

На правах рукописи

**Синяков Анатолий Евгеньевич**

**РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ ГЕТЕРОКУМУЛЕНОВ И НИТРИЛОВ  
ПО СВЯЗИ ВОЛЬФРАМ(РЕНИЙ)-ХЛОР.**

02.00.01.-неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук.

**Научный руководитель:** кандидат химических наук  
Овчинникова Наталия Анатольевна.

**Официальные оппоненты:** член-корреспондент РАН, профессор  
Еременко Игорь Леонидович

кандидат химических наук  
Беляев Александр Николаевич

**Ведущая организация:** Московская Государственная  
Академия тонкой химической  
технологии им. М.В.Ломоносова.

Защита диссертации состоится 7 октября 2003 года в 11 часов на за-  
седании Диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей  
и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991,  
ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН  
по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан 5 сентября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Очертянова Л.И.

2003-A  
13462

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы** Реакции внедрения ненасыщенных соединений по связи металл-лиганд лежат в основе многих превращений, происходящих с участием соединений переходных металлов, в том числе каталитических процессов. Среди них наиболее хорошо изучены реакции внедрения по связям М-Н и М-С, имеющие большое практическое значение для органического синтеза. Что касается примеров внедрения по связям М-О и М-N, то они немногочисленны, а для связей М-Гал. - единичны. Ранее было показано, что наличие донорных молекул в координационной сфере комплекса стимулирует внедрение по связи металл-хлор. Исследования конкурентной способности лигандов двух видов к внедрению по связи металл-галоген (например, присоединение сочетания ацетонитрила с органическими изоцианатами или диоксидом серы к высшим хлоридам ниобия, тантала и молибдена) позволили осуществить гетеромолекулярное внедрение по связи металл-лиганд. Кроме того, было обнаружено, что перевод продукта внедрения в раствор, либо его гидролиз приводит к циклизации цепочечного лиганда с образованием соответствующего гетероцикла. Такой подход открывает новые возможности для направленного синтеза соединений во внутренней сфере комплекса за счет «сшивания» различных молекул и позволит получать как новые соединения, так и уже известные в одну стадию, селективно и при мягких условиях синтеза. Поэтому, представляется актуальным в рамках данной работы, на примере реакции гексахлорида вольфрама и пентахлорида рения с этилизоцианатом и этилизотиоцианатом, а также их сочетаний с нитрилами, изучить их реакционную способность по отношению к связям  $W(Re)-Cl$  и, в случае реализации реакции внедрения, разработать методы их получения.



**Цель работы** - направленный синтез продуктов внедрения гетерокумуленов, а также их сочетаний с нитрилами в гексахлорид вольфрама и пентахлорид рения; изучение влияния электронной конфигурации центрального атома, соотношения компонентов, природы растворителя и температурных условий опыта на состав и строение образующихся комплексов.

**Научная новизна.**

- На примере реакций  $WCl_6$  и  $ReCl_5$  с  $EtNCO$  и  $EtNCS$  впервые осуществлено внедрение гетерокумуленов по связи  $W(Re)$ -Гал.
- Установлено, что частичный гидролиз продуктов мультисвязного внедрения приводит к циклизации цепочечного лиганда.
- На примере реакции  $WCl_6$  с  $EtNCO$  в дихлорэтано показано, что в зависимости от температурных условий синтеза, реализуется различное строение гетероцикла, образующегося при гидролизе продукта внедрения.
- Обнаружена взаимная активация гетерокумуленов и нитрилов к совместному (гетеромолекулярному) внедрению по связи металл-галоген в зависимости от типа радикала нитрила.

**Практическое значение работы.** Полученные в данной работе результаты открывают новые возможности для разработки методов целенаправленного и селективного синтеза новых соединений со сложными лигандами на основе реакций внедрения по связи вольфрам(рений)-хлор. Образующиеся при этом комплексы могут служить основой для получения гетероциклических соединений применяемых в производстве красителей, гербицидов, термостойких полимеров и противоопухолевых препаратов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработка методов синтеза продуктов внедрения гетерокумуленов в гексахлорид вольфрама и пентахлорид рения в среде дихлорэтана и ацетонитрила, а также при реакции с бензонитрилом.
2. Осуществление циклизации цепочечных лигандов при полном или частичном гидролизе комплексов.
3. Исследование строения образующихся соединений.

**Апробация работы.** Материалы исследований докладывались на XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (г. Иваново, 1999), на XX Международной конференции по координационной химии (г. Ростов-на-Дону, 2001 г.), на 15-ом Международном конгрессе «Chemical and Process Engineering» (г. Прага, 2002) и на ежегодных конкурсах-конференциях научных работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН в 1999-2001 г. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №№ 99-03-32812а и 00-15-97432).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и тезисах 4 докладов на Российских и Международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на *116* страницах печатного текста и содержит *13* таблиц и *33* рисунка. Список цитируемой литературы включает *93* наименований.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана общая характеристика работы, показана актуальность исследования и сформулированы цель и задачи работы.

I. **Обзор литературы** Литературный обзор состоит из трех глав, в которых приводится обзор имеющихся в литературе сведений о реакциях внедрения органических изоцианатов, изотиоцианатов и нитрилов по связям метал-лиганд, обсуждается влияние электронных и пространственных эффектов, а также реакционных условий на состав и строение образующихся продуктов.

II. **Экспериментальная часть** В этой главе приведены методики синтеза продуктов внедрения и, в некоторых случаях, соединений, образующихся при их частичном или полном гидролизе. Все операции, связанные с синтезом и выделением комплексов, проводили в атмосфере сухого аргона. При проведении реакций использовали свежеприготовленные  $WCl_6$  и  $ReCl_5$  и тщательно осушенные растворители.

В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (элементный анализ на C, H, N и S проводили на CHNS-анализаторе Carlo Erba EA 1108<sup>1</sup>, анализ на Cl - по методу Фольгарда), ИК-спектроскопии (Specord 75 IR в области 4000-400  $cm^{-1}$  и Nexus фирмы «Nicolet»<sup>2</sup> в области 4000-200  $cm^{-1}$ ), MALDI масс-спектрометрии (на приборе Vision 2000 фирмы «Finnigan Mat»<sup>3</sup>) и рентгеноструктурного анализа (на автоматических дифрактометрах Enraf Nonius CAD-4 и Bruker Smart 1000 CCD)<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> Химический анализ выполнен в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Длинноволновые ИК-спектры записаны в ЦКП ИОНХ РАН

<sup>3</sup> MALDI масс-спектрометрическое исследование выполнено А.В.Стрелецким в лаборатории масс-спектрометрии ИБХ РАН.

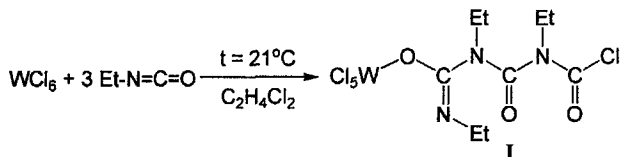
<sup>4</sup> Рентгеноструктурный анализ соединения IV выполнен Горбуновой Ю.Е. в ИОНХ РАН, комплексов II, VIII и XIII - Александровым Г.Г. в Центре рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН.

### III. Обсуждение результатов

#### III.1. Реакции гексахлорида вольфрама и пентахлорида рения с гетерокумуленами в среде дихлорэтана

Установлено, что взаимодействие  $WCl_6$  с  $EtNCO$  в дихлорэтано при комнатной температуре независимо от соотношения компонентов приводит к присоединению трёх молекул изоцианата с образованием диамагнитного соединения I. Наличие в ИК-спектре I трех интенсивных полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям двух  $C=O$  ( $1776$  и  $1722\text{ см}^{-1}$ ) и одной  $C=N$  ( $1570\text{ см}^{-1}$ ) связей, в сочетании с единичной полосой  $\nu(C-Cl)$  ( $839\text{ см}^{-1}$ ), позволяет предположить, что все три молекулы изоцианата внедрены по одной и той же связи  $W-Cl$  с образованием цепочечного лиганда. С этим предположением согласуется высокое значение  $\nu(C=O)$  при  $1776\text{ см}^{-1}$  характерное для карбонильных групп, связанных с атомом хлора [1, р. 67].

Следует отметить, что наличие в ИК-спектре I полосы ( $1570\text{ см}^{-1}$ ), характерной для валентных колебаний имино-группы, свидетельствует о внедрении одной из молекул изоцианата за счет раскрытия карбонильной связи, а ее низкое значение - о том, что содержащий имино-группу фрагмент является ближайшим в цепи к атому вольфрама:



Можно предположить, что такое строение лиганда реализуется за счет внедрения первой молекулы изоцианата по связи  $W-Cl$  с раскрытием  $C-O$  связи карбонильной группы, а внедрение следующих

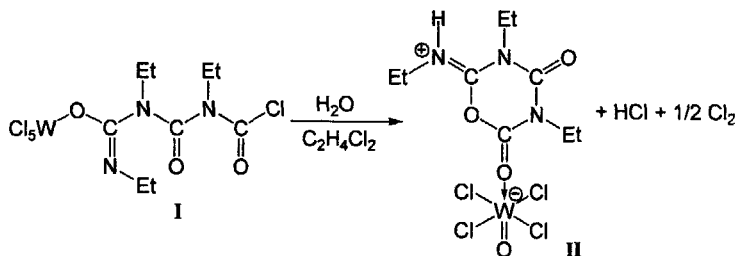




и одну C=O группы. Строение этого тримера согласуется со сделанным на основании ИК-спектроскопии выводом о характере связывания изоцианатных фрагментов в цепочечном лиганде продукта внедрения I.

Поскольку молекулярный комплекс II содержит протонированный, а, следовательно, положительно заряженный органический лиганд, следует ожидать наличия отрицательного заряда на его центральном атоме. В этом случае степень окисления вольфрама должна равняться +5, что подтверждается наличием у комплекса II парамагнитных свойств, характерных для соединений пятивалентного вольфрама ( $\mu_{\text{эф}} = 1,67$  м.Б.).

Учитывая тот факт, что восстановление вольфрама при гидролизе комплекса I сопровождается выделением газообразного хлора, схему гидролиза можно записать следующим образом:



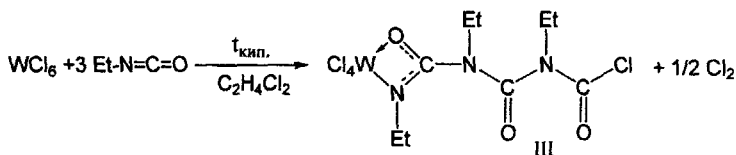
Отсутствие в области  $1850\text{--}1798\text{ см}^{-1}$  ИК-спектра продукта внедрения I полосы характерной для  $\nu(\text{C}=\text{O})$  колебаний карбонильной группы циклических сложных эфиров [2] (в спектре II она находится при  $1800\text{ см}^{-1}$ ), позволяет утверждать, что циклизация изоцианатных фрагментов происходит именно на стадии гидролиза комплекса I.

Обнаружено, что реакция  $\text{WCl}_6$  с  $\text{EtNCO}$  в среде дихлорэтана при температуре кипения приводит, независимо от соотношения компонентов, к присоединению трех молекул изоцианата. Взаимодейст-

вие сопровождается восстановлением вольфрама W(VI) до W(V) и выделением газообразного хлора, в результате чего образуется парамагнитное соединение III. Наличие в ИК-спектре III четырех полос, отвечающих валентным колебаниям двойных связей (1778, 1732, 1686 и 1572  $\text{см}^{-1}$ ), в сочетании с единичной полосой  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  при 834  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствует о внедрении всех молекул изоцианата по одной и той же связи W-Cl и образовании цепочечного лиганда.

Полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1778 и 1732  $\text{см}^{-1}$  близки по значению к колебательным характеристикам внедренных изоцианатных фрагментов цепочечного лиганда в I, в то время как оставшиеся две полосы - 1686 и 1572  $\text{см}^{-1}$  характерны для колебаний хелатного, *N,O*-координированного, изоцианатного фрагмента [3].

Объяснить образование такого хелата в продукте внедрения III можно тем, что элиминирование хлора из координационной сферы вольфрама, происходящее при термоллизе первоначально образующегося комплекса I, приводит к понижению координационного числа вольфрама и делает возможным координацию к нему атома азота имино-группы цепочечного лиганда:



Подтверждением различного строения лигандов в комплексах I и III является образование при гидролизе III триэтилизоцианурата (IV), представляющего собой, судя по данным  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и РСА, тример этилизоцианата в котором, в отличие от продукта гидролиза I, все изоцианатные фрагменты связаны только через C-N связи (Рис. 2). В ИК-спектре IV присутствует единичная полоса при 1690  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  колебаниям трех эквивалентных карбонильных групп.

Как и в случае образования циклического тримера при гидролизе I, можно утверждать, что образование триэтилизотиоцианурата происходит только на стадии щелочного гидролиза комплекса III, так как в ИК-спектре III содержится четыре полосы, отвечающих

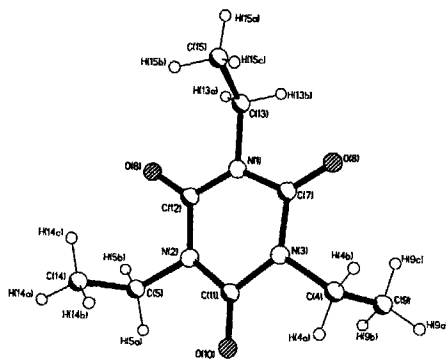
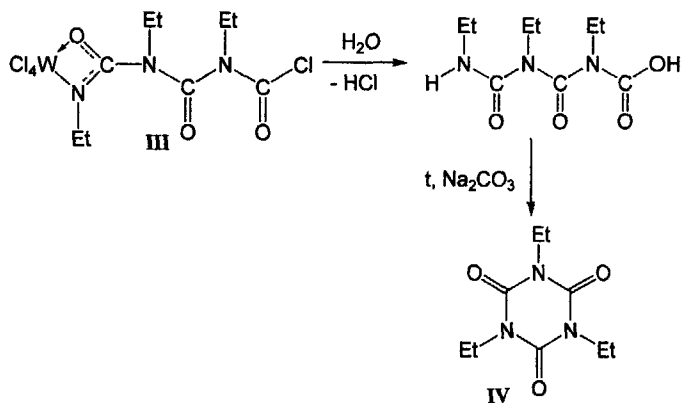


Рис. 2

валентным колебаниям двойных связей, в то время как координированные изоцианураты дают только две полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (около  $1730$  и  $1630 \text{ см}^{-1}$  [2]).

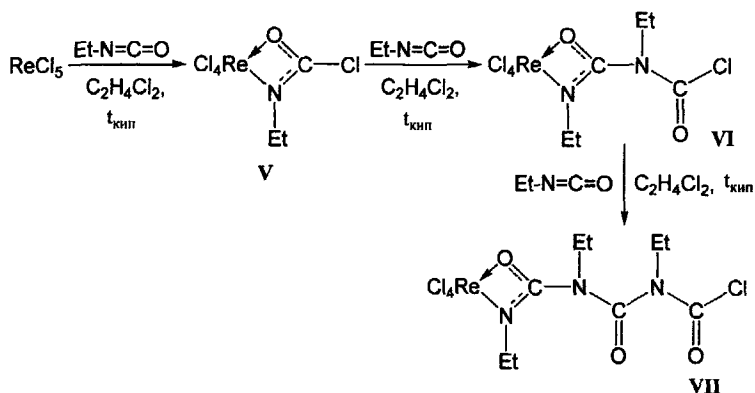
Прямым доказательством такого хода реакции служит наличие в масс-спектре III, помимо пика молекулярного иона  $[\text{M}]^+$  ( $573,9 \text{ m/z}$ ), сигналов относящихся к продуктам его гидролиза. Один из них, при  $231,0 \text{ m/z}$ , отвечающий иону  $[(\text{EtNCO})_3\text{H}_2\text{O}]^+$ , служит доказательством наличия в III цепи, содержащей три внедрённых по связи вольфрам хлор изоцианатных фрагмента. Образование этого иона возможно только в случае гидролиза цепочечного лиганда, так как циклические тримеры (изоцианураты) с водой не реагируют. Кроме того, из литературы известно, что продукты внедрения по связи металл-галоген органических изоцианатов (в том числе содержащие хелатный изоцианатный фрагмент) при гидролизе дают производные аминокислот [3]. Это позволяет однозначно отнести сигнал при  $231,0 \text{ m/z}$  к производному карбамоилаллофановой кислоты -  $\text{HN}(\text{Et})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Et})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Et})-\text{COOH}$ .

Совокупность полученных результатов позволяет представить схему гидролиза следующим образом:



Присоединение этилизоцианата к пентахлориду рения, в отличие от реакции с гексахлоридом вольфрама, происходит только при температуре кипения и приводит, в зависимости от соотношения компонентов, к образованию продуктов моно- (V), ди- (VI) и тримолекулярного (VII) внедрения.

В ИК-спектре продукта мономолекулярного внедрения в области двойных связей присутствуют две полосы при  $1688$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям *N,O*-координированного изоцианатного фрагмента, образующего с атомом рения четырёхчленный цикл. В продуктах ди- и тримолекулярного внедрения наряду с этими, сохранившимися почти без изменений, сигналами присутствуют полосы характерные для валентных колебаний концевых карбонильных групп при  $1760 \text{ см}^{-1}$  (VI) и  $1786, 1747 \text{ см}^{-1}$  (VII). Сочетание этих сигналов с единичными полосами  $\nu(\text{C-Cl})$  колебаний при  $890$  (VI) и  $887 \text{ см}^{-1}$  (VII) свидетельствует об образовании в результате внедрения цепочечных лигандов:



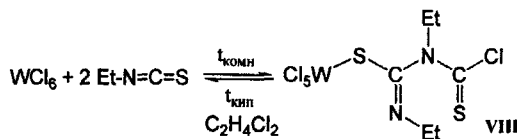
На основании близости спектральных данных для комплекса VII и его вольфрамового аналога III, можно сделать вывод о том, что они изоструктурны.

Взаимодействие гексахлорида вольфрама с избытком этилизоотиоцианата в растворе дихлорэтана происходит обратимо и приводит к присоединению двух молекул гетерокумулена с образованием диамагнитного комплекса VIII.

В ИК-спектре VIII в области двойных связей присутствуют две полосы при  $1596$  и  $1531 \text{ см}^{-1}$ , которые в сочетании с единичной полосой  $\nu(\text{C-Cl})$  при  $850 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о внедрении двух молекул изотиоцианата по одной и той же связи W-Cl с образованием цепочечного лиганда.

Следует отметить, что полоса при  $1596 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний иминогруппы, образовавшейся при внедрении органического изотиоцианата по связи металл-лиганд за счет раскрытия одной из связей группы C=S [4], тогда как полоса при  $1531 \text{ см}^{-1}$  типична для валентных колебаний тиамидной группы, связанной с атомом хлора (N-C(S)-Cl). Так, например, для N,N-диметилтиокарбамид-хлорида эта величина составляет  $1520 \text{ см}^{-1}$  [5]. Поэтому, можно предположить, что цепочечный лиганд в продукте

внедрения VIII состоит из двух, различным образом связанных изотиоцианатных фрагментов:



С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что при частичном гидролизе комплекса VIII образуется ионное соединение  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_3]^+[\text{WOCl}_5]^-$  (IX), содержащее в качестве катиона производное дитиазолидина, в котором два изотиоцианатных фрагмента связаны с атомом серы (Рис. 3).

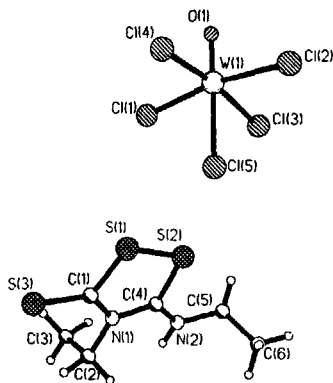
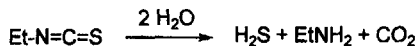
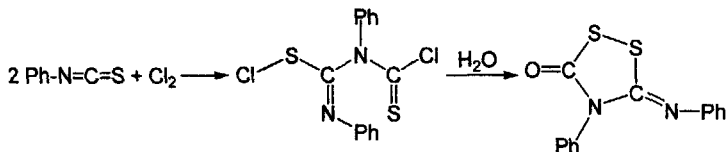


Рис. 3

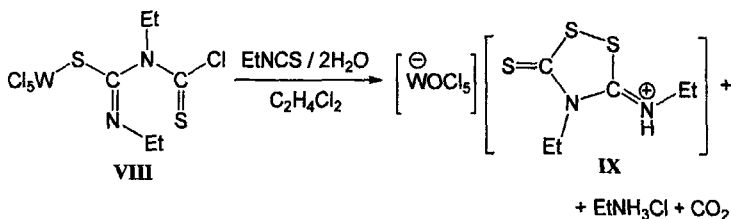
Образование такого гетероцикла можно объяснить взаимодействием продукта внедрения VIII с сероводородом, образующегося при гидролизе свободного изотиоцианата [6, S.36]:



Это предположение согласуется с известным из литературы примером образования производного дитиазолидина при гидролизе соединения, полученного хлорированием фенилизотиоцианата и содержащего аналогичный цепочечный изотиоцианатный димер [7]:



На основании совокупности приведенных данных схему гидролиза комплекса IX можно записать следующим образом:



Взаимодействия пентахлорида рения с этилизотиоцианатом в отличие от гексахлорида вольфрама в среде дихлорэтана не происходит.

### III.2. Взаимодействие гексахлорида вольфрама и пентахлорида рения с гетерокумуленами в среде ацетонитрила

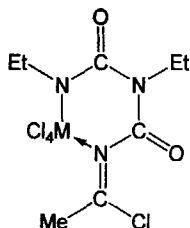
Установлено, что взаимодействие гексахлорида вольфрама и пентахлорида рения с избытком этилизоцианата в среде ацетонитрила протекает только при температуре кипения и приводит к присоединению двух молекул изоцианата и одной молекулы ацетонитрила с образованием пентахлоропроизводных X и XI соответственно. Реакция с гексахлоридом вольфрама сопровождается восстановлением W(VI) до W(V) и выделением газообразного хлора.

Наличие в ИК-спектрах X и XI трех интенсивных полос поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1760$  и  $1715 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{C}=\text{N}) \sim 1560 \text{ см}^{-1}$  в сочетании с единичной полосой  $\nu(\text{C}-\text{Cl}) \sim 850 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о внедрении молекул изоцианата и нитрила по одной и той же связи M-Cl с образованием гетеромолекулярной цепи внедренных молекул.

Как известно, при взаимодействии ацетонитрила с гексахлоридом вольфрама в присутствии донорных молекул (аминов) образуются пентахлоропроизводные, содержащие одну молекулу ацетонитрила, внедренную по связи M-Cl -  $\text{Cl}_4\text{M}-\text{N}=\text{C}(\text{Me})-\text{Cl}$  [8]. По-видимому, и в данном случае на первой стадии взаимодействия также происходит

внедрение молекулы ацетонитрила, с последующим присоединением двух молекул изоцианата по уже образовавшейся связи M-N.

Низкое значение частоты  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ( $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует о координации атома азота нитрильного фрагмента молекулярной цепи к центральному атому с образованием шестичленного цикла:



M = W (X) и Re (XI)

Циклизацией цепочечного лиганда можно объяснить тот факт, что дальнейшего роста гетеромолекулярной цепи не происходит.

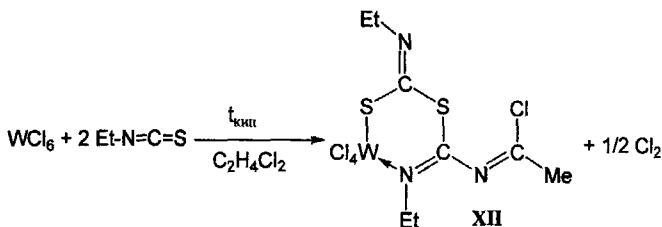
Как и при реакции с изоцианатом, взаимодействие гексахлорида вольфрама с избытком этилизоцианата в среде ацетонитрила, судя по данным элементного анализа и масс-спектрометрии, приводит к присоединению двух молекул гетерокумулена и одной молекулы ацетонитрила с образованием пентахлоропроизводного XII.

В масс-спектре XII, помимо пика молекулярного иона ( $527,7 \text{ m/z}$   $[\text{M}]^+$ ), содержатся сигналы продуктов его диссоциации, образовавшихся под воздействием лазерного излучения: при  $322,4 \text{ m/z}$ , соответствующий иону  $[\text{WCl}_4]^+$ , и при  $500,3 \text{ m/z}$ , который можно отнести к иону димеризованного хлорорганического лиганда состава  $[(\text{EtNCS})_2(\text{MeCN})\text{Cl}]_2$ .

На основании этих данных можно заключить, что XII является продуктом внедрения двух молекул изоцианата и одной молекулы ацетонитрила по одной и той же связи W-Cl.



В ИК-спектре комплекса XII присутствуют три интенсивные полосы в области валентных колебаний двойных связей, две из которых - 1632 и 1587  $\text{см}^{-1}$ , характерны для  $\nu(\text{C}=\text{N})$  колебаний имино-групп внедренных изотиоцианатных фрагментов. Полоса поглощения при 1687  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена только к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  колебаниям внедренного ацетонитрильного фрагмента, причем значение частоты этой полосы указывает на отсутствие координации атома азота нитрила к атому вольфрама. Вместе с тем, низкое значение одного из сигналов, относящегося к колебаниям изотиоцианатного фрагмента, свидетельствует о его координации к центральному атому и образованию шестичленного цикла по схеме:



### III.3. Реакции гексахлорида вольфрама с гетерокумуленами и бензонитрилом.

Известно, что взаимодействие гексахлорида вольфрама с бензонитрилом при комнатной температуре, судя по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, приводит к образованию устойчивого хлоримидопроизводного -  $[\text{WCl}_4(\text{NCPh})(\text{NCCl}_2\text{Ph})]$  (XIII) [9].

Установлено, что температурные условия синтеза XIII не влияют на его состав и строение, однако, кипячение реакционной смеси позволяет значительно уменьшить время протекания реакции (с 24 до 2 часов).

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что координационный полиэдр атома вольфрама в комплексе XIII - искаженный октаэдр с четырьмя атомами хлора в экваториальной плоскости (Рис. 4). В аксиальных позициях находятся атом N(1) координированного бензонитрила и атом N(2) кратносвязанного лиганда —  $\text{NCCl}_2\text{Ph}$ .

Расстояние  $\text{W-N}(2)$  (1,732(13) Å) и величина угла  $\text{W-N}(2)\text{-C}(8)$  (169,0°) свидетельствуют о частичном вовлечении неподелённой пары атома азота в

связь с вольфрамом, и позволяют трактовать связь  $\text{W-N}(2)$  как почти тройную.

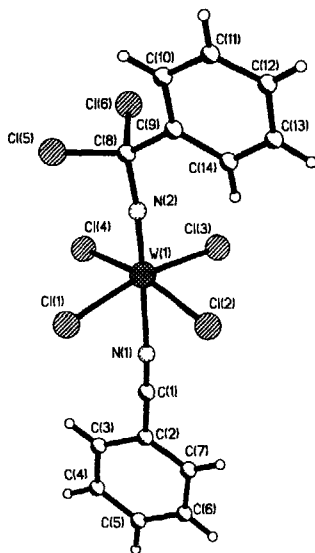


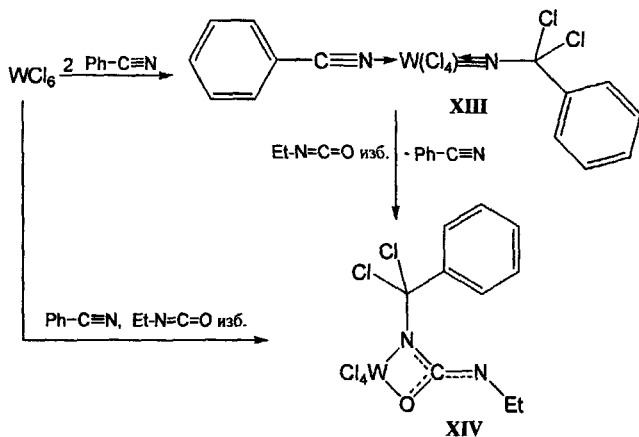
Рис. 4.

Взаимодействие органических изоцианатов и изотиоцианатов с имидокомплексами переходных металлов обычно приводит к внедрению гетерокумулена по одной из связей  $\text{W=N}$  и образованию соединений, содержащих  $N,N$ -координированные уреато [10] и тиоуреато лиганды [11] соответственно.

Реакция хлороимидо-комплекса XIII с избытком этилизоцианата, судя по данным элементного анализа и масс-спектрологии, приводит к присоединению одной молекулы гетерокумулена и вытеснению молекулы бензонитрила с образованием комплекса XIV.

В ИК-спектре XIV присутствует единичная полоса, отвечающая валентным колебаниям двойных связей -  $1590\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к  $\nu(\text{C=N})$  колебаниям имино-группы внедренного изотиоцианатного фрагмента, и которая, в отличие от известных ранее примеров, свиде-

тельствует об образовании *N,O*-координированного изоуреато-лиганда в комплексе XIV по схеме:

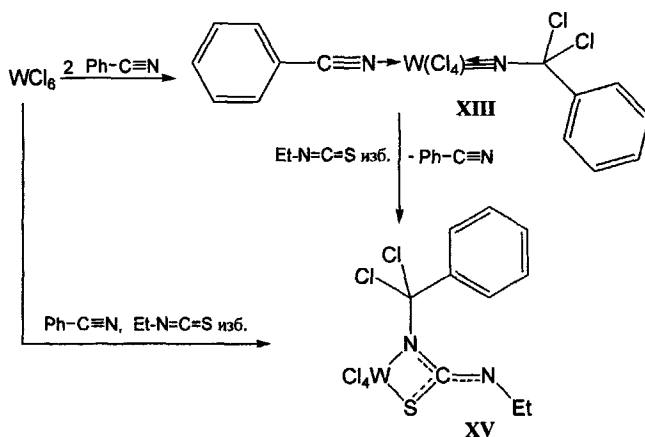


Низкое значение частоты валентных колебаний C=N группы свидетельствует о частичной делокализации двойной связи между соседними атомами азота и кислорода. С этим предположением согласуются данные масс-спектрологии для комплекса XIV, в спектре которого, помимо пика молекулярного иона ( $[M]^+$  571,9 *m/z*), содержатся пики продуктов его распада: 202,1 *m/z*  $[\text{PhCCl}_2\text{NCO}]^+$ , 322,9 *m/z*  $[\text{WCl}_4]^+$  и 86,2 *m/z*  $[\text{Et-N=N-Et}]^+$ . Образование последнего иона свидетельствует о пониженной кратности связи C=N.

Комплекс XIV может быть получен непосредственным взаимодействием гексахлорида вольфрама с бензонитрилом и изоцианатом в полярном растворителе (хлористый метилен или дихлорэтан). Однако, в неполярном растворителе (четырёххлористый углерод) взаимодействие останавливается на стадии образования бензонитрильного комплекса XIII, который нерастворим в четырёххлористом углероде и выпадает в осадок. Этот факт позволяет предположить, что реакция гексахлорида вольфрама с бензонитрилом и этилизоцианатом в полярном растворителе идёт через стадию образования бензонитрильно-

го комплекса XIII, с последующим внедрением молекулы изоцианата по кратной связи W-N имидо-лиганда.

Как и при реакции с этилизоцианатом, реакция хлороимидо-комплекса XIII с избытком этилизоцианата приводит к присоединению одной молекулы гетерокумулена с одновременным удалением координированного бензонитрила. В ИК-спектре продукта реакции XV присутствует единичная полоса поглощения в области валентных колебаний двойных связей -  $1596 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  колебаниям иминогруппы внедренного изотиоцианатного фрагмента, что свидетельствует об образовании *N,S*-координированного изотиоуреатолиганда по схеме:



Кроме того, мы установили, что комплекс XV, как и в реакции с изоцианатом, может быть получен непосредственным взаимодействием гексахлорида вольфрама с бензонитрилом и этилизоцианатом в растворе хлористого метилена или дихлорэтана.

#### **4. Выводы.**

1. Впервые осуществлено внедрение органических изоцианатов, изотиоцианатов, а также их сочетаний с нитрилами, по связям W(Re)-Гал. В результате исследований разработаны методики синтеза 15 соединений, причем 13 из них получены впервые.
2. Установлено, что в среде дихлорэтана происходит присоединение нескольких молекул гетерокумулена (трех - для EtNCO и двух - для EtNCS) по одной той же связи металл-хлор.
3. Доказано, что частичный или полный гидролиз продуктов внедрения, содержащих цепочечные лиганды, приводит к образованию гетероциклических лигандов или свободных гетероциклов соответственно.
4. Показано, что варьирование температурных условий внедрения этилизоцианата в гексахлорид вольфрама дает возможность направленного синтеза симметричных или асимметричных гетероциклов.
5. Обнаружено, что при реакциях  $WCl_6$  и  $ReCl_5$  с EtNCO, а также  $WCl_6$  с EtNCS, в ацетонитриле, последний является и средой и реагентом, принимая участие в образовании гетеромолекулярной цепи с соотношением нитрила и гетерокумулена, равном 1:2.
6. Установлено, что взаимодействие гетерокумуленов и бензонитрила с гексахлоридом вольфрама проходит через стадию образования хлоримидо-комплекса, последующее же внедрение гетерокумулена по одной из связей W-N имидолиганда дает изо- и изотиоуреато производные.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Овчинникова Н.А., Синяков А.Е., Резник А.М., Сахаров С.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С. Внедрение EtNCO по связи W-Cl. Кристаллическая структура 1,3,5-триэтил - 1,3,5 - триазин - 2,4,6 -(1H,3H,5H) – триона. // Координационная химия, 2002, Т. 28, №. 9, С. 716-720.
2. Овчинникова Н.А., Синяков А.Е., Сергиенко В.С., Александров Г.Г. Внедрение этилизотиоцианата в гексахлорид вольфрама. Кристаллическая структура оксопентахлоровольфрамата(VI) этил-(4-этил-5-тиоксо-[1,2,4]-дитиазолидин-3-илиден)-аммония. // Кристаллография, 2003, Т. 48, № 4, С. 478-481.
3. Ovchinnikova N.A, Sinyakov A.E., Sergienko V.S., Alexandrov G.G, Burtzev M.Yu. Triple Insertion of Ethylisocyanate into W-Cl Bond and its Inner-spher Cyclization. Crystal Structure of Tetrachlorooxo(3,5-Diethyl-2-Ethylamino[1,3,5]-Oxadiazine-2,4-Dione)Tungsten(VI). // J.Coord.Chem., 2003, V. 56, No 11, P. 995-1002.
4. Овчинникова Н.А., Синяков А.Е. , Сахаров С.Г., Резник А.М., Буцкий В.Д. Внедрение этилизотиоцианата по связи вольфрам-хлор и циклотримеризация на его основе. // Тезисы докладов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Иваново, 1999, с. 71.
5. Овчинникова Н.А., Синяков А.Е., Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Канищева А.С. Внутрисферная конденсация этилизотиоцианата и этилизотиоцианата при внедрении по связи W-Cl. Кристаллическая структура продуктов гидролиза. // Тезисы докладов XX международной конференции по координационной химии, 2001, Ростов-на-Дону. С.351.

6. Ovchinnikova N.A., Sinyakov A.E., Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Kanishcheva A.S., Sakharov S.G. The insertion of EtNCO into W-Cl bond - the direct method of its condensation. // 15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. Praha, Czech Republic, 25-29 Aug. 2002. Abstr. P1.105.
7. Синяков А.Е., Овчинникова Н.А. Синтез продукта внедрения Et-NCO в  $[WCl_4(NCCl_2Ph)(NCPH)]$  // Тезисы докладов XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии, 2003, Киев, С.364.

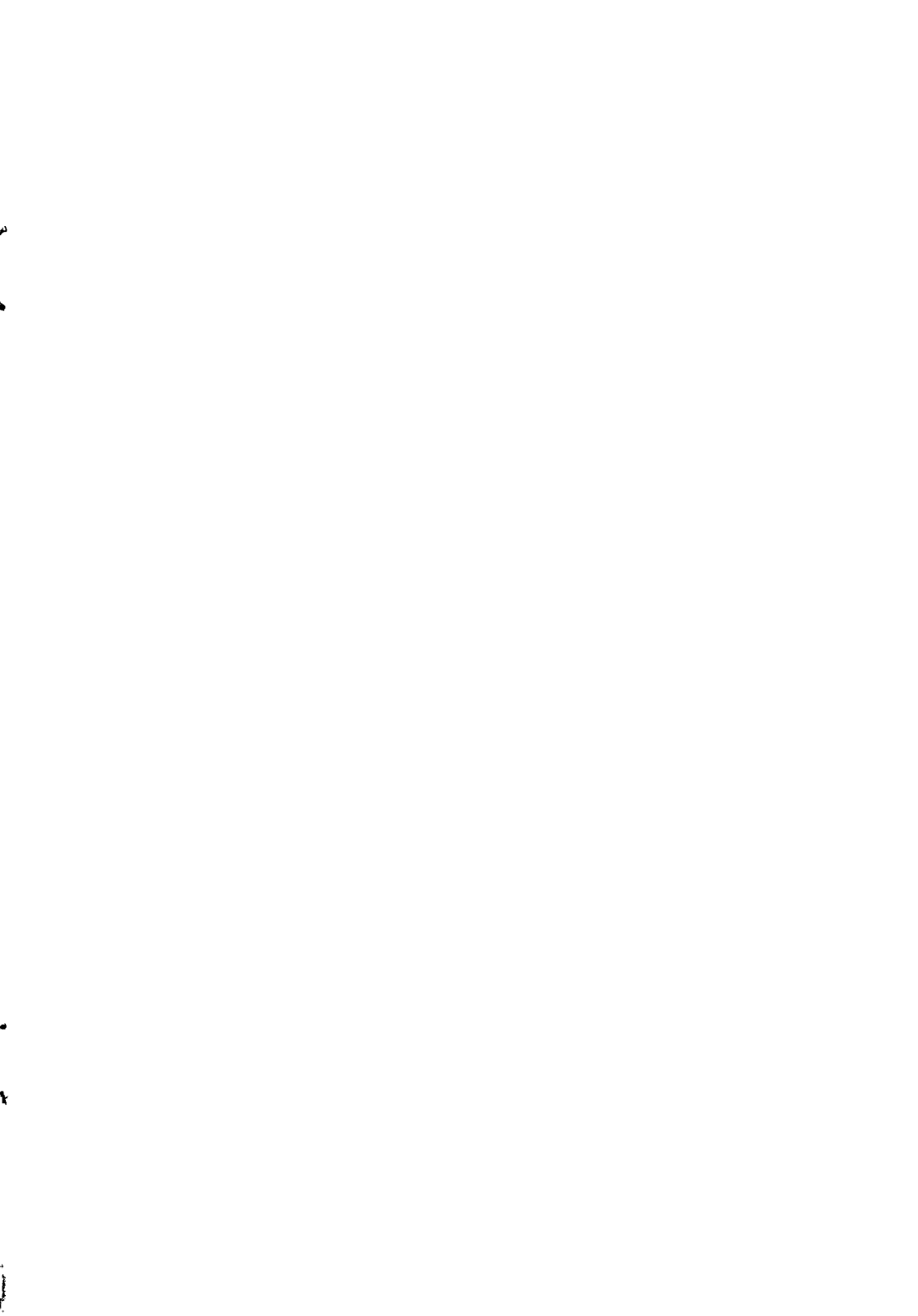
#### Список цитируемой литературы

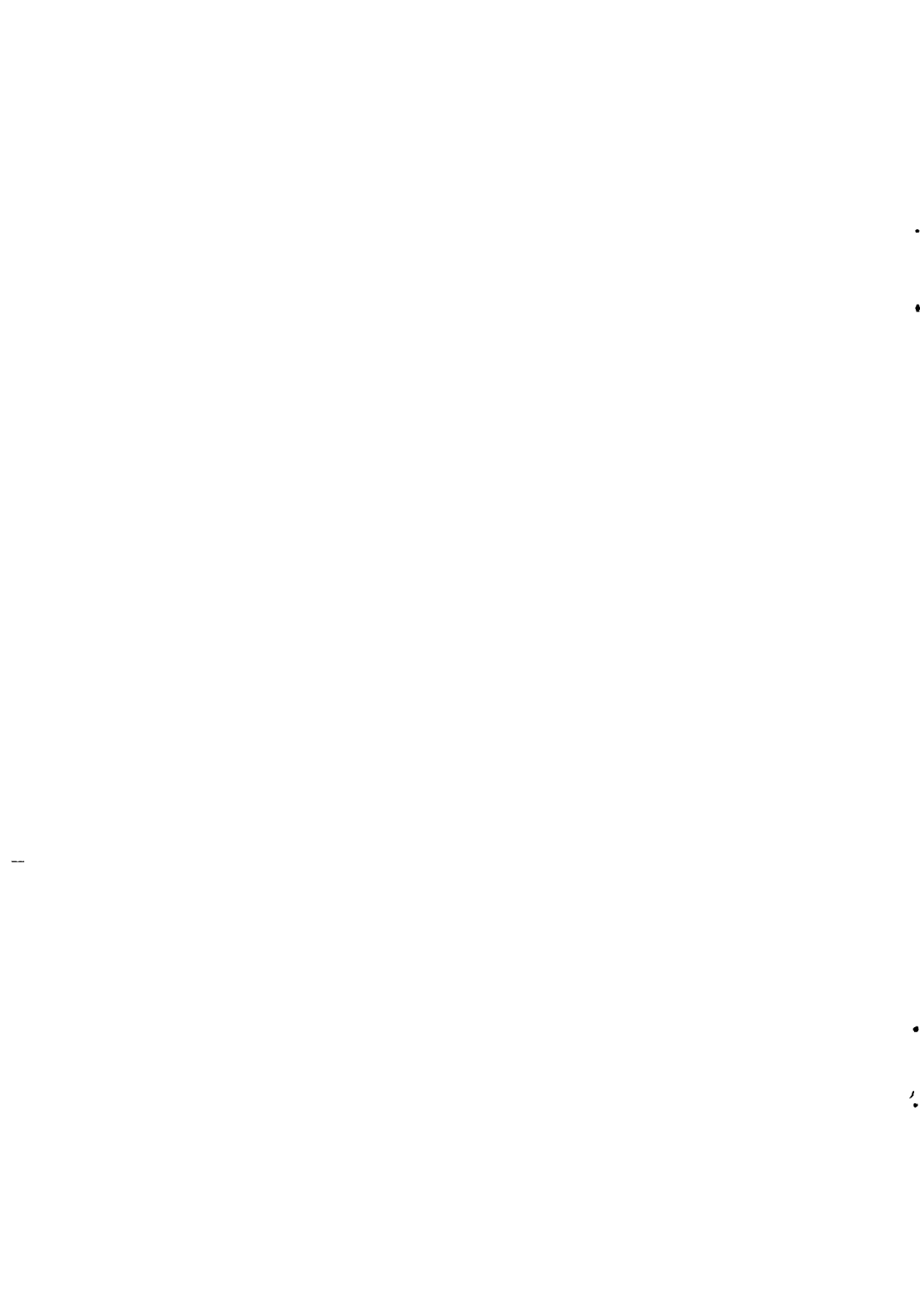
1. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, Chichester, 1980, 153 P.
2. Kuhn Norbert. Zur Reaktion von Methylisocyanate mit Chlorwasserstoff/Antimon(V)-Chlorid, Dissertation, Stuttgart, 1978, 112 S.
3. Horder J.R., Lappert M.F. // J.Chem.Soc.(A), 1968, No 8, P.2004-2008.
4. Malish W., Grün K., Baky C.A.E. // J.Organomet.Chem., 2000, V.595, P.285-291.
5. Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds: [<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>], No 19764.
6. Houben J. // Die Methoden der organischen Chemie. Bd.4. Georg Thieme, Leipzig. 1924, 1047 S.
7. Kühle E., Anders B., Zumach G.// Angew.Chemie, 1967, Bd.79, No 15, S.663-680.
8. Глушкова М.А., Чумаевский Н.А., Ершова М.М., Хмелевская Л.В.// Коорд. химия, 1985, Т.11, Вып.2, С.193-195.
9. Fowles G.W.A., Rice D.A., Shenton K.J. // J.Chem.Soc. Dalton Trans, 1977, No 12, P.1212-1214.

10. Legzdins P., Phillips E.C., Rettig S.J. et al. // *Organometallics*, 1992, V.11, No 9, P.3104-3110.
11. Gibson V.C., Redshaw C., Clegg W., Elsegood M.R.J. // *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1994, No 22, P.2635-2636.

*Current 6*







Принято к исполнению 27/08/2003  
Исполнено 28/08/2003

Заказ № 346  
Тираж: 100 экз.

---

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 318-40-68  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

2003-A

13462

# 13462