4844815

На правах рукописи

АФОНИН Михаил Юрьевич

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КЛАСТЕРОВ $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-O=CR})(CO)_{10}$ И $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ В ПРОЦЕССАХ АКТИВАЦИИ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДОВ, АМИНОВ И СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

2 8 АПР 2011

Новосибирск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН

Научный руководитель
кандидат химических наук Максаков Владимир Александрович

Официальные оппоненты
доктор химических наук Соколов Максим Наильевич
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

доктор химических наук Коридзе Автандил Александрович
Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН (г. Москва)

Ведущая организация
Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (г. Москва)

защита состоится «27» апреля 2011 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан «25» марта 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Реакционная способность металлокомплексов в основном определяется наличием свободных координационных мест. В кластерных комплексах, может легко образовываться, как одно, так и несколько свободных координационных мест на соседних атомах металла. Это позволяет реагенту координироваться и активироваться на нескольких металлоцентрах, а также одновременно координироваться на соседних атомах металла и субстрату и реагенту. Наибольшей реакционной способностью обладают кластерные комплексы с лабильными (слабосвязанными) лигандами. Однако с точки зрения катализа более перспективны комплексы с гемилабильными лигандами. Это комплексы с одно, двух или трёхатомными мостиковыми лигандами, способные обратимо диссоциировать по одной связи M–E, в то время как другая связь прочно координирована на металлоостове. Преимущество таких кластерных соединений перед комплексами с монодентатными лабильными лигандами – их большая стабильность прежде всего в циклических процессах, катализе. Ещё большую роль такие комплексы должны играть в реакциях асимметрического синтеза и катализа, так как сохранение связи лиганда с металлоостовом способствует сохранению конфигурации исходного лиганда и всего комплекса.

К гемилабильным лигандам относятся и мостиковые атомы водорода в кластерах $(\mu\text{-H})_2M_3(CO)_{10}$ (M = Os, Ru). Терминальный атом водорода в $(H)(\mu\text{-H})M_3(CO)_{10}(L)$ (M = Os, Ru; L = NR_3, PR_3) обладает также и кислотными свойствами и может быть оторван в виде протона даже основаниями средней силы. Потеря кластерами $(H)(\mu\text{-H})M_3(CO)_{10}(L)$ (M = Os, Ru; L = NR_3, PR_3) *протона делает их нуклеофилами*, свойства которых совершенно не исследованы.

Целью работы являлось исследование реакционной способности трехосмиевых кластерных комплексов с мостиковыми гемилабильными лигандами в процессах активации и превращений органических соединений и синтезе гетерометаллических кластеров.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

а) исследовались каталитические свойства кластерных комплексов с гемилабильными лигандами $(\mu\text{-H})Os_3(\mu,\eta^2\text{-O=C-R})(CO)_{10}$ (R =Me, Ph) на примере изомеризации N-аллилацетамида и превращений аллиламина;

б) изучались процессы активации и комплексных превращений аминов с хлоруглеводородами в координационной сфере карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$;

в) разрабатывались методы синтеза гетерометаллических кластеров Os_3M, на основе высокореакционноспособного кластерного карбонилат-аниона осмия $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$.

Научная новизна.

Установлена каталитическая активность ранее считавшихся инертными кластерных комплексов осмия с мостиковыми ацильными лигандами в реакциях изомеризации и превращениях производных аллиламина. Обнаружено сильное влияние микроволнового излучения (ускорение реакции в тысячи раз) на катализируемый кластером $(\mu\text{-H})Os_3(\mu,\eta^2\text{-O=CPh})(CO)_{10}$ процесс аллильной перегруппировки в N-аллилацетамиде.

Показано, что во вновь синтезированных соединениях $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-(O,N)-3-O,4-NR}_2\text{-карен})$ с мостиково-хелатной координацией оптически активного производного карена, лиганд прочно связан с металлокаркасом и данные комплексы каталитической активности не проявляют.

Впервые показано, что кластерные карбонилат-анионы могут обладать высокой реакционной способностью относительно электрофилов органической и неорганической природы. Установлено, что реакционная способность карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$ относительно галоидуглеводородов и аминов обусловлена как нуклеофильными свойствами кластерного комплекса, так и его способностью одновременно активировать оба органических реагента. Показано, что в таких реакциях при комнатной температуре происходят сложные превращения органических реагентов, сопровождающиеся разрывом связей C–H, C–N, C–Cl, Os–H и образованием новых связей C–C, C–N, Os–C. Установлено, что важную роль в исследуемых реакциях играют стереохимические свойства органических соединений. На основании полученных экспериментальных данных предложены схемы превращений галоидуглеводородов и аминов в координационной сфере карбонилат-аниона. Нуклеофильные свойства карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$ были успешно использованы для разработки общего метода синтеза гетерометаллических кластеров Os_3M (M = Fe, Co, Rh, Ir).

Практическая значимость. Оригинальные данные по реакционной способности кластерного карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$ могут быть использованы в курсе лекций по химии координационных соединений. Результаты влияния микроволнового облучения на каталитические свойства кластерных комплексов с ацильными лигандами можно использовать для поиска других аналогичных процессов. Разработанный нами метод синтеза гетерометаллических кластеров Os_3M (M = Fe, Co, Rh, Ir) можно распространить и на получение кластерных комплексов с большими металлокаркасами Os_3M_n.

На защиту выносятся:

- данные по каталитическим свойствам кластерных комплексов $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-O=CR})(CO)_{10}$ с гемилабильными лигандами;

- *комплексные превращения хлористого метилена, хлорэтиленов* и аминов в координационной сфере карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$;
- использование нуклеофильных свойств карбонилат-аниона $[\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(L)]^-$ для синтеза карбонильных гетерометаллических кластерных комплексов $[CoOs_3(CO)_{13}]^-$, $[FeOs_3(CO)_{13}]^-$, $[RhCp^*(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}]$ и $[IrCp^*(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}]$ при комнатной температуре;
- данные по строению и свойствам синтезированных соединений.

Личный вклад. Экспериментальная часть работы (подготовка и проведение синтезов, разделение и очистка полученных веществ, а также получение пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллов) выполнена лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций статей проводилась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на конференциях: Международной конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2006" (Москва, 2006), «XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии» (Санкт-Петербург, 2009), «Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященного 80-летию Б.И. Пещевицкого» (Новосибирск, 2009), Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010), «XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологи и платиновых металлов» (Новосибирск, 2010).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в отечественных и международных научных журналах и тезисах 11 докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 20 рисунков, 115 схем, 3 таблицы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов экспериментов, выводов, списка цитируемой литературы (210 наименований) и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении содержится обоснование актуальности темы, постановка цели исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор диссертации посвящен анализу процессов активации C–C и C–N связей органических соединений в координационной сфере карбонильных и гидридокарбонильных кластерных комплексов осмия и рутения, как в стехиометрических, так и в каталитических реакциях.

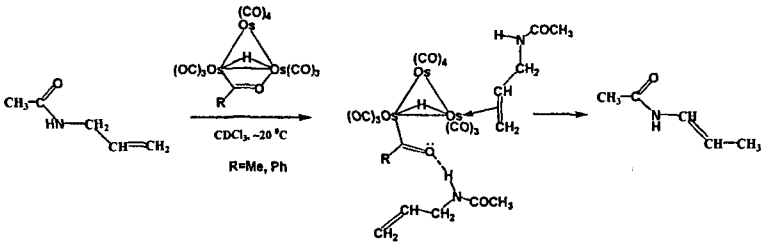
Рассматривается значимость таких процессов в научных исследованиях и с точки зрения практического использования.

В экспериментальной части приведены характеристики использованных материалов и оборудования, методики синтеза, выделения и идентификации полученных кластерных комплексов и некоторых органических соединений. Анализ реакционных смесей проводился с использованием тонкослойной хроматографии и данных ^{1}H ЯМР спектроскопии. Химическое строение вновь синтезированных соединений определялось по данным ИК-спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{1}H, ^{1}H{^{1}H}, ^{13}C{^{1}H}, рентгеноструктурного анализа (**РСА**) монокристаллов.

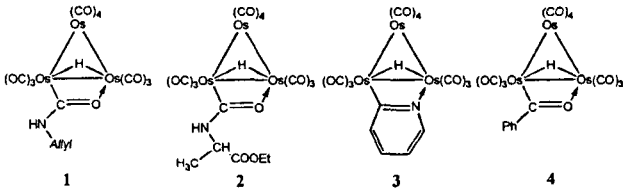
Обсуждение экспериментальных данных работы

Синтез и исследование свойств кластерных комплексов с гемилабильными лигандами

Синтезированы известные хиральные трехосмиевых кластеры с ацильными лигандами (μ-H)Os_3(μ-O=C-R)$(CO)_{10}$ (R = Ph, CH_3) ранее считавшиеся каталитически инертными. Установлено, что в определенных условиях эти комплексы обладают каталитической активностью. Показано, что каталитическая активность кластеров с ацильными мостиковыми лигандами определяется образованием водородной связи субстрата с атомом кислорода такого лиганда. Водородная связь способствует разрыву связи Os–O и образованию свободного координационного центра. Эффективность таких процессов во многом определяется энергией связи Os–O и энергией водородной связи органического субстрата с атомом кислорода. Каталитическая активность кластеров (μ-H)Os_3(μ-O=C-R)$(CO)_{10}$ (R = Ph, CH_3) изучалась на примере аллильной перегруппировки в N-аллилацетамиде.

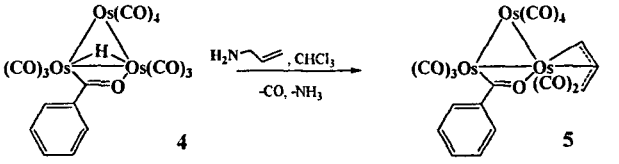


Каталитическая активность комплекса (μ-H)Os_3(μ,η^2-O=CPh)$(CO)_{10}$ оказалось выше, чем кластера с ацетильным мостиковым лигандом, что мы объясняем влиянием акцепторных свойств фенильной группы на диссоциацию связи Os–O.



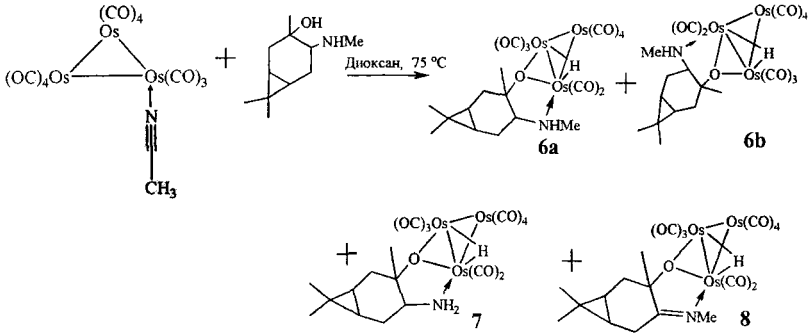
За ходом реакций следили по изменениям в ^{1}H ЯМР-спектрах реакционных смесей в течение 30 минут. В случае комплекса **1** заметных изменений в спектрах не наблюдается. Для комплексов **2** и **3** реакция проходит на ~5–8%. Для комплекса **4** происходит резкое увеличение скорости реакции – период полупревращения аллильной перегруппировки в N-аллилацетамиде ~ 8 минут, что в 3600 раз меньше, чем та же реакция без облучения.

В отличие от N-замещённых аллиламинов данные об изомеризации самого аллиламина отсутствуют. Проверили способность кластера **4** катализировать миграцию двойной связи в аллиламине. Установлено, что аллиламин кластером **4** активируется, но при этом происходит не миграция двойной связи в аллильном радикале, а разрыв C–N связи и координация образующегося аллильного фрагмента на атоме осмия.



Кроме того, в реакции образуется твердый ни в чем не растворимый органический продукт, анализ которого указывает на содержание в нем фрагментов основания Шиффа и мочевины. Органическое вещество образуется в процессе полимеризации и сополимеризации аллиламина и аллильного фрагмента, образующегося при разрыве связи C–N и молекул CO, как продуктов частичной деструкции карбонильного комплекса.

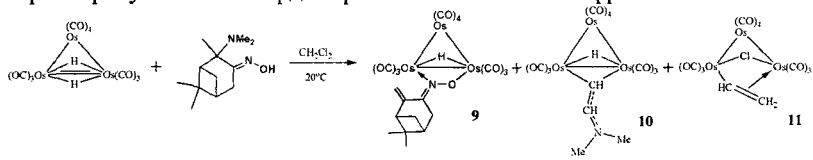
Была также предпринята попытка получения оптически активных диастереомерных кластерных комплексов с гемилабильными лигандами с целью использования их в асимметрическом катализе. Для этого использовались оптически активные производные карана и пинана, содержащие амино-, гидроксо- и оксимную группы. В реакции $Os_3(CO)_{11}NCCH_3$ с 3-OH,4-NHMe-кареном образуются четыре новых комплекса. Строение трех (**6а**, **7**, **8**) установлено по данным РСА.



Во всех кластерах терпеноид координирован мостиковым атомом кислорода и терминальной аминогруппой. Кроме того, в двух комплексах лиганды претерпевают необычные превращения. В одном случае происходит гидрирование метиламино-группы, а в другом реакция дегидрирования. Эксперимент показал, что терминальная аминогруппа связана с металлом очень прочно, и теоретически идеальные для катализа комплексы с мостиково-хелатной координацией лигандов в действительности оказались инертными.

Реакции $(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_{10}$ с различными аминами в хлористом метилене

При синтезе оптически активного комплекса **9** с мостиковым гемилабильным лигандом (растворитель хлористый метилен) из реакционной среды были выделены также еще два новых соединения, в каждом из которых присутствовал координированный этиленовый фрагмент



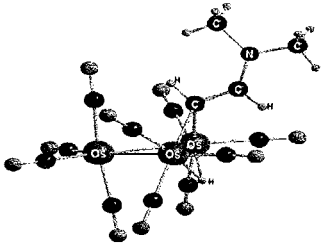


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса $(\mu\text{-}H)Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}CH{=}CHNMe_2)$ (**10**)

В одном комплексе к координированному мостиковым атомом углерода этиленовому фрагменту присоединен диметиламин. Разрыв связи C–N в 2-NHMe,3-=NOH-пинене и образование свободного амина в мягких условиях является следствием стерических напряжений, возникающих при координации в кластерах полифункциональных терпеноидов, что наблюдалось нами и ранее. Единственным источником

этиленового фрагмента в комплексе **10** является хлористый метилен. Это подтверждает вхождение дейтерия в этиленовый фрагмент при использовании в той же реакции CD_2Cl_2, вместо хлористого метилена.

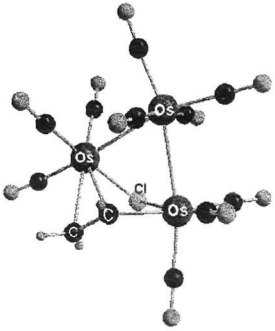
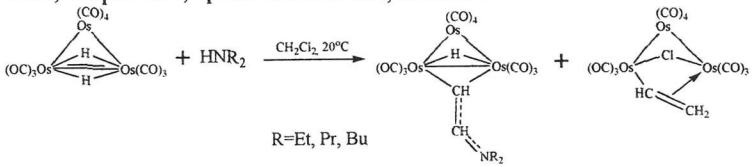


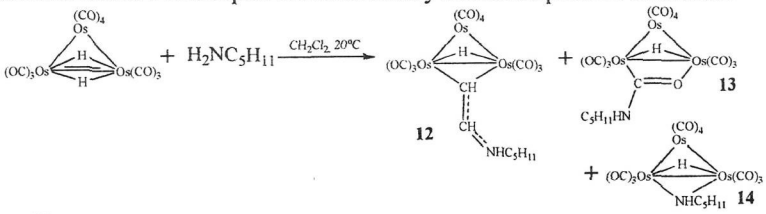
Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса $(\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}(\mu,\eta^2\text{-CH=CH}_2)$ (**11**)

Еще один из образующихся в данной реакции комплексов $(\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}(\mu,\eta^2\text{-CH=CH}_2)$ **(11)** содержит оба фрагмента хлористого метилена – хлор и производные метиленового фрагмента. Характер продуктов реакции $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с 2-NMe_2,3-N=OH-пиненом в хлористом метилене свидетельствуют об активации CH_2Cl_2 и образовании C–C связи в необычайно мягких условиях для реагента такого типа (при комнатной температуре).

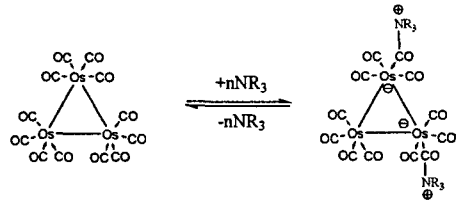
В дальнейшем терпеноид, как источник амина, был заменён на первичные, вторичные, третичные амины, аммиак.



С первичными аминами реакция протекает медленно с образованием, кроме основного комплекса **12** еще двух соединений. Они были получены ранее в других реакциях и являются продуктами непосредственного взаимодействия амина с кластером без активного участия хлористого метилена.



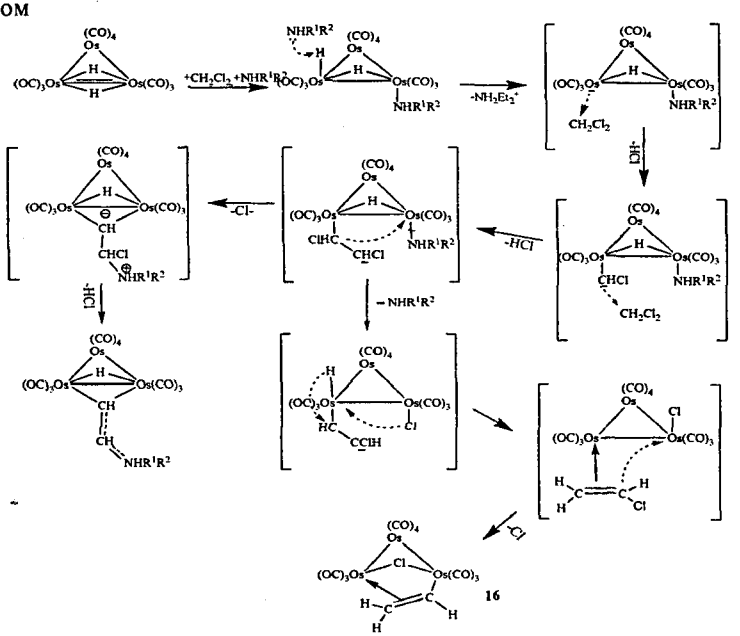
Низкие выходы продуктов реакций и увеличение времени процессов с участием первичных аминов по сравнению со временем аналогичных реакций с вторичными аминами и даже третичными, объясняется большей склонностью первичных аминов образовывать аддукты с карбонильными комплексами. Аддукты образуются за счет присоединения аминов к атомам углерода карбонильных лигандов.



В результате комплексы приобретают новые свойства, а также частично разрушаются при диссоциации слабо связанных с атомами металла $-C(O)NH_2R$ лигандов. То же самое относится и к реакциям $H_2Os_3(CO)_{10}$ с аммиаком в хлористом метилене.

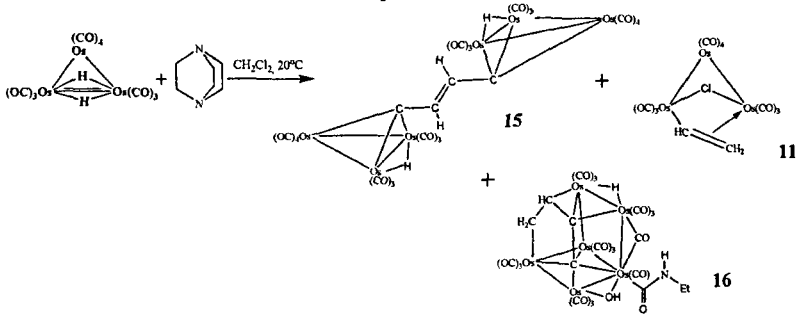
В отличие от аммиака, первичных и вторичных аминов в реакциях с третичными аминами образование $\{\mu\text{-}CH{=}CH{-}NR_2\}$ лиганда требует разрыва не C–H, а C–N связи, что при комнатной температуре является проблематичным даже при активации их в кластерных комплексах. Тем не менее, реакция $H_2Os_3(CO)_{10}$ с третичными аминами в CH_2Cl_2 протекает даже быстрее, чем с первичными аминами и аммиаком. Это прямое доказательство активации в таких реакциях кластерным комплексом не только CH_2Cl_2, но и амина.

На основании полученных экспериментальных данных предлагается следующая схема реакции $(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_{10}$ с аминами и хлористым метиленом



Присоединение амина к кластерному комплексу $(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_{10}$ приводит к превращению одного из гидридных атомов водорода из мостикового в терминальный, который отрывается в виде протона второй молекулой амина. Образующийся анионный комплекс, как нуклеофил, атакует молекулу хлористого метилена с отщеплением хлороводорода и образованием более сложной анионной частицы. Далее реакция может развиваться по двум направлениям. По первому направлению, вероятно, синхронно происходят замещение атомом углерода амина и образование связи C–N. Данные превращения сопровождаются потерей еще одной молекулы HCl. В результате образуется кластерный комплекс $(\mu\text{-}H)Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}CH{=}CHNR^1R^2)$. По второму направлению хлор замещает амин у соседнего атома осмия и образуется комплекс **16**. Согласно представленной схеме, при использовании в аналогичных реакциях третичных аминов на последней стадии должен элиминироваться не хлороводород, а алкилхлорид. Однако активация третичных аминов кластером представляет более сложный процесс, что не может не сказаться на механизме реакции.

В реакции с $H_2Os_3(CO)_{10}$ в хлористом метилене также были исследованы гетероциклические амины – 1,4-диазабициклооктан (**ДАБЦО**) и уротропин. ДАБЦО – третичный амин и, следовательно, для его участия в реакции с $H_2Os_3(CO)_{10}$ и CH_2Cl_2 с образованием комплексов типа **10** или **12** необходим разрыв C–N связи как и с другими третичными аминами, например, трибутиламина (NBu_3). Однако ДАБЦО отличается от NBu_3 не только наличием второго атома азота, но и высокой стереохимической жесткостью и большим объемом. В реакции $H_2Os_3(CO)_{10}$ с 1,4-диазабициклооктаном в хлористом метилене образуется известное соединение **11**, а также два новых кластерных комплекса – **15** и **16**.



Соединение **15** можно представить, как продукт димеризации двух кластеров с карбеновыми лигандами $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu_3\text{-C–CH:})]$. Судя по образующимся продуктам, активация хлористого метилена в данной реакции происходит, а активация ДАБЦО нет, что препятствует образованию связи C–N между этиленовым фрагментом и гетероциклом. Большой объем и высокая стереохимическая жесткость ДАБЦО, по-видимому, не позволяют ему активироваться по механизму активации третичных аминов – одновременной координации атомом азота и α-углеродом.

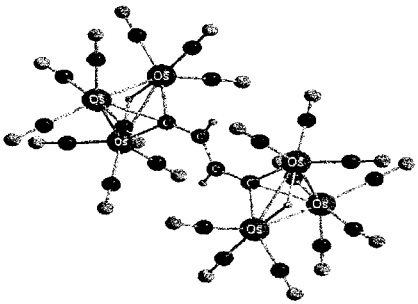
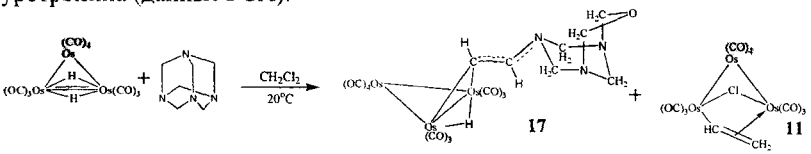


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-C–CH=})]_2$ **(15)**

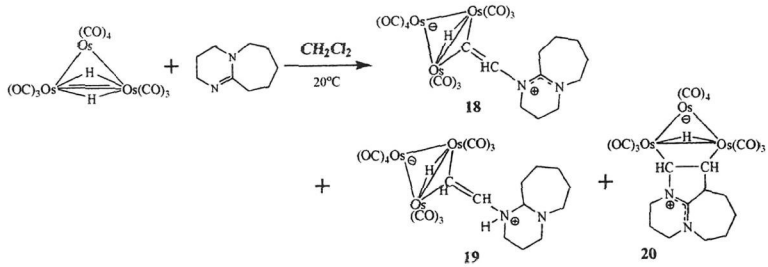
Шестиядерный кластер **16** также можно представить как продукт димеризации двух $\{Os_3C_2\}$ фрагментов, но по другому механизму (данные РСА).

Уротропин, несмотря на больший чем у ДАБЦО объем, стереохимически менее жёсток. В реакции $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с уротропином в хлористом метилене образуется с небольшим выходом продукт **17** с координированным через этиленовый фрагмент амином, производным уротропина (данные РСА).



В этой реакции уротропин претерпевает сложные превращения – происходит разрыв двух связей C–N и элиминирование NCH_2 группы. Между двумя метиленовыми группами, ранее связанными с атомом азота, внедряется атом кислорода, происхождение которого объясняется присутствием в реакционной среде примесей воды.

1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (**ДБУ**) отличается от всех использованных нами в реакции с $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ аминов тем, что обладает сильной основностью, но слабой нуклеофильностью.



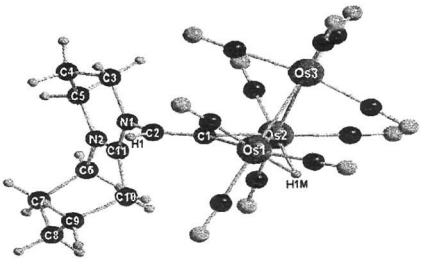


Рис. 4. Кристаллическая структура комплекса **18**

В реакции $(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_{10}$ с ДБУ в хлористом метилене образуются три новых продукта. Для соединений **18** и **20** были получены монокристаллы и проведен РСА. Для комплекса **19** монокристалл получить не удалось, его строение установлено по данным ИК- и ЯМР-спектров. В кластере **18** плоскость кратной связи C=CH повернута на 90° по сравнению с аналогичными плоскостями связей этиленовых фрагментов кластеров **10, 17.** У мостикового атома углерода отсутствует атом водорода. Кроме того, в этом соединении образуется дополнительное сопряжение в гетероцикле и все три атома фрагмента N1–C11–N2 имеют плоское окружение. Длины связей C11–N1 и C11–N2 одинаковы и равны 1,33 Å.

Соединение **20** можно представить как продукт трансформации комплекса **18** или **19** с образованием новой C–C связи.

Реакции $(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_{10}$ с различными аминами в галоидметиленах и хлорэтиленах

Наряду с хлористым метиленом в реакциях с $H_2Os_3(CO)_{10}$ и аминами были исследованы другие галоидуглеводороды. В йодистом и бромистом метилене, а также йодметане взаимодействие $H_2Os_3(CO)_{10}$ с диэтиламином протекают очень быстро, но не приводят к образованию комплексов с лигандами, содержащими углеводородный фрагмент. Основные продукты этих реакций – комплексы $(\mu\text{-}H)Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}Hal)$ (Hal = Br, I). По-видимому, это объясняется значительно более низкой энергией связей C–Hal (Hal = Br, I), в сравнении с энергией связей C–Cl. В результате для бром- и иодуглеводородов в таких реакциях преобладают процессы диссоциации галоидов, улавливаемых кластерами. Другое

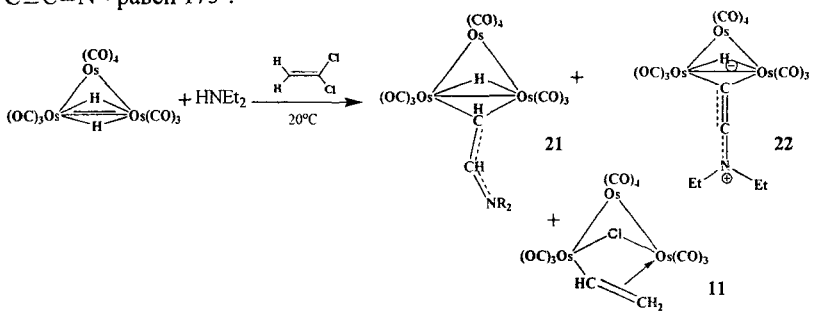
объяснение – галогенофильный механизм реакций, известный для моноядерных карбонильных металлокомплексов.

Изучены реакции $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ и аминов с непредельными галогенуглеводородами уже содержащими готовый этиленовый фрагмент – винилиденхлоридом, *транс*-1,2-дихлорэтиленом, трихлорэтиленом.

В реакции $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с аминами и *транс*-1,2-дихлорэтиленом образуются те же комплексы, что и в аналогичной реакции с хлористым метиленом, но с несколько большими выходами.

В винилиденхлориде взаимодействие $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с 1,4-диазабициклооктаном приводит к образованию уже известного димерного комплекса **15** с выходом в пять раз большим в сравнении с аналогичной реакцией в хлористом метилене.

С диэтиламином в винилиденхлориде кластер $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ реагирует как с образованием уже известных комплексов **21** и **11**, так и нового соединения **22**. Согласно данным РСА в комплексе **22** длина связи C–C близка к тройной (1,23 Å), а C–N к двойной (1,29 Å). Три атома цепочки [μ-C≅C≃N<] лежат практически на одной прямой – валентный угол C≅C≃N< равен 175°.



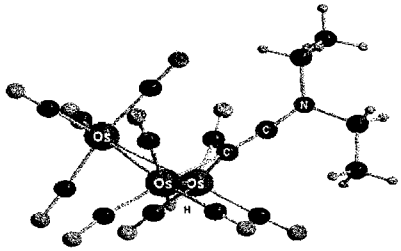
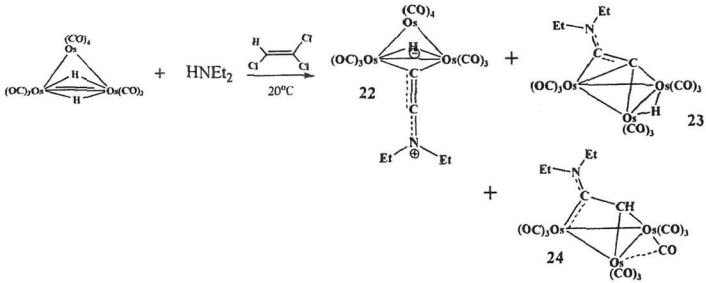


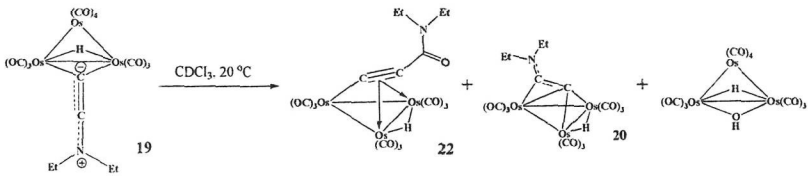
Рис. 5. Кристаллическая структура комплекса **22**

Исследована реакция $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с диэтиламином в трихлорэтилене.



Выделено три кластерных комплекса. Кластеры **23** и **24** можно рассматривать как производные комплекса **22**. Несмотря на то, что металлоорганические каркасы кластеров **23** и **24** близки по строению, координация органических лигандов в комплексах отличается. В комплексе **23** ацетиленовый фрагмент дополнительно координирован на третьем атоме осмия по π-типу. В структуре соединения **24** мостиковый атом углерода связан еще с атомом водорода, а другой атом углерода координирован атомом осмия как карбен. Кроме того, одна группа CO в данном комплексе является полумостиковой.

При длительном выдерживании кластера **22** в $CDCl_3$ он переходит в известные комплексы **23** и $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-OH})$, а также новый кластер **25** (основной продукт).



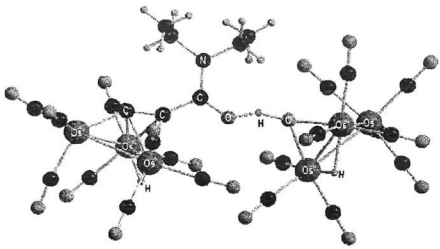
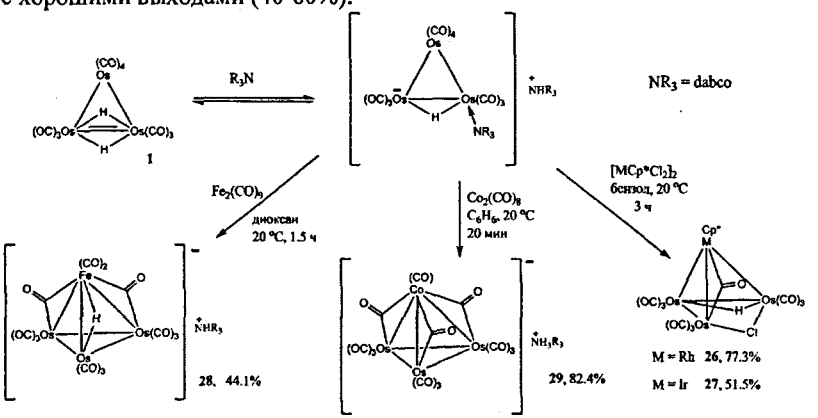


Рис. 5. Кристаллическая структура сокристаллизата **25***$(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-OH})$

Соединение **25** является продуктом изомеризации комплекса **22**. При этом происходят глубокие превращения органического лиганда с внедрением CO группы по связи углерод–азот. Данное соединение сокристаллизуется с комплексом $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-OH})$ за счёт образования водородной связи O-H·····H.

Использование карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}NR_3]^-$ для синтеза гетерометаллических кластерных комплексов

Нуклеофильные свойства карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}NR_3]^-$ были использованы для синтеза ряда гетерометаллических кластерных комплексов. В качестве "электрофилов" в реакцию вводились биядерные карбонильные или галогенидные комплексы переходных металлов. В результате были синтезированы два новых $[Hdabco][Os_3Co(CO)_{13}]$, $Cp^*Os_3Rh(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(CO)_{10}$ и два известных $[Hdabco][FeOs_3H(CO)_{13}]$, $Cp^*Os_3Ir(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(CO)_{10}$ кластерных комплекса тетраэдрического типа с хорошими выходами (40-80%).



Полученные результаты показывают, что кластерный карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}NR_3]^-$ является удобным исходным реагентом для направленного синтеза гетерометаллических кластеров с MOs_3 металлокаркасом.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что считавшиеся ранее инертными кластерные комплексы с ацильными лигандами $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu,\eta^2\text{-O=C-R})$ (R=Ph, Me) обладают каталитической активностью в реакциях изомеризации производных аллиламина. Обнаружено, что при микроволновом облучении реакционного раствора катализируемая комплексом $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu,\eta^2\text{-O=C-Ph})$ изомеризация N-аллилацетамида ускоряется 3600 раз.
2. Показано, что комплекс $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu,\eta^2\text{-O=C-Ph})$ способен катализировать процессы деструкции и полимеризации аллиламина.
3. Синтезирован ряд хиральных трехосмиевых кластеров $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-(O,N)-3-O,4-NHMe-карен})$, $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-(O,N)-3-O,4-NH}_2\text{-карен})$, $(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-(O,N)-3-O,4-=NMe-карен})$ с мостиково-хелатной координацией 3-OH,4-NHMe-карена. Показано, что в этих комплексах, терминальная аминогруппа необычно прочно связана с атомом

металла, что не позволяет использовать данные комплексы в каталитических процессах.

4. Впервые установлено, что кластерные карбонилат-анионы могут обладать высокой нуклеофильностью относительно органических электрофилов. Показано, что карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}L]^-$, образующийся *in situ* при отрыве аминами атома водорода от кластера $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ в виде протона, способен одновременно активировать галоидуглеводород и амин. В результате превращений галоидуглеводородов и аминов в координационной сфере трехосмиевых кластеров при комнатной температуре происходит разрыв связей C–H, C–N, C–Cl, C–Os и образование новых связей C–C, C–N, Os–C.

5. Показано, что на направление реакций $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с аминами и галоидуглеводородами влияют как электрофильные свойства галоидуглеводородов, основность аминов, так и их стереохимические свойства. Так стереохимически жёсткий и объемный 1,4-диазобициклооктан не способен активироваться кластером и, как следствие, не присоединяется к образующемуся из галоидуглеводорода координированному этиленовому фрагменту.

6. На основании полученных экспериментальных данных предложены схемы реакций $(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_{10}$ с хлоруглеводородами и аминами.

7. Используя нуклеофильные свойства $[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}L]^-$ разработаны простые методики синтезов гетерометаллических кластеров $[Hdabco][CoOs_3(CO)_{13}]$, $[Hdabco][FeOs_3(CO)_{13}]$, $[RhCp^*(\mu\text{-H})\ (\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}]$ и $[IrCp^*(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})Os_3(CO)_{10}]$ в мягких условиях.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Афонин М.Ю., Максаков В.А. Влияние микроволнового излучения на аллильную перегруппировку, катализируемую кластерными комплексами с хемилабильными лигандами // Коорд. химия. – 2008. - Т. 34, № 11. - С. 879-880.

2. Афонин М.Ю., Максаков В.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В., Потемкин В.А., Кирин В.П. Рентгеноструктурный и конформационный анализ нового трехъядерного кластера осмия $Os_3(\mu\text{-O}{=}CC_6H_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_9$ // Журн. структур. химии. – 2008. - Т 49, № 5. - С. 926-932.

3. Afonin M. Ju., Maksakov V.A., Kirin V.P., Scheludyakova L.A., Golovin A.V., Vasil'ev V.G. Transformations of allylamine and N- allylacetamide on triosmium cluster complexes with hemilabile ligands // Polyhedron. – 2009. - V 28. - P. 2754-2758.

4. Максаков В.А., Коренев В.С., Афонин М.Ю., Кирин В.П., Попов С.А., Потемкин В.А., Ткачев А.В. Исследования координации и превращений оптически активных терпеноидов в карбонильных кластерах осмия // Тезисы XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии - Киев, 2003. - С. 96-98.

5. Афонин М.Ю., Коренев В.С. Координация и превращения органических лигандов в трехосмиевых карбонильных кластерах // Тезисы XLII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Химия - НГУ, Новосибирск, 2003. - С. 136-137.

6. Афонин М.Ю., Коренев В.С. Необычные превращения органических лигандов в координационной сфере кластерных комплексов // Тезисы XIV Российской научной студенческой конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» посвященной 80-летию профессора В.П. Барковского. - Екатеринбург, 2004. - С. 274-276.

7. Максаков В.А., Кирин В.П., Коренев В.С., Афонин М.Ю., Шелудякова Л.А., Подберезская Н.В., Ткачев С.В., Агафонцев А.М., Ткачев А.В., Потемкин В.А. Влияние стереохимических факторов на направление координации и реакционноспособность хиральных терпеноидов в карбонильных кластерных комплексах // Тезисы XIV конкурса-конференции им. А.В. Николаева. - Новосибирск, 2004. - С. 73-74.

8. Афонин М.Ю. Синтез и исследование каталитической активности трёхосмиевых кластеров с мостиковыми С–О лигандами // Тезисы XIII Международной конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2006" - Москва, 2006. - С. 116.

9. Afonin M.Yu., Maksakov V.A., Korenev V.S. Activation and transformation of allylamines in triosmium clusters // Abstracts of V Conference on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds "Cluster-2006" - Astrakhan, 2006. - P. P1.

10. Афонин М.Ю., Максаков В.А., Савков Б.Ю. Активация галогенуглеводородов гидридокарбонильными кластерами осмия // Тезисы IV Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. - Казань, 2009. – С. 3.

11. Максаков В.А., Афонин М.Ю., Кирин В. П., Савков Б. Ю., Нуклеофильные свойства гидридокарбонильных кластерных комплексов осмия в реакциях с углеводородами и аминами // Тезисы XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Санкт-Петербург, 2009. - С. 109.

12. Афонин М.Ю., Максаков В.А., Савков Б.Ю. Активация галогенуглеводородов гидридокарбонильными кластерами осмия. // Тезисы Конкурса-конференции молодых ученых, посвященный 80-летию Б.И. Пещевицкого - Новосибирск, 2009. - С. 19-20.

13. Афонин М.Ю., Максаков В.А., Савков Б.Ю. Активация хлоруглеводородов кластерными карбонилат-анионами осмия. // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии». - Омск, 2010 - С. 211.

14. Афонин М.Ю., Максаков В.А., Пересыпкина Е.В. Активация хлоруглеводородов гидридокарбонильным кластером осмия $H_2Os_3(CO)_{10}$. // Тезисы XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. - Новосибирск, 2010. - Часть 1, С. 36.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 18.03.2011
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 27
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090