

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

На правах рукописи

САВКОВ Борис Юрьевич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ И
ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ
ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА
[(μ -H)₂Os₃(CO)₁₀]**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Максаков Владимир Александрович

Новосибирск – 2017

Оглавление

Введение	4
Список новых соединений	10
Список сокращений	11
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 Введение	12
1.2 Связь реакций окислительного присоединения и нуклеофильных свойств металлокомплексов	13
1.3 Реакции карбонилат-анионов с органическими электрофилами	15
1.4 Влияние лигандов на нуклеофильные свойства металлокомплексов	21
1.5 Нуклеофильные реакции металлат-анионов с полифторсоединениями	22
1.5.1 Реакции металлат-анионов с полифторолефинами	22
1.5.2 Реакции металлат-анионов с монозамещёнными перфторбензолами	23
1.5.3 Реакции металлат-анионов с тетрафторбензолами	24
1.5.4 Реакции карбонилат-анионов с азотсодержащими фторароматическими соединениями	26
1.5.5 Реакции с перфторалкинами	26
1.6 Нуклеофильные свойства халькогенсодержащих карбонильных комплексов	28
1.7 Галогенофильные реакции	29
1.8 Активация хлористого метилена.	32
Глава 2. Экспериментальная часть	36
2.1 Общая часть	36
2.2 Методики синтезов	36
Глава 3. Обсуждение результатов исследований	51
3.1 Введение	51
3.2 Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (1) с морфолином и хлористым метиленом	52
3.3 Некоторые свойства карбенового комплекса	58
3.4 Реакции кластера 1 с гетероциклическими и ациклическими аминами, содержащими второй гетероатом	62
3.5 Исследование пространственных эффектов в реакциях кластера 1 с производными морфолина и пиперидина	66
3.6 Возможный механизм реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с CH_2Cl_2 и аминами	68
3.7 Реакции аминов и хлористого метилена с другими карбонилат-анионами осмия	71
3.8 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с хлорэтиленами и аминами	73

3.9 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с трифторхлорэтиленом и аминами	78
3.10 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с насыщенными хлорсодержащими соединениями и $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$	81
3.11 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с эфирами аминокислот в CH_2Cl_2	84
Заключение	87
Основные выводы и результаты.....	88
Благодарности.....	89
Список литературы.....	90
Приложение	101

Введение

Актуальность темы

Современное химическое производство невозможно представить без использования катализаторов различного типа. Миллионы тонн химической продукции производятся с использованием растворимых гомогенных или нанесённых на различные носители металлоорганических комплексов как катализаторов. Активация субстрата такими комплексами происходит, в основном, за счёт их координации на центральном атоме металла. В случае одновременной координации и субстрата, и реагента центральным атомом возникает возможность их взаимодействия между собой, если они находятся в *цис*-положении друг относительно друга. Однако углы между связями L–M–L в таких комплексах ($\sim 109^\circ$ в тетраэдрах и $\sim 90^\circ$ в октаэдрах) не самые благоприятные для взаимодействия между координированными лигандами. В кластерных комплексах при координации тех же самых реагентов на соседних атомах металлов такой угол может быть близок к нулю, если оба реагента координированы на соседних атомах металла в экваториальных или аксиальных положениях. С этой точки зрения, а так же с точки зрения координации каждого реагента на отдельном атоме металла, кластерные металлокомплексы являются более перспективными для активации и последующего взаимодействия нескольких органических молекул. Независимо от того, в моноядерном или кластерном комплексе координируется потенциальный лиганд, как правило, он предоставляет свои электроны для образования координационной связи, а атом металла свои орбитали, то есть он является электрофилом. В то же время, значительная часть аналогичных реакций протекает по другому механизму, суть которого заключается в том, что центральный атом металла предоставляет свои электроны для образования связей с различными лигандами, то есть является нуклеофилом. Большинство таких реакций относятся к реакциям окислительного присоединения, в которых взаимодействие потенциальных лигандов с центральным атомом металла приводит к увеличению его координационного числа и формальному увеличению его степени окисления. Но существуют также реакции, в которых металлокомплексы несут отрицательный заряд. Такие реакции принципиально отличаются от реакций окислительного присоединения и выделены в отдельное направление. Большинство из известных органических электрофилов, используемых в реакциях с отрицательно заряженными металлокомплексами, являются фторорганическими соединениями, в которых атом углерода, непосредственно связанный с атомом фтора, является активным электрофилом. Гораздо меньше данных известно о реакционной способности в аналогичных реакциях бром- и йод- органических соединений. Данные о нуклеофильных реакциях комплексных

соединений с хлоруглеводородами весьма ограничены и, как правило, такие реакции проводятся в жёстких условиях. Такое различие в реакционной способности галогенуглеводородов объясняется с одной стороны энергией связи C-Hal, (C-F - 448, C-Cl - 326, C-Br - 285, C-I - 213 кДж/моль) [1], а с другой стороны разницей в электроотрицательности галогенов. Новые данные об активации хлоруглеводородов необходимы не только для синтеза разнообразных новых соединений в промышленности, но и для решения проблем утилизации побочных хлорсодержащих продуктов, образующихся во многих таких процессах. В настоящее время для активации галогенуглеводородов используются металлические катализаторы или моноядерные комплексы. Работ, посвящённых использованию многоядерных комплексов в таких реакциях мало. Наиболее известны халькогенсодержащие карбонильные комплексы. В принципе, многоядерные комплексы должны быть более эффективны в процессах активации органических соединений, так как они способны к многоцентровому связыванию субстратов несколькими атомами металла, а также к активации нескольких органических молекул соседними металлоцентрами с высокой вероятностью их последующего взаимодействия.

Настоящая работа является продолжением исследований активации и превращений галогенуглеводородов и аминов в координационной сфере кластера $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ [2] и посвящена изучению поведения в аналогичных реакциях шестичленных гетероциклов, содержащих кроме атома азота второй гетероатом: кислород или серу которые также, как и атом азота в аминах, имеют свободные пары электронов и способны координироваться металлокомплексами, что может оказать влияние на ход реакции. Был также расширен круг используемых галогенуглеводородов: наряду с хлоруглеводородами изучалась реакционная способность фторуглеводородов и ряда насыщенных хлорорганических соединений.

Степень разработанности темы. Над проблемами активации галогенуглеводородов работают давно, и в настоящее время для этого используются реакции нуклеофильного замещения галогенид иона, замещение галогена с переносом электрона, α - и β -элиминирование галогеноводородов, гидрирование непредельных галогенуглеводородов, окислительное присоединение их к металлокомплексам и некоторые другие. Практически во всех таких реакциях используются металлические или металлокомплексные катализаторы. Имеются работы по активации галогенуглеводородов металлат-анионами, но их немного и они посвящены в основном реакциям моноядерных карбонилат-анионов с фторуглеводородами. Труднее всего активируются предельные хлоруглеводороды,

поэтому такие реакции даже в присутствии катализаторов требуют жёстких условий: высоких температур, вплоть до 800 °С, и, часто, повышенного давления. Реакции аминов с карбонильными комплексами изучались ещё в 30-х годах прошлого столетия знаменитым немецким химиком В. Хибером. Было установлено, что амины легко присоединяются к электрофильным атомам углерода карбонильных групп комплексов, образуя соответствующие аддукты. Такие аддукты способны диспропорционировать с образованием новых заряженных комплексов, превращаться в аминокарбонильные комплексы с элиминированием одной или нескольких СО-групп или переходить в неустойчивые комплексы, содержащие терминальный карбамоильный лиганд. В 80-х годах прошлого столетия было обнаружено, что координация вторичных и третичных аминов кластерным комплексом $(Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2)$ может привести к С–Н активации алкильных радикалов аминов (80 – 100 °С) и образованию енаминовых лигандов. Рассмотренные реакции в большинстве своём происходят в жёстких условиях. Известно немного примеров активации двух органических молекул на соседних металлоцентрах в кластерах, и часто такие процессы включают взаимодействие органического реагента с уже координированными лигандами (например, карбонильными). Ранее в нашей лаборатории была обнаружена необычная реакция активации ряда хлоруглеводородов и аминов кластерным комплексом осмия $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$. Было установлено, что превращения хлоруглеводородов происходят в координационной сфере кластерного аниона $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}NR_3]^-$, образующегося *in situ* при депротонировании амином исходного гидридокарбонильного кластера. В результате образуются кластерные комплексы, содержащие координированные енамины $[(\mu-H)Os_3(\mu-CH=CH-NR_2)](CO)_{10}$, которые в свободном виде весьма неустойчивы.

Цель работы: Получение достоверных данных о влиянии строения и природы аминов и галоидуглеводородов на ход процессов активации и превращений этих соединений в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов осмия.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение превращений ряда гетероциклических аминов (морфолина, тиоморфолина, пиперидина) и хлоруглеводородов в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов осмия;
- исследование реакционной способности насыщенных и непредельных хлор- и фторуглеводородов в реакциях с кластерным карбонилат-анионом осмия и аминами;

- исследование некоторых химических свойств вновь полученных кластерных комплексов, содержащих енаминовые и терминальные карбеновые лиганды;
- разработка метода синтеза кластерных комплексов с неопределёнными лигандами с использованием слабоосновных аминов;
- идентификация всех вновь полученных соединений с использованием методов спектроскопии (ИК-, ЯМР-, масс-спектропии), рентгеноструктурного и элементного анализа.

Научная новизна

Установлено, что направление и выходы продуктов реакций кластерных карбонилат-анионов осмия с галогенуглеводородами и аминами зависит от строения и природы используемых органических реагентов. Так, замена ациклических аминов на гетероциклические (морфолин, тиоморфолин, пиперидин) приводит к образованию карбеновых лигандов в кластерах $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{X})]$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2$). Показано, что введение в реакцию вместо хлористого метилена галогенуглеводородов, содержащих “готовый” этиленовый фрагмент (*транс*-1,2-дихлорэтилен, винилиденхлорид) приводит к увеличению скорости реакции и выхода комплексов, содержащих енаминовые или карбеновые лиганды. Установлено, что одну из ключевых ролей в исследованных химических превращениях кластера и органических соединений играет основность амина. На основании этих результатов разработан метод синтеза кластеров осмия с енаминовыми лигандами, с использованием реакционноспособных, но низкоосновных соединений одновременно с низкорекционноспособными, но высокоосновными соединениями, что позволяет принципиально расширить круг используемых в аналогичных реакциях оснований. Установлено, что полученные карбеновые комплексы также, как и некоторые моноядерные карбены Фишерского типа, являются СН-кислотами средней силы. На основании полученных экспериментальных данных предложена схема превращений гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов.

Практическая значимость. Оригинальные данные по активации галогенуглеводородов и аминов на нескольких атомах металла анионных кластерных комплексов могут быть использованы для обучения студентов в разделе координационная химия и катализ. Результаты исследований образования C–C, C–H, C–N связей в реакциях активации дихлорметана и аминов в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов в очень мягких условиях (~ 20 °C, нормальное давление) могут быть использованы для разработки высокоэффективных гомогенных катализаторов синтеза

аминов и их производных оригинального состава и строения. Данные рентгеноструктурных исследований полученных соединений депонированы в кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для использования.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования реакций, представленных в данной работе, основана на тщательном изучении всех деталей синтеза кластерных комплексов. Для этого использовались как химические (например, встречный синтез), так и физико-химические методы исследования (ИК-, ЯМР на различных ядрах с использованием различных методик съёмки, РСА, элементный анализ) и самих реакций (ИК и ЯМР мониторинг реакционных смесей), и конечных продуктов таких процессов. Так как карбонильные лиганды очень чувствительны к изменениям электронного и стереохимического строения кластерного остова, область колебаний СО-групп в ИК-спектрах использовалась при анализе координации лигандов в кластерах. Большинство реакций проводилось при нормальных условиях: комнатной температуре и атмосферном давлении, в токе аргона, в среде очищенных и осушенных органических растворителей.

На защиту выносятся:

- исследования координации, активации и превращений одновременно нескольких органических соединений (аминов, галогенуглеводородов) в координационной сфере кластерного карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$;
- результаты замены ациклических аминов на гетероциклические (морфолин, тиоморфолин, пиперидин) в реакциях с $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и галогенуглеводородами;
- изучение влияния типа галогена (хлора, фтора) в составе галогенуглеводородов на направление реакции карбонилат-аниона осмия с аминами и галогенуглеводородами;
- метод синтеза оптически активных кластеров осмия $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NHCH(R)C(O)OR}^*)]$ из $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, CH_2Cl_2 и эфиров аминокислот;
- данные о строении и свойствах вновь синтезированных соединений.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на конференциях: **XLIX** Международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск 2011), Научной инновационной школе «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск 2011), **VII** Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-

2012»(Новосибирск 2012), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти профессора С.В. Земскова (Новосибирск 2013), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой 100-летию со дня рождения д. х. н., профессора Льва Моисеевича Гиндина (Новосибирск 2013), **XX** Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск 2013), **IVth** International Workshop on Transition Metal Clusters (Novosibirsk 2014), **XXVII** Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science, и тезисы 8 конференций.

Личный вклад. Экспериментальная часть работы, в том числе подготовка и проведение синтезов, разделение и очистка продуктов, получение пригодных для рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выполнена лично автором. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объём и структура. Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 83 рисунка и 9 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (122 наименования) и приложения. Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Список новых соединений

Формула	Обозначение в тексте	РСА
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	3	X
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	4	X
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OMe})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	7	X
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$	9	X
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S})]$	10	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_5\text{H}_{10})]$	11	X
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$	12	X
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$	13	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)]$	14	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_7\text{H}_{14})]$	15	-
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{O})]$	16	-
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{O})]$	17	-
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O})]$	20	-
$[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\eta^2\text{-CH=C-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	21	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}\equiv\text{C-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	22	-
$[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\eta^2\text{-CH=C-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	23	X
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-CO-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	24	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CF=CF-NEt}_2)]$	28	X
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CF}_2\text{H})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	29	X
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu,\eta^3\text{-C=C-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$	30	-
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$	31	-
$[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NCHCHCl}_2]$	32	X
$[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu,\eta^2\text{-NHCCHCl}_2)]$	33	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-ALAOMe})]$	37	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-TRPOEt})]$	38	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-METOEt})]$	39	-
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-TYROMe})]$	40	-

Знаком X обозначено наличие структурных данных, - структурных данных нет

Список сокращений

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК - инфракрасная спектроскопия

РСА - рентгеноструктурный анализ

PPh₃ - трифенилфосфин

ALAOMe – метиловый эфир аланина

TRPOEt - этиловый эфир триптофана

METOEt - этиловый эфир метионина

TYROMe – метиловый эфир тирозина

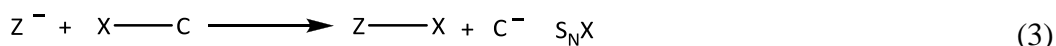
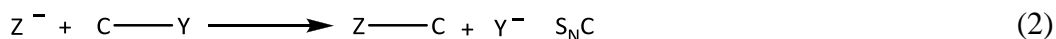
Глава 1. Обзор литературы

1.1 Введение

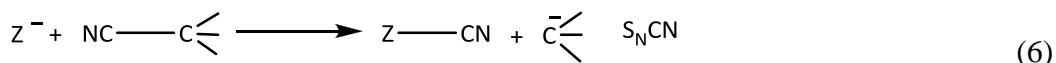
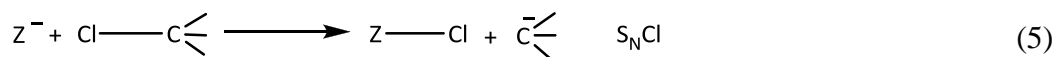
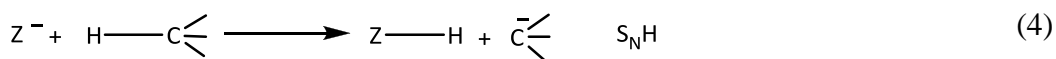
Реакции нуклеофильного замещения, столь широко распространённые в органической химии, в действительности представляют собой куда более широкий класс, чем кажется на первый взгляд. Такие реакции могут быть представлены формальным уравнением 1, где Z – нуклеофил (записанный как анион для удобства), а XY – молекула субстрата



Для каждого конкретного примера в это уравнение нужно подставить символы соответствующих элементов вместо X, Y и Z:



С углеродсодержащими электрофилами реакция может идти как по углероду (и тогда уходящей группой будет Y), так и по X (уходящей группой будет углеродсодержащий фрагмент) [3]. Это указывает на то, что частица C-X в реакциях с нуклеофилами может быть амбидентной. Тем не менее, под реакциями нуклеофильного замещения, обычно имеют в виду реакции, показанные в уравнении 2. В течение многих лет только этот тип реакций и был предметом теоретических и экспериментальных исследований, и в большинстве учебников подробно описывается только этот случай. Такие реакции называют карбофильными (S_NC). Второй случай выражается уравнением 3 и представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, в которой углеродный фрагмент играет роль уходящей группы. В настоящее время описаны различные "X-фильные" (S_NX) реакции и частные случаи протофильных (4), хлорофильных (5) и цианофильных (6) реакций:



Отрыв протона нуклеофилом (основанием) в соответствии с уравнением 4 рассматривается как одна из важных стадий реакций, характерных для образования карбанионов, например, в $E1_{cb}$ элиминировании и катализируемой основанием

изомеризации олефинов. Другим немаловажным аспектом нуклеофильных реакций является то, что в качестве нуклеофилов могут выступать не только соединения углерода, но и других элементов, в том числе металлокомплексы.

1.2 Связь реакций окислительного присоединения и нуклеофильных свойств металлокомплексов

В подавляющем большинстве реакций, характерных для химии металлокомплексов, центральный атом является электрофилом, так как для образования новых связей он предоставляет свои свободные орбитали. Исключением, в основном, являются так называемые реакции окислительного присоединения [4,5]. В таких реакциях происходит присоединение органических молекул к центральному атому металла с увеличением координационного числа металла и его формальной степени окисления. В данных реакциях центральный атом считается нуклеофилом, так как он обязан предоставить электроны для образования двух новых связей

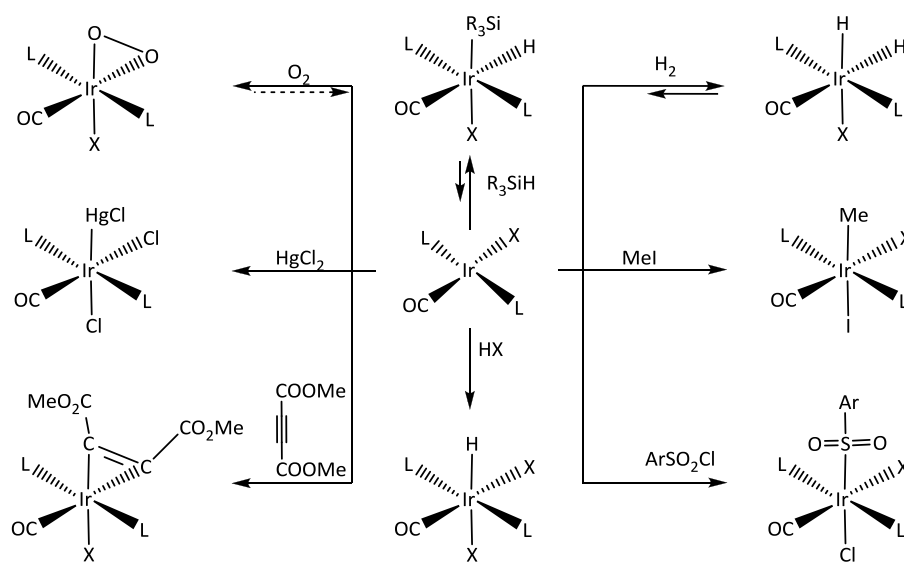
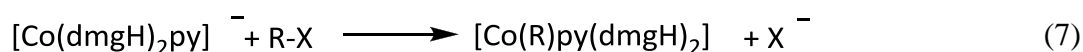


Рис. 1. Реакции окислительного присоединения, характерные для комплекса иридия

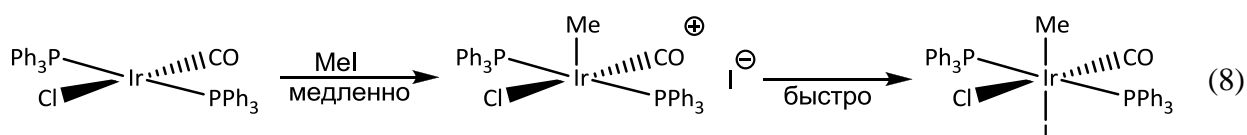
Данная схема демонстрирует разнообразие реагентов, способных вступать в реакции окислительного присоединения и типов связи, которые образуются этими реагентами и центральным атомом металла комплекса. Так, в случае реакции с кислородом и метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты не происходит полного разрыва связей O-O и C-C. При этом присоединяющаяся частица становится ребром координационного октаэдра, а один из исходных лигандов перемещается в аксиальное положение. Принимая во внимание широкое разнообразие электрофилов, способных

вступать в реакции окислительного присоединения, можно заключить, что такие реакции являются одним из основных типов взаимодействия в химии металлокомплексов.

В действительности существует глубокая связь между реакциями нуклеофильного замещения, типичными для органической химии, например, реакциями Финкельштейна и Меншуткина [6,7], и реакциями окислительного присоединения в координационной химии. Многие металлокомплексы способны выступать в качестве нуклеофилов в реакциях с органическими реагентами - алкилгалогенидами. Такие комплексы должны содержать относительно богатые электронами лиганды, а также вакантное или потенциально вакантное координационное место. Ниже приведён типичный пример реакции нуклеофильного замещения с участием металлокомплекса – реакция $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{py}]^-$ с алкилгалогенидом R-X



В координационной химии реакции нуклеофильного замещения могут быть первой стадией реакции окислительного присоединения. Если металлсодержащий нуклеофил содержит более чем одно вакантное координационное место, то уходящая группа X^- может присоединяться к центральному атому металла, как это показано в классической реакции с участием плоско-квадратного комплекса *транс*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [8]



Продуктом этой реакции является координационно-насыщенный октаэдрический комплекс, в котором метильная группа и йод выступают в виде индивидуальных лигандов. Формальная степень окисления иридия (I) увеличилась до (III), но только если считать, что иридий отдаёт лигандам I и Me по одному электрону. Именно благодаря предположениям такого рода аналогичные реакции получили название «реакции окислительного присоединения». В них степень окисления и координационное число комплекса формально увеличиваются на два. Двусмысленность в толковании таких реакций, в основном, возникает из-за невозможности точного определения степени окисления центрального атома металла, а также, потому, что некоторые из этих реакций – окислительные (например, реакция Cl_2 с $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Cl}_2]$ с образованием $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{L}_2\text{Cl}_4]$) [9], другие – нет, как например реакция водорода с *транс*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [10], в которой классический восстановитель «окисляет» металл



Более того, присоединение водорода к некоторым комплексам иридия облегчается наличием электроноакцепторных лигандов [10]. В связи этими понятийными проблемами был предложен новый способ записи таких реакций. К примеру, окислительное присоединение в реакциях типа (8) и (9) обозначается как {3,2} реакция. Первая цифра означает количество реакционных центров, вторая – число электронов, переносимых на металл. Простое присоединение лиганда обозначается как {2,2}

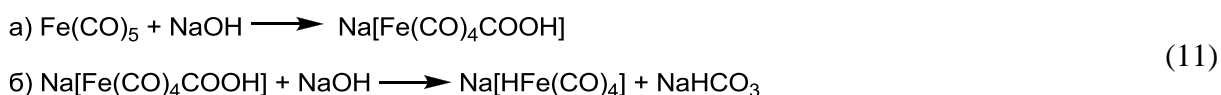


Хотя принятая система обозначений хорошо описывает превращения, происходящие с металлом в реакциях окислительного присоединения, она не устраняет формализма описания таких процессов. В реакциях (9) и (10) заселённость d-орбиталей металла лишь частично меняется с d^{n-2} до d^n , но никогда полностью не достигают d^n . При этом, как показано с помощью квантовохимических расчётов, возможны два направления переноса электронной плотности по ходу реакции, а сам перенос электронов не обязательно должен осуществляться на какой-то одной конкретной стадии реакции [11]. Для определения направления переноса заряда в реакциях окислительного присоединения использовалась ИК-спектроскопия комплексов, содержащих карбонильные лиганды, например, *транс*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] [12], а также результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13]. Так, для продуктов присоединения метилиодида к комплексу, оба метода указывали на значительный перенос заряда металл – лиганд и, соответственно, увеличение степени окисления металлов. Важно отметить, что факторы, повышающие нуклеофильность реакционного центра (относительно низкая степень окисления и наличие электронодонорных заместителей), являются теми же самыми, что способствуют повышению восстановительных свойств.

1.3 Реакции карбонилат-анионов с органическими электрофилами

В реакциях окислительного присоединения нуклеофильность металлокомплексных соединений определяется способностью центрального атома донировать электронную плотность для образования новых связей с входящими в координационную сферу потенциальными лигандами. При этом комплексы могут быть как нейтральными, так и заряженными. Но отрицательно заряженные комплексы могут участвовать и в реакциях нуклеофильного замещения с органическими электрофилами [14,15]. Карбонилат-анионы металлов можно синтезировать различными способами: в реакциях восстановления с

помощью щелочных металлов или комплексных восстановителей; декарбонилированием нейтральных карбонильных комплексов металлов и т. д. Типичным примером декарбонилирования является основная реакция Хибера [16]. В этой реакции гидроксид-ион атакует СО-лиганд с образованием металлокарбоксилата, с последующим выделением гидрокарбоната и образованием анионного гидридокарбонильного комплекса железа



Возможны и другие способы декарбонилирования. Наиболее простым способом получения анионных карбонильных комплексов следует признать депротонирование гидридокарбонильных металлокомплексов. Атомы водорода в гидридокарбонильных металлокомплексах, обладая кислотными свойствами, могут легко отрываться основаниями средней силы. Такие соединения, как $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ и $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ в воде являются сильными кислотами [17,18]. Важно отметить, что мостиковые гидридные атомы водорода, характерные для кластерных комплексов [19], обладают низкой кислотностью, которая может быть повышена при переводе мостикового атома водорода в терминальный [20]. Таким образом, чем большими кислотными свойствами обладает гидридокарбонильный комплекс, тем легче он образует анионные формы, способные выступать в роли нуклеофилов. В таблице 1 представлены некоторые рКа различных гидридокарбонильных металлокомплексов

Т а б л и ц а 1

Кислотные свойства карбонилгидридов

Гидрид	рКа, Н ₂ О		рКа, СН ₃ ОН, 25°С	
	рК ₁	рК ₂	рК ₁	рК ₂
HFe(CO) ₄	Сильная кислота		-	
H ₂ Fe(CO) ₄	4.4	14.0	6.8	-
HMn(CO) ₅	7.1		-	
HCr(Cp)(CO) ₃	-		6.4	
HCo(CO) ₄	Сильная кислота		-	
H ₂ Os(CO) ₄	-	-	14.7	-
(μ-H) ₂ Os ₃ (CO) ₁₂	-	-	14.5	-
(μ-H) ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	-	-	11.9	-

Нуклеофильные свойства карбонилат-анионов ярко проявляются в реакциях с электрофилами, такими как алкилгалогениды, тозилаты, ацилгалогениды, арилгалогениды, аллилгалогениды и др. [21,22]. Так, аллилхлорид, подобно другим алкилгалогенидам, способен вступать в реакции с карбонилат-анионами таких металлов,

как Co и Mn [23]. При этом образуются продукты, аналогичные тем, что были получены из других алкилгалогенидов

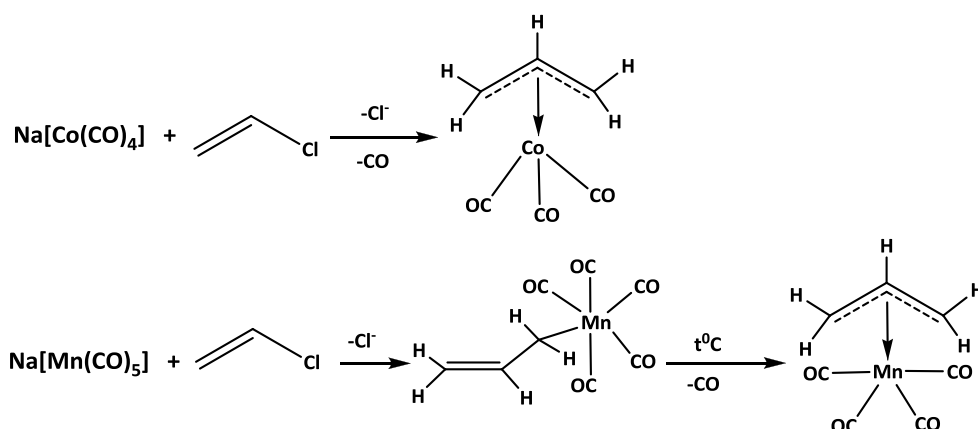


Рис. 2. Схема реакций карбонилат-анионов кобальта и марганца с аллилхлоридом

Анализ ИК- и ЯМР-спектров соединения $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{C}_3\text{H}_5)]$ указывает на то, что аллильный лиганд в нём координирован по η^3 типу [24]. Однако, в реакции аллилхлорида с $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ на первой стадии получается достаточно стабильный комплекс $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5]$ с моногапто-аллильным лигандом, который при слабом нагревании подвергается декарбонилированию, давая более стабильный η^3 -аллильный комплекс – $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4]$. Аналогичные превращения происходят в двухстадийных реакциях анионных карбонильных комплексов молибдена $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ и марганца $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ с $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$. В первой реакции при комнатной температуре образуется комплекс $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$. Слабое нагревание или УФ-облучение этого комплекса приводит к образованию продукта $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$, содержащего $\pi, \eta^2\text{-CH}_2=\text{SCH}_3$ группу. Аналогичное соединение было получено с комплексом марганца - $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ [25].

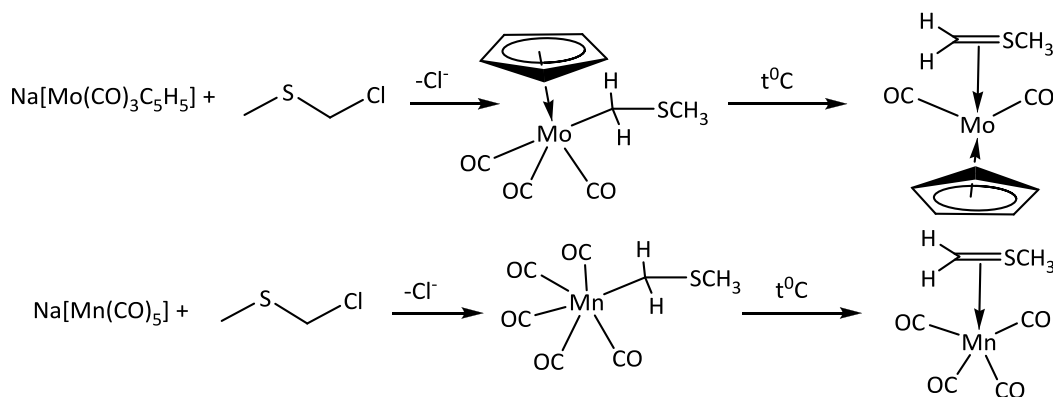


Рис. 3. Схемы реакций карбонилат-анионов молибдена и марганца с $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$

По данным ЯМР (неэквивалентность атомов водорода в CH_2 группе), а также данным рентгеноструктурного анализа связывание в этом комплексе в целом аналогично π -комплексам с олефинами. Классический пример таких комплексов – соль Цейзе ($\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Интересным аналогом координированного η^3 -аллила можно считать η^3 -бензильный лиганд. Реакция бензилхлорида с $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ приводит к моногапто-производному комплекса $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$. Пиролиз или фотолиз этого соединения приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ в качестве основного продукта. При этом с небольшим выходом образуется продукт декарбонилирования, содержащий η^3 -бензильный лиганд [26]:

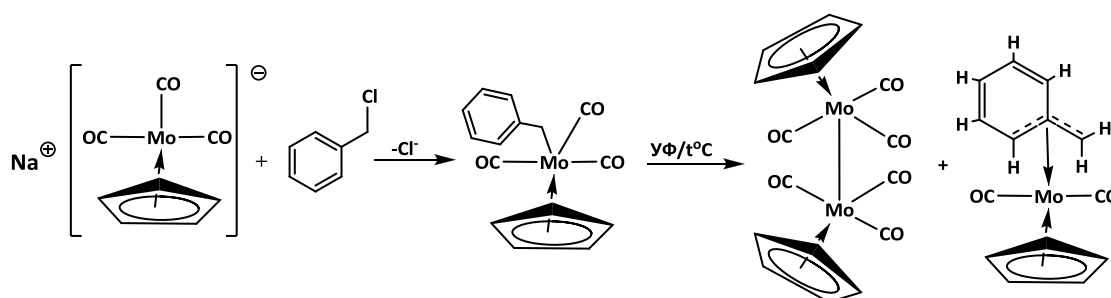


Рис. 4. Схема реакции $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ с бензилхлоридом.

Похожие комплексы образуются в случае 2- или 3-хлорметилтиофенов. Продукты реакций 2(3)-хлорметилтиофенов с $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ подвергались термическому декарбонилированию с образованием η^3 -2- и η^3 -3-тиенильных производных [27]:

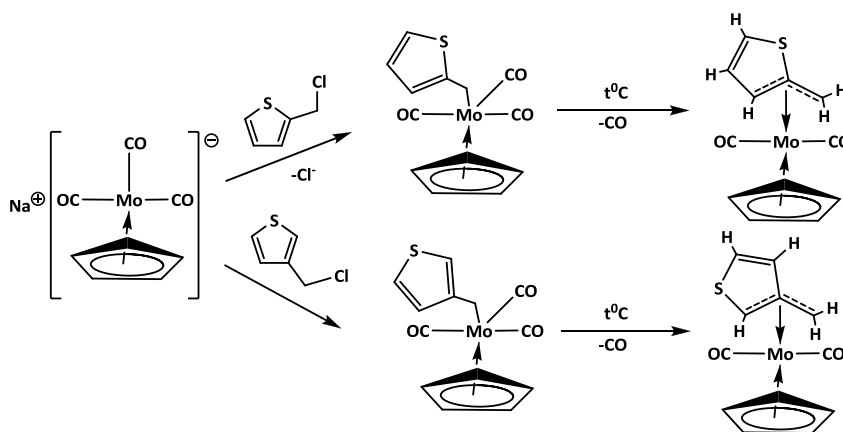


Рис. 5. Схемы реакций $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ с 2- и 3-хлорметилтиофеном

Успешное использование $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ в качестве лиганда для синтеза комплексов навело исследователей на идею использования его гомолога - $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ в аналогичных реакциях. При взаимодействии $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ с $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ был получен комплекс со стехиометрией $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$. Однако его ИК-спектр сильно отличался от спектров продуктов типа $\text{LMn}(\text{CO})_5$: он содержал интенсивную полосу

колебания $\nu(\text{CO})$ в области 1600 см^{-1} , свойственную органическому карбонилу, координированному атомом металла – ацильному лиганду. В результате это соединение оказалось циклическим ацильным производным [28]:

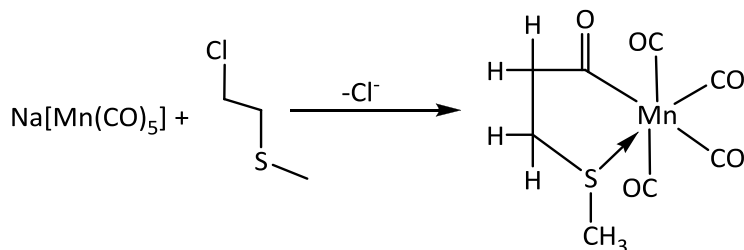


Рис. 6. Схема реакции $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ с $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

Реакция $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$ с $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ приводит к моногапто-производному $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$. УФ-облучение этого комплекса сопровождается образованием двух продуктов, один из которых представляет собой циклический ацильный комплекс, аналогичный полученному в реакции с марганцем. Второй продукт $(\text{CH}_3\text{SFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5)$ – это комплекс с терминальной меркапто-группой, образующейся в результате разрыва связи C–S [28]:

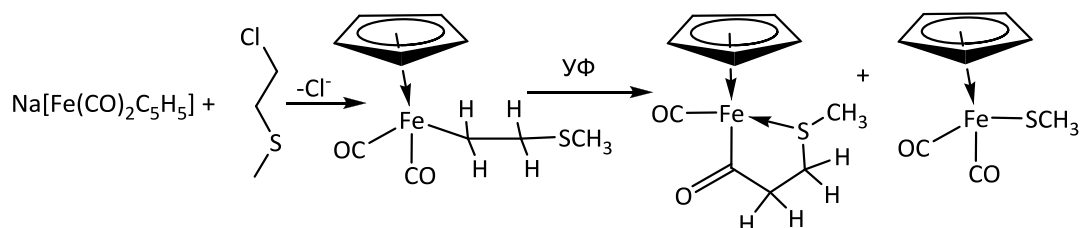


Рис. 7. Схема реакции $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$ с $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Циклические ацильные производные, аналогичные описанным выше, были также получены в реакциях галоген-замещённых алкиламинов с карбонилат-анионами металлов. Так, в реакции $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ с $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ образуется комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COMn}(\text{CO})_4$ [29]:

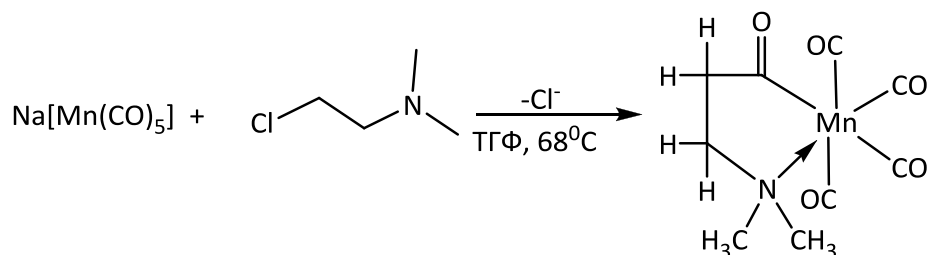


Рис. 8. Схема реакции $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ с $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Реакции 2-хлорметилпиридина с карбонилат-анионами $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ и W) интересны тем, что комплекс молибдена образует с этим реагентом циклическое ацильное производное, в то время как комплекс вольфрама – обычное моногапто-производное (Рис. 9) [29]. Такая разница в поведении аналогичных по строению

молибденового и вольфрамового анионов может быть объяснена разной прочностью связей Mo–C и W–C. Связь молибден-углерод менее прочна, что способствует её разрыву и внедрению по ней CO-группы [30]

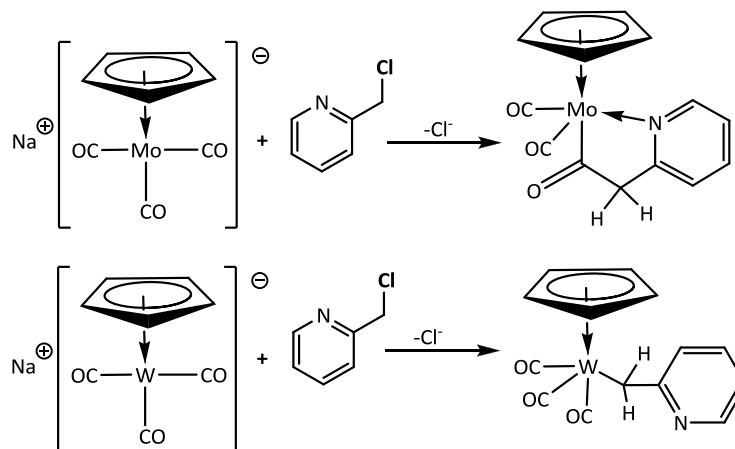


Рис. 9. Схема реакции 2-хлорметилпиридина с карбонилат-анионами $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ и W)

Высокой реакционной способностью относительно карбонилат-анионов обладают 1,1-нитрозогалогеналканы [31]. Так, нитрозоалкилбромид $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Br}$ реагирует с $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ при температуре -60°C с образованием $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$

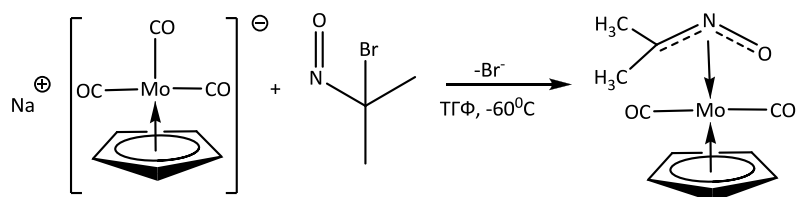


Рис. 10. Схема реакции $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ с $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Br}$

В этом соединении $(\text{CH}_3)_2\text{CNO}$ -группа координирована по η^3 -типу аналогично аллильной. Другие реакции $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Br}$ с карбонилат-анионами $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ и W) и $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ приводят к восстановлению нитрозо-группы до имино-группы, с образованием производных диметилкетимина, таких как $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{H})\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$ и W) и $[(\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}\})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (Рис. 11) [31]. Наиболее необычным продуктом реакции $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Br}$ с $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ можно считать комплекс $[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\{\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}\mu\text{-}\{\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$, строение которого установлено методом РСА:

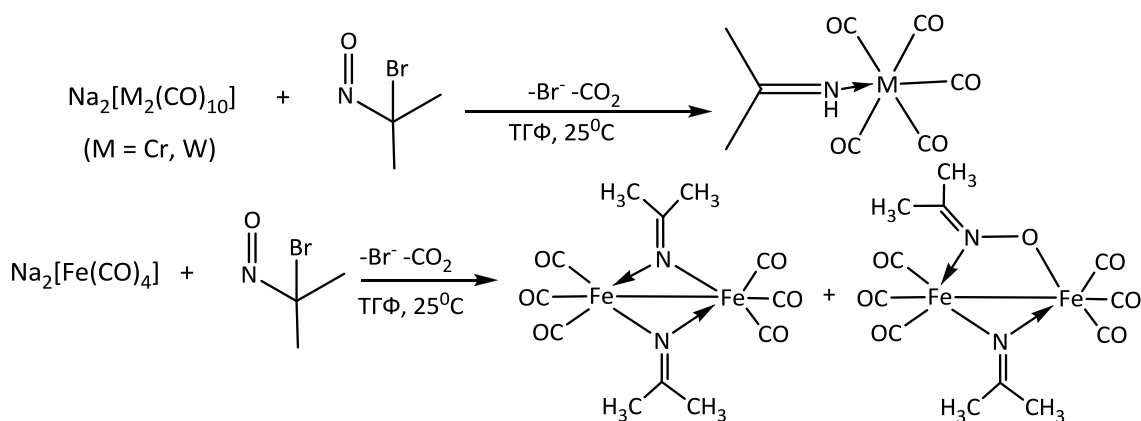
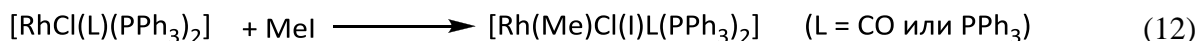


Рис. 11. Реакции карбонилат-анионов хрома, марганца и железа с $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{Br}$

1.4 Влияние лигандов на нуклеофильные свойства металлокомплексов

Как было показано выше, металлокомплексы могут быть сильными нуклеофилами, а некоторые из них называют даже «супернуклеофилами» (например $\text{Fe}(\text{CO})_4$)²⁻ [32]). Эксперимент и расчёты показали, что на нуклеофильные свойства металлокомплексов влияет и природа металла и лиганды, повышающие электронную плотность на металле. Известно, что, комбинируя лиганды, можно изменить реакционную способность комплексов, в том числе нуклеофильность. Так, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ легко реагирует с метилиодидом



Замена одного фосфина на CO с образованием $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ приводит к уменьшению его реакционной способности. Такое различие в реакционной способности – следствие больших электроноакцепторных свойств монооксида углерода в сравнении с фосфином. [33].

Замещённые третичные фосфины были использованы для установления корреляции относительной нуклеофильности металлокомплексов с электронодонорными свойствами лигандов. В результате установлено, что скорость реакции метилиодида с транс- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ уменьшается в зависимости от углеводородного радикала в ряду: $\text{n-C}_8\text{H}_{17} \geq \text{n-C}_4\text{H}_9 > \text{p-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4 > \text{p-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 > \text{p-C}_6\text{H}_{13}\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5$. Быстрее протекают реакции в случае алкильных заместителей, что связано с их большей электронодонорной способностью. Если углеродная цепочка заместителя содержит больше четырёх атомов углерода, то при дальнейшем увеличении их числа основность фосфина практически не меняется, а тенденция, наблюдаемая для первых трёх фосфинов, отражает влияние стерических факторов [8,34]. Аналогично, скорости реакций комплекса $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3]$ с метилиодидом увеличиваются реакции в ряду: $\text{R} = \text{p-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 < \text{p-MeC}_6\text{H}_4 < \text{n-C}_{16}\text{H}_{33} \leq \text{n-}$

C_8H_{17} , что связано с различиями в электронодонорных свойствах алкильных радикалов (увеличение скорости реакции с уменьшением длины алкильной цепи), возможно также со стерическими эффектами, но вероятен и эффект специфической сольватации [35].

Кинетику реакции, изображённой на схеме (Рис. 12), можно интерпретировать исходя из того, что скорость-лимитирующей стадией является нуклеофильная атака комплекса $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)L]$ ($M = Co, Rh$ или $Ir, L =$ фосфин) на MeI . Быстрая стадия - миграция алкильной группы к атому углерода карбонильной группы с образованием ацильного производного [8]:

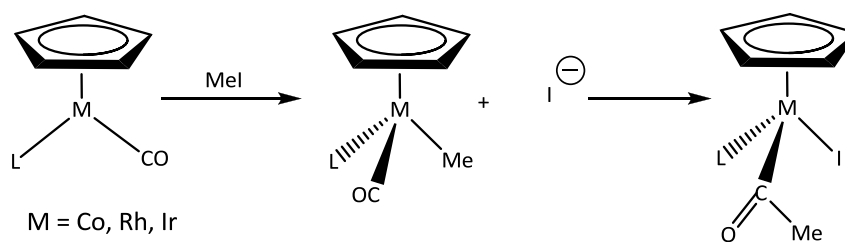


Рис. 12. Схема реакций $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)L]$ ($M = Co, Rh$ или $Ir, L =$ фосфин) с MeI

Увеличение количества алкильных радикалов в фосфиновом лиганде ($PPh_3; PPh_2Me; PPhMe_2$) приводит к увеличению скорости реакции. Так как метильные группы имеют малый размер, наблюдаемая тенденция отражает в основном электронные эффекты. Тем не менее, стерические факторы играют в таких реакциях достаточно важную роль. Например, комплекс с $P(C_6H_{11})_3$ лигандами, обладающий наибольшей основностью среди других комплексов с фосфиновыми лигандами в реакциях с MeI , продемонстрировал наименьшую скорость, что объясняется стерическими затруднениями, обусловленными большим объёмом циклогексильных колец [35].

1.5 Нуклеофильные реакции металл-анионов с полифторсоединениями

Известны немногочисленные реакции металл-анионов с полифторсоединениями, такими как полифторолефины (ациклические и циклические), полифторароматические соединения (в том числе азотсодержащие) и перфторацетилены. Атомы углерода в таких соединениях несут существенный заряд δ^+ , что делает их хорошими электрофилами в реакциях с металл-анионами. При этом образуются как продукты простого замещения фтора, так и продукты различного рода перегруппировок.

1.5.1 Реакции металл-анионов с полифторолефинами

Анионы $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$; $[Re(CO)_5]^-$ и $[Mn(CO)_5]^-$, являющиеся самыми сильными нуклеофилами среди моноядерных карбонилсодержащих комплексов, замещают фтор в мягких условиях в перфторциклогексене, перфторциклобутене [36]. При этом замещается

атом фтора, расположенный при двойной связи, с образованием соответствующего σ -металлокомплекса. В реакциях с перфторпропеном соответствующие комплексы получены только для анионов железа и рения. Анион $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ с перфторпропеном напрямую не реагирует:

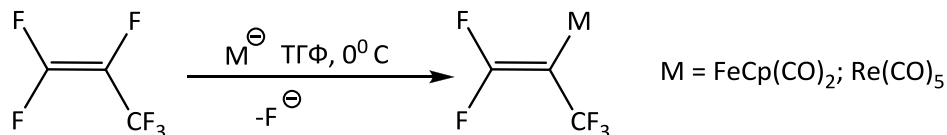


Рис. 13. Схема реакции карбонилат-анионов железа и рения с перфторпропеном

При взаимодействии $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^-$ с перфторциклогексеном образуются два изомерных продукта замещения фтора (Z-, E-изомеры):

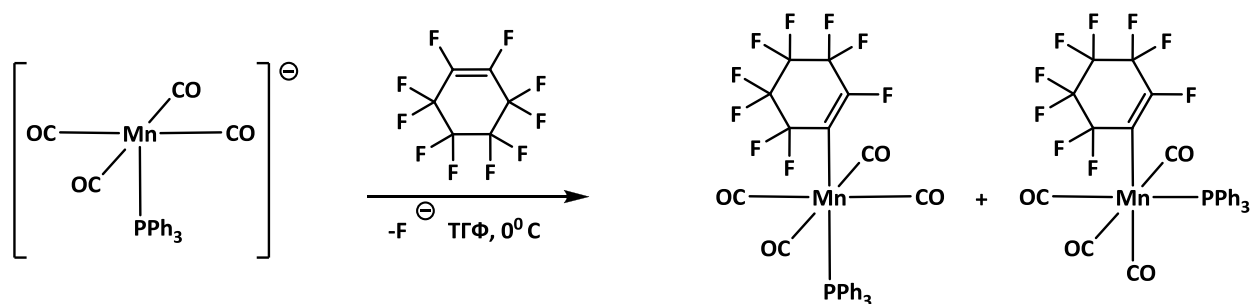


Рис. 14. Схема реакции $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^-$ с перфторциклогексеном

Анионы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ и $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ в реакции с перфторэтиленом образуют устойчивые σ -перфторвинильные комплексы [36]:

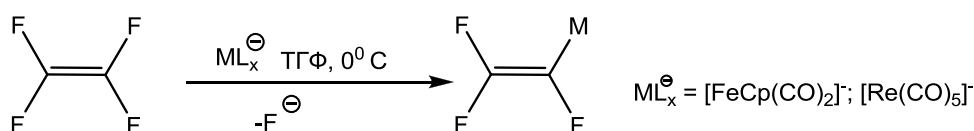


Рис. 15. Схема реакций $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ и $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ с перфторэтиленом

1.5.2 Реакции металл-анионов с монозамещёнными перфторбензолами

В реакции аниона циклопентадиенилдикарбонилжелеза ($[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$) с хлор-, бром-, йодпентафторбензолами может замещаться как фтор, так и другой атом галогена, что приводит к образованию смеси нескольких продуктов, один из которых содержит водород в положении 4 ароматического кольца, вероятно перешедший в лиганд из растворителя [37]:

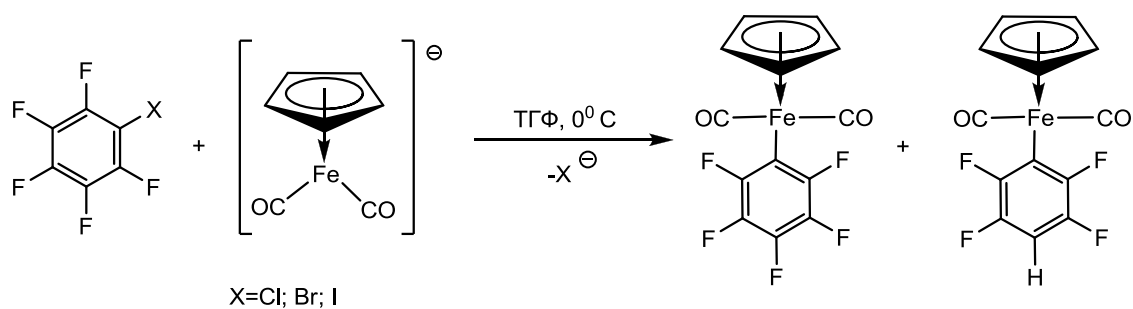


Рис. 16. Схема реакции $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ с галогенпентафторбензолами

В случае использования пентафторбензонитрила, образуются два продукта, в которых нитрильная группа сохраняется и занимает *пара*- или *мета*-положения в ароматическом кольце [37]:

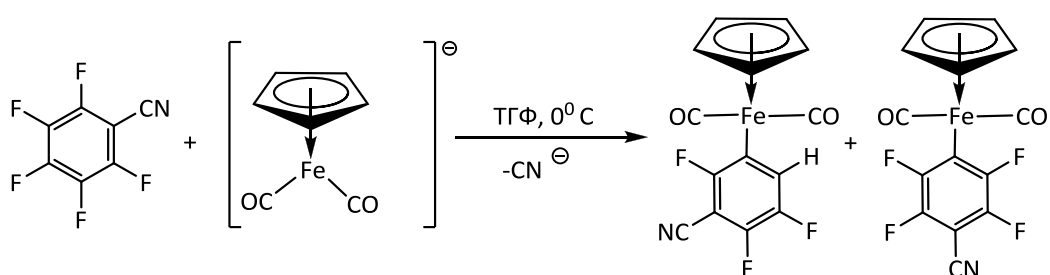


Рис. 17. Схема реакции $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ с пентафторбензонитрилом

Реакция с этилперфторбензоатом даёт один продукт, аналогичный одному из изомеров, полученному в реакции с перфторбензонитрилом [37]:

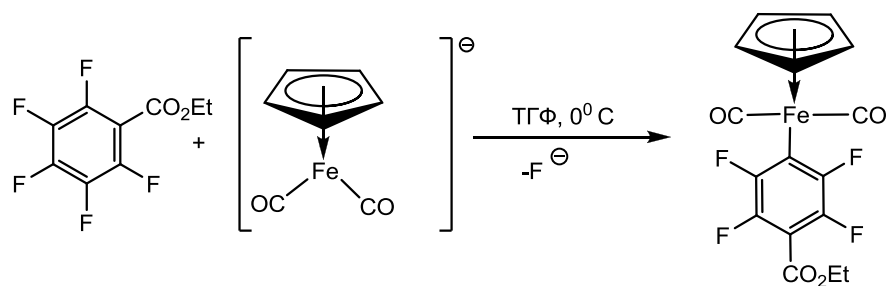


Рис. 18. Схема реакции $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ с этилперфторбензоатом

1.5.3 Реакции металл-анионов с тетрафторбензолами

Тетрафторбензолы (использованы 1,2,3,4- и 1,2,3,5- изомеры) также реагируют с циклопентадиенилдикарбонилжелезом с образованием продуктов замещения одного из атомов фтора (Рис. 19) [37]. При этом в одном из комплексов происходит перегруппировка в ароматическом кольце, что приводит к образованию двух изомеров:

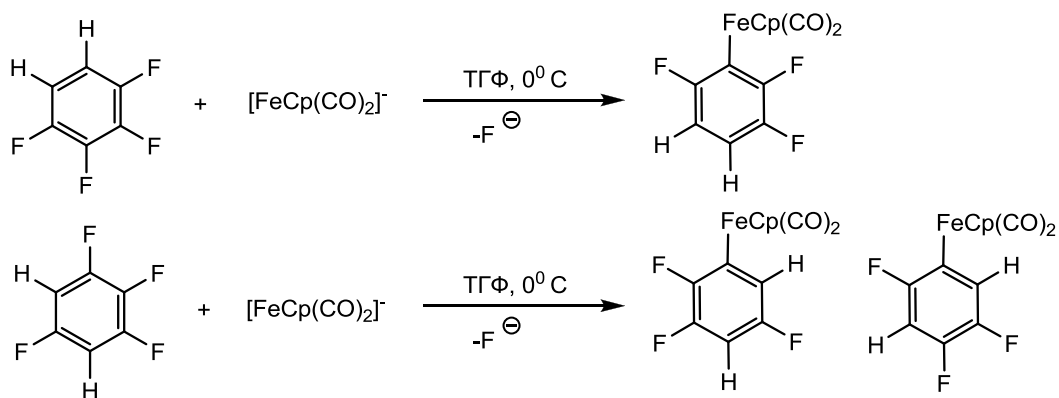


Рис. 19. Схема реакции $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ с 1,2,3,4-тетрафторбензолом

Реакция тетрафторфталодинитрила с различными металл-анионами приводит к продуктам, аналогичным полученному с 1,2,3,4-тетрафторбензолом [37]:

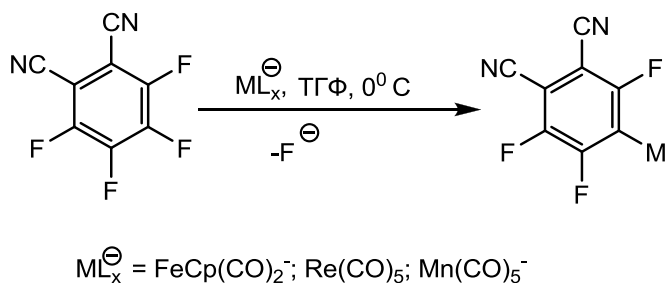


Рис. 20. Схема реакций тетрафторфталодинитрила с карбонилат-анионами железа, рения и марганца

1,2-бис(диэтилтетрафторфталат) реагирует с циклопентадиенилдикарбонилферратом натрия, а также с пентакарбонилренатом и манганатом натрия, образуя аналогичные комплексы [37]:

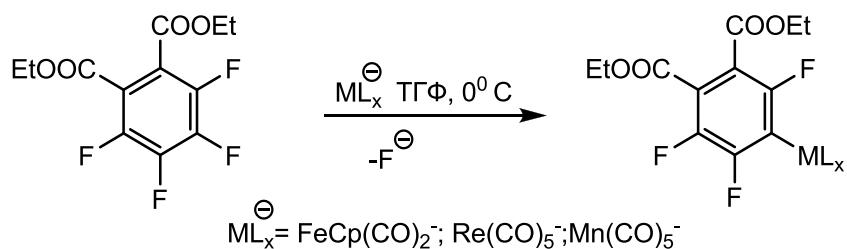


Рис. 21. Схема реакций диэтилперфторфталата с карбонилат-анионами железа, рения и марганца

Реакция $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ с 1,2-диидотетрафторбензолом приводит к трём продуктам, только один из которых содержит йод. Один из продуктов был также получен авторами в аналогичной реакции с 1,2,3,4-тетрафторбензолом:

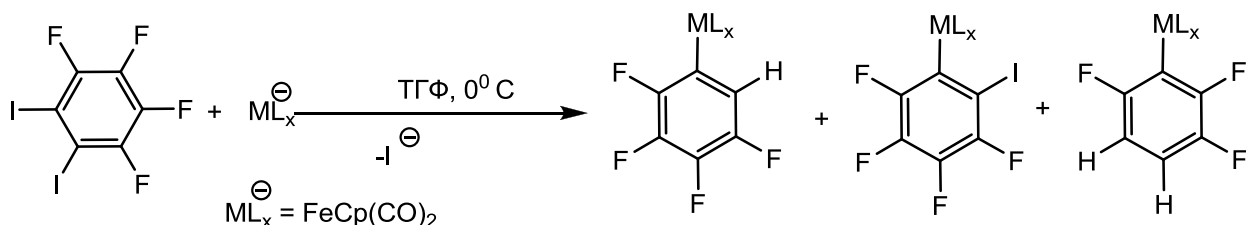


Рис. 22. Схема реакции $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ с 1,2-диодтетрафторбензолом

Экспериментальные данные позволили авторам предложить для этой реакции механизм, включающий захват протона из растворителя [37]:

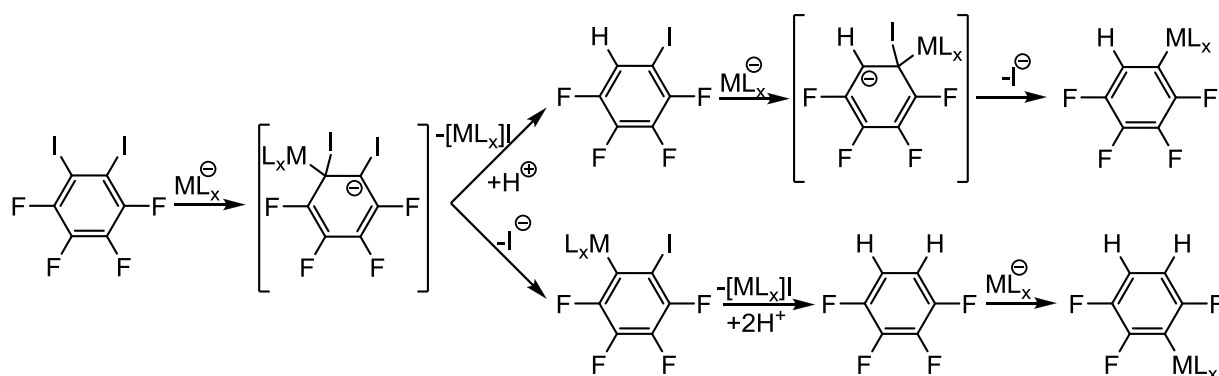


Рис. 23. Предполагаемый механизм перегруппировки

1.5.4 Реакции карбонат-анионов с азотсодержащими фторароматическими соединениями

Перфторпиридин, перфторпиридазин, перфтортриазин взаимодействуют с металл-анионами с образованием продуктов замещения одного атома фтора [38]:

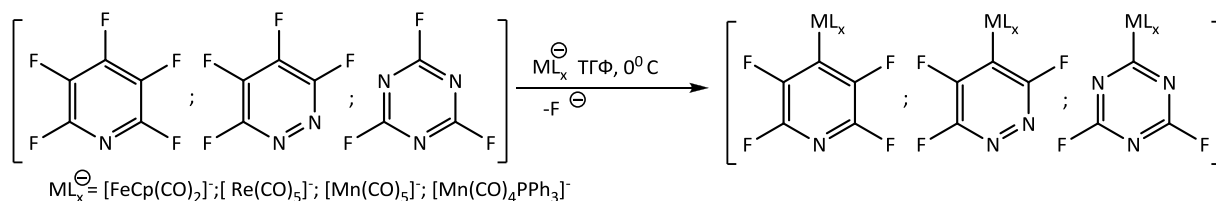


Рис. 24. Общая схема реакций перфторазинов с металл-анионами

1.5.5 Реакции с перфторалкинами

Перфторированные алкины также способны вступать в реакции с карбонат-анионами. Перфторбут-2-ин реагирует с анионом $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, образуя комплекс с лигандом перфторалленильного типа. В случае реакции с анионом пентакарбонилрения, кроме комплекса с аналогичным лигандом, образуются более сложные продукты димеризации исходного перфторуглеводорода [39]:

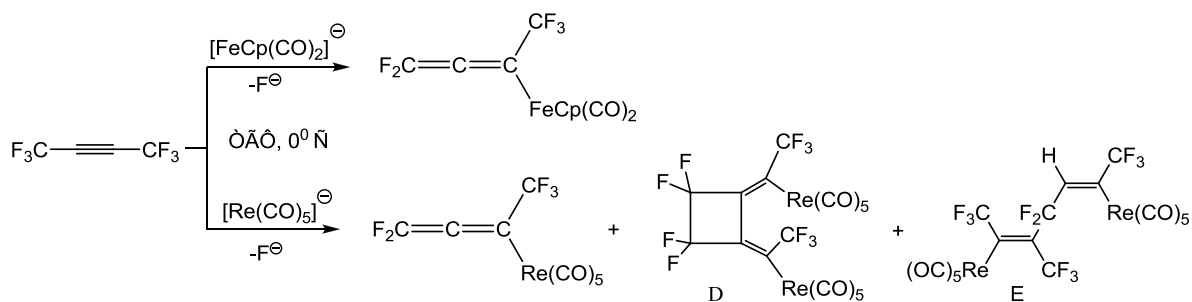


Рис. 25. Схема реакций перфторбут-2-ина с карбонилат-анионами железа и рения

Авторы предложили механизм этой реакции (Рис. 26), предполагающий образование промежуточного анионного комплекса В, который способен терять фторид-ион с образованием алленильного комплекса (С), после чего комплексы В и С реагируют между собой, с образованием двух новых диеновых комплексов D и E

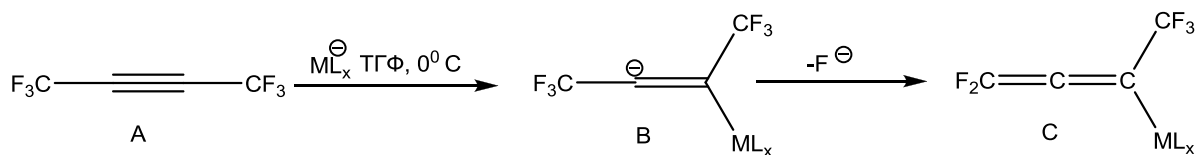


Рис. 26. Предполагаемый механизм реакции перфторбут-2-ина с карбонилат-анионами железа и рения

При использовании 3,3,3-трифторпропина в реакции с некоторыми металл-анионами образуются *cis*-трифторпропенильные комплексы [40]:

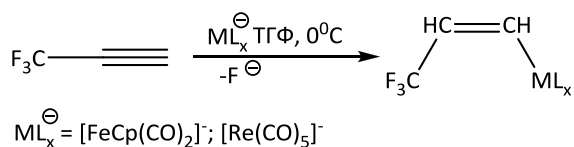


Рис. 27. Схема реакций 3,3,3-трифторпропина в реакции с карбонилат-анионами железа и рения

Пентафторфенилацетилен в этой же реакции ведёт себя несколько иначе. С пентакарбонилренатом получается только продукт замещения по фенольному кольцу, а с анионным комплексом железа образуется ещё и продукт замещения по винильному фрагменту [21]:

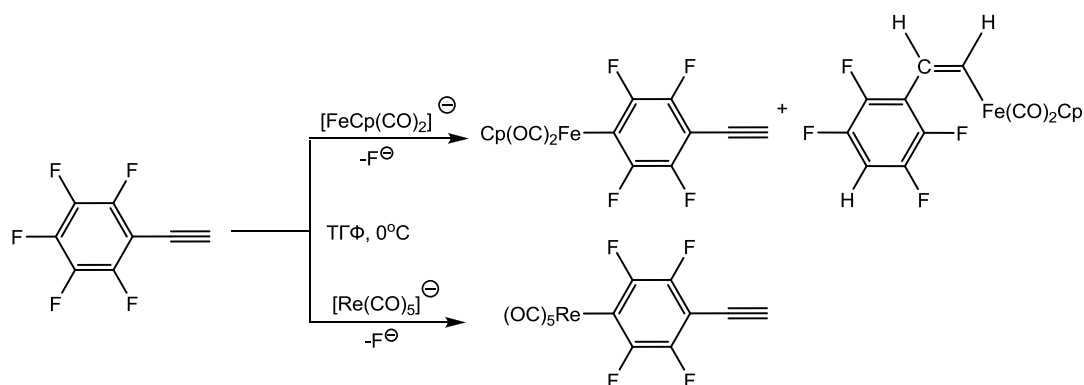


Рис. 28. Схема реакций пентафторфенилацетилена с карбонилат-анионами железа и рения

Понятно, что механизм этой реакции более сложен, чем одностадийное замещение и, как и в случае более простых ацетиленов, включает стадию захвата протона из растворителя.

1.6 Нуклеофильные свойства халькогенсодержащих карбонильных комплексов

Введение элементов 16 группы периодической системы в карбонильные комплексы переходных металлов помогает стабилизировать активные металлокаркасы и получать полифункциональные соединения с новыми химическими свойствами [41,42]. Многие халькогенсодержащие отрицательно заряженные карбонильные комплексы обладают нуклеофильными свойствами и способны вступать в реакции с различными органическими электрофилами, в частности с галогенуглеводородами [43,44]:

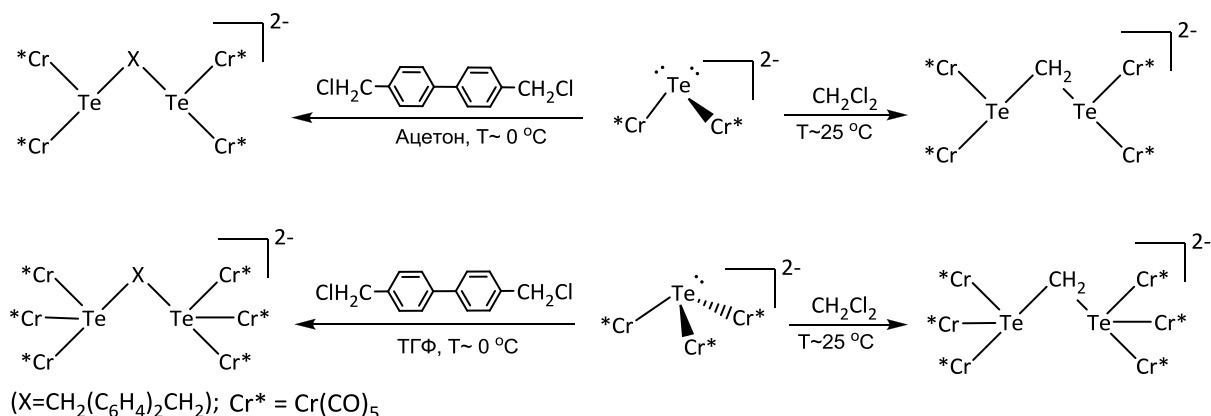


Рис. 29. Схема реакций теллуокарбонильных комплексов хрома с дихлорметаном и бисбензилдихлоридом

Отрицательный заряд в таких комплексах в основном находится на атоме халькогена, поэтому замещение атомов галогена в галогенуглеводородах происходит с образованием связей халькоген-углерод.

Теллуросодержащий комплекс железа $\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}$ взаимодействует с галогенуглеводородами с образованием различных продуктов внедрения по связи Fe-Te [45]:

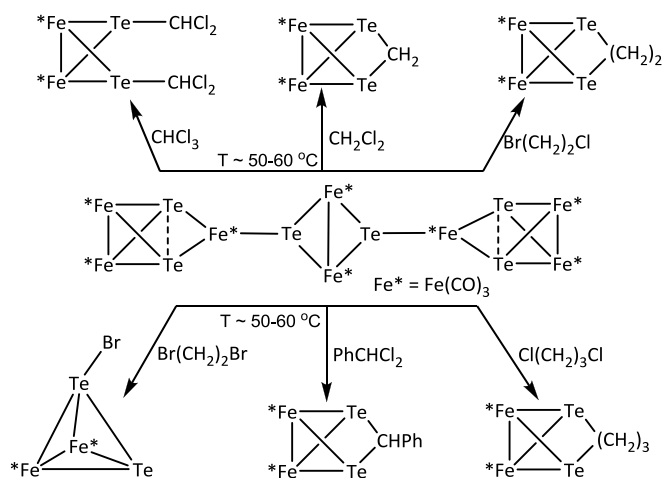


Рис. 30. Общая схема реакций $\text{Fe}_8\text{Te}_6(\text{CO})_{24}$ с различными галогенуглеводородами

Рассмотренные выше реакции являются демонстрацией того, что нуклеофильность кластерных комплексов может быть обусловлена не только наличием заряда на атомах металла, но и локализацией заряда на лигандах. Такие процессы также являются примерами активации галогенуглеводородов и, в частности, хлористого метилена.

1.7 Галогенофильные реакции

Как уже отмечалось в части 1.1, реакции нуклеофильного замещения могут представлять собой атаку не только по атому углерода, но и по связанной с ним частице; при этом уходящей группой выступает карбанион. В случае если атака осуществляется по атому галогена (см. ур. 5), такие реакции называют галогенофильными. Возможность протекания реакции по галогенофильному механизму определяется как строением органического галогенида, так и природой нуклеофила. Немаловажную роль играет также эффективность связывания карбаниона, который образуется в галогенофильной реакции, и конкуренция с обычными $\text{S}_{\text{N}}\text{C}$ -реакциями.

Важным классом галогенофильных реакций является реакция обмена металл-галоген. Эти реакции относятся к наиболее быстрым гетеролитическим процессам, которые протекают быстро даже при температурах до -130°C . Взаимодействие бутиллития с первичными алкилиодидами протекает всего несколько минут, а арилиодиды ещё более реакционноспособны. Проведение реакций при столь низких температурах позволяет не затрагивать многие функциональные группы, обычно реагирующие с $\text{RLi} - \text{CN}$, CO_2R , CO_2Li , o-NO_2 , CH_2Cl , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ [46,47]. Нуклеофильная

атака по атому галогена приводит к образованию новой пары электрофил/нуклеофил - (R'Hal)/(RM), которые в могут далее взаимодействовать друг с другом, давая продукт сочетания RR':



Реакция обмена металл-галоген в данном случае является первой стадией в процессе замещения галогена на нуклеофил. Такой «галогенофильный» механизм нуклеофильного замещения встречается в системах, склонных к галогенофильной атаке, особенно если прямая реакция нуклеофильного замещения затруднена, а реакция NuHal + R⁻, протекает легко и приводит к продукту замещения с большим выходом [48]. Обмен металл-галоген является первой стадией в реакциях с образованием продуктов кросс-сочетания в реакциях AlkLi с ArHal (Hal = Br, I) [3,49–53]. Стадия обмена металл-галоген в таких системах протекает быстрее, чем вторая. Поэтому при последовательном добавлении RLi и R'Hal к ArHal, можно «перехватить» промежуточно образующийся ArLi [54].

Следует отметить, что нуклеофильное замещение по галогенофильному механизму весьма характерно для анионов карбонил переходных металлов в реакциях с ароматическими, винильными и ацетиленовыми галогенпроизводными. Этот механизм подтверждён для реакций [CpFe(CO)₂]K, [Re(CO)₅]Na, с активированными арил- и алкенилбромиды, иодидами и хлоридами с помощью метода анионных «ловушек» [44,55,56]:

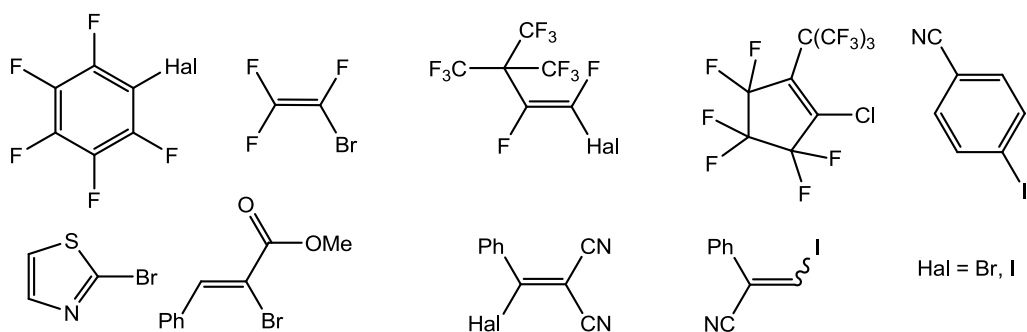


Рис. 31. Примеры соединений, для которых подтверждено протекание нуклеофильного замещения по галогенофильному механизму с [CpFe(CO)₂]K и [Re(CO)₅]Na

Галогенофильные реакции с участием карбонилметаллатов протекают не только с полифторсоединениями, но также и с нефторированными винилбромиды и иодидами [55], и с такими соединениями, как PhHalC=C(CN)₂ (Hal = Cl, Br, I) [57], хотя последние активированы для замещения по классическому механизму присоединения-элиминирования.

Галогенофильные реакции нередко приводят к продуктам, которые невозможно получить в карбофильных реакциях. Так, реакции карбонилат-анионов рения и в ряде случаев марганца, приводят к образованию продуктов атаки карбаниона по углероду CO - галогено-(ацил)металлатов вместо нейтральных комплексов $RM(CO)_5$, которые можно было бы ожидать в обычной реакции нуклеофильного замещения

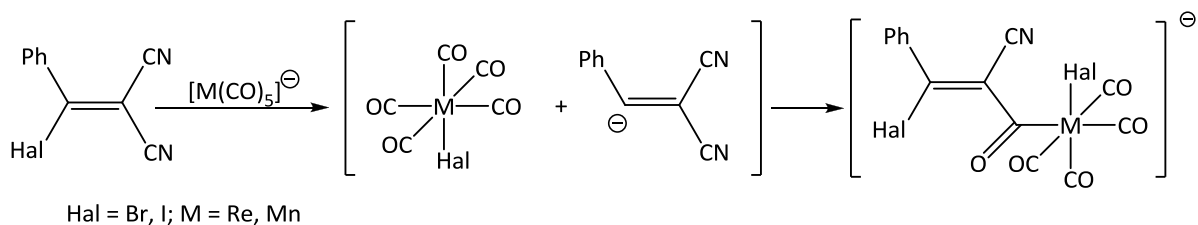


Рис. 32. Схема образования галогено-(ацил)металлатов

Галогенофильный механизм доказан для нуклеофильного замещения в бром- и иодфенилацетилене под действием анионов $[CpM(CO)_3]^-$ и $[Cp^*M(CO)_3]^-$ (M = Cr, Mo, W; $Cp^* = \eta^5-C_5H_5$) [58]. Так, если в реакционный раствор при низкой температуре ввести воду, то вместо продукта замещения образуются галогенид $CpM(CO)_3Hal$ (Hal = Br, I) и фенилацетилен, что служит наглядным доказательством механизма реакции

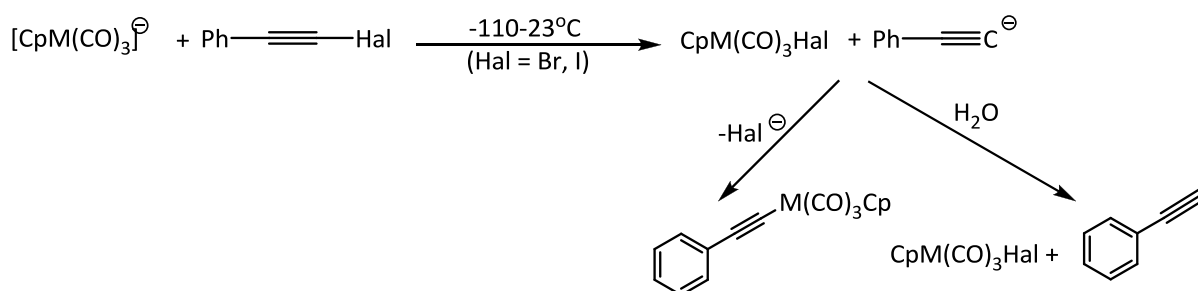


Рис. 33. Схема реакции $CpM(CO)_3Hal$ (Hal = Br, I) с галогенофенилацетиленом

Галогенофильные реакции наиболее характерны для активированных органических галогенидов и таких нуклеофилов, как тиолаты, стабилизированные карбанионы и производные трёхвалентного фосфора. Однако особенно высокую галогенофильность проявляют $AlkLi$ и различные элемент- и металлцентрированные анионы. В реакциях с такими нуклеофилами, особенно металлцентрированными анионами, галогенофильный механизм достаточно часто лежит в основе образования обычных (а иногда и необычных) продуктов нуклеофильного замещения в арил-, винил-, алкинил-, и реже в алкилгалогенидах.

1.8 Активация хлористого метилена

Существующие данные об активации хлористого метилена свидетельствуют о том, что он может взаимодействовать с металлокомплексами различными способами. Известны примеры координации хлористого метилена металлом непосредственно через атомы хлора. Координация может осуществляться как через один [59,60], так и через два атома хлора [61,62]. Комплексы такого типа известны для серебра, рутения, родия, рения и платины. Однако координация CH_2Cl_2 через атомы хлора не приводит к дальнейшим его превращениям по связи углерод-хлор. Большинство таких соединений, по-видимому, существуют только в кристаллическом состоянии, а в растворе они теряют хлористый метилен

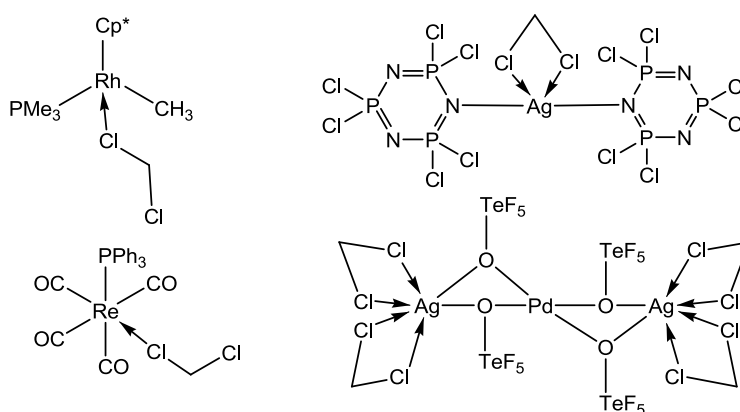


Рис 34. Примеры комплексов с монодентатной и бидентатной координацией хлористого метилена через атомы хлора

Примеров же реальной активации и превращений хлористого метилена описано мало, и большинство из них представляют собой процессы, протекающие в довольно жёстких условиях. В обзорной работе [63] показаны примеры активации хлористого метилена комплексами железа, рутения, родия, осмия, вольфрама и железа. Для эффективной активации CH_2Cl_2 обычно используется высокая температура и, часто, повышенное давление. Так, например, при адсорбции хлористого метилена на поверхности палладия и последующем нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование метана и этилена. По данным спектрометрических исследований, проведённых авторами, на поверхности металла хлористый метилен диссоциирует на метилен и хлор, а метилен, в свою очередь, диссоциирует на углерод и водород. Различные пути рекомбинации этих частиц приводят к образованию этилена и метана [64]:

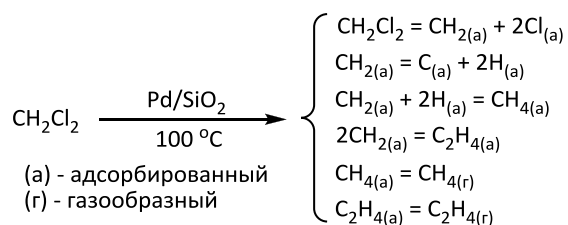


Рис. 35. Активация хлористого метилена металлическим палладием

При пропускании паров хлористого метилена над натрием, разогретым до 300 °С, образуется этилен. Если использовать смесь паров хлористого метилена с водородом, то образуется ещё и метан. Авторы полагают, что это также связано с образованием свободных метиленовых частиц [65].

Существует также пример газовой реакции, в которой свободные атомы переходных металлов, полученные методом лазерной абляции, взаимодействуют с хлористым метиленом. В результате образуются карбеновые комплексы этих металлов, содержащие связанный метилен [66,67]. При совместной адсорбции хлористого метилена и этилбромидом на оксиде алюминия при нагревании до 150 °С происходит каталитическая интерконверсия реагентов, приводящая к получению различных продуктов обмена галогенами [68]. Добавление в реакцию смесь солей соответствующих галогеноводородных кислот упрощает этот процесс

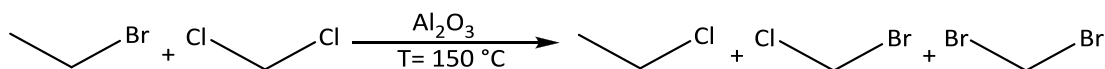


Рис. 36. Каталитический метатезис галогенуглеводородов на оксиде алюминия

Известны немногочисленные случаи активации хлористого метилена в более мягких условиях, в основном с участием комплексов переходных металлов. Наиболее яркий пример – взаимодействие диметил(бис-(дифенилфосфино)-этан)железа с хлористым метиленом при комнатной температуре с образованием метана, этана и этилена. [69]:

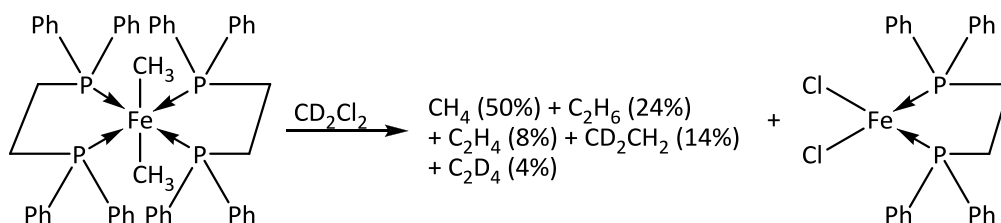


Рис. 37. Схема реакции диметил(бис-(дифенилфосфино)-этан)железа с хлористым метиленом

Реакция, по-видимому, протекает через образование комплекса с координированным метиленом. Об этом свидетельствуют данные, полученные при использовании дейтерированного реагента. Следует отметить, что исходный комплекс чрезвычайно

чувствителен к кислороду воздуха и воде, что требует специальных условий проведения такого эксперимента.

Известен пример активации хлористого метилена в нормальных условиях комплексом родия с циклооктадиеном и фосфорсодержащим α -аминопиридиновым лигандом. Этот комплекс в среде хлористого метилена при комнатной температуре теряет циклооктадиен, образуя два димерных продукта. Один из этих димерных комплексов содержит мостиговую метиленовую группу.

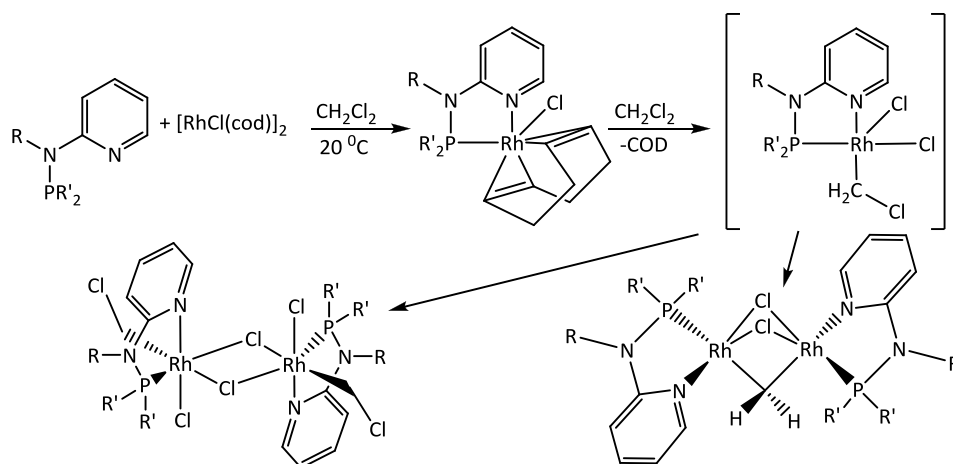


Рис. 38. Схема реакции $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ с фосфорсодержащим α -аминопиридином

Авторы предполагают, что реакция идёт через образование интермедиата, представляющего собой продукт окислительного присоединения к комплексу хлористого метилена [70]. Китайские учёные сообщают о необычной активации хлористого метилена тетрахлоридом титана и магнием [71]. В этой реакции образуется квадратный комплекс, в котором титан и магний связаны метиленовым и хлорным мостиками

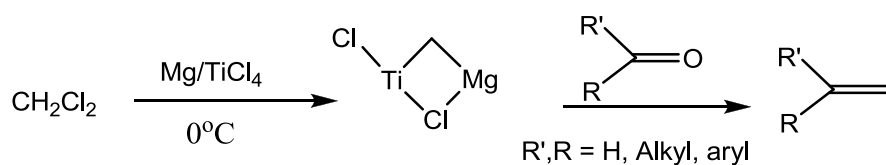


Рис. 39. Реакция хлористого метилена с тетрахлоридом титана и магнием

Полученный таким образом комплекс затем вступает в реакции с альдегидами и кетонами, в результате которых последние превращаются в олефины. Важно отметить, что реакция идёт при низкой температуре, что в данном случае говорит об экзотермичности процесса.

Интересный пример активации хлористого метилена продемонстрировал П. Бронштейн с сотрудниками [72]. В этой реакции происходит окислительное присоединение хлористого метилена к фосфиновому комплексу кобальта, с последующей внутримолекулярной перегруппировкой с замещением хлора в лиганде « CH_2Cl »

триалкилфосфином. Далее происходит довольно сложная реакция между исходным и вновь образовавшимся комплексами

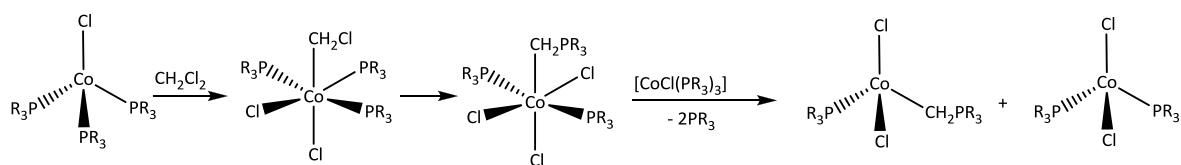


Рис. 40. Реакция хлористого метилена с трис(триалкилфосфин)хлоридом кобальта

Фотокаталитическая реакция $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ с хлористым метиленом приводит к отщеплению CO и окислительному присоединению CH_2Cl_2 с образованием, как и в предыдущей реакции, комплекса с хлорметильным лигандом [73]:

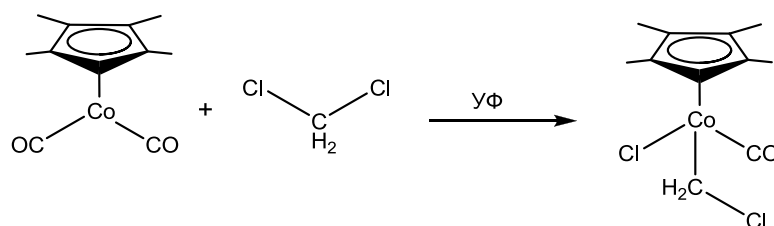


Рис. 41. Реакция $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ с хлористым метиленом

Возможны также реакции активации хлористого метилена с разрывом двух связей C-Cl. Например, анионный фосфорсодержащий тиолатный комплекс ванадия (III) реагирует с хлористым метиленом с образованием соединения, содержащего метиленовый мостик. Происхождение CH_2 -группы из хлористого метилена было подтверждено с помощью замены CH_2Cl_2 на CD_2Cl_2 [74].

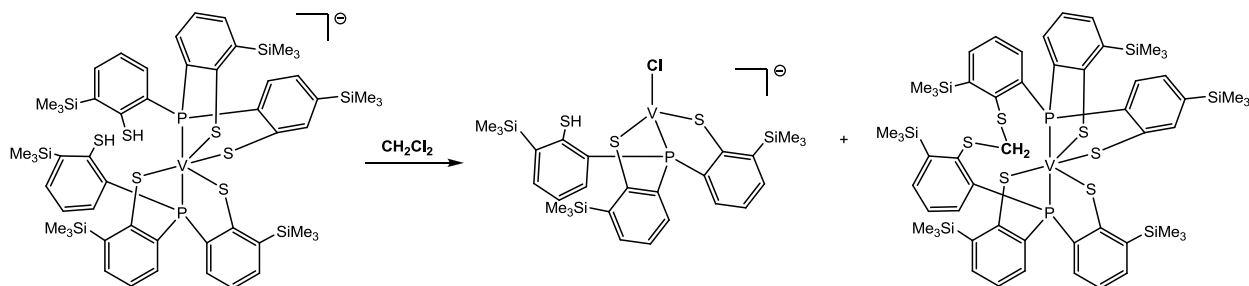


Рис. 42. Реакция хлористого метилена с тиолатным комплексом ванадия (III)

Приведённые выше примеры показывают, что хлористый метилен, часто используемый в координационной химии в качестве относительно инертного растворителя, может быть активирован и вступает в реакции с различными металлокомплексами, хотя, чаще всего, это требует достаточно жёстких условий. Наиболее эффективными с точки зрения активации CH_2Cl_2 являются реакции окислительного присоединения и нуклеофильного замещения, так как они протекают в наиболее мягких условиях.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Общая часть

Все реакции проводились в свежеперегнанных растворителях в атмосфере аргона. Для хроматографии использовалась лёгкая фракция петролейного эфира (T_k 40-70 °С). Большинство коммерчески доступных реагентов использовались без дополнительной очистки. Жидкие амины перегонялись над твёрдым NaOH или Na. Исходный комплекс $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$ синтезировался по стандартной методике [14]. Для анализа реакционных смесей и разделения продуктов реакции использовался метод ТСХ на пластинах Silufol для качественного определения и на стеклянных пластинах с носителем “Silica gel 60 PF₂₅₄” фирмы Merck для количественного разделения. ИК спектры записаны на спектрометре Scimitar FTS 2000 в гексане или CCl₄. Спектры ¹H ЯМР регистрировались на приборе Bruker MSL-500 в CDCl₃ или смеси CDCl₃/CCl₄ на частоте 500 МГц, внутренний эталон ТМС или ГМДС, спектры ¹³C ЯМР регистрировались на частоте 125 МГц, спектры ¹⁹F ЯМР регистрировались на частоте 470 МГц. РСТА проведён по экспериментальным данным, полученным по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex CCD (графитовый монохроматор, MoK_α, $\lambda = 0,71\text{Å}$). Оптическое вращение записывали на автоматическом поляриметре PolAАг 3005.

2.2 Методики синтезов

Реакция $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$ с морфолином в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$ (1) (50 мг, 0,059 ммоль) и морфолина (47 мг, 0,55 ммоль) в 5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 18 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (4:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным 0,8 [$(\mu-H)Os_3(\mu-Cl)(CO)_{10}$] **5**, 5,5 мг, 12%), 0,7 [$(\mu-H)Os_3(\mu-OH)(CO)_{10}$] **6**, 8 мг, 18%), 0,5 [$(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-CH=CH-NC_4H_8O)$] **3**, 4 мг, 9%), 0,4 [$(\mu-H)(\mu-Cl)Os_3(CO)_9(:C(CH_3)NC_4H_8O)$] **4**, 10 мг, 22%). Спектры комплексов **5** и **6** совпадают с литературными данными [81, 82].

Для комплекса **3** ИК (гексан, ν_{CO} , см⁻¹): 2096 ср; 2050 с; 2039 ср; 2014 с; 1999 с; 1988 сл; 1983 сл; 1969 с. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д.): 6,9 д. (1H, 1CH; J³(CHCH) = 13,3 Гц); 4,69 дд. (1H, 1CH; J³(CHCH) = 14,1; J³(CH- μ -H) = 2,5 Гц); 3,7 –3,9 4 (8H, 4CH₂ морфолин); -16,7 д.

(1H, μ -H; $J^3(\text{CH}-\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц.). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 189,1 с., 187,6 с., 179,1 с., 176,2 с., 174,2 с., 173,5 с., 173,4 с. Найдено, %: С 20; Н 1,3; N 1,45; вычислено, %: С 19,94; Н 1,15; N 1,45.

Для комплекса **4** (смесь изомеров) ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2095 ср; 2057 с; 2015 с; 2008 ср; 2004 ср; 1997 ср; 1983 сл; 1975 сл; 1947 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,60 – 4,43 (8H, 4CH₂ морфолин); 2,99 с (3H, C-CH₃ – мин. изомер); 2,96 с (3H, C-CH₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, μ -H – осн. изомер); -15,30с (1H, μ -H – мин. изомер). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 229с. (1C, C-карбен); 184,7 с., 184,07 с., 183,5 с., 179,2 с., 179 с., 177,4 с., 176,7 с., 172,8 с., 172,7 с. (9C, 9CO); 67,8 с., 67,1 с., 63,1 с., 52 с., 41 с. (4C, 4CH₂ морфолин). Найдено, %: С 18,80; Н 1,1; N 1,50; вычислено, %: С 18,52; Н 1,23; N 1,44. Из раствора гексан/хлористый метилен (5:1) были получены монокристаллы основного изомера и выполнен его РСтА.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином в винилиденхлориде.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (101 мг, 0,119 ммоль) и морфолина (105 мг, 1,205 ммоль) в 5 мл винилиденхлорида выдерживали 18 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакцию смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли три основные фракции с Rf равным 0,8 ($[(\mu\text{-H})_2(\mu_3, \eta^2\text{-CHC-NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_9]$ **21**, 11,4 мг, 10%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **3**, 16,8 мг, 14%), 0,4 (**4**, 43 мг, 37%).

Для комплекса **21** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2102 ср; 2073 с; 2047 с; 2019 с; 2000 с; 1985 ср; 1979 ср; 1969 сл; 1941 сл cm^{-1} .

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином в транс-1,2-дихлорэтилене.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (70 мг, 0,082 ммоль) и морфолина (66 мг, 0,75 ммоль) в 2,5 мл транс-1,2-дихлорэтилена выдерживали 4 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакцию смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным 0,8 (**5**, 5,7 мг, 11,4%), 0,7 ($[(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH=CH}_2)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **2**, ~1 мг, 1,2%), 0,6 (**6**, 5,7 мг, 8%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **3**, 16,8 мг, 14%).

$\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **3**, 33,6 мг, 45,3%), 0,4 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_9]$ **20**, 15 мг, 19%).

Для комплекса **20** ИК (Гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2104 сл; 2063 с; 2022 оч.с; 2006 с; 1999 с; 1988 ср; 1982 ср, 1969 сл; 1941 ср. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,25 с, 4-3,93 сл.с., 3,74 с, 3,63-3,37 сл.с, 1,47 с, 1,25 с, -12,39 с, -14,30 с.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином в трихлорэтилене.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (84 мг, 0,098 ммоль) и морфолина (80 мг, 0,910 ммоль) в 5 мл трихлорэтилена выдерживали в течение 17 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) раствор пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, и твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (5:1). Выделяли четыре основных фракции с R_f равным 0,8 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{C}\text{-CO}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_9]$) **24**, 4 мг, 5%), 0,7 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$) **22**, 21,57 мг, 26%), 0,6 ($[(\mu\text{-CO})(\mu_3, \eta^2\text{-CHC}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Os}_3(\text{CO})_9]$) **23** 11 мг, 13,2%), 0,5 (**18** 10 мг, 12%).

Для комплекса **23** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2093 сл; 2056 с; 2038 с; 2018 ср; 1995 ср; 1987 сл, 1960 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4,0 – 3,2 сл.с. (8H, 4CH₂ морфолин); 1,3 с (1H, CH). Из раствора гексан/хлористый метилен (5:1) были получены монокристаллы и выполнен РСТА.

Для комплекса **22** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2100 сл; 2060 с; 2049 ср; 2017 с; 2003 ср; 1991 ср; 1974 сл.

Для комплекса **24** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2116 сл; 2109 сл; 2086 ср; 2069 с; 2060 с; 2029 ср; 2017 сл; 2004 ср; 1997 сл; 1990 сл; 1985 сл.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с тиоморфолином в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (70 мг, 0,082 ммоль) и тиоморфолина (83 мг, 0,801 ммоль) в 4 мл хлористого метилена выдерживали 14 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем, смывали бензолом, смесью бензола с ацетоном, ацетоном для отделения от непрореагировавшего тиоморфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении. Твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (4:1). Выделяли четыре фракции с R_f равным 0,8 (**5**, 5 мг, 10%), 0,6 (**6**, 15 мг, 30%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$ **9**, 7,5 мг, 15%), 0,4 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S})]$) **10**, 12,5 мг, 25%).

Для комплекса **9** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2096 см^{-1} ; 2050 см^{-1} ; 2039 см^{-1} ; 2014 см^{-1} ; 1998 см^{-1} ; 1989 см^{-1} ; 1983 см^{-1} ; 1969 см^{-1} ; 1958 см^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7 д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,3$ Гц); 4,7 дд., (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 14,1$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,5$ Гц); 3,7 –3,9 сл.с. (8H, 4CH₂ тиоморфолин); -16,7 д. (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц). Для **9** найдено, %: C 19,40; H 1,17; N 1,40; вычислено, %: C 19,60; H 1,12; N 1,43. Из раствора гексан/хлористый метилен (3:1) были получены кристаллы и выполнен РСТА.

Для комплекса **10** (2 неразделенных изомера) ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2096 см^{-1} ; 2057 см^{-1} ; 2015 см^{-1} ; 2009 см^{-1} ; 2005 см^{-1} ; 1998 см^{-1} ; 1983 см^{-1} ; 1975 см^{-1} ; 1969 см^{-1} ; 1946 см^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,7 –3,9. (8H, 4CH₂ тиоморфолин); 2,69 с (3H, C-CH₃ – мин. изомер); 2,8 с (3H, C-CH₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, $\mu\text{-H}$ – осн. изомер); -15,30 с (1H, $\mu\text{-H}$ – мин. изомер).

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с тиоморфолином в винилиденхлориде.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (148 мг, 0,17 ммоль) и тиоморфолина (178 мг, 1,72 ммоль) в 5 мл винилиденхлорида выдерживали 26 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего тиоморфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, и твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1) Выделяли три основные фракции с Rf равным 0,6 (**5**, 14,8 мг, 15%), 0,5 (**9**, 29 мг, 30%), 0,4 (**10**, 8,9 мг, 9%).

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с тиоморфолином в транс-1,2-дихлорэтилене.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (70 мг, 0,082 ммоль) и тиоморфолина (84 мг, 0,81 ммоль) в 2,5 мл транс-1,2-дихлорэтилена выдерживали 3,5 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале бензолом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего тиоморфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, и твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (5:1) Выделяли три основные фракции с Rf равным 0,9 (**5**, 3,9 мг, 4%), 0,7 (**6**, 7,7 мг, 8%), 0,6 (**9**, 34 мг, 37%).

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с пиперидином в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (105 мг, 0,123 ммоль) и пиперидина (122 мг, 1,431 ммоль) в 7 мл хлористого метилена выдерживали 11 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем

(элюировали вначале петролейным эфиром, а затем ацетоном) для отделения от не прореагировавшего пиперидина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным 0,8 (**5**, 5,5 мг, 8,25%), 0,7 (**6**, 11 мг, 17%), 0,6 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_5\text{H}_{10})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **11**, 20 мг, 30%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ **12**, 10 мг, 15%).

Для комплекса **11** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2094 ср; 2048 с; 2038 ср; 2012 с; 1997 с; 1979 сл; 1967 с, 1946 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,9 д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$ Гц); 4,8 дд. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,5$ Гц); 3,3 –3,5 (10H, 5CH₂ пиперидин); -16,8 д., (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц). Для комплекса **11** найдено, %: С 21,24; Н 1,50; N 1,46; вычислено, %: С 21,23; Н 1,36; N 1,46.

Для комплекса **12** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2094 с; 2055 с; 2014 с; 2007 ср; 2002 ср; 1981 сл; 1973 сл; 1967 сл; 1946 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,6 –3,3 сл.с. (10H, 5CH₂ пиперидин); 2,67 с (3H, C-CH₃ – мин. изомер); 2,8 с (3H, C-CH₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, $\mu\text{-H}$ – осн. изомер); -15,35 с (1H, $\mu\text{-H}$ – мин. изомер). Для комплексов **11** и **12** из раствора гексан/хлористый метилен (3:1) были получены монокристаллы и выполнен РСТА.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с пиперидином в винилиденхлориде.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (97 мг, 0,11 ммоль) и пиперидина (112 мг, 1,3 ммоль) в 6 мл винилиденхлорида выдерживали 13 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале петролейным эфиром, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего пиперидина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным 0,5 (**5**, 6 мг, 6%), 0,4 (**11**, 20 мг, 20%), 0,35 (**12**, 4 мг, 4%), 0,2 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NHC}_5\text{H}_{10})]$, 22 мг, 22%).

Для комплекса $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NHC}_5\text{H}_{10})]$ ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2104 сл; 2064 с; 2022 ср; 2006 с; 2001 с; 1987 ср; 1968 сл; 1942 сл.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диэтиламином в трифторхлорэтилене.

Кластер $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (159 мг, 0,187 ммоль) помещали в одну часть “двурогой” ампулы, диэтиламин (140 мг, 1,91 ммоль) – в другую. При охлаждении жидким азотом в ампулу вводили трифторхлорэтилен (газообразный), замораживали, вакуумировали и

запаивали. Ампулу выдерживали до растворения комплекса и амина при 0 °С, далее растворы сливали и выдерживали при комнатной температуре 8 часов. Цвет раствора менялся от жёлтого до красно-оранжевого. Затем ампулу замораживали, вскрывали, аккуратно испаряли трифторхлорэтилен и вакуумировали для удаления остатков диэтиламина. Остаток делили хроматографически в элюенте петролейный эфир/ацетон (6:1). Получали три основных фракции с Rf равным 0,8 (**5**, 11,5 мг, 10%), 0,7 (**6**, 5 мг, 5%), 0,5 ([$(\mu\text{-H})(\mu_3\eta^2\text{-C}=\text{C}=\text{N}(\text{Et})_2)\text{Os}_3(\text{CO})_9$] **27**, 8,6 мг, 7%), 0,5 ([$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CF}=\text{CF}=\text{N}(\text{Et})_2)$] **28**, 16 мг, 12%).

Для **28** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2102 сл; 2054 с; 2047 ср; 2017 оч.с; 2007 сл; 1994 сл; 1984 сл; 1977 ср; 1966 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,7 – 3,35 уш.с. (4H, 2CH₂); 1.46-1.3. уш.с. (6H, 2CH₃); -15,7 дд (1H, $\mu\text{-H}$, $J^3(\mu\text{-H-CF}) = 7,8$ Гц, $J^3(\mu\text{-H-(=CF)}) = 6,5$ Гц). ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 45,1 д (1F, CF, $J^3(\text{CF-CF-N}) = 82,8$ Гц); 132,6 дд (1F, CF, $J^3(\text{CF-CF-N}) = 82,8$ Гц; $J^3(\text{CF-(}\mu\text{-H)}) = 7,8$ Гц).

Для **27** ИК совпадает с литературными данными [75].

Реакция [$(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$] с морфолином в трифторхлорэтилене.

Кластер $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ (105 мг, 0,123 ммоль) помещали в одну часть “двурогой” ампулы, морфолин (98 мг, 1,13 ммоль) – в другую. При охлаждении жидким азотом в ампулу вводили трифторхлорэтилен, замораживали, слегка вакуумировали и запаивали. Ампулу выдерживали до растворения комплекса и амина при 0 °С, далее растворы сливали и выдерживали при комнатной температуре 10 часов. Цвет раствора менялся от жёлтого до красно-оранжевого. Затем ампулу вскрывали, аккуратно испаряли трифторхлорэтилен и пропускали реакционную смесь через колонку с силикагелем (элюировали вначале петролейным эфиром, а затем ацетоном) для удаления непрореагировавшего морфолина. Остаток делили хроматографически в элюенте петролейный эфир/ацетон (6:1). Получали четыре основных фракции с Rf равным 0,7 (**5**, 7,7 мг, 8%), 0,5 (**30**, 14,5 мг, 15,5%), 0,4 ([$(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})$] **29**, 30 мг, 32%).

Для комплекса **29** (смесь двух изомеров) ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2099 ср; 2062 с; 2019 с; 2014 ср; 2009 ср; 1988 сл; 1980 сл; 1956 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,3 т (мин. изомер, 1H, CHF₂, $J^3(\text{H-F}) = 56,3$ Гц); 7,0 т (осн. изомер, 1H, CHF₂, $J^3(\text{H-F}) = 56,3$ Гц); 3,8 – 4,5 сл.с. (8H, 4CH₂ морфолин); -13,7 с (осн. изомер, 1H, $\mu\text{-H}$); -15,3 с (мин. изомер, 1H, $\mu\text{-H}$). ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): -112,7 дд (1F, CHF₂, $J^3(\text{F-F}) = 315,3$ Гц, $J^3(\text{H-F}) = 56,3$ Гц); -118,7 дд (1F, CHF₂, $J^3(\text{F-F}) = 315,3$ Гц, $J^3(\text{H-F}) = 56,1$ Гц).

Для комплекса **30** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2079 сл; 2051 с; 2034 ср; 1996 с; 1988 с; 1975 ср; 1966 ср; 1958 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.0 – 3,2 сл.с. (8H, 4CH_2 морфолин); -19,98 с (1H, OsH).

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диметилморфолином в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (103 мг, 0,12 ммоль) и диметилморфолина (100 мг, 0,87 ммоль) в 5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 24 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале петролейным эфиром, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего диметилморфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли три основные фракции с R_f равным 0,8 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$ **6**, 8 мг, 18%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_6\text{H}_{12}\text{O})]$ **16**, 14,6мг, 12%), 0,4 ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{O})]$ **17**, 20 мг, 30%).

Для комплекса **16** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2096 ср; 2069 сл; 2050 с; 2039 ср; 2014 с; 1999 с; 1983 сл; 1969 с. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,95 д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,6$ Гц); 4,8 дд., (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,6$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,1$ Гц); 3,97 д., 3,37 д., 2,98 т., 2,61 т., 1,25 т., 1,21 д. (12H, диметилморфолин); -16,8 д. (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,1$ Гц). Для комплекса **16** найдено, %: С 24,4; Н 2,1; N 1,4; вычислено ($*0,5\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: С 24,4; Н 2,1; N 1,3.

Для комплекса **17** (смесь 4х изомеров) ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2095 с; 2056 с; 2015 с; 2007 ср; 2004 ср; 1997 ср; 1983 сл; 1946 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,60 – 4,43 (диметилморфолин); 2,90с., 2,96с. (3H, C- CH_3); -13,54 с; -13,57 с; -15,2 с; -15,30 с (1H, $\mu\text{-H}$). Для комплекса **17** найдено, %: С 22,9; Н 2,2; N 1,4; вычислено ($*0,5\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: С 22,9; Н 2,2; N 1,3.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диметилпиперидином в хлористом метиле

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (70 мг, 0,082 ммоль) и диметилпиперидина (93 мг, 0,83 ммоль) в 4 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 18 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале петролейным эфиром, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего диметилпиперидина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли две основные фракции с R_f равным 0,9 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$ **6**, 5 мг, 7%), 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_7\text{H}_{14})]$ **15**, 20мг, 28%).

Для комплекса **15** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2094 ср; 2049 с; 2040 ср; 2012 с; 1997 с; 1988 ср; 1979 ср; 1967 сл. ^1H ЯМР (CDCl_3 , смесь изомеров **15a** 80%, **15b** 20% δ , м.д.): 7,04 д (1H, CHaN , $J^3(\text{CH}-\text{CH}) = 14$ Гц); 6,96 д (1H, CHbN , $J^3(\text{CH}-\text{CH}) = 14$ Гц); 5,1 дд (1H, CHb , $J^3(\text{CH}-\text{CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}-(\mu-\text{H})) = 2$ Гц); 4,8 дд (1H, CHa , $J^3(\text{CH}-\text{CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}-(\mu-\text{H})) = 2,3$ Гц); 1,9-1,6 группа сигн. (8H, 3CH_2 , 2CH); 1,37 д (3H, CH_3 , $J^3(\text{CH}_3-\text{CH}) = 2$ Гц); 1,35 д (3H, CH_3 , $J^3(\text{CH}_3-\text{CH}) = 2$ Гц); -15,9 д (1H, $(\mu-\text{Hb})$, $J^3((\mu-\text{H})-\text{CH}) = 2$ Гц); -16,7 д (1H, $(\mu-\text{Ha})$, $J^3((\mu-\text{H})-\text{CH}) = 2,3$ Гц).

Для комплекса **15** найдено, %: C 23,7; H 1,9; N 1,4; вычислено ($*0,1\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: C 21,4; H 1,9; N 1,4.

Реакция $[(\mu-\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с метиловым эфиром L- α -аланина и трибутиламино в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu-\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (52 мг, 0,061 ммоль), метилового эфира L- α -аланина (80 мг, 0,78 ммоль) и трибутиламина (100 мг, 0,54 ммоль) в 3 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 2,5 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем (элюировали вначале хлористым метиленом, а затем ацетоном) для отделения от непрореагировавшего эфира аминокислоты и трибутиламина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли две основных фракции с Rf равным 0,8 ($[(\mu-\text{H})\text{Os}_3(\mu-\text{OH})(\text{CO})_{10}]$ **6**, 9 мг, 18%), 0,5 ($[(\mu-\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{CH}=\text{CH}-\text{NHALAOMe})]$ **37**, 13 мг, 22%).

Для комплекса **37** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2097 ср; 2052 с; 2041 ср; 2014 с; 1998 с; 1983 сл; 1974 с; 1947 сл. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., смесь изомеров **37a** -30% и **37b** - 70%): 6,62тр. (1Ha, 1CHa; $J^3(\text{CHCH}) = J^3(\text{CHNH}) = 14,5$ Гц); 6,5дд. (1Hb, 1CHb; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CHNH}) = 7,1$ Гц); 5,45 уш.с (1Ha, NHa); 5,2 уш.с (1Hb, NHb); 4,65 дд. (1Ha, CHa; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu-\text{H}) = 1,8$ Гц); 4,27 дд. (1Hb, CHb; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu-\text{H}) = 2,4$ Гц); 3,63 квинтет (1Hb, CHb – ассим; $J^3(\text{CHNH}) = J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 3,08с. (3Ha, OCH_3a); 3,07с. (3Hb, OCH_3b); квинтет (1Ha, CHa – ассим; $J^3(\text{CHNH}) = J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 0,68д. (3Hb, CH_3b ; $J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 0,5д. (3Ha, CH_3a ; $J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); -16,75д. (1Hb, $\mu-\text{Hb}$; $J^3(\text{CH}\mu-\text{H}) = 2,4$ Гц); -16,73 уш.с (1Ha, $\mu-\text{Ha}$). Молекулярное вращение $[\text{M}]$ (CHCl_3 , 589 нм, 5,8 г/л, 23°C , $l = 5\text{см}$): $-23,6^\circ$. Для комплекса **34** найдено, %: C 21,9; H 1,7; N 1,4; вычислено ($*0,4\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: C 21,8; H 1,64; N 1,38.

Реакция $[(\mu-\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с гидрохлоридом метилового эфира L- α -аланина и триэтиламино в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (100 мг, 0,117 ммоль), гидрохлорида метилового эфира L- α -аланина (220 мг, 1,58 ммоль) и триэтиламина (175 мг, 1,73 ммоль) в 5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 23 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (7:1). Выделяли четыре основных фракции с Rf равным 0,9 ($(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ **5**, 16мг, 15%); 0,7 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$ **6** 10 мг, 10%); 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NHAlaOMe}]$ **37**, 15 мг, 13%); 0,4 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NEt}_2)]$ **8** 4мг 3,6%). Для комплекса **8** ИК и ^1H ЯМР спектры совпадают с литературными [75].

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с гидрохлоридом метилового эфира тирозина и триэтиламино в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (100 мг, 0,117 ммоль), гидрохлорида метилового эфира тирозина (266 мг, 1,15 ммоль) и триэтиламина (165 мг, 1,6 ммоль) в 5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 2 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли три основных фракции с Rf равным: 0,9 ($[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)]$ **2**, 3мг, 3%); 0,8 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$ **6** 10 мг, 10%); 0,5 ($(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}=\text{CH-NHTyromE})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ **40**, 15 мг, 13%).

Для комплекса **40** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2095 ср; 2050 с; 2040 ср; 2012 ср; 1997 ср; 1970 ср. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., C_6D_6 , δ , м.д., смесь изомеров **40a** -30% и **40b** – 70%): 6,6-6,49 сл.с. (4H, тирозин); 6,47 дд. (1H – CH-NH, $J^3(\text{CHCH}) = 14,7$ Гц, $J^3(\text{CHNH}) = 6,8$ Гц); 5,64 уш.с. (1H - NH); 4,69 дд. (1Ha, CHa; $J^3(\text{CHCH}) = 13,4$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,1$ Гц); 4,45 дд. (1Hb, CHb; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,2$ Гц); 4,11 кв. (1H – ассим.); 3,1 с. (3Ha, OCH_3a); 3,07с. (3Hb, OCH_3b); 2,86 дд (1H – CH_2 , $J^3(\text{CH-CH}_{\text{асс}}) = 5,4$ Гц, $J^3(\text{H-C-H}) = 14,4$ Гц); 2,53 дд (1H – CH_2 , $J^3(\text{CH-CH}_{\text{ассим}}) = 5,4$ Гц, $J^3(\text{H-C-H}) = 14,4$ Гц); -16,67д. (1Hb, $\mu\text{-Hb}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц); -16,72 уш.с (1Ha, $\mu\text{-Ha}$). Молекулярное вращение $[\text{M}]$ (CHCl_3 , 589 нм, 4,8 г/л, 23°C, $l = 5\text{см}$): +522,6°.

Для комплекса **40** найдено, %: С 26,5; Н 2,0; N 1,3; вычислено ($*0,6\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: С 26,6; Н 2,0; N 1,3.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с гидрохлоридом этилового эфира триптофана и триэтиламино в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (75 мг, 0,088 ммоль), гидрохлорида этилового эфира триптофана (212 мг, 0,79 ммоль) и триэтиламина (211 мг, 1,14 ммоль) в 4,5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 2 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (4:1). Выделяли три основных фракции с Rf равным: 0,9 ($[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-CH=CH}_2)$) **2**, 10 мг, 12,5%); 0,8 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$) **4** 5 мг, 6,6%); 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-CH=CH-NHTRPOEt})$) **38**, 28 мг, 28,5%).

Для комплекса **38** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2096 ср; 2051 с; 2040 ср; 2013 с; 1998 ср; 1972 ср. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., C_6D_6 , δ , м.д., смесь изомеров **38a** -30% и **38b** - 70%): 7,39., 7,18., 7,03 сл.с (5H, ароматич. система); 6,7 уш.с. (1H, CHaNH); 6,5 дд. (1H, CHbNH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CHNH}) = 7,5$ Гц); 5,9 уш.с (1H, NH); 4,79 дд. (1H, CHaCH, $J^3(\text{CHCH}) = 13$ Гц; $J^3(\text{CH}-(\mu\text{-H})) = 1,4$ Гц); 4,62 дд. (1H, (CHb)CH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц; $J^3(\text{CH}-(\mu\text{-H})) = 2,3$ Гц); 4,34 кв. (1H, CHбассим., $J^3(\text{CH-CH}_2) = 13$ Гц, $J^3(\text{CH-NH}) = 5,9$ Гц); 3,83 кв.д (2H, этил- CH_2a , $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 7,4$ Гц, $J^3(\text{CH}_2\text{-CHассим}) = 2,2$ Гц); 3,77 д.д. (2H, этил- CH_2b , $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 7,7$ Гц); 3,42 уш.с (1H, (CHa)ассим., $J^3(\text{CH-CH}_2) = 13$ Гц, $J^3(\text{CH-NH}) = 5,9$ Гц); 3,22 дд (1H CH_2 , $^2\text{J}(\text{HCH}) = 5,6$ Гц, $^3\text{J}(\text{CH}_2\text{CH}) = 9,5$ Гц); 2,99 дд (1H CH_2 , $^2\text{J}(\text{HCH}) = 6$ Гц, $^3\text{J}(\text{CH}_2\text{CH}) = 8,8$ Гц); 0,91 т (3H, CH_3a этил, $^3\text{J}(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,4$ Гц); 0,84 т (3H, CH_3b этил, $^3\text{J}(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,4$ Гц); -16,63 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{CH}) = 2,4$ Гц); 16,65 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{CH}) = 2,1$ Гц). Молекулярное вращение $[\text{M}]$ (CHCl_3 , 589 нм, 4,6 г/л, 23°C, $l = 5\text{см}$): +134,9°. Для комплекса **38** найдено, %: C 28,9; H 2,1; N 2,4; вычислено (* $0,5\text{C}_6\text{H}_{14}$), %: C 28,9; H 2,1; N 2,4.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с гидрохлоридом этилового эфира метионина и триэтиламином в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (100 мг, 0,117 ммоль), гидрохлорида этилового эфира метионина (250 мг, 1,17 ммоль) и триэтиламина (125 мг, 1,24 ммоль) в 6 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 2 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для удаления остатков непрореагировавшего эфира аминокислоты. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (4:1). Выделяли три основных фракции с Rf равным: 0,9 ($[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-CH=CH}_2)$) **2**, 4 мг, 4%); 0,8 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-NHMETOEt})$) **5** мг, 4,2%); 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}](\mu\text{-CH=CH-NHMetOEt})$) **39**, 24 мг, 19%).

Для комплекса **39** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2097 ср; 2052 с; 2041 ср; 2014 с; 1998 ср; 1973 ср. ^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д., смесь изомеров **39a** -36% и **39b** - 64%): 6,8 д (1H – CNa-NH, $J^3(\text{CHCH}) = 13,6$ Гц); 6,7 дд (1Hb – CH-NH, $J^3(\text{CHCH}) = 14,7$ Гц, $J^3(\text{CHNH}) = 5,6$ Гц); 5,88 уш.с. (1H - NH); 4,85 дд (1Ha, CNa; $J^3(\text{CHCH}) = 13,6$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,0$ Гц); 4,47 дд (1H, CNa; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,3$ Гц); 4,07 уш.с (1H, CNa ассим); 3,83 кв.д (2H, этил- CH_2a , $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 7$ Гц, $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_{\text{ассим}}) = 1$ Гц); 3,77 д.д. (2H, этил- CH_2b , $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 7$ Гц); 3,3 дд (1H, CNa ассим, $J^3_1(\text{CH}_2\text{-CNa ассим}) = 5$ Гц, $J^3_2(\text{CH}_2\text{-CNa ассим}) = 4,8$ Гц); 1,97; 1,83 сл.с (4H, 2 CH_2); 1,58 с (3H, SCH₃b); 1,57 с (3H, SCH₃a); 0,78 т (3H, CH₃этил); -16,65 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{CH}) = 2,0$ Гц); 16,7 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{CH}) = 2,0$ Гц). Молекулярное вращение [M] (CHCl_3 , 589 нм, 6,6 г/л, 23°C, $l = 5\text{см}$): +57,4°. Для комплекса **39** найдено, %: С 23,0; Н 2,0; N 1,2 S 2,6; вычислено (*0,4C₆H₁₄), %: С 23,6; Н 2,0; N 1,3 S 2,9.

Для комплекса $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHMETOEt})]$ ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2106 сл; 2069 с; 2053 ср; 2023 с; 2009 сл; 2004 ср; 1990 ср; 1982 сл.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с метиловым эфиром пропаноламина в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (100 мг, 0,117 ммоль), метилового эфира пропаноламина (104 мг, 1,17 ммоль) в 5 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 20 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для удаления остатков непрореагировавшего эфира пропаноламина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (7:1). Выделяли три основных фракции с Rf равным: 0,9 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$, 10 мг, 9%); 0,8 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C=ONH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$, 8 мг, 7%); 0,5 ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$ **13**, 11 мг, 10%). Для комплекса $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$ ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2103 ср; 2064 с; 2051 с; 2019 с; 2006 с; 1987 с; 1976 ср.

Для комплекса $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C=ONH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$ ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2107 сл; 2067 с; 2055 с; 2043 ср; 2022 с; 2014 ср; 2009 с; 1993 ср; 1983 ср; 1977 сл; 1963 ср; 1941 сл.

Для комплекса **13** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2095 сл; 2050 с; 2039 ср; 2012 с; 1997 ср; 1980 ср; 1970 ср. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., смесь изомеров **16a** -36% и **16b** - 64%): 7,15 дд (1H, CNaNH, $J^3(\text{CH-CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH-NH}) = 7$ Гц); 7,08 дд (1H, CNaNH, $J^3(\text{CH-CH}) = 14$ Гц); 6,9 уш.с (1H, NHa); 6,86 уш.с (1H, NHb); 4,72 д.т. (1H, CH, $J^3(\text{CH-CH}) = 13,7$ Гц,

$J^3(\text{CH}-(\mu\text{-H})) = 2,2$ Гц); 3,37 с (3H, OCH₃b); 3,36 с (3H, OCH₃a); 3,6 т (2H, CH₂bOCH₃, $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,5$ Гц); 3,53 т (2H, CH₂aOCH₃, $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,3$ Гц); 3,36-3,25 сл.с. (2H, CH₂NH); 1,97 квинт. (2H, CH₂b, $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 5,8$ Гц); 1,88 квинт. (2H, CH₂a, $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 5,6$ Гц); -16,73 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц); -16,8 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц). Найдено, %: С 26,3; Н 3,2; N 1,3; вычислено (*1,3C₆H₁₄), %: С 26,5; Н 2,9; N 1,3.

Реакция [(\mathit{\mu}\text{-H})₂Os₃(CO)₁₀] с триэтаноломином в хлористом метиле.

Раствор [(\mathit{\mu}\text{-H})₂Os₃(CO)₁₀] (70 мг, 0,082 ммоль), триэтаноламина (124 мг, 1,16 ммоль) в 4 мл хлористого метилена выдерживали при комнатной температуре 28 ч в атмосфере аргона. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для удаления остатков непрореагировавшего эфира пропаноламина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (3:1). Выделяли три основные фракции с Rf равным: 0,9 (**2**, 5 мг, 7%); 0,7 (**6**, 10 мг, 14%); 0,5 ([(\mathit{\mu}\text{-H})Os₃(CO)₁₀(\mathit{\mu}\text{-CH=CH-N(CH₂CH₂OH)₂)] **14**, 16 мг, 21%).

Для комплекса **14** ИК (CCl₄, ν_{CO} , см⁻¹): 2098 сл; 2054 с; 2037 сл; 2014 с; 1994 ср; 1990 ср; 1968 сл; 1921 сл. ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, δ , м.д., смесь изомеров **14a** -10% и **14b** - 90%): 8,9 д (1H, CHaN, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц); 7,5 д (1H, CHbN, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц); 5,43 дд (1H, CHaCH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 2,5$ Гц); 5,1 дд (1H, CHbCH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 2,5$ Гц); 4 уш.с., 3,86 уш.с (4H, 2CH₂OH); 3,81 т., 3,71 т (4H, 2CH₂, $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,7$ Гц); -16,05 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц); -16,73 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц).

Для комплекса **14** найдено, %: С 22,6; Н 1,9; N 1,4; вычислено (*0,5C₆H₁₄), %: С 22,3; Н 2,0; N 1,4.

Реакция [(\mathit{\mu}\text{-H})₂Os₃(CO)₁₀] с морфолином в хлороформе.

Раствор [(\mathit{\mu}\text{-H})Os₃(CO)₁₀] (60 мг, 0,07 ммоль), морфолина (56 мг, 0,64 ммоль) в хлороформе выдерживали 4,5 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для удаления остатков непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (5:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным: 0,9 (**5**, 8 мг, 10%); 0,7 (**6**, 10 мг, 14%); 0,5 (**31**, 12 мг, 17%); 0,4 (**20**, 4 мг, 6%).

Для комплекса **31** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2111 сл; 2075 с; 2060 с; 2028 ср; 2021 ср; 2016 сл; 2008 ср; 2002 ср; 1991 сл; 1982 сл; 1969 сл; 1960 сл.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином в тетрахлорэтаноле.

Раствор $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (71 мг, 0,08 ммоль), морфолина (69 мг, 0,79 ммоль) в тетрахлорэтаноле выдерживали 9 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для удаления остатков непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли четыре основные фракции Rf равным: 0,9 (**5**, 8 мг, 13%); 0,7 (**6**, 8 мг, 13%); 0,5 (**31**, 14 мг, 16%); 0,4 (**20**, 4 мг, 5%).

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином в дихлорацетонитриле.

Раствор $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (50 мг, 0,059 ммоль), морфолина (55 мг, 0,63 ммоль) в 3 мл дихлорацетонитрила выдерживали 36 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь упаривали при пониженном давлении для удаления дихлорацетонитрила. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (7:1). Выделяли две основные фракции с Rf равным: 0,9 ($(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}=\text{CHCHCl}_2)$ **32**, 19 мг, 32%); 0,8 ($(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu, \eta^2\text{-N}=\text{CHCHCl}_2)$ **33** 26 мг, 46%).

Для комплекса **32** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2110 ср; 2077 с; 2063 с; 2024 ср; 2017 с; 2008 с; 1999 ср; 1987 ср; 1985 ср. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 8,3 д (1H, CH, $J^3(\text{CH-CH}) = 7,3\text{Гц}$); 5,88 д (1H, CHCl_2 , $J^3(\text{CH-CH}) = 7,3\text{Гц}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 182-175, 167-165 (9C, CO); 169,5 с (1C, NCH); 72,8 с (1C, CHCl_2). Найдено, %: C 15,1; H 0,3; N 1,4; вычислено %: C 14,5; H 0,2; N 1,4. Получены кристаллы и выполнен PCA.

Для комплекса **33** ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1}): 2109 ср; 2069 с; 2059 с; 2029 с; 2018 ср; 2010 ср; 2001 ср; 1985 ср. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 9,5 с (1H, NH), 5,92 д (1H, CH, $^3J(\text{CH-OsH}) = 1\text{Гц}$, -15,15 д (1H, OsH, $^3J(\text{OsH-CH}) = 1\text{Гц}$). Найдено, %: C 15,2; H 0,3; N 1,4; вычислено %: C 15; H 0,3; N 1,4.

Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с Nd-морфолином в хлористом метиле.

Раствор $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (50 мг, 0,059 ммоль), ND-морфолина (36 мг, 0,41 ммоль) в 3 мл хлористого метилена выдерживали 24 ч при комнатной температуре. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с

силикагелем для отделения от непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (7:1). Выделяли четыре основные фракции с Rf равным: 0,8 (**5**, 2 мг, 3,8%), 0,7 (**6**, 16 мг, 31%), 0,5 (**20**, 5 мг, 9%), 0,4 (**4**, 10 мг, 17%).

Реакция $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ с диэтиламином в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ (50 мг, 0,035 ммоль), диэтиламина (32 мг, 0,43 ммоль) в 3,5 мл хлористого метилена выдерживали 21 ч при комнатной температуре. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для отделения от $[\text{PPN}]\text{Cl}$. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли две основные фракции с Rf равным: 0,6 (**6**, 3 мг, 10%), 0,5 (**8**, 4 мг, 12%)

Реакция $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ с диэтиламином в винилиденхлориде.

Раствор $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ (50 мг, 0,035 ммоль), диэтиламина (28 мг, 0,38 ммоль) в 4 мл винилиденхлорида выдерживали 24 ч при комнатной температуре. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для отделения от $[\text{PPN}]\text{Cl}$. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли две основные фракции с Rf равным: 0,6 (**6**, 3 мг, 10%), 0,5 (**8**, 4 мг, 12%)

Реакция $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ с морфолином в хлористом метилена.

Раствор $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}][\text{PPN}]^+$ (50 мг, 0,035 ммоль), морфолина (30 мг, 0,34 ммоль) в 4,5 мл хлористого метилена выдерживали 48 ч при комнатной температуре. После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для отделения от $[\text{PPN}]\text{Cl}$ и непрореагировавшего морфолина. Полученный элюат упаривали досуха при пониженном давлении, а твёрдый остаток делили хроматографически с использованием элюента. Выделяли три основные фракции с Rf равным: 0,8 (**2**, 1 мг, 3%); 0,6 (**6**, 1 мг, 3%); 0,5 (**3**, 4 мг, 12%).

Реакция $\text{K}_2[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диэтиламином и хлористым метиленом в ТГФ.

В сухом боксе в атмосфере аргона внесли в сосуд Шлёнка $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (80 мг, 0,093 ммоль), гидрид калия (10 мг, 0,25 ммоль). Затем через силиконовую пробку ввели в

сосуд, охлаждённый ТГФ (3 мл) и выдерживали при комнатной температуре 9 ч до образования коричнево-жёлтого осадка. Затем раствор упарили до 1,5 мл и ввели 2 мл хлористого метилена и 65 мкл диэтиламина (45 мг, 0,62 ммоль), после чего выдерживали ещё 14 ч. Далее раствор декантировали и упаривали до суха при пониженном давлении и разделяли хроматографически в элюенте петролейный эфир/ацетон (6:1). Выделяли две основных фракции с Rf равным: 0,7 (**6**, 11 мг, 13%); 0,5 (**8**, 7 мг, 8%).

Реакция $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ с NaOCD_3 в метаноле- d_4 .

В ампулу для ЯМР внесли $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ (30 мг, 0,031 ммоль) и 0,6 мл раствора NaOCD_3 в метаноле- d_4 (в 5 мл CD_3OD растворяли 7,7 мг Na) и выдерживали 5 суток, следя за реакцией с помощью ЯМР. По окончании реакции, раствор упаривали досуха при пониженном давлении для удаления остатков непрореагировавшего диэтиламина. Выделяли $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCD}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CD}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ **7**, 24 мг, 80%.

Для комплекса **7** ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1}): 2091 ср; 2050 с; 2012 оч.с; 1994 с; 1985 ср; 1960 ср; 1930 ср. ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4,6-3,6 (8H, 4CH₂); -13,4 с (1H, $\mu\text{-H}$). Получены кристаллы и выполнен РСТА.

Для комплекса **7** найдено, %: С 19,7; Н 1,6; N 1,4; вычислено, %: С 19,6; Н 1,9; N 1,4.

Реакция $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-N}(\text{Et})_2)]$ с хлороводородом в CDCl_3 .

Хлороформ- d насыщали газообразным хлороводородом и растворяли в нём $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-N}(\text{Et})_2)]$. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 7 дней, наблюдая за реакцией с помощью ЯМР спектроскопии и добавляя при необходимости порции (0,2 мл) раствора хлороводорода в хлороформе- d . По завершению реакции (контроль по ЯМР) реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении. По данным ИК, выделенное вещество содержало преимущественно **5**.

Глава 3. Обсуждение результатов исследований

3.1 Введение

В нашей лаборатории в течение длительного времени проводились исследования реакций координации, активации и превращений различных органических лигандов на нескольких взаимодействующих атомах металлов в гидридокарбонильных кластерах [2]. В этих работах в основном использовались наиболее устойчивые в нормальных условиях трёхъядерные гидридокарбонильные кластеры осмия. Было показано, что участие в активации органических молекул двух или трёх атомов металлов таких кластеров позволяет активировать многие органические соединения в очень мягких условиях. Большинство аналогичных реакций на моноядерных комплексах протекают в гораздо более жёстких условиях или вообще не идут. Среди изученных кластерных комплексов наиболее реакционноспособными являются $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$. Эти комплексы объединяет одно важное свойство – в растворе они имеют свободное или потенциально свободное координационное место. В реакциях с такими кластерами потенциальные лиганды, являющиеся основаниями Льюиса, способны присоединяться к одному из атомов металла. В ряду изученных кластерных комплексов $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (**1**) занимает особое место, так как содержит двойную связь металл-металл и может легко присоединять основания Льюиса.

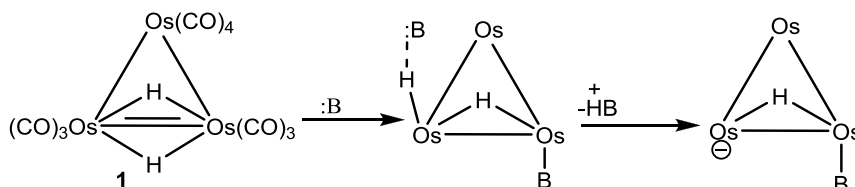


Рис. 43. Схема взаимодействия кластерного комплекса **1** с основаниями

Терминальный водород, образующийся в результате присоединения основания **:B** к кластеру **1**, обладает высокой активностью в реакциях гидрирования непредельных углеводородов [76]. В нашей лаборатории было обнаружено, что терминальный атом водорода может отрываться аминами в виде протона с образованием кластерного аниона $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-[:\text{NR}_3\text{H}]^+$ [77]. Этот кластерный анион проявил себя как активный нуклеофил относительно различных органических соединений, обладающих электрофильными свойствами [2], и металлокомплексов [78]. В качестве органических электрофилов в таких реакциях исследовались различные хлоруглеводороды, прежде всего хлористый метилен. При проведении исследований выяснилось, что амины в таких реакциях играют очень важную роль. Они не только участвуют в депротонировании комплекса **1**, но и сами входят во вновь образующиеся лиганды кластеров. Первоначально в таких реакциях использовались хлористый метилен и различные

ациклические амины (аммиак, первичные, вторичные, третичные). При этом были получены новые соединения $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NR}_2)]$, $[(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH=CH}_2)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (2). Затем были исследованы реакции с рядом объёмных гетероциклов (дiazобикаклооктан, diaзобикаклоундецен, уротропин), в которых атом азота является третичным, и которые отличаются стереохимической жёсткостью. Неожиданным оказалось то, что эти соединения, несмотря на стерические затруднения, способны активироваться при комнатной температуре с образованием комплексов, аналогичных тем, что были получены с ациклическими аминами.

Дальнейшим развитием работы стало исследование поведения в аналогичных реакциях гетероциклических оснований, содержащих кроме атома азота ещё один гетероатом (пиперазин, морфолин и тиоморфолин, пиперазин). С точки зрения основности эти соединения являются близкими аналогами ациклических вторичных аминов [79], а с точки зрения стереохимии такие соединения являются более жёсткими, чем вторичные и даже третичные амины. Помимо этого, возможна координация таких соединений вторым гетероатомом, а также образование олигомеров при координации обоими гетероатомами. Примером может служить координация пиперазина. Как было нами установлено введение его в реакцию с $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ приводит к образованию нерастворимых металлополимеров. Другие использованные гетероциклы (морфолин, тиоморфолин), как показал эксперимент, полимеров не образуют. Несмотря на то, что мы предполагали влияние второго гетероатома в гетероциклах на ход реакции, результаты проведённых опытов оказались неожиданными.

3.2 Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (1) с морфолином и хлористым метиленом

Экспериментально было установлено, что в реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином и дихлорметаном образуется два новых продукта. Кластер **3** $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ содержит мостиковый енамин и аналогичен комплексам, ранее полученным с ациклическими и некоторыми циклическими аминами. Другой кластер $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ (4) принципиально отличается от всех соединений, полученных ранее с ациклическими аминами. При его образовании также происходит активация кластером хлористого метилена и морфолина (разрыв связей C–H, C–Cl, N–H и образование связей C–C, C–H, C–N), и в результате образуется карбеновый лиганд, в котором морфолин присоединён к σ -координированному (карбеновому) атому углерода. [80]. Помимо этих двух кластеров, практически во всех исследованных реакциях в качестве побочных продуктов образуются кластеры $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (5) и $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (6). Кластер **5** образуется из дигидридного комплекса и хлорид-ионов [81],

присутствующих в реакционной среде, а **6** образуется в реакции **1** со следами кислорода, также всегда присутствующими в реакционной среде [82], или в реакции с водой, имеющейся в силикагеле при хроматографическом разделении реакционной смеси. Первоначально строение **3** и **4** установлено по данным ИК-, ЯМР- (^1H , ^{13}C) спектров.

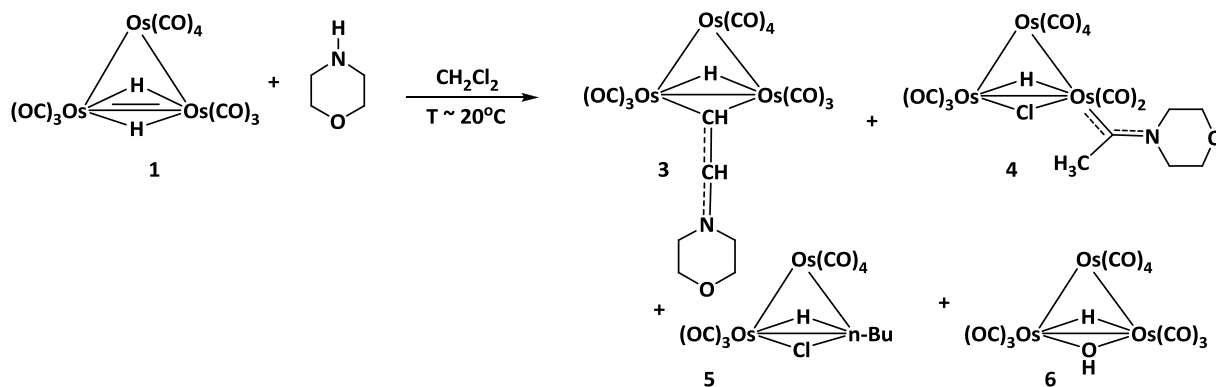


Рис. 44. Реакция $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином и хлористым метиленом

ИК-спектры в области валентных колебаний CO-групп таких соединений, вне зависимости от природы аминов, отличаются очень незначительно, так как амин практически не оказывает влияния на колебания карбонильных лигандов. Это позволяет, имея «стандартный» спектр для известного и охарактеризованного соединения, устанавливать предположительное строение его аналогов, содержащих другие амины.

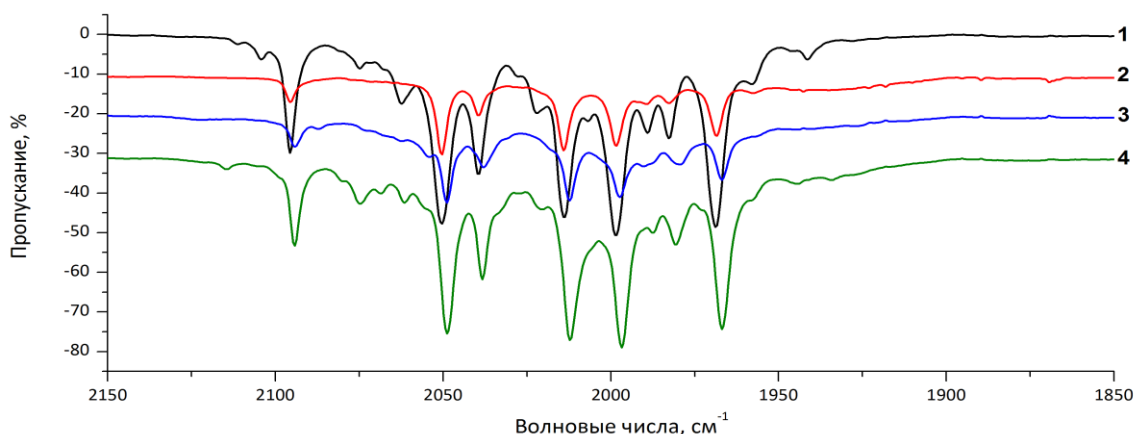


Рис. 45 ИК-спектры кластерных комплексов $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-X})$ ($\text{X} = \text{NEt}_2$ - **1**; $\text{X} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ - **2**; $\text{X} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{S}$ - **3**; $\text{X} = \text{NC}_5\text{H}_{10}$ - **4**) в области колебаний CO-групп.

Так, ИК-спектр соединения **3** практически не отличается от его аналога с диэтиламином, полученного ранее. ИК-спектр комплекса **4** по структуре близок к спектрам асимметричных кластерных комплексов осмия, содержащих девять терминальных карбонильных групп ($[(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\sigma\text{-R})]$).

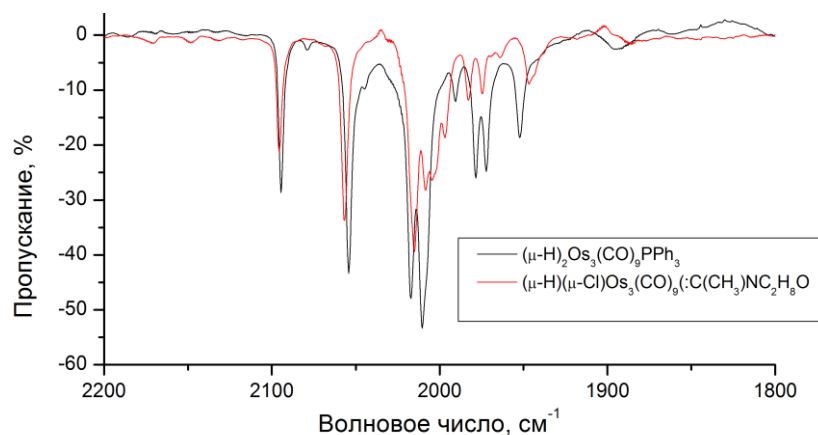


Рис. 46. ИК-спектр комплекса **4** в сравнении со спектром известного комплекса $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{PPh}_3]$

ЯМР-спектр комплекса **3** содержит дублетный сигнал, соответствующий протону СН-группы, связанной со второй СН-группой этиленового фрагмента и атомом азота морфолина; дублет дублетов, соответствующий расщеплению протона второй СН-группы на протоне ещё одной СН-группы и гидридном атоме водорода; дублет гидридного атома водорода; группу сигналов морфолинового фрагмента в области 3.8 – 4.0 м.д. (Рис. 47). В ^1H ЯМР-спектре карбенового комплекса наблюдается по два сигнала атомов водорода метильной группы и мостикового гидридного атома с соотношением интегральных интенсивностей 6:1, что указывает на существование этого комплекса в виде двух изомеров. Сигнал морфолинового фрагмента терминального лиганда заметно более сложен по сравнению со спектром индивидуального морфолина (см. рис. 47, сигналы 3.86 м.д., 3.97 м.д. и 4 м.д.).

Сигналы метиленовых групп, расположенных вблизи атома азота, смещены в сильное поле, а сигналы метиленовых групп, связанных с кислородом, наоборот – в слабое. Различие в химических сдвигах идентичных по расположению в гетероцикле метиленовых протонов, по-видимому, связано с асимметричным расположением морфолинового фрагмента относительно ближайших карбонильных лигандов.

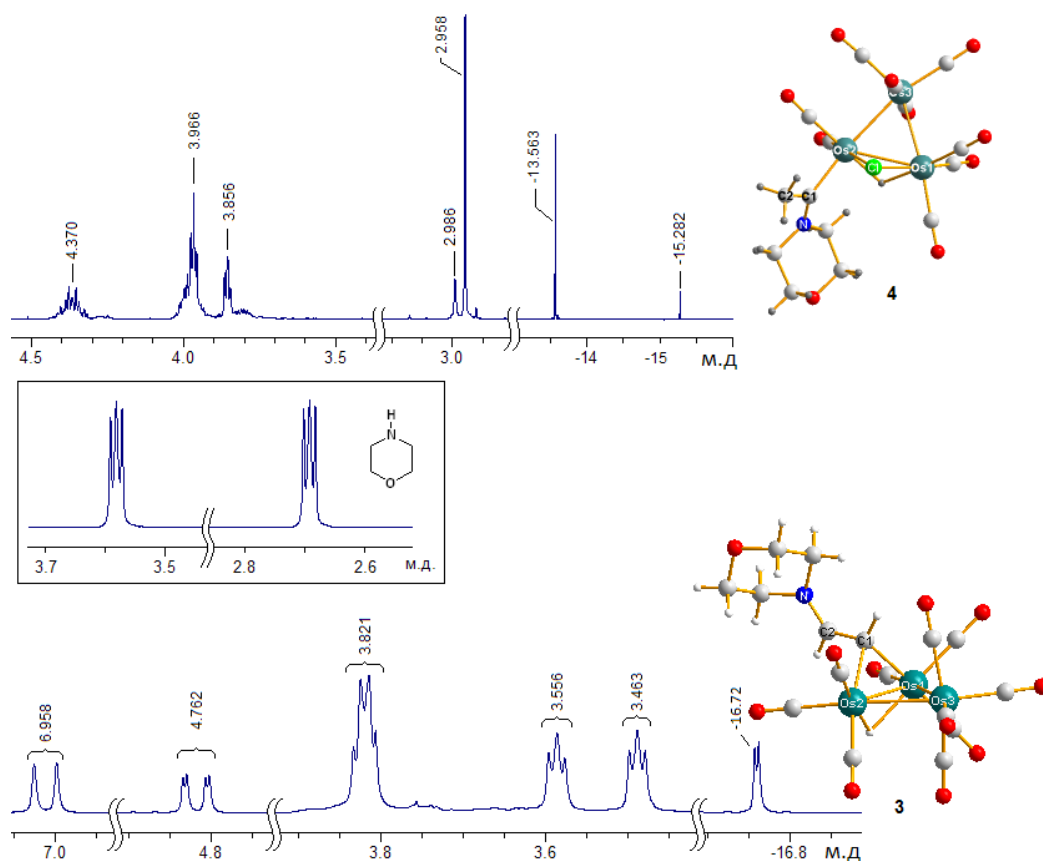


Рис. 47. ^1H ЯМР спектры и молекулярные структуры комплексов **3** и **4**. На врезке: ^1H ЯМР спектр индивидуального морфолина

Асимметричное расположение морфолинового цикла и метильной группы карбенового лиганда относительно кластерного металлоцикла наблюдается и в кристаллической структуре, что следует из данных рентгеноструктурного анализа монокристалла кластера **4** (Рис. 47). Из РСА также следует, что связь между карбеновым атомом углерода и атомом осмия несколько укорочена ($2,09 \text{ \AA}$) в сравнении с одинарной связью М-С в металлорганических соединениях осмия ($2,22 \text{ \AA}$) [83,84]. Связь С-Н можно отнести к “полуторной” ($1,33 \text{ \AA}$). Карбеновая связь Os:C и кратная связь C1=N приводят к делокализации электронной плотности в группе Os2, C1 и N. По-видимому, это является причиной того, что кластер **4**, в отличие от подавляющего большинства моноядерных комплексов с карбеновыми лигандами [85], обладает высокой устойчивостью (стабильностью) в нормальных условиях при длительном хранении на воздухе. По устойчивости с ним можно сравнить, в определённой степени, комплексы с имидазолкарбеновыми лигандами [86,87].

Как отмечалось выше, кластер **4** существует в виде двух изомеров. Хроматографически разделить эти изомеры не удаётся. Было сделано предположение, что это изомеры вращения (ротамеры) относительно связи Os-C, которые могут переходить друг в друга при нагревании. Для проверки этого предположения был выполнен ^1H ЯМР –

мониторинг раствора кластера **4** в дейтеротолуоле при температурах от 298 до 370 К (Рис. 48). За состоянием кластера в нагреваемом растворе следили по изменениям в области гидридных атомов водорода.

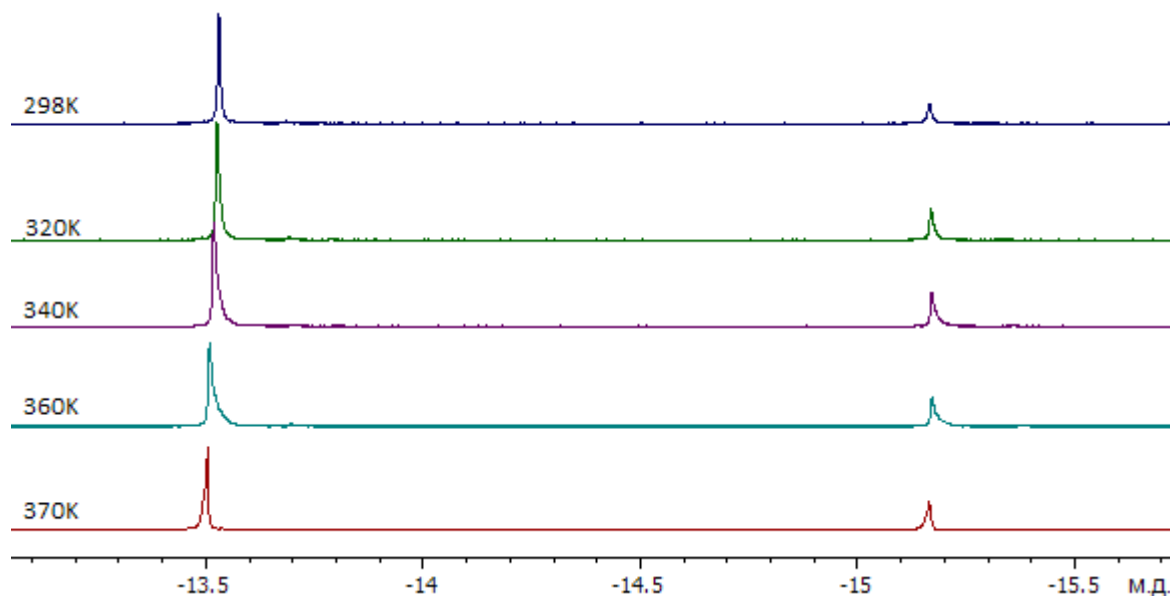


Рис. 48. ^1H ЯМР спектры раствора кластера **4** в интервале температур 298 - 370 К.

Как следует из данных, представленных на Рис. 48, повышение температуры до 370 К не привело к изменению соотношения интенсивностей и положения химических сдвигов сигналов гидридных атомов водорода, что указывает на наличие высокого энергетического барьера перехода одного изомера в другой, а также на термическую стабильность этого соединения.

Для соединения **4** В.А Потёмкиным и Н.Н. Ившиной (Институт органического синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург) был проведён конформационный анализ относительно $\text{C}_{\text{карб.}}-\text{Os}$ связи с шагом 15° . Затем для каждого из конформеров производился конформационный поиск по поворотам относительно всех остальных связей с целью нахождения конформера, отвечающего минимуму потенциальной энергии для данного угла φ (торсионный угол $\text{C2}-\text{C1}-\text{Os2}-\text{C22}$). Расчёт энергий выполнялся в силовом поле MERA с непрерывным учётом межмолекулярных взаимодействий в различных средах [88]. На потенциальной кривой внутреннего вращения (Рис. 49) для кристаллического состояния имеются глобальные минимумы при $\varphi = 90^\circ$, $\varphi = 285^\circ$ и два локальных минимума при $\varphi = 15^\circ - 30^\circ$ и $\varphi = 180^\circ - 210^\circ$. Барьер перехода $30^\circ \rightarrow 90^\circ$ составляет 43.75 кДж/моль, а для $210^\circ \rightarrow 285^\circ$ - 54.57 кДж/моль. Наличие минимумов и максимумов на потенциальной кривой внутреннего вращения можно объяснить ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между атомами, которые вносят максимальный вклад в

потенциальную кривую внутреннего вращения. Энергия кулоновского взаимодействия практически не влияет на конформационное состояние кластера.

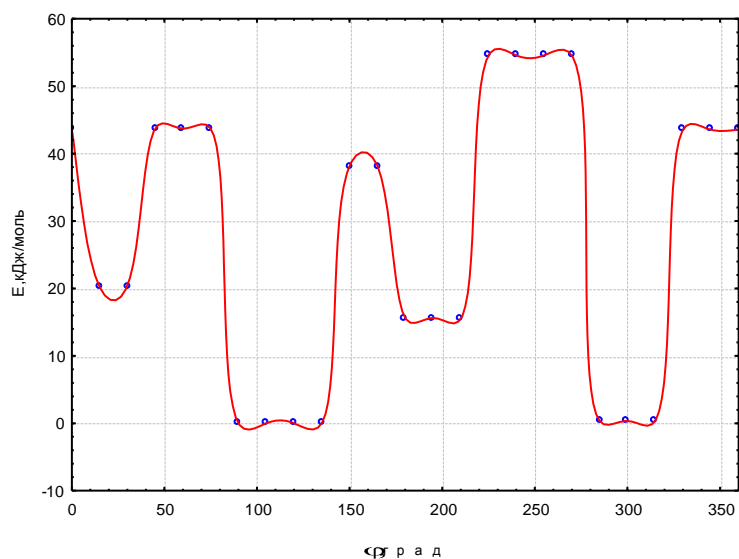


Рис. 49. Потенциальная кривая внутреннего вращения кластера **4**. Расчет для кристаллического состояния.

Одна из наиболее выгодных конформаций кластера с углом $\varphi = 300^\circ$, наблюдается в экспериментально полученной структуре (РСА). Другие конформационные состояния не могут быть реализованы за счёт высоких барьеров вращения 43,75 кДж/моль и 54,57 кДж/моль. По-видимому, образование в реакции двух изомеров кластера **4** имеет кинетические причины.

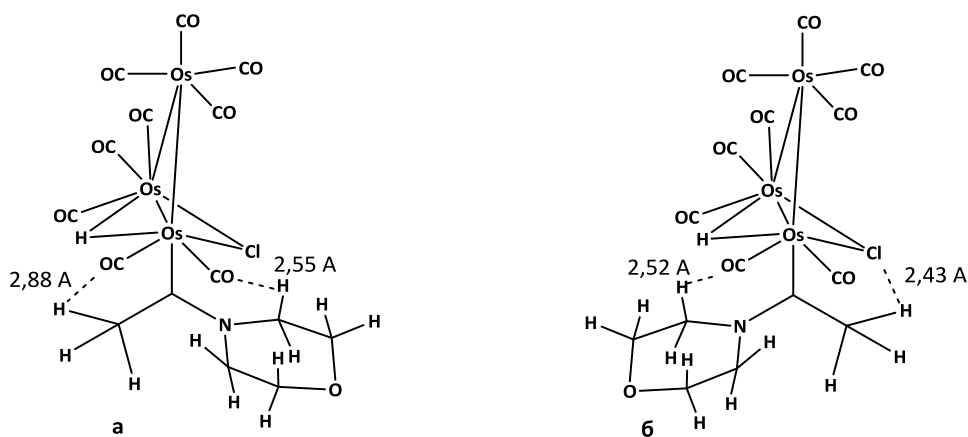


Рис. 50. Устойчивые конформации кластера **4** с $\varphi = 105^\circ$ (а) и 300° (б).

В работах Адамса с сотрудниками [89,90] описываются соединения близкие по строению к **4**, полученные, однако, другими методами. Образование карбеновых лигандов в этих реакциях происходит за счёт активации связей С-Н третичных аминов при температуре 100-130 °С с последующим отщеплением одной или двух СО-групп. Активация триэтиламина в реакции с $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ приводит к образованию кластера с мостиковым енаминовым лигандом [91], аналогичного комплексу **3**.

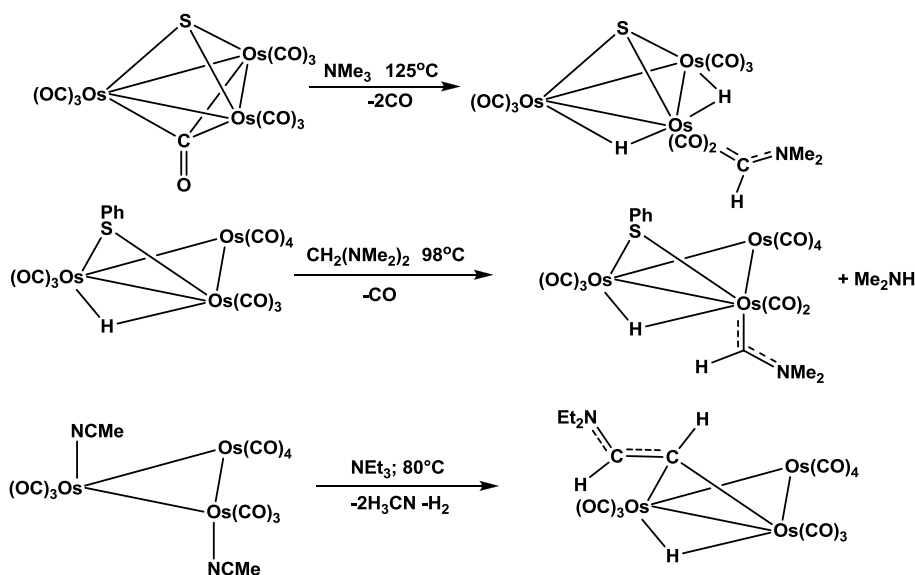


Рис 51. Известные примеры активации аминов кластерами осмия

Важно отметить, что в приведённых примерах реакции протекают при высоких температурах, в то время как описываемые в настоящей работе превращения в большинстве случаев идут в нормальных условиях.

3.3 Некоторые свойства карбенового комплекса

Одним из первых вопросов, касающихся природы и, соответственно, химических свойств полученного нами карбенового комплекса, был вопрос о принадлежности этого соединения к комплексам Фишерова или Шроковского типа [92]. Карбеновыми комплексами Фишерова типа обычно называются комплексы металлов в низкой степени окисления с π -акцепторными лигандами и π -донорными заместителями у карбенового атома углерода. Карбен в таких соединениях в значительной степени электрофилен, в связи с чем такие соединения часто называют электрофильными карбеновыми комплексами. Комплексы Шроковского типа, напротив, представляют собой комплексы металлов в высокой степени окисления с алкильными заместителями при карбеновом атоме углерода. Карбен в таких комплексах несёт частичный отрицательный заряд и, следовательно, является нуклеофилом, поэтому такие соединения называют также нуклеофильными карбеновыми комплексами.

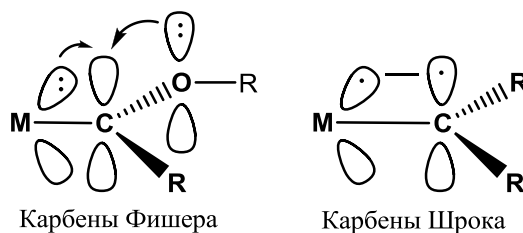


Рис. 52. Типы карбеновых комплексов и их электронное строение

Согласно литературным данным [93], химический сдвиг карбенового углерода в ^{13}C ЯМР спектрах для ряда карбонильных комплексов Фишеровского типа лежит в области 220-360 м.д. При этом значения больше 300 м.д. в основном характерны для комплексов, содержащих алкоксильные заместители, в то время как у комплексов, содержащих NR_2 -заместители, химический сдвиг карбенового углерода находится в пределах 250 – 280 м.д. Следует также заметить, что это значение зависит и от типа металла. Так как кластер **4** содержит металл в низкой степени окисления и π -акцепторные лиганды, его следует отнести к комплексам Фишеровского типа. Это предположение находит экспериментальное подтверждение. В ^{13}C ЯМР спектре этого соединения сигнал карбенового углерода имеет химический сдвиг 229 м.д., что хорошо согласуется с известными данными:

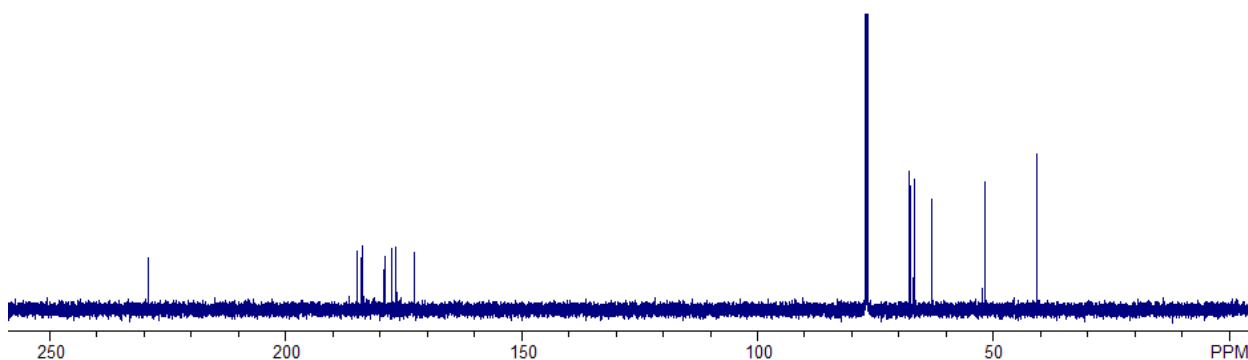


Рис. 53. ^{13}C ЯМР спектр комплекса **4** в CDCl_3

Как было сказано выше, карбеновый углерод в Фишеровских комплексах проявляет электрофильные свойства и, как следствие, алкильные заместители в таких комплексах обладают заметной СН-кислотностью [94]. Проверить кислотные свойства карбенового лиганда можно, например, с помощью реакции обмена водород-дейтерий в присутствии сильного основания, такого как метилат натрия. При этом необходимо иметь в виду, что некоторые основания могут быть весьма реакционноспособны относительно кластерных комплексов [95]. Так, некоторые мостиковые трёхэлектронные лиганды в кластерных карбонильных комплексах осмия могут замещаться различными нуклеофилами [96,97]. Мы провели реакцию кластера **4** с CD_3ONa в CD_3OD [98]. За ходом реакции следили по спектрам ^1H ЯМР реакционной среды. В процессе реакции происходит постепенное уменьшение интенсивности сигнала метильной группы лиганда, что мы объясняем замещением водорода на дейтерий. При этом сигнал гидридного атома водорода несколько смещается в слабое поле (-13,56 м.д. \rightarrow -13,41 м.д.), что, как выяснилось, связано с замещением мостикового атома хлора на CD_3O - группу:

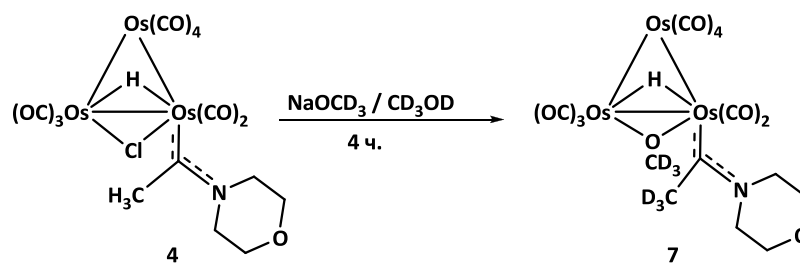


Рис. 54. Реакция кластера **4** с дейтерированным метилатом натрия в CD_3OD

ИК-спектр образующегося соединения **7** также подтверждает это предположение. В сравнении с исходным комплексом, полосы колебаний CO-групп смещаются в область высоких частот на $4\text{--}5\text{ см}^{-1}$. Похожий сдвиг относительно спектра кластера **4** можно видеть в ИК-спектре известного комплекса $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCH}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ [99]. Анализ ЯМР-спектров кластеров **4** и **7** показывает, что замещение водорода на дейтерий произошло почти количественно.

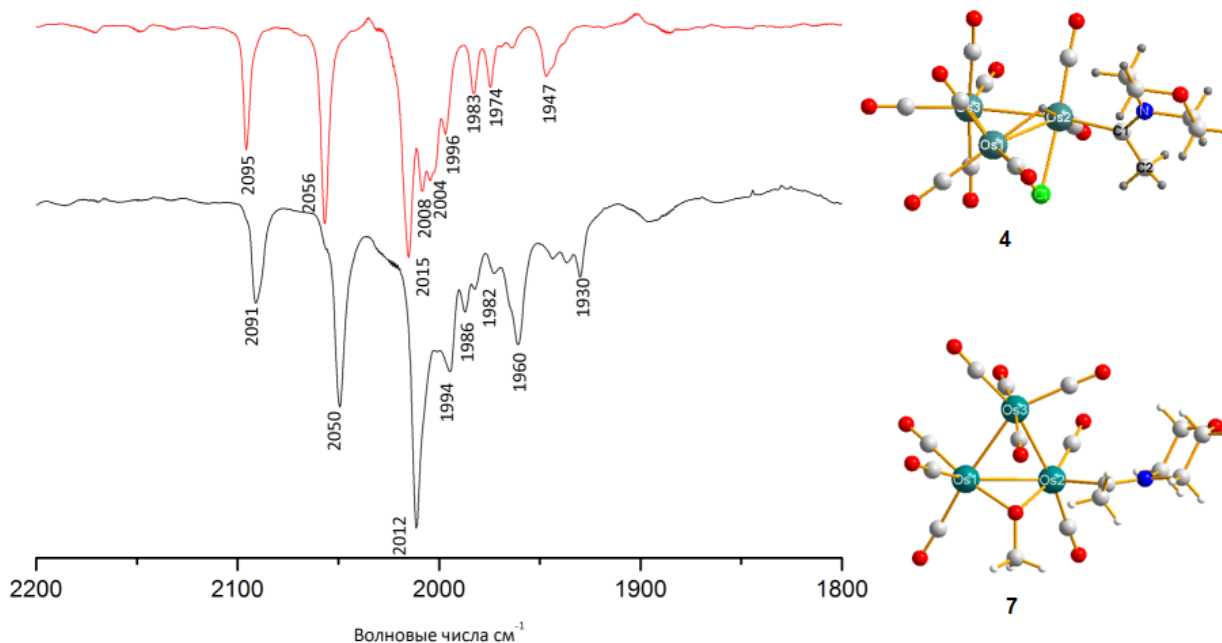


Рис. 55. ИК-спектры и молекулярные структуры комплексов **7** и **4**.

Проведённые нами эксперименты подтвердили, что полученный нами карбеновый комплекс **4** проявляет СН-кислотность, свойственную карбенам Фишерского типа. ЯМР-исследование (использовался недейтерированный комплекс) термической стабильности кластера **7** (Рис. 56) показало, что это соединение также устойчиво при нагревании в толуоле до $100\text{ }^\circ\text{C}$. В процессе нагревания происходит лишь незначительное изменение химического сдвига сигналов. Важно отметить, что в отличие от комплекса **4** в ^1H ЯМР спектре этого кластера наблюдается только один набор сигналов. Это может означать, что комплекс **7** не имеет изомеров вращения относительно связи Os-C. Для

кластера **7** был получен монокристалл и выполнен рентгеноструктурный анализ. В сравнении с другими комплексами (карбеновыми), у этого соединения карбеновый лиганд расположен иначе относительно металлоцикла. В кластере **4** лиганд находится в экваториальной позиции, а в комплексе **7** в псевдо-аксиальной.

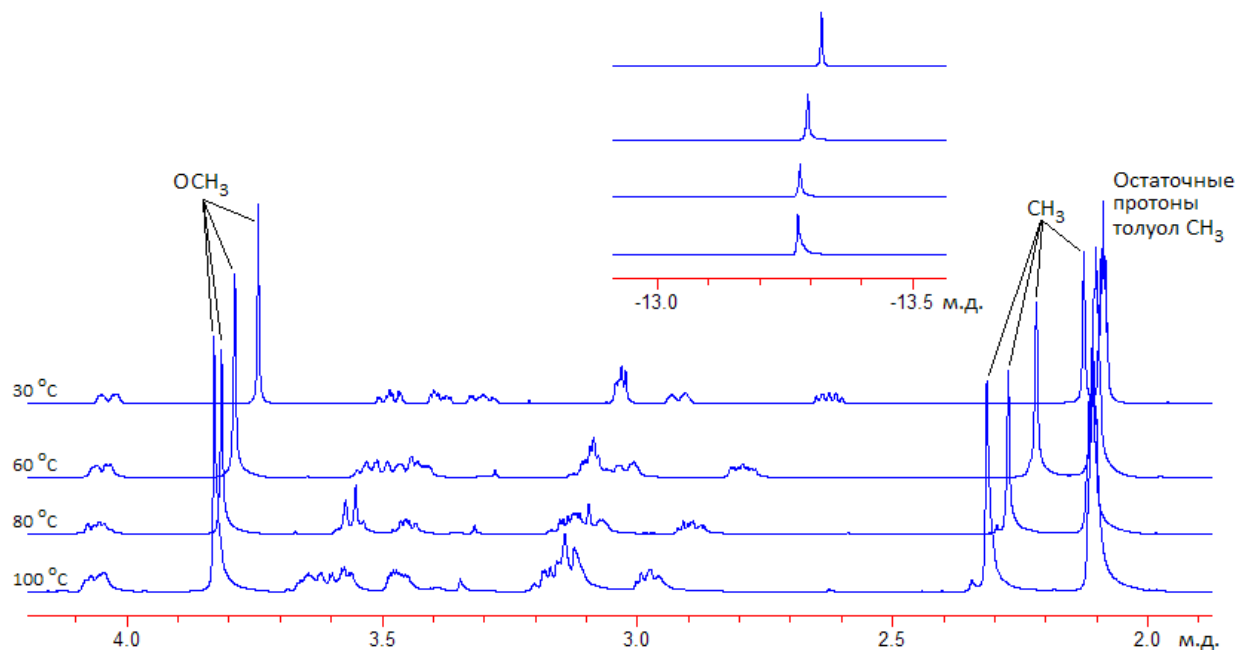


Рис. 56. ^1H ЯМР спектры кластера **7** в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ при различных температурах. Вверху приведены сигналы гидридного атома водоода при тех же температурах.

Как известно, некоторые карбеновые комплексы способны катализировать процессы метатезиса олефинов [100], столь важные для органического синтеза. При этом немаловажную роль в таких процессах играет лабильность (энергия связи) карбенового лиганда [85,101]. То есть комплекс с одной стороны должен быть достаточно устойчивым в условиях реакции (в том числе при высоких температурах и давлениях), с другой – способным вступать в реакции обмена лиганда с непредельными углеводородами. Мы проверили лабильность карбенового лиганда кластера **4** в реакции с трифенилфосфином, который способен замещать более лабильные лиганды с образованием устойчивых комплексов. Однако эта реакция приводит к замещению одной из карбонильных групп, а не карбенового лиганда. Образующийся в этой реакции продукт имеет ИК-спектр, весьма схожий со спектром исходного соединения, а данные ЯМР показывают наличие координированного трифенилфосфина.

Следует отметить, что енамины в свободном состоянии весьма неустойчивы и трудно синтезируются. Их устойчивость как лигандов в кластерах типа **3** объясняется координацией на двух атомах металлов, что приводит к образованию общей с кластерным комплексом электронной системы. При этом происходит усреднение длин связей $\text{C}=\text{C}$ - и

–C–N– (1,33 и 1,47 ангстрем соответственно), и электронная плотность частично смещается с лиганда на кластер. Приобретение кластером отрицательного заряда приводит к смещению полос валентных колебаний CO в область низких частот на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ в сравнении с аналогичными гидридокарбонильными кластерами [102]. Мы попытались провести с координированным в кластере енамином некоторые реакции, характерные для свободных енаминов. В реакции кластера **8** $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NEt}_2)]$ с хлороводородом предполагалось либо присоединение HCl к CH=CH фрагменту лиганда, либо разрыв σ -связи C–N с образованием π -комплекса $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и уходом амина в виде хлоргидрата аммония. Вначале реакцию проводили в насыщенном хлороводородом CDCl_3 без предварительного осушения растворителя. При этом, согласно данным ^1H ЯМР, происходит декоординация органического лиганда с последующим его гидролизом [103]. В результате в реакционном растворе накапливается ацетальдегид и уксусная кислота. Если реакцию проводить в тщательно осушенном хлороформе, в ^1H ЯМР спектре реакционного раствора обнаруживаются сигналы продукта присоединения хлороводорода по двойной связи енамина.

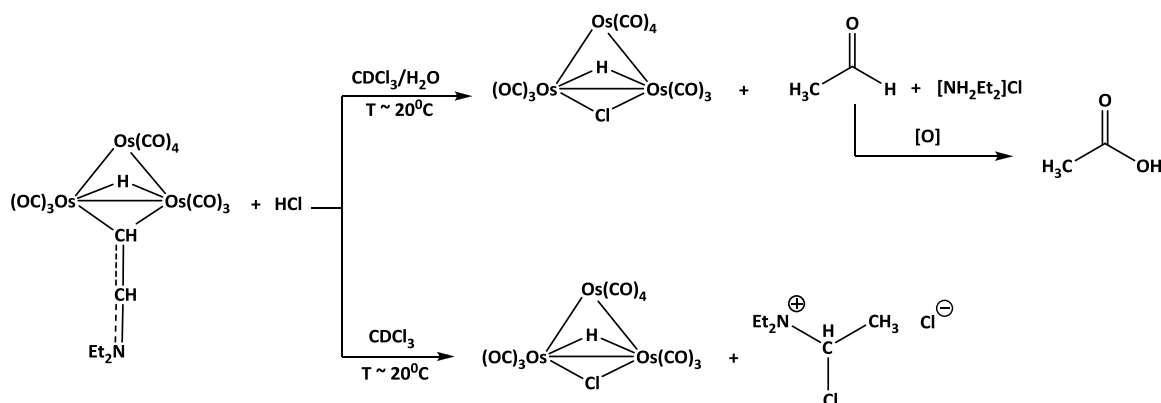


Рис. 57. Схема превращений комплекса **8** с хлороводородом

Таким образом, реакция кластера **8** с хлороводородом приводит к присоединению последнего по двойной связи и отщеплению лиганда, однако продукт реакции гидролитически неустойчив, что препятствует его выделению в чистом виде.

3.4 Реакции кластера **1** с гетероциклическими и ациклическими аминами, содержащими второй гетероатом

Тот факт, что карбеновые комплексы были получены только с морфолином – гетероциклом, содержащим два гетероатома, побудил нас провести исследования с тиоморфолином, в гетероцикле которого вместо атома кислорода расположен атом серы. Эксперимент показал, что при использовании в реакции тиоморфолина, также образуется комплекс с карбеновым лигандом $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9:\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S}]$ (**10**) и кластер

аналогичный **3** - $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$ (**9**). Строение обоих соединений было установлено на основании данных ИК-, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и элементного анализа.

Т а б л и ц а 2

Спектры ИК и ^1H ЯМР комплексов 9-14

Комплекс	ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1})	^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.)
9 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$	2096 ср; 2050 с; 2039 ср; 2014 с; 1998 с; 1989 сл; 1983 сл; 1969 с; 1958 сл.	7 д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,3$ Гц); 4,7 дд. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 14,1$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,5$ Гц); 3,7 –3,9 сл.с. (8H, 4CH ₂ тиоморфолин); -16,7 д. (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц)
10 $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S})]$	2096 ср; 2057 с; 2015 с; 2009 ср; 2005 ср; 1998 ср; 1983 сл; 1975 сл; 1969 сл; 1946 сл.	3,7 –3,9. (8H, 4CH ₂ тиоморфолин); 2,69 с (3H, C-CH ₃ – мин. изомер); 2,8 с (3H, C-CH ₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, $\mu\text{-H}$ – осн. изомер); -15,30 с (1H, $\mu\text{-H}$ – мин. изомер)
11 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NC}_5\text{H}_{10})]$	2094ср; 2048с; 2038ср; 2012с; 1997с; 1979сл; 1967с, 1946 сл.	6,9д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$ Гц); 4,8 дд. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,5$ Гц); 3,3 –3,5 (10H, 5CH ₂ пиперидин); -16,8 д., (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц)
12 $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$	2094 с; 2055 с; 2014 с; 2007 ср; 2002 ср; 1981 сл; 1973 сл; 1967 сл; 1946 сл.	^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 3,6 –3,3. (10H, 5CH ₂ пиперидин); 2,67 с (3H, C-CH ₃ – мин. изомер); 2,8 с (3H, C-CH ₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, $\mu\text{-H}$ – осн. изомер); -15,35 с (1H, $\mu\text{-H}$ – мин. изомер).
13 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)]$	2095 сл; 2050 с; 2039 ср; 2012 с; 1997 ср; 1980 ср; 1970 ср.	(смесь изомеров 16a -36% и 16b – 64%): 7,15 дд (1H, CH _b NH, $J^3(\text{CH-CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH-NH}) = 7$ Гц); 7,08 дд (1H, CH _a NH, $J^3(\text{CH-CH}) = 14$ Гц); 6,9 уш.с (1H, NH _a); 6,86 уш.с (1H, NH _b); 4,72 д.т. (1H, CH, $J^3(\text{CH-CH}) = 13,7$ Гц, $J^3(\text{CH}-(\mu\text{-H})) = 2,2$ Гц); 3,37 с (3H, OCH ₃ b); 3,36 с (3H, OCH ₃ a); 3,6 т (2H, CH ₂ bOCH ₃ , $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,5$ Гц); 3,53 т (2H, CH ₂ aOCH ₃ , $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,3$ Гц); 3,36-3,25 сл.с. (2H, CH ₂ NH); 1,97 квинт. (2H, CH ₂ b, $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 5,8$ Гц); 1,88 квинт. (2H, CH ₂ a, $J^3(\text{CH}_2\text{-CH}_2) = 5,6$ Гц); -16,73 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц); -16,8 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц).
14 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)]$	2098 сл; 2054 с; 2037 сл; 2014 с; 1994 ср; 1990 ср; 1968 сл; 1921 сл.	(смесь изомеров 17a -10% и 17b – 90%): 8,9 д (1H, CH _a N, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц); 7,5 д (1H, CH _b N, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц); 5,43 дд (1H, CH _a CH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 2,5$ Гц); 5,1 дд (1H, CH _b CH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 2,5$ Гц); 4 уш.с., 3,86 уш.с (4H, 2CH ₂ OH); 3,81 т., 3,71 т (4H, 2CH ₂ , $J^3(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 5,7$ Гц); -16,05 д (1H, ($\mu\text{-H}$)a, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц); -16,73 д (1H, ($\mu\text{-H}$)b, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 2,5$ Гц).

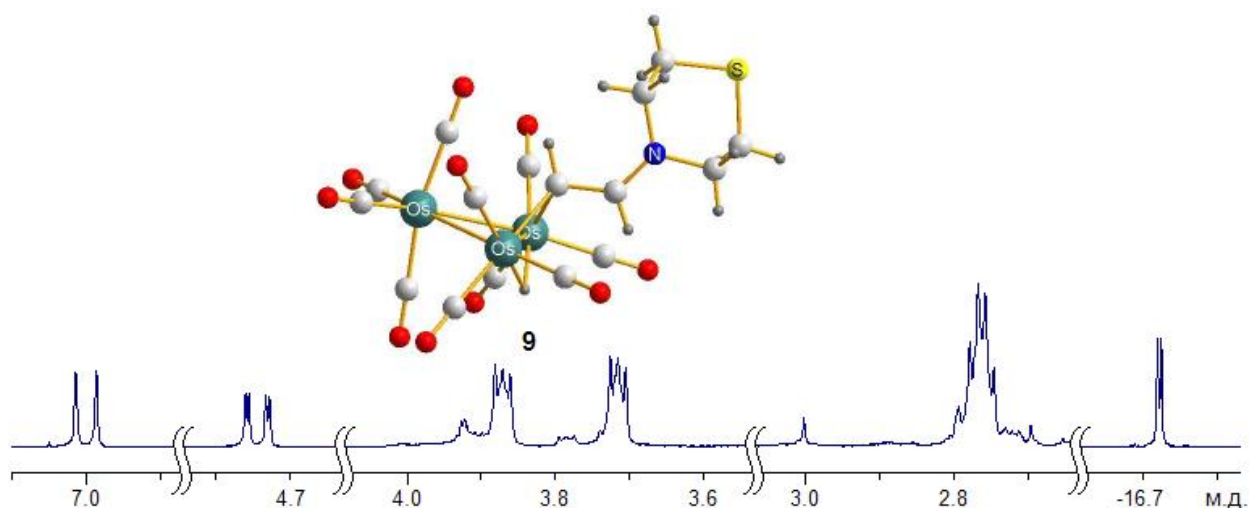


Рис. 58. Молекулярная структура и ^1H ЯМР спектр комплекса **9**

Карбеновый комплекс **10** по данным ^1H ЯМР, так же как и его морфолиновый аналог, имеет два изомера вращения (ротамера) относительно связи Os-C с соотношением изомеров $\sim 1:5$, которые проявляются в спектре в виде отдельных сигналов протонов метильной группы и гидридных атомов водорода разной интенсивности.

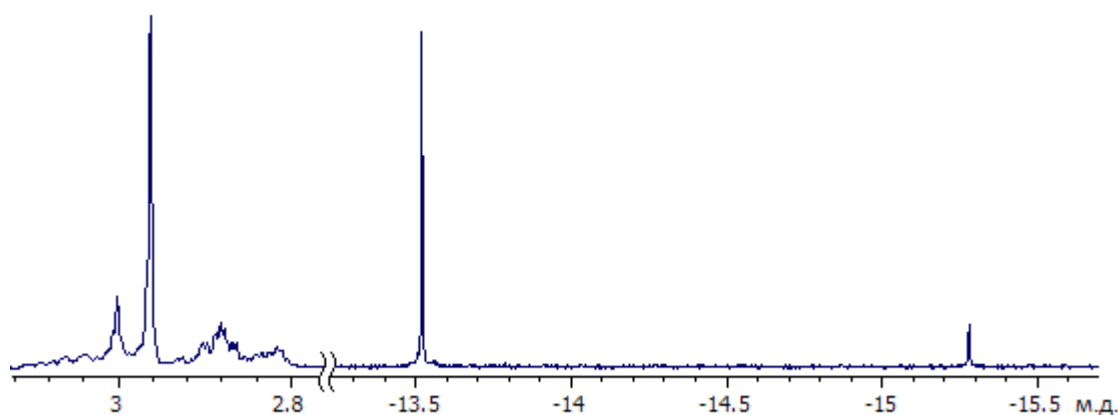


Рис. 59. ^1H ЯМР спектр кластера **10** в области сигналов метильной группы и гидридного водорода

Оказалось, что выход кластера с мостиковым енаминовым лигандом в этой реакции заметно увеличился по сравнению с выходом комплекса **3** в реакции с морфолином. Возникло предположение, что замена в гетероцикле одного гетероатома на другой может влиять на выходы и соотношение кластеров с карбеновым и енаминовым лигандами. Для его проверки была проведена реакция кластера **1** с пиперидином, который не содержит второго гетероатома. Использование в аналогичных реакциях пиперидина, было интересно и с точки зрения влияния второго гетероатома на ход реакции. Оказалось, что выход комплекса $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_5\text{H}_{10})]$ (**11**) в этой реакции в два раза больше, чем выход $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ (**12**), как показано в таблице 3:

Выходы кластерных комплексов с енаминовыми и карбеновыми лигандами в реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с гетероциклическими аминами и хлористым метиленом

Амин (X)	Выход $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-X})$ в %	Выход $(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}$ в %
Морфолин	9	22
Тиоморфолин	15	25
Пиперидин	30	15

Полученные результаты указывают на тенденцию к увеличению соотношения выходов кластеров енаминового и карбенового типа в ряду морфолин, тиоморфолин, пиперидин. Комплексы **11** и **12** охарактеризованы данными ИК-, ЯМР- спектроскопии и элементного анализа. Для них получены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ. Спектральные данные и РСА свидетельствуют о том, что эти соединения полностью аналогичны по строению комплексам с морфолиновым и тиоморфолиновым фрагментами лигандов.

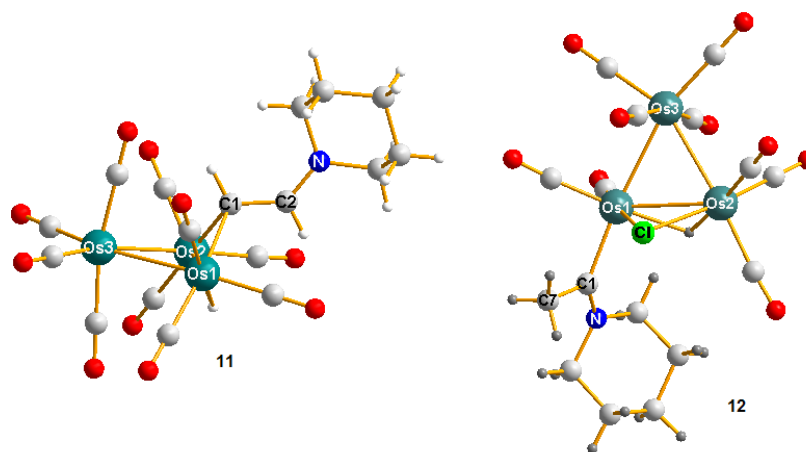


Рис. 60. Молекулярные структуры комплексов **11** и **12**

Результаты исследований реакций кластера **1** с морфолином, тиоморфолином и пиперидином не дали однозначного ответа на вопрос о влиянии второго гетероатома в положении 4 гетероцикла на направление таких реакций. Возник естественный вопрос, проявится ли такой эффект в реакциях с ациклическими аминами, содержащими кроме атома азота ещё и кислород. Поэтому были проведены реакции с такими ациклическими аминами, как метиловый эфир пропаноламина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) и триэтаноламин ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$).

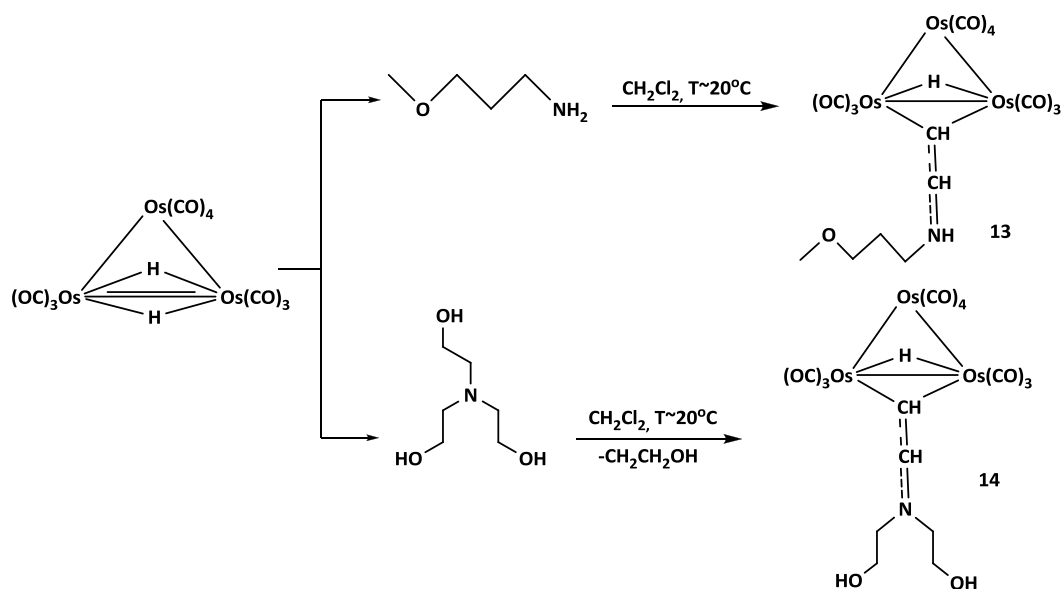


Рис. 61. Схемы реакций $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с эфиром пропаноламина, триэтаноламином и CH_2Cl_2

Результаты экспериментов показали, что основными продуктами этих реакций являются кластеры с мостиковыми енаминовыми лигандами **13** и **14** (Рис. 61). В реакционной смеси карбеновых кластеров обнаружено не было, то есть, наличие второго гетероатома в аминах само по себе не оказывает существенного влияния на направление реакции кластера **1** с такими соединениями и хлористым метиленом.

3.5 Исследование пространственных эффектов в реакциях кластера 1 с производными морфолина и пиперидина

Образование кластеров с енаминовым и карбеновым лигандами в виде изомеров, что ярко проявляется в спектрах ЯМР и не противоречит данным рентгеноструктурного анализа, указывает на влияние стереохимических факторов на ход исследуемых реакций. Пространственные эффекты лучше проявляются при использовании в реакциях более объёмных реагентов. Поэтому нами были проведены реакции с гетероциклами, содержащими заместители: 2,6-диметилморфолином и 2,6-диметилпиперидином. Следует учитывать то, что у морфолина нумерация атомов начинается от кислорода, а у пиперидина – от атома азота. Следует также иметь в виду, что введение заместителей в циклические углеводороды приводит к возникновению в них асимметрических атомов углерода. Так как кластер с карбеновым лигандом сам по себе хирален, то появление второго асимметрического центра в молекуле приводит к образованию диастереомеров, которые проявляются в спектрах ^1H ЯМР и, при определённых условиях, могут быть разделены на оптические изомеры. Можно было предположить, что расположение метильных групп в положениях 2,6 относительно атома азота гетероцикла должно

привести к сильным пространственным затруднениям, препятствующим образованию карбенового лиганда.

Т а б л и ц а 4

Спектры ИК и ^1H ЯМР комплексов 15-17

Комплекс	ИК (гексан, ν_{CO} , см^{-1})	^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.)
15 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_7\text{H}_{14})]$	2094 ср; 2049 с; 2040 ср; 2012 с; 1997 с; 1988 ср; 1979 ср; 1967 сл.	(смесь изомеров 13a 80%, 13b 20%) 7,04 д (1H, CHaN, $J^3(\text{CH}\text{-CH}) = 14$ Гц); 6,96 д (1H, CHbN, $J^3(\text{CH}\text{-CH}) = 14$ Гц); 5,1 дд (1H, CHb, $J^3(\text{CH}\text{-CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}\text{-}(\mu\text{-H})) = 2$ Гц); 4,8 дд (1H, CHa, $J^3(\text{CH}\text{-CH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CH}\text{-}(\mu\text{-H})) = 2,3$ Гц); 1,9-1,6 группа сигн. (8H, 3CH_2 , 2CH); 1,37 д (3H, CH_3 , $J^3(\text{CH}_3\text{-CH}) = 2$ Гц); 1,35 д (3H, CH_3 , $J^3(\text{CH}_3\text{-CH}) = 2$ Гц); 15,9 д (1H, $(\mu\text{-Hb})$, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 1,7$ Гц); 16,7 д (1H, $(\mu\text{-Ha})$, $J^3((\mu\text{-H})\text{-CH}) = 1,7$ Гц).
16 $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_6\text{H}_{12}\text{O})]$	2096 ср; 2069 сл; 2050 с; 2039 ср; 2014 с; 1999 с; 1983 сл; 1969 с.	6,95 д. (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,6$ Гц); 4,8 дд., (1H, 1CH; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,1$ Гц); 3,97 д., 3,37 д., 2,98 т., 2,61 т., 1,25 т., 1,21 д. (12H, диметилморфолин); -16,8 д. (1H, $\mu\text{-H}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,3$ Гц).
17 $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{O}]$	2095 с; 2056 с; 2015 с; 2007 ср; 2004 ср; 1997 ср; 1983 сл; 1946 сл.	3,60 – 4,43 сл.с. (диметилморфолин); 2,90 с., 2,96 с. (3H, C-CH_3); -13,54 с; -13,57; -15,2; -15,30 с (1H, $\mu\text{-H}$).

В действительности с 2,6-диметилпиперидином образуется только кластер с лигандом енаминового типа, в котором метильные группы расположены на одну связь C–C дальше от металлоцикла в сравнении с карбеновым лигандом.

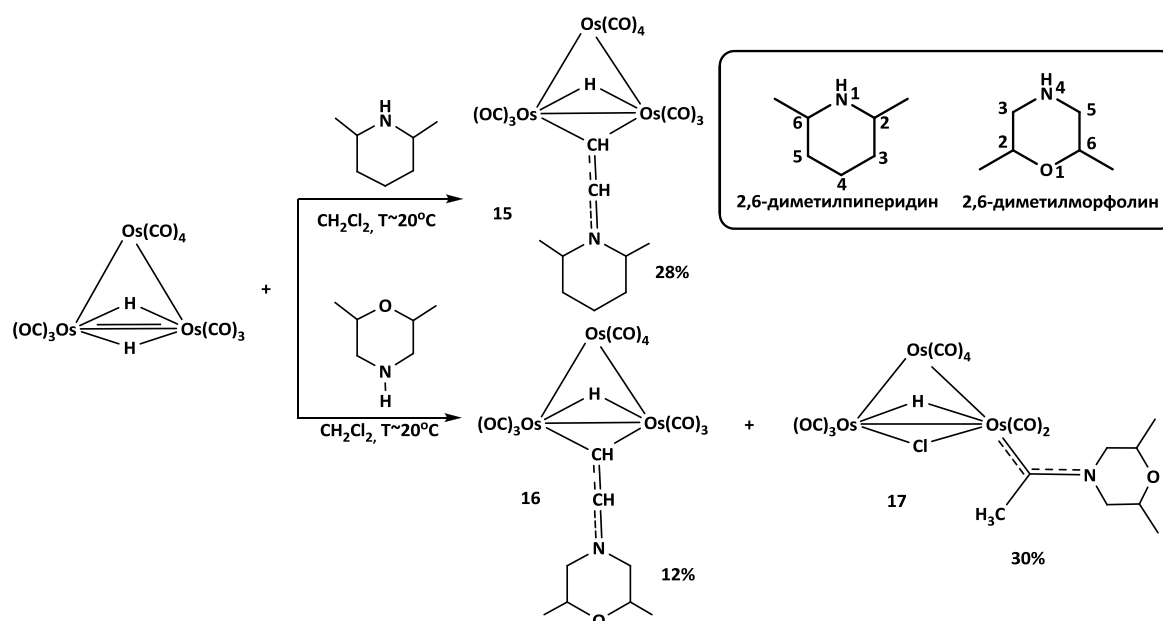


Рис. 62. Общая схема реакций **1** с 2,6-диметилморфолином и 2,6-диметилпиперидином

В то же время метильные группы в 2,6-диметилморфолиновом фрагменте карбенового лиганда находятся достаточно далеко от карбонильных лигандов кластера и существенно не влияют на результат реакции. Появление асимметрических центров в

гетероциклах увеличивает число изомеров карбенового комплекса, которые хорошо проявляются, например, в гидридной области ^1H ЯМР спектров.

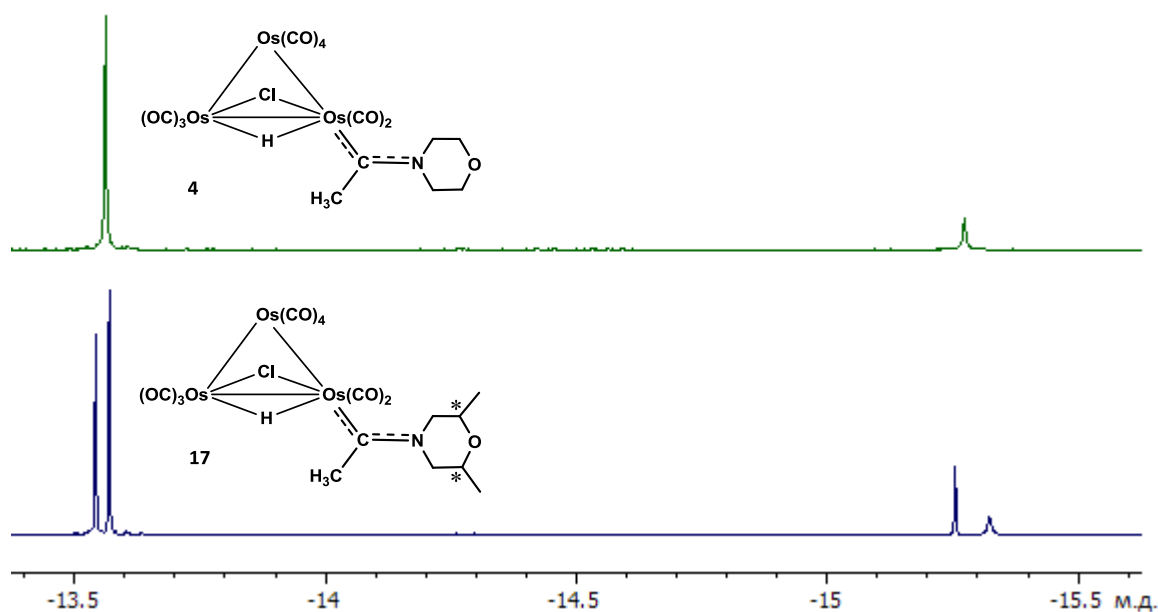


Рис. 63. ^1H ЯМР спектры комплексов **4** и **17** в области сигналов гидридных атомов водорода

3.6 Возможный механизм реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с CH_2Cl_2 и аминами

На основании полученных результатов и данных литературы нами были рассмотрены несколько возможных схем превращений CH_2Cl_2 и аминов в координационной сфере $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, наиболее вероятная из которых представлена на Рис. 65. Отдельные стадии этой сложной реакции мы попытались подтвердить экспериментально, одновременно используя существующие представления в данной области химии. Механизм, предполагающий нуклеофильную атаку кластерного карбонилат-аниона на атом углерода CH_2Cl_2 с замещением атома хлора, происходящий как одноэлектронный перенос, был отклонён, так как экспериментальные данные, не подтвердили наличие в реакционных растворах свободнорадикальных частиц (данные ЭПР исследований при различных температурах с применением спиновой ловушки - 2,4,6-три-трет-бутилнитрозобензол (БНБ)). Вероятным представлялось также замещение нейтрального HCl в CH_2Cl_2 на первой стадии реакции с сохранением отрицательного заряда на образующемся σ -координированном CHCl^- -лиганде. Однако в этом случае каждая последующая атака такого кластерного аниона на следующую молекулу CH_2Cl_2 приводила бы к увеличению длины углеводородной цепи на одно звено и накоплению в реакционной смеси соответствующих продуктов.

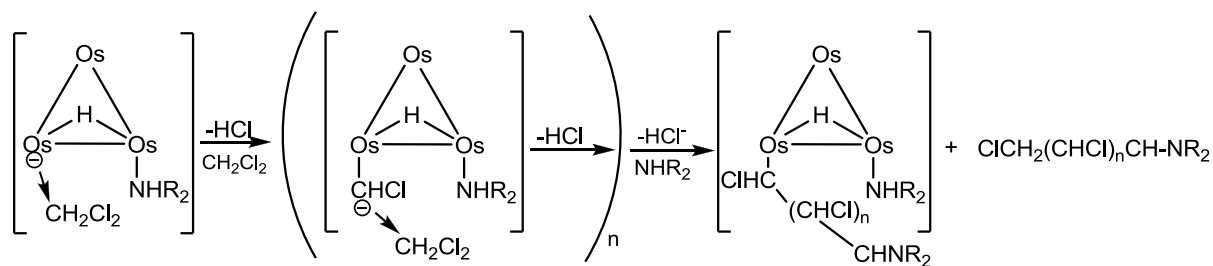


Рис. 64. Одна из предполагаемых схем реакции кластера **1** с CH_2Cl_2 и NHR_2 (Экспериментально не подтверждена)

Однако в ^1H ЯМР спектрах исследуемых реакционных смесей таких углеводородных цепочек обнаружено не было. Более естественным представляется развитие реакции по классическому варианту – замещение кластерным металлат-анионом $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$ в хлористом метиле Cl^- , что и вошло в схему механизма реакции

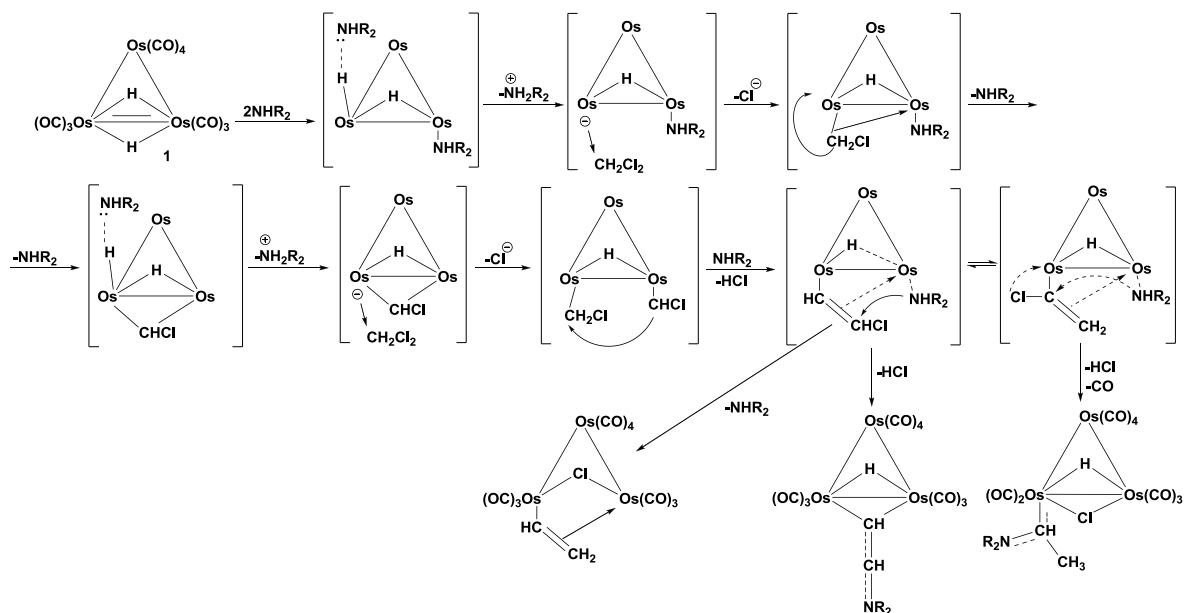


Рис. 65. Предполагаемая схема реакции **1** с амином и CH_2Cl_2 (для упрощения схемы карбонильные лиганды в промежуточных комплексах не отображены)

В кластерах σ - координированные алкильные частицы (“ CH_2Cl ” в данной работе) стремятся стабилизироваться за счёт изменения терминальной координации на мостиковую (стадия 4 на Рис. 65) [104,105]. При этом один из атомов водорода лиганда “ CH_2Cl ” должен переходить в металлоцикл. Этот процесс можно назвать окислительной перегруппировкой, так как без потери частиц кластером происходит изменение положения атомов в молекуле кластерного комплекса, а атомы металлов при этом предоставляют два электрона на образование новых связей Os-C и Os-H. Образовавшийся терминальный атом водорода отрывается, как и на второй стадии реакции, в виде протона следующей молекулой амина с образованием нового металлат-аниона $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-}$

$\text{CHCl}(\text{CO})_{10}]^-$ (стадия 5 на Рис. 65). Далее повторяется нуклеофильная атака образовавшегося кластерного металл-аниона на следующую молекулу CH_2Cl_2 . При этом вероятно образование промежуточного комплекса, в котором на двух соседних атомах осмия координированы разные фрагменты хлористого метилена (CH_2Cl и CHCl) (стадия 6 на Рис. 65). Следующая стадия реакции, по нашим представлениям, является одной из самых важных, так как именно на этой стадии происходит образование связи C–C, при этом один атом хлора уходит вместе с водородом в виде HCl , а второй остаётся в органическом лиганде. В результате образуется промежуточный кластерный комплекс, содержащий σ, π -координированный хлорэтилен $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu, \eta\text{-CH}=\text{CHCl})(\text{CO})_{10}]$. Известно, что аналогичные лиганды в таких комплексах лабильны [76,106] и склонны к различным перегруппировкам. В результате перегруппировки с переходом атома хлора в металлоцикл происходит образование комплекса $[(\mu\text{-H})(\text{Cl})\text{Os}_3(\mu_2, \sigma, \pi\text{-CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}]$ (**2**). Другой тип перегруппировки возможен через образование промежуточного π -комплекса [107]

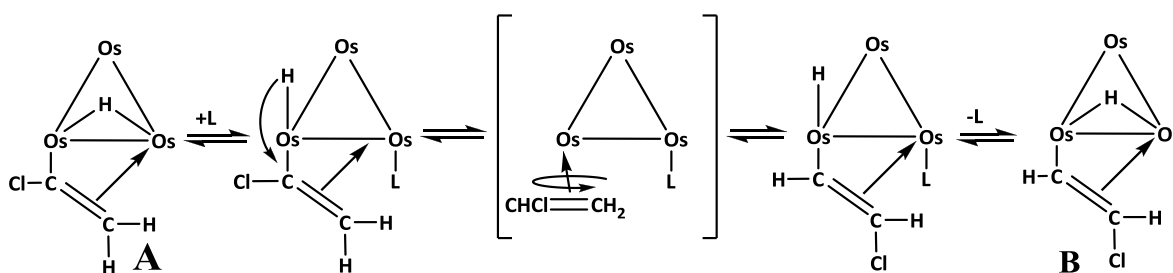


Рис. 66. Схема изомеризации хлорвинильного лиганда

В результате такой перегруппировки возможно образование двух промежуточных соединений. В первом (**A**) атом хлора находится в α -положении координированного винильного лиганда, и, соответственно, атом углерода, связанный с ним, несёт частичный положительный заряд. Поэтому амин атакует этот атом углерода с переходом атома хлора в металлоцикл. В результате образуется карбеновый лиганд.

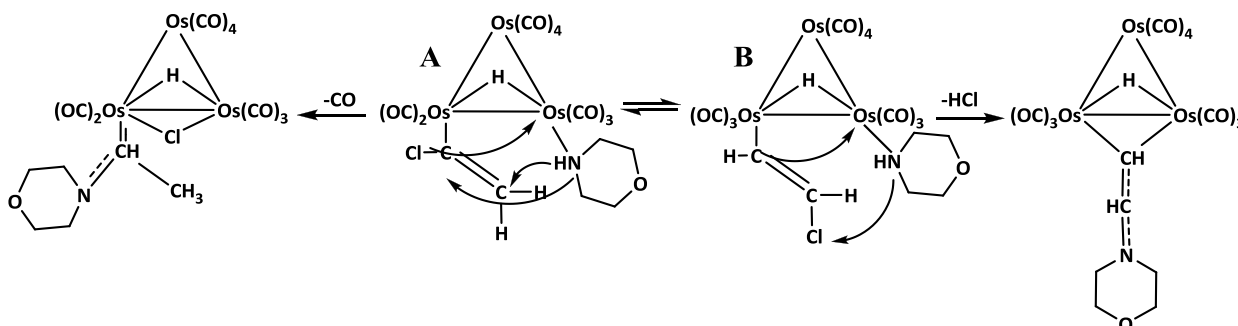


Рис. 67. Предполагаемая схема образования карбенового и енаминового комплексов

Косвенным подтверждением реальности представленной схемы образования в кластере карбенового лиганда может служить эксперимент с дейтерированным по азоту

морфолином. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов мостикового атома водорода и водородов метильной группы в спектре ^1H ЯМР кластера **4** ($\sim 1:2$) указывает на то, что в метильной группе находятся только два атома водорода - один атом водорода в метильной группе оказался замещённым на дейтерий.

Если же хлор находится в β -положении (**B**) координированного винильного лиганда, после замещения хлора амином лиганд меняет координацию с терминальной на мостиковую и, как следствие, образуется кластер с енаминовым лигандом $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NR}_2)]$ (см. схему на Рис. 67). Следует отметить, что в последних стадиях замещения может принимать участие, как координированная молекула амина, так и одна из тех, что находится в реакционном растворе т.к. амин используется в избытке. Точно установить, присоединяется ли амин по внутримолекулярному механизму или по межмолекулярному сложно, ввиду невозможности постановки эксперимента, дающего однозначный ответ. Выделяющийся на разных стадиях HCl связывается аминами, которые вводятся в реакцию в избытке (5-10 молей амина на 1 моль исходного кластера). Это подтверждается образованием на стенках реакционного сосуда бесцветных кристаллов, идентифицированных как $\text{R}_n\text{NH}_m\text{Cl}$.

3.7 Реакции аминов и хлористого метилена с другими карбонилат-анионами осмия

Согласно нашим представлениям о механизме обнаруженной реакции, одна из наиболее важных её стадий – образование карбонилат-аниона, который в дальнейшем выступает как нуклеофил, атакуя электрофильные молекулы хлоруглеводородов. Известно, что любой заряд в карбонильных кластерах существенно делокализован на CO -лигандах [108], поэтому мы считаем, что в нашем случае процесс отрыва терминального водорода от кластера с образованием карбонилат-аниона и атака этого карбонилат-аниона на молекулу галогенуглеводорода – синхронные процессы. В связи с этим было решено провести реакции с другими заранее синтезированными известными анионными кластерами осмия. Комплекс $[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-\text{[PPN]}^+$ (**18**) синтезировали по известной методике из $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [109]. Согласно литературным данным, отрицательный заряд в этом комплексе в значительной степени локализован на мостиковом карбонильном лиганде. Реакция **18** с диэтиламином и хлористым метиленом протекает значительно медленнее, чем с кластером **1**, а выход комплекса с енаминовым лигандом гораздо ниже.

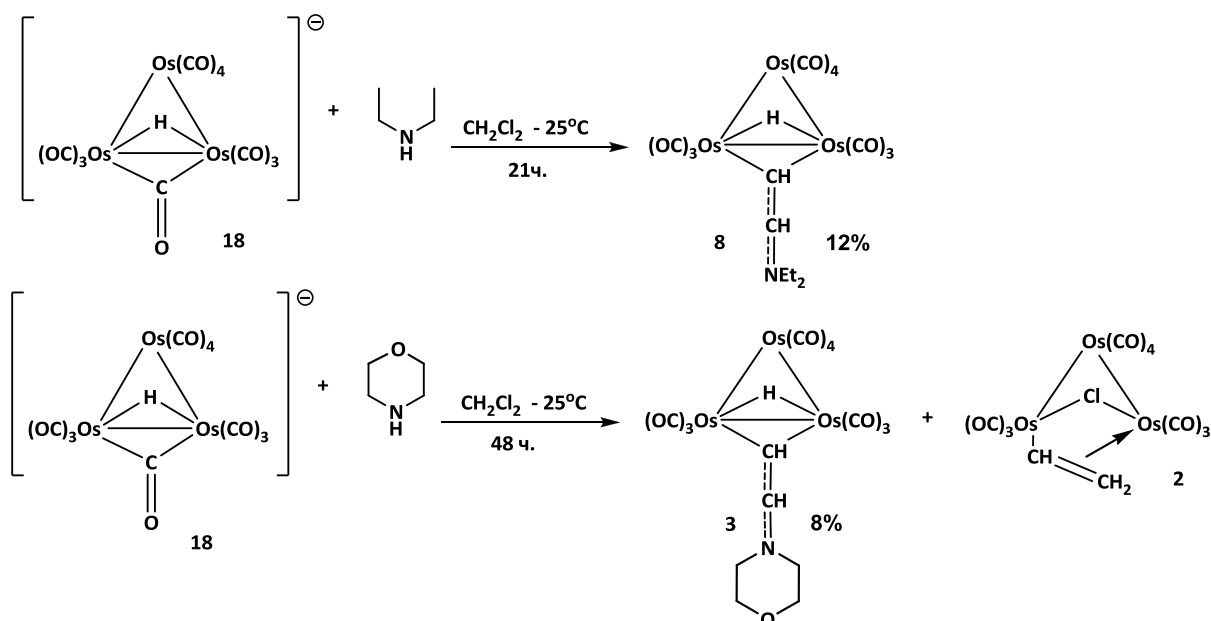


Рис. 68. Реакции $[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{\ominus}[\text{PPN}]^{\oplus}$ с различными аминами и хлоруглеводородами

Реакция с морфолином протекает ещё медленнее, чем с диэтиламином, и помимо комплекса **3** образуется кластер **2** с σ - π -координированным винильным лигандом. Важно заметить, что в реакции с участием морфолина кластер с карбеновым лигандом не образуется, что можно объяснить тем, что в данном случае оказывается невозможным протекание стадии изомеризации образующегося вначале интермедиата, которая необходима для образования карбенового комплекса.

Кластерный комплекс $\text{K}_2[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (**19**), полученный по известной методике [110], по структуре и электронному строению существенно отличается от **18** наличием терминального атома водорода и отсутствием одной связи Os-Os. Считается, что заряд в этом кластере, как и в **18**, в значительной степени локализован на μ -CO лиганде, что подтверждается данными ИК-спектров (смещение полосы колебаний μ -CO в область низких частот):

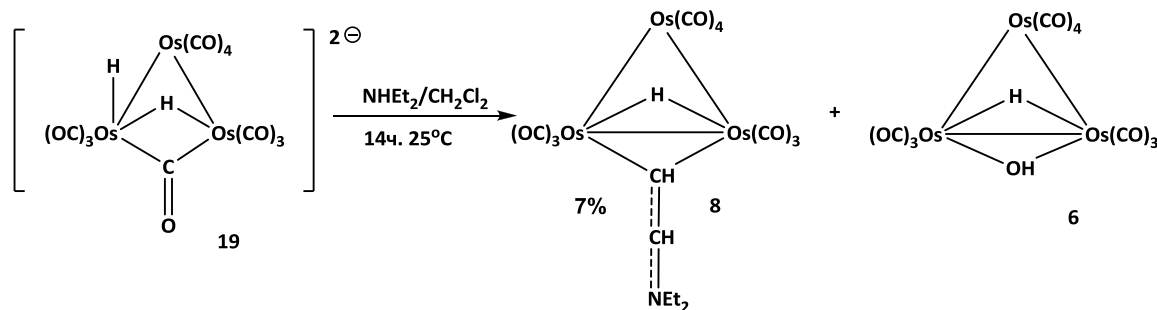


Рис. 69. Реакция $\text{K}_2[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диэтиламином и хлористым метиленом

Реакция **40** с диэтиламином в хлористом метиле, как и в предыдущем случае, идёт медленно и, помимо комплекса **8**, в реакции образуется комплекс **4**. Таким образом, было экспериментально установлено, что заранее синтезированные анионные кластерные

комплексы проявляют меньшую реакционную способность в сравнении с анионом, получаемым *in situ*. Это служит косвенным подтверждением нашей идеи о синхронности реакций отрыва терминального атома водорода амином от кластера и нуклеофильной атаки образовавшимся карбонилат-анионом хлоруглеводорода.

3.8 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с хлорэтиленами и аминами

Согласно основной схеме механизма исследуемой реакции (Рис. 65), на одной из её стадий образуется σ, π -координированный хлорвинильный лиганд. Поэтому мы исследовали поведение хлорэтиленов (*транс*-1,2-дихлорэтилена, 1,1-дихлорэтилена (винилиденхлорида), трихлорэтилена), содержащих уже готовые этиленовые фрагменты, в реакции с кластером **1**, предполагая что это упростит протекание аналогичных процессов и приведёт к увеличению выхода продуктов, так как интермедиаты типа **A** или **B** (Рис. 66) должны образоваться уже на первой стадии процесса. Это предположение оправдалось лишь частично.

В реакции с *транс*-1,2-дихлорэтиленом карбеновый комплекс не образуется, а выход кластера с мостиковым енаминовым лигандом достигает $\sim 55\%$. Отсутствие карбенового комплекса среди продуктов реакции можно объяснить тем, что в данном случае стадия замещения атома хлора морфолином происходит быстрее стадии изомеризации интермедиата, содержащего хлорвинильный лиганд (см. схемы на Рис. 65 и Рис. 66). Косвенным подтверждением этому служит то, что реакция кластера **1** с *транс*-1,2-дихлорэтиленом протекает значительно быстрее реакции с хлористым метиленом. Также в реакции образуются в небольших количествах кластеры **20** и **2**. Кластер **20**, вероятно, является продуктом замещения CO-лиганда морфолином в комплексе $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ **5**, который в данной реакционной смеси образуется в незначительных количествах. Кластер **20** был охарактеризован спектроскопическими методами и элементным анализом. Он неустойчив и при стоянии или хроматографировании переходит в **5**.

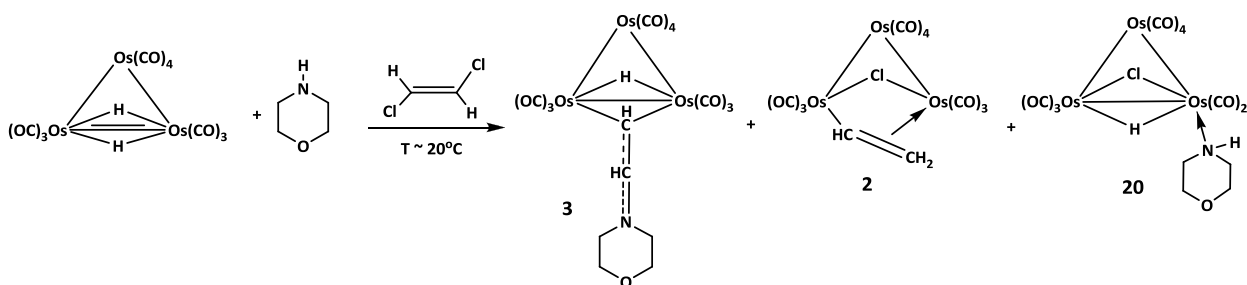


Рис. 70. Схема реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином и *транс*-1,2-дихлорэтиленом

В реакции **1** с 1,1-дихлрэтиленом, согласно предложенной схеме (Рис. 65), преимущественно должен образовываться интермедиат **A**, в котором атом хлора занимает α -положение в хлорвинильном лиганде, и это должно приводить к увеличению выхода комплекса **4**. Экспериментальные данные подтвердили наше предположение: комплекс **4** является основным продуктом в данной реакции.

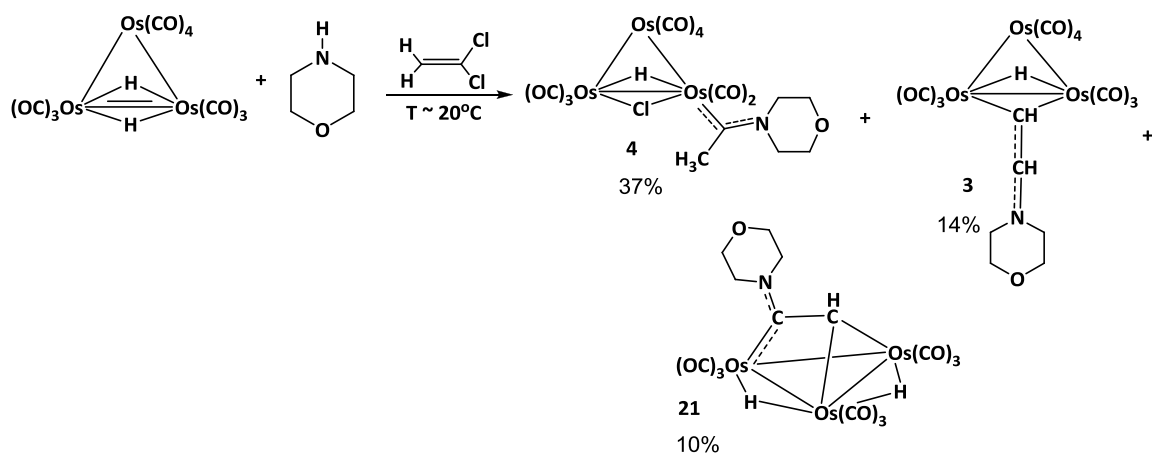


Рис. 71. Схема реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с морфолином и винилиденхлоридом

В реакции также образуется кластер **21**, содержащий μ_3, η^2 -лиганд. По данным ИК-спектров, это соединение аналогично ранее полученному и охарактеризованному РСА комплексу с диэтиламиноом $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-CH=C-N}(\text{Et})_2)]$. Согласно литературным данным [111], комплексы типа **3**, содержащие мостиковый енаминовый лиганд, в определённых условиях могут переходить в кластеры типа **21**

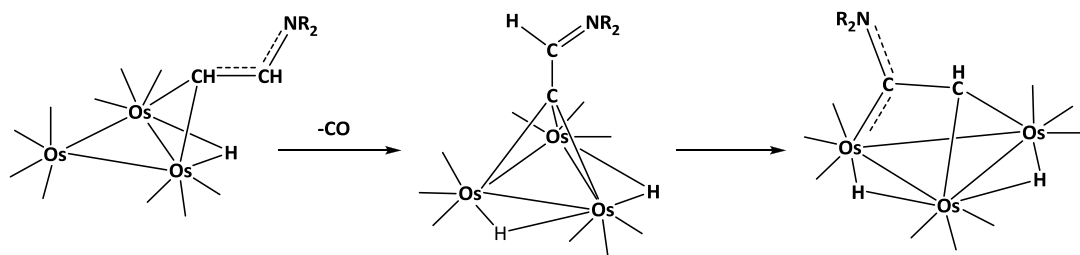


Рис. 72. Схема превращений енаминового лиганда в Os_3 кластере с изменением типа координации.

На первой стадии такой реакции происходит отщепление одной CO-группы с одновременной координацией группы CH енаминового лиганда на третьем атоме металла и переходом одного атома водорода в металлоцикл. На второй стадии координация лиганда меняется с μ_3 на μ_3, η^2 с одновременной прототропной перегруппировкой ($\mu_3\text{-CH=C-N}(\text{Et})_2$) лиганда (см. схему на Рис. 72).

Спектры ИК и ЯМР комплексов 3, 4, 20, 21

Комплекс	ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1})	1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.)	^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.)
3 $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-CH=CH-NC_4H_8O)]$	2096 ср; 2050 с; 2039 ср; 2014 с; 1999 с; 1988 сл; 1983 сл; 1969 с	6,9 д. (1H, 1CH; $J^3(CHCH) = 13,3$ Гц); 4,69 дд. (1H, 1CH; $J^3(CHCH) = 14,1$; $J^3(CH-\mu-H) = 2,5$ Гц); 3,7 – 3,9 4 (8H, 4CH ₂ морфолин); -16,7 д. (1H, $\mu-H$; $J^3(CH-\mu-H) = 2,4$ Гц.).	189,1 с., 187,6 с., 179,1 с., 176,2 с., 174,2 с., 173,5 с., 173,4 с.
4 $[(\mu-H)(\mu-Cl)Os_3(CO)_9C(CH_3)NC_4H_8O]$	2095 ср; 2057 с; 2015 с; 2008 ср; 2004 ср; 1997 ср; 1983 сл; 1975 сл; 1947 сл.	3,60 – 4,43 (8H, 4CH ₂ морфолин); 2,99 с (3H, C-CH ₃ – мин. изомер); 2,96 с (3H, C-CH ₃ – осн. изомер); -13,59 с (1H, $\mu-H$ – осн. изомер)	229 с. (1C, C-карбен); 184,7 с., 184,07 с., 183,5 с., 179,2 с., 179 с., 177,4 с., 176,7 с., 172,8 с., 172,7 с. (9C, 9CO); 67,8 с., 67,1 с., 63,1 с., 52 с., 41 с. (4C, 4CH ₂ морфолин)
20 $[(\mu-H)(\mu-Cl)Os_3(CO)_9(HNC_4H_8O)]$	-	2104 сл; 2063 с; 2022 оч.с; 2006 с; 1999 с; 1988 ср; 1982 ср, 1969 сл; 1941 ср	7,25 с; 4-3,93 сл.с., 3,74 с, 3,63-3,37 сл.с, 1,47 с; 1,25 с; -12,39 с; -14,30 с
21 $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_9(\mu_3\eta^2-CH=C-NC_4H_8O)]$	2102 ср; 2073 с; 2047 с; 2019 с; 2000 с; 1985 ср; 1979 ср; 1969 сл; 1941 сл		

Трихлорэтилен, в отличие от винилиденхлорида, содержит на один атом хлора больше, и, как следствие, для образования енаминовых лигандов оказывается недостаточно атомов водорода. В этом случае можно было ожидать образования продуктов, содержащих в лиганде атом хлора. Это предположение не нашло экспериментального подтверждения. Хлорсодержащие лиганды, как и комплекс **3**, в этой реакции не образуются. Продуктами реакции являются три кластерных комплекса: **22**, содержащий мостиковый ацетиленовый фрагмент, и кластеры **23** и **24** с $\mu_3\eta^2$ -координированными лигандами.

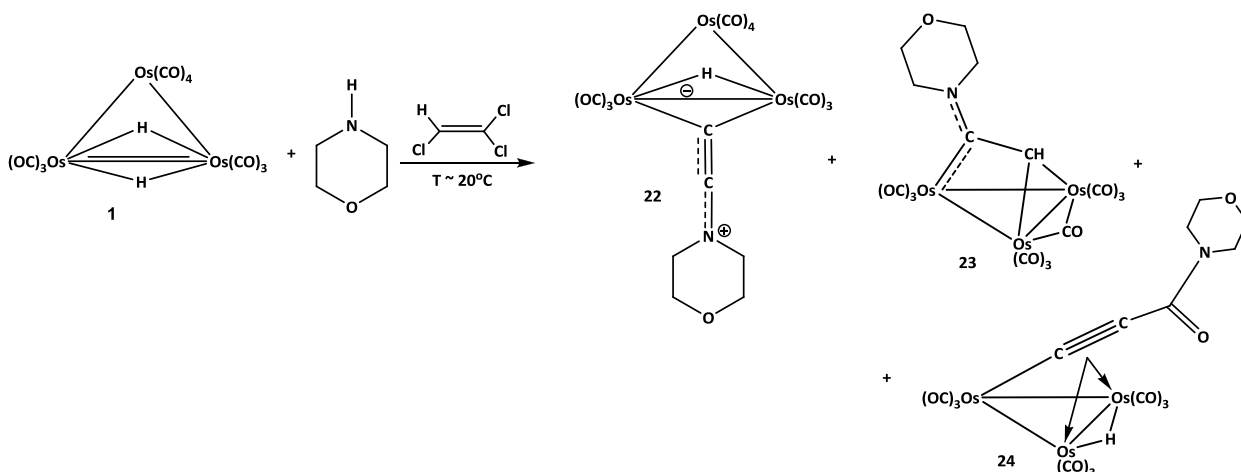


Рис. 73. Схема реакции **1** с трихлорэтиленом и морфолином

Комплекс **22** имеет цвиттерионный характер. На атоме азота – положительный заряд, а кластерный фрагмент несёт отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда в кластерном ядре приводит к сдвигу полос валентных колебаний CO-групп в область низких частот относительно аналогичных нейтральных кластеров на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$. Комплекс **22** аналогичен известному соединению $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}\equiv\text{N}^+\text{Et}_2)]$ (**25**) [75], для которого был выполнен РСА (Рис. 76). Согласно структурным данным кластера **25**, длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равна $1,23 \text{ \AA}$, что близко к тройной, а связь $\text{C}=\text{N}$ ($1,29 \text{ \AA}$) значительно короче одинарной. В результате, три атома цепочки $\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}$ лежат практически на одной прямой (валентный угол $\text{C}-\text{C}-\text{N}$ составляет $\sim 175^\circ$). В литературе есть пример подобной координации ацетиленового фрагмента [112].

Для образования ацетиленового комплекса необходима дополнительная стадия отщепления хлороводорода (в сравнении с образованием енаминового лиганда). Такой процесс можно представить следующим образом

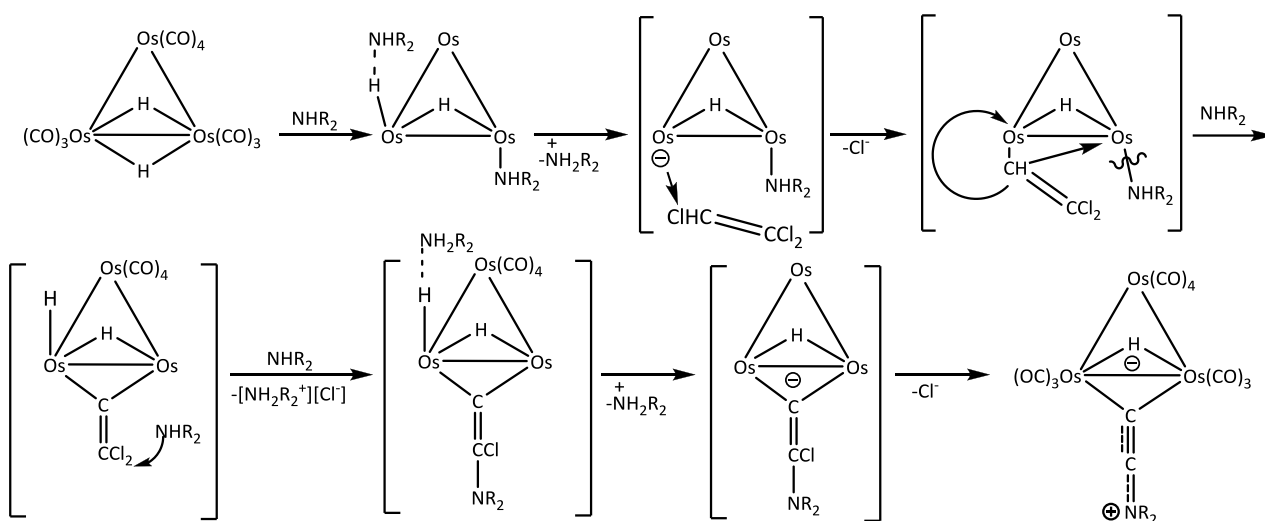


Рис. 74. Возможный механизм реакции $[(\mu\text{-H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10})]$ с трихлорэтиленом

σ -Координированный фрагмент, образующийся после нуклеофильной атаки карбонилат-аниона на трихлорэтилен, стабилизируется за счёт изменения координации с терминальной на мостиковую, при этом атом водорода переходит из этиленового фрагмента в терминальное положение на металле. То есть происходит перегруппировка, аналогичная той, что показана в схеме на Рис. 65. На следующей стадии терминальный атом водорода отрывается амином, и образуется новый анион, который, стремясь стабилизироваться, отщепляет хлорид ион, превращаясь в нейтральную частицу, содержащую ацетиленовый фрагмент.

Т а б л и ц а 6

Спектроскопические данные комплексов **22**, **23**, **24**

Комплекс	ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1})	1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.)
22 [(μ -H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ -C \equiv C-NC ₄ H ₈ O)]	2100 сл; 2060 с; 2049 ср; 2017 с; 2003 ср; 1991 ср; 1974 сл	
23 [(μ -CO)Os ₃ (CO) ₉ ($\mu_3\eta^2$ -CH=C-NC ₄ H ₈ O)]	2093 сл; 2056 с; 2038 с; 2018 ср; 1995 ср; 1987 сл, 1960 сл.	4,0-3,6 сл.с (8H, 4CH ₂ , морфолин), -12,45 с (1H, CH)
24 [(μ -H)Os ₃ (CO) ₉ ($\mu_3\eta^2$ -C \equiv C-CO-NC ₄ H ₈ O)]	2116 сл; 2109 сл; 2086 ср; 2069 с; 2060 с; 2029 ср; 2017 сл; 2004 ср; 1997 сл; 1990 сл; 1985 сл	

Комплексы **22**, **23**, **24** охарактеризованы на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, а для **23** получен монокристалл и выполнен РСА (Рис. 76). Согласно полученным данным, эти кластерные комплексы по строению аналогичны соединениям, полученным ранее в реакциях с ациклическими аминами, в частности с диэтиламином [2,75], строение которых было надёжно установлено. Связь С–N лиганда комплекса **23** близка к двойной (1,34 Å), а связь С–С (1,44 Å) можно назвать полуторной. Мостиковые органические лиганды, особенно непредельные, в аналогичных кластерах способны перегруппировываться даже в мягких условиях, например, из мостикового положения в положение над плоскостью металлоцикла, координируясь на трёх атомах осмия по $\mu_3\eta^2$ -типу [111,113,114]. Такие превращения происходят и с кластером **22**. При выдерживании его в растворе вначале происходит его изомеризация в **23**. При более длительном выдерживании раствора происходит внедрение СО-лиганда по связи С2–N и миграция атома водорода внутри металлоцикла с образованием комплекса **24**. Комплекс **24** аналогичен полученному ранее с диэтиламином комплексу [(μ -H)Os₃(CO)₉($\mu_3\eta^2$ -C \equiv C-CO-NEt₂)] (**26**) [75]. Такие превращения происходят с кластером **22** при комнатной температуре, в отличие от известных работ, в которых аналогичные перегруппировки требуют нагревания растворов кластеров [115–117].

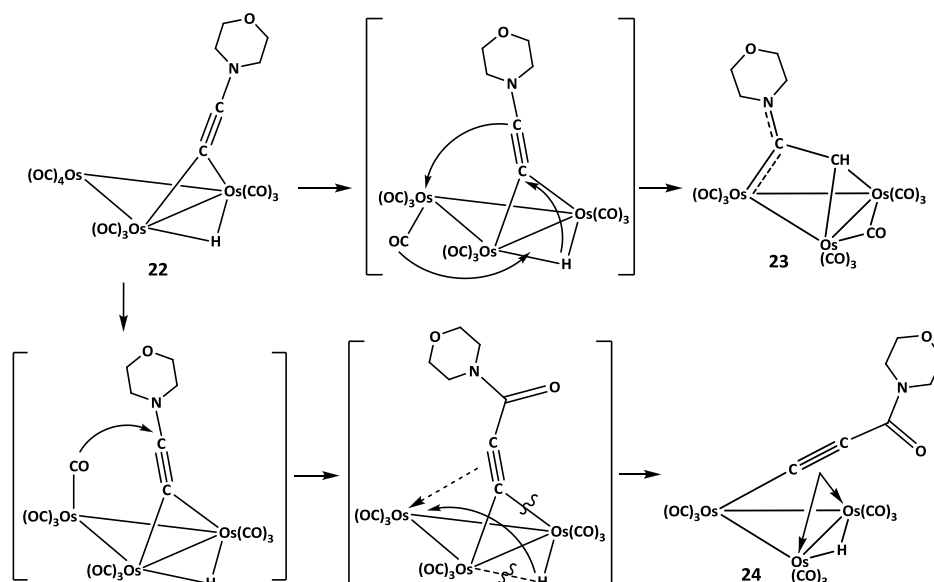


Рис. 75. Схемы превращений кластерного комплекса **22** в растворе при 22 °С

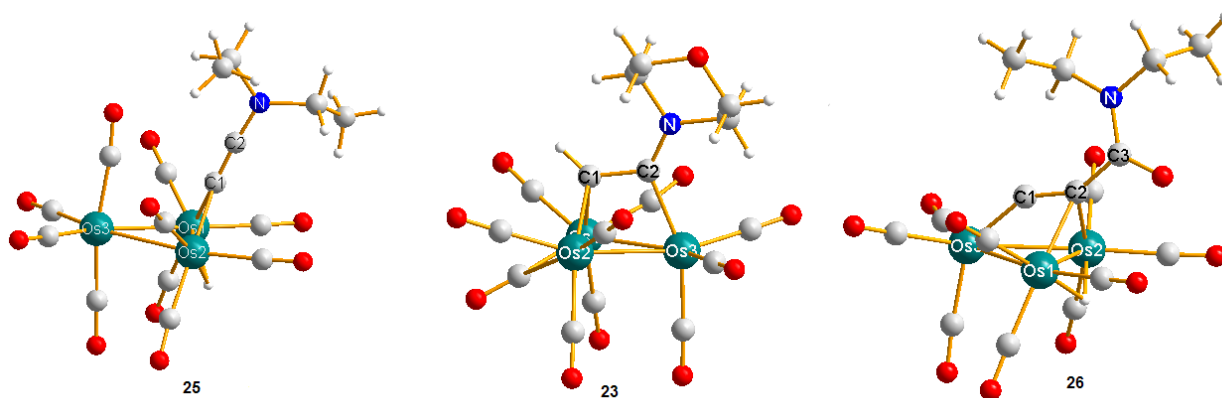


Рис. 76. Структуры кластеров, полученных в реакции кластера **1** с диэтиламино (25, 26) [75], морфолином (23) и трихлорэтиленом. 25, 26 - аналоги комплексов **22** и **24**

3.9 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с трифторхлорэтиленом и аминами.

В реакциях нуклеофильного замещения фторуглеводороды заметно отличаются по своим свойствам от хлоруглеводородов. С одной стороны, положительный заряд на атоме углерода, связанном с фтором больше, чем соответствующий заряд в хлоруглеводородах, а с другой стороны энергия связи C–F ощутимо превосходит таковые для связей C–Cl и C–Br (См. стр. 5). Поэтому было не очевидно, будут ли фторуглеводороды участвовать в реакциях с $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и аминами.

Как отмечалось выше, реакции замещения фтора в ненасыщенных фторорганических соединениях моноядерными карбонилат-анионами различных металлов, которые относятся к довольно сильным нуклеофилам, изучались Ф.Г.А. Стоуном с сотрудниками [39,40,118] ещё в середине прошлого века. Они исследовали реакции анионных карбонильных комплексов железа, марганца и молибдена

с различными полифторолефинами и фторароматическими соединениями. Было установлено, что в таких реакциях один или несколько атомов фтора могут замещаться металлат-анионами. Непредельные лиганды часто дополнительно координируются в образующихся комплексах по π -типу. В настоящей работе были исследованы реакции карбонилат-анионов $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NR}_2]^-$ с трифторхлорэтиленом, морфолином или диэтиламино. Более корректно сравнивать эти реакции не с моноядерными карбонилат-анионами, а с ранее исследованными в данной работе реакциями $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NR}_2]^-$ с трихлорэтиленом. В отличие от реакций **1** с трихлорэтиленом, в которых в органических лигандах образующихся продуктов атомы хлора полностью отсутствовали, в реакциях с трифторэтиленом образуются как продукты полного замещения атомов галогена, так и фторсодержащие продукты. Неожиданным результатом оказалось и то, что в реакции с морфолином образуется карбеновый комплекс **29**, и не образуется кластер с енаминовым лигандом, который является основным продуктом в аналогичной реакции с диэтиламино (**28**), а в реакциях **1** с трихлорэтиленом и аминами продукты такого типа не образуются вообще:

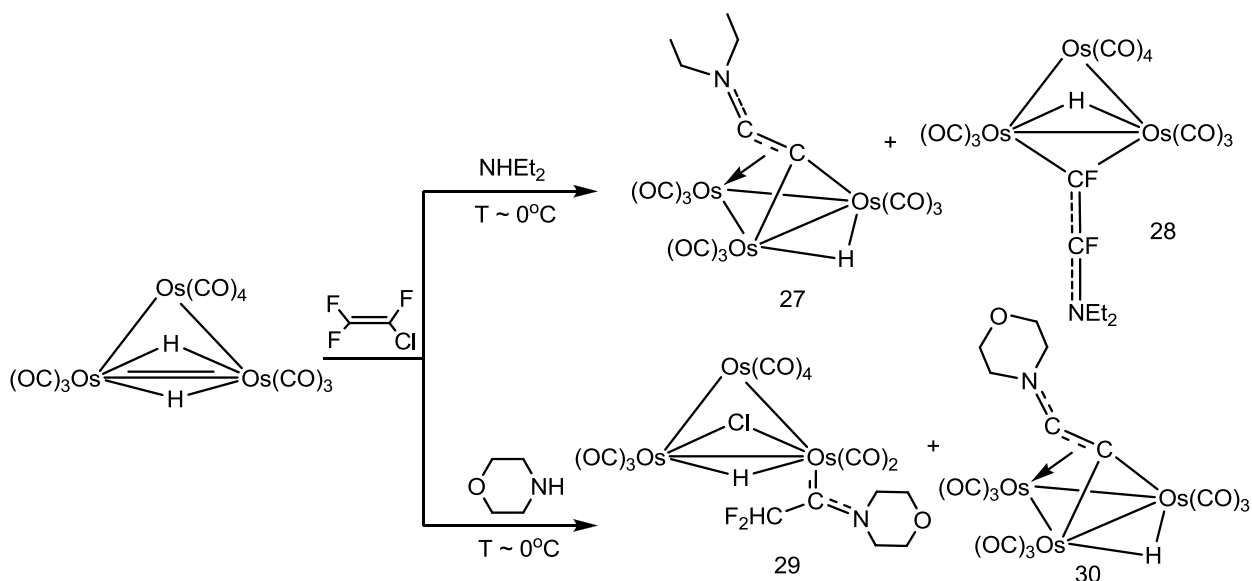


Рис. 77. Схема реакций **1** с трифторхлорэтиленом и аминами

В обеих реакциях лиганды основных образующихся кластеров содержат атомы фтора. Данные спектров ^1H и ^{19}F ЯМР комплекса **29** указывают на то, что в метильной группе карбенового лиганда содержится два атома фтора и один атом водорода. В ^1H ЯМР-спектре **29** метильная группа проявляется в виде триплета с геминальной константой расщепления ($J_{\text{H-F}} = 56,3$ Гц), характерной для H-C-F систем. Его ^{19}F ЯМР-спектр содержит два дублета дублетов ($J_{\text{H-F}} = 56,3$ Гц, $J_{\text{F-F}} = 315,3$ Гц), из чего следует, что атомы фтора магнитно неэквивалентны. В ^1H ЯМР-спектре кластера **28** кроме сигналов этильных

групп амина имеется гидридный сигнал, который проявляется в виде дублета дублетов ($J_{\text{H-F}} = 7,8$ Гц, $J_{\text{H-F}} = 6,5$ Гц), что означает его расщепление не только на ближайшем атоме фтора, но и на следующем. Константы расщепления атомов фтора на протонах в спектре ^{19}F ЯМР этого кластера согласуются с данными его спектра ^1H ЯМР. И оба спектра указывают на то, что этиленовый фрагмент енаминового лиганда комплекса **28** содержит атомы фтора.

Данные рентгеноструктурного анализа полностью подтвердили наши представления о строении этих соединений. Несмотря на наличие электроотрицательных атомов фтора, молекулы комплексов **28** и **29** практически не отличаются по строению от своих не содержащих фтор аналогов ($[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NEt}_2)]$ (**8**) и $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ (**4**)). Так, длины связей между атомами углерода, непосредственно связанными с фтором, отличаются на сотые доли ангстрема ($\sim 0,04\text{\AA}$), валентные углы также не имеют значимых отличий.

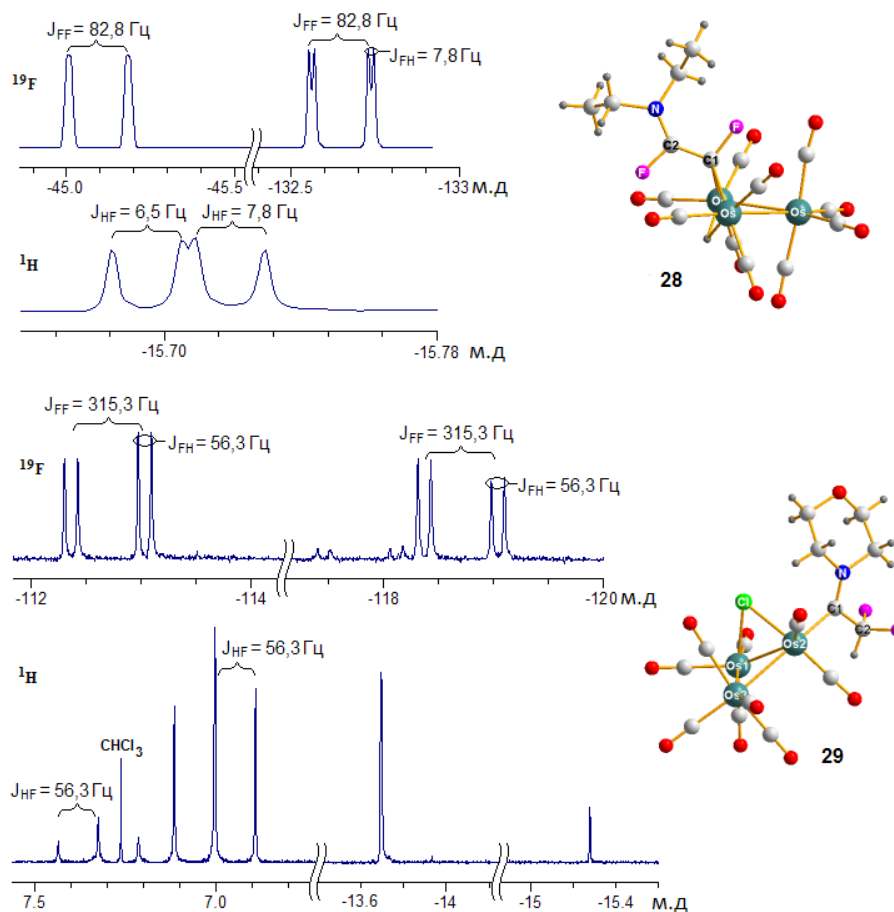


Рис. 78 Спектры ЯМР и структуры соединений **28** и **29**

Как уже отмечалось выше, выполненный нашими коллегами конформационный анализ кластера **4** показал, что из всех теоретически возможных конформаций наиболее устойчивыми являются конформации с углами поворота лиганда 105 и 300 градусов (Рис.

50). Эти два ротамера кластера, по-видимому, и наблюдаются в растворах с соотношением 1:5 в пользу одного из них (данные ^1H ЯМР для кластеров **4**, **12** и **29**). В кристаллическом состоянии по данным РСА комплекс **4**, как и **12**, существуют в конформации с углом 300° , а комплекс **29** – с углом 105° , что отражает влияние замены атомов водорода на атомы фтора при упаковке соответствующих кристаллов.

В обеих реакциях **1** с трифторэтиленом и морфолином или диэтиламиноом образуются продукты, содержащие $\mu_3\eta^2$ координированный лиганд – кластеры **27** и **30**. Кластер **27** был получен ранее и охарактеризован методом РСА [75], а кластер **30** по данным ИК и ЯМР аналогичен ему. Эти комплексы образуются вследствие потери трифторхлорэтиленом всех атомов галогена, подобно тому, как это происходит в реакции с участием трихлорэтилена. Однако из-за того, что в молекуле трифторхлорэтилена отсутствует водород, реакция идёт по другому маршруту с образованием других продуктов. Можно заметить, что соединения $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu,\eta^3\text{-C}=\text{C}=\text{NEt}_2)]$ (**27**) и $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu,\eta^3\text{-C}=\text{C}=\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ (**30**) по структуре похожи на кластер **21** (См. схему на Рис. 71), однако координация лиганда в последнем сильно отличается от таковой в кластерах **27** и **30**. Согласно данным РСА комплекса **27** неопределённый лиганд в нём координируется на третьем атоме осмия по π -типу, в результате связь С-С становится полуторной (1,38 Å). Такой тип координации весьма характерен для ацетиленовых лигандов в трёхъядерных кластерах [119]. В комплексе **21** связь С-С одинарная (1,44 Å), один атом углерода связан с атомом водорода, а другой связан с атомом осмия по карбеновому типу. Длина связи Os3-C2 (2,11 Å) несколько короче двух других связей Os-C (2,16 и 2,15Å).

3.10 Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с насыщенными хлорсодержащими соединениями и $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

Важно заметить, что хлористый метилен, являясь одним из одноатомных (по углероду) членов гомологического ряда хлоруглеводородов, по своей реакционной способности заметно отличается от других соединений этого ряда. Поэтому в следующей части работы мы проверили, является ли CH_2Cl_2 уникальным насыщенным хлоруглеводородом в реакциях с кластерным анионом $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_2]^-$. Реакция кластера **1** с CHCl_3 при комнатной температуре идёт очень быстро, при этом образуется сложная смесь продуктов, которую не удаётся разделить. В связи с этим эта реакция была проведена при более низкой температуре. При -20°C скорость реакции понизилась, однако среди продуктов, которые удалось охарактеризовать, не было выделено комплексов, содержащих карбеновые или енаминовые лиганды.

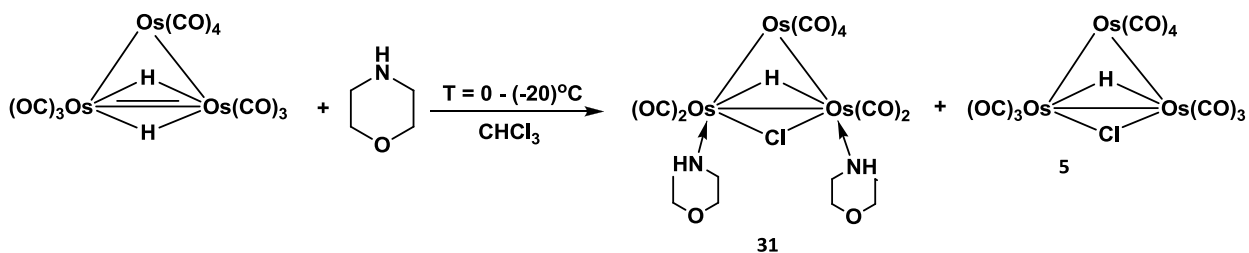


Рис. 79. Схема реакции кластера **1** с морфолином и хлороформом

Был выделен и охарактеризован по данным ИК- и ЯМР- спектров кластер **31**, содержащий две терминально координированные молекулы морфолина и мостиковые атомы хлора и водорода. Этот комплекс при хроматографировании переходит в более устойчивый кластер $([(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}])$ (**20**) с одним терминальным морфолиновым лигандом. Реакция **1** с тетрахлорэтаном и морфолином протекает медленно и приводит к тем же продуктам, что и реакция с хлороформом.

В продолжение исследования реакций с насыщенными соединениями, мы провели реакцию с дихлорацетонитрилом, который содержит насыщенную -CHCl_2 группу, и его в принципе можно рассматривать как продукт замещения в хлористом метиле одного атома водорода цианогруппой (схема на Рис. 80).

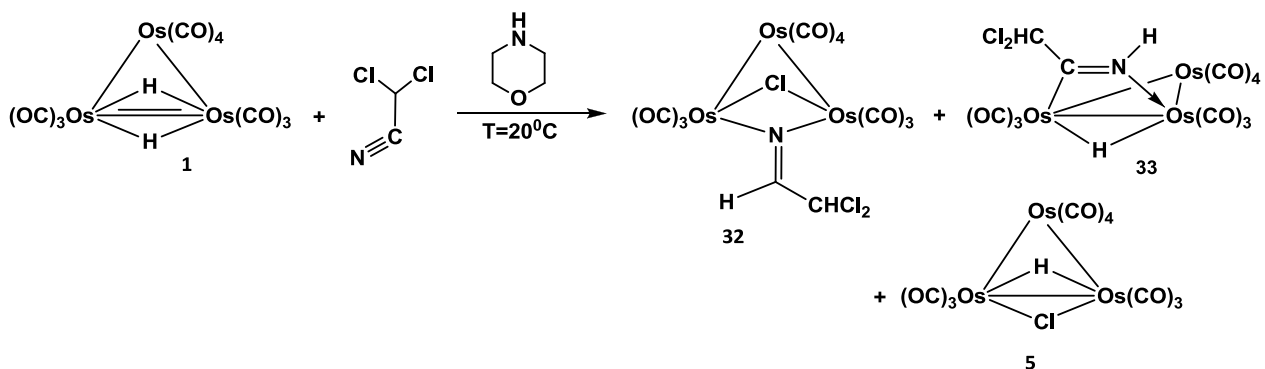


Рис. 80. Схема реакции **1** с морфолином и дихлорацетонитрилом

Реакция идёт достаточно медленно (36 ч) с образованием двух новых продуктов. Первый из них - кластер **32**, содержит два мостиковых трёхэлектронных лиганда: хлор и продукт частичного гидрирования дихлорацетонитрила. Второй кластер (**33**) содержит мостиковый водород и мостиковый ацетонитрильный лиганд, гидрированный по атому азота. Оба новых продукта охарактеризованы на основании данных ИК, ЯМР, а для **32** был получен монокристалл и выполнен РСА.

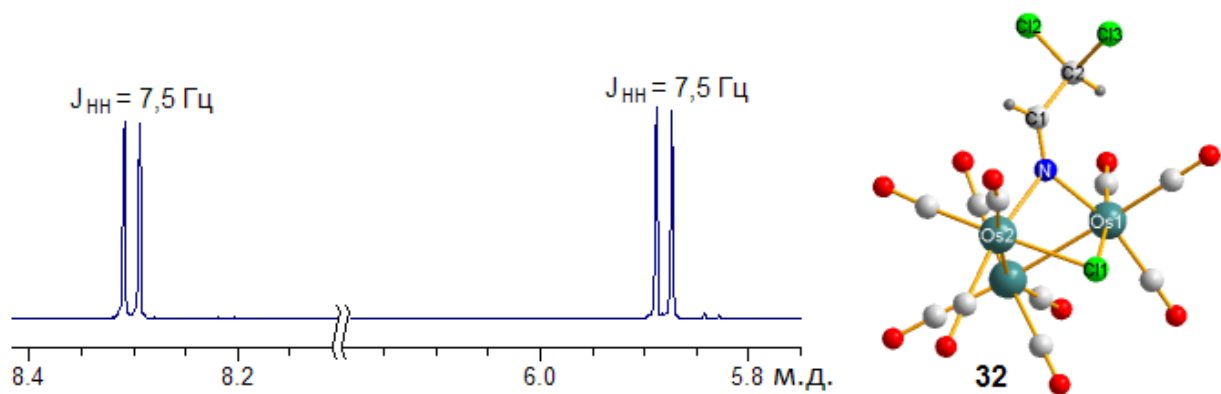


Рис. 81. ^1H ЯМР и молекулярная структура кластера **32**

Образование в данной реакции кластеров **32** и **33** свидетельствуют о том, что дихлорацетонитрил в этом случае проявляет себя не как аналог хлористого метилена, а как нитрил. В литературе описаны реакции дигидридного кластера с трифторацетонитрилом при $80\text{ }^\circ\text{C}$, приводящие к образованию близких по строению к полученным нами соединениям [120]. Оба продукта реакции, как и в случае с дихлорацетонитрилом содержат частично гидрированные трифторацетонитрильные лиганды.

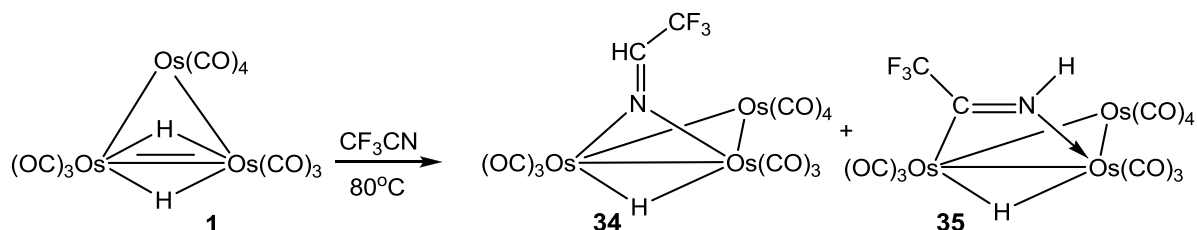


Рис. 82. Схема реакции **1** с трифторацетонитрилом

В табл. 7 представлены спектры ИК и ^1H ЯМР известных комплексов **34**, **35** в сравнении со спектрами комплексов **32** и **33**.

Таблица 7

ИК- и ЯМР-спектры комплексов **32** и **33** в сравнении с литературными данными [121].

Соединение	Полосы колебаний CO (cm^{-1})	^1H ЯМР спектры (м.д.) δ
$(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NCHCHCl}_2$ 32	2109ср, 2072с, 2058с, 2023с, 2011с, 2001с, 1985ср, 1967сл	8,3 (д, 1H, CHCl), $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,5$ Гц, 5,88 (д, 1H, NCH), $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,5$ Гц
$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu, \eta^2\text{-NHCCHCl}_2)$ 33	2109ср, 2069с, 2059с, 2029с, 2018ср, 2010ср, 2001ср, 1985ср, 1965сл	9,5 (с, 1H, NH), 5,92 (д, 1H, CH), $^3\text{J}(\text{HH}) = 1$ Гц, -15,15 (д, 1H, OsH), $^3\text{J}(\text{HH}) = 1$ Гц
$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{NCHCF}_3$ 34	2109ср, 2071с, 2059с, 2023с, 2011с, 2001с, 1986ср, 1967сл	7,75 (кв, 1H, CH), $^3\text{J}(\text{HF}) = 4,2$ Гц, - 14,83 (с, 1H, OsH), OsH

HOs ₃ (CO) ₁₀ (μ,η ² -NHCCF ₃) 35	2109ср, 2072с, 2058с, 2023с, 2011с, 2001с, 1985ср, 1967сл	9,75 (с, 1H, NH), -15,15 (с, 1H, OsH)
--	--	---------------------------------------

Полученные результаты показали, что другие насыщенные хлоруглеводороды значительно отличаются от CH₂Cl₂ по своей реакционной способности в реакции с кластером **1**. В исследованных реакциях в основном образуются различные продукты реакций по связи C-Cl или продукты восстановления реагентов дигидридным кластером.

3.11 Реакции [(μ-H)₂Os₃(CO)₁₀] с эфирами аминокислот в CH₂Cl₂

Оптически активные комплексы, особенно кластерные, всегда вызывали большой интерес исследователей, так как они перспективны как потенциальные катализаторы асимметрического синтеза. Кроме того, их можно рассматривать в качестве моделей металлосодержащих ферментов, которые, как правило, имеют в своём составе простетические группы (коферменты), содержащие несколько взаимосвязанных металлоцентров. Ранее в нашей лаборатории изучались такие кластеры, в которых в качестве лигандов использовались различные терпеноиды, а также аминокислоты и их производные. Использование аминокислот в реакциях с карбонильными комплексами осложняется их низкой растворимостью в органических растворителях. В связи с этим использовались эфиры аминокислот. В реакциях различных нейтральных карбонилгидридных кластеров с эфирами аминокислот прежде всего образуются кластеры, в которых последние координированы через мостиковую аминогруппу, что весьма характерно для аминов [122].

Важно заметить, что эфиры аминокислот обладают заметно меньшей основностью, чем вторичные и третичные аминами. Было установлено, что они не способны отрывать терминальный атом водорода от кластера и, соответственно, генерировать карбонилат-анион, необходимый для продолжения реакции. Поэтому было принято решение провести реакции с эфирами аминокислот, используя дополнительно более сильное основание – третичный амин. Как описывалось выше, третичные амины реагируют с кластером **1** с образованием комплексов с енаминовыми лигандами, но значительно медленнее, чем вторичные и первичные, так как для этого требуется разрыв связи C-N [2,75]. Реакция **1** с метиловым эфиром аланина и триэтиламино подтвердила, что предложенная нами методика работает: был получен комплекс с енаминовым лигандом, содержащим аминокислотный фрагмент

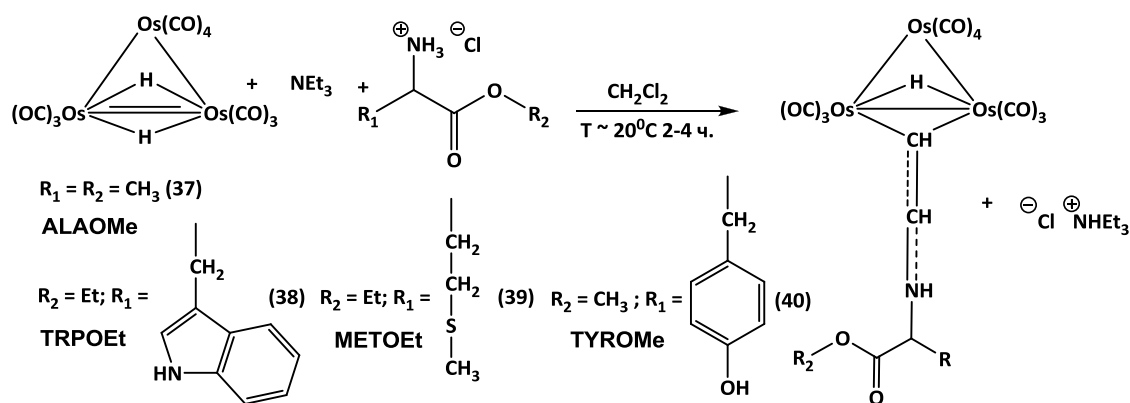


Рис. 83. Реакции с гидрохлоридами эфиров аминокислот в присутствии триэтиламина

Если реакционный раствор выдерживать достаточно долго, наблюдается также образование известного комплекса $([(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NEt}_2)]$ (**8**), который является продуктом реакции с триэтиламино. В дальнейшем при проведении реакций с другими эфирами аминокислот мы использовали коммерчески доступные гидрохлориды, так как в условиях избытка амина в выделении основных форм эфиров аминокислот не было необходимости. Вновь полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии (таблица 8) и элементным анализом. Для всех синтезированных комплексов определено оптическое вращение. Установлено, что все полученные соединения являются оптически активными. Данные измерений представлены в таблице 9.

Т а б л и ц а 8

ИК- и ЯМР-спектры комплексов с эфирами аминокислот

Комплекс		ИК (гексан, ν_{CO} , cm^{-1})	^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.)
37	$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-ALAOMe})]$	2097 ср; 2052 с; 2041 ср; 2014 с; 1998 с; 1983 сл; 1974 с; 1947 сл.	(смесь изомеров 35a -30% и 35b - 70%): 6,62тр. (1Ha, 1CHa; $J^3(\text{CHCH}) = J^3(\text{CHNH}) = 14,5$ Гц); 6,5дд. (1Hb, 1CHb; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CHNH}) = 7,1$ Гц); 5,45 уш.с (1Ha, NHa); 5,2 уш.с (1Hb, NHb); 4,65 дд. (1Ha, CHa; $J^3(\text{CHCH}) = 13,7$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 1,8$ Гц); 4,27 дд. (1Hb, CHb; $J^3(\text{CHCH}) = 14,5$ Гц; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц); 3,63 квинтет (1Hb, CHb - ассим; $J^3(\text{CHNH}) = J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 3,08с. (3Ha, OCH_3a); 3,07с. (3Hb, OCH_3b); квинтет (1Ha, CHa - ассим; $J^3(\text{CHNH}) = J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 0,68д. (3Hb, CH_3b ; $J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); 0,5д. (3Ha, CH_3a ; $J^3(\text{CHCH}_3) = 7,1$ Гц); -16,75д. (1Hb, $\mu\text{-Hb}$; $J^3(\text{CH}\mu\text{-H}) = 2,4$ Гц); -16,73 уш.с (1Ha, $\mu\text{-Ha}$).
38	$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-TRPOEt})]$	2096 ср; 2051 с; 2040 ср; 2013 с; 1998 ср; 1972 ср.	(смесь изомеров 36a -30% и 36b - 70%): 7,39., 7,18., 7,03 сл.с (5H 36); 6,7 уш.с. (1H, CHaNH); 6,5 дд. (1H, CHbNH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц, $J^3(\text{CHNH}) = 7,5$ Гц); 5,9 уш.с (1H, NH); 4,79 дд. (1H, CHaCH, $J^3(\text{CHCH}) = 13$ Гц; $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 1,4$ Гц); 4,62 дд. (1H, (CHb)CH, $J^3(\text{CHCH}) = 14$ Гц; $J^3(\text{CH}(\mu\text{-H})) = 2,3$ Гц); 4,34 кв. (1H, CHbассим., $J^3(\text{CH-CH}_2) = 13$ Гц, $J^3(\text{CH-NH}) = 5,9$ Гц); 3,83 кв.д (2H, этил-

			CH ₂ a, J ³ (CH ₂ -CH ₃) = 7,4 Гц, J ³ (CH ₂ -CH _{ассим}) = 2,2 Гц); 3,77 д.д. (2H, этил-CH ₂ b, J ³ (CH ₂ -CH ₃) = 7,7 Гц); 3,42 уш.с (1H, (CH _а) _{ассим.} , J ³ (CH-CH ₂) = 13 Гц, J ³ (CH-NH) = 5,9 Гц); 3,22 дд (1H CH ₂ , ² J (HCH) = 5,6 Гц, ³ J (CH ₂ CH) = 9,5 Гц); 2,99 дд (1H CH ₂ , ² J (HCH) = 6 Гц, ³ J (CH ₂ CH) = 8,8 Гц); 0,91 т (3H, CH ₃ a этил, ³ J (CH ₂ CH ₃) = 7,4 Гц); 0,84 т (3H, CH ₃ b этил, ³ J (CH ₂ CH ₃) = 7,4 Гц); -16,63 д (1H, (μ-H)b, J ³ ((μ-H)CH) = 2,4 Гц); 16,65 д (1H, (μ-H)a, J ³ ((μ-H)CH) = 2,1 Гц).
39	[(μ-H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-CH=CH-METOEt)]	2097 ср; 2052 с; 2041 ср; 2014 с; 1998 ср; 1973 ср.	(смесь изомеров 37a -36% и 37b - 64%): 6,8 д (1H - CH _а -NH, J ³ (CHCH) = 13,6 Гц); 6,7 дд (1H _b - CH-NH, J ³ (CHCH) = 14,7 Гц, J ³ (CHNH) = 5,6 Гц); 5,88 уш.с. (1H - NH); 4,85 дд (1H _а , CH _а ; J ³ (CHCH) = 13,6 Гц; J ³ (CHμ-H) = 2,0 Гц); 4,47 дд (1H, CH _b ; J ³ (CHCH) = 14,5 Гц; J ³ (CHμ-H) = 2,3 Гц); 4,07 уш.с (1H, CH _b ассим); 3,83 кв.д (2H, этил-CH ₂ a, J ³ (CH ₂ -CH ₃) = 7 Гц, J ³ (CH ₂ -CH _{ассим}) = 1 Гц); 3,77 д.д. (2H, этил-CH ₂ b, J ³ (CH ₂ -CH ₃) = 7 Гц); 3,3 дд (1H, CH _а ассим, J ³ ₁ (CH ₂ -CH _а ассим) = 5 Гц, J ³ ₂ (CH ₂ -CH _а ассим) = 4,8 Гц); 1,97; 1,83 сл.с (4H, 2CH ₂); 1,58 с (3H, SCH ₃ b); 1,57 с (3H, SCH ₃ a); 0,78 т (3H, CH ₃ этил); -16,65 д (1H, (μ-H)b, J ³ ((μ-H)CH) = 2,0 Гц); 16,7 д (1H, (μ-H)a, J ³ ((μ-H)CH) = 2,0 Гц).
40	[(μ-H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-CH=CH-TYROMe)]	2095 ср; 2050 с; 2040 ср; 2012 ср; 1997 ср; 1970 ср.	(смесь изомеров 38a -30% и 38b - 70%): 6,6-6,49 сл.с. (4H, тирозин); 6,47дд. (1H - CH-NH, J ³ (CHCH) = 14,7 Гц, J ³ (CHNH) = 6,8 Гц); 5,64 уш.с. (1H - NH); 4,69 дд. (1H _а , CH _а ; J ³ (CHCH) = 13,4 Гц; J ³ (CHμ-H) = 2,1 Гц); 4,45 дд. (1H _b , CH _b ; J ³ (CHCH) = 14,5 Гц; J ³ (CHμ-H) = 2,2 Гц); 4,11 кв. (1H - ассим.); 3,1с. (3H _а , OCH ₃ a); 3,07с. (3H _b , OCH ₃ b); 2,86дд (1H - CH ₂ , J ³ (CH-CH _{асс}) = 5,4Гц, J ³ (H-C-H) = 14,4Гц); 2,53дд (1H - CH ₂ , J ³ (CH-CH _{асс}) = 5,4Гц, J ³ (H-C-H) = 14,4Гц); -16,67д. (1H _b , μ-H _b ; J ³ (CHμ-H) = 2,4 Гц); -16,72 уш.с (1H _а , μ-H _а).

Т а б л и ц а 9

Молекулярное вращение комплексов с эфирами аминокислот

Комплекс	37	38	39	40
Молекулярное вращение, °	-24	+135	+57	+523

Молекулярное вращение вычислялось по формуле $[M] = M \cdot (\alpha/100)$, где M – молекулярная масса, α – удельное вращение. Наличие оптической активности у всех синтезированных кластеров свидетельствует о том, что в процессе синтеза этих соединений не произошло рацемизации эфиров аминокислот, хотя в присутствии довольно сильного нуклеофила – кластерного карбонилат-аниона - это могло произойти.

Предложенный подход к реакциям кластера **1** со слабыми основаниями с использованием дополнительного более сильного основания позволяет расширить круг аминов, способных вступать в реакции с дигидридным кластером осмия.

Заключение

Проведённые исследования позволили получить новые данные об активации хлорорганических соединений и аминов анионными кластерными комплексами, которые, в отличие от моноядерных, практически не изучены. Возможность участия в исследованных реакциях более чем одного металлоцентра, характерная для кластерных комплексов, привела к необычным результатам. Активация и последующая сборка новых лигандов из двух молекул хлористого метилена и одной молекулы амина на двух соседних атомах осмия является редчайшим (может быть единственным) случаем в таких реакциях. Установлено, что направление таких реакций зависит в большей степени от строения и природы аминов, чем от строения галогенуглеводородов. Образование карбонилат-аниона на первых стадиях реакции является необходимым условием протекания дальнейших превращений, поэтому необходимы амины, способные депротонировать гидридокарбонильный комплекс. С другой стороны, исследования реакций с эфирами аминокислот показали, что возможно использование соединений с относительно низкой основностью совместно с более основными третичными аминами, которые «запускают» реакцию, но являются в данном случае менее реакционноспособными, что и позволяет получать комплексы с эфирами аминокислот. Выяснилось, что большое значение в таких реакциях играют стерические факторы: замена ациклических аминов на циклические приводит к изменению направления реакции. Особенности строения хлорэтиленов также оказывают влияние на направление процессов нуклеофильного замещения и изомеризации интермедиатов, что в конечном счёте влияет на соотношение выходов продуктов реакции и определяет возможность образования некоторых новых продуктов.

Полученные в работе данные имеют как фундаментальное значение для специалистов в области металлоорганической химии и катализа, так и могут быть использованы для обучения молодых специалистов.

Основные выводы и результаты

1. Показано, что использование шестичленных гетероциклических аминов как содержащих, так и не содержащих второй гетероатом (морфолина, тиоморфолина, пиперидина), вместо ациклических, в реакции с $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (**1**) и галогенуглеводородами приводит к появлению второго направления реакции – образования кластерных комплексов с карбеновыми лигандами $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(:\text{C}(\text{R})\text{NR}'_2)]$.
2. Установлено, что отличие ациклических аминов от гетероциклических в исследованных реакциях связано, прежде всего, со стереохимическими особенностями этих соединений.
3. Найдено, что реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (**1**) с хлоруглеводородами и гетероциклическими аминами протекают стереоселективно, что приводит к образованию двух заторможенных ротамеров кластеров с карбеновыми лигандами $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(:\text{C}(\text{R})\text{NR}'_2)]$, устойчивых вплоть до 100 °С.
4. Показано, что слабоосновные амины, не способные депротонировать $[\text{H}(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_3]$, не могут “запустить” исследуемые реакции: требуется применение более основного амина. На основании этих данных разработана методика синтеза кластеров с енаминовыми лигандами $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-CH=CHNR}_2)(\text{CO})_{10}]$ с использованием одновременно двух аминов, отличающихся по основности и реакционной способности, что расширяет возможности синтеза аналогичных соединений.
5. Установлено, что использование в исследуемых реакциях галогенуглеводородов, содержащих “готовый” этиленовый фрагмент, приводит к сокращению времени реакции и увеличению выхода конечных продуктов.
6. Показано, что энергия связи углерод-галоген (наибольшая в случае фтора) также оказывает влияние на направление исследуемых реакций. Так, реакция с трифторхлорэтиленом приводит к продуктам, содержащим атомы фтора в лигандах, тогда как при использовании хлорэтиленов хлор не входит в состав лигандов.
7. Анализ результатов реакций галогенуглеводородов и аминов с кластерными карбонилат-анионами осмия, синтезированными заранее и образующимися *in situ*, позволил сделать вывод, что отрыв терминального атома водорода от кластера **1** и нуклеофильная атака на галогенуглеводород происходят синхронно.
8. На основании анализа полученных данных, а так же данных литературы, предложены схемы реакций галогенуглеводородов и гетероциклических аминов с кластерными карбонилат-анионами осмия.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллегам, которые внесли вклад в данную работу: научному руководителю к.х.н., доценту Максакову В.А. за обучение и помощь в работе над диссертацией;

к.ф-м.н. Шелудяковой Л. А., н.с. Алфёровой Н. И. за съёмку и помощь в интерпретации ИК-спектров;

к.х.н. Головину А. В., Компанькову Н. Б., Галлямову М.Р. и Ткачёву С.В. съёмку и помощь в интерпретации ЯМР-спектров;

к.х.н. Вировцу А. В., к.х.н. Пересыпкиной Е. В. и Куратьевой Н.В. за проведение РСА и расшифровку структур комплексов;

к.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кошечевой О.С. – за проведение элементного анализа;

д.ф-м.н. Потёмкину В.А., Ившиной Н.Н. (ИОС УрО РАН), за проведение конформационного анализа.

Список литературы

1. Шабаров Ю.С. Часть 1. Нециклические соединения - Органическая химия.: химия, 1994. - С. 115–136.
2. Afonin M.Y., Savkov B.Y., Virovets A.V., Korenev V. S., Golovin A.V., Maksakov V. A. Transformation of Chlorohydrocarbons and Amines in the Coordination Sphere of $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ // Eur. J. Inorg. Chem. - V. 2017 - N 24. P. 3105–3114.
3. Zefirov N.S., Makhon'kov D.I. X-philic reactions // Chem. Rev. - 1982. - V. 82. - N 6. - P. 615–624.
4. Hill R.H., Puddephatt R.J. A mechanistic study of the photochemically initiated oxidative addition of isopropyl iodide to dimethyl(1,10-phenanthroline)platinum(II) // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - V. 107. - N 5. - P. 1218–1225.
5. Henderson S., Henderson R.A. The Nucleophilicity of Metal Complexes Towards Organic Molecules // Adv. Phys. Org. Chem. - 1987. - V. 23. - P. 1–62.
6. Finkelstein H. Darstellung. Organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. - 1910. - V. 43. - N 2. - P. 1528–1532.
7. Menshutkin N.A. Beiträgen zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Awkywhawoide und der organischen Amine // Z. Phys. Chem. - 1890. - V. 5. - P. 589.
8. Graham W.A.G., Hart-Davis A.J. Kinetics and mechanism of oxidative addition reactions. I. Reactions of methyl iodide and ethyl iodide with π -cyclopentadienylcarbonylphosphine complexes of cobalt, rhodium, and iridium // Inorg. Chem. - 1970. - V. 9. - N 12. - P. 2658–2663.
9. Drougge L., Elding L.I. Mechanisms for oxidative addition of molecular chlorine to tetracyanoplatinate(II). Formation of trans-dichlorotetracyanoplatinate(IV) via a platinum(III) intermediate // Inorg. Chem. - 1988. - V. 27. - N 5. - P. 795–798.
10. Crabtree R.H., Hlatky G.G. Oxidative addition: an alternative view // Inorg. Chem. - 1980. - V. 19. - N 2. P. 571–572.
11. Saillard J.Y., Hoffmann R. Carbon-hydrogen and hydrogen-hydrogen activation in transition metal complexes and on surfaces // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106. - N 7. P. 2006–2026.
12. Vaska L. Reversible activation of covalent molecules by transition-metal complexes. The role of the covalent molecule // Acc. Chem. Res. - 1968. - V. 1. - N 11. - P. 335–344.
13. Louw W.J., De Waal D.J. A., Gerber T. I.A., Demanet C.M., Copperthwaite R.G. Reaction of small molecules with low-valent metal complexes: addition or oxidative addition? // Inorg. Chem. - 1982. - V. 21. - N 4. - P. 1667–1668.

14. Churchill M.R., Hollander F.J., Hutchinson J.P. Structural Studies of Polynuclear Osmium Carbonyl Hydrides. Crystal Structure and Molecular Geometry of Di- μ -hydrido-decacarbonyltriosmium, $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ // *Inorg. Chem.* - 1977. - V. 16. - N 11. - P. 2697–2700.
15. Deeming A.J., Underhill M. Reactions of dodecacarbonyl-triangulo-triosmium with alkenes and benzene; fluxional behaviour of η^3 -(ethan-1-yl-2-ylidyne)-di- μ -hydrido-triangulo-tris(tricarbonylosmium)(3Os-Os) // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* - 1974. - N 13. - P. 1415.
16. Beck W. Highly-Reduced Metal Carbonyls // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* Hüthig & Wepf Verlag, - 1991. - V. 30. - N 2. - P. 168–169.
17. Eyermann C.J., Chung-Phillips A. Electronic structure of the manganese, iron, and cobalt carbonyl hydride complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, and $\text{HCo}(\text{CO})_4$: molecular orbitals, transition energies, and photoactive states // *J. Am. Chem. Soc.* - 1984. - V. 106. - N 24. - P. 7437–7443.
18. Churchill M.R. Hutchinson J. P., Walker H. W., Kresge C. T., Ford, Peter C. Pearson R. G. Rates of Deprotonation and pKa Values of Transition Metal Carbonyl Hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* - 1979. - V. 101. - N 24. - P. 7428–7429.
19. Keister J.B., Shapley J.R. Solution structures and dynamics of complexes of decacarbonyldihydrotriosmium with Lewis bases // *Inorg. Chem.* - 1982. - V. 21. - N 9. - P. 3304–3310.
20. Pearson R.G., Walker H. W., Mauermann H. F., Peter C. Hydrogen migration mechanism for ligand substitution reactions in metal carbonyl hydrides // *Inorg. Chem.* - 1981. - V. 20. - N 8. - P. 2741–2743.
21. King R.B. Perspectives in the syntheses of novel organometallic compounds using metal carbonyl anions // *J. Organomet. Chem.* - 1975. - V. 100. - N 1. - P. 111–125.
22. Casey C.P., Nash J. R., Yi C. S., Selmecky A. D., Chung S., Powell D. R., Hayashi, R. K. Kinetic Addition of Nucleophiles to η^3 -Propargyl Rhenium Complexes Occurs at the Central Carbon to Produce Rhenacyclobutenes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120. - N 4. - P. 722–733.
23. Heck R.F., Breslow D.S. Allylcobalt carbonyls // *J. Am. Chem.* - 1960. - V. - 82. - N 3. - P. 750–751.
24. Cotton F.A. Proposed nomenclature for olefin-metal and other organometallic complexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1968. - V. 90. - N 22. - P. 6230–6232.
25. De Gil E.R., Dahl L.F. Organometallic chalcogen complexes. XV. Molecular structure of

- a molybdenum (π -CH₂SMe) complex: Mo(π -C₅H₅)(CO)₂(π -CH₂SMe) // *J. Am. Chem. Soc.* - 1969. - V. 91. - N 14. - P. 3751–3756.
26. King R.B., Fronzaglia A. Organometallic Chemistry of the Transition Metals. XIII. A π -Benzyl Derivative of Molybdenum with a Temperature-Dependent Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrum // *J. Am. Chem. Soc.* - 1966. - V. 88. - N 4. - P. 709–712.
 27. King R.B., Kapoor R.N. Organosulfur derivatives of the metal carbonyls. XII. Thenyl derivatives of metal carbonyls // *Inorg. Chem.* - 1969. - V. 8. - N 12. - P. 2535–2539.
 28. King R.B., Bisnette M.B. Organosulfur Derivatives of the Metal Carbonyls. VII. Reactions between Chloroalkyl Sulfides and Metal Carbonyl Anions // *Inorg. Chem.* - 1965. - V. 4. - N 4. - P. 486–493.
 29. King R.B., Bisnette M.B. Organonitrogen Derivatives of Metal Carbonyls. I. Reactions between Metal Carbonyl Anions and Haloalkyl Amines // *Inorg. Chem.* - 1966. - V. 5. - N 2. - P. 293–300.
 30. King R.B. A possible effect of the lanthanide contraction on metal carbonyl chemistry // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* - 1969. - V. 5. - N 11. - P. 905–907.
 31. King R.B., Douglas W.M. Organonitrogen derivatives of metal carbonyls. VI. Novel products reactions of 2-bromo-2-nitrosopropane with metal carbonylanions // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13. - N 6. - P. 1339–1342.
 32. Collman J.P., Finke R. G., Cawse J. N., Brauman J. I. Oxidative-addition reactions of the disodium tetracarbonylferrate supernucleophile // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - V. 99. - N 8. - P. 2515–2526.
 33. Collman J.P., Roper W.R. Oxidative-Addition Reactions of d⁸ Complexes // *Adv. Organomet. Chem.* - 1969. - V. 7. - P. 53–94.
 34. Jawad J. Solvent effects on the rate of oxidative addition of methyl iodide to diphenyl(2,2'-bipyridine)platinum(II) // *J. Organomet. Chem.* - 1976. - V. 117. - N 3. - P. 297–302.
 35. Franks S. Complexes of long alkyl chain tertiary phosphines. Part 3. The oxidative addition of methyl iodide to platinum(0) tertiary phosphine complexes [1] // *Inorganica Chim. Acta.* - 1981. - V. 49. - N 2. - P. 227–230.
 36. Jolly P.W., Bruce M.I., Stone F.G.A. 1096. Chemistry of the metal carbonyls. Part XXXI. Reactions between some fluoro-olefins and carbonylmetal anions // *J. Chem. Soc.* - 1965. - P. 5830.
 37. Bruce M.I., Stone F.G.A. Chemistry of the metal carbonyls. Part XXXVIII. Reactions of dicarbonyl- π -cyclopentadienylferrate(-II) with polyfluoroaromatic compounds // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* - 1966. - P. 1837–1842.

38. Cooke J., Green M., Stone F.G.A. Chemistry of the metal carbonyls. Part XLII. Reactions between carbonylmetal anions and perfluoropyridine, perfluoropyridazine, or cyanuric fluoride // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* - 1968. - P. 173.
39. Goodfellow R.J., Green M., Mayne N., Rest A. J., Stone F. G. A. Chemistry of the metal carbonyls. Part XLIII. Perfluoroallenyl-rhenium and -iron complexes // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* - 1968. - P. 177.
40. Bruce M.I., Harbourne D. A., Waugh F., Stone F. G. A. Chemistry of the metal carbonyls. Part XLIV. Reactions of pentacarbonylrhenate(I) and dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)ferrate(II) with 3,3,3-trifluoropropyne and pentafluorophenylacetylene // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* - 1968. - P. 895.
41. Compton N.A., Errington R.J., Norman N.C. Transition Metal Complexes Incorporating Atoms of the Heavier Main-Group Elements // *Adv. Organomet. Chem.* - 1990. - V. 31. - P. 91–182.
42. Halet J.-F. Limitations of the polyhedral skeletal electron pair theory in organometallic cluster chemistry: examples in tri- and tetrametallic systems // *Coord. Chem. Rev.* - 1995. - V. 143. - P. 637–678.
43. Shieh M., Ho Li-Fang., Guo Yu-Wen., Lin Shu-Fen., Lin Yi-Chun., Peng Shie-Ming., Liu Yi-Hunget. Carbonylchromium Monotelluride Complexes $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Te}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_n]$ ($n = 2, 3$): Two Important Intermediates // *Organometallics.* - 2003. - V. 22. - N 24. - P. 5020–5026.
44. Artamkina G.A., Sazonov P. K., Ivushkin V. A., Beletskaya I. P. The Reaction of the $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ Anion with Pentafluorochlorobenzene: Nucleophilic Aromatic Substitution by Halogen-Metal Exchange // *Chem. - A Eur. J.* - 1998. - V. 4. - N 7. - P. 1169–1178.
45. Shieh M., Miu Chia-Yeh., Chu Yen-Yi., Lin Chien-Nanet. Recent progress in the chemistry of anionic groups 6–8 carbonyl chalcogenide clusters // *Coord. Chem. Rev.* - 2012. - V. 256. - N 5–8. - P. 637–694.
46. Fleming F.F., Zhang Zhiyu., Liu Wang., Knochel Paulet. Metalated nitriles: organolithium, -magnesium, and -copper exchange of alpha-halonitriles. // *J. Org. Chem.* - 2005. - V. 70. - N 6. - P. 2200–2205.
47. Seyferth D., Simon R. M., Sepelak D. J., Klein H. A. gem-(Difluoroallyl)lithium: Preparation by lithium-halogen exchange and utilization in organosilicon and organic synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1983. - V. 105. - N 14. - P. 4634–4639.
48. Sazonov P.K., Artamkina G.A., Beletskaya I.P. Nucleophilic substitution at the halogen atom (halogenophilic reactions) // *Russ. Chem. Rev.* - 2012. - V. 81. - N 4. - P. 317–335.

49. Slocum D.W., Kusmic D., Raber J. C., Reinscheld T. K., Whitley P. E. Halogen/lithium exchange in hydrocarbon media; basic and continuous reactor studies // *Tetrahedron Lett.* - 2010. - V. 51. - N 37. - P. 4793–4796.
50. Gilman H., Moore F.W. Some Factors Affecting Halogen-Metal Interconversions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1940. - V. 62. - N 7. - P. 1843–1846.
51. Merrill R.E., Negishi E. Tetrahydrofuran-promoted aryl-alkyl coupling involving organolithium reagents // *J. Org. Chem.* - 1974. - V. 39. - N 23. - P. 3452–3453.
52. Whitesides G.M., Fischer W. F., San Filippo J., Bashe R. W., House H. O. Reaction of lithium dialkyl- and diarylcuprates with organic halides // *J. Am. Chem. Soc.* - 1969. - V. 91. - N 17. - P. 4871–4882.
53. Barluenga J., Montserrat J.M., Flórez J. Direct coupling between β -functionalized organolithium compounds and aryl and vinyl halides // *Tetrahedron Lett.* - 1992. - V. 33. - N 41. - P. 6183–6186.
54. Card R.J., Trahanovsky W.S. Arene-metal complexes. 13. Reaction of substituted (benzene)tricarbonylchromium complexes with n-butyllithium // *J. Org. Chem.* - 1980. - V. - 45. - N 13. - P. 2560–2566.
55. Sazonov P.K., Ivushkin V.A., Artamkina G.A., Beletskaya I.P. Metal carbonyl anions as model metal-centered nucleophiles in aromatic and vinylic substitution reactions // *Arkivoc.* - 2003. - V. X. - P. 323.
56. Sazonov P.K., Artamkina G.A., Beletskaya I.P. Nucleophilicity of metal carbonyl anions in vinylic substitution reactions // *J. Phys. Org. Chem.* - 2008. - V. 21. - N 3. - P. 198–206.
57. Сазонов П.К., Артамкина Г.А., Белецкая И.П. Галогенофильный и классический AdNe механизмы в реакциях нуклеофильного винильного замещения с участием анионов карбониллов переходных металлов // *Теоретическая и экспериментальная химия.* - 2010. - Т. 46, № 6. - С. 340.
58. Устынюк Н.А., Филатова, Т.В., Виноградова, В.Н., Леонтьева, Л.И., Семейкин, О.В., Эпштейн, Л.М., Шубина, Е.С., Сайткулова, Л.Н., Бахмутова, Е.В., Чистяков, А.Л., Станкевич, И.В. Реакции карбонилметаллат-анионов 1-галоидалкинами // *Известия академии наук. Серия химическая.* - 1999. - № 6. - С. 1176.
59. Krumper J.R., Gerisch M., Suh J. M., Bergman R. G., Tilley T. D. Monomeric Rhodium(II) Catalysts for the Preparation of Aziridines and Enantioselective Formation of Cyclopropanes from Ethyl Diazoacetate at Room Temperature // *J. Org. Chem.* - 2003. - V. 68. - N 25. - P. 9705–9710.
60. Huhmann-Vincent J., Scott B.L., Kubas G.J. Highly Electrophilic $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$ Center Binds Et_2O and CH_2Cl_2 and Heterolytically Activates H_2 // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V.

120. - N 27. - P. 6808–6809.
61. Colman M.R., Noirot M. D., Miller M. M., Anderson O. P., Strauss S. H. Lewis basicity of the “Noncoordinating” common solvent 1,2-dichloroethane: strong $RCl \rightarrow Ag$ bonding in $AgOTeF_5(1,2-C_2H_4Cl_2)$ // *J. Am. Chem. Soc.*, - 1988. - V. 110. - N 20. - P. 6886–6888.
 62. Newbound T.D., Colman M. R., Miller M. M., Wulfsberg G. P., Anderson O. P., Strauss S. H. Dichloromethane is a coordinating solvent // *J. Am. Chem. Soc.* - 1989. - V. 111. - N 10. - P. 3762–3764.
 63. Friedrich H.B., Moss J.R. Halogenoalkyl Complexes of Transition Metals // *Adv. Organomet. Chem.* - 1991. - V. 33. - P. 235–290.
 64. Solymosi F. Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption and Dissociation of CH_2Cl_2 on Pd/SiO_2 Generation of CH_2 Species // *J. Catal.* - 1995. - V. 155. - N 1. - P. 74–81.
 65. Bawn C.E.H., Dunning W.J. Chemiluminescence of sodium vapour with organic halides // *Trans. Faraday Soc.* - 1939. - V. 35. - P. 185.
 66. Lyon J.T., Andrews L. An Infrared Spectroscopic and Theoretical Study of Group 4 Transition Metal CH_2MCl_2 and $HC \equiv MCl_3$ Complexes // *Organometallics*. - 2007. - V. 26. - N 2. - P. 332–339.
 67. Andrews L. Matrix infrared spectra and density functional calculations of transition metal hydrides and dihydrogen complexes. // *Chem. Soc. Rev.* - 2004. - V. 33. - N 2. - P. 123–132.
 68. Tundo P., Venturello P., Angeletti E. Catalytic interconversion of alkyl halides by gas-liquid phase-transfer catalysis // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* - 1983. - N 4. - P. 485.
 69. Ikariya T., Yamamoto A. Preparation of dimethylbis(diphenylphosphinoethane)iron(II) and its decomposition pathways involving the formation of carbenoid intermediates // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1974. - N 17. - P. 720a.
 70. Blank B., Glatz G., Kempe R. Single and Double C-Cl-Activation of Methylene Chloride by P,N-ligand Coordinated Rhodium Complexes // *Chem. - An Asian J.* - 2009. - V. 4. - N 2. - P. 321–327.
 71. Yan T.-H., Tsai Chia-Chung., Chien Ching-Ting., Cho Chia-Ching., Huang Pei-Chen. Dichloromethane Activation. Direct Methylenation of Ketones and Aldehydes with CH_2Cl_2 Promoted by $Mg/TiCl_4/THF$ // *Org. Lett.* - 2004. - V. 6. - N 26. - P. 4961–4963.
 72. Algarra A.G., Braunstein P., Macgregor S.A. Computational study of the double C-Cl bond activation of dichloromethane and phosphine alkylation at $[CoCl(PR_3)_3]$. // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42. - N 12. - P. 4208–4217.
 73. Olson W.L., Nagaki D.A., Dahl L.F. Synthesis of a (chloromethyl)cobalt(III) carbonyl complex, $Co(\eta^5-C_5Me_5)(CO)(CH_2Cl)Cl$, from dichloromethane by a photoassisted,

- oxidative-addition reaction with $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ // *Organometallics*. - 1986. - V. 5. - N 4. - P. 630–634.
74. Chen T.-T. Chen Yu-Sen., Chang Ya-Ho, Wang Jung-Ching., Tsai Yi-Fang., Lee Gene-Hsiang., Kuo Tin-Shen., Hsu Hua-Fen. Activation of dichloromethane by a V(III) thiolate complex: an example of S-based nucleophilic reactivity in an early transition metal thiolate // *Chem. Commun.* - 2013. - V. 49. - N 11. - P. 1109.
75. Афонин М.Ю. Исследования реакционной способности кластеров $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{C-R})(\text{CO})_{10}$ и $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ в процессах активации галоидуглеводородов, аминов и синтезе гетерометаллических комплексов: дис к.х.н / СО РАН Новосибирск. 2011.
76. Keister J.B., Shapley J.R. Reaction of ethylene with the unsaturated cluster complex $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 85, N 2. P. C29–C31.
77. Gubin S.P., Maksakov V. A., Kedrova L. K., Korniets E. D. Molecular oxygen activation by triosmium cluster; H- and CO-ligand oxidation // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. - 1983. - V. 271. - N 2. - P. 354–357.
78. Кирин В.П., Афонин М.Ю., Вировец А.В., Максаков В.А. Карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]^-$ как прекурсор в синтезе гетерометаллических Os_3M кластеров // *Координационная химия*. - 2012. - Т. 38, № 4. - С. 285.
79. Arnold R., Gordon J. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*: Wiley-interscience publication, 1972. - P. 54.
80. Bezuidenhout D.I., Lotz S., Liles D. C., van der Westhuizen B. Recent advances in the field of multicarbene and multimetal carbene complexes of the Fischer-type // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2012. - V. 256. - N 5–8. - P. 479–524.
81. Johnson B.F.G., Lewis J., Pippard D. Preparation of undecacarbonyltriosmium derivatives // *J. Organomet. Chem.* - 1978. - V. 145. - N 1. - P. C4–C6.
82. Губин С.П. Максаков, В. А.Кедрова, Л. К. Корниец, Е. Д. Активация молекулярного кислорода трёхъядерным кластером осмия; окисление H- и CO-лигандов // *Доклады Академии Наук СССР*. - 1983. - Т. 271. - № 2. - С. 354–357.
83. Adams R.D., Luo Z., Chen M., Rassolov V. Multicenter transformations of the methyl ligand in $\text{CH}_3\text{Os}_3\text{Au}$ carbonyl cluster complexes: Synthesis, characterization and DFT analyses // *J. Organomet. Chem.* - 2015 - V. 812. - P. 95-107.
84. Anderson O.P. Bender B. R., Norton J. R., Larson A. C., Vergamini P. J. Single-crystal neutron diffraction study of ethyleneosmium complex of $(\mu\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Os}_2(\text{CO})_8$, a model for one type of chemisorbed ethylene // *Organometallics*. - 1991. - V. 10. - N 9. - P. 3145–3150.

85. Fischer E.O. On the Way to Carbene and Carbyne Complexes // *Adv. Organomet. Chem.* - 1976. - V. 14. - P. 1–32.
86. Cabeza J. A, García-Álvarez P. The N-heterocyclic carbene chemistry of transition-metal carbonyl clusters. // *Chem. Soc. Rev.* - 2011. - V. 40. - N 11. - P. 5389–5405.
87. Wang Z., Jiang Lu., Mohamed D. K. B., Zhao Jin., Hor T. S. A. N-heterocyclic carbene complexes of Group 6 metals // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2015. V. 293–294. P. 292–326.
88. Потёмкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. Модель расчета атомных объемных характеристик в молекулярных системах // *Журнал Физической Химии.* - 1998. - Т. 72, № 4. - С. 650–656.
89. Adams R.D. Babin J. E., Kim H. S., Tanner J. T., Wolfe T. A. Clusters containing carbene ligands. 7. Preparation of $\text{Os}_3(\text{CO})_8[\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2](\mu^3\text{-S})(\mu\text{-H})_2$ and the nature of its reactions with secondary and tertiary amines // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. - V. 112. - N 9. - P. 3426–3435.
90. Adams R.D., Tanner J.T. The activation of tertiary amines by osmium cluster complexes: Further studies of the reaction of $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ with triethylamine // *Appl. Organomet. Chem.* - 1992. - V. 6. - N 5. - P. 449–462.
91. Shapley J.R. Tachikawa M., Churchill M. R., Lashewycz R. A. Triosmium-induced dehydrogenation of triethylamine. The crystal structure of $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CHCHNEt}_2)$ // *J. Organomet. Chem.* - 1978. - V. 162. - N 3. - P. C39–C42.
92. de Frémont P., Marion N., Nolan S.P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry // *Coord. Chem. Rev.* - 2009. - V. 253. - N 7–8. - P. 862–892.
93. Connor J.A. Jones E. M., Randall E. W., Rosenberg, E. The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of carbene and isonitrile complexes of chromium and tungsten and a reinvestigation of the ^1H nuclear magnetic resonance spectra of phenyl carbene complexes // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* - 1972. - N 22. - P. 2419.
94. Bernasconi C.F. Developing the physical organic chemistry of Fischer carbene complexes // *Chem. Soc. Rev.* - 1997. - V. 26. - N 4. - P. 299.
95. Maksakov V.A., Kirin V.P., Golovin A. V. Stereospecific coordination of L-hydroxyproline esters with triosmium clusters // *Russ. Chem. Bull.* - 1995. - V. 44. - N 10. - P. 1941–1945.
96. Korniets E.D., Maksakov V. A., Kedrova L. K., Shakot'ko N. I., Gubin, S. P. A PMR study of the reaction of trinuclear osmium clusters $\text{HOs}_3(\text{X})(\text{CO})_{10}$ with organic acids // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* - 1983. - V. 32. - N 2. - P. 393–397.
97. Arce A.J. Deeming, A. J., Donovan-Mtunzi S., Kabir S. E., Acid-induced displacement of

- acetaldehyde from a μ -vinyloxy-triosmium cluster // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* - 1985. - N 12. - P. 2479.
98. Savkov B., Maksakov V., Kuratieva N. H–D exchange in metal carbene complexes: Structure of cluster $(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCD}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\text{:C}(\text{CD}_3)\text{NC}_2\text{H}_8\text{O}\}$ // *J. Mol. Struct.* - 2015. V. - 1097. - P. 157–160.
 99. Churchill M.R., Wasserman H.J. Structural studies on polynuclear osmium carbonyl hydrides. 16. Crystal structure of $(\mu\text{-H})(\mu\text{-OMe})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ and a comparison of the hinged $\text{Os}(\mu\text{-H})_2\text{Os}$, $\text{Os}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OMe})\text{Os}$, and $\text{Os}(\mu\text{-OMe})_2\text{Os}$ bridges in trinuclear $(\mu\text{-H})_n(\mu\text{-OMe})_{2-n}\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ($n=0\text{-}2$) complexes // *Inorg. Chem.* - 1980. - V. 19, - N 8. - P. 2391–2395.
 100. Astruc D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments // *New Journal of Chemistry.* - 2005. - V. 29. - N 1. - P. 42.
 101. Schrock R.R. Alkylidene complexes of niobium and tantalum // *Acc. Chem. Res.* - 1979. - V. 12. - N 3. - P. 98–104.
 102. Коллмен Д. *Металлоорганическая химия переходных металлов.*: Мир, 1989. - С. 117-119.
 103. Sollenberger P.Y., Martin R.B. Mechanism of enamine hydrolysis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - V. 92. - N 14. - P. - 4261–4270.
 104. Calvert R.B., Shapley J.R. Activation of hydrocarbons by unsaturated metal cluster complexes. 6. Synthesis and characterization of methyldecacarbonylhydridotriosmium, methylenedecacarbonyldihydridotriosmium, and methylidynenonacarbonyl-trihydridotriosmium. Interconversion of cluster // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - V. 99. - N 15. - P. 5225–5226.
 105. Calvert R.B., Shapley J.R. Decacarbonyl(methyl)hydrotriosmium: NMR evidence for a carbon.cntdot..cntdot.hydrogen.cntdot..cntdot.osmium interaction // *J. Am. Chem. Soc.* - 1978. - V. 100. - N 24. - P. 7726–7727.
 106. Humphries A.P., Kaesz H.D. *The Hydrido-Transition Metal Cluster Complexes* // *Progress in Inorganic Chemistry* / ed. Lippard S.J. John Wiley & Sons, Inc. - 1979. - P. 146–216.
 107. Sus-Fink G., Neumann F. *The Metal-Carbon Bond: V. 5* / ed. Hartley F.R. - Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc. - 1989. - P. 231–317.
 108. Crabtree R.H. Differences between Metals / *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals.*: Wiley-Interscience - 2015. - P. 47–49.
 109. Eady C.R. Johnson B. F. G., Lewis J., Malatestaet M. C. The chemistry of polynuclear compounds. Part 31. Synthesis of undecacarbonylhydridotriosmate(1-) and its reaction

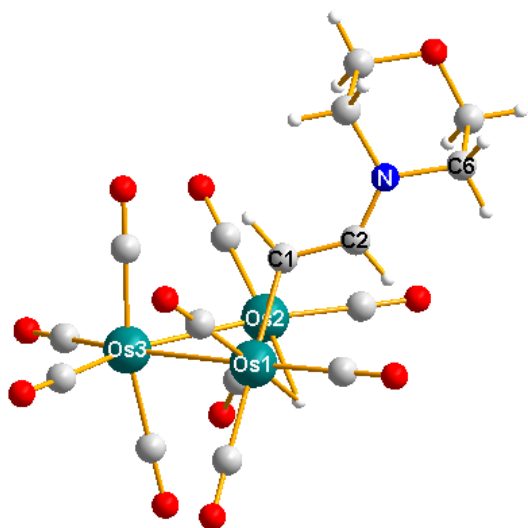
- with octadeca-carbonylhexaosmium to give a carboxylate-bridged anionic enneaosmium species // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1978. - N 10. - P. 1358.
110. Kennedy S., J. Alexander J., Shore S.G. Syntheses of anionic derivatives of $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ // *J. Organomet. Chem.* - 1981. - V. 219. - N 3. - P. 385–395.
 111. Adams R.D., Tanner J.T. Clusters containing carbene ligands. The unusual synthesis, coordination, and reactivity of a bridging (dimetalliomethyl)(diethylamino)carbene ligand in the cluster complex $\text{Os}_3(\text{CO})_9[\mu^3\text{-HCC}(\text{NEt}_2)](\mu\text{-H})_2$ // *Organometallics*. - 1988. - V. 7. - N 10. - P. 2241–2243.
 112. Moreno C., Marcos M. L., Macazaga M. J., Gómez-González J., Gracia R., Benito-López F., Martínez-Gimeno E., Aranz A., Medina M. E., Pastor C., González-Velasco J., Medina R. M. Synthesis, characterization, and redox behavior of mixed 1,3-diyne dicobalt/triosmium and dicobalt/triruthenium carbonyl clusters // *Organometallics*. - 2007. - V. 26. - N 21. - P. 5199–5208.
 113. Deeming A.J., Hasso S., Underhill M. Reactions of acetylene, methyl- and phenyl-substituted acetylenes, and ethylene with 1,1,1,1,2,2,2,3,3,3-decacarbonyl-2,3-di- μ -hydrido-triangulo-triosmium // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. - 1975. - N 15. - P. 1614.
 114. Rosenberg E., Kumar R. New methods for functionalizing biologically important molecules using triosmium metal clusters // *Dalt. Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 714–722.
 115. Krivykh V.V. Kizas O.A., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Koridze A.A. Protonation of triosmium clusters $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}2\sigma, \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR})$ and $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\sigma, 2\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CMe}_2\text{OH}, \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$) // *J. Organomet. Chem.* - 1996. - V. 508. - N 1–2. - P. 39–47.
 116. Eveland R.W., Raymond C.C., Shriver D.F. $[\text{PPN}][\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}\equiv\text{CH})]$ and $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}\equiv\text{COTi}(\text{THF})_4\text{Cl})]$ from the Reaction of Low-Valent Titanium with $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CCO})]^{2-}$ // *Organometallics*. - 1999. - V. 18. - N 4. - P. 534–539.
 117. Falloon S.B. Szafert S., Arif A. M., Gladysz J. A. Attaching metal-capped sp carbon chains to metal clusters: Synthesis, structure, and reactivity of rhenium/triosmium complexes of formula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CC})(n)\text{Os}_3(\text{CO})(y)(\text{X})(\text{Z})]^{m+}$, including carbon geometries more distorted than planar tetracoord // *Chem. - A Eur. J.* - 1998. - V. 4. - N 6. - P. 1033–1042.
 118. Tattershall B.W. Rest A. J., Green M., Stone F. G. A. Chemistry of the metal carbonyls. Part XLV. Reactions between hexafluorobuta-1,3-diene and the pentacarbonyl hydrides of manganese and rhenium // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* - 1968. - P. 899.

119. Коридзе А.А. Ацетиленидные производные кластерных карбониллов переходных металлов // Известия Академии Наук - Серия химическая. - 2000. - № 7. - С. 1141–1167.
120. Deeming A.J. Triosmium Clusters // Advances in Organometallic Chemistry. - 1986. - V. 26. - P. 1–96.
121. Dawoodi Z., Mays M.J., Raithby P.R. The reaction of $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ with trifluoroacetonitrile and the x-ray crystal structure of $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-HNCCF}_3)$ // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 219. - N 1. - P. 103–113.
122. Kabir S.E. Day. M., Irving M., McPhillips T., Minassian H., Rosenberg E., Hardcastle K. I. Reactions of bis(acetonitrile)triosmium decacarbonyl with secondary mixed amines NHRR' ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3$ or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) // Organometallics. - 1991. - V. 10. - N 12. - P. 3997–4004.

Молекулярные структуры и основные структурные параметры полученных соединений

Соединение 3

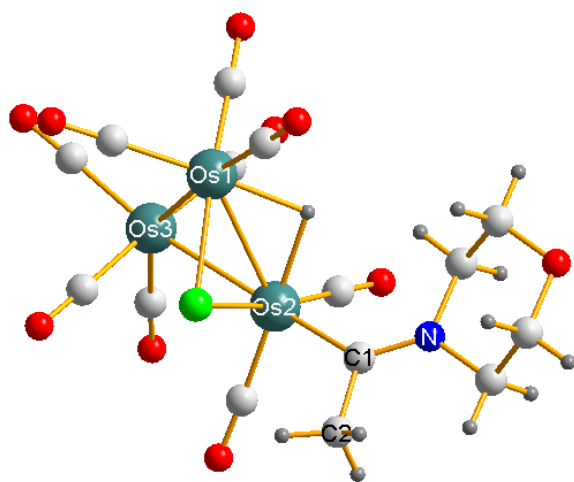
Формула $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2) a=9.0001(3) Å b=9.3215(3) Å c=13.1834(4) Å α=83.429(1)° β=73.159(1)° γ=85.426(1)° V=1050.36(6) Å ³ Z=2	
Основные длины связей, Å	C1-C2 C2-N N-C6 C1-Os1	1.40 1.31 1.47 2.19
Основные углы, °	C1-C2-N	129.0

Соединение 4

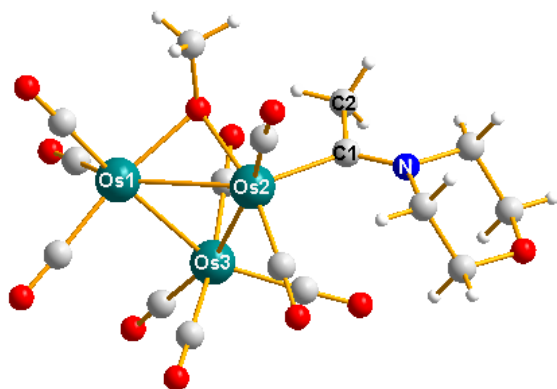
Формула $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$



Параметры ячейки	Моноклинная P 1 21/c 1 a=8.0896(2) Å b=16.8714(5) Å c=15.8278(4) Å β=94.783(1)° V=2152.7(1) Å ³ Z=4	
Основные длины связей, Å	Os1-Os2 Os2-C1 C1-N	2.85 2.09 1.30
Основные углы, °	Os3Os1Os2 Os2C1N C2C1N	60.4 128.0 115.9

Соединение 7

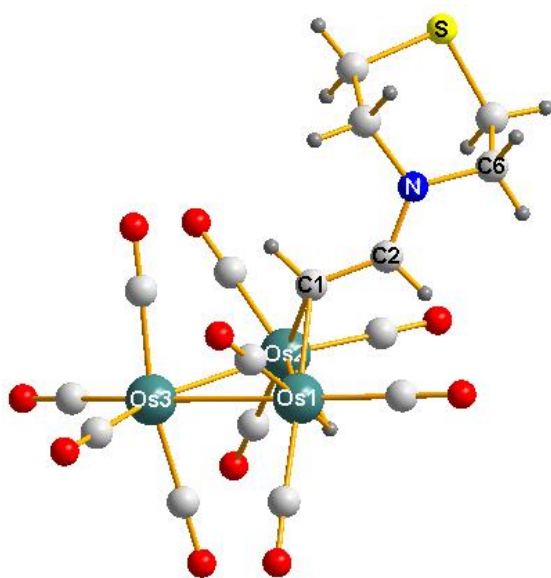
Формула $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCH}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	$a=9.6838(2) \text{ \AA}$ $b=13.9363(3) \text{ \AA}$ $c=17.3159(5) \text{ \AA}$ $\alpha=102.956(1)^\circ$ $\beta=93.925(1)^\circ$ $\gamma=100.578(1)^\circ$ $V=2224.00(9) \text{ \AA}^3$ $Z=4$	
Основные длины связей, \AA	Os1-Os2	2.81
	Os2-C1	2.08
	C1-N	1.29
Основные углы, $^\circ$	Os3Os1Os2	60.8
	Os2C1N	129.1
	C2C1N	115.3

Соединение 9

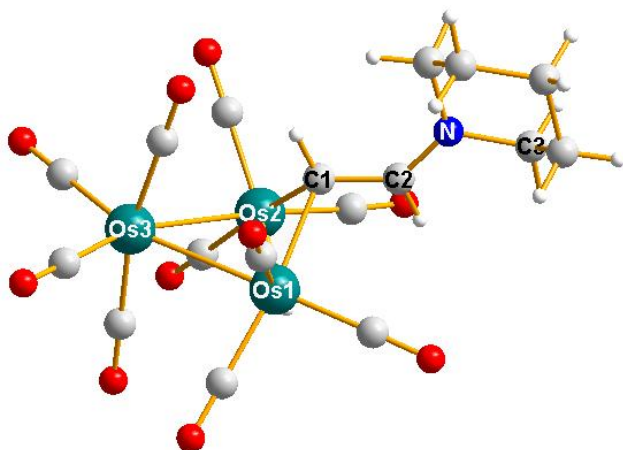
Формула $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	$a=9.0634(2) \text{ \AA}$ $b=9.4315(2) \text{ \AA}$ $c=13.1957(2) \text{ \AA}$ $\alpha=83.508(1)^\circ$ $\beta=73.091(1)^\circ$ $\gamma=85.574(1)^\circ$ $V=1071.14(4) \text{ \AA}^3$ $Z=2$	
Основные длины связей, \AA	C1-C2	1.40
	C2-N	1.31
	N-C6	1.47
	C1-Os1	2.18
Основные углы, $^\circ$	C1-C2-N	130.2

Соединение 11

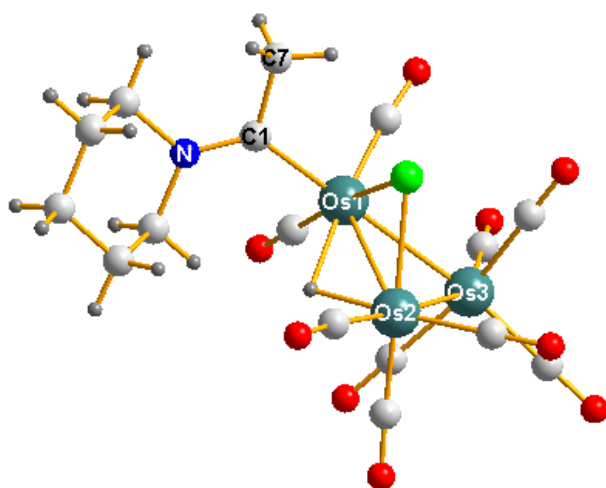
Формула $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH=CH-NC}_5\text{H}_{10})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	$a=9.1713(5) \text{ \AA}$ $b=9.3702(4) \text{ \AA}$ $c=13.1588(7) \text{ \AA}$ $\alpha=83.670(2)^\circ$ $\beta=73.428(2)^\circ$ $\gamma=87.544(2)^\circ$ $V=1077.17(9) \text{ \AA}^3$ $Z=2$	
Основные длины связей, \AA	C1-C2	1.41
	C2-N1	1.31
	N1-C3	1.43
	C1-Os1	2.19
Основные углы, $^\circ$	C1-C2-N	130.6

Соединение 12

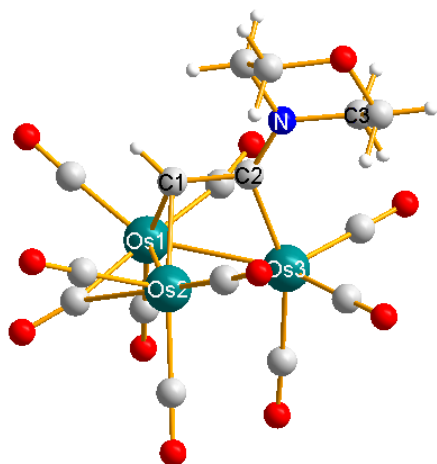
Формула $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{:C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	$a=8.1277(2) \text{ \AA}$ $b=11.0139(2) \text{ \AA}$ $c=12.5903(3) \text{ \AA}$ $\alpha=95.708(1)^\circ$ $\beta=92.162(1)^\circ$ $\gamma=102.317(1)^\circ$ $V=1093.64(4) \text{ \AA}^3$ $Z=2$	
Основные длины связей, \AA	Os1-Os2	2.86
	Os1-C1	2.10
	C1-N	1.30
Основные углы, $^\circ$	Os3Os1Os2	59.6
	Os1C1N	128.2
	C7C1N	115.8

Соединение 23

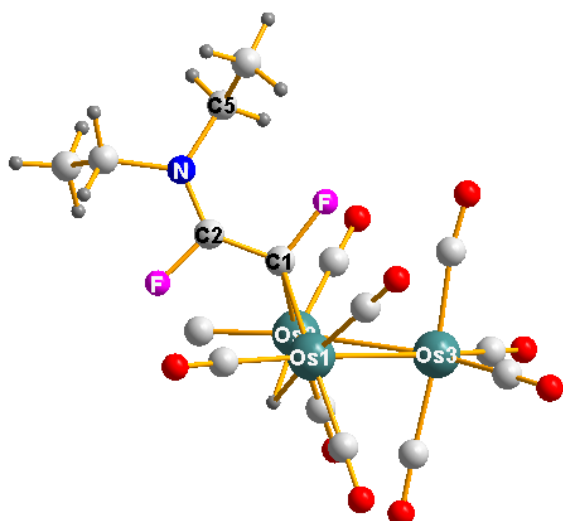
Формула $[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\eta^2\text{-CH=C-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	a=8.1309(2) Å b=9.8053(3) Å c=13.5039(4) Å α=93.655(1)° β=95.183(1)° γ=110.545(1)° V=998.74(5) Å ³ Z=2	
Основные длины связей, Å	C1-C2	1.44
	C1-Os1	2.16
	C2-N	1.33
	N-C3	1.46
	Os3-C2	2.11
Основные углы, °	C1-C2-N	123.6
	C2-N1-C3	125.0

Соединение 28

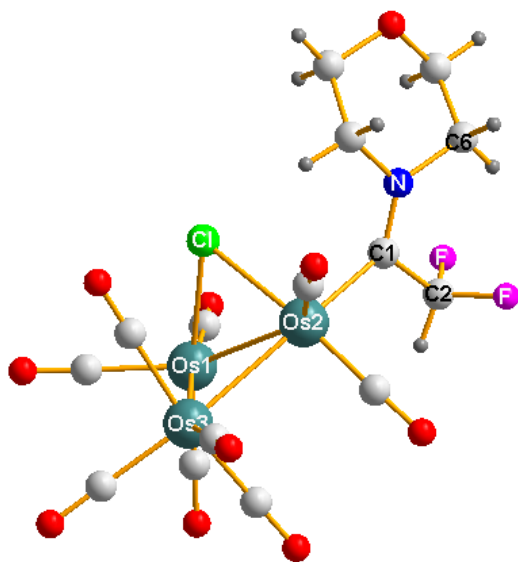
Формула $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CF=CF-NEt}_2)]$



Параметры ячейки	Триклинная P -1(2)	
	a=9.2104(2) Å b=9.2678(2) Å c=13.8873(4) Å α=86.173(1)° β=72.695(1)° γ=84.616(1)° V=1125.83(5) Å ³ Z=2	
Основные длины связей, Å	C1-C2	1.43
	C2-N	1.31
	N-C5	1.49
	C1-Os1	2.16
Основные углы, °	C1-C2-N	133.5

Соединение 29

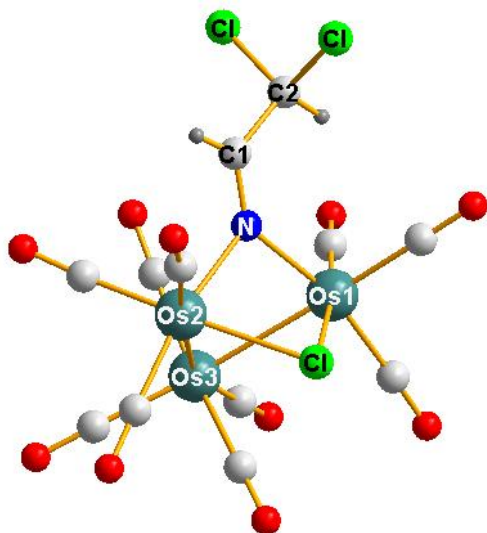
Формула $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CF}_2\text{H})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]$



Параметры ячейки	моноклинная C 1 c 1 (9) a=14.9664(5) Å b=12.9784(5) Å c=12.7509(5) Å β=116.087(1)° V=2224.42(14) Å ³ Z=4	
Основные длины связей, Å	Os1-Os2 Os2-C1 C1-N	2.86 2.09 1.30
Основные углы, °	Os3Os1Os2 Os1C1N C2C1N	60.1 128.6 116.6

Соединение 32

Формула $[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NCHCHCl}_2]$



Параметры ячейки	Моноклинная P 1 21/c 1 (14) a=30.3482(8) Å b=10.8584(2) Å c=13.0214(3) Å β=101.191(1)° V=4209.39(17) Å ³ Z=8	
Основные длины связей, Å	C2-C1 Os3-Os1 Os2-Os1 Os3-Os2 C1-N	1.49 2.85 3.19 2.87 1.25
Основные углы, °	Os2-N-C1 Os2-Os3-Os1 N-C1-C2	128.1 67.7 126.4