

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ИМ. А.Н. Несмеянова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*



**КРИВЫХ**  
Василий Васильевич

**СИНТЕЗ КАТИОННЫХ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 6 - 9 ГРУПП НА  
ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЁННЫХ  
ОЛЕФИНОВ, АЦЕТИЛЕНОВ И АЛЛЕНОВ**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

24 ОКТ 2013

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

Москва – 2013



Работа выполнена в лабораториях металлоорганических соединений, π-комплексов переходных металлов и химии металлоорганических кластеров Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Официальные оппоненты

д.х.н. проф. Шур Владимир  
Борисович, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова  
РАН зав. лаб. металлокомплексной  
активации малых молекул

д.х.н., проф. Пасынский Александр  
Анатольевич, Федеральное Государственное  
Бюджетное Учреждение Науки ИОНХ им. Н.  
С. Курнакова РАН, зав. сектором обменных  
кластеров

д.х.н., доцент Дядченко Виктор  
Прохорович, Московский  
государственный университет им. М. В.  
Ломоносова, кафедра органической химии

Ведущая организация

Институт  
металлоорганической химии им.  
Г. А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится 14 ноября 2013 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д002.250.01 по присуждению ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Вавилова 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН  
Автореферат разослан 11.10 2013 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.250.01  
канд. хим. наук



В. А. Ольшевская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Катионные металлоорганические комплексы переходных металлов проявляют повышенную реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. В ряде случаев присоединение нуклеофилов по органическому лиганду протекает региоселективно, что позволяет получить органические производные определенного строения. В последние десятилетия наблюдается все возрастающий интерес к синтезу органических соединений с использованием металлоорганических производных как в качестве стехиометрических реагентов, так и катализаторов. Особенно полезным является их применение в тонком органическом синтезе, так как в этом случае достигаются результаты, к которым не приводят известные методы органического синтеза. Кроме того, в ряде случаев катионные комплексы являются более активными катализаторами, чем близкие по строению нейтральные соединения.

В связи с этим актуальным является разработка общих и универсальных методов синтеза катионных металлоорганических комплексов.

Одним из таких подходов могло быть использование  $\pi$ -комплексов, содержащих в лиганде неkoordinированную функциональную группу, например,  $\text{CH}_2\text{OH}$  или  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , способную генерировать карбениевый центр при обработке протонной кислотой. Образующийся при этом карбениевый ион входит в координационную сферу металла, давая новый катионный комплекс, гаптность  $\pi$ -лиганда в котором увеличена на единицу. В простейшем случае это образование катионных  $\eta^3$ -аллильных комплексов при протонировании координированного аллилового спирта или координированного по  $\eta^2$ -типу 1,3-диена. Однако, к началу данной работы было опубликовано лишь два предварительных сообщения по протонированию  $\eta^2$ -диеновых комплексов, тогда как для  $\eta^2$ -комплексов с аллиловым спиртом такие данные отсутствовали. Единичные примеры таких реакций описаны для комплексов с циклическими диенолами и триенами. В то же время, комплексы с другими перспективными для реализации указанного подхода субстратами, в первую очередь, с функциональнозамещенными ацетиленами и алленами вообще не были известны.

**Цель работы.** Целью данной диссертационной работы является:

Разработка общего метода синтеза катионных аллильных и диеновых комплексов переходных металлов 6-9 групп на основе реакций карбофилов металлов с аллиловым спиртом и диенами в присутствии кислот и изучение свойств новых комплексов.

Разработка метода синтеза катионных  $\eta^3$ -пропаргильных комплексов нового типа, изучение их строения и реакционной способности.

Синтез алленовых комплексов, изучение их стереохимии и протонирования с целью получения катионных комплексов.

Изучение протонирования фосфоновилильных, фосфоноаллильных и алкинильных комплексов переходных металлов.

Исследование возможности синтеза катионных кластеров с аллильными и пропаргильными лигандами.

**Научная новизна и практическая значимость.** Предложен новый общий синтетический подход к катионным  $\eta^3$ -аллильным,  $\eta^2$ -диеновым  $\eta^3$ -

пропаргильным и  $\eta^3$ -бутадиенильным комплексам металлов 6-9 групп. Для каждой группы комплексов определены границы применимости подхода, а также изучены стереохимия новых комплексов и их реакции с нуклеофилами. Получены неизвестные ранее  $\eta^6$ - $\eta^2$ -аренацетиленовые хелатные комплексы хрома и обнаружены их изомеризации в аренацетиленовые хелаты. Показано, что протонирование обоих типов хелатов идет с сохранением хелатного цикла, причем, первые образуют катионные  $\eta^6$ -арен- $\eta^2$ -винильные, а вторые дают катионные  $\eta^6$ -арен- $\eta^3$ -аллильные комплексы. Получены первые представители комплексов нового типа с трехэлектронным пропаргильным лигандом. Изучено их строение, динамические свойства и реакции с нуклеофилами, приводящие к новым катионным 2-гидрокси-, 2-амино- и 2-фосфиноаллильным а также к 1- и 2-фосфиноаллильным и 1-пиридинию- и 1-фосфиноалленовым комплексам. Синтезированы  $\eta^2$ -алленовые, метилалленовые, метоксиалленовые и гидроксиметилалленовые комплексы хрома и марганца. На примере хрома и марганца впервые получены комплексы с монозамещенными алленами, содержащими все три возможных изомера. Для метоксиалленового комплекса марганца эти изомеры были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы. Для аренацетиленовых хелатов хрома, фосфиноалленовых комплексов хрома и молибдена, а также для метокси-, гидроксиметил- и метилалленовых комплексов хрома найдены первые примеры гапсотропных  $\eta^2$ ,  $\eta^2$ -изомеризаций, протекающие обратимо для хелатных аренацетиленовых (1,2 и 2,3 изомеров) и необратимо для остальных производных (как 1,2 $\rightarrow$ 2,3, так и 2,3 $\rightarrow$ 1,2 изомеризации). Найдены все возможные направления протонирования (по терминальному, центральному атомам углерода, а также функциональной группе) алленового лиганда.

Выявлен механизм протонирования фосфиновинильных производных Mn и Re, включающий протонирование по атому металла и последовательное образование катионных  $\eta^2$ -агостического и  $\eta^2$ -фосфиноолефинового комплексов. Найдены региоселективные подходы к фосфиноалленовым комплексам марганца, причем 1,2-изомеры  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-}(1,2)\text{-R}_3\text{PC}(\text{H})=\text{C}=\text{CPh}_2)\text{BF}_4$  получают протонированием  $\alpha$ -фосфиноаллильных соединений  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ , а 2,3-изомеры  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-}(2,3)\text{-R}_3\text{PC}(\text{H})=\text{C}=\text{CH}_2)\text{BF}_4$  образуются в результате присоединения фосфина к катионному  $\eta^3$ -пропаргильному комплексу  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^3\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)\text{BF}_4$ , являющемуся промежуточным продуктом при УФ-облучении раствора ЦТМ и пропаргильного спирта в присутствии кислоты и фосфина.

Обнаружено, что окисление цвиттер-ионных фосфиноастирильных комплексов марганца  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{CHPh}$  дает необычно устойчивые 17-электронные катион-радикалы  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{CPh}]\text{BF}_4$ .

Найдена не имеющая аналогов реакция манганоеценов  $[\text{Cr}_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Mn}]$  с алкинами ( $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ) в присутствии  $\text{dmpre}$ , приводящая к устойчивым парамагнитным 17-электронным моно- $\text{Cr}(\text{dmpre})\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})$  или бис-алкинильным комплексам типа  $(\text{dmpre})_2\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ . Эти комплексы при взаимодействии с кислотой не приводят к катионным винилиденным комплексам, а к изоструктурным 16-электронным производным  $\text{Mn}(\text{III})$ , образующимся в результате окисления.

Получен первый пример устойчивого катионного триосмиевого кластера с  $\eta^3$ -аллильным лигандом. Получены катионные кластеры с 4, 5 и 6

электронными  $C_3R_2$  и  $C_3R_3$   $\eta^3$ -лигандами пропаргильного типа и изучены их реакции с трифенилфосфинем.

Результаты проведенного исследования создают основу для широкого использования катионных комплексов в синтезе и катализе. Катионные аллильные комплексы хрома проявили высокую (больше, чем  $Co_2(CO)_8$ ) активность в процессах карбоксилирования и гидроформилирования олефинов. Предложен практически полезный подход к синтезу комплексов типа  $AreneCr(CO)_2L$  ( $L = PPh_3, CH_2=C=COMe$ ) взаимодействием катионных аллильных предшественников с нуклеофилами  $L$  ( $L = PPh_3, Et_2NH$ ). Найдено, что стиролхромдикарбонильные комплексы  $[4-RC_6H_4C(R')=CH_2]Cr(CO)_2L$  ( $L = PPh_3$  и  $C_3H_5^+$ ) способны к сополимеризации со стиролом и MMA, а  $PPh_3$ -производные – к гомополимеризации. Полученные полимеры сами катализируют синтез силоксановых блоксополимеров. Открытие трехэлектронных пропаргильных комплексов и изучение их реакций с нуклеофилами позволило понять ключевую стадию процесса двойного нуклеофильного присоединения к различным органическим пропаргильным соединениям, катализируемого соединениями палладия.

Полученный в данной работе материал свидетельствует о том, что аллильные, олефиновые, винильные, алкинильные, алкиновые, пропаргильные, алленильные и алленовые производные находятся в генетической связи и их взаимные превращения являются важными для понимания каталитических и стехиометрических превращений этих типов комплексов, а также превращений ненасыщенных органических субстратов (олефинов, алкинов и алленов) на комплексах переходных металлов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Баку, 1981), IV Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Ленинград, 1984), IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань 1988), Конференции по химии и экологии элементоорганических соединений (Ювяскюля 1989), II Советско-индийском симпозиуме по металлоорганической химии (Иркутск 1989), VI и VII Всероссийских конференциях по металлоорганической химии (Нижний Новгород 1995, Москва 1999). Международной конференции, посвященной 50-летию Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (Москва 2004), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород 2008), Международной конференции, посвященной 110-летию акад. А. Н. Несмеянова (Москва 2009), XII и XV Международных конференциях по металлоорганической химии (Вена 1985, Варшава 1992), IX, XI, XII, XIV Европейских конференциях по металлоорганической химии (Гейдельберг 1991, Парма 1995, Прага 1997, Гданьск 2001, Тулуза 2011), 206 и 213 Национальных съездах Американского химического общества (Чикаго 1993, Сан Франциско 1997) и 36 Конференции IUPAC (Женева 1997).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 44 статьи и 4 обзора в отечественных и международных рецензируемых журналах, 2 авторских свидетельства СССР и 22 тезиса докладов.

**Личный вклад автора.** Автором определены цели исследования, выбраны направления для решения поставленных задач, спланированы и проведены эксперименты (как лично автором, так и при его непосредственном

участии). Им обобщены, обсуждены и интерпретированы полученные результаты.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора (постановка задачи), обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

В литературном обзоре рассмотрены основные типы стабилизации карбениевых ионов атомом переходного металла и проведена систематизация этих типов. В первой главе обсуждения результатов приведены данные по разработке общего метода синтеза катионных аллильных и диеновых комплексов переходных металлов 6-9 группы, их строению и реакциям с нуклеофильными реагентами. Во второй главе описаны синтез и реакции протонирования аренацетиленовых и аренаалленовых хелатов хрома, а также представлены результаты распространения описанных в главе 1 реакций на новые органические субстраты - пропаргиловый спирт и его производные. Для комплексов нового типа, катионных  $\eta^3$ -пропаргильных комплексов, изучены строение и реакции нуклеофильного присоединения. Третья глава посвящена реакциям аренхром- и циклопентадиенилмарганецтрикарбонильных производных с винилацетиленами и алленилкарбинолом, синтезу и реакциям с нуклеофилами катионных  $\eta^3$ -бутадиенильных комплексов. В четвертой главе рассматриваются синтез, изомерия и реакции протонирования алленовых комплексов хрома, марганца и молибдена. В пятой главе приведены результаты протонирования винильных, алленильных и алкинильных комплексов марганца и рения. В шестой главе изложены данные по синтезу и реакционной способности катионных кластеров осмия с аллильными и пропаргильными лигандами. В седьмой главе приведены результаты по синтезу парамагнитных фосфониовинильных, а также алкинильных комплексов марганца и их реакции. В экспериментальной части дано детальное описание экспериментальных методик. Работа изложена на 350 стр., включая 38 рис., 26 табл. и 540 наименований списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН в лабораториях металлоорганических соединений (зав. лаб. акад. А. Н. Несмеянов),  $\pi$ -комплексов переходных металлов (зав. лаб. проф. М. И. Рыбинская), химии металлоорганических кластеров (зав. лаб. проф. А. А. Коридзе) и металлоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (зав. лаб. проф. Н. А. Устынюк) в период с 1979 по 2011 г. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, программ Президиума РАН и ИНТАС. Кроме того, часть работы по синтезу парамагнитных алкинильных комплексов марганца и их свойствам выполнена в группе профессора Х. Берке в Институте неорганической химии университета г. Дюрих.

## Основное содержание работы

### 1. Синтез катионных аллильных и диеновых комплексов и их свойства

#### 1.1 Синтез из аллилового спирта и его производных.

В период, предшествующий данной работе, нами (Несмеянов А.Н., Кривых В.В., Тайц Е.С., Рыбинская М.И. Новые катионные ареналлилхромдикарбонильные комплексы. Доклады АН СССР, 1978, 243, 1204-1207) при УФ облучении аренхромтрикарбонильных комплексов I (Схема 1), содержащих винильную группу в  $\omega$ -положении боковой цепи были синтезированы аренолефиновые хелатные комплексы хрома II, устойчивости которых по сравнению с пехелатными аналогами, например, с комплексами пропена или аллилового спирта, повышена настолько, что они могут быть легко выделены в индивидуальном состоянии и полностью охарактеризованы (Схема 1). Было обнаружено, что при действии сильной кислоты на II хелатный цикл разрывается по связи С-О с образованием катионных аллильных комплексов III.

Этот подход дал возможность получить новые катионные аллильные комплексы хрома, но труднодоступность исходных соединений делала актуальной разработку более простого и общего метода синтеза комплексов типа III. Веским стимулом для работы в этом направлении послужило и то, что III могут быть получены не только в результате постадийных превращений (фотохимического замещения с образованием II и индуцированного кислотой расщепления связи С-О с образованием III), но и

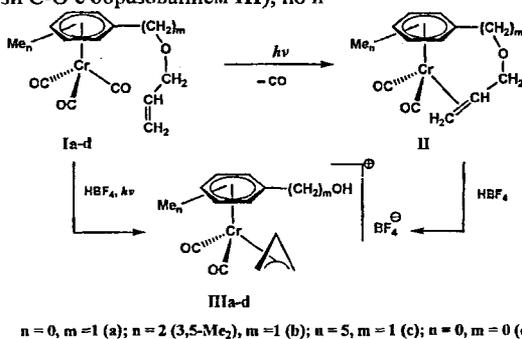
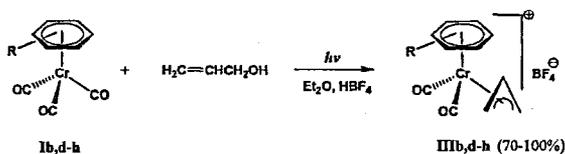


Схема 1

при одновременном облучении и действии кислоты на аренхромтрикарбонильные предшественники I (Схема 1). Это давало основание ожидать протекания аналогичных реакций нехелатных аренхромтрикарбонильных комплексов с аллиловым спиртом. Действительно, УФ-облучение серии аренхромтрикарбонильных комплексов с аллиловым спиртом в эфире в присутствии эфирата борфтористоводородной кислоты  $HBF_4 \cdot OEt_2$  или 48%-ной водной  $HBF_4$  привело к образованию соответствующих ареналлилдикарбонильных комплексов хрома с препаративным выходом (Схема 2). Эти соединения были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК,  $^1H$ , а в некоторых случаях и  $^{13}C$  ЯМР спектрами. Частоты валентных колебаний ( $\nu_{CO}$ ) в них повышены по сравнению с нейтральными комплексами, например, с олефиновыми на 70-90  $cm^{-1}$ . Картина в  $^1H$  ЯМР спектрах близка к таковой для нейтральных аллильных комплексов и содержит дублет в области 1.2 -1.4 м.д. с КССВ  $J = 10-12$  Гц для  $H_{анти}$ , дублет в области 4 м.д. ( $J = 6-8$  Гц) для  $H_{син}$  и мультиплет  $\sim 5$  м.д. для протонов  $H_{центр}$ .



R = 1-CH<sub>2</sub>OH, 3,5-Me<sub>2</sub> (b); OH (d); H (e); 1,3,5-Me<sub>3</sub> (f); 1-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 3,5-Me<sub>2</sub> (g); Me<sub>3</sub> (h)

Схема 2

Предполагаемая схема реакции включает фотохимическое замещение карбонильной группы с образованием олефиновых комплексов [Cr](η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>OH), атаку протона по атому кислорода гидроксильной группы, элиминирование воды с образованием карбениевого центра и его вовлечение в координационную сферу металла с образованием η<sup>3</sup>-аллильного лиганда.

В результате нами был найден новый и простой метод синтеза катионных ареналлиддикарбонильных комплексов хрома, который назван нами *катионным аллилированием* карбонильных комплексов. Использование эфира как растворителя в небольшой степени определило успешное протекание реакций, что обусловлено, во-первых, стабилизацией промежуточных соединений и, во-вторых, нерастворимостью в эфире образующихся ионных соединений и их быстрым выделением в кристаллическом состоянии в качестве единственного продукта. Несмотря на простоту метода, отметим, что совместное использование УФ-облучения и сильной протонной кислоты в применении к исходным арехромтрикарбонилам и, особенно, к их олефиновым производным, было неочевидным (например, при УФ-облучении в растворах насыщенных спиртов арехромтрикарбонилы полностью разлагаются). В свете этого неудивительно, что ранее представленные на схеме 2 реакции не изучались.

В дальнейшей работе мы распространили этот подход на другие карбонильные комплексы переходных металлов и другие ненасыщенные субстраты (замещенные алиловые спирты, диаллиловый эфир и др.), способные при протонировании генерировать ион карбения. Эти исследования выявили общий характер предлагаемого нами синтетического подхода к катионным аллильным комплексам.

Прежде всего, нами было изучено катионное аллилирование цикlopentadiенилтрикарбонила марганца (ЦТМ) как близкого аналога арехромтрикарбониллов. В результате взаимодействия ЦТМ с аллиловым

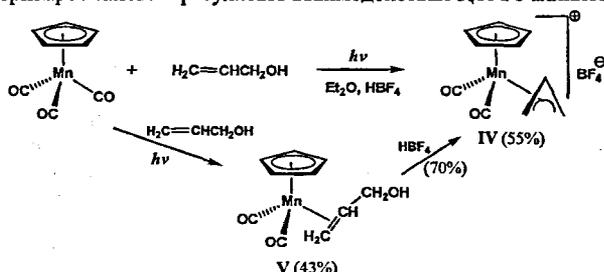


Схема 3

спиртом в тех же условиях был получен устойчивый на воздухе катионный комплекс IV (Схема 3). Изучение той же реакции в отсутствие кислоты

показало, что  $\eta^2$ -олефиновый комплекс V является промежуточным в этой реакции. Он оказался достаточно устойчивым и был выделен в индивидуальном виде. При действии  $\text{HBF}_4$  на V был получен IV (Схема 3).

Из арентрикарбонильных комплексов молибдена и вольфрама с использованием УФ-лампы внутреннего погружения синтезированы неизвестные ранее катионные аллильные производные молибдена VI и вольфрама VII (Схема 4).

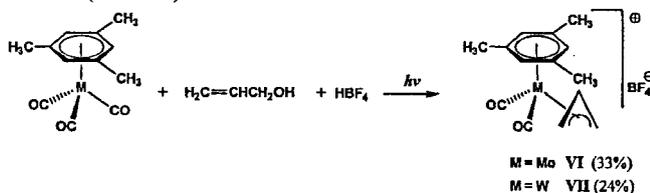


Схема 4

В аналогичных условиях был синтезирован и комплекс рения VIII. (Схема 5).

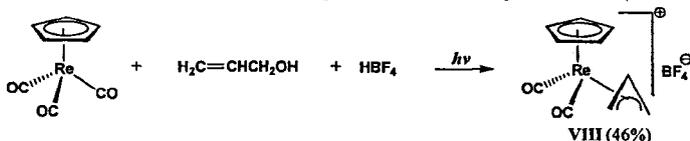


Схема 5

Безусловный интерес представляло изучение возможности использования в подобных реакциях также и простейших бинарных карбонилы металлов, таких как карбонилы подгрупп хрома и железа. Было найдено, что катионный аллилпентакарбонильный комплекс вольфрама IX образуется при облучении эфирного раствора гексакарбонила вольфрама с аллиловым спиртом в присутствии эфирата борфтористоводородной кислоты (Схема 6). Использование здесь более сильной кислоты  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  обусловлено, во-первых, меньшей (по сравнению с арентхромтрикарбонилами) основностью  $\text{W}(\text{CO})_6$ ; во-вторых, образующийся высокоэлектрофильный комплекс IX чувствителен к воде и реагирует с ней.

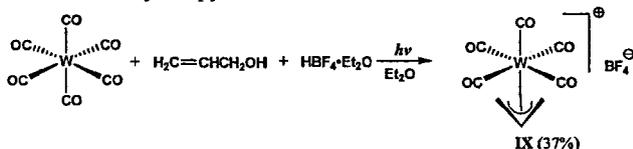


Схема 6

Аналогичные комплексы молибдена и хрома в этих условиях не образуются. Увеличение основности исходного комплекса путём замещения одного карбонильного лиганда в  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  на более донорный триметилфосфит позволило получить катионный комплекс X. По данным ИК и ПМР спектров этот комплекс представляет собой смесь изомеров с *цис*- (*цис*-X) и *транс*- (*транс*-X) расположением фосфитного и аллильного лигандов в октаэдре с соотношением 3.5 : 10, соответственно (Схема 7).

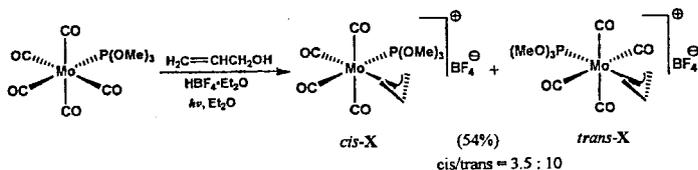


Схема 7

В случае  $\text{Cr(CO)}_6$  лишь замещение двух карбонильных лигандов на триметилфосфоритные даёт соединения, способные протонироваться. Однако образующийся катионный  $\eta^3$ -аллильный комплекс оказался неустойчивым и выделить его не удалось. Эти результаты хорошо согласуются с изменением основности одноптипных соединений в одной подгруппе в ряду  $\text{W} > \text{Mo} > \text{Cr}$ .

Кроме основности исходного комплекса существенную роль может играть кислотность среды, зависящая не только от природы кислоты, но и от основности растворителя. Так, при взаимодействии  $\text{Mo(CO)}_6$  с аллиловым спиртом и кислотой в менее основном, чем эфир, бензоле был получен катионный комплекс молибдена XI (Схема 8). Катионный аллильный комплекс этого типа из  $\text{Cr(CO)}_6$  не удалось получить даже в этих условиях.

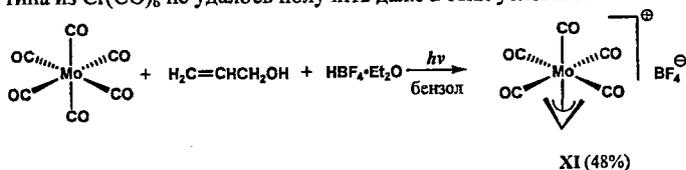


Схема 8

Известный из литературы катионный аллилтетракарбонильный комплекс железа XII был синтезирован нами при использовании моно- или биядерных карбониллов железа. Взаимодействием эфирного раствора пентакарбонила железа с аллиловым спиртом и  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  при УФ облучении (Схема 9) комплекс XII был получен с высоким выходом. При использовании в данной реакции нонакарбонилдижелеза УФ облучение не применялось, так как он сам является источником

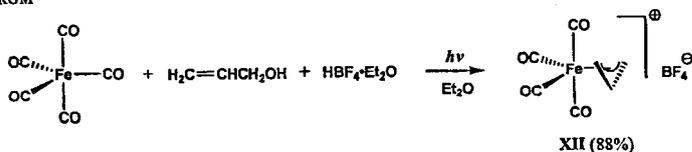


Схема 9

координационно-ненасыщенной частицы  $\text{Fe(CO)}_4$  и используется для синтеза олефиновых комплексов в темновых условиях. Выход в данном случае составил 90%.

Попытка использования додекакарбонилтрижелеза оказалась менее удачной. Так, УФ облучение  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в бензоле с аллиловым спиртом и кислотой при комнатной температуре позволяет получить XII с выходом 18%, тогда как кипячение той же смеси даёт лишь следы этого комплекса (Схема 10).



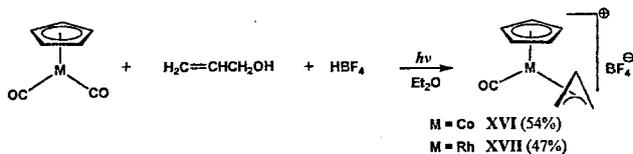


Схема 13

растворов  $\text{CrCo}(\text{CO})_2$  с аллиловым спиртом и 48% водной борфтористоводородной кислотой в бензоле или дибутиловом эфире даёт комплекс XVI с выходами 32 и 21%, соответственно. Неожиданно оказалось, что использование в реакции эфирата борфтористоводородной кислоты позволяет получить комплекс XVI без УФ облучения и при комнатной температуре. Время и выходы в данной реакции сильно зависят от применяемого растворителя (Таблица 1), лучшие результаты были получены в слабоосновных растворителях (нитрометан, бензол), то есть при увеличении кислотности среды.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на время и выход темновой реакции катионного аллилирования  $\text{CrCo}(\text{CO})_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2 \rightarrow \text{CrCo}(\text{CO})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{BF}_4$ .

Растворитель	Время реакции (час)	Выход XVI (% от теор.)
ТГФ	24	7
Эфир	24	18
Бензол	0,5	79
Нитрометан	0,5	82

Найденные закономерности распространяются и на комплексы родия (с высоким выходом синтезирован  $[\text{CrRh}(\text{CO})(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  XVII) и иридия XVIII. Добавление  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  к раствору цикlopentadiенилcobальтдикарбонил в нитрометане приводит к появлению в ИК спектре новых полос поглощения ( $\nu_{\text{CO}}$  2076, 2115  $\text{cm}^{-1}$ ), которые мы относим к гидриду  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CoH}]\text{BF}_4$ . Последующее введение аллилового спирта в реакционную смесь немедленно даёт комплекс XVI. При использовании в условиях данного эксперимента  $\text{CrIr}(\text{CO})_2$  по данным ИК спектроскопии образуется только комплекс  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{IrH}]\text{BF}_4$  ( $\nu_{\text{CO}}$  2096, 2136  $\text{cm}^{-1}$ ), который реагирует с аллиловым спиртом лишь при нагревании (50°, 6 часов) с образованием комплекса XVIII (Схема 14).

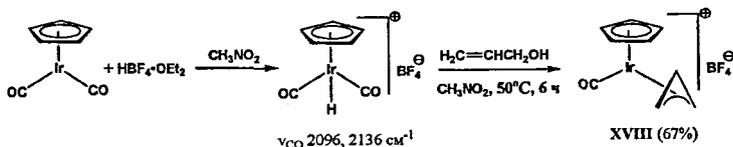


Схема 14

### 1.2 Синтез катионных аллильных комплексов из сопряжённых диенов

Представленные в разделе 1.1 результаты дали основание предположить, что катионное аллилирование может быть осуществлено и при использовании сопряжённых диенов вместо аллилового спирта, поскольку протонирование промежуточных  $\eta^2$ -диеновых комплексов также должно приводить к  $\eta^3$ -аллильным комплексам. Действительно, при УФ облучении карбониллов металлов и бутадиена в присутствии  $\text{HBF}_4$  в тех же условиях «одной загрузки» получена серия метилзамещённых аллильных комплексов (Схема 15). Эти реакции проведены нами впервые.

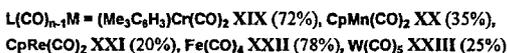
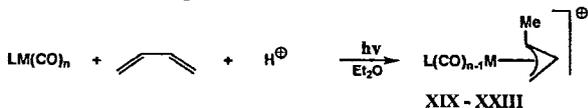


Схема 15

Полусэндвичевые комплексы XIX – XXI образуются с препаративными выходами в тех же условиях, что и для аллилового спирта, тогда как с карбонилами железа и вольфрама кислотности среды оказывается недостаточно для протонирования. Замена эфира на менее основной бензол привела к полимеризации диена. Улучшение выхода достигнуто за счет концентрирования эфирного раствора, что приводило к повышению кислотности среды. В результате XXII и XXIII были получены с выходами 78 и 25%, соответственно.

Наличие арильных заместителей в сопряжённом диене, как и можно было ожидать, затрудняет образование катионных аллильных комплексов. Так, при взаимодействии нонакарбонилдижелеза с 1,4-дифенилбута-1,3-диеном и  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  в эфире образуется только нейтральный  $\eta^2$ -диеновый комплекс XXIV, который при упаривании растворителя образует катионный аллильный комплекс XXV с выходом лишь 2% (Схема 16). Основным продуктом реакции является  $\eta^4$ -диеновый комплекс XVI.

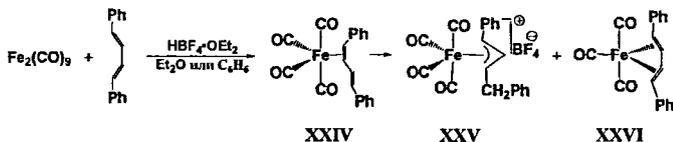


Схема 16

Проведение данной реакции в бензоле позволяет получить катионный комплекс XXV с выходом 28%. Аналогичный комплекс вольфрама в тех же условиях получить не удалось.

Отметим, что во всех рассмотренных случаях получались *син*-кротильные комплексы и только темновая реакция  $\text{CpM}(\text{CO})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ) с бутадиеном приводит к смеси *анти*- и *син*-кротильных комплексов XXVIIa,b и XXVIIIa,b) (Схема 17), причем *анти*-кротильные комплексы XXVIIa и XXVIIIa термодинамически неустойчивы и при стоянии в растворах изомеризуются в более устойчивые *син*-производные.

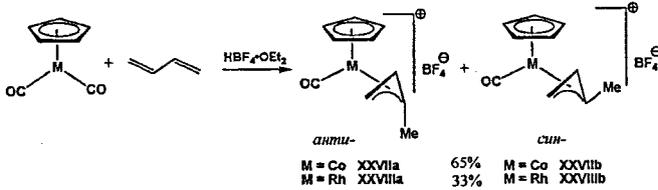


Схема 17

Были также детально изучены аналогичные реакции с изопреном и пипериленом, для которых в целом наблюдаются те же закономерности, что и в реакциях с бутадиеном.

Таким образом, разработан общий простой «one pot» метод синтеза катионных аллильных комплексов, названный нами катионным аллилированием и заключающийся в совместном действии кислоты и аллилового спирта или сопряженного диена на карбонильный комплекс при УФ облучении или без него. Формальным итогом реакции является замещение карбонильного лиганда на  $\pi$ -аллильный катион, а феноменология процессов сложна и включает стадии замещения карбонильного лиганда на олефиновый и протонирования комплексов. Мы полагаем, что для идущих исключительно при УФ-облучении реакций стадия замещения является начальной, а затем протон атакует промежуточные  $\eta^2$ -комплексы аллилового спирта или диена по гидроксильной группе аллилового спирта или по некоординированной кратной связи диена, образуя конечные  $\eta^3$ -аллильные катионы. На схеме 18 (путь (a)) этот процесс показан для взаимодействия с бутадиеном. В темновых реакциях полусэндвичевых карбониллов  $\text{CrM}(\text{CO})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ), наоборот, сначала происходит протонирование с образованием гидридов, затем замещение CO на олефин и, наконец, перенос атома водорода на гидроксильную группу аллилового спирта или к атому углерода некоординированной кратной связи бутадиена (Схема 18, путь (b)).

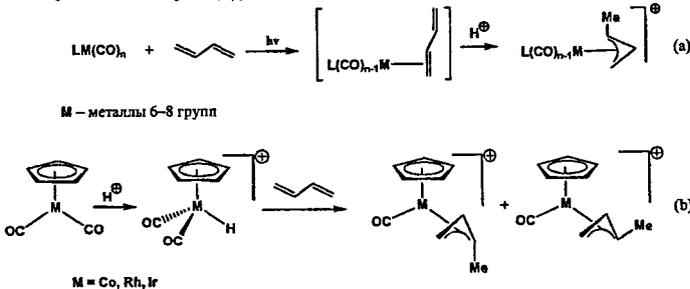


Схема 18

Среди важных факторов, способствующих образованию катионных аллильных комплексов, укажем на кислотность среды за счет снижения основности растворителя (это наиболее заметно для реакций бинарных карбониллов) и на увеличение основности органического субстрата ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHPh}$ ).

*Синтез катионных диеновых и олефиновых комплексов*

Нами найдено, что в реакциях с димерными карбонилами комбинации сильная кислота/диен и сильная кислота/олефин могут быть эффективно использованы для синтеза соответствующих  $\eta^4$ -комплексов. Так, взаимодействие  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  и бутадиеном при  $0^\circ\text{C}$  или изопреном в эфире при  $20^\circ\text{C}$  приводит к катионным  $\eta^4$ -диеновым комплексам **XXIXa,b**, полученным ранее другим путём (Схема 19). С избытком бутадиена в нитрометане был получен

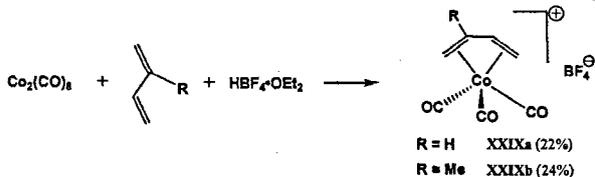


Схема 19

неописанный ранее бис-бутадисеновый комплекс **XXX** (Схема 20).

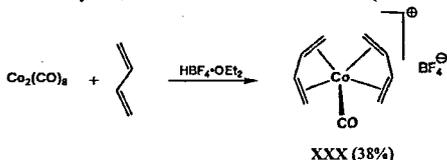


Схема 20

Мы полагаем, что феноменологически реакция представляет собой электрофильное расщепление связи металл-металл под действием протона с промежуточным образованием координационно-ненасыщенного металлкарбонил-катиона и последующей координацией диена, сопровождающейся потерей  $\text{CO}$ .

Димерный комплекс молибдена  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$  в реакциях с диенами и кислотой также образует катионные  $\eta^4$ -диеновые соединения **XXXI** (Схема 21).

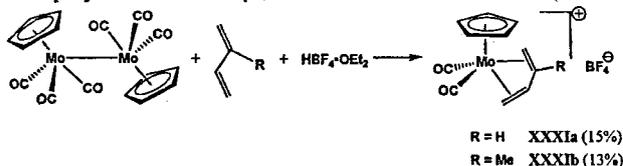


Схема 21

Использование в этой реакции УФ облучения позволяет увеличить выходы комплексов **XXXIa,b** и заметно сократить время реакции. Вероятно, в этих условиях проходит параллельный процесс, состоящий в гомолизе связи металл-металл и последующем окислении радикалов  $\text{CrMo}(\text{CO})_3^+$  протоном с образованием катионов  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mo}^+$ , взаимодействие которых с диеном и приводит к диеновым комплексам.

Этот подход оказался применим и для реакций с этиленом. Так, димерный комплекс железа  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  в присутствии кислоты реагирует в инертной атмосфере с этиленом с образованием моноядерного катионного этиленового комплекса **XXXIII**. В качестве побочного продукта с выходом до 10% образуется катионный трикарбонильный комплекс (Схема 22).

В специальном эксперименте было показано, что при пропускании этилена в отсутствие кислоты через раствор известного устойчивого  $\mu_2$ -гидридного комплекса  $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{H}]\text{BF}_4$  была получена та же смесь катионных продуктов и за то же время, что и из комплекса  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  в кислой среде.

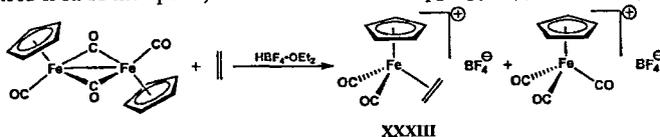


Схема 22

Димерные комплексы марганца и рения взаимодействуют с кислотой и этиленом с образованием катионных олефиновых комплексов XXXIV и XXXV (Схема 23). Хотя выходы этих соединений не превышают 20-25%, данная реакция может представлять препаративный интерес, так как в этом случае комплексы марганца и рения образуются при атмосферном давлении из доступных исходных соединений.



M = Mn XXXIV (25%)

M = Re XXXV (22%)

Схема 23

Нами показано, что катионные диеновые комплексы XXXIa-d могут быть получены из нейтральных аллильных производных при действии диена и кислоты в эфире (Схема 24). УФ облучение, как и при использовании  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ , ускоряет образование комплексов XXXIa-d и позволяет использовать 48% водную борфтористоводородную кислоту, применение которой без облучения не приводит к катионным комплексам. Следует отметить, что образование комплексов типа  $[\text{CrMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-diene})]\text{BF}_4$  из аллильного комплекса протекает быстрее, чем из димера. Предлагаемый нами способ «одностадий» и, кроме того, позволяет получать комплексы с несопряжёнными диенами в отличие от другого известного способа, основанного на отщеплении гидрид-иона под действием  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  от нейтральных метилазамещенных аллильных комплексов.



XXXIa-d

diene = бутадиен (a) (30%), изопрен (b) (35%), циклогекса-1,3-диен (c) (34%),  
циклоокта-1,5-диен (d) (15%)

Схема 24

Для начала данной реакции необходима достаточная основность исходного комплекса, так как только в этом случае образуется катионный комплекс с лабильными лигандами (пропен,  $\text{FBF}_3$ ). Очевидно, что замещение последних на молекулу диена не должно вызывать затруднений, и, следовательно, только основность исходных соединений может накладываться

ограничения на образование катионных диеновых комплексов. Именно низкой основностью  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_4$  и  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$  можно объяснить тот факт, что они не вступают в реакцию с кислотой и диеном. Увеличение основности путём замены одной карбонильной группы в  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$  на трифенилфосфит также оказывается недостаточно и только при использовании в качестве исходного соединения  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$  были получены соответствующие диеновые комплексы XXXIIa, b (Схема 25).



XXXIIa, b

диен = изопрен (a), циклогекса-1,3-диен (b)

Схема 25

#### 1.4 Некоторые свойства катионных аллильных комплексов

##### 1.4.1 Конформационная изомерия катионных аллильных полусэндвичевых комплексов

Конформационная изомерия обусловлена взаимной ориентацией ароматического и аллильного лиганда (Схема 26).

Нам впервые удалось наблюдать для комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{BF}_4$  IV



при комнатной температуре в ПМР спектре оба изомера<sup>1</sup>, причём *эндо*-изомер присутствует в незначительном количестве (соотношение *эндо* : *экзо* = 1.0 : 21.4 в дейтероацетоне). По данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии неизвестного ранее рениевого аналога  $[\text{CrRe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  VIII он представляет собой смесь двух конформеров, в которой *эндо*-конформер является основным (*эндо* : *экзо* = 2.3 : 1.0 в дейтероацетоне). Отнесение конформеров было сделано нами на основании химических сдвигов протонов, их относительного расположения и, кроме того, подтверждено методом анизотропного экранирования, а именно, показано, что для специально синтезированного инденилаллильного комплекса  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  XXXVI наблюдаются сильнополюсные сдвиги сигнала *анти*-протонов для *эндо*-конформера и сигнала центрального протона в случае *экзо*-конформера.

В ИК спектрах комплексов VIII и XXXVI можно видеть полосы карбонильных колебаний обоих изомеров:  $\nu_{\text{CO}}$  (ацетон) 2004, 2061  $\text{cm}^{-1}$  (*эндо*) и 1983, 2047  $\text{cm}^{-1}$  (*экзо*) для VIII и 2007, 2063  $\text{cm}^{-1}$  (*эндо*) и 1968, 2059 (*экзо*) для XXXVI.

Для незамещённых аллильных комплексов устойчивость *эндо*-конформеров увеличивается сверху вниз по подгруппе, что наиболее отчётливо прослеживается для серии комплексов  $[1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  (M =

<sup>1</sup> В работе (Rosan A.M. Chem. Commun. 1981, 720) сообщалось о присутствии только *экзо*-изомера.

Cr, Mo, W). Так, комплекс хрома Ше в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре представлен одним набором полос в различных растворителях и даже при температуре  $-70^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о том, что данное соединение существует как единственный *экзо*-конформер. Аналогичный комплекс молибдена VI представляет собой смесь быстро обменивающихся при комнатной температуре конформеров; понижение температуры раствора в  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  до  $-28^\circ\text{C}$  позволяет наблюдать два сигнала *анти*-протонов в соотношении *эндо* : *экзо* 1.0 : 4.0. Комплекс вольфрама VII представляет собой преимущественно *эндо*-конформер. Определены кинетические и активационные параметры процессов *эндо/экзо* изомеризации комплексов  $[\text{LM}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})]^+$ . Наиболее высокий активационный барьер (66.2 кДж/моль) был найден для аллильных комплексов рения. Наличие метильного заместителя у центрального атома углерода аллильного лиганда или в *анти*-положении сильно сказывается на соотношении конформеров. Так, если 1,1-диметилаллильные комплексы хрома, марганца и рения являются *экзо*-конформерами (даже для соединения рения), то *син*-1,2-диметилаллильные аналоги представляют собой исключительно *эндо*-конформеры (Схема 27). Соотношение конформеров существенно зависит и от растворителя. Наибольшее содержание *эндо*-конформеров наблюдается в трифторуксусной кислоте. Наименьшее содержание *эндо*-конформеров было обнаружено в апротонных слабокоординирующих растворителях (ацетон, диметилсульфоксид), которые сольватируют катион и тем самым способствуют делокализации положительного заряда. В апротонном некоординирующем растворителе (нитрометан) содержание *эндо*-конформера является промежуточным.



Схема 27

В то же время перечисленные растворители не оказывают существенного влияния на соотношение конформеров незаряженного комплекса молибдена  $\text{CrMo}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)$ .

Таким образом, как для катионных аллильных псевдосемикоординационных комплексов  $[\text{LM}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-allyl})]^+$  металлов 6 ( $\text{L} = \text{арен}$ ), 7 ( $\text{L} = \text{Cr}$ ) групп, так и для идентичных им по координационной геометрии нейтральных аллильных комплексов металлов 6 группы наблюдается равновесие между *эндо*- и *экзо*-конформерами, на которое влияет природа металла, наличие заместителей в *анти*-положении или у центрального углеродного атома аллильного лиганда. Наличие положительного заряда в катионных аллильных комплексах приводит к преимущественному содержанию *эндо*-конформера в комплексах металлов второго и третьего переходных периодов и к более ярко выраженной зависимости соотношения конформеров от природы растворителя.

В отличие от рассмотренных выше псевдосемикоординационных комплексов, для псевдошестикоординационных катионов подгруппы кобальта типа  $[\text{CrM}(\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$  наблюдается необратимый переход *эндо*-конформеров в

экзо-конформеры, что обусловлено большей термодинамической устойчивостью последних. Например, комплекс иридия  $[\text{CrIr}(\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  XVIII представлен в спектрах ПМР двумя наборами сигналов протонов с независимым от растворителя соотношением конформеров. Наблюдается постепенное превращение *эндо*-конформера в *экзо*-конформер, ускоряющееся при нагревании. Для аналогичного комплекса родия XVII первоначальное содержание *эндо*-конформера не превышает 1.5%. Для комплексов кобальта  $[\text{CrCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  XVI удалось наблюдать только *экзо*-конформеры.

#### 1.4.2 Реакции катионных алильных комплексов с нуклеофильными реагентами

Нами были изучены реакции катионных алильных комплексов  $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  (IIIг) и  $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  (IV) с нуклеофилами различных типов. Выбор IIIг был обусловлен тем, что он образует неустойчивые олефиновые комплексы. Действительно, образующиеся при действии фосфинов или аминов на IIIг  $\eta^2$ -фосфониио/аммиоолефиновые комплексы испытывают замещение олефинового лиганда уже под действием растворителя, что приводит к продуктам разложения при использовании 1 эквивалента нуклеофила. При использовании 2 эквивалентов  $\text{PPh}_3$  образуется нейтральный фосфиновый комплекс XXXVII с выходом 80% (Схема 28).

Несмотря на то, что XXXVII был получен ранее фотохимически из мезитиленхромтрикарбонила, предложенная нами реакция представляет preparativный интерес для синтеза комплексов такого типа. Она идет в ацетоне при комнатной температуре и заканчивается в течение 3 часов. Продукт реакции XXXVII

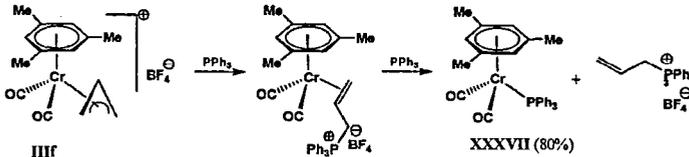


Схема 28

легко отделяется от фосфониевой соли благодаря ее нерастворимости в малополярных растворителях (бензол, эфир). В отличие от фотохимического облучения  $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  с трифенилфосфином, в реакции не образуется дифосфинового комплекса  $\text{Alene}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PPh}_3)_2$  и поэтому не требуется хроматографического разделения. Так, из специально полученной серии катионных алильных комплексов хрома LXXV с различными стиrolами нами были синтезированы соответствующие трифенилфосфиновые производные LXXVI (Схема 29).

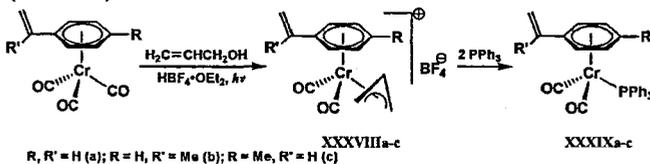


Схема 29

Реакция с  $PPh_3$  идёт с высокими выходами (60-90%) при комнатной температуре в ацетоновом растворе и заканчивается в течение 3 часов. Промежуточно образуются  $\eta^2$ -олефиновые комплексы с трифенилаллилфосфониевым лигандом, что удалось зафиксировать с помощью ИК спектроскопии (для комплекса, образующегося из XXXVIIIb  $\nu_{CO}$  1852, 1910  $cm^{-1}$ ).

Возможное использование аминов иллюстрируется взаимодействием III с метоксиалленом в присутствии диэтиламина, приводящего к продукту XLa-c (три возможных изомера, схема 74) замещения аллильного лиганда на метоксиаллен с выходом 50% (Схема 30), что близко к достигнутым выходам при использовании УФ облучения.

Таким образом, предложенный метод синтеза может использоваться как селективный и препаративно удобный метод получения аренхромдикарбонильных комплексов, дополняющий известный фотохимический метод замещения CO лиганда.

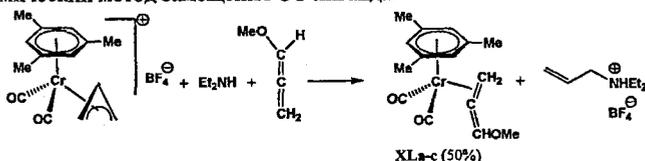


Схема 30

Выбор IV был обусловлен относительной устойчивостью образующихся за счет нуклеофильного присоединения  $\eta^2$ -олефиновых производных. Были изучены реакции с различными O, N, P и C нуклеофилами. Во всех случаях образовывались соответствующие олефиновые комплексы (Схема 31), которые были охарактеризованы ИК и  $^1H$  ЯМР спектрами и данными элементного анализа.

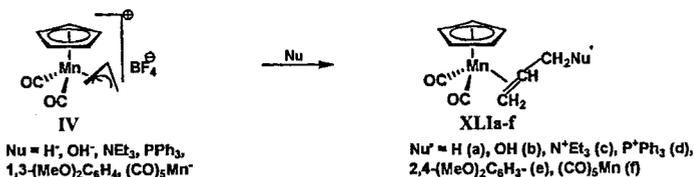


Схема 31

Катионные аллильные комплексы хрома проявили высокую (больше, чем применяемый в промышленности  $Co_2(CO)_8$ ) активность в процессах карбоксилирования и гидроформилирования олефинов. Найдено, что стиролхромдикарбонильные комплексы  $[4-R C_6 H_4 C(R')=CH_2]Cr(CO)_2L$  ( $L = PPh_3$  и  $C_3H_5^+$ ) XXXVIIIa-c, способны к сополимеризации со стиролом и ММА, а  $PPh_3$ -производные – к гомополимеризации. Полученные полимеры сами катализируют синтез силоксановых блоксополимеров.

## 2. Синтез катионных комплексов на основе реакций полусэндвичевых карбониллов с пропаргиловым спиртом и его производными.

### 2.1 Синтезы с использованием аренацетиленовых хелатных комплексов

Одна из задач настоящего исследования состояла в генерировании пропаргиливого катиона в координационной сфере переходного металла и исследование превращений таких комплексов. Кратчайшим путем для ее решения представляется синтез  $\pi$ -комплекса пропаргилового спирта и его протонирование, по аналогии с описанным выше катионным аллилированием карбониллов (см. главу 1). Трудность, однако, состояла в том, что такие комплексы к началу нашей работы практически не были известны, а попытки их получения были неудачными из-за их низкой устойчивости. Поэтому на первом этапе исследования мы использовали другой подход, через хелатные  $\eta^6:\eta^2$ -аренацетиленовые комплексы на основе пропаргиловых эфиров. Предпосылкой для этого было, во-первых, ожидание повышения устойчивости таких соединений по сравнению с их нехелатными аналогами (по аналогии с ростом устойчивости  $\eta^6:\eta^2$ -аренолефиновых хелатов хрома II на основе аллиловых эфиров (см. 1.1, схема 1); во вторых, возможность раскрытия хелатного цикла путем индуцированного кислотой разрыва связи C-O, по аналогии с образованием катионных аллильных комплексов III (см. 1.1, схема 1)).

Аренацетиленовые хелаты хрома как с терминальной ( $R = H$ ) XLIIa,b, так и интернальной ( $R = Me$ ) XLIIIa,b тройной связью были получены (Схема 32) по аналогии с аренолефиновыми хелатами II. В отличие от II устойчивые хелаты XLII образуются в случае 3- и 4-атомных мостов ( $m = 1, 2$ ), соединяющих

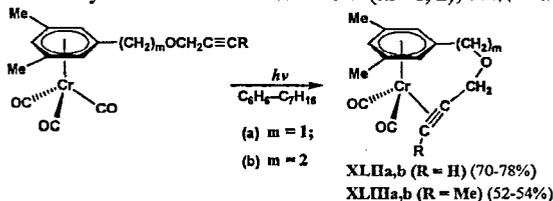
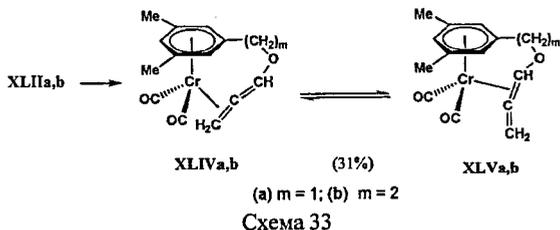


Схема 32

ареновый и ацетиленовый лиганды, а не 2- и 3-атомных, что можно объяснить близким к линейному строению фрагмента  $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-R}$ .

В процессе синтеза хелатов с терминальной тройной связью XLIIa,b в реакционной смеси через некоторое время наблюдалось уменьшение концентрации XLIIa,b и появление двух новых продуктов ацетилен-алленовой перегруппировки и гаплогропной  $\eta^2,\eta^2$ -изомеризации XLIVa,b и XLVа,b (Схема 33). Перегруппировка не идет при облучении в ТГФ или при использовании донорных добавок ( $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ). Это позволило выделить в индивидуальном виде аренацетиленовые хелаты XLIIa,b, а ареналленовые хелаты XLIVa, XLIVb и XLVa, XLVb были получены в виде равновесных смесей. Преобладающими изомерами являются 2,3-изомеры XLIVa,b с координацией по терминальной двойной связи алленового лиганда. Соединения XLIV и XLV являются первыми представителями  $\pi$ -алленовых комплексов хрома.

Показана принципиальная возможность обратной перегруппировки ареналленовых хелатов XLIVa и XLVa в аренацетиленовые XLIIa под действием силикагеля.



Можно было ожидать, что протонирование аренацетиленовых хелатов по аналогии с аренолефиновыми приведёт к раскрытию хелатного цикла по связи С–О и образованию координированного пропаргильного катиона. Действительно, обработка эфирного раствора XLIIa  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  привела к осаждению катионного красно-коричневого комплекса XLVI, растворимого только в полярных растворителях и имеющего достаточно высокие частоты карбонильных колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ) 1951, 1994  $\text{cm}^{-1}$ . Из-за неустойчивости его не удалось охарактеризовать спектром  $^1\text{H}$  ЯМР даже при низкой температуре.

Изучены реакции с нуклеофилами ( $\text{H}^+$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) как заведомого полученного катионного комплекса XLVI, так и генерированного *in situ*, т.е. при одновременном действии кислоты и нуклеофила на XLII. Найдено легкое образование соответствующих аренолефиновых хелатов, как известных IIb, так и неизвестных ранее XLVIIa,b, охарактеризованных данными ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектров (Схема 34). Из этих данных следует, что действие кислоты на XLIIa приводит не к разрыву хелатного цикла по связи С–О, а к присоединению

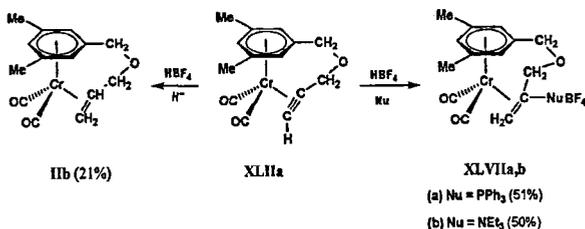


Схема 34

протона по координированной тройной связи с образованием координированного винильного катиона (Схема 35).

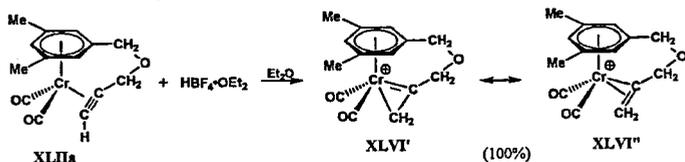


Схема 35

Эти результаты стимулировали изучение  $\eta^2$ -винильных комплексов типа XLVI в ряде зарубежных групп. В частности,  $\eta^2$ -винильные комплексы были

выделены и структурно охарактеризованы для молибдена (Green M., 1988) и рения (Pombeiro A.J.L., 1986; Green M. 1996, Casey C.P., 1998). Их электронное строение предложено описывать резонансным гибридом мезомерных структур XLVI' и XLVI'' (Схема 35). Еще более неустойчивый продукт (по сравнению с XLVI) протонирования XLIIIa,b не удалось охарактеризовать даже ИК спектром; продукты его реакции с нуклеофилами XLVIIIa были выделены и охарактеризованы (Схема 36). Найденная реакция сопряженного присоединения протона и нуклеофила по координированной тройной связи является редким примером превращения  $\pi$ -алкиновых комплексов в  $\pi$ -олефиновые.

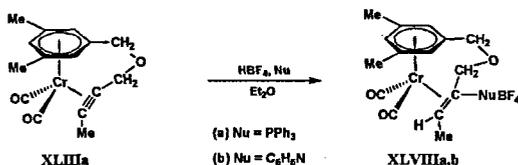


Схема 36

Обработка смеси ареналленовых хелатов XLIVa и XLVa даже 48% водной HBF<sub>4</sub> приводит (Схема 37) к образованию в качестве единственного продукта

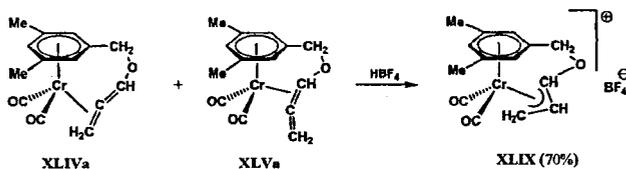


Схема 37

устойчивого катионного ареналлильного комплекса XLIX с высоким выходом в результате присоединения протона к центральному углеродному атому.

Комплекс XLIX был восстановлен боргидридом натрия до аренолефинового хелатного комплекса Пв.

## 2.2. Реакции карбонильных комплексов металлов VI, VII групп с пропаргиловым спиртом в кислой среде при УФ облучении.

### 2.2.1. Синтез 2-гидроксиаллильных комплексов

Следующим этапом нашей работы было распространение найденного нами «one pot» синтеза катионных аллильных комплексов на реакции тех же карбониллов с пропаргиловым спиртом. Было найдено, что при УФ облучении аренохромтрикарбонильных производных в присутствии пропаргилового спирта и водной борфтористоводородной кислоты образуются неизвестные ранее катионные 2-гидроксиаллильные комплексы La-c (Схема 38). Эта реакция может рассматриваться как удобный метод синтеза таких комплексов, представляющих самостоятельный интерес. Мы попытались распространить эту реакцию на комплексы металлов других групп. Так, при УФ облучении раствора





косвенные свидетельства в пользу промежуточного образования целевых катионных  $\eta^3$ -пропаргильных комплексов, но они вследствие неустойчивости не были выделены в индивидуальном состоянии. Поскольку, как правило, устойчивость  $\pi$ -комплексов переходных металлов возрастает при переходе от металлов первого переходного периода к металлам второго и третьего периодов, то мы распространили обсуждаемые здесь реакции (Схемы 38-40) на арентрикарбонильные комплексы молибдена и вольфрама, а также пентаметилциклопентадиенилтрикарбонилрений.

Действительно, при УФ облучении (лампа внутреннего погружения) замещенных аренолибдентрикарбонильных комплексов с пропаргильным спиртом и  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  в эфире с высокими выходами были получены неожиданно устойчивые катионные комплексы LXa-с. Они были выделены и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрами, а для LXb было выполнено и рентгенографическое исследование. Эти данные указывают на  $\eta^3$ -пропаргильную структуру комплексов LX с новым трёхэлектронным лигандом (Схема 44).

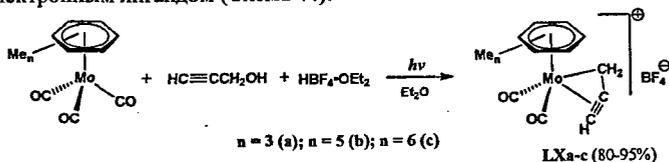


Схема 44

Соединения LXa-с представляют собой красно-коричневые вещества, растворимые в полярных растворителях, довольно устойчивые по отношению к воде и к кислороду воздуха. Они могут храниться в холодильнике в течение нескольких месяцев без разложения и могут быть пересажены из небазотированных, т.е. из содержащих воду растворителей. Соответствующие  $\eta^3$ -гидроксипропаргильные комплексы LXI появляются в заметных количествах в реакционной смеси при использовании 48% водной  $\text{HBF}_4$  (соотношение LXc и LXIc 73:27, Схема 45) или при длительном выдерживании чистых LX в нитрометане, содержащем 3-5% воды (3% LXIc за 5 недель для LXc).

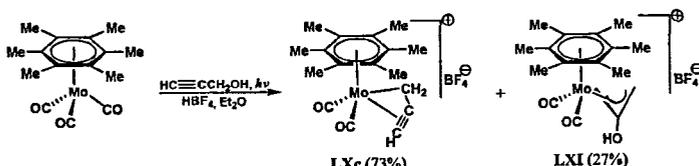


Схема 45

Пропаргильный комплекс вольфрама LXII был получен при поэтапном проведении реакции (Схема 46).

“One pot” реакция ЦТР с пропаргильным спиртом и кислотой привела только к разложению исходного соединения. Целевое  $\eta^3$ -пропаргильное соединение было получено только для пентаметилзамещённого ЦТР, причем результативной оказалась только постадийная версия реакции. Сначала был получен комплекс

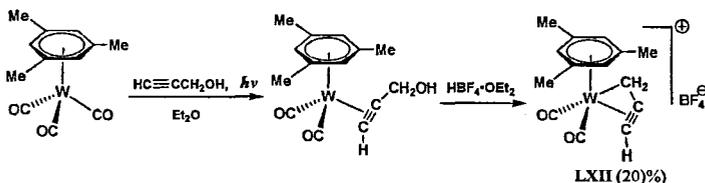


Схема 46

LXIII с  $\eta^2$ -координированным пропаргильным спиртом (Схема 47).

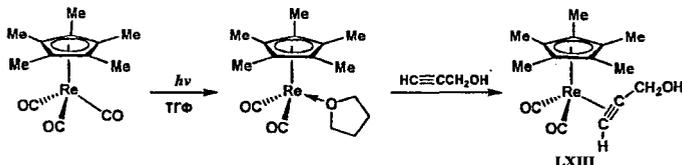


Схема 47

Добавление к LXIII трифторметилсульфоновой кислоты приводит к образованию катионного пропаргильного комплекса LXIV, что было доказано с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (Схема 48).

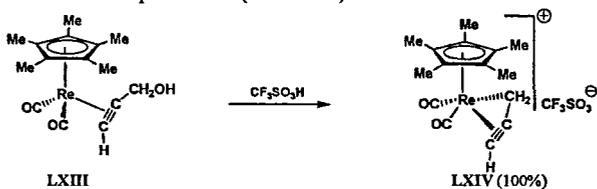


Схема 48

### 2.2.4 Свойства $\eta^3$ -пропаргильных комплексов

#### 2.2.4.а Строение $\eta^3$ -пропаргильных комплексов

Наиболее важная информация о строении  $\eta^3$ -пропаргильных комплексов была получена методом рентгеноструктурного анализа для LXb.

Принципиальной особенностью пропаргильного лиганда является расположение трех атомов углерода лиганда и металла практически в одной плоскости



(структура B), что качественно отличает его от  $\eta^3$ -аллильного лиганда, в котором атом металла выведен из плоскости углеродного треугольника ~ на 0.7 Å (структура C). Все атомы углерода  $\text{C}_3$ -лиганда находятся на связывающих расстояниях с атомом Mo (2.319, 2.282, 2.340 Å). Расстояние C=C (1.236 Å) близко к длинам связи в координированных алкинах (1.23-1.27 Å), а длина связи ≡C-C составляет 1.380 Å, что, в свою очередь, близко к длинам C=C связи в

координированных алленах (1.38-1.41 Å). Угол CCC равен 150.9°. Это значение близко к таковому в  $\pi$ -алкиновых комплексах и больше, чем в аллильных (~109°).

В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР LХa-с пропаргильный лиганд проявляется в виде трёх сигналов. Метинному атому углерода соответствует дублет с  $\delta$  70-75 м.д. ( $J_{\text{CH}} \approx 243\text{-}246$  Гц). Центральный атом углерода проявляется также в виде дублета в области 67-70 м.д. ( $^2J_{\text{CH}} \approx 26\text{-}29$  Гц), тогда как сигнал атома углерода метиленовой группы находится в области 33-40 м.д. ( $J_{\text{CH}} = 167$  Гц. Резонансы двух других атомов углерода пропаргильного фрагмента для комплексов LХa, с лежат в области, характерной для координированных алкинов, что наряду с большой величиной КССВ ( $J_{\text{CH}} = 243\text{-}246$  Гц) свидетельствует о значительном ацетиленовом характере этого фрагмента. Наиболее адекватным представляется описание строения этих комплексов в виде резонансного гибрида двух структур, пропаргильной и проадиенильной (алленильной) D и E (Схема 49).

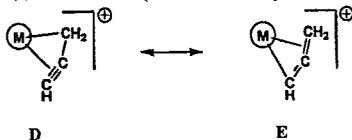


Схема 49

#### 2.2.4.b Молекулярная динамика $\eta^3$ -пропаргильных комплексов

В зарегистрированном при -20 °С спектре  $^1\text{H}$  ЯМР комплекса LХb в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  все метильные группы неэквивалентны. Повышение температуры приводит к уширению и слиянию резонансов сначала *m*- (при 50 °С), а затем и *o*-метильных групп (при 65 °С). Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному сужению сигналов *m*- и *o*-метильных групп и в результате спектр содержит 3 резонанса метильных групп с  $\delta$  2.27 *m*-, 2.32 *n*-, 2.35, *o*-, в соотношении 2 : 1 : 2, соответственно. Эти температурные изменения спектра можно объяснить псевдовращением пропаргильного лиганда (Схема 50). На основании полученных данных были рассчитаны активационные параметры этого процесса:  $\Delta H^\ddagger = 43.2 \pm 2.1$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -21.2 \pm 1.6$  э.е.,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 70.2$  кДж/моль,  $E_{\text{акт.}} = 46.2 \pm 2.1$  кДж/моль.



Схема 50

#### 2.2.4.c Реакции $\eta^3$ -пропаргильных комплексов с нуклеофилами

Повышение устойчивости пропаргильных комплексов при движении вниз по 6 группе наглядно проявляется по отношению к воде. Если производные хрома

немедленно реагируют с водой с образованием 2-гидроксипаллиевых производных **Lа-с**, то молибденовые аналоги даже при использовании водной  $\text{HBF}_4$  образуют аналогичные производные **LXI** лишь в качестве минорного продукта. Основным же или единственным (в безводных условиях) продуктом реакции является пропаргильный комплекс типа **LX**, который сам по себе реагирует с водой очень медленно. Комплексы же вольфрама с 2-гидроксипаллиевым лигандом получить не удалось.

Продуктами реакции ареномолибдентрикарбониллов с пропаргильным спиртом, в присутствии двух и более эквивалентов кислоты и  $\text{PPh}_3$  оказались неизвестные ранее 2-фосфонииллиевые комплексы **LXVa-с** (Схема 51).

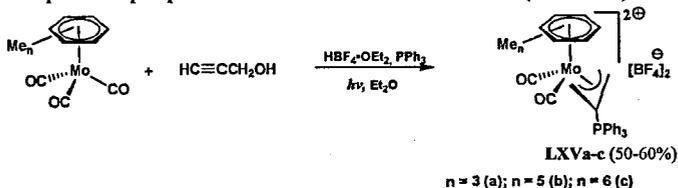


Схема 51

При этом фосфонииллиевые производные, аналогичные **LVII**, **LVIII**, не были обнаружены. Дальнейшее изучение реакции пропаргильных комплексов молибдена с трифенилфосфиним показало, что производные **LXV** могут образовываться в других условиях, а именно, при добавлении  $\text{PPh}_3$  к раствору **LXa-с** в хлористом метиле. По данным ИК спектроскопии происходит быстрое исчезновение исходного комплекса **LXa-с**. При этом была получена смесь фосфонииллиевых комплексов **LXVa-с** и фосфонииллиевых **LXVIa-с** (Схема 52). Соотношение **LXV** и **LXVI** зависит от природы растворителя: в более полярном нитрометане выходы комплексов **LXV** увеличиваются и они

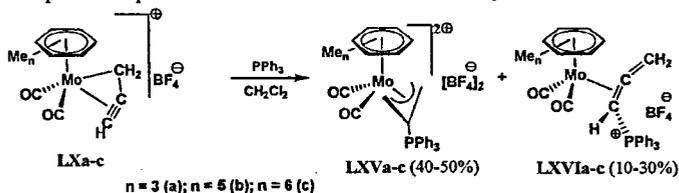


Схема 52

становятся преобладающими, а в присутствии  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  **LXV** становится единственным продуктом реакции (56%). Второй  $\eta^2$ -2,3-фосфонииллиевый изомер **LXVIc** для молибдена удалось зафиксировать лишь методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии при проведении реакции в ампуле ЯМР. Так, при добавлении

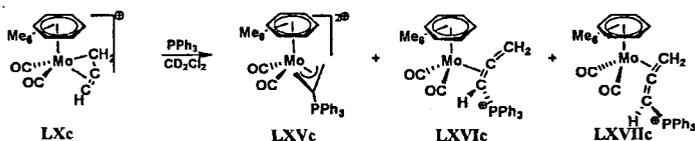


Схема 53

эквимолекулярного количества  $\text{PPh}_3$  к раствору **LXc** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  исходное

соединение быстро исчезает и образуется смесь трёх продуктов: LXVc, LXVIc и LXVIIc (Схема 53). Их соотношение примерно через 10 минут после добавления  $\text{PPh}_3$  составляет 1 : 1.6 : 0.3, причём, так же как и в случае производных хрома LVII, LVIII,  $\eta^2$ -2,3-изомер LXCIIc медленно и необратимо переходит в  $\eta^2$ -1,2-изомер LXVIc. Через 5 суток выдерживания при комнатной температуре их соотношение становится 1 : 1.8 : 0.2, а через 8 суток оно уже равно 1 : 2 : 0.08. Практически полное исчезновение LXVIIc происходит через 12 суток, а соотношение LXVc и LXVIc составляет при этом 1:2.

Образование устойчивых дикатионных производных LXV свидетельствует о большей возможности молибденовых комплексов стабилизировать положительный заряд по сравнению с хромовыми аналогами. С этим согласуется и обнаруженная нами способность к протонированию фосфонииалленового комплекса LXVIc, который, присоединяя протон по центральному атому углерода замещённого алленового лиганда, также даёт с высоким выходом фосфонииаллильный комплекс LXVIIc, но замещённый по концевому атому аллильного лиганда (Схема 54).

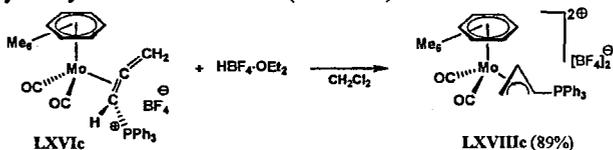


Схема 54

Были изучены также и реакции с другими нуклеофильными реагентами. Все изученные нами реакции пропаргильных комплексов молибдена с нуклеофилами можно разделить на две группы по месту атаки нуклеофила и по типу образуемого продукта реакции (Схема 55).

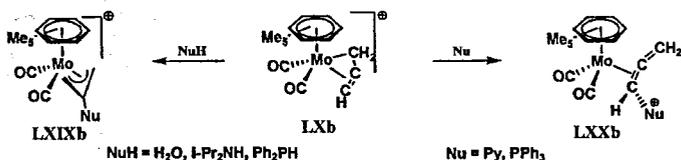


Схема 55

К первой группе относятся реакции с протонными нуклеофилами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ), в которых нуклеофил присоединяется к центральному атому, а протон к терминальному атому углерода с образованием в итоге 2-замещённых  $\eta^3$ -аллильных комплексов, сопровождающиеся атакой нуклеофила по центральному атому углерода с образованием комплексов LXIX.

Ко второй группе относятся реакции с апротонными нуклеофилами ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), приводящие к  $\eta^2$ -(1-замещённым) алленовым комплексам типа LXX. Трифенилфосфин же занимает промежуточное положение, приводя, в зависимости от условий, либо только к 2-фосфонииаллильным, либо к смеси аллильных и алленовых комплексов.

Таким образом, в результате изучения нуклеофильных реакций пропаргильных комплексов нами было показано, что направление

нуклеофильной атаки зависит от атома металла, лигандного окружения, заместителей в  $\eta^3$ -пропаргильном лиганде и природы нуклеофила. При этом преимущественное направление атаки имеет место по центральному атому углерода пропаргильного лиганда. В то же время продукты нуклеофильной реакции по  $C^1$ -алленовые комплексы - были нами получены при использовании в качестве нуклеофилов третичных аминов и фосфинов. Обобщая полученные результаты, можно заключить, что строение конечного продукта реакции пропаргильного комплекса с нуклеофилом будет, прежде всего, определяться как природой нуклеофила, так и природой металла. В меньшей степени результат зависит от условий проведения реакции.

Существенной особенностью реакций пропаргильных комплексов **F** с нуклеофилами является образование катионных аллильных комплексов **G**,

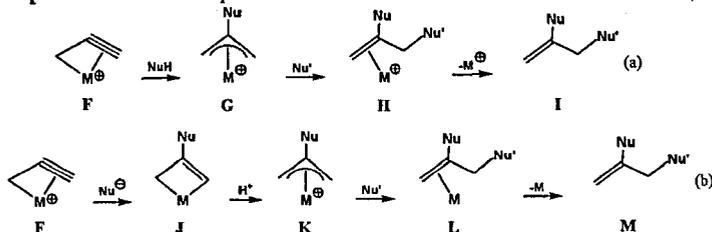


Схема 56

которые, в свою очередь, могут присоединять второй нуклеофил, образуя  $\eta^2$ -олефиновые комплексы **H**. Последние в результате декомплексации приводят к разнообразным олефинам **I** с различными функциональными заместителями, определяемыми выбором нуклеофилов и их зарядом (Схема 56а). Такие превращения описаны нами, например, для гидроксипропаргильных комплексов хрома **La**, которые при обработке  $PPh_3$  приводили к трифенилфосфиновому комплексу  $C_6H_6(CO)_2Cr(PPh_3)$  и борфториду ацетометилтрифенилфосфония  $[Ph_3P^+CH_2C(O)Me]BF_4^-$ .

Важно отметить, что открытие пропаргильных комплексов позволило понять процессы двойного нуклеофильного присоединения к различным органическим пропаргильным соединениям, которое является ключевой стадией процесса, катализируемого соединениями палладия. В этом случае на первой стадии предполагается образование металациклобутеновых комплексов **J** по аналогии с реакциями пропаргильных комплексов **Ig**, **Pt** (J.-T. Chen, 1996) и **Re** (C. P. Casey, 2009) и дальнейших превращений  $K \rightarrow L \rightarrow M$  (Схема 56б).

### 3. Реакции $(Arene)M(CO)_3$ ( $M = Cr, Mo$ ) и $CpM(CO)_3$ ( $M = Mn, Re$ ) с винилацетиленами и алленилкарбинолом

Рассматриваемые в настоящем разделе реакции полусэндвичевых карбониллов с винилацетиленами и алленилкарбинолом в присутствии кислот интересны по ряду причин. Винилацетилены могут координироваться как двойной (комплексы типа **N**), так и тройной (комплексы типа **O**) связью. По аналогии с диснами можно ожидать, что реакции с винилацетиленами будут приводить к  $\eta^3$ -бутадиенильным (метилалленильным) комплексам **P**, если их первичным продуктом является  $\eta^2$ -(3,4)-алкеновый изомер **N** (Схема 57). При

альтернативном течении процесса через  $\eta^2$ -(1,2)- ацетиленовый изомер O

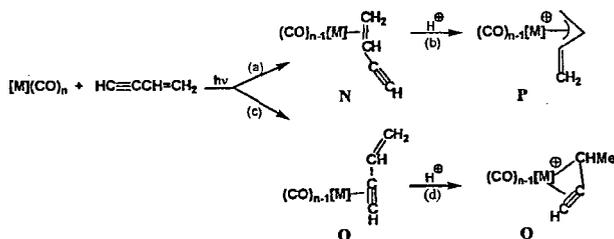


Схема 57

следует ожидать образования замещенных по атому  $C_3$   $\eta^3$ -пропаргильных комплексов Q или продуктов их превращений (Схема 57). Представляло интерес выявить возможности «управления» исходом реакции, изменяя ее условия и варьируя металл и его лигандное окружение. Дополнительным стимулом было и то, что к началу данной работы практически отсутствовали данные об образовании моноядерных комплексов с енинами-1,3 и об их протонировании, что вызвано легкостью полимеризации енинов и лабильностью образующихся комплексов. УФ облучение эфирного раствора мезитиленхромтрикарбонила в присутствии енина и безводной борофтористоводородной кислоты протекало исключительно через  $\eta^2$ -(3,4)-алкеновый изомер и приводило в качестве единственного продукта к катионным  $\eta^3$ -бутадиенильным комплексам LXXIa или LXXIb (Схема 58).  $\eta^3$ -Бутадиенильные лиганды содержат «sp-гибридизованный» атом углерода и в структурном отношении представляют собой суперпозицию аллильного и алленового лигандов, у которых два атома углерода являются общими. По аналогии с аллильными комплексами не содержащий заместителя в центральном положении алильного LXXIa является экзо-конформером, а LXXIb с метильной группой у  $C_2$  имеет эндо-конфигурацию. Отсутствие продуктов реакции по альтернативному маршруту O→Q (Схема 57) не означает, что  $\eta^2$ -(1,2)-ацетиленовые изомеры совсем не образуются, а лишь то, что в данных условиях этот путь не даёт устойчивых продуктов реакции.

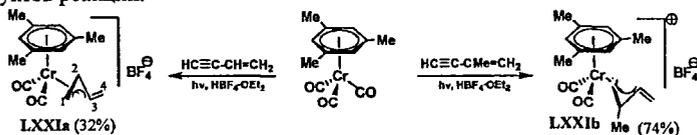


Схема 58

Действительно, использование в этой реакции 48% водной  $HBF_4$  ( $H_2O$  как нуклеофил) приводит к образованию наряду с LXXI еще и 2-гидрокснллильных производных LXXIIa,b, а в присутствии  $PPh_3$  были получены только фосфонииалленовые комплексы LXXIIIa или LXXIIIb (Схема 59). Соединения LXXIIa,b и LXXIIIa,b представляют собой продукты протонирования промежуточного  $\eta^2$ -ацетиленового комплекса енина типа O и последующей реакции  $\eta^3$ -пропаргильного комплекса Q с нуклеофилом. Строение этих соединений было установлено с помощью ИК и  $^1H$  ЯМР спектроскопии.

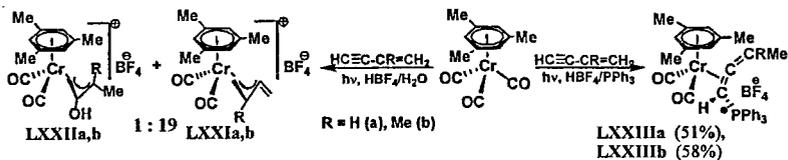


Схема 59

Комплексы **LXXIIb** и **LXXIIIb** (R = Me) были также получены и альтернативно, взаимодействием мезитилхромтрикарбонила с диметильным производным пропаргилового спирта  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{Me})_2\text{OH}$  в условиях синтеза аналога **LVII** с несодержащим метильных групп фосфонииалленовым лигандом.

Попытка получения комплексов марганца на основе винилацетиленов не привела к успеху из-за неустойчивости образующихся соединений и их превращения в смесь большого числа продуктов в процессе выделения.

Исходя из феноменологии реакций полусэндвичевых карбонилос аллиловым спиртом, в аналогичных реакциях с аллинилкарбинолом можно было ожидать образования  $\eta^3$ -бутадиенильных соединений. Действительно, УФ облучение ЦТМ и аллинилкарбинола в ТГФ привело к смеси изомерных комплексов **LXXIVa-c** (Схема 60), в соотношении 75 : 11 : 14, протонирование

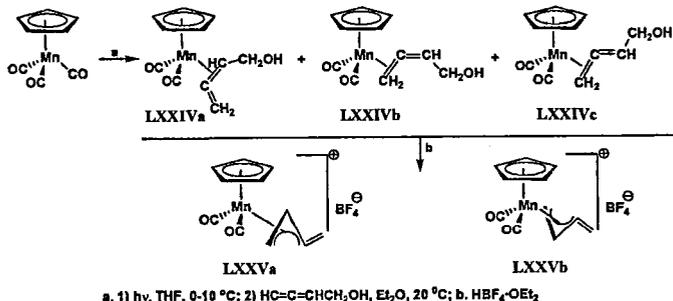


Схема 60

которой привело к смеси *экзо/эндо* изомеров **LXXVa** и **LXXVb** в соотношении 7 : 1 с выходом 30%. Напомним, что подобная картина наблюдалась нами для комплекса марганца **IV** с незамещенным аллильным лигандом, однако, содержание *эндо*-конформера было значительно меньше (*экзо* : *эндо* = 21 : 1). Такое увеличение доли *эндо*-конформера **LXXVb** можно объяснить отсутствием в нем заместителя в одном из *анти*-положений аллильного лиганда.

В специальном эксперименте было показано, что лишь протонирование **LXXIVa** приводит к  $\eta^3$ -бутадиенильным комплексам **LXXVa,b**, тогда как действие  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  на **LXXIVb** и **LXXIVc** дает продукты разложения. В то же время взаимодействие мезитилхромтрикарбонила с аллинилкарбинолом в условиях «*open pot*» реакции при УФ облучении в эфире в присутствии эфира борофтористоводородной кислоты привело к  $\eta^3$ -бутадиенильному комплексу **LXXIa**, ранее полученному в аналогичной реакции с винилацетиленом (Схема 58).

Строение комплексов **LXXI** было изучено с помощью ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР

спектров, для LXXIb -  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра, а для LXXIa проведено рентгенографическое исследование. Частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{C-O}}$  и химические сдвиги  $\delta \text{C}^1\text{H}_2$  (см. нумерацию на схеме 58, комплекс LXXIa) в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах близки к таковым в  $\eta^3$ -аллильных комплексах хрома. В то же время резонансы  $\delta \text{C}^4\text{H}_2$  и  $\text{C}^3$  в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах лежат в области, характерной для  $\eta^2$ -координированных алленовых лигандов. Углы  $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-C}^3$  и  $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-C}^4$  также находятся в пределах типичных значений для аллильных и алленовых лигандов, соответственно.

Реакционная способность катионных  $\eta^3$ -бутадиенильных комплексов ранее не была изучена. Нами найдено, что комплекс LXXIVb гладко взаимодействует с гидрид-ионом, образуя производное LXXVIa с 1,1-диметилалленом с выходом 80% (Схема 61).

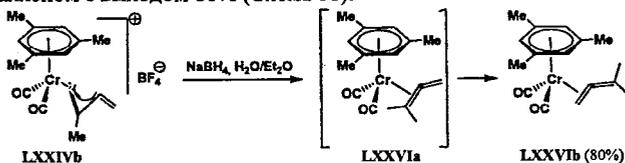


Схема 61

Очевидно, нуклеофильная атака происходит по  $\text{C}^1$  аллильному атому углерода с промежуточным образованием алленового производного LXXVIa с координацией по замещенной двойной связи алленового лиганда (1,2-изомер), которое быстро изомеризуется в более устойчивое соединение LXXVIb (2,3-изомер).

Аналогично реакция LXXIVa с  $\text{PPh}_3$ , приводит к 2,3-фосфониометилалленовому производному LXXVII (Схема 62).

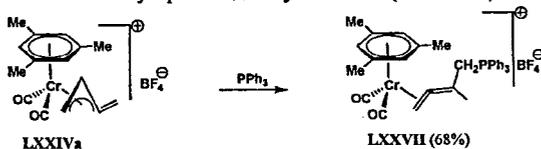


Схема 62

В то же время комплекс LXXIVa при восстановлении в условиях реакции (Схема 62) вначале дает смесь изомеров LXXVIII с преимущественным содержанием изомера LXXVIIIc (1,2-изомер) с координацией по интернальной двойной связи алленового лиганда, который постепенно изомеризуется в более термодинамически устойчивые 2,3-изомеры LXXVIIIa и LXXVIIIb (Схема 63).

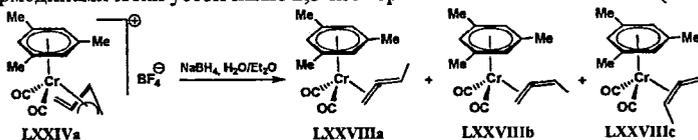


Схема 63

Комплекс марганца LXXIX, полученный в аналогичной реакции смеси LXXVa,b с  $\text{PPh}_3$  представляет собой 1,2-изомер с координацией по интернальной двойной связи алленового лиганда (Схема 64). Такое различие в поведении алленовых комплексов хрома LXXVI, LXXVII и марганца можно объяснить, как

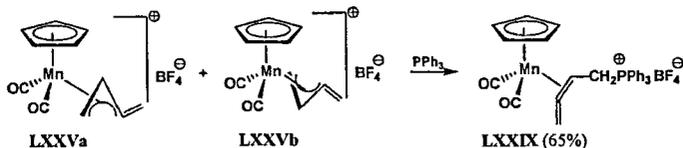


Схема 64

и для алленилфосфониевых соединений большей прочностью связи алленовых лигандов с фрагментом CrMn(CO)<sub>2</sub> LIX по сравнению с той же связью с фрагментом AgFeCr(CO)<sub>2</sub> LVII, LVIII (см. Схемы 42, 43).

Таким образом, реакции полусэндвичевых карбониллов с винилацетиленами или гидроксиметилааленом демонстрируют возможность управлять результатом реакции в зависимости от выбора исходного комплекса и условий реакции. В целом эти реакции протекают аналогично реакциям карбониллов металлов 6, 7 групп с алиловым спиртом и диенами и приводят к бутаденильным комплексам аллильного типа. Присоединение нуклеофилов к η<sup>3</sup>-бутаденильным соединениям представляет собой удобный путь к различным комплексам с замещенными алленовыми лигандами.

#### 4. Протонирование винильных, алленильных и алкинильных комплексов.

Атом углерода электроотрицательнее атомов переходных элементов и расщепление кислотами σ-алкильных и σ-арильных производных MR<sub>n</sub> протекает, как правило, с разрывом связи M-C и образованием RH. Если же металл связан с ненасыщенными радикалами, то появляется альтернативное направление для атаки протона – это β-углеродные атомы в sp<sup>2</sup> или sp-гибридизации. В этом разделе представлены результаты протонирования таких соединений, полученных нами в ходе выполнения данной работы.

##### 4.1 Протонирование σ-(α-фосфонио)винильных комплексов марганца и рения

Результатом электрофильной атаки на винильные комплексы переходных металлов может быть образование олефинового или карбенового комплексов R и S, что формально соответствует присоединению протона по C<sub>α</sub>- и C<sub>β</sub>-атомам соответственно (Схема 65).

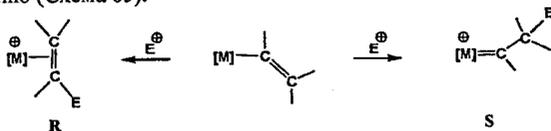


Схема 65

Известно, что протонирование винильных комплексов протекает исключительно по β-атому углерода с образованием, как правило, устойчивых лишь при низкой температуре карбеновых комплексов типа S, которые при отогревании перегруппировываются в продукты термодинамического контроля – π-олефиновые комплексы типа R.

Нами проведено экспериментальное изучение реакций протонирования α-фосфониостирильных комплексов марганца и рения (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>M–

$C^+(PR_3)=CHPh$  ( $M = Mn, Re$ ;  $PR_3 = PPh_2Me, PPhMe_2, PMe_3$ ) LXXXa-c, LXXXIa,c и проведен теоретический анализ этой реакции. Обработка указанных комплексов марганца сильными протонными кислотами (HCl, HBF<sub>4</sub>) в различных растворителях (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O) при низкой температуре (-70 °C) гладко приводит к соответствующим  $\eta^1$ -фосфониоолефиновым комплексам LXXXIIa-c или LXXXIIIa,c, что формально соответствует атаке протона по C<sub>α</sub><sup>3</sup> (Схема 66).

Теоретический анализ реакции проведен методом функционала энергии от электронной плотности Бекке-Ли-Янг-Парра (B3LYP) в базисном наборе 6-31++G\*\* для комплекса  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn-C^+(PR_3)=CHPh$  (LXXXc). В соответствии со структурой HOMO LXXXc протонирование может протекать только по двум атомам – металла и C<sub>β</sub>. Протекание протонирования по C<sub>β</sub> идти не может, поскольку для этого необходимо, чтобы первичный продукт такой атаки, фосфониокарбеновый комплекс типа S (Схема 66) ( $\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn-C^+(PR_3)-CH_2Ph$  испытывал (претерпевал?) легкий внутримолекулярный 1,2-водородный сдвиг, ведущий к продукту реакции, фосфониоолефиновому комплексу  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn(\eta^2-HC^+(PR_3)=CHPh)$  (LXXXIIc).

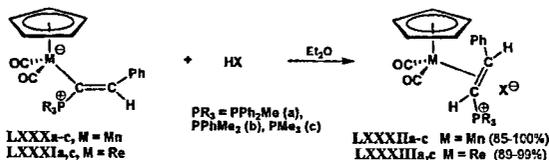


Схема 66

Согласно данным расчета этот сдвиг запрещен по барьеру (~173 кДж/моль). Действительно, нами экспериментально было показано, что фосфониокарбеновый комплекс  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn-C^+(PPh_2Me)-CH_2Ph$  не способен превращаться в соответствующее фосфониоолефиновое производное  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn[\eta^2-HC(PPh_2Me)=CHPh]^+$  (LXXXIIa) в условиях проведения реакции (-50 ÷ -70 °C). Переход фосфониовинильного комплекса LXXXc в oleфиновый LXXXIIc протекает в 3 стадии. Первая – протонирование с образованием *cis*- гидрида LXXXIV, вторая - образование агостического комплекса LXXXV за счет C,H-восстановительного элиминирования и третья - образование oleфинового комплекса LXXXIIc (Схема 67).

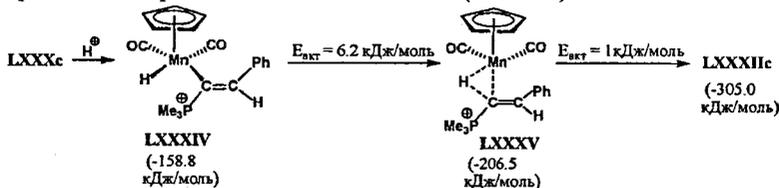


Схема 67

Все эти стадии характеризуются очень небольшим кинетическим барьером. Поэтому детектирование с помощью ЯМР спектроскопии промежуточных гидридов LXXXIV как первичных продуктов протонирования с помощью ЯМР

<sup>3</sup> Окисление LXXXa-c CrFeBF<sub>4</sub> привело к неожиданно устойчивым парамагнитным комплексам Cr(CO)<sub>2</sub>Mn<sup>+</sup>-C<sup>+</sup>(P<sup>+</sup>R<sub>3</sub>)=CHPh [LXXXa-c]<sup>+</sup>. Структура [LXXXa-c]<sup>+</sup> установлена методом РСА.

спектроскопии кажется невозможным. Действительно, при добавлении  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{TfOH}$ , 1.1 эквивалента) к раствору **LXXXa** при  $-80^\circ\text{C}$  в ампуле, помещенной в датчик ЯМР спектрометра, наблюдался только переход сигналов исходного **LXXIXa** в сигналы продукта **LXXXIIa** и никаких других сигналов не наблюдалось. В то же время протонирование соответствующих комплексов рения **LXXXIa,c** в тех же условиях приводит к более устойчивым гидридным производным **LXXXVIA,c**, соответственно, как единственным интермедиатам. Комплекс **LXXXVIa** претерпевает восстановительное элиминирование выше  $-30^\circ\text{C}$ , тогда как для его аналога **LXXXVIc** с менее объемистым заместителем  $\text{RMe}_3$  этот процесс протекает медленно даже при  $-40^\circ\text{C}$  (30% конверсии в течение 2 часов); в результате образуются фосфонииоолефиновые производные **LXXXVIIa,c** (Схема 68).

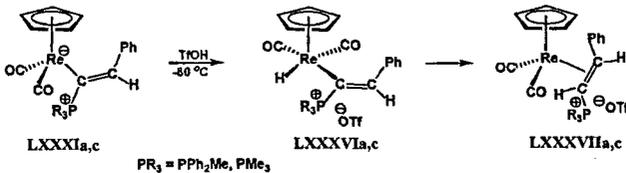


Схема 68

#### 4.2. Протонирование $\sigma$ -( $\alpha$ -фосфонио)алленильных комплексов марганца

Ближайшим аналогом фосфониостирильных комплексов **LXXX** являются  $\alpha$ -фосфониоалленильные производные марганца, известные лишь на примере  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{C}=\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{t-Bu}$ ). Протонирование этого типа комплексов ранее не исследовалось. Нами взаимодействием дифенилалленилиденового комплекса марганца  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$  с третичными фосфинами были синтезированы фосфониоалленильные комплексы **LXXXVIIIa-c** и изучено их взаимодействие с  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ . Как и для фосфониостирильных аналогов, реакция идет в мягких условиях и приводит к фосфониоалленовым производным **LXXXIXa-c**, устойчивым по отношению к  $\eta^2, \eta^2$ -гаптотропным перегруппировкам (Схема 69).

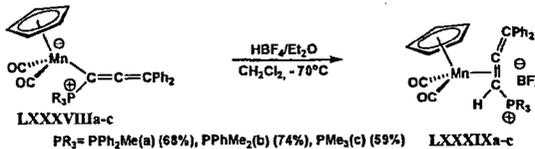


Схема 69

В случае же аддукта с  $\text{dppm}$  **LXXXVIIIId** образования  $\eta^2$ -фосфониоалленового комплекса типа **LXXXIXd** (Схема 70) не удалось

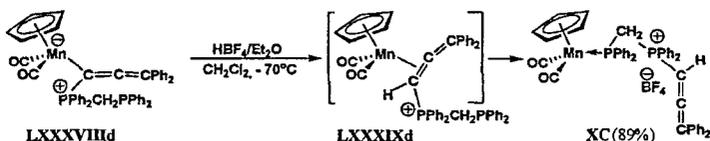


Схема 70

зафиксировать даже при низких температурах, а сразу образуется производное XC с координацией атома фосфора по атому марганца. Структура XC установлена методом РСА. Монофенилалленилиденевый комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  оказался неустойчивым и разлагался при попытке изолировать его в чистом виде. Поэтому мы обработали его *in situ* дифенилметилфосфином и получили устойчивый фосфонииалленильный аддукт, XCI, который был выделен и охарактеризован ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрами. Обработка XCI кислотой в тех же условиях, что и LXXXVIII, привела к фосфонииалленовому производному XCII, также устойчивому по отношению к  $\eta^2, \eta^2$ -гагтопронной изомеризации. (Схема 71). Структура XCII была установлена методом РСА.

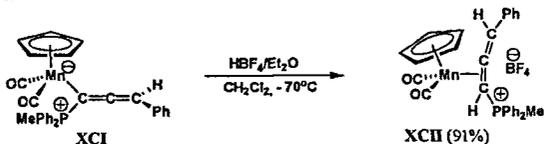


Схема 71

#### 4.3. Протонирование алкинильных комплексов.

Координация ацетилидного аниона по атому металла переносит нуклеофильный центр от  $\text{C}_\alpha$  к  $\text{C}_\beta$ . Электрофильная атака по  $\text{C}_\beta$  алкинильному атому контролируется зарядом, тогда как нуклеофильная атака имеет орбитальный контроль. Присоединение электрофильных агентов по  $\text{C}_\beta$  атому в алкинильных комплексах переходных металлов описано для многих случаев и является одним из наиболее распространенных методов синтеза винилиденевых комплексов.

#### Протонирование 17e алкинильных комплексов марганца

Нами был разработан не имеющий аналогий метод синтеза неизвестных ранее 17-электронных парамагнитных моно- XCVIII и бис-алкинильных XCIX комплексов марганца, заключающийся в действии бис-диметилфосфиноэтана (*dmpe*) и алкина (терминального или  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -замещенного) на мanganоцен или диметилмanganоцен (Схема 72). Следует отметить, что алкины не реагируют с мanganоценами без *dmpe*.

При соотношении реагентов 1 : 1 : 1 гладко происходит замещение одного циклопентадиенильного кольца и образуются моноалкинильные производные XCVIIIa-c, тогда как при соотношении 1 : 2 : 2 происходит замещение двух циклопентадиенильных колец в виде  $\text{C}_5\text{H}_5$  или  $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnMe}_3$ , что было подтверждено  $^1\text{H}$  ЯМР мониторингом этих реакций. Необходимо отметить, что обратная реакция – образование циклопентадиенильных комплексов



ампуле. Таким образом, протон по отношению к данным ацетиленидным комплексам выступает в этих реакциях как окислитель.

### 5. $\eta^2$ -Алленовые комплексы марганца, хрома и молибдена

В этом разделе нами рассматриваются  $\eta^2$ -алленовые комплексы типа  $[M](\eta^2\text{-RCH=C=CH}_2)$  ( $[M] = \text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}$  или  $\text{AreneM}(\text{CO})_2$   $M = \text{Cr, Mo}$ ;  $R = \text{H, OMe, CH}_2\text{OH}$ ), включая их синтез, строение, перегруппировки и протонирование.

#### 5.1 Синтез полусэндвичевых комплексов хрома и марганца с алленами

Комплексы переходных металлов с алленами являются предметом многочисленных исследований, особенно касающихся их применения в синтезе и катализе. Однако, это относится прежде всего к металлам платиновой группы. К началу данной работы информация о комплексах этого типа для производных металлов 6 и 7 групп практически полностью отсутствовала.

С целью получить  $\eta^2$ -алленовые комплексы на основе мезитилхромтрикарбонила мы изучили его фотохимическое взаимодействие с алленом и с метоксиалленом. Алленмезитиленовый комплекс ( $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=C=CH}_2)$  XCVII) был получен как единственный изомер, тогда как метоксиалленовый комплекс образуется в виде смеси трех изомеров, *син*- $\eta^2$ -2,3-XCVIIIa, *анти*- $\eta^2$ -2,3-XCVIIIb и  $\eta^2$ -1,2-XCVIIIc (Схема 73).

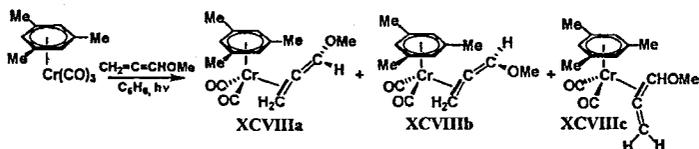


Схема 73

В аналогичной реакции аллена с ЦТМ был получен алленциклопентадиенильный комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=C=CH}_2)$  XCIX<sup>4</sup>, а также метоксиалленовые производные как при УФ облучении (Схема 74), так и в темновых условиях, т.е. при взаимодействии предварительно фотохимически генерированного комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  с метоксиалленом без УФ облучения.

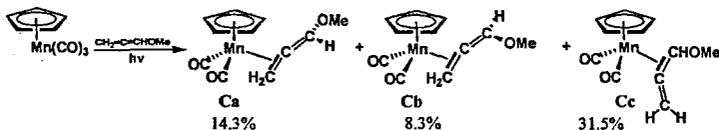


Схема 74

По данным <sup>1</sup>H ЯМР спектров соотношение продуктов при УФ облучении *син*- $\eta^2$ -2,3-Ca : *анти*- $\eta^2$ -2,3-Cb :  $\eta^2$ -1,2-Cc = 42 : 30 : 28, а в темновых условиях

<sup>4</sup> Этот комплекс был получен (Herrmann W.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 551) декарбоксилированием дикетена в координационной сфере Mn.

58 : 14 : 28. Все изомеры были выделены в индивидуальном виде путем низкотемпературной хроматографии ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) в смеси гексан-эфир на силикагеле. Выходы выделенных в индивидуальном состоянии продуктов указаны на схеме 74. В *син*-изомерах **ХСVIIIa** и **Ca** метоксигруппа направлена на металлоорганический фрагмент, а в *анти*-изомерах **ХСVIIIb** и **Сb** она ориентирована на периферию молекулы.

В данной работе были синтезированы  $\eta^2$ -алленовые комплексы хрома  $1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  (L = метоксиаллен, метилаллен и трифенилфосфониоаллен, марганца  $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{L}$  (Cr =  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , Ind; L = метоксиаллен, *трет*-бутоксиаллен, гидроксиметилаллен, и трифенилфосфониоаллен) и молибдена  $\text{AgeneMo}(\text{CO})_2\text{L}$  (Agene =  $1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$ , L = трифенилфосфониоаллен и пиридиниоаллен). Наиболее детально были изучены  $\eta^2$ -алленовые комплексы хрома и марганца с метоксиалленом. В работе впервые получены комплексы, содержащие все возможные для монозамещенных алленовых изомеры лигандов; в случае метоксиалленовых производных марганца все они были выделены в индивидуальном состоянии. В отношении изомеризации и протопирования наиболее изучены метоксиалленовые комплексы хрома **ХСVIII** и марганца **С**. Строение комплекса **ХСVIIIa** было установлено методом РСА. Все комплексы были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии. Характерным признаком комплексов *анти*-изомеров типа **ХСVIIIb** и **Сb** является наличие слабопольного ( $\delta \sim 7\text{--}8$  м.д) сигнала ( $\text{H}_{\text{вин}}$ ) в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах, что справедливо для всех изученных комплексов монозамещенных алленов. Это, по-видимому, связано с дезэкранирующим влиянием CO лигандов и позволяет легко различить в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах изомеры **ХСVIIIa** и **ХСVIIIb**, а также **Ca** и **Сb**.

### 5.2 Изомерия $\eta^2$ -алленовых комплексов

Комплексы марганца **Ca-c** являются стабильными и не превращаются друг в друга при выдерживании в растворах ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ) при комнатной температуре или даже при краткосрочном нагревании в  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), но кратковременное УФ облучение раствора **Сe** в бензоле приводит к смеси всех трех соединений примерно с тем же соотношением изомеров, что и при облучении смеси ЦТМ и метоксиаллена. По всей вероятности это связано с фотохимической диссоциацией комплекса **Сe** и повторной координацией метоксиаллена.

Фотохимические взаимопревращения наблюдались и для метоксиалленовых комплексов хрома **ХСVIII**, но, в отличие от комплексов марганца, время жизни 1,2-изомера **ХСVIIIc** существенно меньше и он может быть обнаружен в реакционной смеси, если время облучения не превышает 15 минут.

В отличие от марганцевых аналогов, алленовые комплексы хрома способны взаимопревращаться в растворах  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  в отсутствие УФ облучения при комнатной температуре, поэтому мы изучили этот процесс более детально. Был проведен мониторинг процесса изомеризации **ХСVIIIc** в ампуле ЯМР в дейтероацетоне. Как видно из рис., 1,2-изомер **ХСVIIIc** в течение 10-15 час полностью исчезает, при этом наиболее интенсивный прирост

наблюдается для изомера **XCVIIIa**, который затем частично превращается в наиболее термодинамически устойчивый **XCVIIIb**. В состоянии термодинамического равновесия соотношение **XCVIIIb** : **XCVIIIa** составляет 60 : 40, поскольку оно не изменяется ни при дальнейшем выдерживании при комнатной температуре, ни после 30-минутного нагревания до 80 °С.

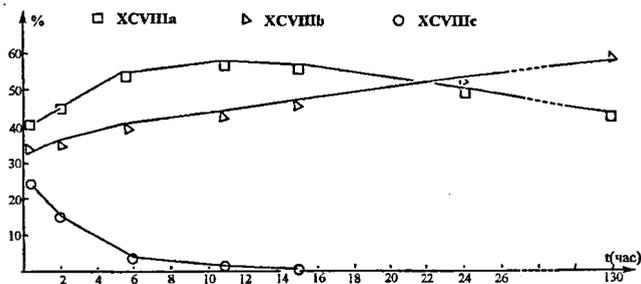
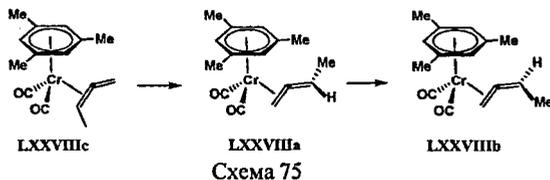


Рис. Процесс изомеризации XCVIII по данным <sup>1</sup>H ЯМР.

Та же тенденция к изомеризации прослеживается и для других 1-замещенных алленовых комплексов хрома (t-BuO, CH<sub>2</sub>OH, Me).

Аналогичная изомеризация наблюдалась и для метилалленового комплекса хрома **LXXIVa** с η<sup>3</sup>-бутадиенильным лигандом боргидридом натрия (Схема 63). Смесь изомеров **LXXVIIIa-c** сразу после выделения содержит в основном 1,2-изомер **LXXVIIIc** (79%), а также 2,3-изомеры **LXXVIIIa** (14%) и **LXXVIIIb** (8%). <sup>1</sup>H ЯМР мониторинг в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> при комнатной температуре (Схема 75) показал, что содержание **LXXVIIIc** постепенно снижается и после 15 час составляет только 2%. Напротив, доли **LXXVIIIa** и **LXXVIIIb** возрастают до 55 и 43%, соответственно. Прогревание ампулы в течение 30 мин при 80 °С приводит к исчезновению изомера **LXXVIIIc** и дальнейшему повышению концентрации **LXXVIIIb** (40%). Содержание **LXXVIIIa** при этом возрастает до (60%). Дальнейшему наблюдению мешало начинающееся разложение.



### 5.3 Протонирование алленовых комплексов

Протонирование алленовых комплексов к началу данной работы практически не было изучено. В разделе 2.1 (Схема 37) уже отмечалось, что протонирование смеси аренаалленовых хелатных комплексов **XLIVa**, **XLVa** под действием HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O привело к хелатному аренааллильному катионному комплексу **XLIX**. Еще один пример протонирования по центральному атому

углерода алленового лиганда был найден при протонировании фосфониоалленового лиганда в комплексе молибдена LXVIc (раздел 2.2.4c, Схема 54). Это привело к образованию дикатионного аллильного комплекса LXVIIc, в котором фосфониевый заместитель находится в *син*-положении аллильного лиганда.

Нами было изучено протонирование алленовых комплексов марганца и хрома под действием  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  в эфире при  $-30 \div -50^\circ\text{C}$ . В этих условиях образуются лишь продукты разложения. Добавление в реакционную смесь трифенилфосфина при  $-30^\circ\text{C}$  привело к 2-фосфониопропенному комплексу CI, что указывает на протекание протонирования по терминальному углероду некоординированной двойной связи аллена с образованием неустойчивого металлациклопропенильного комплекса типа CII (Схема 35), который стабилизируется за счет присоединения  $\text{PPh}_3$  (Схема 76).

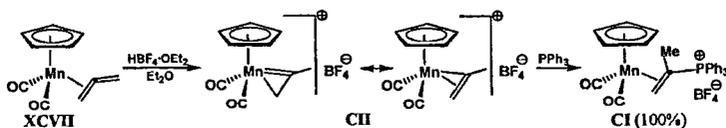


Схема 76

Проведение реакции при комнатной температуре приводит к появлению помимо олефинового комплекса и свободного 2-фосфониопропена-2  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_3]\text{BF}_4^-$  CIII. Для хромовых аналогов XCVI устойчивость фосфониопропенного производного настолько низка, что он быстро подвергается декомплексации под действием избытка  $\text{PPh}_3$  или даже растворителя с образованием фосфониопропена CIII. В аналогичных условиях при протонировании метоксиалленовых комплексов марганца XCVI удалось выделить только свободный транс-1-метокси-2-трифенилфосфониопропен-1 CIV.

УФ облучение смеси пентаметилбензолмолибдентрикарбонила, метоксиаллена и эфирата борфтористоводородной кислоты в эфире привело к образованию  $\eta^3$ -пропаргильного комплекса молибдена LXb (Схема 77), идентичного ранее полученному в аналогичной реакции с пропаргильным спиртом (раздел 2.2.3, схема 44). Таким образом, нами были найдены примеры атаки протоном по терминальному свободному атому углерода, центральному атому углерода алленового лиганда, а также по атому кислорода метокси- и гидроксиметилалленового лиганда, в результате чего были получены новые типы комплексов: хелатные аренилаллильные,  $\eta^3$ -бутадие닐ные, *син*-фосфониоаллильные, металлациклопропенильные (приводящие к фосфониопропенам) производные хрома и марганца, а также  $\eta^3$ -пропаргильные/аллильные комплексы молибдена.

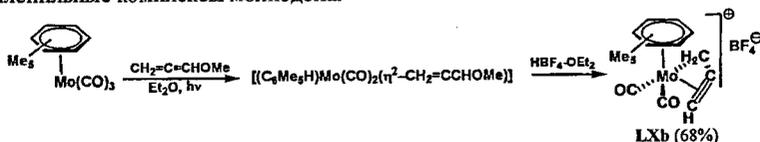


Схема 77

Полученный в данной работе материал свидетельствует о том, что

аллильные, олефиновые, винильные, алкинильные, алкиновые, пропаргильные, алленильные и алленовые производные находятся в генетической связи и их взаимные превращения являются важными для понимания каталитических и стехиометрических превращений этих типов комплексов, а также превращений ненасыщенных органических субстратов (олефинов, алкинов и алленов) на комплексах переходных металлов.

## 6. Синтез триосмиевых кластеров путем их взаимодействия с аллиловым и пропаргиловым спиртами и родственными соединениями.

Ранее уже отмечалось, что распространение найденного для моноядерных карбониллов метода синтеза аллильных комплексов на биядерные и кластерные карбонилы оказалось неудачным в связи с расщеплением в этих реакциях связей металл-металл (раздел 1.1, 1.3). Частичное сохранение кластерного остова наблюдалось только для реакций  $Os_3(CO)_{12}$  и это стало предпосылкой для более подробного изучения реакций аллилирования и пропаргилирования триосмиевых кластерных карбониллов, проходящих с сохранением кластерного треугольника.

### 6.1 Синтезы кластеров осмия с использованием аллилового спирта

Как уже упоминалось ранее, взаимодействие  $Os_3(CO)_{12}$  с аллиловым спиртом в присутствии  $HBF_4$  привело к смеси моноядерного производного XIV и трехъядерного катионного кластера XV с  $\eta^3$ -аллильным лигандом (Схема 14). Выделить XV в чистом виде не удалось. Комплекс XV был получен нами при поэтапном осуществлении реакции: сначала был получен  $(CO)_{11}Os_3(\eta^2-CH_2=CHCH_2OH)$  CV замещением лабильного MeCN лиганда в  $(CO)_{11}Os_3(MeCN)$  на  $CH_2=CHCH_2OH$ . Последующее протонирование CV в эфире при комнатной температуре дало комплекс XV (Схема 78) с высоким выходом (78%); его структура была установлена методом РСА.

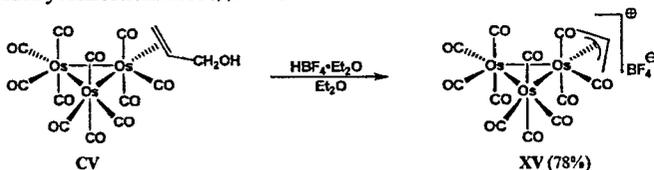


Схема 78

Взаимодействие  $Os_3(CO)_{10}H_2$  с аллиловым спиртом в присутствии кислоты неожиданно привело к образованию нейтрального кластера CV (Схема 79), строение и состав которого были установлены на основании данных ИК,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектров и элементного анализа. Формальный итог реакции – это биядерное окислительное присоединение связи C-O, проходящее с разрывом одной из связей осмий-осмий, и образование комплекса с мостиковым аллильным лигандом.

Эта реакция представляет собой единственный пример активации C-O связи аллилового спирта и переноса аллильного и гидроксильного фрагментов на кластерный остов, а также редкий пример мостикового  $C_3H_5$  лиганда.

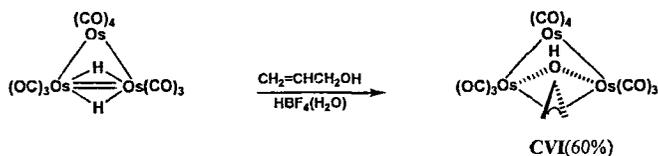


Схема 79

### 6.2 Синтезы кластеров осмия с использованием пропаргилового спирта и изопропенилацетилена. Протонирование триосмиевых комплексов.

Известны реакции додекакарбонила триосмия и его "активированных" производных с ацетиленами, приводящие к различным типам комплексов, в которых алкин координирован как с двумя, так и с тремя атомами осмия. Целью исследования, описываемого в этом разделе, был синтез аналогичных комплексов из пропаргилового спирта, его диметильного гомолога и изопропенилацетилена и выявление результата их протонирования. По аналогии с вышеописанными реакциями протонирования для моноядерных комплексов аллилового и пропаргилового спиртов априори можно было ожидать генерирования углерод-центрированного карбениевого центра и вовлечения его в кластерный каркас.

Взаимодействием пропаргилового спирта и диметилпропинола с  $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$  в эфире нами получены  $\eta^1:\eta^2:\eta^1$ -алкиновые комплексы CVII. Добавление  $\text{CF}_3\text{COOH}$  к раствору CVII ( $\text{R} = \text{H}$ ) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в ампуле ЯМР при  $-50^\circ\text{C}$  не привело к дегидратации алкинола и образованию катионного  $\mu_3$ -пропаргильного комплекса CVIII. Лишь действие более сильной кислоты  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  позволило получить катионный CVIII ( $\text{R} = \text{H}$ ) (Схема 80). В пользу этого свидетельствует, прежде всего, изменение сигналов  $\text{CH}_2$  группы от двух дублетов 3.80, 4.30 м.д. ( $J_{\text{AB}}$  13.5 Гц) до других дублетов при 3.70, 4.93 м.д. ( $J=5.0$  Гц). Кроме того, сигнал протона  $=\text{CH}$  при 9.3 м.д. в нейтральном комплексе смещается в слабое поле на 0.5 м.д. Кластер CVIII ( $\text{R} = \text{H}$ ) устойчив в растворе при температуре ниже  $-20^\circ\text{C}$ , а при повышении температуры появляются продукты разложения.

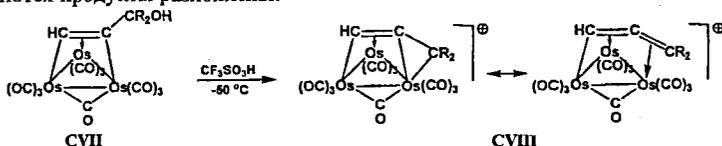


Схема 80

Более точно строение этого катионного кластера можно представить в виде двух резонансных структур.

Изучение спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР нейтрального CVII ( $\text{R} = \text{Me}$ ) и катионного CVIII ( $\text{R} = \text{Me}$ ) комплексов при  $-60^\circ\text{C}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  показало, что наибольшее изменение ( $\Delta\delta$  37 м.д. в слабое поле) химсдвигов при протонировании происходило для третичного углерода  $\text{CMe}_2$  117.02 м.д. В то же время для двух других атомов углерода  $\text{C}_3$  лиганда, наоборот, химсдвиги при протонировании смещаются в сильное поле ( $\Delta\delta$  15.5 м.д. для  $=\text{C}=\text{}$  и 7 м.д. для  $\text{HC}=\text{}$ ). Константа  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  практически не изменяется (163 и 162 Гц, соответственно), оставаясь

характерной для углерода при двойной связи. Положение полос поглощения  $\nu_{CO}$  мостиковой и терминальных карбонильных групп также изменяются мало. Все это свидетельствует, что структура комплекса также в основном сохраняется.

Таким образом, протонирование  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -пропинольного кластера CVII протекает как электрофильное элиминирование гидроксигруппы и образование связи металла с атомом углерода  $\text{CR}_2$  группы. Для выявления того, в какой степени эти закономерности соблюдаются при протонировании  $\mu_2$ -гидридо- $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -алкинильных комплексов, несущих на периферии лиганда гидроксигруппу или  $\text{C}=\text{C}$ -связь, нами синтезированы комплексы CIX и CX термоллизом в кипящем октане комплекса CVII с пропаргиловым спиртом и аналогичного производного с изопропенилацетиленом CXI и изучено их протонирование в ампуле ЯМР при  $-50^\circ\text{C}$  в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Схема 81)

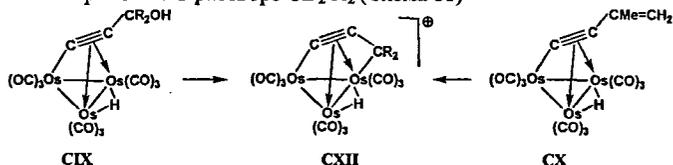


Схема 81

Добавление  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  к раствору этих комплексов в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  приводило к следующему изменению в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах: сигналы гидридного водорода при  $-23.5$  (CIX) и  $-23.34$  (CX) м.д., сигналы магнитно-эквивалентных метильных групп при  $1.8$  м.д. CIX и сигнал метильной группы при  $2.19$  м.д. CX, а также сигналы олефиновых протонов  $=\text{CH}_2$  группы, постепенно исчезали и появлялся один и тот же набор сигналов, а именно, гидридный при  $-22.9$  м.д. и два сигнала магнитно-неэквивалентных метильных групп при  $2.24$  и  $2.64$  м.д., что является характерным признаком образования катионного кластера CXII. С повышением температуры сигналы метильных групп коалесцируют при  $17^\circ\text{C}$  и сужаются при дальнейшем повышении температуры, указывая на образование связи карбениевого углерода с атомом осмия и на вырожденный  $\eta^1\text{:}\eta^1$ -обмен «карбениевого» углерода между двумя атомами металла, стянутыми гидридным лигандом (Схема 82). Найденная из анализа температурной зависимости свободная энергия составляет:  $G^\ddagger_{290} = 56.9 \pm 1.3$  кДж/моль $^{-1}$ . Катионный кластер CXII ( $\text{R} = \text{Me}$ ) недостаточно устойчив для выделения в индивидуальном виде, а CXII ( $\text{R} = \text{H}$ ) еще менее устойчив, чем его диметильный аналог.

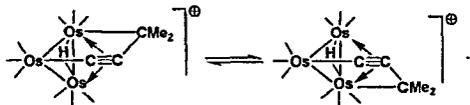
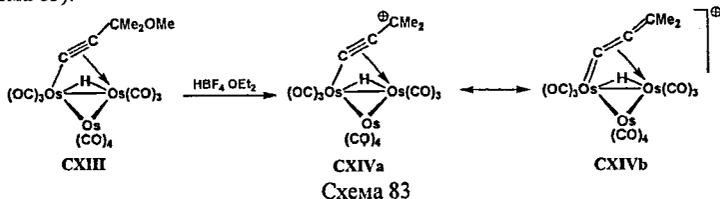


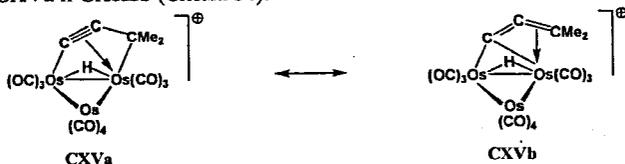
Схема 82

Взаимодействием  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$  с литиевым производным пропаргилметилового эфира синтезированы  $\eta^1\text{:}\eta^2$ -комплексы CXIII и изучено их протонирование действием  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в интервале температур от  $-60$  до  $-90^\circ\text{C}$ . После добавления кислоты к раствору кластера CXIII при  $-60^\circ\text{C}$  в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре появлялся новый набор сигналов:  $-19.82$  м.д. для гидридного лиганда и  $2.64$ ,  $2.18$  м.д. для неэквивалентных метильных групп, что свидетельствует об образовании катионного кластера CXIV за счет атаки протона по атому кислорода, элиминирования метанола и генерирования

карбениого иона в  $\alpha$ -положении к координированной тройной связи CXIVa (Схема 83).

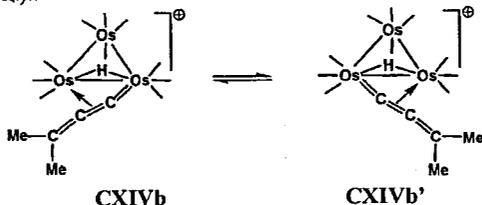


Дальнейшая стабилизация CXIVa может осуществляться путем мезомерного перераспределения электронной плотности с образованием  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -алленилиденового комплекса CXIVb или, далее, путем изгиба  $C_3$  фрагмента, смещающего группу  $CMe_2$  на связывающее расстояние с атомом осмия, что приводило бы к  $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^1$ -комплексу CXVa, по аналогии со схемой 81. Его электронное строение можно представить в виде резонансного гибрида структур CXVa и CXIVb (Схема 84).



Имеющиеся в нашем распоряжении данные  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии недостаточны для однозначного выбора между CXII и CXIII. На основании косвенных данных можно лишь предположить, что в данном случае более предпочтительна структура CXIVb. К сожалению, комплекс CXIV термически неустойчив и при повышении температуры до  $+10^\circ C$  превращается в нейтральный нонакарбонильный изопропилэтинильный кластер  $Os_3(\mu-H)(CO)_9(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^1-C\equiv CSHMe_2)$  CXVI.

$^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектры CXIV проявляют температурную зависимость. При повышении температуры до  $-5^\circ C$  резонансы метильных групп коллапсируют, что можно объяснить обменом в CXIVb и CXIVb' мостикового алленилиденового лиганда, приводящим к усреднению стереохимического окружения двух атомов осмия (Схема 85). Это хорошо согласуется с присутствием одной пары сателлитов при гидридных сигналах с КССВ  $^1J(^{187}Os-^1H)$ , равной 31 Гц..



В результате изучения температурной зависимости получены активационные параметры этого процесса:  $E_A = 53.1 \pm 1.7$  ккал/моль<sup>-1</sup>,  $H^\ddagger = 51.4 \pm 1.7$  кДж/моль<sup>-1</sup>,  $S^\ddagger = -3.8 \pm 1.5$  э.д.,  $G_{298}^\ddagger = 56.1$  кДж/моль

Можно предположить, что снижение устойчивости катионных кластеров связано с возрастанием электронодефицитности при увеличении ядерности кластеров. Кроме того, важную роль должна играть прочность связи М-М.

### 6.3 Реакции катионных кластеров осмия с трифенилфосфином.

Из приведенного ранее материала видно, что реакции с  $PPh_3$  приводили к различным новым типам комплексов. Особенно полезным оказалось применение его в качестве "ловушки" для реакционноспособных катионных частиц, что позволяло получить устойчивые фосфониевые производные. Очень полезными оказались такие реакции и в случае генерирования катионных кластеров.

Добавление избытка  $PPh_3$  к раствору **CXIV**, полученному *in situ* из комплекса с метоксиметилэтинилильным лигандом **CXIII** и  $HBF_4 \cdot OEt_2$ , при низкой температуре привело к образованию комплекса **CXVII** с тем же относительным расположением гидридного мостика и органического лиганда, который оказался достаточно устойчивым, был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован данными ИК, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектров, а также данными элементного анализа.

Следует также отметить, что из ЯМР спектров следует, что  $PPh_3$  присоединяется исключительно по  $\gamma$ -углероду кластера **CXI** (Схема 86).

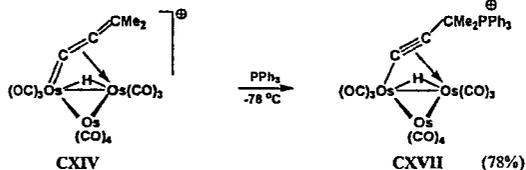


Схема 86

Добавление трифенилфосфина к раствору катионных кластеров **CVIII** при температуре  $-50 \div -60$  °С в  $CD_2Cl_2$  приводит к образованию новых фосфонийорганических производных **CXVIII** ( $R = H, Me$ ) с 4-электронным  $HC \equiv CCR_2(PPh_3)$  лигандом (Схема 87). В ИК спектрах **CXVIII** присутствуют полосы 1849 ( $R = H$ ) и 1845  $cm^{-1}$  ( $R = Me$ ), что свидетельствует о сохранении мостиковой CO в этом производном так же как и в его предшественниках **CVII** ( $R = H, Me$ ). <sup>1</sup>H ЯМР спектр **CXVIII** ( $R = H$ ), зарегистрированный при  $-20$  °С, содержит два дублета дублетов при 3.95 и 4.25 м.д.,  $J_{HH} \sim J_{HP} \sim 15$  Гц (протоны  $CH_2$ ), мультиплет фенильной группы и низкочастотный синглет при 8.55 м.д. ( $HC \equiv$ ).

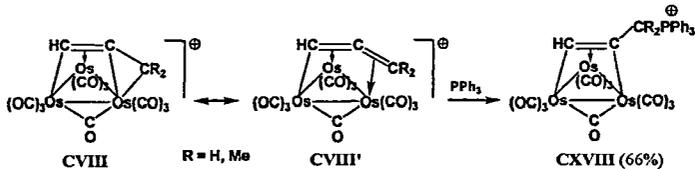


Схема 87

В отличие от комплекса **CVIII** катионный кластер **CXV** с 6-электронным

пропиндиальным лигандом испытывает атаку трифенилфосфина против ожидания не по  $\gamma$ , а по  $\alpha$ -атому углерода что приводит к фосфониоалленильному комплексу CXIX (Схема 88). Такого направления атаки не было в реакции  $PPh_3$  с CVIII, CXIV и биядерных катионных комплексов с пропаргильным лигандом типа  $Co_2(CO)_6(HC\equiv CCH_2)^+$ ,  $Cr_2Mo_2(CO)_4(HC\equiv CCH_2)^+$  и им подобных, где нуклеофил присоединялся исключительно по  $\gamma$ -углеродному атому  $C_3$ -лиганда. В  $^1H$  ЯМР спектре комплекса CXIX ( $R = H$ ) содержится два дублета дублетов неэквивалентных протонов  $CH_2$  группы с  $J_{HH} \sim J_{HP} \sim 2.8$  Гц и  $J_{HH} = 2.5$ ,  $J_{HP} = 3.7$  Гц, а также сигнал гидридного лиганда при  $-22.0$  м.д.

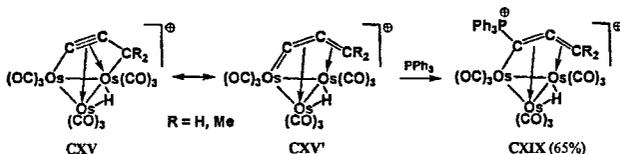


Схема 88

Аналогичная картина наблюдалась в спектре комплекса CXIX ( $R = Me$ ): два синглета при 1.99 и 2.09 м.д. для  $Me$  групп и синглет при  $-23.17$  м.д. гидридного лиганда. Малое значение  $KCCB$  H-N и H-P в CXVI ( $R = H$ ) и отсутствие спин-спинового взаимодействия в CXIX ( $R = Me$ ) согласуется с  $\alpha$ -положением трифенилфосфониевого заместителя.

Таким образом, в данной работе было изучено протонирование триосмиевых кластеров с координированным пропаргильным спиртом или его метиловым эфиром с различными типами координации ( $\eta^1:\eta^2$ ,  $\eta^1:\eta^2:\eta^1$ ,  $\eta^1:\eta^2:\eta^2$ ). Лабильные катионные комплексы с 3-, 5- и 6-электронными  $C_3$  лигандами изучены методом  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии.

В заключение можно сказать, что в зависимости от типа координации и ядерности металлического фрагмента нуклеофильную атаку можно направлять по  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  атому углерода  $C_3$  лиганда, полученного при протонировании координированного пропаргильного спирта.

## Выводы

1. Предложен новый «трехкомпонентный» подход к катионным комплексам, состоящий в одновременном действии органического ненасыщенного субстрата и борфтористоводородной кислоты на металлкарбонильный комплекс в условиях фотохимической или термической реакции. Для большинства изученных реакций феноменология процесса состоит в координации субстрата, его протонирования с промежуточным образованием карбениевого центра и вовлечения последнего в координационную сферу металла. Посредством подбора субстрата и условий реакции с помощью этого простого и универсального подхода:

– из аллиловых спиртов и сопряженных диенов синтезирован большой набор новых катионных  $\eta^3$ -аллильных комплексов металлов 6-9 групп («катионное аллирование» карбониллов металлов); изучена их стереохимия и реакции нуклеофильного присоединения по аллильному лиганду;

– из пропаргильного спирта или его производных впервые получены комплексы нового структурного типа –  $\eta^3$ -пропаргильные комплексы переходных металлов. Исследовано их строение, динамика и необычные реакции, давшие возможность получить целый ряд соединений нового типа с аллильными и алленовыми лигандами, содержащими гетероатомные заместители;

– синтезированы аренацетиленовые хелатные комплексы хрома, обнаружены их перегруппировки в аренаалленовые хелаты, изучены их стереохимия и протонирование, приводящее к катионным арен- $\eta^2$ -винильным и аренааллильным хелатам;

– получены новые комплексы с алленами, изучена их стереохимия, впервые идентифицированы все три возможных изомера для монозамещенных алленов. Показано, что алленовый лиганд может протонироваться по центральному, терминальному атому углерода, а также по атому кислорода координированного метоксиаллена и алленилкарбинола с образованием катионных  $\eta^3$ -аллильных,  $\eta^2$ -винильных,  $\eta^3$ -пропаргильных и  $\eta^3$ -бутадиенильных комплексов;

– предложен метод синтеза  $\eta^2$ -олефиновых и  $\eta^4$ -диеновых комплексов за счет «кислотного» расщепления связи металл-металл в биядерных карбонилах в присутствии алкена или диена;

– изучена возможность синтеза катионных кластеров с аллильными и пропаргильными лигандами. Получены как устойчивые аллильные, так и лабильные кластеры осмия с 4, 5 и 6 электронными  $C_3R_3$  и  $C_3R_2$  ( $R = H, Me$ ) лигандами. Найдено, что 4 и 5 электронные производные присоединяют  $PPH_3$  по  $\gamma$ -углероду, а 6 электронные – по  $\alpha$ -углероду лиганда, что является беспрецедентным для катионных полиядерных комплексов пропаргильного типа.

2. Изучено протонирование фосфониовинильных и фосфониоалленильных комплексов марганца и рения, приводящее к катионным фосфониоолефиновым и фосфониоалленовым производным, соответственно. Методом DFT выявлено, что процесс протекает через присоединение протона по атому металла с образованием гидридного комплекса, переходящего в результате C,H-восстановительного элиминирования сначала в  $\eta^2$ -C-H-агостический и затем в  $\eta^2$ -олефиновый комплексы.

3. Окисление фосфониостирильных комплексов марганца привело к устойчивым на воздухе парамагнитным комплексам  $[Cr(CO)_2Mn^+-C(P^+R_3)=CHPh]BF_4^-$ . Соединения этого типа могут быть перспективными в качестве катализаторов радикальных реакций.

4. Предложен новый, не имеющий аналогий метод синтеза моно- $(Cr(dmpc)MnC\equiv CR)$  и бис-алкинильных *транс*- $(dmpc)_2Mn(C\equiv CR)_2$  устойчивых парамагнитных комплексов марганца (II), заключающийся в одновременном действии бис(диметилфосфино)этана и алкина  $HC\equiv CR$  (или  $Me_3SnC\equiv CR$ ) на манганокены. Показано, что протонирование этих алкинильных комплексов приводит к их окислению с сохранением структуры до катионных моно- и бис-алкинильных производных Mn(III), а не к винилдиеновым производным, как это имеет место для диамагнитных алкинильных комплексов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

*Статьи в журналах и авторские свидетельства*

1. Несмеянов А.Н., Кривых В.В., Тайц Е.С., Рыбинская М.И., Магомедов Г.К.-И. Способ получения катионных ареналлидкарбонильных комплексов хрома. Авторское свидетельство СССР 794017, 1979.
2. Nesmeyanov A.N., Krivykh V.V., P'inskaya E.S., Rybinskaya M.I. Cationic Areneallydicarbonylchromium Complexes. *J. Organometal. Chem.*, 1981, 209, 309-321.
3. Кривых В.В., Ильминская Е.С., Рыбинская М.И. Аренациетиленовые хелатные комплексы хрома. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, 1897-1900.
4. Рыбинская М.И., Кривых В.В., Гусев О.В., Ильминская Е.С. Обратимая перегруппировка  $\pi$ -ацетиленовых комплексов хрома в  $\pi$ -алленовые. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, 2842.
5. Магомедов Г.К.-И., Морозова Л.В., Медведева А.В., Сигачёв С.А., Кривых В.В., Ильминская Е.С., Рыбинская М.И. Способ получения предельных альдегидов. Авторское свидетельство СССР 1021456, 1983.
6. Рыбинская М.И., Кривых В.В. Новые металлоорганические хелаты с арен- и циклопентадиенилсодержащими лигандами. *Координационная химия.*, 1983, 9, 435-453.
7. Кривых В.В., Гусев О.В., Рыбинская М.И. Синтез и некоторые свойства циклопентадиенилаллидкарбонильного катионного комплекса марганца. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, 644-648.
8. Кривых В.В., Ильминская Е.С., Рыбинская М.И. Ионное гидрирование ацетилен- и алленаренхромдикарбонильных комплексов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, 1911-1913.
9. Кривых В.В., Гусев О.В., Петровский П.В., Рыбинская М.И. Синтез катионных аренхром- и циклопентадиенилмарганецдикарбонилаллильных комплексов с использованием диенов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, 2635-2637.
10. Кривых В.В., Гусев О.В., Рыбинская М.И. Синтез катионных диеновых комплексов кобальта. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, 2835.
11. Peterleitner M.G., Tolstaya M.V., Krivykh V.V., Denisovich L.I., Rybinskaya M.I. Electrochemical substitution of the carbonyl group for a phosphorous ligand in arenechromium tricarbonyl complexes. *J. Organometal. Chem.*, 1983, 254, 313-315.
12. Кривых В.В., Гусев О.В., Рыбинская М.И. Синтез катионных циклопентадиенилаллилкарбонильных комплексов кобальта. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1984, 1178-1180.
13. Магомедов Г.К.-И., Морозова Л.В., Сигачёв С.А., Кривых В.В., Тайц Е.С., Рыбинская М.И. Катализ катионными комплексами борфторидов ареналлидхромдикарбониллов процессов карбонилирования олефинов. *ЖОХ*, 1986, 1119-1123.
14. Кривых В.В., Гусев О.В., Петровский П.В., Рыбинская М.И. Синтез катионных аллилкарбонильных комплексов металлов VI группы и железа. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1986, 1400-1404.
15. Кривых В.В., Гусев О.В., Петерлейтнер М.Г., Денисович Л.И., Рыбинская М.И. Синтез катионных этиленовых и диеновых комплексов из металлокарбонильных соединений, содержащих связь металл-металл. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1986, 1440-1443.
16. Петерлейтнер М.Г., Толстая М.В., Кривых В.В., Денисович Л.И., Рыбинская М.И., Кравцов Д.Н. Электрохимическое замещение карбонильной группы на

- фосфорный лиганд в аренхромтрикарбонильных комплексах и электрохимия аренхелатов хрома. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1986, 662-667.
17. Кривых В.В., Гусев О.В., Петровский П.В., Рыбинская М.И. Синтез катионных диеновых комплексов молибдена и кобальта из нейтральных аллильных соединений путём обмена лигандов в сильной протонной кислоте. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1987, 1655-165
  18. Кривых В.В., Гусев О.В., Рыбинская М.И. Реакции катионных аллильных комплексов с металлоорганическими нуклеофилами. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1987, 2606-2609.
  19. Кривых В.В., Тайц Е.С., Рыбинская М.И. Алленилфосфониевые комплексы хрома и марганца. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1987, 2866.
  20. Krivykh V.V., Asunta T., Gusev O.V., Rybinskaya M.I. Synthesis of Cationic Allyl Complexes from Trinuclear Carbonyl Clusters of Iron, Ruthenium and Osmium. *J. Organometal. Chem.*, 1988, 338, 55-58.
  19. Туник С.П., Власов А.В., Никольский А.Б., Кривых В.В., Рыбинская М.И. Фотохимический синтез нитрильных производных  $Rh_6(CO)_{16}$ . *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1988, 2878.
  20. Krivykh V.V., Gusev O.V., Rybinskaya M.I. Synthesis of Cationic Allyl- and Dienecarbonyl Complexes of Group VI-VIII Metals in the Presence of Strong Protonic Acids. *J. Organometal. Chem.*, 1989, 362, 351-362.
  21. Krivykh V.V., Gusev O.V., Petrovskii P.V., Rybinskaya M.I. Investigation of Stereochemistry of Transition Metal Allyl Cationic Complexes. *J. Organometal. Chem.*, 1989, 366, 129-145.
  22. Кривых В.В., Тайц Е.С., Петровский П.В., Рыбинская М.И. Моноядерные катионные арендикарбонильные комплексы Мо и W с  $\eta^3$ -пропаргильными лигандами. *Металлоорганическая химия*, 1989, 2, 939.
  23. Asunta T., Rissanen K., Krivykh V.V., Rybinskaya M.I. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of  $\eta^3$ -Allylundecacarbonyl Triosmium Tetrafluoroborate. *J. Organometal. Chem.*, 1989, 372, 411-416.
  24. Туник С.П., Власов А.В., Никольский А.Б., Кривых В.В., Рыбинская М.И. Синтез монозамещённых производных гексадекакарбонилгексаародия. *Металлоорганическая химия*, 1990, 3, 387-390.
  25. Рыбинская М.И., Каганович В.С., Кривых В.В., Кудинов А.Р., Гусев О.В. Синтез катионных  $\pi$ -комплексов переходных металлов в сильных протонных кислотах. *Металлоорганическая химия*, 1990, 3, 876-880.
  26. Гусев О.В., Кривых В.В., Рубежов А.З. Синтез катионных  $\pi$ -комплексов переходных металлов с использованием протонных кислот. *Металлоорганическая химия*, 1991, 4, 233-246.
  26. Туник С.П., Власов А.В., Никольский А.Б., Кривых В.В., Рыбинская М.И. Каталитическая изомеризация непредельных соединений кластерами  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Rh_6(CO)_{15}CH_3CN$  и получение кластеров  $Rh_6(CO)_{15}(\eta^2\text{-алкен})$ . *Металлоорганическая химия*, 1991, 4, 586-593.
  27. Krivykh V.V., Taitis E.S., Petrovskii P.V., Struchkov Yu.T., Yanovsky A.I. First Example of the  $\eta^3$ -Prop-2-ynyl Lygand; Synthesis and Reactivity of Cationic ( $\eta^3$ -Prop-2-ynyl)arenedicarbonylmolybdenum Complexes; X-ray Structure of  $[Mo(CO)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5\text{H})(\eta^3\text{-HCCCH}_2)]^+ BF_4^-$ . *Mendeleev Communications*, 1991, 103-104.

28. Кривых В.В. Синтез комплексов металлов VI, VII групп на основе функциональнозамещённых ацетиленов и алленов. *Металлоорганическая химия*, 1992, 5, 213-227.
29. Кривых В.В., Авчук С.В., Петровский П.В., Козырева Н.М., Чернышёв А.В. Стиролхромдикарбонильные комплексы с аллильным и трифенилфосфиновым лигандами. *Металлоорганическая химия*, 1993, 6, 143-147.
30. Кизас О.А., Кривых В.В., Воронцов Е.В., Коридзе А.А. Протонирование кластеров  $Os_3(\mu-H)(CO)_9(\mu_3-\sigma, \eta^2-C \equiv CR)$ ,  $R = CMe_2OH$ ,  $CMe = CH_2$ . *Изв. АН, Сер. хим.*, 1993, 1144-1145.
31. Кривых В.В., Барыбин М.В., Петровский П.В. Синтез и изомерия метоксиалленовых производных цимантрена. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1994, 1488-1490.
32. Кривых В.В., Кизас О.А., Воронцов Е.В., Коридзе А.А. Синтез и протонирование кластера  $Os_3(\mu-H)(CO)_{10}(\mu-\sigma, \eta^2-C \equiv CMe_2OMe)$ . *Изв. АН Сер. хим.*, 1996, 2990-2992.
33. 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  $Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-2\sigma, \eta^2-HC \equiv CR)$  and  $Os_3(\mu-H)(CO)_9(\mu_3-\sigma, 2\eta^2-C \equiv CR)$  ( $R = CH_2OH$ ,  $CMe_2OH$ ,  $CMe = CH_2$ ). *J. Organometal. Chem.*, 1996, 508, 39-47.
34. Krivykh V.V., Eremanko I.L., Veghini D., Petrunenko I.A., Pontney D.L., Unsel D., Berke H. Stable paramagnetic bis(alkynyl)manganese complexes. *J. Organometal. Chem.*, 1996, 511, 111-114.
35. Tunik S.P., Vlasov A.V., Krivykh V.V. Synthesis of  $Rh_6(CO)_{16}$  acetonitrile substituted derivatives  $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$ ,  $x=1,2$ . *Inorg. Syntheses*, 1997, 31, 239-244.
36. Kheradmandan S., Krivykh V. V., Berke H., Reaction of  $MeCpMn(dmpe)I$  with alkynes: New routes to 17- and 16-electron dinuclear manganese complexes. *Chimia*, 1998, 52, 453.
40. Unsel D., Krivykh V.V., Heinze K., Wild F., Artus G., Schmale H., Berke H. Versatile Routes to Mono- and Bis(alkynyl) Manganese(II) and Manganese(III) Complexes via Manganocenes. *Organometallics*, 1999, 18, 1525-1541.
41. Тайц Е.С., Петровский П.В., Кривых В.В. Синтез аренацетиленовых хелатных комплексов хрома с терминальной тройной связью, их обратимая перегруппировка в аренаалленовые хелаты и присоединение по тройной связи. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, 1168-1175.
42. Тайц Е.С., Петровский П.В., Кривых В.В.  $\eta^3$ -Пропаргильные комплексы молибдена, вольфрама и рения. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, 1796-1803.
43. Kizas O.A., Krivykh V.V., Vorontsov E.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Koridze A.A. Reaction of Cationic Cluster  $[Os_3(\mu-H)(CO)_{10}(\mu-\eta^1, \eta^2-C \equiv C-CMe_2)]BF_4$  with Triphenylphosphine. Formation and Transformations of the  $\sigma$ -Acetylide Cluster  $[Os_3(\mu-H)(CO)_{10}(PPh_3)(\sigma-C \equiv C-CMe_2PPh_3)]BF_4$  and Two Isomeric Clusters  $[Os_3(\mu-H)(CO)_9(PPh_3)(\mu-\sigma, \eta^2-C \equiv C-CMe_2 PPh_3)]BF_4$ . *Organometallics*, 2001, 20, 4170-4177.
44. В.А.Конева, В.В.Кривых, Индуцируемое переносом электрона замещение карбонильных лигандов в кластерах кобальта. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2001, 2368-2369.

45. А.Г.Беленькая, Ф. М. Долгушин, М. Г. Петерлейтнер, П. В. Петровский, В. В. Кривых. Синтез и редокс-свойства бис-ферроценилэтинильных производных бис(диметилфосфиноэтан)марганца. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2002, 160-164.
46. В. В. Кривых, Е. С. Тайц, С. П. Солодовников, И.В. Глухов, М. Ю. Антипин, Н. А. Устынюк, Устойчивые 17e комплексы  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{PR}_3)=\text{CHPh}]\text{PF}_6$ . *Изв. АН, Сер. хим.*, 2007, № 7, 1423–1424.
47. И.Д.Гришин, В.В.Кривых, А.А.Щепалов, Е.С.Тайц, Н.А.Устынюк, Д.Ф.Гришин. Устойчивые 17e комплексы марганца в синтезе макромолекул. *Изв. АН, Сер.хим.*, 2009, 1808-1813.
48. V.V.Krivykh, I.V.Glukhov Cationic  $\eta^3$ -butadienyl complexes of chromium and manganese, *Mendeleev Communications*, 20, 2010, 177-179.
49. V. V. Krivykh, D. A. Valyaev, K. I. Utegenov, A. M. Mazhuga, E. S. Taits, O. V. Semeikin, P. V. Petrovskii, I. A. Godovikov, I. V. Glukhov, N. A. Ustynyuk, Protonation of zwitterionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ : Experimental and DFT study. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 201-211.
50. K.I.Utegenov, V.V.Krivykh, I.V.Glukhov, P.V.Petrovskii, N.A.Ustynyuk, Protonation of manganese phosphonioallenyl complexes. *J.Organometal.Chem.*, 2011, 696, 3408-3414.

Подписано в печать: 08.10.2013

Заказ № 8838 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)