

На правах рукописи

САВКОВ Борис Юрьевич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ  
И ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ  
ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА  
[( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>]**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель**  
кандидат химических наук,  
ведущий инженер-технолог  
Максаков Владимир Александрович

**Официальные оппоненты:**  
доктор химических наук, профессор  
заведующий лабораторией терпеновых соединений  
Ткачёв Алексей Васильевич  
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

кандидат химических наук, профессор кафедры общей химии  
Чупахин Алексей Павлович  
ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет, г. Новосибирск

**Ведущая организация**  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «31» января 2018 г.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «6» декабря 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Современное химическое производство невозможно представить без использования катализаторов различного типа. Миллионы тонн химической продукции производится 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 координированных лигандов. В кластерных комплексах при координации тех же самых реагентов на соседних атомах металла 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 активации 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 является электрофилом. В то же время, значительная часть аналогичных реакций протекает по другому механизму: 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 реальный отрицательный заряд. Такие реакции принципиально отличаются от реакций окислительного присоединения и выделены в отдельное направление. Подавляющее 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 по реакционной способности в аналогичных реакциях бром и иодорганических соединений. Данные по нуклеофильным реакциям 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), а с другой - разницей в электроотрицательности галогенов. Новые данные по активации хлоруглеводородов необходимы не только для синтеза разнообразных 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. Данных по использованию многоядерных комплексов в таких реакциях мало, известно лишь о халькогенсодержащих карбонильных комплексах, реакционноспособных относительно галогенуглеводородов. Многоядерные комплексы, в принципе, 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  $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$  и посвящена изучению реакционной способности в аналогичных реакциях шестичленных гетероциклов, содержащих, кроме атома азота, второй гетероатом – кислород или серу, которые содержат 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, замещение с переносом электрона,  $\alpha$ - и  $\beta$ -элиминирование галогеноводородов, гидрирование, окислительное присоединение к металлокомплексам и некоторые другие. Практически во всех таких реакциях используются металлические или металлокомплексные катализаторы. Существуют работы по активации галогенуглеводородов металл-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 жестких условий: высоких температур вплоть до 800°C 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°C) 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 и превращений 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  $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-CH=CH-NR_2)]$ , которые в свободном состоянии весьма неустойчивы.

**Цель работы.** Получение достоверных данных о влиянии строения и природы аминов и галогенуглеводородов 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 (морфолин, тиоморфолин, пиперидин) 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 свойства вновь полученных кластерных комплексов, содержащих енаминовые и терминальные карбеновые лиганды;
- разработка метода синтеза кластерных комплексов с непредельными лигандами с использованием слабоосновных аминов;
- идентификация всех вновь полученных соединений с использованием методов спектроскопии (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопии), рентгеноструктурного и элементного анализа.

**Научная новизна.** Установлено, что направление и выходы продуктов реакций кластерных карбонилат-анионов осмия с галогенуглеводородами и аминами зависят от строения и природы используемых органических реа-

гентов. Так, замена ациклических аминов на гетероциклические (морфолин, тиоморфолин, пиперидин) приводит к образованию карбеновых лигандов в кластерах ( $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{X})]$ ) ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{CH}$ ). 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 низко реакционноспособными, но высокоосновными, что позволяет принципиально расширить круг используемых в аналогичных реакциях оснований. Установлено, что полученные карбеновые комплексы, также как и некоторые моноядерные карбены Фишеровского 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 разделах «Координационная химия» и «катализ». Результаты исследований образования С–С, С–Н, С–N связей в очень мягких условиях ( $\sim 20^\circ\text{C}$ , нормальное давление) в реакциях активации дихлорметана и аминов в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов 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, рентгеноструктурный анализ (РСА), элементный анализ) как самих реакций (ИК и ЯМР мониторинг реакционных смесей), так и конечных продуктов таких процессов. Так как карбонильные лиганды очень чувствительны к любым изменениям строения комплексов, то область колебаний СО групп в ИК-спектрах использовалась при анализе координации лигандов в кластерах. Большинство реакций проводилось в токе аргона при нормальных условиях: комнатной тем-

пературе и атмосферном давлении. Реакции проводили в среде очищенных и осушенных органических растворителей.

**На защиту выносятся:**

- исследование 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  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  (1) 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  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NHCH}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{OR}')]$  из  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и эфиров аминокислот;
- данные по строению и свойствам новых синтезированных соединений.

**Личный вклад автора.** 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.

**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), IV<sup>th</sup> 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.

**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 и списка цитируемой литературы (122 наименования), приложения. Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

*Первая глава* диссертации содержит литературный обзор, посвящённый нуклеофильным реакциям металлокомплексов с галогенуглеводородами. Отдельный раздел главы посвящён обзору публикаций, касающихся активации хлористого метилена металлокомплексами. Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой определяется проблематика данной работы и пути её решения.

Во *второй главе* изложена экспериментальная часть работы. В ней приведены данные по использованным реактивам, оборудованию, методам синтеза соединений, исследованиям физико-химических свойств соединений (ЯМР-, ИК-спектроскопия), кристаллографические характеристики соединений, данные элементного анализа.

*Третья глава* посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных работы.

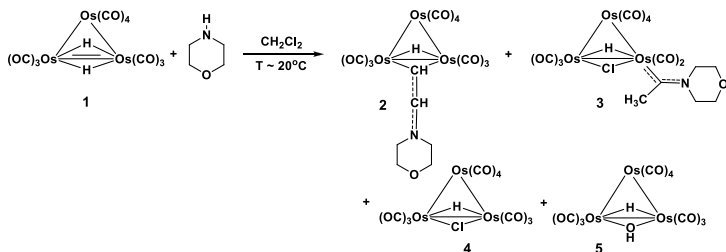
### Исследование реакций трёхядерного гидридокарбонильного кластера $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с хлористым метиленом и незамещёнными гетероциклическими аминами

Как отмечалось во введении, в настоящей работе исследовались активация и превращения галогенуглеводородов (хлор-, фторуглеводородов) и гетероциклических оснований в координационной сфере кластера  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  (1). В качестве оснований исследовались морфолин, 2,6-диметилморфолин, тиоморфолин, содержащие два гетероатома. С точки зрения основности эти соединения являются близкими аналогами ациклических вторичных аминов. Основным гетероциклом, выбранным нами для исследований, был морфолин. Несмотря на то, что мы предполагали возможное влияние кислорода на ход реакции, результаты исследований с участием морфолина оказались неожиданными.

В реакции  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  с морфолином и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуется два новых соединения. Кластер  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$  (2), содержащий этиленовый фрагмент, аналогичен комплексам, полученным ранее с ациклическими аминами. Другой кластер  $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2\text{Cl})]$  (3) образуется в реакции с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и морфолином.

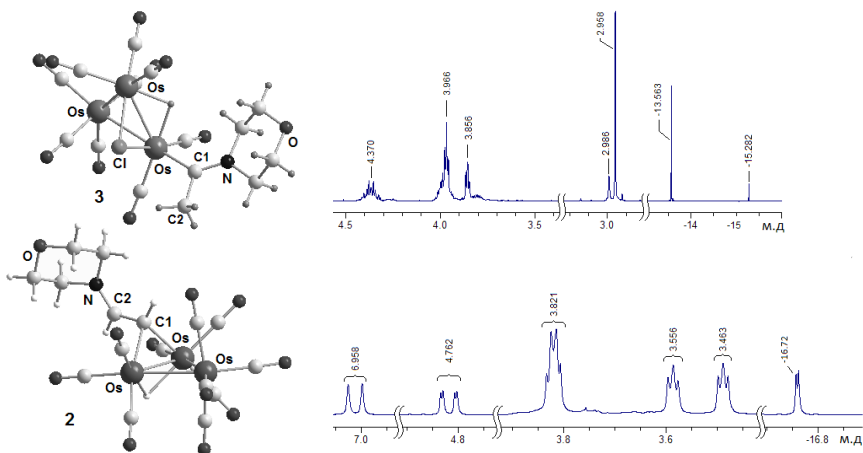


Cl)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(C(CH<sub>3</sub>)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)] (**3**) принципиально отличается от **2** – содержит терминальный карбеновый лиганд. Кроме того, практически во всех исследованных реакциях в качестве побочных продуктов образуются комплексы [(μ-H)(μ-Cl)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>] (**4**) и [(μ-H)(μ-OH)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>] (**5**):



**Рис. 1.** Схема реакции кластера **1** с морфолином и хлористым метилом

Комплекс **4** практически всегда образуется в реакциях трёхосмиевых кластеров с хлороводородом, который выделяется в данной реакции, а комплекс **5** часто образуется в присутствии следов кислорода воздуха в реакционной среде или в реакциях молекул воды с различными кластерами осмия на силикагеле в процессе их хроматографического разделения. Строение **2** и **3** установлено по данным ИК-, ЯМР- (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) спектров и РСА:

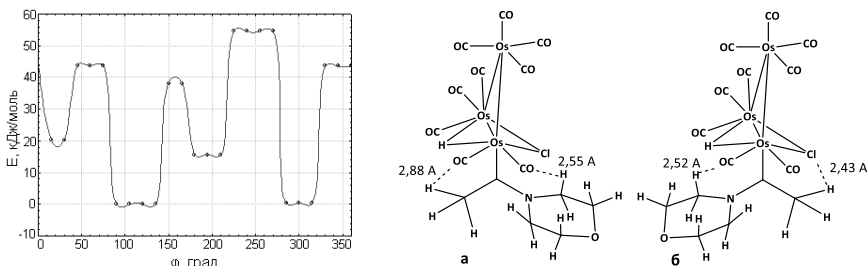


**Рис. 2.** Молекулярные структуры и <sup>1</sup>H ЯМР спектры комплексов **2** и **3**

Согласно данным РСА, карбеновый лиганд в комплексе **3** расположен асимметрично относительно металлоцикла. Из РСА также следует, что связь между карбеновым атомом углерода и Os2 несколько укорочена (2,09 Å) в сравнении с одинарной связью М-С в металлоорганических соединениях осмия (~ 2,20 Å), а связь C1-N близка к двойной (1,31 Å). Это приводит

к тому, что атомы Os2, C1, C2 и N лежат в одной плоскости. По данным спектров ЯМР, комплекс **3** существует в виде двух изомеров. Хроматографически разделить эти изомеры не удаётся. Скорее всего, это изомеры вращения (ротамеры) относительно связи Os-C, которые обычно способны переходить друг в друга в растворе при нагревании. Однако нагревание раствора кластера **3** от 298 до 370К не привело к изменению соотношения интенсивностей и положения химических сдвигов сигналов протонов в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР, что указывает на наличие высокого энергетического барьера перехода одного изомера в другой, а также на термическую стабильность этого соединения.

Для соединения **3** был проведён конформационный анализ относительно  $\text{C}_{\text{карб.}}-\text{Os}$  связи с шагом  $15^\circ$  (В.А. Потёмкин, Н.Н. Ившина, Институт органического синтеза, Екатеринбург). Для каждого из конформеров производился конформационный поиск по поворотам относительно всех остальных связей с целью нахождения конформера, отвечающего минимуму потенциальной энергии для данного угла  $\varphi$  (торсионный угол  $\text{C2}-\text{C1}-\text{Os2}-\text{C22}$ ). Расчёт энергий выполнялся в силовом поле MERA с непрерывным учётом межмолекулярных взаимодействий в среде. Расположение морфолинового фрагмента (заторможенная конформация) в конформациях с  $\varphi = 105^\circ$  и  $\varphi = 300^\circ$  не вызывает отталкивания между органической и неорганической частью кластера, а наличие внутримолекулярных контактов приводит к максимально выгодному расположению лиганда в кластере. Другие конформационные состояния не могут быть реализованы за счёт высокого барьера вращения 43,75 кДж/моль и 54,57 кДж/моль:



**Рис. 3.** Потенциальная функция внутреннего вращения относительно связи  $\text{C1}-\text{Os2}$  в кластере **3** - расчёт для кристаллического состояния. Устойчивые конформации кластера **3** с  $\varphi = 105^\circ$ (а) и  $300^\circ$ (б)

Карбеновый кластер **3** содержит металл в низкой степени окисления и  $\pi$ -акцепторные CO лиганды, поэтому его следует отнести к Фишеровскому типу. По данным спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР для **3**, сигнал карбенового углерода проявляется при 229 м.д., что укладывается в диапазон, характерный для карбеновых комплексов. Карбеновый углерод в Фишеровских комплексах проявляет электрофильные свойства и, как следствие, алкильные заместители в таких комплексах обладают заметной  $\text{CH}$ -кислотностью. Кислотные свойства карбенового лиганда кластера **3** были исследованы с помощью

реакции обмена водород-дейтерий в присутствии сильного основания, метилата натрия в  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

За ходом реакции следили по спектрам  $^1\text{H}$  ЯМР реакционной среды. В процессе реакции происходит замещение водорода метильной группы лиганда на дейтерий. Анализ ЯМР-спектра реакционной смеси показывает, что замещение произошло почти количественно. Одновременно происходит замещение мостикового хлора на метокси-группу, что подтверждается данными ЯМР, ИК спектров и РСА соединения **6**. Таким образом было установлено, что кластер **3** проявляет СН-кислотность, свойственную карбеновым комплексам Фишеровского типа. Исследование термической стабильности кластера **6** показало, что это соединение, также как и **3**, устойчиво при нагревании в толуоле до  $100^\circ\text{C}$ .

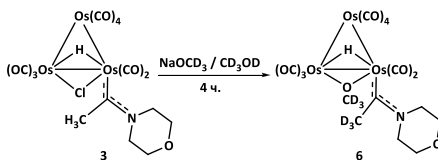


Рис. 4. Реакция обмена водород-дейтерий в кластере **3**

Тот факт, что карбеновый комплекс образуется в реакции **1** с морфолином, но не образуется в реакциях с ациклическими аминами, побудил нас исследовать в аналогичных реакциях серусодержащий аналог морфолина. В реакции с тиоморфолином также образуются комплексы с мостиковым енаминовым и терминальным карбеновым лигандами, содержащие тиоморфолин вместо морфолина в своём составе:  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$  (**7**) и  $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(:\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S})]$  (**8**). Но соотношение выходов **7/8** изменилось в пользу кластера с енаминовым лигандом в сравнении с аналогичным соотношением продуктов **2/3**, образующихся в реакции **1** с морфолином и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. табл. 1).

Оба соединения охарактеризованы ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и элементным анализом. Комплекс **8**, также как и его морфолиновый аналог, имеет два изомера вращения относительно связи Os–C, что проявляется в его спектре  $^1\text{H}$  ЯМР. Для комплекса **7** был получен монокристалл и выполнен РСА (Рис 5). С целью проверки влияния второго гетероатома в гетероциклах на образование карбенового комплекса мы провели реакцию кластера **1** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пиперидином. Как и в случае реакции **1** с морфолином и тиоморфолином, в этой реакции образуются оба кластера, но выход комплекса  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_5\text{H}_{10})]$  (**9**) в два раза больше, чем выход  $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$  (**10**) (См. табл. 1).

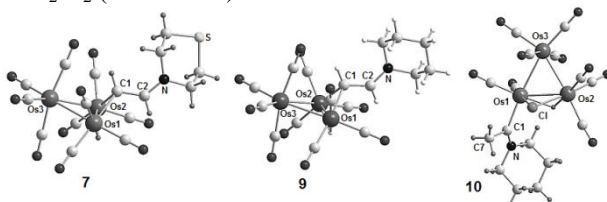


Рис. 5. Молекулярные структуры комплексов **7, 9, 10**

аналог, имеет два изомера вращения относительно связи Os–C, что проявляется в его спектре  $^1\text{H}$  ЯМР. Для комплекса **7** был получен монокристалл и выполнен РСА (Рис 5). С целью проверки влияния второго гетероатома в гетероциклах на образование карбенового комплекса мы провели реакцию кластера **1** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пиперидином. Как и в случае реакции **1** с морфолином и тиоморфолином, в этой реакции образуются оба кластера, но выход комплекса  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_5\text{H}_{10})]$  (**9**) в два раза больше, чем выход  $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$  (**10**) (См. табл. 1).

Выходы комплексов **2,3,7,8,9,10**

Комплекс	Выход
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ <b>2</b>	9%
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]$ <b>3</b>	22%
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_4\text{H}_8\text{S})]$ <b>7</b>	15%
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{S})]$ <b>8</b>	25%
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NC}_5\text{H}_{10})]$ <b>9</b>	30%
$[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ <b>10</b>	15%

Полученные результаты указывают на тенденцию к увеличению выходов комплексов енаминового типа в ряду: морфолин, тиоморфолин, пиперидин. Комплексы **9** и **10** охарактеризованы данными спектров ИК, ЯМР, элементарным анализом, для них получены монокристаллы и выполнен РСА (См. рис. 5). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что эти соединения по строению полностью аналогичны комплексам с морфолиновым и тиоморфолиновым фрагментами.

### Исследование реакции кластера $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с хлористым метилом и ациклическими аминами, содержащими атом кислорода

Результаты исследований реакций кластера **1** с гетероциклическими аминами и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  не дали однозначного ответа на вопрос, влияет ли второй гетероатом в положении 4 гетероцикла на направление таких реакций. Прежде всего, это связано с тем, что реакция с пиперидином также приводит к карбеновому кластеру. Поэтому были исследованы реакции с ациклическими аминами, содержащими кислород – метиловым эфиром пропаноламина ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) и триэтанололамином ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ). Результаты экспериментов показали, что продуктами этих реакций являются только кластеры с мостиковыми енаминовыми лигандами - **11** и **12**:

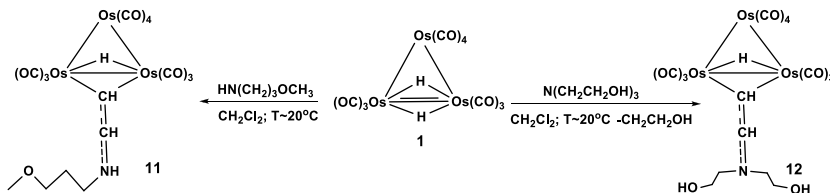


Рис. 6. Схемы реакций **1** с эфиром пропаноламина и триэтанололамином

Карбеновых кластеров в реакционной смеси обнаружено не было, то есть наличие второго гетероатома в аминах само по себе не оказывает влияния на направление таких реакций. Следует отметить, что в реакции **1** с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и триэтанололамином, как и с триэтиламином, происходит разрыв связи C–N при комнатной температуре.

## Исследование реакций кластера $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и замещёнными производными морфолина и пиперидина

Образование кластеров с енаминовым и карбеновым лигандами в исследованных реакциях в виде изомеров, ярко проявляется в спектрах ЯМР, подтверждается результатами конформационного анализа, и указывает на влияние стереохимических факторов на ход исследуемых реакций. Для более тщательного исследования пространственных эффектов в таких процессах были проведены реакции с замещёнными гетероциклами – 2,6-диметилморфолином и 2,6-диметилпиперидином. Как и предполагалось, расположение метильных групп у реакционноспособного атома азота приводит к пространственным затруднениям в таких реакциях и образованию только кластера с енаминовым лигандом. В то же время, метильные группы в положениях 2,6 в морфолине не препятствуют образованию и карбенового комплекса:

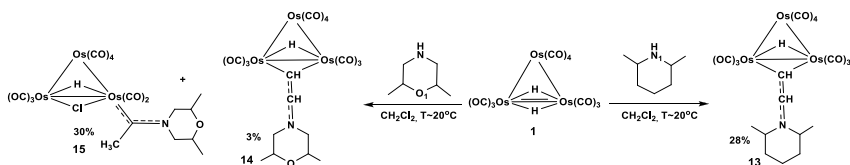


Рис. 7. Схемы реакций кластера **1** с 2,6-диметилморфолином, 2,6-диметилпиперидином и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Введение заместителей в циклические амины приводит к возникновению асимметрических центров и как следствие образованию диастереомеров, которые проявляются в спектрах ПМР. В ПМР спектре кластера **15**, в сравнении с **3**, проявляются дополнительные сигналы, соответствующие двум диастереомерным кластерам:

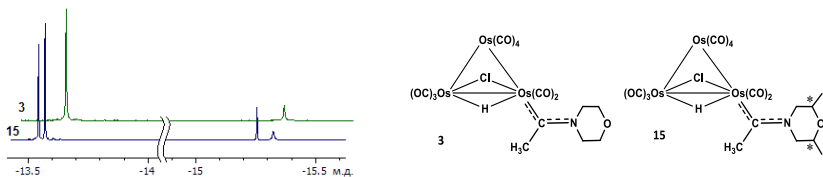
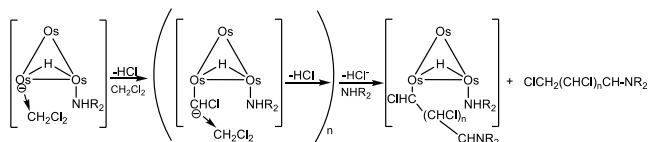


Рис. 8. ПМР-спектры кластеров **3** и **15**

### Рассмотрение вероятного механизма исследованных реакций

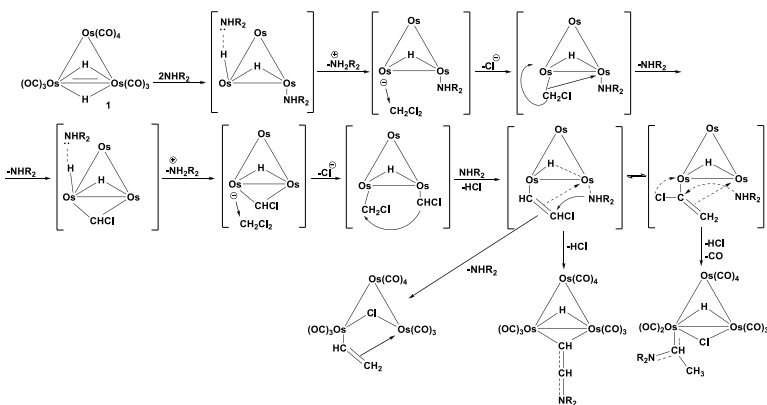
Полученные данные не дали однозначного ответа на вопрос, почему комплексы с лигандами карбенового типа образуются только в реакциях **1** с циклическими аминами, а комплексы енаминового типа образуются как с циклическими, так и с ациклическими аминами. Наиболее вероятным объяснением представляется влияние стерических факторов на определённой стадии таких реакций. Нами были рассмотрены несколько возможных схем превращений  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и аминов в координационной сфере аниона

$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_2]^-$ . Реакция замещения атома хлора посредством нуклеофильной атаки карбонилат-аниона на атом углерода  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , протекающая как одноэлектронный перенос, была отклонена, так как экспериментальные данные не подтвердили наличие радикальных частиц в реакционных растворах (данные ЭПР при различных температурах с применением спиновой ловушки – 2,4,6-три-*трет*-бутилнитрозобензола). При рассмотрении варианта замещения хлора с сохранением заряда на углероде следует ожидать появления в реакционной среде углеводородных цепей длиннее двух атомов, чего в действительности не наблюдается ( $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг реакционных сред):



**Рис. 9.** Одна из предполагаемых схем реакции **1** с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NHR}_2$   
(Экспериментально не подтверждена)

Наиболее вероятная схема таких превращений представлена на рис. 10.



**Рис. 10.** Наиболее вероятная схема реакции кластера **1** с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NHR}_2$   
(Карбонильные лиганды для упрощения схемы в интермедиатах не показаны)

Более естественным представляется протекание реакции через замещение кластерным металл-анионом иона  $\text{Cl}^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (вторая стадия). Образующаяся при этом  $\sigma$ -координированная частица (“ $\text{CH}_2\text{Cl}$ ”) стремится стабилизироваться за счет изменения терминальной координации на мостиковую (стадия 4), что характерно для кластерных металлокомплексов. При этом один из атомов водорода лиганда “ $\text{CH}_2\text{Cl}$ ” переходит в металлоцикл. Этот процесс можно назвать окислительной перегруппи-

ровкой, так как без потери частиц кластером происходит изменение положения атомов в молекуле комплекса, а атомы металлов при этом предоставляют два электрона на образование новых связей Os–C и Os–H. Образовавшийся при этом терминальный атом водорода отрывается следующей молекулой амина, как и на второй стадии реакции, с образованием нового металл-аниона  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-CHCl})(\text{CO})_{10}]^-$  (стадия 5). Далее повторяется нуклеофильная атака образовавшегося кластерного металл-аниона на следующую молекулу  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При этом вероятно образование промежуточного комплекса, в котором на двух соседних атомах осмия координированы разные фрагменты хлористого метилена (стадия 6). Следующая стадия реакции, по нашим представлениям, является одной из самых важных, так как именно на этой стадии происходит образование связи C–C. Образующийся при этом кластер с  $\sigma$ ,  $\pi$ -координированным хлорвинильным лигандом может претерпевать ряд сложных превращений: элиминирование амина с переходом хлора в металлоцикл, а водорода в винильный лиганд, что приводит к образованию кластера  $[(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\mu,\sigma,\pi\text{-CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}]$ ; присоединение амина к координированному хлорвинильному лиганду с одновременным элиминированием хлороводорода и, как следствие, образование кластера с енаминовым лигандом; сложная перегруппировка хлорвинильного лиганда (Рис. 11) с последующим переходом хлора в металлоцикл, элиминированием одного CO лиганда и замещением хлора амином, приводящее к образованию кластера с карбеновым лигандом. Следует отметить, что перегруппировки  $\sigma,\pi$ -координированных лигандов – хорошо известные реакции в координационной химии, так как такие лиганды весьма лабильны:

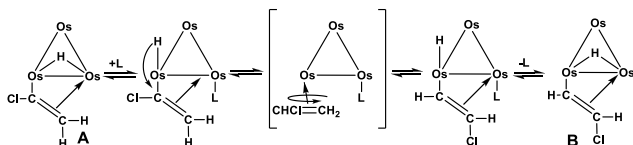
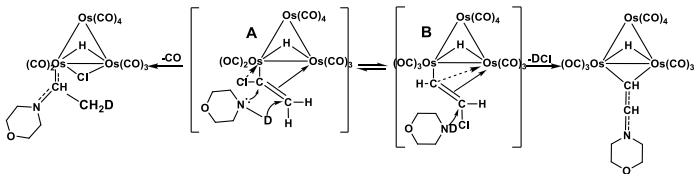


Рис. 11. Вероятная схема изомеризации одного из кластерных интермедиатов

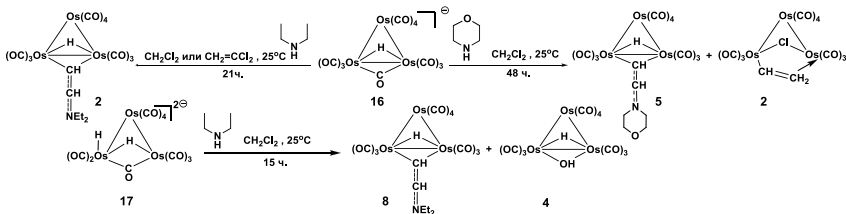
В нашем случае в результате такой перегруппировки возможно образование двух промежуточных соединений - **A** и **B**. Замещение амином хлора в  $\alpha$ -положении винильного лиганда кластера **A** приводит к образованию кластеров с карбеновым лигандом, а в  $\beta$ -положении кластера **B** - к кластеру с енаминовым лигандом. Результаты исследования реакции N-дейтероморфолина с карбонат-анионом  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_2]^-$  не противоречат такой схеме реакции:



**Рис. 12.** Вероятная схема взаимодействия дейтерированного по азоту морфолина с изомерами  $\sigma,\pi$ -координированного хлорвинильного лиганда

Следует отметить, что на последней стадии замещения хлора может принимать участие как координированная молекула амина, так и одна из тех, что находится в реакционном растворе, так как амин используется в избытке. Точно установить, присоединяется ли амин по внутримолекулярному механизму или по межмолекулярному, сложно ввиду невозможности постановки эксперимента, дающего однозначный ответ.

Одна из наиболее важных стадий процесса – образование кластерного карбонилат-аниона. Ранее было установлено, что любой заряд в карбонильных кластерах существенно делокализован на CO-лигандах, в связи с чем атомы металла в заряженных комплексах не являются основными носителями заряда. Поэтому для эффективного протекания исследуемой реакции отрыв терминального атома водорода от  $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_2]$  с образованием кластерного карбонилат-аниона и его атака на молекулу галогенуглеводорода должны быть синхронными процессами. Для проверки этой гипотезы были проведены реакции с заранее синтезированными известными анионными кластерами -  $[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^- [\text{PPN}]^+$  (**16**) и  $\text{K}_2[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{HOs}_3(\text{CO})_9]$  (**17**):



**Рис. 13.** Реакции **16** и **17** с аминами и хлоруглеводородами

Установлено, что реакции с обоими комплексами протекают значительно медленнее, чем с дигидридным кластером  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  (**1**). Выход комплекса с енаминовым лигандом в обоих случаях ниже, чем в реакции с кластером **1**, а кластер с карбеновым лигандом не образуется.

### Реакции кластера **1** с хлорэтиленами и морфолином

Согласно основной схеме механизма исследуемой реакции (Рис. 10), на одной из её стадий образуется  $\sigma,\pi$ -координированный хлорвинил. Поэтому мы исследовали поведение хлорэтиленов (*транс*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  и  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ), содержащих уже готовые этиленовые фрагменты



в реакции с кластером **1**, предполагая, что это упростит протекание аналогичных реакций и может привести к увеличению выхода продуктов, так как интермедиаты типа **A** или **B** (Рис. 12) должны образоваться уже на первой стадии процесса. Это предположение оправдалось лишь частично. В случае использования *транс*-CHCl=CHCl для образования интермедиата **B** (Рис. 12) требуется только одна стадия - замещение хлора в органическом лиганде. Это предполагает образование преимущественно кластера с енаминовым лигандом **2**. И в действительности, в этой реакции карбеновый комплекс не образуется, а выход кластера с енаминовым лигандом достигает ~45% в сравнении с 9% в реакции с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

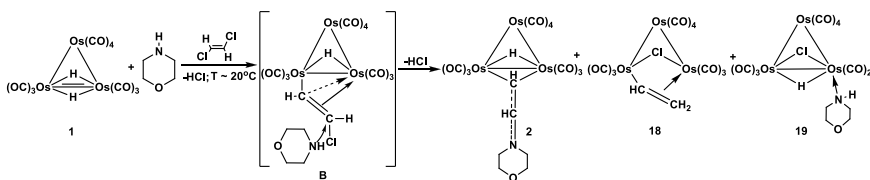


Рис. 14. Схема реакции кластера **1** с морфолином и *транс*-1,2-дихлорэтиленом

В реакции также образуются комплексы **18** и **19**. Схема на рисунке **10** показывает, каким образом может образоваться кластер **18**. Кластер **19**, по-видимому, образуется в процессе замещения СО-лиганда морфолином в комплексе **4**. Отсутствие карбенового комплекса среди продуктов реакции можно объяснить тем, что стадия замещения атома хлора морфолином в хлорвинильном лиганде интермедиата **B** происходит быстрее, чем стадия изомеризации этого интермедиата (см. Рис. 11). Косвенное подтверждение этому служит то, что реакция кластера **1** с *транс*-CHCl=CHCl протекает значительно быстрее реакции с хлористым метиленом. Согласно предложенной схеме, в реакции с CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> должен образовываться, в основном, интермедиат **A**, в котором хлор занимает  $\alpha$ -положение в хлорвинильном лиганде и, как следствие, должен увеличиваться выход комплекса с карбеновым лигандом. Проведённый эксперимент подтвердил это предположение:

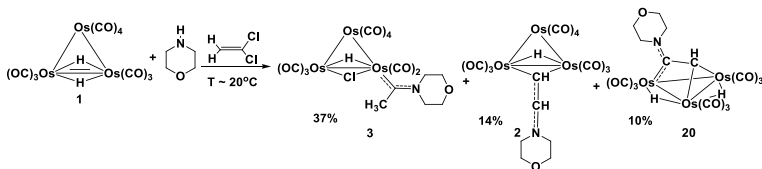


Рис. 15. Схема реакции **1** с морфолином и винилиденхлоридом

В реакции также образуется и кластер **20**, содержащий  $\mu_3, \eta^2$ -лиганд, расположенный над плоскостью металлоцикла. По данным ИК- и ЯМР-спектров, элементного анализа, это соединение аналогично ранее полученному и охарактеризованному с помощью РСА комплексу с диэтиламино

$[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\eta^2\text{-CH=C-N}(\text{Et})_2)]$ . Согласно литературным данным, комплексы типа **2**, содержащие мостиковый енаминовый лиганд, могут переходить в кластеры типа **20** согласно схеме на рис. 16:

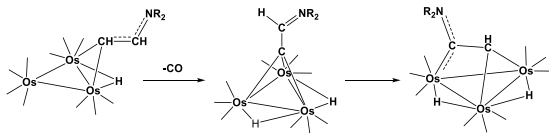


Рис. 16. Схема превращений енаминового лиганда с изменением типа координации в трёхосмиевом кластере

Трихлорэтилен содержит один атом водорода, что недостаточно для образования енаминовых лигандов в реакции с кластером **1**. В этом случае можно было ожидать образования продуктов, содержащих в лиганде атом хлора вместо водорода. Это предположение не нашло экспериментального подтверждения. Хлорсодержащие лиганды, как и енаминовый комплекс **2**, в этой реакции не образуются. Продуктами реакции являются три новых кластера: **21**, содержащий мостиковый ацетиленовый фрагмент, и кластеры **22** и **23** с  $\mu_3\eta^2$ -координированными лигандами:

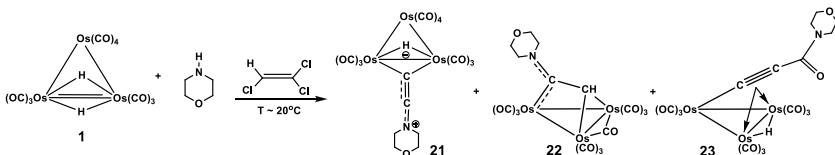


Рис. 17. Схема реакции **1** с трихлорэтиленом и морфолином

Комплексы **21**, **22**, **23** охарактеризованы по данным ИК- и ЯМР- спектроскопии, элементного анализа, а для **22** получен монокристалл и выполнен РСА. Согласно полученным данным, эти кластерные комплексы по строению полностью аналогичны соединениям, полученным ранее в реакциях с ациклическими аминами, строение которых было надёжно установлено. Комплекс **21** имеет цвиттерийонный характер - атом азота содержит положительный заряд, а кластерный - отрицательный. Появление отрицательного заряда в кластерном ядре приводит к сдвигу полос валентных колебаний СО-групп в низкие частоты на  $\sim 15 \text{ см}^{-1}$  относительно нейтральных карбонильных кластеров осмия. Кластер **21** аналогичен соединению  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}\equiv\text{CNEt}_2)]$ , полученному ранее в нашей лаборатории в реакции **1** с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и диэтиламино, и для которого был выполнен РСтА. Согласно структурным данным, длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в этом кластере 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, а валентный угол  $\text{C}-\text{C}-\text{N}$  составляет порядка  $175^\circ$ .

Для образования “ацетиленового” комплекса необходима стадия

отщепления хлороводорода от трихлорэтилена. Такой процесс может протекать следующим образом:

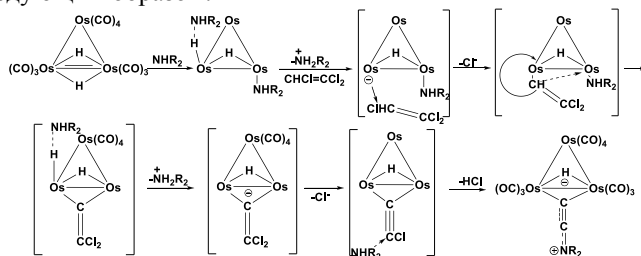


Рис. 18. Предполагаемый механизм реакции **1** с трихлорэтиленом и амином

После нуклеофильной атаки карбонилат-аниона на трихлорэтилен образующийся координированный хлорорганический фрагмент стабилизируется за счёт изменения координации с терминальной на мостиковую, при этом атом водорода переходит с  $\alpha$ -углерода в металлоцикл. То есть происходит окислительная перегруппировка, аналогичная той, что показана на рисунке 10. Затем терминальный атом водорода отрывается амином и образуется новый анион, который, стремясь стабилизироваться, отщепляет хлорид-ион и превращается в нейтральную частицу, содержащую ацетиленовый фрагмент.

Мостиковые лиганды, особенно непердельные, в аналогичных кластерах способны перегруппировываться, переходя в положение над плоскостью металлоцикла с  $\mu_3\eta^2$  координацией (Рис. 16). При выдерживании раствора **21** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  происходит его изомеризация по двум маршрутам. Изменение координации лиганда с  $\mu$  на  $\mu^3, \eta^2$  с одновременным переходом CO в мостиковое положение приводит к образованию комплекса **22**, а внедрение CO по связи C2–N – к образованию комплекса **23**, аналогичного полученному ранее кластеру  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu, \eta^2\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{O})\text{-NEt}_2)]$ . Эти превращения происходят при комнатной температуре:

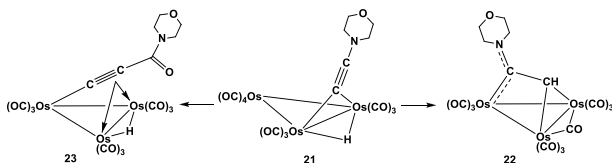


Рис. 19. Схема превращений кластерного комплекса **21** в растворе

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

Поведение фторуглеродов в реакциях нуклеофильного замещения заметно отличается от хлоруглеродов. С одной стороны, положительный заряд на атоме углерода, связанном с фтором больше, чем соответ-

ствующий заряд в хлоруглеводородах, а с другой стороны, энергия связи C–F заметно превосходит таковые для связей C–Cl и C–Br. Реакции моноядерных карбонилметаллатов с фторолефинами изучались ещё в середине XX века. Было установлено, что в таких реакциях металл-анион замещает один или несколько атомов фтора. В настоящей работе были исследованы реакции карбонилат-аниона  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NHR}_2]^-$  с трифторхлорэтиленом, морфолином или диэтиламино. В отличие от реакций с хлоруглеводородами, в этих реакциях образуются как продукты полного замещения атомов галогена, так и фторсодержащие продукты. При этом установлено, что в реакции с диэтиламино не образуется кластер с карбеновым лигандом, а с морфолином не образуется кластер с енаминовым лигандом:

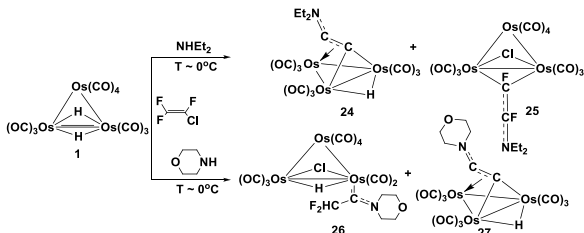


Рис. 20. Схема реакций **1** с трифторхлорэтиленом и аминами

ИК-спектры кластеров **26** и **27** в области колебаний CO практически неотличимы от соответствующих спектров комплексов с нефторированными лигандами. По данным  $^1\text{H}$  МР и  $^{19}\text{F}$  ЯМР, в метильной группе кластера **26** два атома водорода замещены фторомом, а в кластере **25** в этиленовом фрагменте находятся атомы фтора:

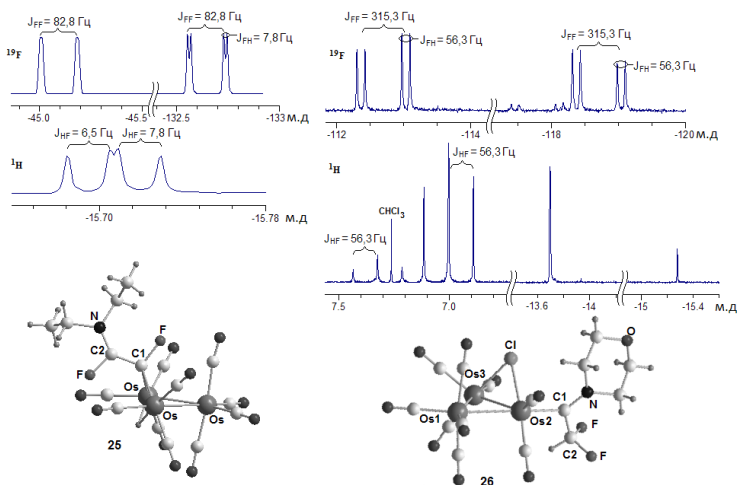


Рис. 21. Молекулярные структуры соединений **25** и **26** и основные фрагменты их ЯМР спектров

Данные РСА полностью подтвердили строение этих соединений. Молекулы комплексов **25** и **26** практически не отличаются по строению от своих аналогов не содержащих атомов фтора. Как уже отмечалось выше, конформационный анализ соединения **3** показал, что две наиболее устойчивые конформации этого соединения реализуются с углами поворота  $105^\circ$  и  $300^\circ$  (Рис. 3). По данным РСА, комплекс **3** кристаллизуется в конформации с углом  $300^\circ$ , а комплекс **26** – с углом  $105^\circ$ . В обеих реакциях **1** с трифторхлорэтиленом образуются с небольшими выходами продукты, содержащие  $\mu_3\eta^2$  координированный лиганд енаминового типа. Комплекс **27** является аналогом известного кластера **24**, полученного ранее в нашей лаборатории. Образование такого продукта является результатом отщепления всех атомов галогена от молекулы трифторхлорэтилена.

### Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с соединениями, в которых атом хлора находится в насыщенных группах ( $\text{CHCl}_3$ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$ )

Известно, что хлористый метилен, являясь одним из одноатомных (по углероду) членов гомологического ряда, по своей реакционной способности заметно отличается от других соединений этого ряда. Поэтому был проведён ряд экспериментов для проверки, является ли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  уникальным в ряду насыщенных хлоруглеводородов в реакциях с кластерным анионом. Реакция кластера **1** с  $\text{CHCl}_3$  и аминами при комнатной температуре идёт гораздо быстрее, чем с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~ 30 минут), однако при этом образуется сложная смесь продуктов, из которой индивидуальных соединений выделить не удалось. При  $-20^\circ\text{C}$  скорость реакции снижается, однако среди продуктов, которые удалось охарактеризовать, также не было выделено комплексов, содержащих карбеновые или енаминовые лиганды:

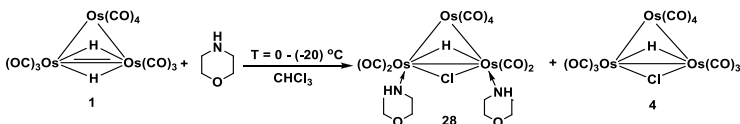
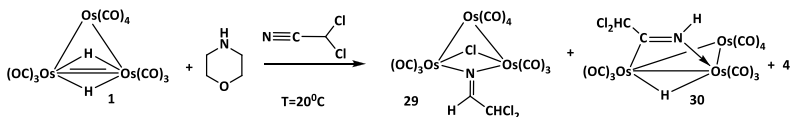


Рис. 21. Схема реакции кластера **1** с морфолином и хлороформом

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, в реакции образуется новый кластер **28**, содержащий две терминально координированные молекулы морфолина. Этот комплекс при хроматографировании реакционной смеси переходит в более устойчивый кластер **19** с одним терминально координированным морфолином. Кластер **19**, в свою очередь, в реакционной среде способен переходить в **4**. Реакция **1** с тетрахлорэтаном и морфолином протекает медленно и приводит к тем же продуктам, что и взаимодействие **1** с хлороформом. По-видимому, для образования продуктов енаминового типа необходима стадия дегидрогалогенирования, протекание которой в данных условиях затруднено, так как  $-\text{CCl}_2$  группа в насыщенной алифатической цепи гораздо менее активна по отношению к основаниям в сравне-

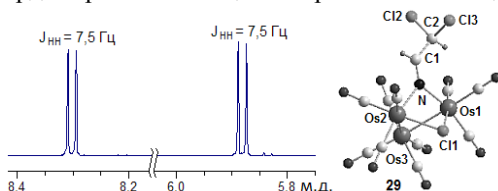
нии с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Была исследована также реакция **1** с морфолином и дихлорацетонитрилом, который можно условно рассматривать как продукт замещения в хлористом метиле одного атома водорода цианогруппой. Реакция идёт достаточно медленно (36 ч) с образованием двух новых продуктов:



**Рис. 22.** Схема реакции **1** с морфолином и дихлорацетонитрилом

Кластер **29** содержит два мостиковых трёхэлектронных лиганда – хлор и продукт частичного гидрирования дихлорацетонитрила, а **30** содержит мостиковый водород и  $\sigma, \pi$ -координированный ацетонитрильный лиганд, гидрированный по атому азота. Продукты охарактеризованы данными ИК, ЯМР, а для **29** выполнен РСА.

Полученные результаты показали, что соединения, содержащие насыщенный  $\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_x$  фрагмент, по своей реакционной способности



**Рис. 23.** Молекулярная структура и  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **29**

значительно отличаются от хлористого метилена и хлорэтиленов. В исследованных реакциях образуются различные продукты взаимодействия реагентов по связи C-Cl или продукты гидрирования реагентов кластером  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  (**1**), но соединения, содержащие енаминовые или карбеновые лиганды выделены не были.

### Реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с эфирами аминокислот и $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ранее в нашей лаборатории велись работы по синтезу и изучению свойств оптически активных кластерных комплексов. Такие соединения представляют интерес как потенциальные катализаторы асимметрического синтеза, а также как модельные объекты металлосодержащих ферментов. В качестве лигандов использовались оптически активные соединения терпенового ряда, а также аминокислоты и их производные. Ввиду низкой растворимости свободных аминокислот в органических средах, в качестве потенциальных оптически активных лигандов использовались их эфиры. Эфиры аминокислот обладают заметно меньшей основностью в сравнении с вторичными и третичными аминами, использованными в реакциях кластера **1** с галогенуглеводородами. В настоящей работе установлено, что они не способны отрывать терминальный атом водорода от кластера  $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NR}_3]$  и, соответственно, генерировать карбонилат-анион  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{NH}_2\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{OR}]^-$ , необходимый для дальнейшего развития

реакции. Выход из этой ситуации был найден при использовании дополнительного более основного, но менее реакционноспособного соединения. В качестве такого основания использовался триэтиламин, избыток которого после окончания реакции легко удалить при пониженном давлении. В исследуемых реакциях в основном использовались коммерчески доступные гидрохлориды эфиров аминокислот. В условиях избытка третичного амина в предварительном выделении основных форм эфиров аминокислот не было необходимости. Время и выходы продуктов реакции кластера **1** с гидрохлоридами эфиров аминокислот в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и в присутствии  $\text{NEt}_3$  зависят от природы и строения производных аминокислот:

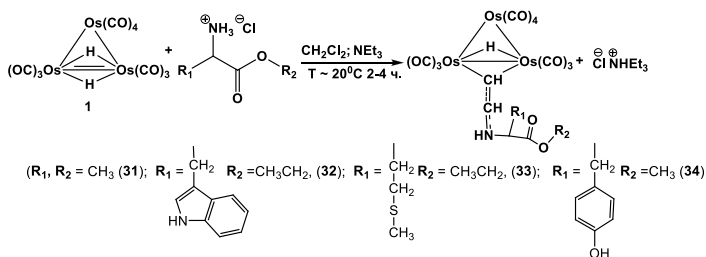


Рис. 24. Реакции **1** с гидрохлоридами эфиров аминокислот в присутствии третичного амина

В исследованных реакциях были получены кластерные комплексы с лигандами енаминового типа, содержащие эфиры аминокислот. Вновь полученные соединения были охарактеризованы данными ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В качестве побочного продукта с небольшим выходом образуется комплекс  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-NEt}_2)]$ , который является продуктом реакции **1** с триэтиламином и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Все полученные соединения с фрагментами эфиров аминокислот оказались оптически активными, т.е. в процессе синтеза рацемизации эфиров аминокислот не происходит.

Т а б л и ц а 2

Молекулярное оптическое вращение комплексов **31-34**

Комплекс	Молекулярное вращение, $[M]^\circ$
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-ALAOMe})]$ <b>31</b>	-24
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-TRPOEt})]$ <b>32</b>	+135%
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-METOEt})]$ <b>33</b>	+57%
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}\text{-TYROMe})]$ <b>34</b>	+523%

$[M] = M \times \frac{\alpha}{100}$ , где  $M$  – молекулярная масса,  $\alpha$  – удельное вращение,  $[M]$  – молекулярное вращение. ALAOMe – метиловый эфир аланина, TRPOEt – этиловый эфир триптофана, METOEt – этиловый эфир метионина, TYROMe – метиловый эфир тирозина.

Оригинальный подход с использованием дополнительного более сильного основания в реакциях гидридных кластеров со слабыми основаниями

позволяет расширить круг реагентов, способных участвовать в таких реакциях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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  $100^\circ\text{C}$ .
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  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-CH}=\text{CHNR}_2)(\text{CO})_{10}]$  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 в галогенуглеводородах (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.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Savkov B.Y., Maksakov V.A., Kuratieva N.V. 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.
2. Savkov B.Y., Virovets A.V., Maksakov V.A. Dichloroacetonitrile hydrogenation by osmium cluster: Crystal structure of  $(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}=\text{CHCHCl}_2)$  // J. Mol. Struct. - 2017. - V. - 1141. - P. 115-118.
3. 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.
4. Савков Б.Ю., Максаков В.А. Исследование реакций гидридокарбонильного кластера  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  с галоидуглеводородами и некоторыми аминами // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», Новосибирск, 2012, с 237.
5. Савков Б.Ю., Максаков В.А. Изучение реакций Кластерных карбонилат-анионов с галоидуглеводородами и аминами // XX Международная Чернявская Конференция 2013: тез. докл. – Красноярск, 2013. – С. 48.
6. Савков Б.Ю., Максаков В.А. Активация галогенуглеводородов кластерными карбонилат-анионами и аминирование координированных олефинов // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 100-летию со дня рождения д.х.н., профессора Льва Моисеевича Гиндина: тез. Докл. – Новосибирск, 2013. – С. 26.
7. Савков Б.Ю., Максаков В.А. Изучение реакций кластерных карбонилат-анионов с органическими электрофилами. // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённая памяти профессора С.В. Земскова: тез. докл. – Новосибирск, 2013. – С. 35.
8. Savkov B. Transformations Of Various Amines And Chlorocarbons Within Coordination Sphere Of  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  // IV<sup>th</sup> International Workshop On Transition Metal Clusters: Abstract – Novosibirsk, 2014. – P.127.
9. Savkov B., Maksakov V. Transformations Of Heterocyclic Amines And Halocarbons Within Coordination Sphere Of  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  // V. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry: Abstract - N. Novgorod, 2017. – P.124



САВКОВ Борис Юрьевич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ  
И ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ  
ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА  
[( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>]**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 28.11.2017г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 120. Заказ № 414  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

