588–2596; R.N. Naumov et al, *Dalton*, 2014, 12784-1278
3. E.I. Musina et al, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 3169–3182