

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

**Коваленко Олександр Олександрович**

УДК 546.18+546.776+546.786+541.49

**ВЗАЄМОДІЯ АЛКОКСИДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ, ЩО  
МІСТЯТЬ КРАТНІ ЗВ'ЯЗКИ МЕТАЛ-МЕТАЛ І МЕТАЛ-ЛІГАНД ЗІ  
СПОЛУКАМИ НИЗЬКОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ.**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Брусиловець Анатолій Іванович

доктор хімічних наук, професор

КИЇВ – 2011

## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних позначень.....</b>	<b>6</b>
<b>Вступ.....</b>	<b>7</b>
<b>Розділ 1.</b>	
<b>Літературний огляд.</b>	
<b>1.1.      Сполуки, що містять потрійний зв'язок <math>M\equiv M</math> (<math>M=</math>               <b>Mo,W</b>) та їх властивості.....</b>	<b>11</b>
1.1.1.    Реакції обміну.....	12
1.1.2.    Приєднання основ Льюїса.....	13
1.1.3.    Реакції приєднання молекулярного водню.....	13
1.1.4.    Реакції вкорінення (вставки).....	13
1.1.5.    Реакції з монооксидами нітрогену та карбону.....	14
1.1.6.    Реакції метатезису між сполуками $(RO)_3M\equiv M(OR)_3$ ( $M=$ Mo, W) та нітрилами чи похідними ацетилену .....	15
1.1.7.    Взаємодія сполук $(RO)_3M\equiv M(OR)_3$ ( $M= Mo, W$ ) з ненасиченими органічними молекулами.....	16
1.1.8.    Реакції відновлення з утворенням четверного зв'язку $M\equiv M$ .....	18
1.1.9.    Реакції окиснення.....	19
1.1.10.   Каталітичні реакції.....	20
<b>1.2.      Сполуки, що містять кратні зв'язки молібден-ліганд               та вольфрам-ліганд, їх властивості.....</b>	<b>20</b>
1.2.1.    Взаємодія зі сполуками, котрі містять потрійний зв'язок метал-метал.....	21
1.2.2.    Реакції обміну .....	21
1.2.3.    Реакції приєднання .....	22
1.2.4.    Реакції гідролізу.....	23
1.2.5.    Реакції термолізу.....	23

1.2.6.	Взаємодія з алкоксидами лужних металів.....	23
1.2.7.	Взаємодія з хлорангідрідами органічних кислот.....	24
1.2.8.	Реакції метатезису.....	24
1.2.9.	Взаємодія з амідами молібдену(III) та приєднання молекулярного азоту.....	24
1.2.10.	Реакції з розщепленням зв'язку O-C в алкоксигрупі.....	25
1.2.11.	Реакції з розщепленням потрійного зв'язку $M\equiv N$ ( $M=Mo, W$ ).....	26
1.2.12.	Каталітичні реакції.....	27
<b>1.3.</b>	<b>Одержання та властивості похідних аміду імідофосфенистої кислоти.....</b>	<b>27</b>
1.3.1.	Взаємодія з галогенідами металів та неметалів.....	29
1.3.2.	Взаємодія з алкілпохідними металів та неметалів	30
1.3.3.	Взаємодія з гідридами.....	30
1.3.4.	Взаємодія з карбонілами та карбонілгалогенідами металів	31
1.3.5.	Взаємодія з алкоксидами та алкоксихлоридами металів....	32
1.3.6.	Взаємодія з дієновими комплексами металів.....	35
<b>1.4.</b>	<b>Одержання та властивості похідних амідів диімідофосфенової та тіоімідофосфенової кислот.....</b>	<b>36</b>
1.4.1.	Реакції аміноімінофосфінів, що призводять до утворення диімідофосфенової та тіоімідофосфенової кислот.....	36
1.4.2.	Взаємодія з галогенідами металів та неметалів.....	38
1.4.3.	Взаємодія з алкілпохідними металів.....	40
1.4.4.	Взаємодія з карбонілгалогенідами металів .....	42
1.4.5.	Взаємодія з алкоксидами та алкоксихлоридами металів....	43
1.4.6.	Взаємодія з похідними алкенових комплексів.....	44
1.4.7.	Взаємодія з водою.....	45
<b>1.5.</b>	<b>Короткі висновки та постановка задачі.....</b>	<b>45</b>

## Розділ 2.

### Експериментальна частина.

2.1.	Вихідні речовини та загальні методи роботи.....	47
2.2.	Фізичні методи дослідження.....	48
2.3.	Синтез сполук низькокоординованого фосфору.....	49
2.4.	Синтез вихідних сполук молібдену та вольфраму.....	53
2.5.	Синтез комплексів низькокоординованого фосфору зі сполуками молібдену та вольфраму.....	61

## Розділ 3.

### Результати та обговорення.

3.1.	Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять $M \equiv M$ потрібний зв'язок метал-метал.....	70
3.1.1.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (I) з $M_2(O^iPr)_6$ , ( $M=Mo, W$ ).....	70
3.1.2.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (III) з $M_2(O^iPr)_6$ , ( $M=Mo, W$ ).....	77
3.1.3.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з $M_2(O^iPr)_6$ , ( $M=Mo, W$ ).....	86
3.2.	Короткі висновки.....	92

## Розділ 4.

Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-ліганд.

4.1	Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять $M \equiv N$ потрібний зв'язок метал-нітроген.....	93
-----	---	----

4.1.1.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (I) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , (R= <sup>t</sup> Bu, <sup>i</sup> Pr) та $N\equiv W(O^tBu)_3$ .....	93
4.1.2.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (II) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , (R= <sup>t</sup> Bu, <sup>i</sup> Pr) та $N\equiv W(O^tBu)_3$ .....	100
4.1.3.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (III) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , (R= <sup>t</sup> Bu, <sup>i</sup> Pr) та $N\equiv W(O^tBu)_3$ .....	105
4.1.4.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , (R= <sup>t</sup> Bu, <sup>i</sup> Pr) та $N\equiv W(O^tBu)_3$ .....	116
4.2.	Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять M=O подвійний зв'язок метал-оксиген.....	123
4.2.1.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (I) з $WO(OR)_4$ , (R=Et, <sup>i</sup> Pr).....	123
4.2.2.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (II) з $WO(OR)_4$ , (R=Et, <sup>i</sup> Pr).....	126
4.2.3.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (III) з $WO(OR)_4$ , (R=Et, <sup>i</sup> Pr).....	130
4.2.4.	Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з $WO(OR)_4$ , (R=Et, <sup>i</sup> Pr).....	136
4.2.5	Взаємодія сполук низькокоординованого фосфору (I-IV) з $MoO(O^iPr)_4$ .....	140
4.3.	Взаємодія сполук низькокоординованого фосфору з гексаалкоксидом вольфраму складу $W(OEt)_6$ .....	141
4.4.	Короткі висновки.....	142
	<b>Висновки.....</b>	<b>144</b>
	<b>Список використаної літератури .....</b>	<b>146</b>
	<b>Додатки.....</b>	<b>163</b>
	Додаток А.....	163
	Додаток Б.....	173

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЯМР –	Ядерний магнітний резонанс
РСА –	Рентгеноструктурний аналіз
THF (ТГФ) –	Тетрагідрофуран
DPPM –	Біс(дифенілфосфіно)метан
DMPM –	Біс(диметилфосфіно)метан
Pу –	Піридин
Hal –	Галоген
Ph –	Феніл
Ar –	Арил
Bn –	Бензил
Me –	Метил
Et –	Етил
<sup>i</sup> Pr –	Ізопропіл
<sup>t</sup> Bu –	Третбутил
Np –	Неопентил
м.ч. –	Мільйонна частка

## ВСТУП.

**Актуальність теми.** Завдяки відкриттю у 1971 році Д. Вілкінсоном та його співробітниками першої сполуки молібдену, що містить потрійний зв'язок метал-метал [1], вже через 10 років М. Крісхольм та Р. Шрок почали інтенсивні дослідження в області хімії алкоксидів молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал та метал-ліганд. Досліджувані алкоксиди проявляли незвичайні хімічні властивості та виявилися ефективними каталізаторами в реакціях метатезису алкенів і алкінів, гідрогенізації дієнів, «ring-opening» полімеризації та енантіоселективному синтезі [2, 41, 42].

Продовжуючи експерименти з гексаалкоксидивольфрамом, у 1982 році Р.Шрок разом зі співробітниками отримують “алкілідени” вольфраму (сполуки, що містять кратні зв'язки метал-вуглець). Згодом, виходячи з алкоксидів димолібдену та дивольфраму було отримано цілий ряд сполук, що поєднували в собі два фрагмента: кратні зв'язки метал-вуглець і кратні зв'язки метал-ліганд. Саме вони виявилися надзвичайно активними і селективними каталізаторами в реакціях метатезису олефінів [2]. І завдяки цим відкриттям у 2005 році Р. Шрок отримав Нобелівську премію.

Також значне місце в координаційній хімії посідають сполуки двокоординованого тривалентного та трикоординованого п'ятивалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор-нітроген, що були вперше отримані в 1973р. Е. Ніке та О. Шерером. Дані речовини відкривають широкі можливості для одержання нових типів координаційних та металоорганічних сполук, оскільки мають високу реакційну здатність і, як показано раніше, легко вступають в реакції з органічними, неорганічними та металоорганічними сполуками [3, 4]. Слід відмітити, що не зважаючи на значні досягнення й успіхи у дослідженнях низькокоординованого фосфору інтерес до хімії цих сполук не спадає завдяки можливості проходження реакцій як 1,2-приєднання, так і циклоприєднання по кратному  $P=N$  зв'язку.

Раніше проведені дослідження по вивченню взаємодії алкоксидів та алкоксихлоридів титану, стануму, германію зі сполуками низькокоординованого фосфору продемонстрували великі перспективи для синтезу нових координаційних та металоорганічних сполук, що мають незвичайну будову, незвичайні координаційні числа та становлять як теоретичну, так і практичну цінність. Тому можна вважати, що постановка експериментальної задачі щодо дослідження реакцій між сполуками низькокоординованого фосфору та алкоксидами молібдену і вольфраму є актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та пов'язана з тематичними планами науково-дослідницької бюджетної теми №06БФ037-01 “Синтез, просторова будова та функціональні властивості нових координаційних сполук та наноконструкцій” (номер держреєстрації 0106U005889).

**Мета і задачі дослідження.** Дослідити реакції алкоксидів молібдену та вольфраму з аміноімінофосфінами складу  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  та імінофосфоранами складу  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{N}^t\text{Bu})$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$ . Встановити будову отриманих комплексів.

*Об'єкти дослідження.* Розробка методів синтезу нових молібден- та вольфрамвмісних металоциклів. Вивчення будови продуктів реакцій в кристалічному стані та в розчині. Дослідження впливу атому металу на особливості будови одержаних сполук.

*Предмет дослідження.* Продукти взаємодії N,N,N'-трис(триметилсиліл)аміду імідофосфенистої кислоти, N,N-біс(триметилсиліл)-N'-третбутиламід імідофосфенистої кислоти, N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-третбутиліміду тіофосфенової кислоти, N,N,N',N''-тетракіс(триметилсиліл)аміду діімідофосфенової кислоти та алкоксидів молібдену і вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал і метал-ліганд.

*Методи дослідження.* Для розв'язання задач по встановленню шляхів перебігу хімічних реакцій і будови одержаних продуктів були використані методи: спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ;  $\text{C,H,N}$  елементного аналізу та рентгеноструктурного аналізу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Було встановлено, що алкоксиди молібдену та вольфраму складу  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{N}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$ ,  $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ , де  $\text{R} = ^t\text{Bu}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $\text{Et}$  взаємодіють зі сполуками  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{N}^t\text{Bu})$  і  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$  за механізмом 1,2-приєднання по кратному  $\text{P}=\text{N}$  зв'язку з утворенням нових чотири- та п'ятичленних металоциклів. Замикання циклів відбувається за допомогою донорно-акцепторної взаємодії між атомом металу та атомом кисню, сульфуру чи нітрогену (в залежності як від ліганду, так і від природи алкоксиду металу). Виключення становлять лиш дві реакції між  $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  і  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{N}^t\text{Bu})$  та  $\text{O}=\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  і  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$ , що проходять за механізмом  $[2+2]$  циклоприєднання. Вперше було отримано і охарактеризовано чотиричленні планарні металоцикли, що містять ендоциклічний зв'язок метал-метал та п'ятичленний планарний гетероцикл, що містить фосфор, нітроген, сульфур та потрійний зв'язок молібден-молібден. Вперше отримано нові молібден- та вольфрамвмісні металоцикли, що містять екзоциклічний потрійний зв'язок метал-нітроген. Також вперше виділено незвичайний металоцикл, що містить систему спряжених подвійних зв'язків, при чому один подвійний зв'язок є ендоциклічний, а інший екзоциклічний, що нагадує клас органічних речовин під назвою "скварени". Загалом виділено в індивідуальному стані 25 нових сполук, з них 12 отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати роботи розширюють та поглиблюють теоретичну базу про реакційну здатність аміноімінофосфінів та імінофосфоранів по відношенню до різних типів алкоксидів молібдену та вольфраму. Одержані відомості про особливості

поведінки алкоксидів молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал та метал-ліганд є надзвичайно цінними для процесу моделювання нових каталізаторів на їх основі.

Деякі розділи роботи використані в учбовому процесі при викладанні курсів металоорганічної хімії та спеціального неорганічного синтезу.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних, основний об'єм експериментальної роботи, інтерпретація отриманих результатів та формулювання попередніх висновків виконані здобувачем особисто. Постановка задачі дослідження, його планування та обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Брусиловцем А.І. (КНУ ім. Тараса Шевченка). Рентгеноструктурний експеримент частково виконано здобувачем особисто, а також за участі професора Ліса Т., к.х.н. Кінжубало В. (Університет Вроцлаву, Польща) та к.х.н. Русанова Е.Б. (Інститут органічної хімії НАН України).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на наступних наукових конференціях: ІХ Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2008), V<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Kiev, Ukraine, 2009), XI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2010), 18<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry “ICPC-2010” (Wroclaw, Poland, 2010).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 4 статті у вітчизняних і міжнародних фахових журналах та 4 тези доповідей на національних і міжнародних конференціях.

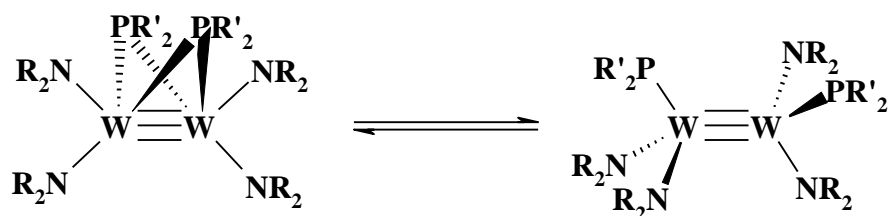
**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 4-х розділів (літературного огляду, експериментальної частини та двох розділів, присвячених обговоренню результатів), висновків, списку використаних літературних джерел (200 посилань) та 2-х додатків (А і Б). Загальний обсяг дисертації становить 175 сторінок машинописного тексту та містить 34 таблиці, 22 рисунка, 15 схем.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.

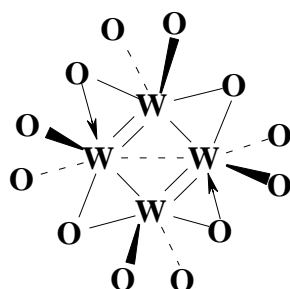
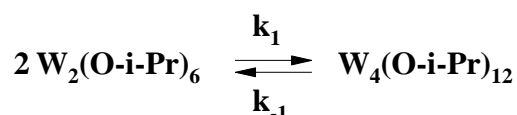
### 1.1. Сполуки, що містять потрійний зв'язок $M\equiv M$ ( $M= Mo, W$ ) та їх властивості

Перша сполука з потрійним зв'язком метал-метал  $(Me_3SiCH_2)_3Mo\equiv Mo(CH_2SiMe_3)_3$  отримана в результаті реакції між  $MoCl_5$  та 5-ти еквівалентами  $LiCH_2SiMe_3$ , та була досліджена Вілкінсоном і його співробітниками [1]. Аналогічно було отримано  $Mo_2(NR_2)_6$ , ( де  $R= Me, Et$  ). Пізніше виявилось, що кращий реагент для отримання сполук типу  $Mo\equiv Mo$  є  $MoCl_3\cdot 3THF$ . Сполуки  $W_2(NR_2)_6$ , ( де  $R= Me, Et$  ), вперше отримано шляхом взаємодії  $WCl_n$  ( $n= 4, 6$  ) та  $LiNR_2$  [5]. Згодом виявилось, що кращий реагент для отримання сполук типу  $X_3W\equiv W X_3$ , де  $X= CH_2^tBu, NMe_2, O^tBu$  та інші, є  $NaW_2Cl_7(THF)_5$ , який в свою чергу отримують при дії амальгами натрію на  $WCl_4$  [6]. На даний момент відома та досліджена досить велика кількість сполук типу  $X_3W\equiv W X_3$ , де  $X= R, NR_2, OR$ , та розроблені різні підходи до їх синтезу [7].

Сполуки  $M_2X_6$  (де  $X$  може бути алкільною, диалкіламідною, алкокси чи тіоалкокси групою, а  $M= Mo, W$ ) діамагнітні, мають  $D_{3d}$  симетрію, кут  $M-M-X$  складає  $\approx 104^\circ$ , довжина потрійного зв'язку  $Mo\equiv Mo$  знаходиться в інтервалі від 2,167 до 2,300 Å. Величина потрійного зв'язку  $W-W$  довша за величину потрійного зв'язку  $Mo\equiv Mo$  у комплексах з однаковими замісниками приблизно на 0,08 Å. Сполуки  $M_2X_2(NR_2)_4$  (де  $X= Hal, PR_2$ , алкіл) в більшості випадків мають симетрію  $C_{2h}$  та *анти*- конформацію [8, 9]. Енергія активації переходу *анти-гош* конформацій лежить у межах 15-23 ккал/моль [10]. Також у випадку коли  $X= PR'_2$  (де  $R'= Ph, Ar$ ) утворюються як місткова форма  $W_2(\mu-PR'_2)_2(NR_2)_4$  так і немісткова  $W_2(PR'_2)_2(NR_2)_4$ , енергія активації переходу складає приблизно 12 ккал/моль. При цьому також змінюється довжина потрійного зв'язку  $W\equiv W$ , для місткової форми вона більша на 0.25-0.27 Å [11, 12].

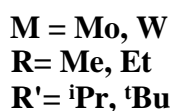
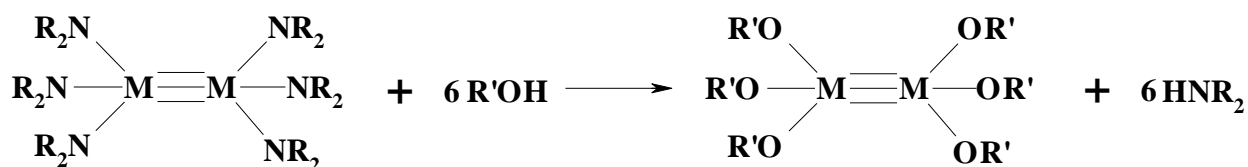


Гексаізопропоксидивольфрам, на відміну від гексаізопропоксидимолібдену, досить легко утворює димери, енергія активації процесу становить 15 ккал/моль. Рівновага у даному процесі зсунута у бік утворення димеру, про що свідчить вільна енергія Гіббса  $\Delta G = -3(2)$  ккал/моль. Саме тому при використанні стандартних методів синтезу, таких як реакції обміну, що використовуються також і для отримання  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$ , утворюється лише димер  $\text{W}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  [13].

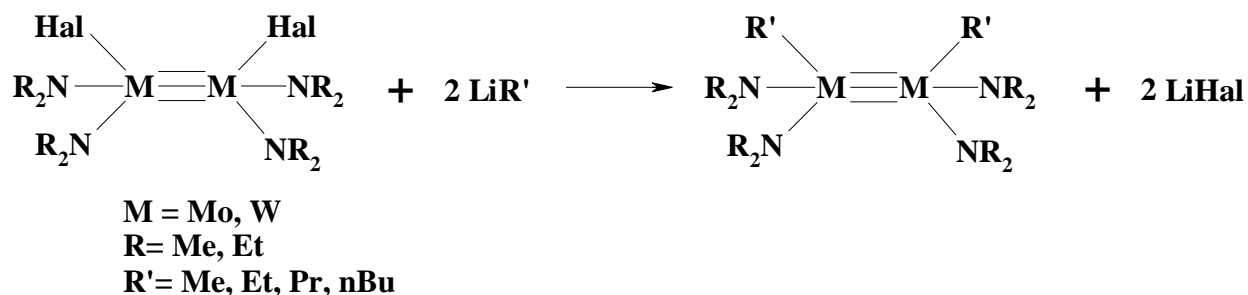


### 1.1.1. Реакції обміну.

Сполуки молібдену та вольфраму котрі містять потрійний зв'язок метал-метал  $\text{M}_2\text{X}_6$  взаємодіють з органічними субстратами, котрі містять активний атом водню. Наприклад, взаємодія між  $\text{M}_2(\text{NR}_2)_6$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) та спиртами з виділенням вільного аміну [14].

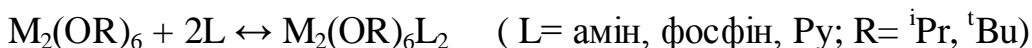


Галогенвмісні комплекси молібдену та вольфраму  $M_2Hal_n(NR_2)_{6-n}$  ( $n=1-6$ ) взаємодіють з алкіллітієм, лишаючи  $LiHal$  в осаді [15].



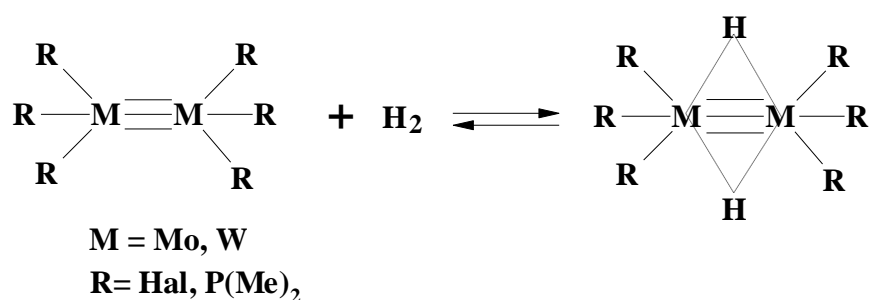
### 1.1.2. Приєднання основ Льюїса.

Гексаалкоксиди димолібдену та дивольфраму  $(RO)_3M \equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) здатні приєднувати основи Льюїса зі збереженням потрійного зв'язку  $M \equiv M$ , при чому цей процес зворотній [16].



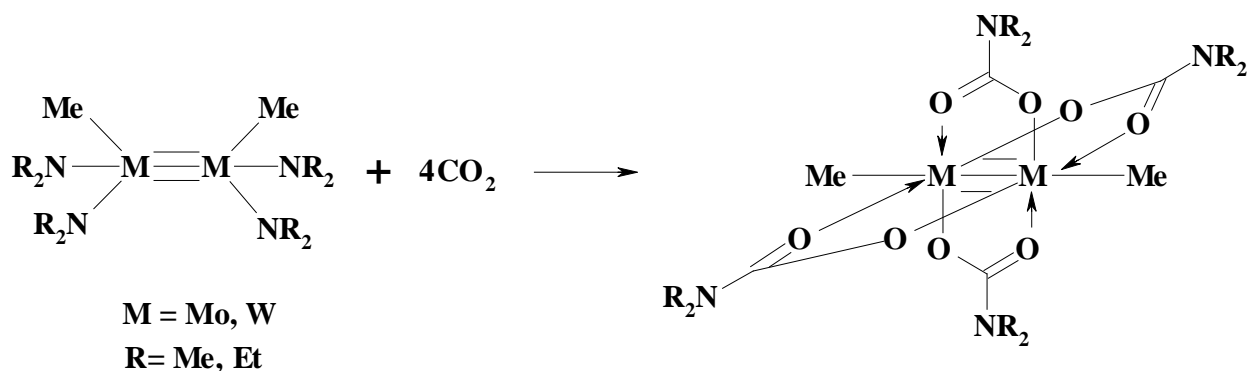
### 1.1.3. Реакції приєднання молекулярного водню.

Комплекси молібдену та вольфраму котрі містять потрійний зв'язок  $M \equiv M$  приєднують водень по потрійному зв'язку без окисно-відновних процесів і цей процес зворотній [17-19].

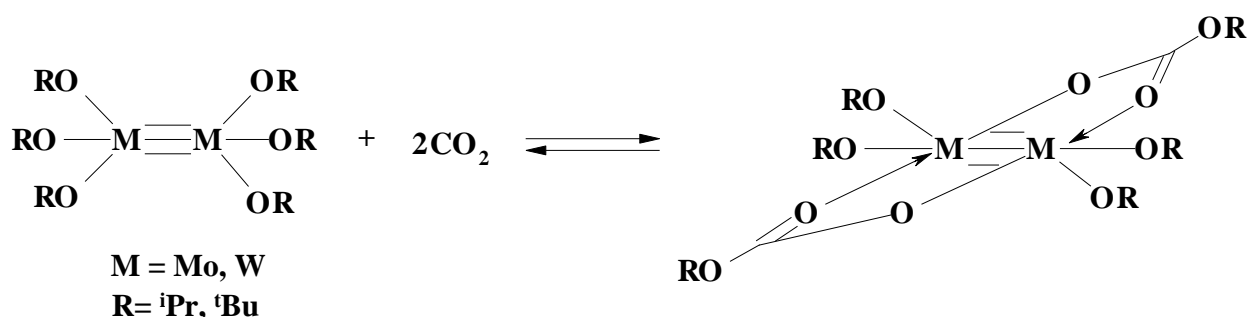


### 1.1.4. Реакції вкорінення (вставки).

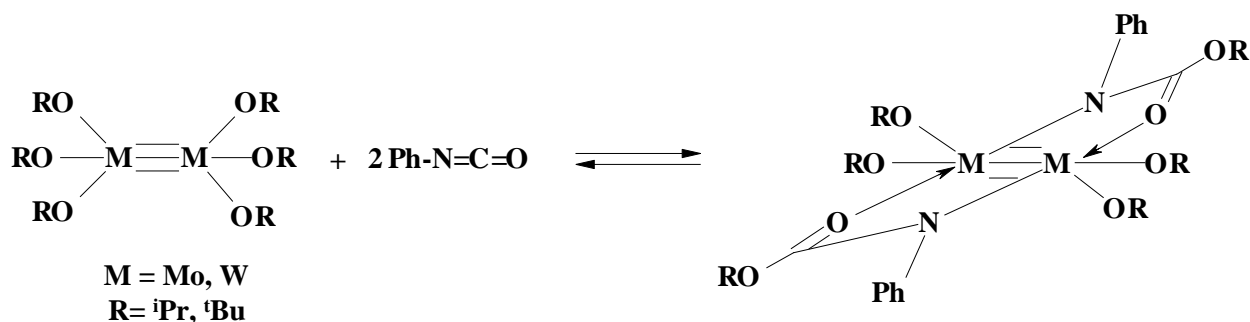
Диалкіламіди  $(R_2N)_3M \equiv M(NR_2)_3$  та алкіл-диалкіламіди  $(R_2N)_2(R')M \equiv M(R')(NR_2)_2$  ( $M = Mo, W$ ) взаємодіють з диоксидом карбону та дисульфідом карбону утворюючи карбамати [20] та тіокарбамати відповідно [21].



На відміну від диалкіламідів  $(R_2N)_3M \equiv M(NR_2)_3$  та алкіл- диалкіламідів  $(R_2N)_2(R')M \equiv M(R')(NR_2)_2$  ( $M = Mo, W$ ), реакція між гексаалкоксидами  $(RO)_3M \equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) та диоксидом карбону зворотня [22].

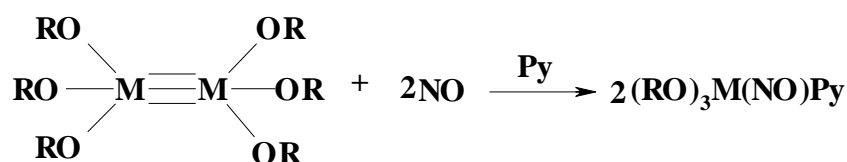


Гексаалкоксиди димолібдену та дивольфраму  $(RO)_3M \equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) взаємодіють з фенілізоціанатами ( $Ph-N=C=O$ ) у неполярних розчинниках у відношенні 1:2, утворюючи продукти вкорінення (вставки) ізоціанату поміж метал-алкоксид ( $M-OR$ ) зв'язку [23].



#### 1.1.5. Реакції з монооксидами нітрогену та карбону.

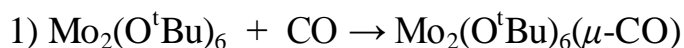
Гексаалкоксиди димолібдену та дивольфраму  $(RO)_3M \equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) взаємодіють з монооксидом нітрогену в середовищі піридину з розривом потрійного зв'язку та утворенням триалкокси сольватів відповідних металів [24].



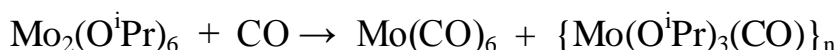
**M = Mo, W**

**R = <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu**

Гексатретбутоксидимолібден взаємодіє з монооксидом карбону утворюючи спочатку продукт приєднання  $\text{Mo}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-CO})$  з містковою молекулою CO та подвійним зв'язком  $\text{Mo}=\text{Mo}$ , який при додаванні надлишку CO перетворюється в тетратретбутоксидимолібден та гексакарбоніл молібдену [25].

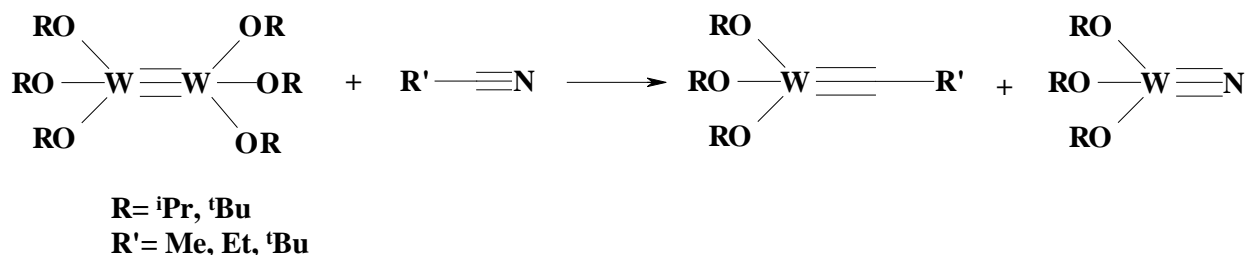
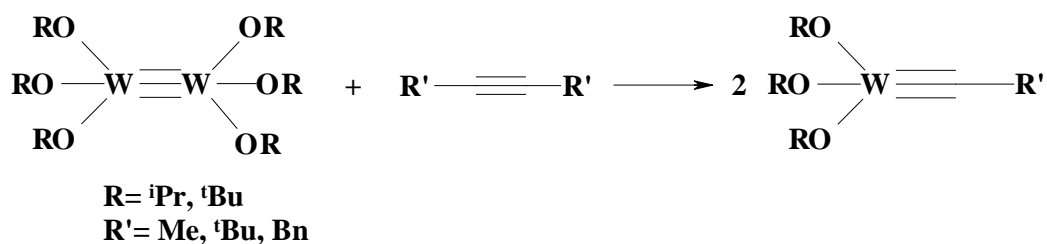


Гексаізопропоксидимолібден, на відміну від гексатретбутоксидимолібдену, взаємодіє з монооксидом карбону утворюючи полімерний продукт емпіричного складу  $\{\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{CO})\}_n$  та гексакарбоніл молібдену [25].

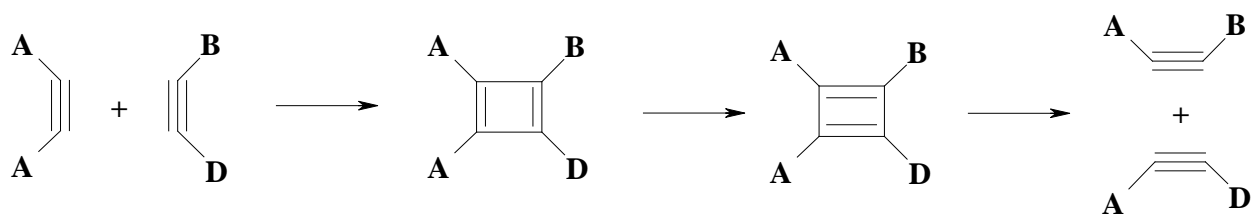


1.1.6. Реакції метатезису між сполуками  $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$  (M= Mo, W) та нітрилами чи похідними ацетилену.

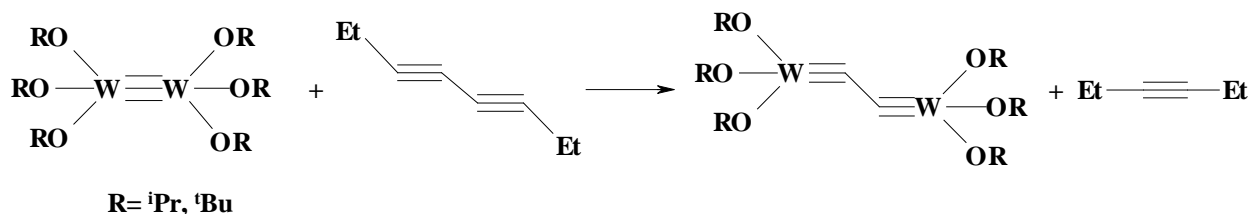
Сполуки вольфраму  $(\text{RO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{OR})_3$  легко вступають в реакції метатезису з нітрилами чи похідними ацетилену, утворюючи алкіліденові чи нітридні комплекси [26].



Механізм даних реакції добре узгоджується з прийнятим механізмом реакцій метатезису олефінів, що запропонований ще у 1975 році Томасом Катцом та його співробітниками [27].

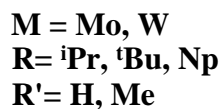
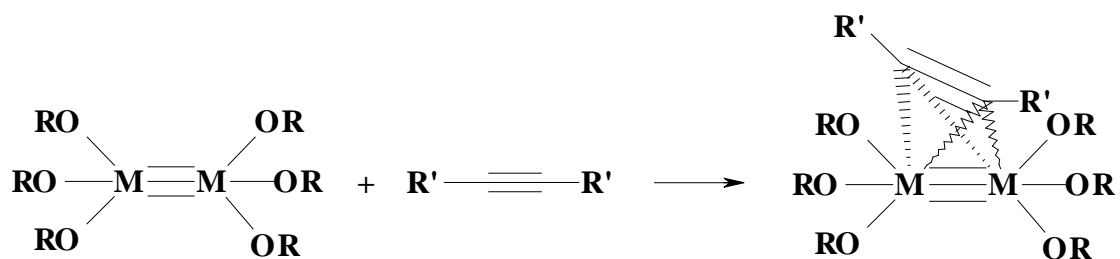


За цим же механізмом перебігає незвичайна реакція між 1,4-диетилдіацетиленом та гексаалкоксидами дивольфраму  $(\text{RO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{OR})_3$  [28].

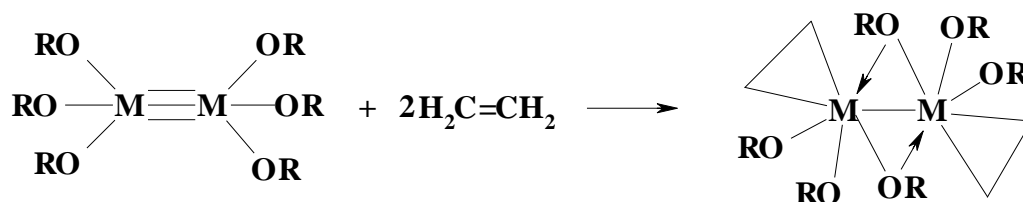


1.1.7. Взаємодія сполук  $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) з ненасиченими органічними молекулами.

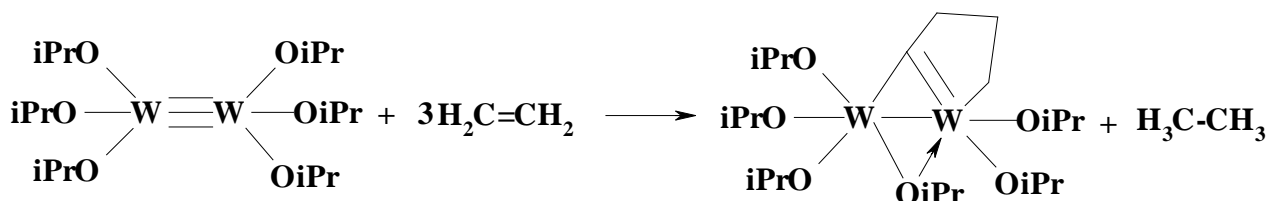
При взаємодії сполук  $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) з алкінами  $\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C}\text{-R}'$  також можна виділити проміжні продукти приєднання, що додатково є доказом механізму реакцій метатезису. Алкін у даному випадку приєднується ортогонально до напрямку потрійного зв'язку [29, 30].



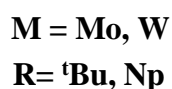
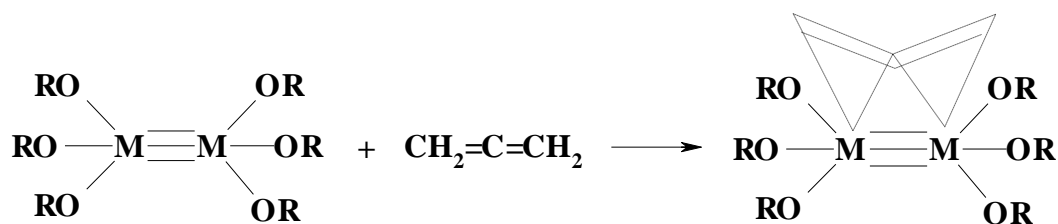
Алкени  $\text{R}'_2\text{C}=\text{CR}'_2$ , на відміну від алкінів, взаємодіють зі сполуками молібдену та вольфраму  $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$ , утворюючи металоциклопропани, при цьому потрійний зв'язок метал-метал стає одинарним [31].



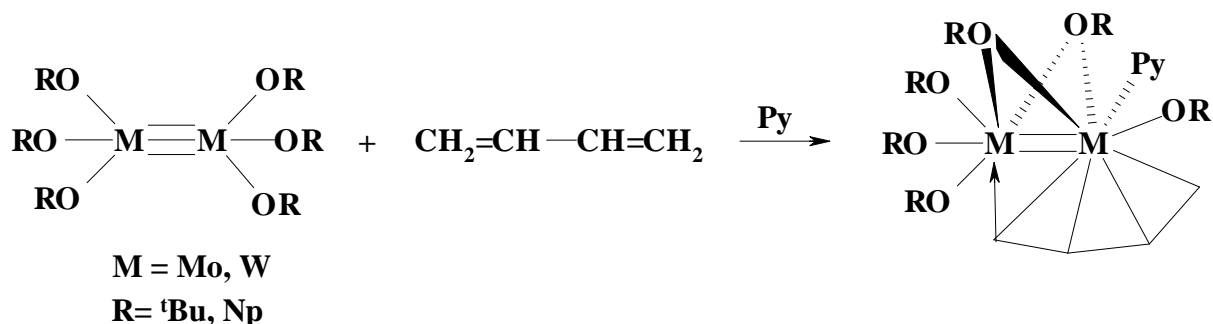
При надлишку етилену взаємодія з  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  перебігає з утворенням етану та комплексу  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\mu\text{-CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$  [32].



Сполуки  $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) взаємодіють з аленами у мольному відношенні 1:1, утворюючи продукти приєднання. Слід зазначити, що ален за допомогою місткових зв'язків приєднується паралельно до напрямку потрійного зв'язку [33].

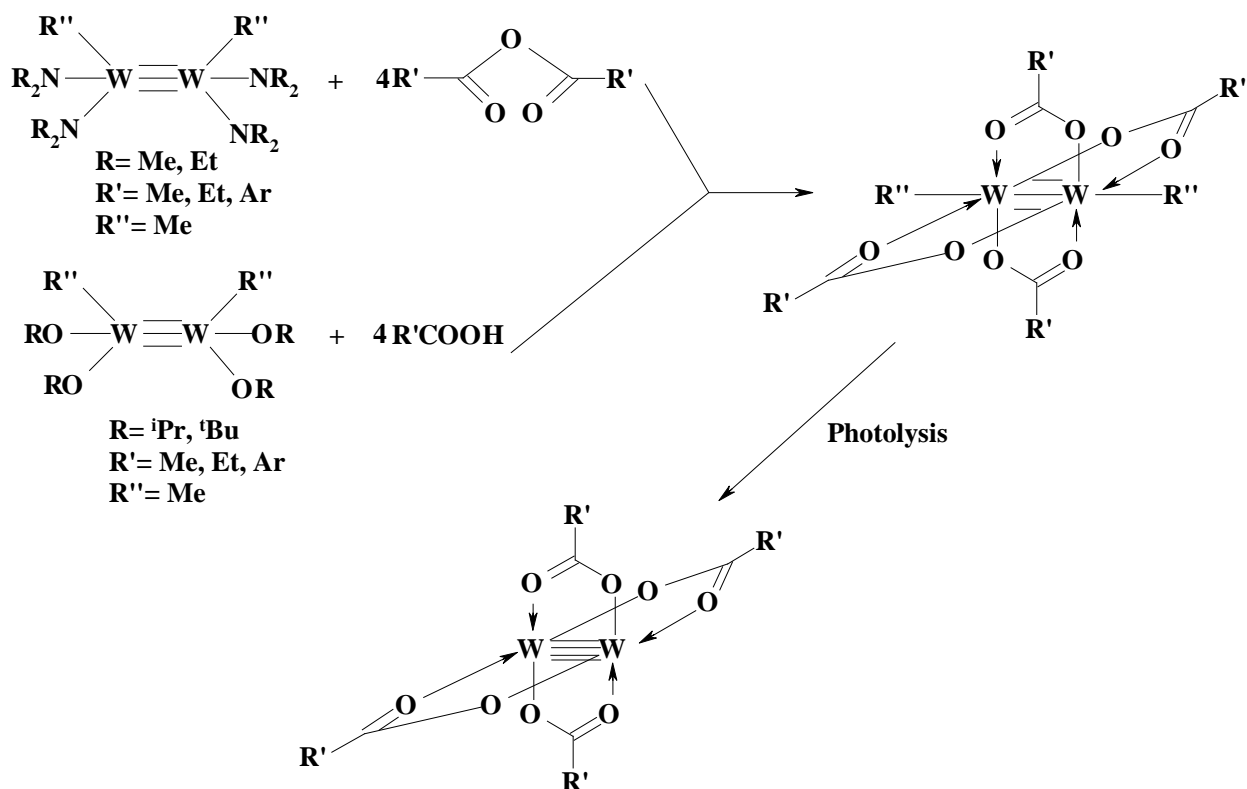


З 1,3-дієнами сполуки  $(RO)_3M \equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) взаємодіють також у мольному відношенні 1:1, утворюючи продукти приєднання. Реакція перебігає за відмінним від Дільса-Альдера механізмом, в результаті чого потрібний зв'язок метал-метал перетворюється на подвійний [34].

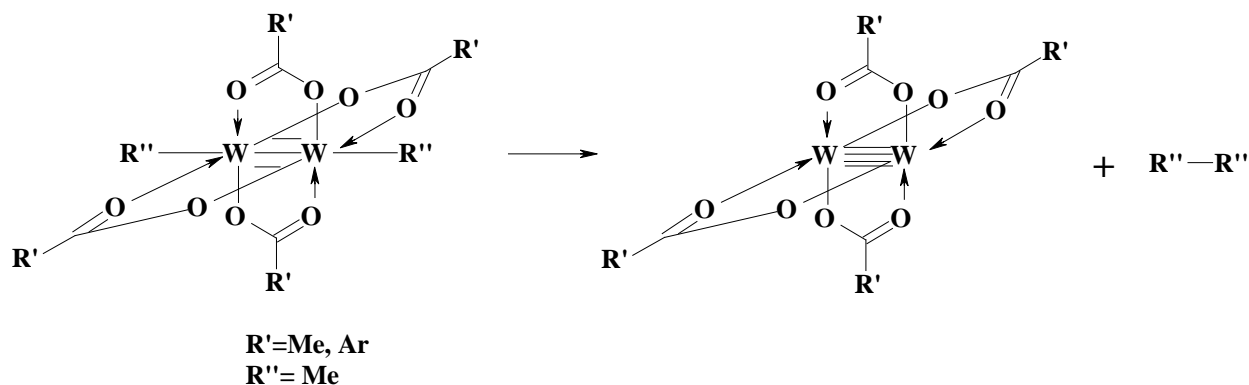


### 1.1.8. Реакції відновлення з утворенням четверного зв'язку $M \equiv M$ .

Алкіл-діалкіламіди вольфраму  $(R_2N)_2(R'')W \equiv W(R'')(NR_2)_2$  взаємодіючи з ангідридами органічних кислот, а алкілалкоксиди вольфраму  $(RO)_2(R'')W \equiv W(R'')(OR)_2$  взаємодіючи з органічними кислотами утворюють сполуки, з яких лише після фотолізу утворюються комплекси в яких атом вольфраму W(III) відновлюється до W(II) та утворюється четверний зв'язок  $W \equiv W$  [35].

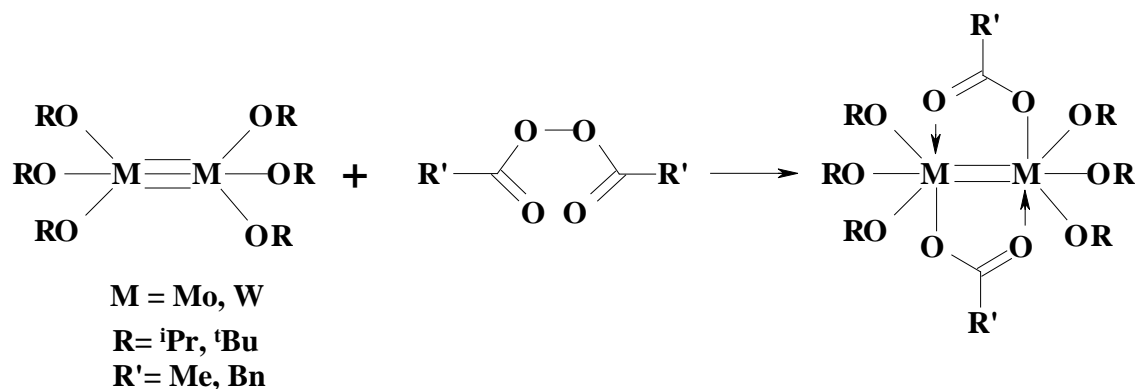


Подібні сполуки з четверним зв'язком  $Mo\equiv Mo$  отримати набагато легше оброблюючи оцтовою кислотою  $Mo_2(O^iPr)_6$  [36], органічними кислотами гексакарбоніл молібдену [35] чи нагріванням у вакуумі 1,2-диалкілтетракарбаматів димолібдену [37].

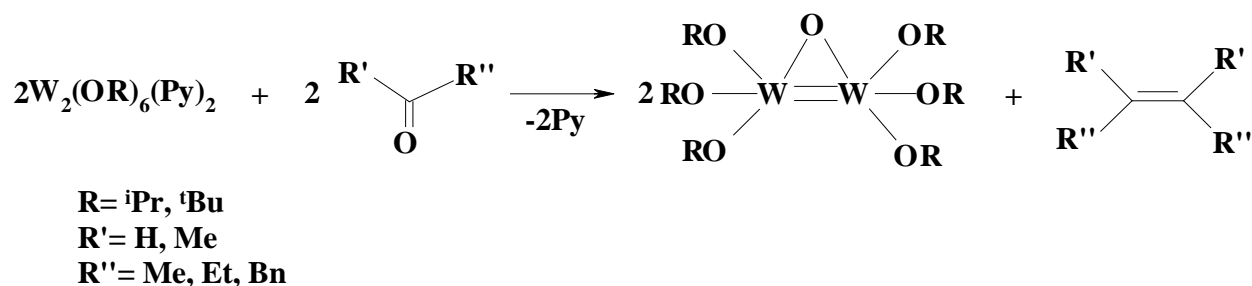


### 1.1.9. Реакції окиснення.

Сполуки  $(RO)_3M\equiv M(OR)_3$  ( $M = Mo, W$ ) взаємодіють з пероксоангідрідами органічних кислот з окисненням атому металу  $M(III)$  до  $M(IV)$  та утворенням подвійного зв'язку  $M=M$  [38].



Гексаалкоксиди дивольфраму  $(RO)_3W\equiv W(OR)_3(Py)_2$  відновлюють альдегіди та кетони до олефінів за реакцією МакМюррея. Атоми вольфраму при цьому окиснюються утворюючи подвійний зв'язок  $W=W$  [39].



Сполуки  $X_3M\equiv MX_3$  ( $M= Mo, W$ ) ( $X= OR, NR_2$ ) взаємодіють з вільними галогенами, потрійний зв'язок при цьому змінюється на подвійний чи одинарний [40].



#### 1.1.10. Каталітичні реакції.

Сполуки молібдену та вольфраму що містять потрійний зв'язок  $M\equiv M$  проявляють себе як ефективні каталізатори в реакціях гідрогенізації дієнів, олефінів [41] та реакціях метатезису алкінів [42].

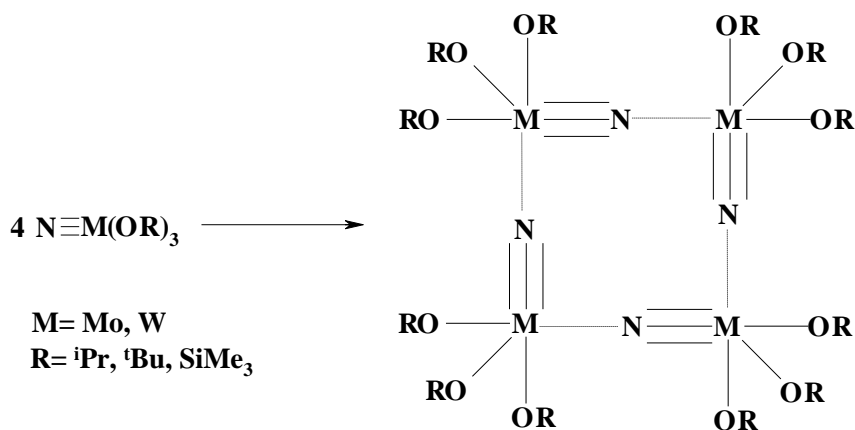
### 1.2. Сполуки, що містять кратні зв'язки молібден-ліганд та вольфрам-ліганд, їх властивості

Реакція обміну між оксихлоридами та алкоголями лужних металів виявилася найбільш зручним, простим та селективним методом отримання оксиалкоксидів молібдену та вольфраму [43, 44].



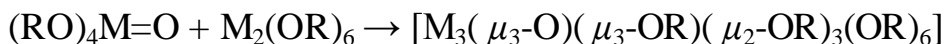
На відміну від  $({}^tBuO)_3Mo\equiv N$ , який легко отримують за реакцією обміну між  $Cl_3Mo\equiv N$  та  $LiO{}^tBu$  [45], сполуки вольфраму  $(RO)_3W\equiv N$  ( $R= {}^iPr, {}^tBu$ ) більш зручно та з більшими виходами отримують за реакцією метатезису між  $(RO)_3W\equiv W(OR)_3$  ( $R= {}^iPr, {}^tBu$ ) та нітрилами  $R'C\equiv N$  ( $R'= Me, Et, Bn$ ) [26].

Мономери сполук  $(RO)_3M\equiv N$  ( $M= Mo, W; R= {}^iPr, {}^tBu, SiMe_3$ ) надзвичайно легко утворюють циклічні структури, до складу яких входять від двох до шести молекул  $\{(RO)_3M\equiv N\}_n$ ,  $n=2-6$ . З усіх циклічних структур найбільш стабільним є тетрамер [46].



### 1.2.1. Взаємодія зі сполуками, котрі містять потрійний зв'язок метал-метал.

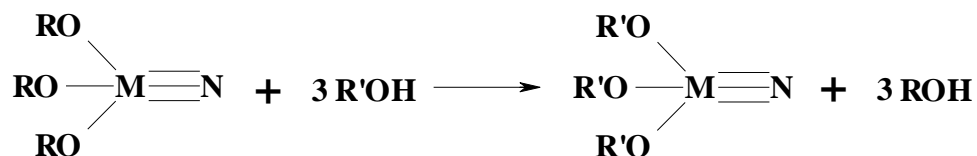
Нітриди  $(\text{RO})_3\text{M} \equiv \text{N}$ , алкілідени  $(\text{RO})_3\text{W} \equiv \text{CR}'$  та оксиалкоксиди  $(\text{RO})_4\text{M}=\text{O}$  металів (M = Mo, W) взаємодіють з гексаалкоксидами димолібдену та дивольфраму утворюючи кластери [47-50].



(де R = <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu; R' = Me, <sup>t</sup>Bu)

### 1.2.2. Реакції обміну.

Алкоксинітриди молібдену та вольфраму  $(\text{RO})_3\text{M} \equiv \text{N}$  (M = Mo, W) при розчиненні в надлишку спирту R'OH здатні обмінюватися алкоксигрупами, за умови, що замісник R'O- у спирті-розчиннику менш стерично затруднений, ніж у вихідному алкоксинітриді металу [45].

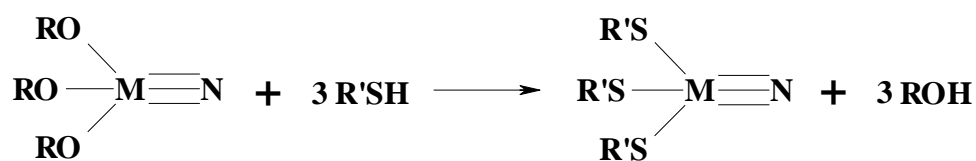


**M = Mo, W**

**R = <sup>t</sup>Bu**

**R' = Et, <sup>i</sup>Pr**

При додаванні тіолів R'SH до розчину алкоксинітридів молібдену та вольфраму (RO)<sub>3</sub>M≡N (M= Mo, W) у толуені, відбувається заміщення алкоксигруп на тіоалкокси групи [51].

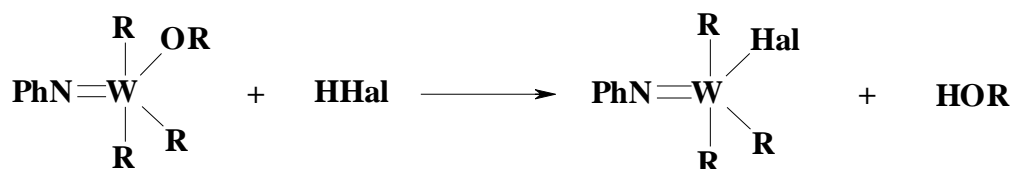


M = Mo, W

R = 'Bu

R' = Et, 'Pr

При взаємодії алкоксиїмідів вольфраму з кислотами HHal (Hal= Cl, Br), алкоксигрупа селективно заміщується на атом галогену, що є надзвичайно важливим для подальшого синтезу алкокси- та алкіл- похідних [52].

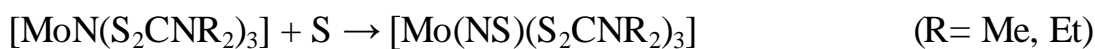


Hal = Cl, Br

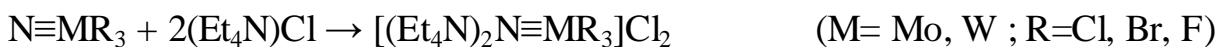
R = Me, Et, 'Pr, 'Bu

### 1.2.3. Реакції приєднання.

Нітридо-комплекси молібдену можуть приєднувати сульфур з утворенням тіонітрозильних комплексів [53].

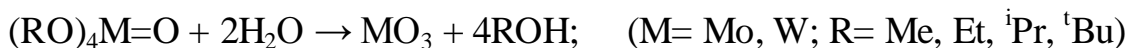


Нітриди вольфраму та молібдену можуть приєднувати солі четвертинних амінів чи бідентатні ліганди, такі як α,α'-біпіридил (bpy), збільшуючи координаційне число до шести [54].



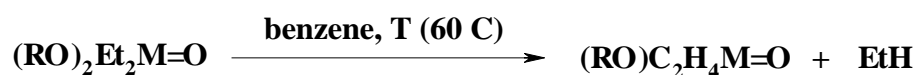
#### 1.2.4. Реакції гідролізу.

Оксиалкоксида молібдену та вольфраму  $(\text{RO})_4\text{M}=\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) гідролізують з утворенням оксидів металів та відповідних спиртів [55].



#### 1.2.5. Реакції термолізу.

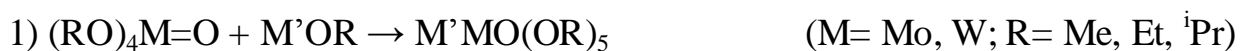
В оксиалкілалкоксидах  $(\text{RO})_2\text{R}'_2\text{M}=\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{R}'=\text{алкіл}$ ) під час термолізу алкільна група диспропорціонує утворюючи відповідні похідні алкенів та алканів. При цьому алкен координується до оксиалкоксиду утворюючи комплекси [56].



При більш високих температурах оксиалкоксида молібдену та вольфраму  $(\text{RO})_4\text{M}=\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) розкладаються утворюючи оксид металу  $\text{MO}_3$  та продукти розкладу алкоксигрупи: похідні алканів, спирти, ефіри та інші продукти [57].

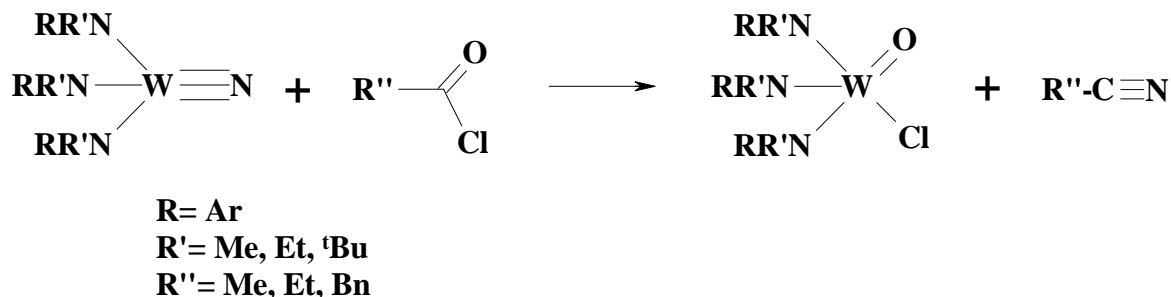
#### 1.2.6. Взаємодія з алкоксидами лужних металів.

Оксиалкоксида молібдену та вольфраму  $(\text{RO})_4\text{M}=\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) взаємодіють з алкоксидами літію та натрію  $\text{M}'\text{OR}$  ( $\text{M}'=\text{Li}, \text{Na}$ ) у спиртовому розчині у відношенні 1:1, утворюючи біметалічні комплекси. При подальшому додаванні ще одного еквівалента  $\text{M}'\text{OR}$  та відгонці розчинника у вакуумі, комплекси розкладаються на відповідний ефір та молібдат чи вольфрамат лужного металу [58].



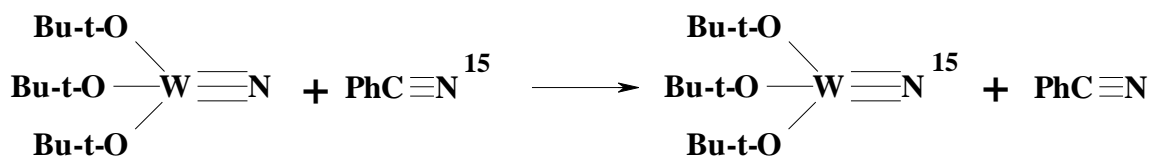
### 1.2.7. Взаємодія з хлорангідрідами органічних кислот.

Нітриди вольфраму  $(RR'N)_3W\equiv N$  ( $R = Ar$ ;  $R' = \text{алкіл}$ ) взаємодіють з хлорангідрідами органічних кислот утворюючи відповідні нітрили та триамідооксихлориди вольфраму [59].

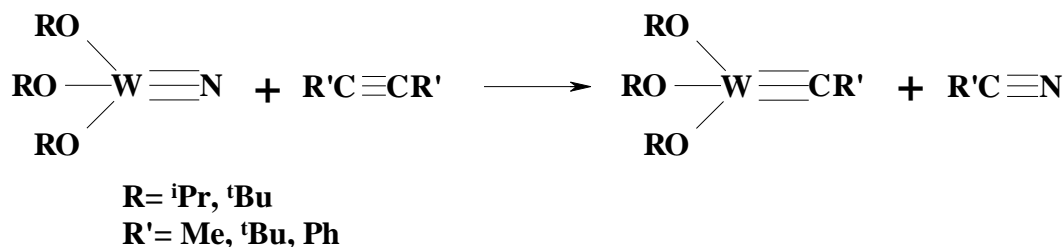


### 1.2.8. Реакції метатезису.

Тритретбутоксинітридовольфрам  $N\equiv W(O^tBu)_3$ , за механізмом реакції метатезису, взаємодіє з нітрилами  $MeC\equiv N^{15}$  та  $PhC\equiv N^{15}$ , обмінюючись з ними ізотопами азоту [60].

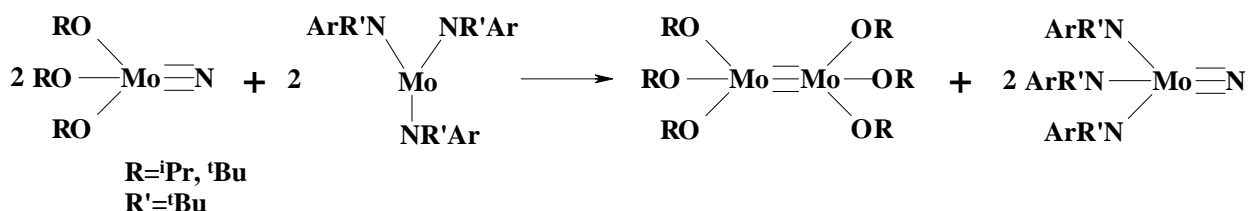


Алкоксинітрили вольфраму  $(RO)_3W\equiv N$  вступають в реакції крос-метатезису з похідними ацетилену  $R'-C\equiv C-R'$ , в результаті чого утворюються алкілідени та нітрили [61].

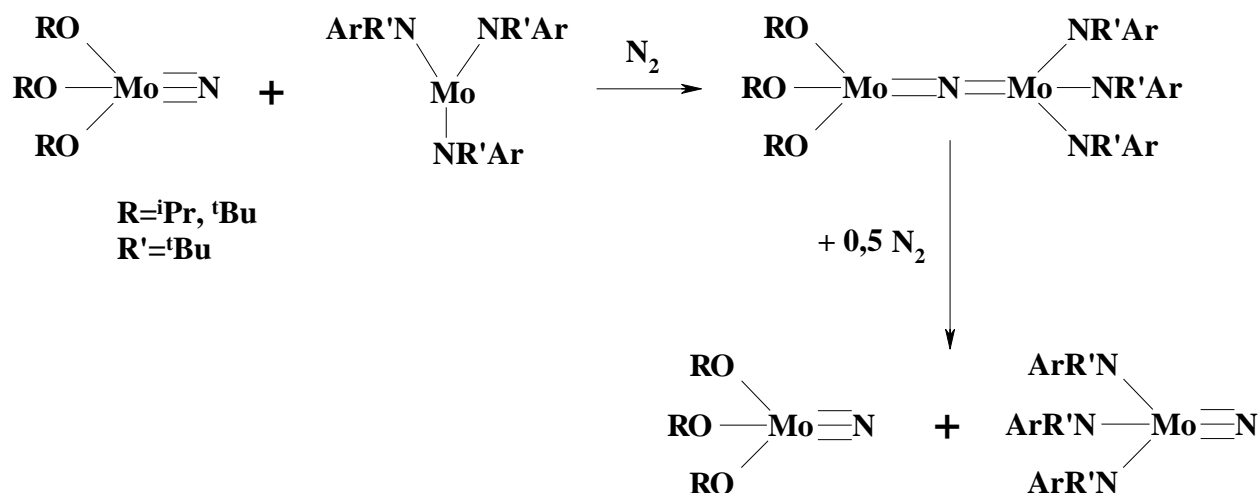


### 1.2.9. Взаємодія з амідами молібдену(III) та приєднання молекулярного азоту.

Алкоксинітрили молібдену  $(RO)_3Mo\equiv N$  взаємодіють з амідами молібдену (III)  $Mo(NRAr)_3$  у середовищі аргону з утворенням гексаалкоксидимолібдену  $(RO)_3Mo\equiv Mo(OR)_3$  та триамідонітриду молібдену [62].

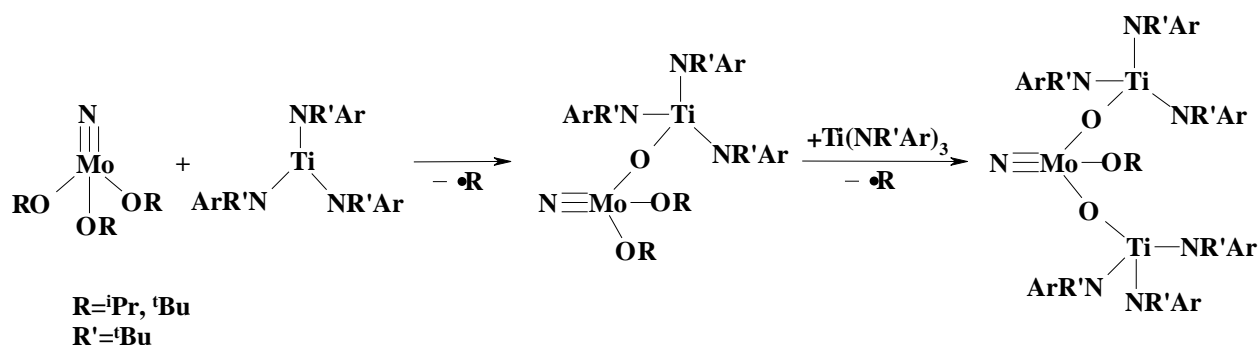


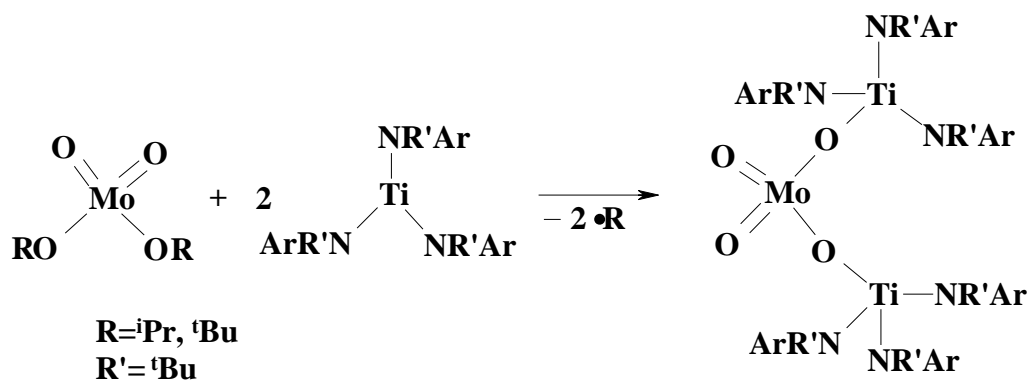
При перебігу реакції в середовищі азоту було зафіксовано утворення інтермедиату  $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{Mo}(\mu\text{-N})\text{Mo}[\text{N}(\text{R})\text{Ar}]_3$ , який вже при  $28^\circ\text{C}$  здатний приєднувати атмосферний азот [62].



### 1.2.10. Реакції з розщепленням зв'язку O-C в алкоксигрупі.

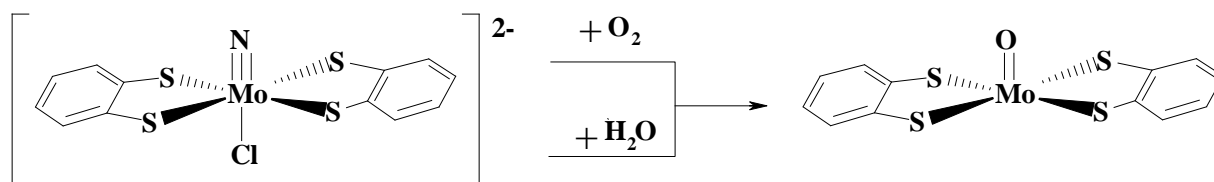
При взаємодії амідів титану  $\text{Ti}(\text{NR}'\text{Ar})_3$  з триалкоксинітридо- та диалкоксидиоксимолібденом відбувається розщеплення зв'язку O-C в алкоксигрупі та відділення вільного радикалу  $\cdot\text{R}$  [63].



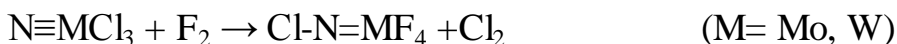


1.2.11. Реакції з розщепленням потрійного зв'язку  $\text{M}\equiv\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ).

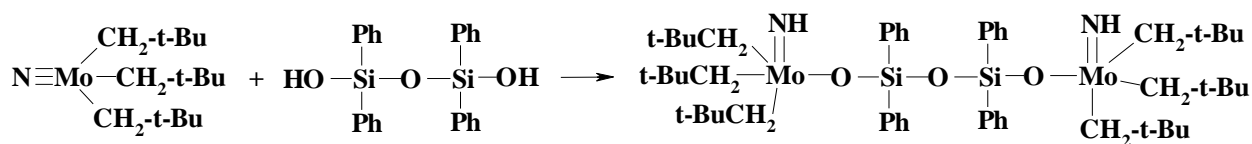
Отриманий Міцуро Кондо та його колегами нітридо-комплекс  $[\text{NEt}_4]_2[\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2(\text{Cl})]$  виявився надзвичайно чутливим до вологи та кисню повітря, і вже за нормальних умов взаємодіє з  $\text{O}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  утворюючи оксо-комплекс  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$  [64].



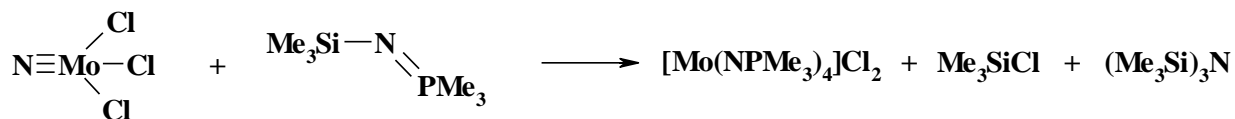
Сполуки  $\text{N}\equiv\text{MCl}_3$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) взаємодіють з фтором. В результаті реакції потрійний зв'язок нітридної групи перетворюється на подвійний зв'язок імідної групи, як результат утворюються N-хлор імідо-комплекси [65].



Також перетворення нітридної групи в імідну зафіксовано при закріпленні  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{CH}_2\text{}^t\text{Bu})_3$  на поверхні кремнезему. Отриманий комплекс  $[(\text{HN}=\text{Mo}(\text{CH}_2\text{}^t\text{Bu}))_3(\mu\text{-OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CH}_2\text{}^t\text{Bu})_3(=\text{NH})]$  виявився ефективним каталізатором для процесу полімеризації олефінів [66].



Надзвичайно цікава і незвичайна реакція протікає між  $\text{N}\equiv\text{MoCl}_3$  та  $\text{Me}_3\text{SiN=PMe}_3$ . Утворюється рідкісний тип комплексу, в якому атом молібдену має тетраедричне оточення, утворене однотипними лігандами [67].



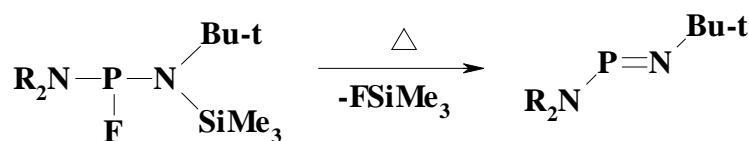
### 1.2.12. Каталітичні реакції.

Сполуки молібдену та вольфраму що містять кратні зв'язки метал-гетероатом проявляють себе як ефективні каталізatori в асиметричних «ring-closing» реакціях, реакціях метатезису алкенів та алкінів, «ring-opening» полімеризації та енантіоселективному синтезі [2].

### 1.3. Одержання та властивості похідних амідю імідофосфенистої кислоти.

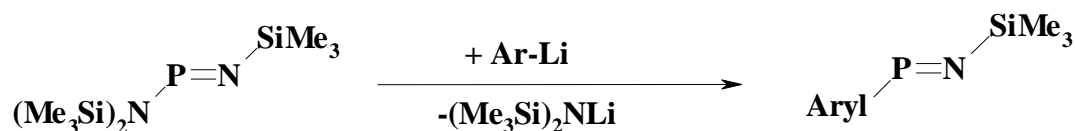
Аміноімінофосфіни можуть бути синтезовані наступними методами:

а) За допомогою реакцій 1,2-елімінування [68]:



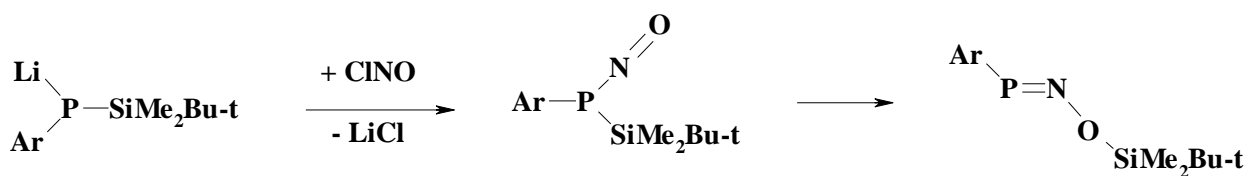
$\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{t-Bu}, \text{i-Pr}, \text{n-Bu}, \text{n-Pr}$

б) За допомогою реакцій заміщення [69]:



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$

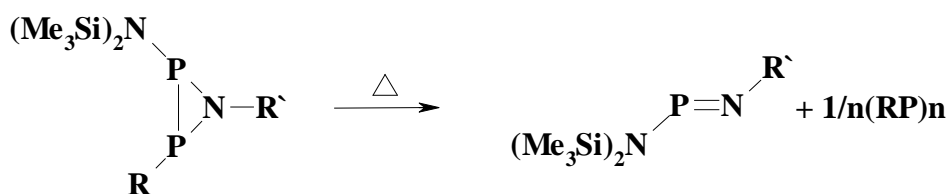
в) За допомогою реакцій перегрупування [70]:



Aryl = 2,4,6-t-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

На даній схемі зображено 1,3-переміщення диметилтретбутилсиліл-групи від атома фосфору до атома оксигену нітросо-групи.

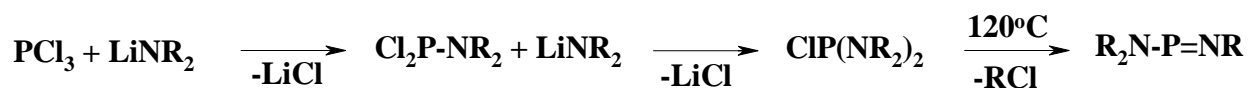
г) За допомогою реакцій розкриття циклу при нагріванні λ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup> азофосфоридинів[71]:



**R = i-Pr<sub>2</sub>N, t-Bu;**

**R' = SiMe<sub>3</sub>, t-Bu**

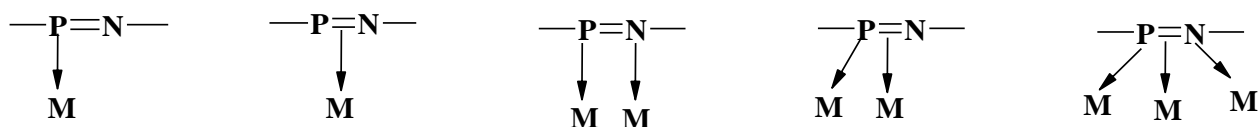
Найпростішим методом одержання аміноімінофосфінів є взаємодія трихлориду фосфору з двома молями літій аміду, що супроводжується поступовим відщепленням LiCl, та послідовним термолізом Cl-P(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> при температурі 120°C, що є одним з прикладів реакції 1,2-елімінування [68, 72]:



**R=SiMe<sub>3</sub>, t-Bu.**

Не дивлячись на присутність об'ємних замісників, що стабілізують подвійний P=N зв'язок, аміноімінофосфіни є надзвичайно реакційноздатними сполуками. Особливістю цих сполук є наявність сильно полярного зв'язку P=N, а також вільної електронної пари на атомі фосфору.

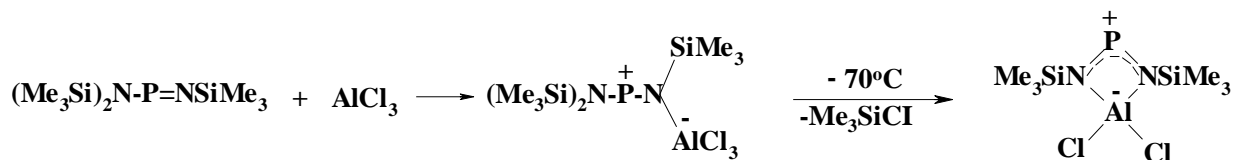
Виступаючи у ролі лігандів, завдяки наявності вільних електронних пар на атомах фосфору та азоту, а також π-зв'язку P=N, сполуки низькокоординованого фосфору можуть координуватись до центрального атома одним із способів:



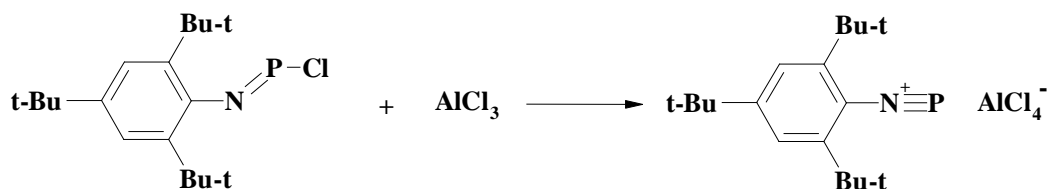
В даних сполуках вони виступають в ролі відповідно від 2 до 6 електронно-донорних лігандів. Особливе місце в хімії низькокоординованого фосфору посідає реакція 1,2-приєднання, оскільки є найбільш поширеною при взаємодії даних сполук з алкоксидами, алкоксихлоридами та хлоридами металів.

### 1.3.1. Взаємодія з галогенідами металів та неметалів.

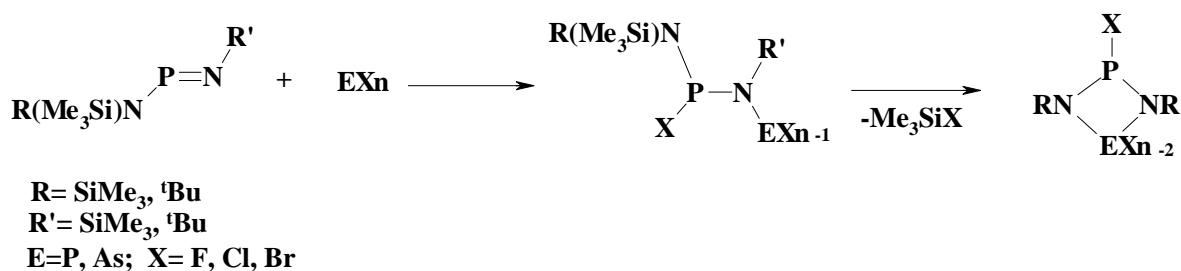
Аміноімінофосфіни реагують з трихлоридом алюмінію, утворюючи фосфенієвий катіон, що при нагріванні циклізується [85].



Взаємодія Р-хлорімінофосфіну з хлоридом алюмінію веде до відриву атома хлору від фосфору з утворенням одно координованого атома фосфору [85].

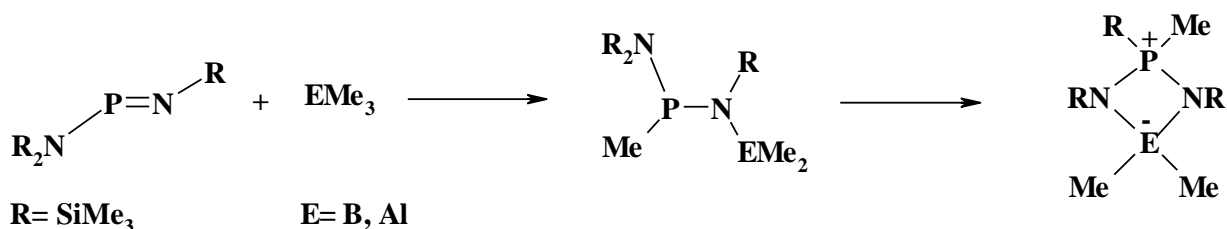


Галогеніди фосфору та інші редокс-стабільні галогеніди неметалів реагують з імінофосфінами в залежності від кислотності, відповідно до теорії Льюїса. Спочатку відбувається 1,2-приєднання з утворенням аміногалогенфосфіну, які стабільні у випадку повного алкільного заміщення ( $\text{R}=\text{R}'=\text{алкіл}$ ) [86]. N-силіл похідні зазнають внутрішньомолекулярного 1,3-елімінування галогенсилану з утворенням чотиричленних гетероциклів [87-89].

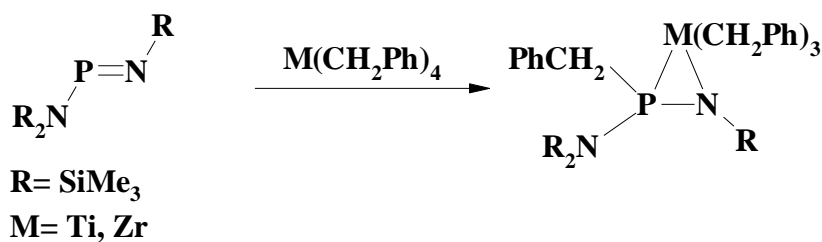


### 1.3.2. Взаємодія з алкілпохідними металів та неметалів.

Аналогічно до галогенідів, алкільні похідні неметалів реагують по подвійному P=N зв'язку. Так, при взаємодії з BMe<sub>3</sub> утворюється продукт 1,2-приєднання, а далі відбувається [1,2]-зсув триметилсилільної групи із замиканням циклу. Аналогічно реагує триметилалюміній [90].

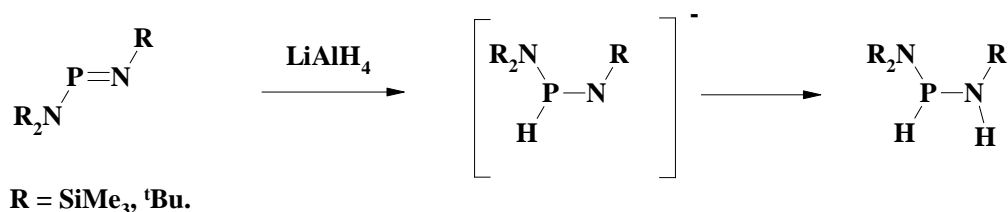


Тетрабензили титану та цирконію реагують з амідом імідофосфеністої кислоти шляхом 1,2-приєднання по кратному зв'язку з утворенням циклічних сполук[91].

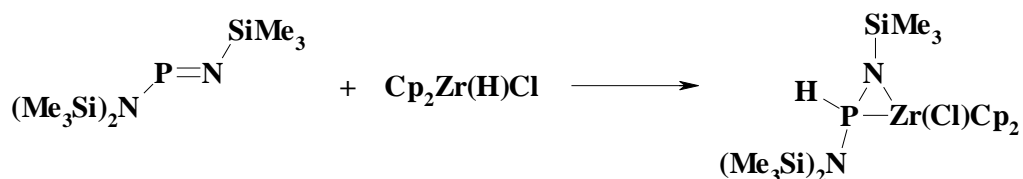


### 1.3.3. Взаємодія з гідридами.

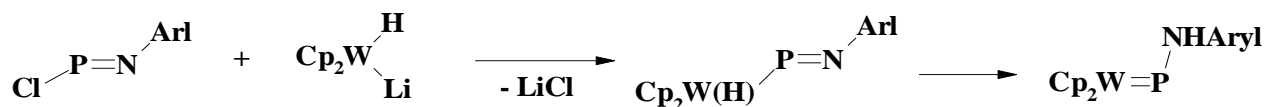
При взаємодії амиду імідофосфеністої кислоти з донорами гідрид-іонів зафіксовано імінофосфоранідний аніон [92].



Гідроцирконування аміноімінофосфінів відбувається так, як і у випадку олефінів, але потім спостерігається інтрамолекулярне комплексоутворення [93].

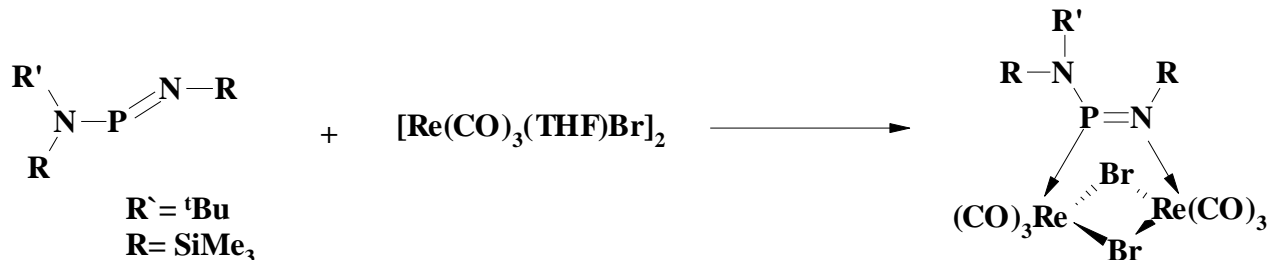


Формування фосфініденового комплексу зафіксовано при 1,3-зсуві гідрогену від атома вольфраму до атома фосфору [83].

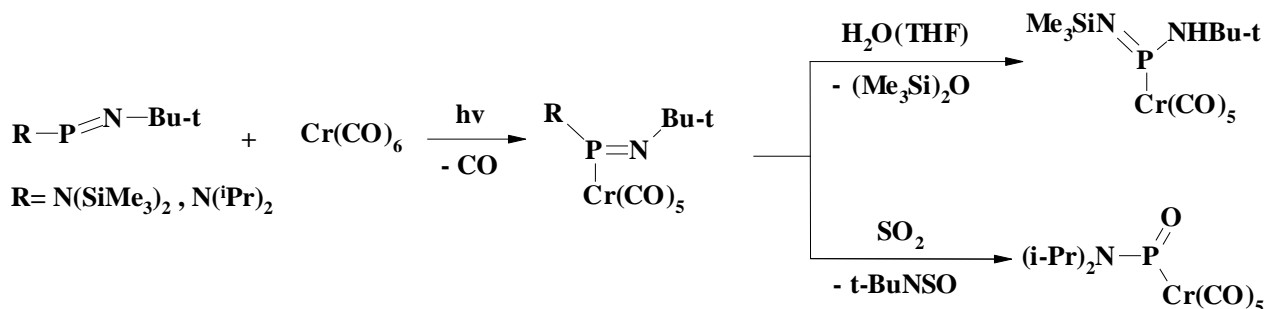


#### 1.3.4. Взаємодія з карбонілами та карбонілгалогенідами металів.

При взаємодії біядерного комплексу ренію з аміноімінофосфінами, утворюється комплекс в якому аміноімінофосфін є чотириелектронним лігандом [94].

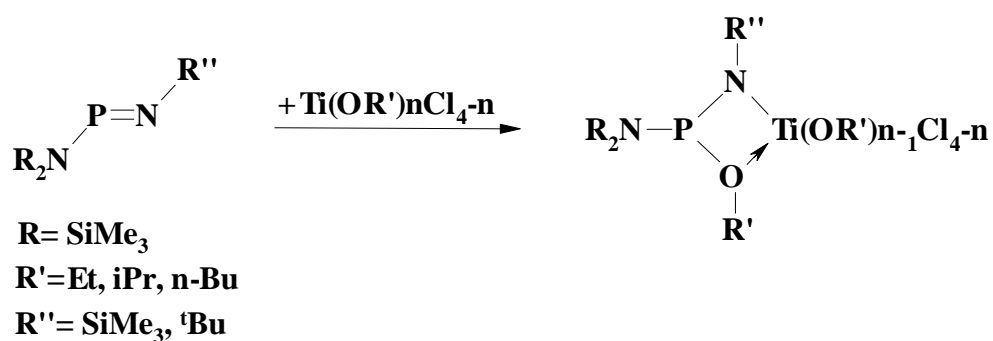


Інколи завдяки координації вдається стабілізувати досі невиділені у вільному стані сполуки низько координованого фосфору, що яскраво проілюстровано на сполуках хрому [95-97].

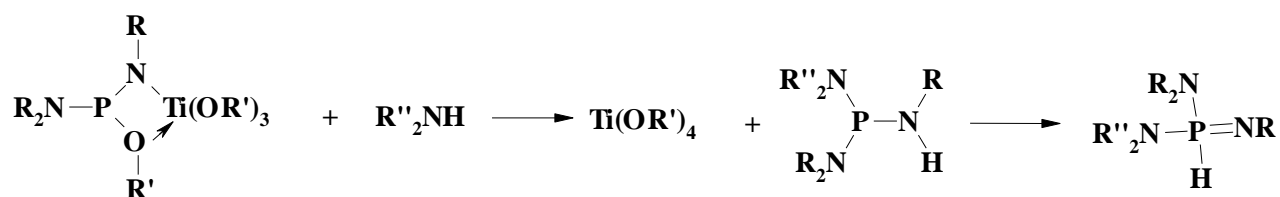


### 1.3.5. Взаємодія з алкоксидами та алкоксихлоридами металів.

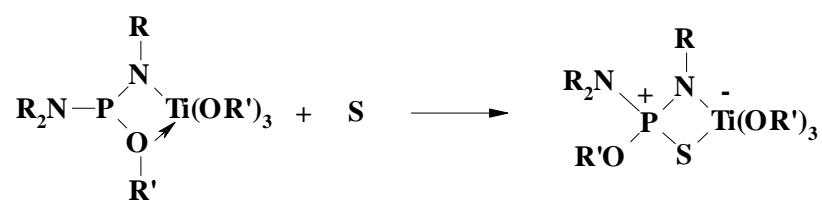
Аміноімінофосфіни взаємодіють з алкоксидами та алкоксихлоридами титану за реакцією 1,2 приєднання по подвійному зв'язку P=N з утворенням чотиричленних гетероциклів. В отриманих комплексах замикання металоциклу відбувається за допомогою донорно-акцепторного зв'язку оксиген алкоксигрупи – метал [98-100].



Утворені 1,3,2,4-оксазафосфатітанетидини є хімічно досить активними та вступають в реакції як із збереженням циклічної будови так і з її руйнацією [101, 102].



**R = SiMe<sub>3</sub>; R' = Et, iPr, n-Bu; R'' = Me, Et, iPr, tBu**

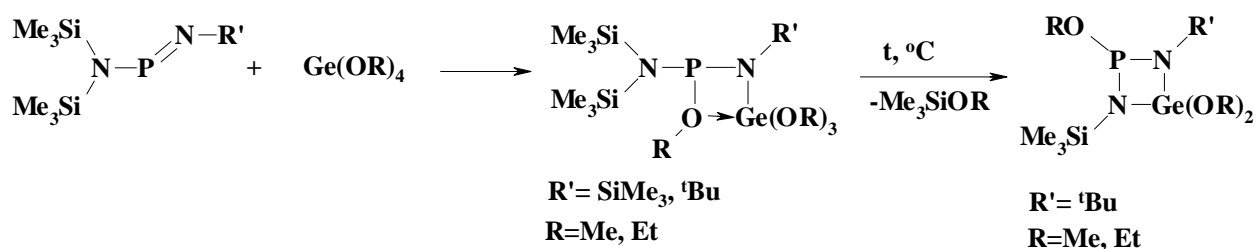


**R = SiMe<sub>3</sub>; R' = Et, iPr, n-Bu; R'' = Me, Et, iPr, tBu**



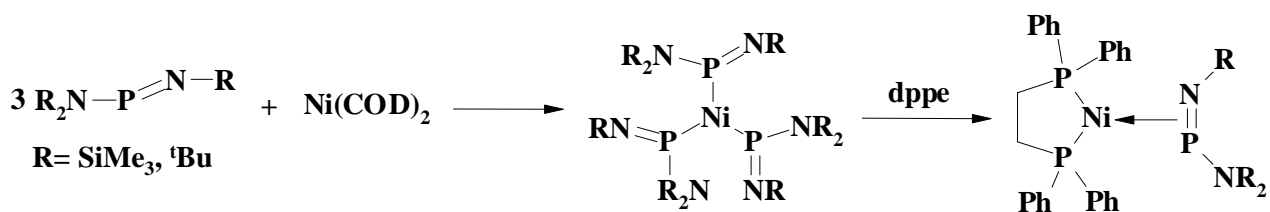
Продукти взаємодії алкоксидів германію з аміноімінофосфінами залежать як від будови алкоксиду та взаємодіючого ліганду, так і від умов проведення реакції, що добре ілюструють реакції сполук  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  з алкоксидами германію складу  $\text{Ge}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=1,2,4$ ) [73-75].

Так, взаємодія між  $\text{Ge}(\text{OR})_4$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ ) та сполуками  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому кисню до атому германію, в результаті чого утворюються чотиричленні металоцикли. Але якщо реакційну суміш  $\text{Ge}(\text{OR})_4$  та  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  нагрівати, то відбувається виділення алкокситриметилсилану та утворення ковалентного зв'язку Ge-N [73].



$\text{Ge}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Ge}(\text{OR})\text{Cl}_3$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$ ) взаємодіють з  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$  та  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  іншим чином [74-75]: спочатку відбувається утворення дихлоргерміленового комплексу за механізмом 1,1-оксидативного приєднання, а через кілька днів за кімнатної температури відбувається відщеплення триметилхлорсилану та формуються комплекси що відносяться до класу діазфосфагерметидинів.



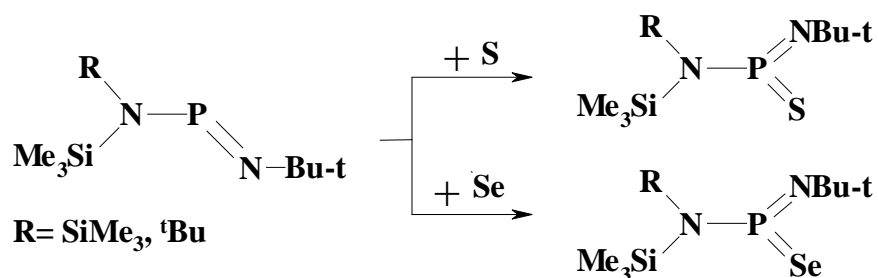


#### 1.4. Одержання та властивості похідних амідів диімідофосфенової та тіоімідофосфенової кислот.

##### 1.4.1. Реакції аміноімінофосфінів, що призводять до утворення диімідофосфенової та тіоімідофосфенової кислот.

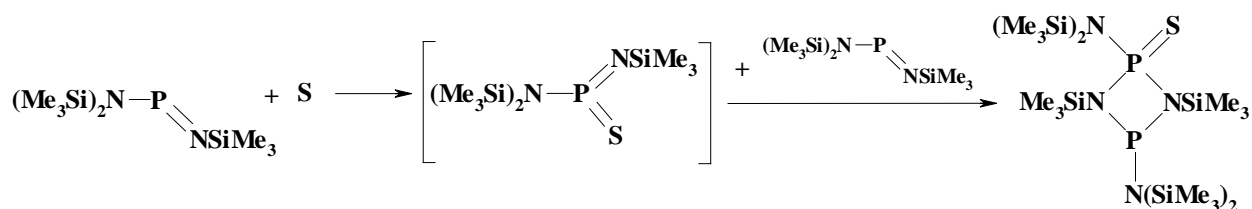
Серед реакцій, характерних для аміноімінофосфінів, є їх взаємодія з різними окисниками, яка приводить до утворення сполук п'ятивалентного трикоординованого, або чотирикоординованого фосфору. Особливо важливими є реакції першого типу, так як з їх допомогою можна синтезувати нові типи дуже реакційно здатних сполук трикоординованого фосфору.

Імінофосфіни досить легко взаємодіють в бензені з сульфуром та селеном утворюючи тіо- чи селено- імінофосфорани [107, 108]

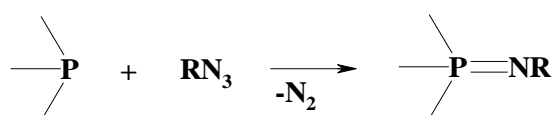


Амід тіоімідофосфенової кислоти являє собою кристалічну речовину, стійку в інертній атмосфері. В розчині ця сполука мономерна, тоді як в кристалічному стані, по даним рентгеноструктурних досліджень, вона має димерну будову [109]. Аміді селеноімідофосфенової кислоти відзначаються невисокою термічною стійкістю і вже при перегонці можуть частково розкладатись [110].

Якщо амідна та імідна групи мають при собі лише триметилсилільні замісники, то реакція перебігає дещо складніше, бо імінофосфін з сульфуром взаємодіє у стехіометричному відношенні 2:1 [111].

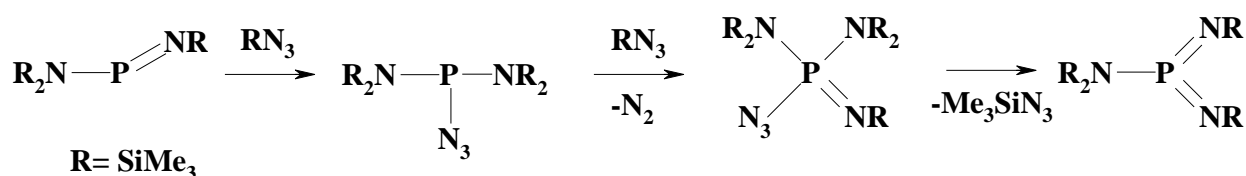


Добре відомо, що похідні тривалентного трикоординованого фосфору реагують з азидами по типу окиснювального імінування [112]:

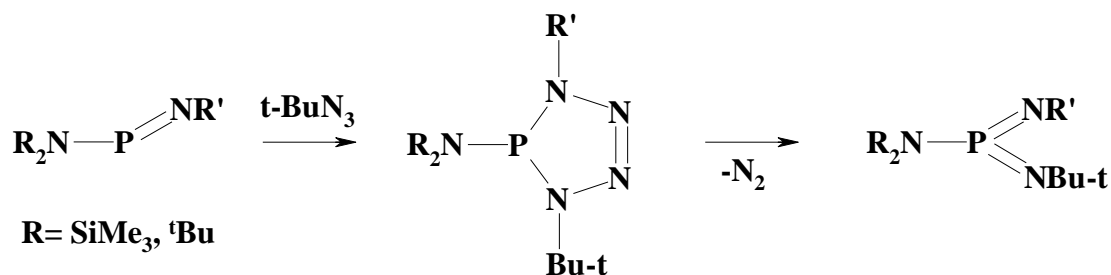


**R = Alkyl, Ar**

Аміди імідофосфенистої кислоти також взаємодіють з азидами. Реакції як правило проходять в декілька стадій, та на завершальному етапі призводять до утворення амідів диімідофосфенових кислот [107, 113-115].

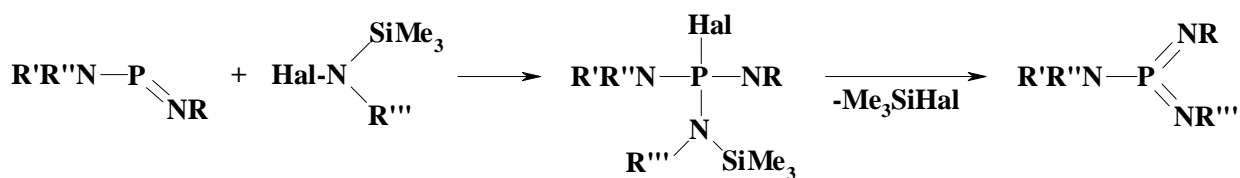


Інакше перебігає взаємодія амідів імідофосфенистих кислот з трет-бутилазидом [114, 116].



Аміди диімідофосфенових кислот, у більшості випадків, існують у вигляді безбарвних кристалічних речовин, молекулярна будова яких встановлена рентгеноструктурними дослідженнями [115, 117].

Аміди імідофосфенистих кислот добре реагують з N-галогенамінами [118, 119]. На першій стадії іде 1,1-приєднання N-галогенаміну по атому двокоординованого фосфору. Потім, з більшою чи меншою легкістю, іде відщеплення галогенсилану і утворення амідів диімідофосфенових кислот.



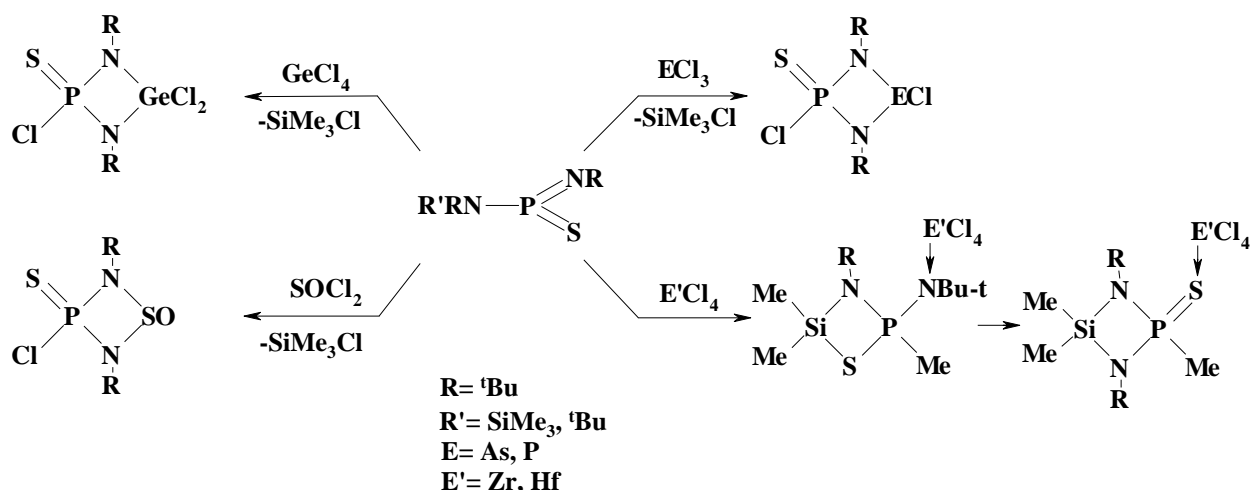
R = SiMe<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu

R' = SiMe<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr

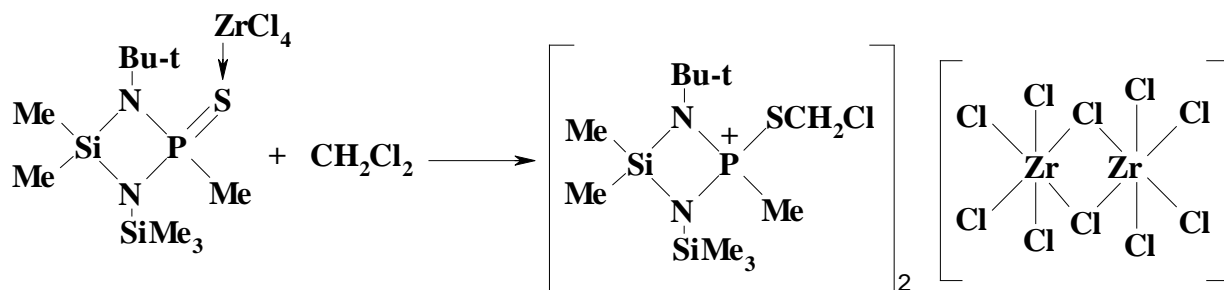
R'' = SiMe<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr

#### 1.4.2. Взаємодія з галогенідами металів та неметалів.

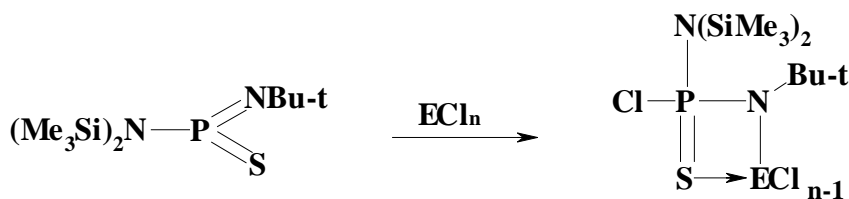
Тіоімідодифосфенова кислота досить добре взаємодіє з AsCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, GeCl<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>, HfCl<sub>4</sub> і ZrCl<sub>4</sub> [120]. З першими чотирма хлоридами іде реакція 1,2-приєднання по кратному P=N зв'язку з подальшим відщепленням триметилхлорсилану і утворенням чотиричленного гетероциклу. Тетрахлориди цирконію та гафнію реагують з тіоімідодифосфеновою кислотою значно складніше [121].



Було встановлено, що продукт взаємодії тетрахлориду цирконію з тіоімідодифосфеновою кислотою дуже повільно взаємодіє з хлористим метиленом (при температурі 40°C взаємодія триває близько місяця) [122].



З хлоридами титану, стануму, танталу та феруму тіоімідодифосфенова кислота взаємодіє за механізмом 1,2-приєднання по подвійному зв'язку P=N з подальшим замиканням циклу атомом сульфуру [123].



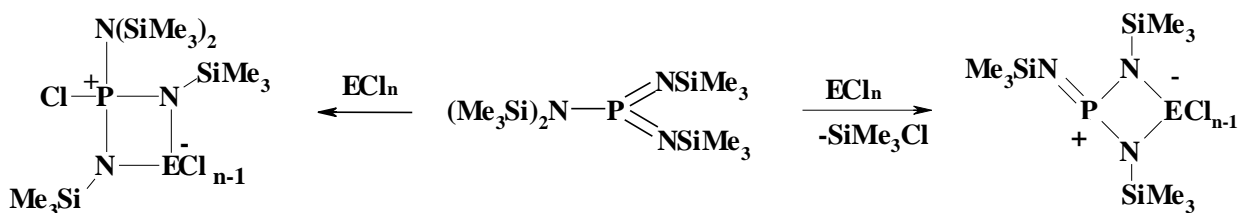
E=Ti, n=4

E=Sn, n=4

E=Fe, n=3

E=Ta, n=5

При взаємодії діімідодифосфенових кислот з хлоридами бору та кремнію виділяється триметилхлорсилан і утворюється чотиричленний гетероцикл [124]. З хлоридами олова, алюмінію, титану, заліза та ніобію взаємодія відбувається дещо іншим шляхом. Спочатку іде реакція 1,2-приєднання по зв'язку P=N з подальшим замиканням чотиричленного гетероциклу атомом нітрогену [125].



E=Sn, n=2

E=Al, n=3

E=Fe, n=3

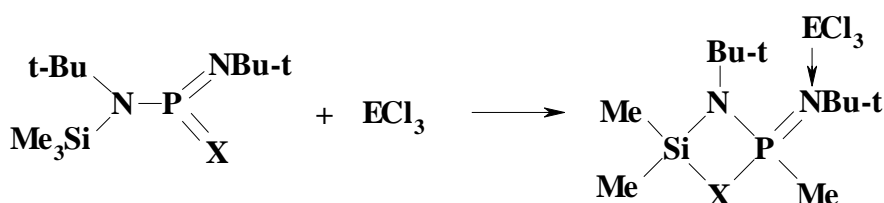
E=Ti, n=4

E=Nb, n=5

E=B, n=3

E=Si, n=4

Досить незвичайна взаємодія відбувається між амідом тіо- та селеноімідодифосфенової кислоти та хлоридами алюмінію та галію [126].

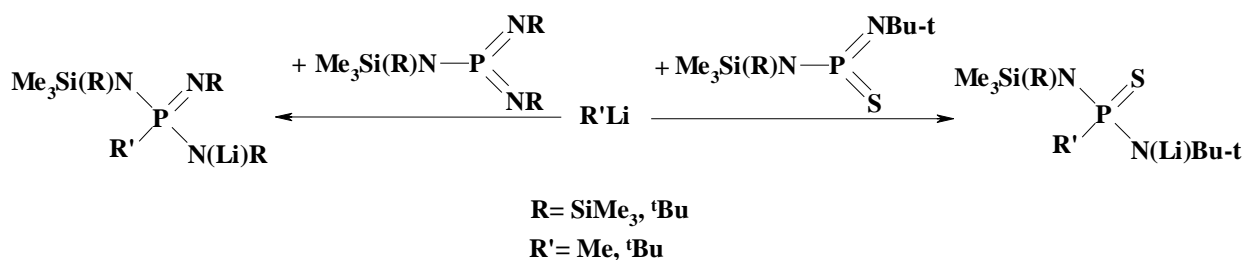


X= S, Se

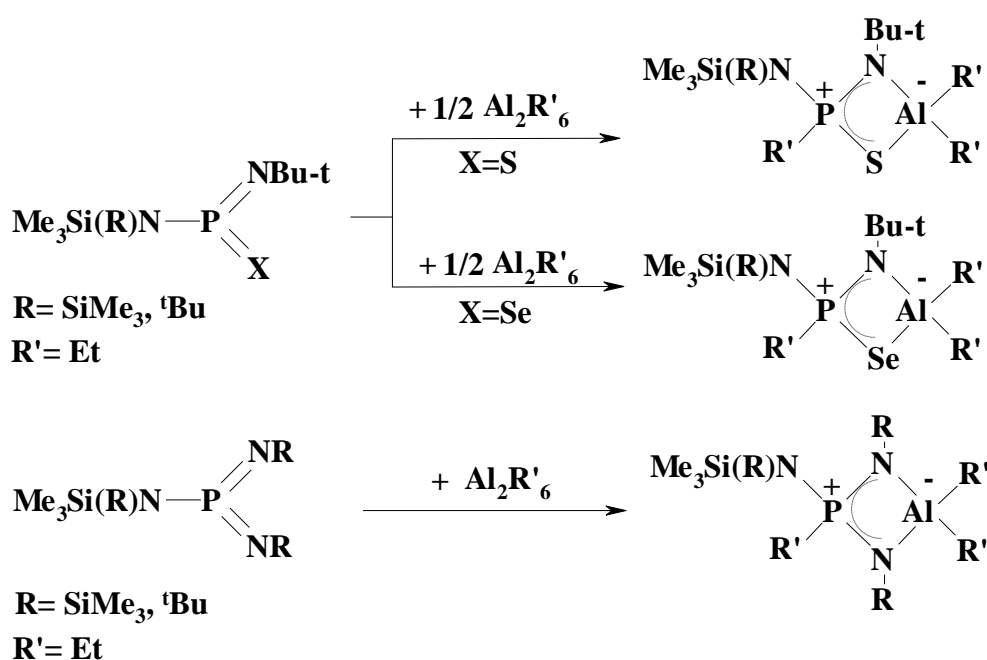
E= Al, Ga

### 1.4.3. Взаємодія з алкілпохідними металів.

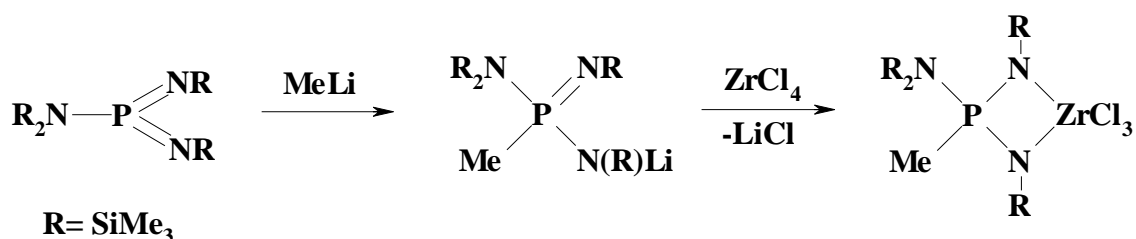
Аміди тіоімідодосфенової та діімідодосфенової кислот, легко, навіть при температурі  $-78^{\circ}\text{C}$  реагують з метил- і феніллітієм [127, 128].



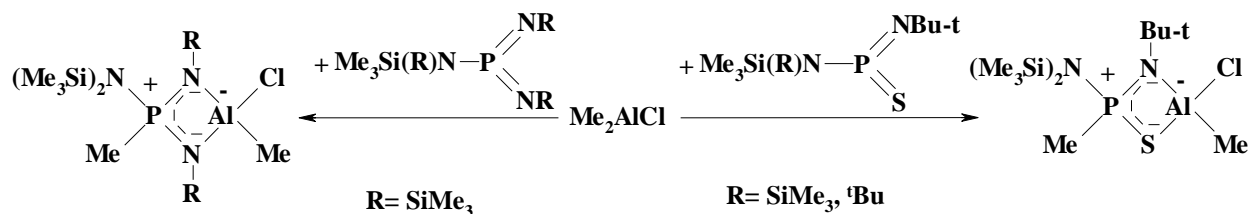
Вони також взаємодіють з алюмінійорганічними сполуками, утворюючи при цьому чотиричленні гетероцикли цвіттер-іонного типу [129-132]:



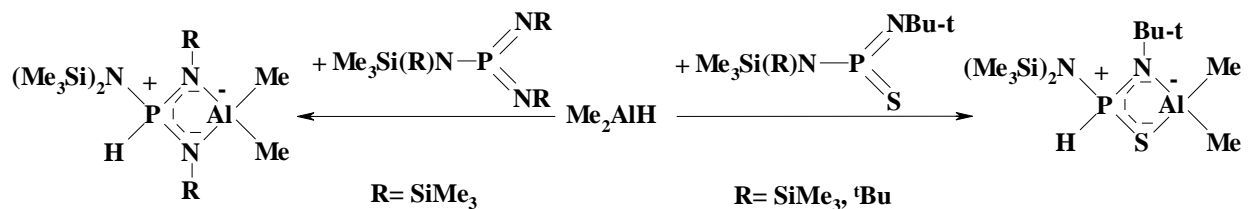
Можливий ще один шлях для синтезу координаційних сполук амідів діімідодосфенових кислот з різними металами. Він полягає в проведенні реакцій обміну між галогенідами металів та продуктами приєднання амідів діімідодосфенової кислоти до метиллітію. Таким шляхом був одержаний комплекс п'ятикоординованого цирконію [133, 134].



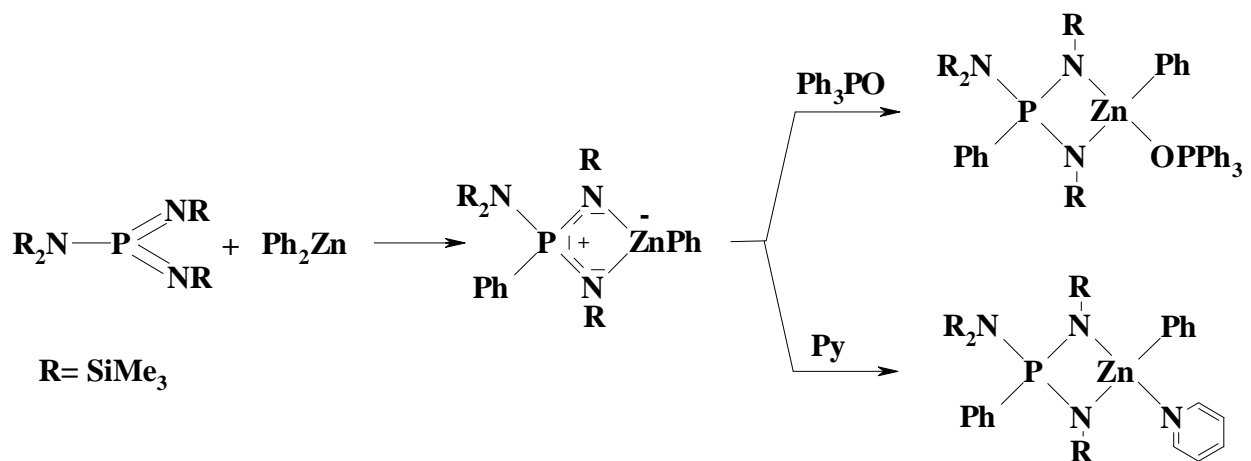
Аміди тіо-, селено- імідофосфенової та диімідофосфенової кислот легко реагують з диметилалюмінійхлоридом з розщепленням зв'язку алюміній-вуглець [129].



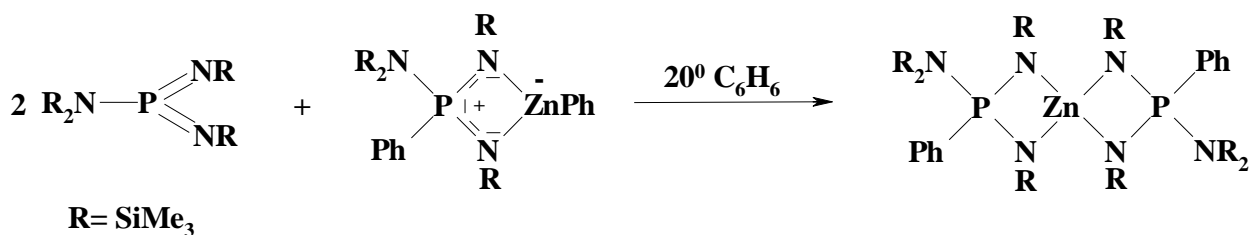
На відміну від диметилалюмінійхлориду, взаємодія з диметилалюмінійгідридом проходить з розщепленням зв'язку Al-H і утворенням нового P-H зв'язку [135].



Цікаві перетворення спостерігали автори робіт [136, 137], вивчаючи взаємодію дифенілцинку з диімідофосфеновою кислотою.

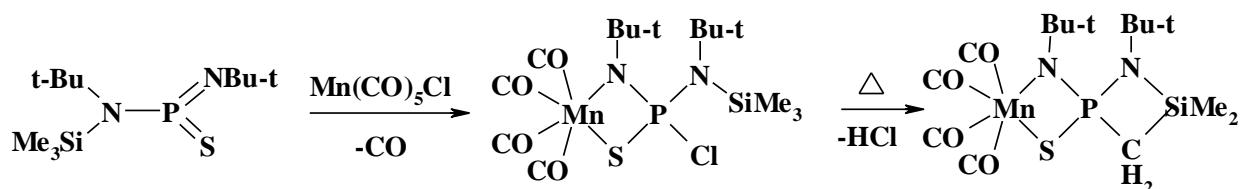


При цьому було отримано комплекс, який містить трикоординований атом цинку. Якщо ж взяти співвідношення між диімідофосфеновою кислотою та дифенілцинком рівне 2:1 то можна отримати біциклічний комплекс [137].

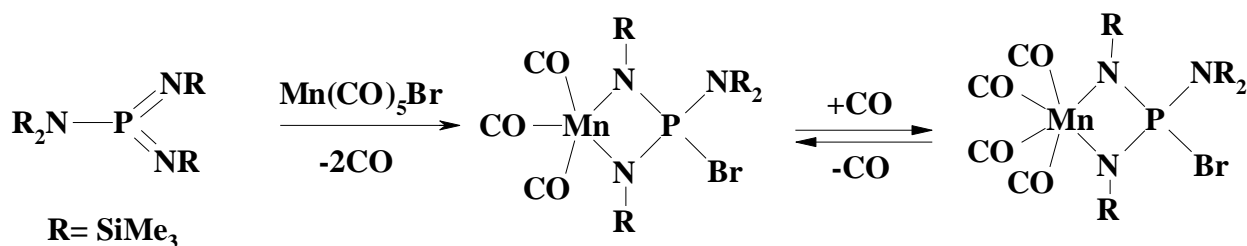


#### 1.4.4. Взаємодія з карбонілгалогенідами металів.

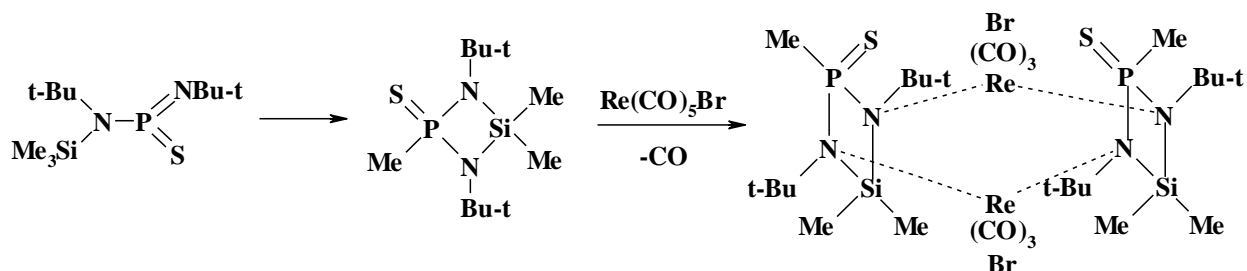
Досліджувались також реакції карбонілгалогенідів марганцю та ренію з тіоімідофосфеновою та диімідофосфенової кислотами. Так, при взаємодії тіоімідофосфенової кислоти з  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Hal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) на першій стадії відбувається відщеплення  $\text{CO}$ , а на наступній виділення хлороводню [138, 139].



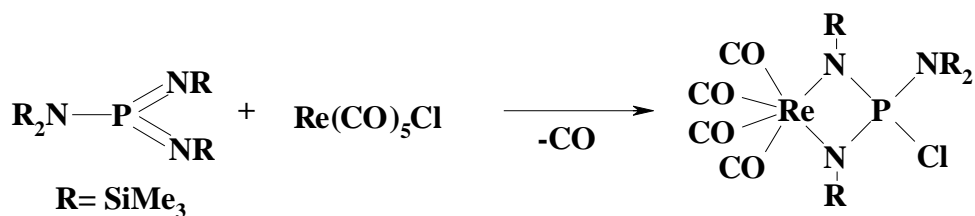
При взаємодії ж диімідофосфенової кислоти з  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  на першій стадії відбувається відщеплення двох молекул  $\text{CO}$ , а на наступній стадії встановлено можливість зворотного приєднання однієї молекули  $\text{CO}$  [139, 140].



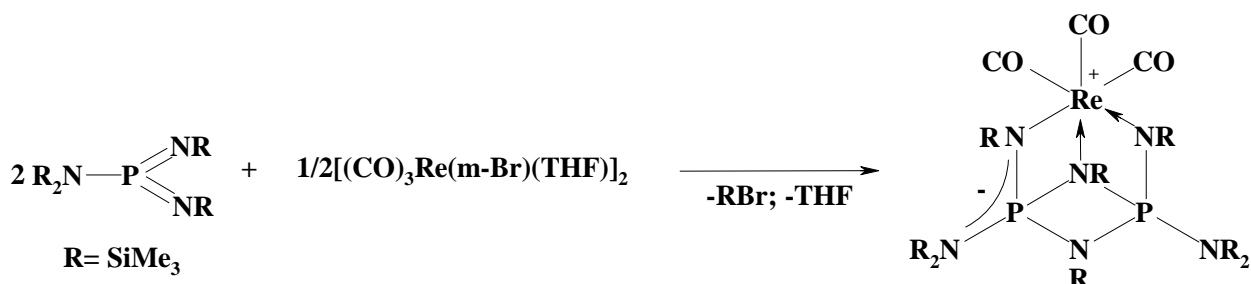
При взаємодії  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  з тіоімідофосфеновою кислотою на першому етапі проходить її перетворення в діазофосфасилатединовий цикл, який потім приймає участь в утворенні комплексу [141, 142].



У випадку взаємодії диімідофосфенової кислоти з  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  відбувається лише виділення однієї молекули  $\text{CO}$  та перенос атома хлору до атома фосфору, в результаті чого утворюється чотиричленний гетероцикл [143].

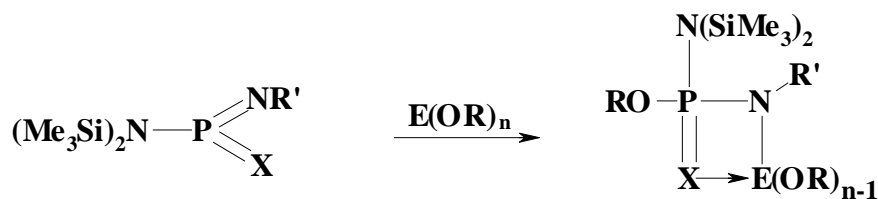


У випадку взаємодії диімідофосфенової кислоти з біядерним комплексом ренію, спостерігається відщеплення молекули триметилбромсилану і утворення трициклічного ренійкарбонільного комплексу [144]:



#### 1.4.5. Взаємодія з алкоксидами та алкоксихлоридами металів.

Встановлено, що взаємодія між алкоксидами титану, цирконію, стануму, ніобію, танталу та амідами тіоімідофосфенової і диімідофосфенової кислот відбуваються за механізмом 1,2-приєднання по кратному P=N зв'язку з подальшим замиканням чотиричленного гетероциклу атомом сульфуру чи нітрогену відповідно [145- 148].



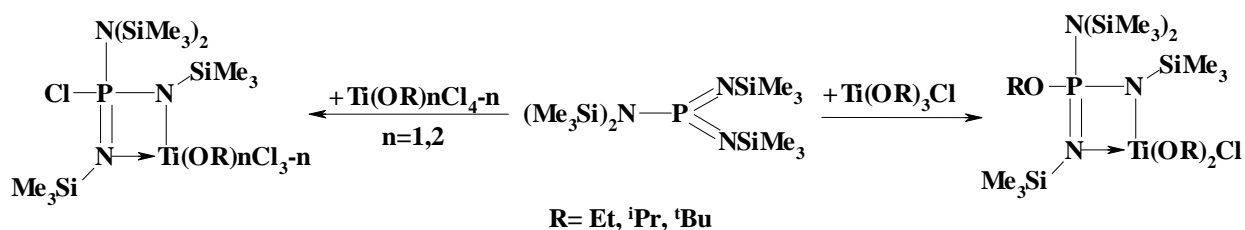
$\text{X} = \text{S}, \text{NSiMe}_3$

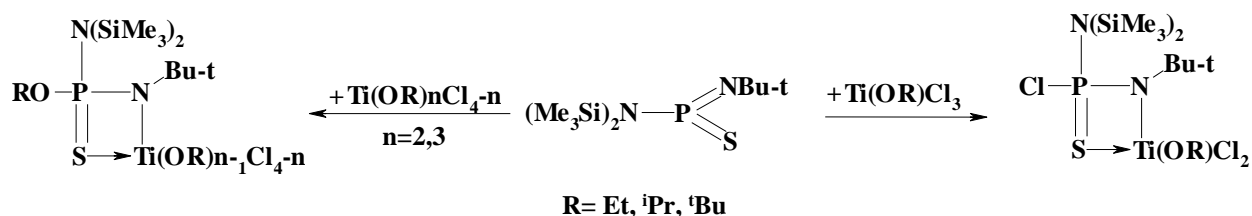
$\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$

$\text{R}' = \text{}^t\text{Bu}$

$\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Nb}, \text{Ta}$

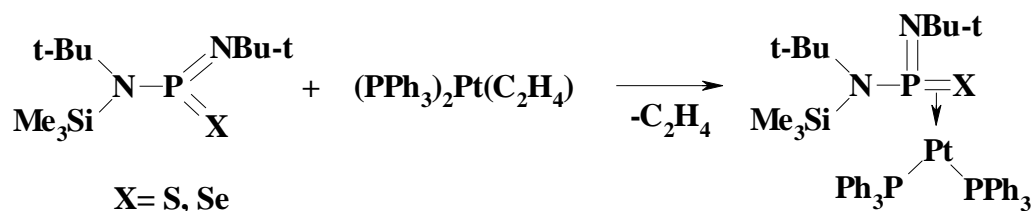
Продукт взаємодії з алкоксихлоридами титану складу  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$  залежить від кількості алкоксигруп у вихідному алкоксихлориді [149, 150].



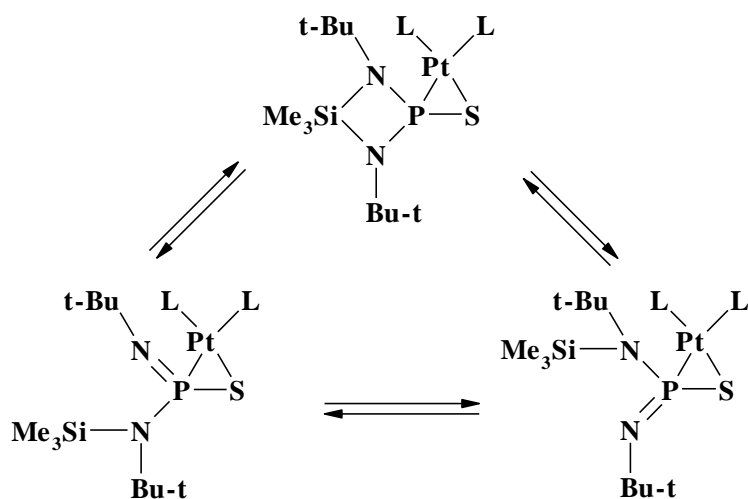


#### 1.4.6. Взаємодія з похідними алкенових комплексів.

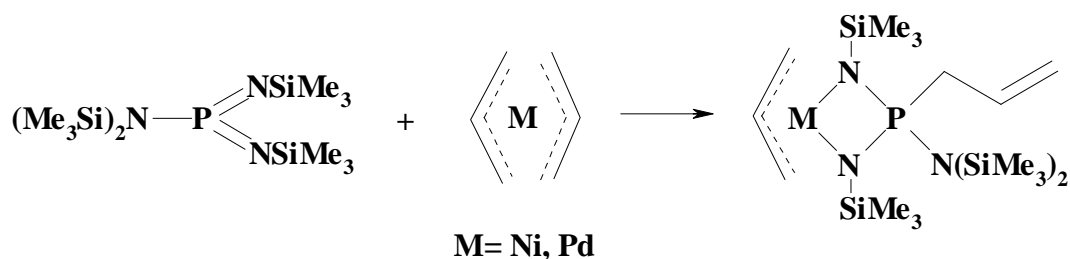
При взаємодії сполук  ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NP}(\text{X})\text{N}{}^t\text{Bu}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) з комплексом платини  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  відбувається координація до металу по  $\pi$ -зв'язку  $\text{P}=\text{X}$  [151].



Було вивчено поведінку таких комплексів в розчині і показано, що в випадку тіо-комплексів існує рівновага, пов'язана з міграцією силільної групи у фрагменті  $\text{N}-\text{P}=\text{N}$ .

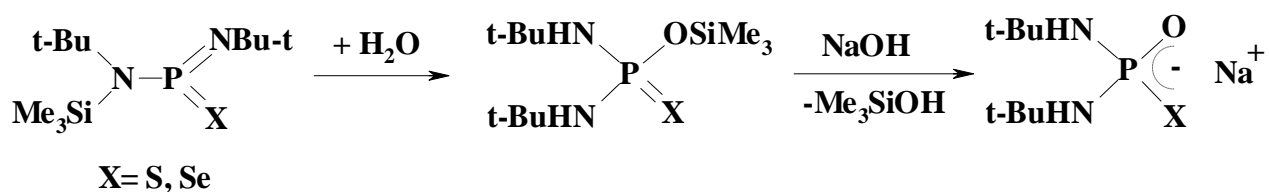


Взаємодія сполуки  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$  з біс( $\eta^3$ -алліл)нікелем та біс( $\eta^3$ -алліл)паладієм протікає по за наступною схемою [152]. Та було відмічено, що нікелевий комплекс каталізує полімеризацію етилену.



#### 1.4.7. Взаємодія з водою.

В присутності води триметилсилілвмісні тіоімідофосфенові кислоти зазнають перетворень.



Отримана натрієва сіль була використана для синтезу нових комплексів платини та паладію [153].

### 1.5 Короткі висновки та постановка задачі

Таким чином, з аналізу літературних даних можна зробити висновок про придатність і перспективи використання похідних імінофосфіну та імінофосфорану в якості лігандів за рахунок як високої реакційної здатності, так і різноманіття хімічної поведінки. З іншого боку, здатність взаємодіяти похідних алкоксидів молібдену та вольфраму як по кратному зв'язку метал-метал чи метал-ліганд так і по одинарному зв'язку метал-ліганд (зокрема метал-алкоксигрупа) та, на додачу, надзвичайні каталітичні властивості, робить їх досить цікавим об'єктом дослідження.

Отже, враховуючи неординарні властивості алкоксидів молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал та метал-ліганд, а також різноманіття реакційної поведінки і перспективність використання сполук низькокоординованого фосфору в якості лігандів, було поставлено за мету дослідити особливості взаємодії аміноімінофосфінів складу  $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ ,  $(Me_3Si)_2NPN^tBu$  та імінофосфоранів складу  $(Me_3Si)_2NPS(N^tBu)$ ,  $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$  з алкоксидами молібдену і вольфраму, що містять:

- потрійний зв'язок метал-метал;
- потрійний зв'язок метал-нітроген;
- подвійний зв'язок метал-кисень;
- та гексаалкоксидами металів.

Встановити будову отриманих комплексів.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1 Вихідні речовини та загальні методи роботи

Вихідними сполуками, що використовувались в дослідженнях були:  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  (“Aldrich”),  $\text{HN}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$  (“Aldrich”),  $\text{BrN}(\text{SiMe}_3)_2$  (“Aldrich”), 2,5 М розчин  $n\text{-BuLi}$  в гексані (“Aldrich”),  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , хлорид фосфору (III) (“ЧДА”),  $\text{Li}$  металічний (“Ч”),  $\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$  (“Ч”),  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (“Aldrich”),  $\text{MoCl}_5$  (“Ч”),  $\text{WCl}_6$  (“Ч”),  $\text{Na}$  металічний (“Ч”),  $\text{HNMe}_3\text{Cl}$  (“Ч”),  $\text{Al}$  металічний (фольга) (“Ч”),  $\text{Hg}$ ,  $\text{NaN}_3$  (“Aldrich”),  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (“Aldrich”).

Експериментальна робота проводилась за використанням стандартних методів роботи Шленка у сухій атмосфері аргону. Ароматичні, насичені вуглеводневі органічні розчинники, тетрагідрофуран та диетиловий етер були висушені над натрієвою проволокою. Інші розчинники було зневоднено та очищено за стандартними методиками [154].

Третбутиловий спирт сушився та переганявся над  $\text{CaH}_2$  безпосередньо перед використанням. Ізопропіловий та етиловий спирт сушилися та переганялися над магнієм, а потім зберігалися над ситами  $4\text{\AA}$ . Контроль кількості  $\text{H}_2\text{O}$  в розчинниках здійснювався на приладі «Mettler-Toledo DL31» за методом Карла Фішера.

Оскільки методики синтезу вихідних речовин, які були використані в роботі, є доволі застарілі (1970-1980 роки), вони були оптимізовані для підвищення кількісного виходу сполук та їх чистоти. Оптимізація полягала в зміні часу/температури проведення реакцій, а також при проведенні вакуумних перегонки та процесів сублімації експериментально підібрано оптимальні співвідношення тиску та температури. Слід відмітити, що хімічний посуд є важливою складовою одержання речовин з високим виходом, таким чином для кожного типу реакцій було розроблено та виготовлено індивідуальні системи.

## 2.2 Фізичні методи дослідження

### *ЯМР-спектроскопічне дослідження*

ЯМР-спектроскопічні дослідження проведені на приладі Varian “Mercury” з робочою частотою 400 МГц.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектри записані на частоті 400, 100 та 162 МГц, відповідно. Як дейтерований розчинник використовувався  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до бензену- $\text{d}_6$  як внутрішнього стандарту для  $^1\text{H}$  (7.16 м.ч.) та  $^{13}\text{C}$  (128.06 м.ч.) ЯМР спектрів, в той час, як 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  використовувалась як зовнішній стандарт для  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів.

### *Елементний аналіз*

Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі “Perkin Elmer 2400” зі стандартною похибкою 0,2-0,3 %. Аналіз на Mo та W було проведено за стандартними методиками [79], аналіз на Cl було зроблено за методом Фольгарда [80].

### *Рентгено-структурні дослідження*

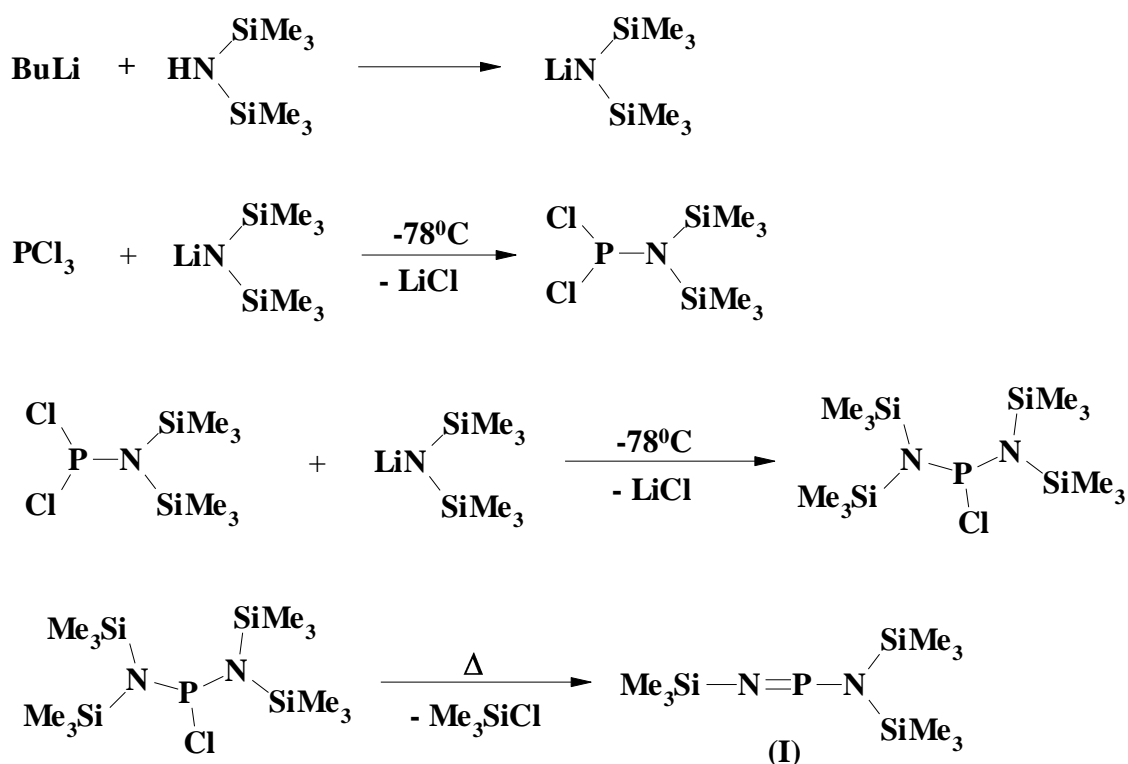
Рентгеноструктурні дослідження монокристалів синтезованих сполук проведено на автоматичних чотирьох-кружних дифрактометрах Kuma KM4CCD, Oxford Diffraction Xcalibur PX та на трьох-кружному Bruker APEX CCD з використанням монохроматичного  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання (довжина хвилі-0,71073 Å). Низькотемпературні дослідження проведені за допомогою системи охолодження Oxford Cryosystems. Запис, аналіз даних та уточнення комірки проведено використовуючи програмне забезпечення KM4CCD, Xcalibur PX software, APEX software, CRYSALIS CCD та CRYSALIS RED [155]. Метод уточнення «analytical absorption» застосовувався при використанні CRYSALIS RED. Кристалічні структури розшифровані прямим

методом з використанням пакету програм SHELXS-97 [156]. Основні параметри рентгеноструктурного експерименту наведені в додатку Б.

## **2.3 Синтез сполук низькокоординованого фосфору**

### **2.3.1 Синтез *N,N,N'*-трис(триметилсиліл)аміноімінофосфіну (I) [157]**

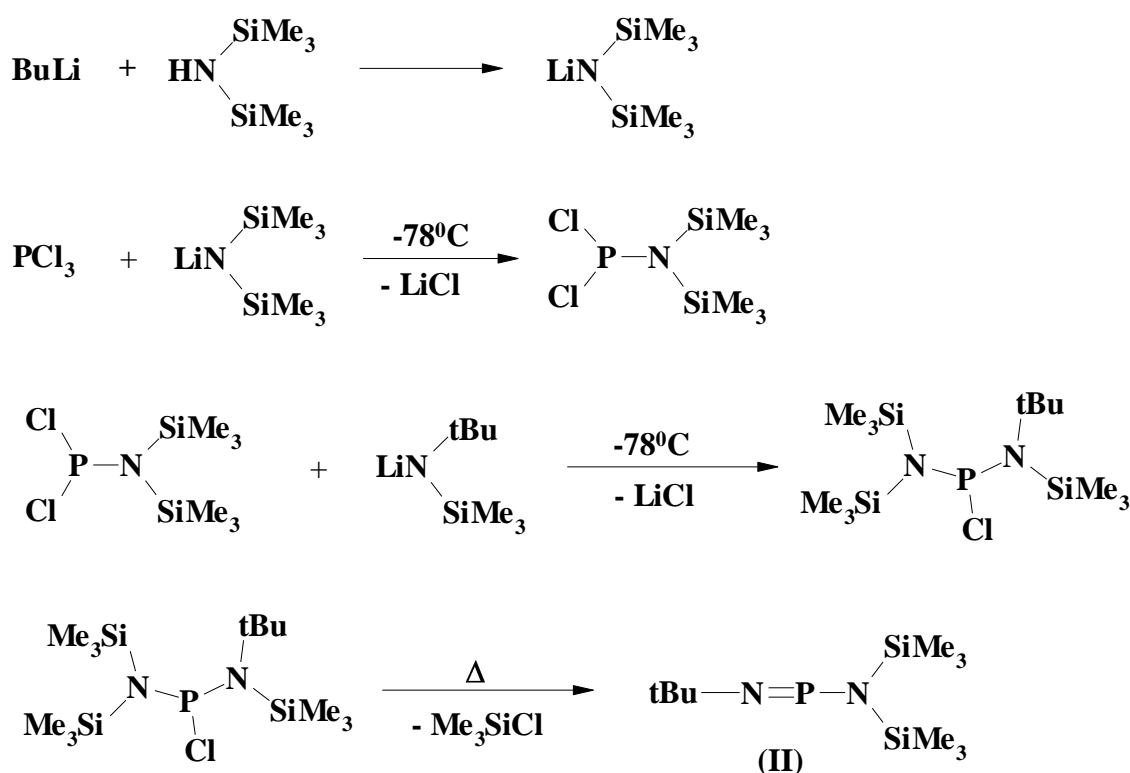
У тригорлий реактор поміщали 0,82 моль (328 мл) 2,5 М розчину бутиллітію в гексані. При кімнатній температурі та перемішуванні до нього додавали розчин гексаметилдисилазану 0,82 моль (132,02 г) в 500 мл диетилового етеру. Одержану суміш кип'ятили півгодини при 50°C, а потім різко охолоджували. Отриманий гексаметилдисилазид літію додавали невеликими порціями до охолодженого до -78°C розчину трихлориду фосфору 0,41 моль (56,38 г) в 1500 мл диетилового етеру. Суміш перемішували протягом 10 годин при кімнатній температурі. Розчин відфільтровували від осаду хлориду літію і упарювали у вакуумі. Залишок переносили у комірцеву колбу і піддавали термолізу, а далі переганяли у вакуумі. Відбирали фракцію, що кипить при температурі 75-85°C (0,02 мм.рт.ст.). Для додаткової очистки продукт повторно переганяли у вакуумі. Одержано 80,00 г жовто-зеленої рідини, надзвичайно чутливої до слідів вологи та кисню повітря. Вихід: 70 %. Дані <sup>31</sup>P ЯМР: 326.04 м.ч. (с.).



### 2.3.2 Синтез біс-(триметилсиліл)аміно-третбутилімінофосфіну (II) [107]

У тригорлий реактор поміщали 0,41 моль (164 мл) 2,5 М розчину бутиллітію в гексані. При кімнатній температурі та перемішуванні до нього додавали розчин 0,41 моль (66,01 г) гексаметилдисилазану в 250 мл диетилового етеру. Одержану суміш кип'ятили при 50°C півгодини, а потім різко охолоджували. Отриманий гексаметилдисилазид літію додавали невеликими порціями до охолодженого до -78°C розчину трихлориду фосфору 0,41 моль (56,38 г) в 500 мл диетилового етеру при інтенсивному перемішуванні. Суміш перемішували протягом 1 години при -78°C, потім підвищили температуру до кімнатної та перемішували ще 1 годину. У інший тригорлий реактор поміщали 0,41 моль (164 мл) 2,5 М розчину бутиллітію в гексані. При кімнатній температурі та перемішуванні до нього додавали розчин 0,41 моль (59,45 г) HN(<sup>t</sup>Bu)SiMe<sub>3</sub> в 250 мл диетилового етеру. Одержану суміш кип'ятили при 50°C 2 години, а потім різко охолоджували до кімнатної температури. Отриманий LiN(<sup>t</sup>Bu)SiMe<sub>3</sub> додавали невеликими порціями до охолодженого до -78°C розчину попереднього продукту реакції

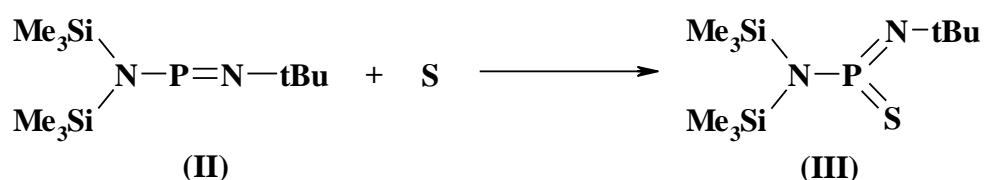
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PCl}_2$  та перемішували протягом 1 години. Потім температуру підвищували до кімнатної та перемішували ще протягом 5 годин. Розчин відділяли від осаду хлориду літію сифонуванням та упарювали у вакуумі. Залишок переносили у комірцеву колбу і піддавали термолізу, а далі переганяли у вакуумі. Відбирали фракцію, що кипить при температурі 100-105°C (0,02 мм.рт.ст.). Для додаткової очистки продукт повторно переганяли у вакуумі. Одержано 84,01 г жовто-зеленої рідини, надзвичайно чутливої до слідів вологи та кисню повітря. Вихід: 78 %. Дані  $^{31}\text{P}$  ЯМР: 331.02 м.ч. (с.).



### 2.3.3 Синтез біс-(триметилсиліл)аміно-третбутиліміно-тіо фосфорану (III) [107]

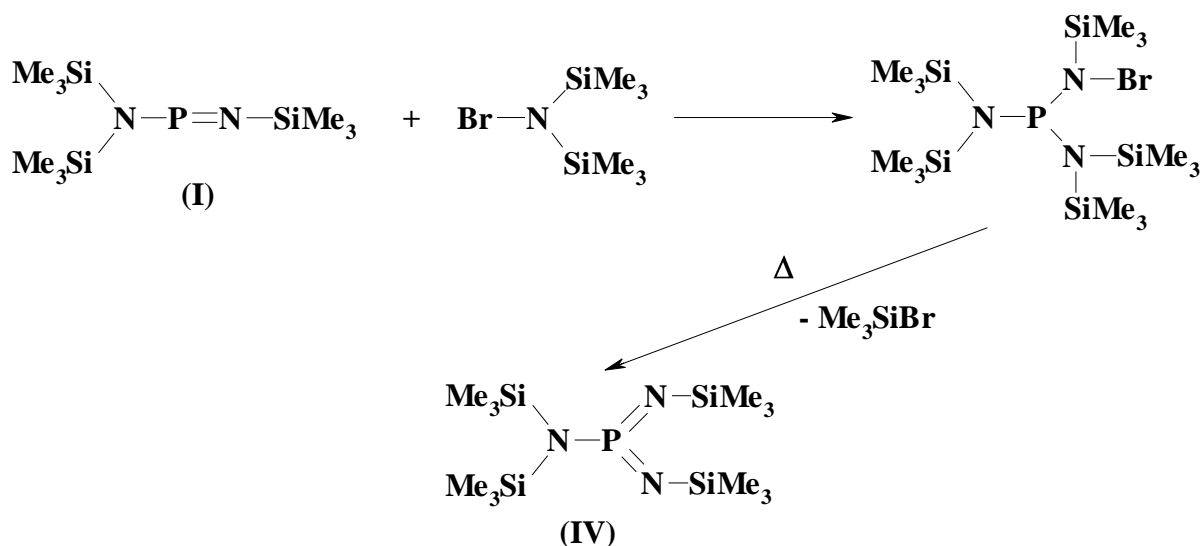
В односторонній колбі розчиняють 0,04 моль (10,48 г) речовини (II) в 60 мл абсолютного бензену. Протягом 20 хвилин при кімнатній температурі та перемішуванні додають 0,04 моль (1,28 г) сірки. Отриману суміш перемішують 2-3 години. Бензен відганяють у вакуумі (20 мм.рт.ст.).

Залишок переносять до комірцевої колби та переганяють у вакуумі (0,02 мм.рт.ст.). Відбирають фракцію, що кипить при температурі 70-71°C (0,02 мм.рт.ст.). Одержано 9,06 г білої кристалічної речовини, надзвичайно чутливої до слідів вологи та кисню повітря. Вихід: 77 %. Дані  $^{31}\text{P}$  ЯМР: 135.01 м.ч. (с.).



#### 2.3.4 Синтез біс-(триметилсиліл)аміно-біс(триметилсиліліміно)-фосфорану (IV) [119]

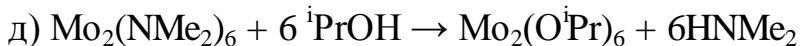
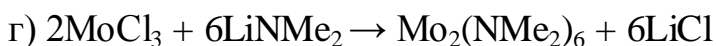
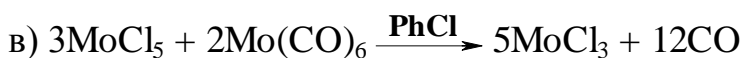
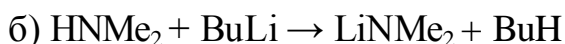
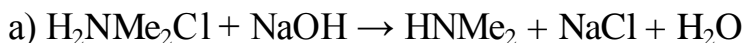
В односторонній колбі розчиняють 0,04 моль (11,12 г) речовини (I) в 75мл абсолютного бензену. При перемішуванні та охолодженні до +5°C додають розчин 0,04 моль (9,60 г) N-бромгексаметилдисилозану в 75 мл абсолютного бензену. Суміш перемішують 4 години. Бензен відганяють у вакуумі (20 мм.рт.ст.). Залишок переносять до комірцевої колби та піддають термолізу, а далі переганяють у вакуумі (0,02 мм.рт.ст.) при температурі 70-100°C. Отриману речовину переносять до колби Фаворського та повторно переганяють у вакуумі (0,02 мм.рт.ст.). Відбирають фракцію, що кипить при температурі 70-85°C (0,02 мм.рт.ст.). Одержано 8,76 г білої кристалічної речовини, надзвичайно чутливої до слідів вологи та кисню повітря. Вихід: 60%. Дані  $^{31}\text{P}$  ЯМР: 55.07 м.ч. (с.).



## 2.4 Синтез вихідних сполук молібдену та вольфраму

### 2.4.1. Синтез гексаізопропоксидимолібдену

Гексаізопропоксидимолібден було синтезовано за схемою:



#### а) Синтез $\text{HNMe}_2$ [154]:

Диметиламін було отримано за стандартною методикою з  $\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$  та концентрованого розчину  $\text{NaOH}$ . Амін було висушено типовим методом в колонах заповнених  $\text{KOH}$  з подальшим досушуванням металічним  $\text{Na}$ .

#### б) Синтез $\text{LiNMe}_2$ [76-77]:

Диметиламід літію було отримано за стандартною методикою з 47,60 г (1,06 моль)  $\text{HNMe}_2$  та 320 мл 2,5 М розчину бутиллітію в гексані (0,80 моль). Вихід 100 % (40,80 г) у перерахунку на бутиллітій.

**в) Синтез  $\text{MoCl}_3$  [158]:**

До розчину 27,35 г (0,10 моль)  $\text{MoCl}_5$  у 250 мл хлорбензену додають при перемішуванні 17,60 г (0,07 моль)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Реакційну суміш кип'ятять до припинення виділення газу. Отриманий буро-червоний розчин упарюють, отриманий осад сушать у вакуумі ( $10^{-2}$  мм.рт.ст.) при  $45^\circ\text{C}$  до встановлення постійної маси. Одержано 33,75 г буро-червоної кристалічної речовини. Вихід: 99 %. Дані елементного аналізу для  $\text{MoCl}_3$  (розраховано/знайдено): Cl 52,58/52,50 ; Mo 47,42/47,01.

**г) Синтез  $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$  [14]:**

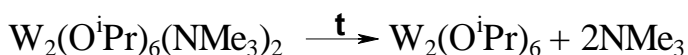
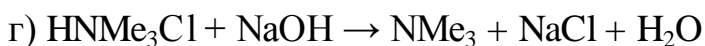
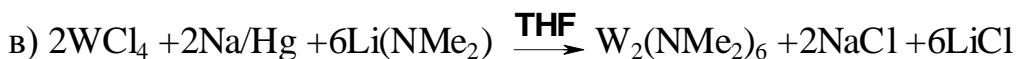
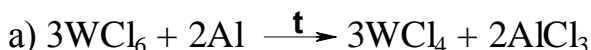
У колбу, що містить 25,51 г (0,50 моль)  $\text{LiNMe}_2$ , розчиненого в 300 мл ТНФ, додають, при кімнатній температурі та при постійному перемішуванні, 33,70 г (0,17 моль) сухого  $\text{MoCl}_3$ . Одержаний розчин поміщають до морозильної камери та кристалізують при  $-21^\circ\text{C}$ . Відділяють маточний розчин шляхом фільтрування, упарюють, та повторюють процес кристалізації. Отримані кристали спочатку сушать у вакуумі при  $60^\circ\text{C}$  ( $10^{-4}$  мм.рт.ст.) протягом 4 годин, а потім сублимують при  $120^\circ\text{C}$  ( $10^{-4}$  мм.рт.ст.) протягом 12 годин. Отримано 15,20 г жовтих кристалів  $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$ . Вихід: 40 %.

**д) Синтез  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  [14]:**

До пентанового розчину (100 – 120 мл) у якому міститься 6,38 г (0,014 моль)  $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$  при температурі  $0^\circ\text{C}$  додають по-краплинам при постійному перемішуванні 5,04 г (0,084 моль) ізопропілового спирту. При цьому утворюється червоно-коричневий розчин. Протягом однієї години температуру повільно підвищують до  $20^\circ\text{C}$ . Отриманий розчин упарюють під вакуумом. Жовті, надзвичайно чутливі до вологи та кисню повітря, кристали  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  у кількості 4,97 г отримують після сублимації при температурі  $70-90^\circ\text{C}$  та тиску  $10^{-3}$  мм.рт.ст.. Вихід 65 %.

#### 2.4.2. Синтез гексаізопропоксидивольфраму

Гексаізопропоксидивольфрам було синтезовано за схемою:



##### а) Синтез $\text{WCl}_4$ [159]:

24,00 г (0,060 моль)  $\text{WCl}_6$  і 1,00 г (0,038 моль)  $\text{Al}$  алюмінієвої фольги поміщують в протилежні кінці ампули ( діаметр 30 мм ). Запобігають від гідролізу  $\text{WCl}_6$ , працюючи в атмосфері аргону. Ампулу відкачують у вакуумі і відпаюють. Поміщують в двозонну піч так, щоб відсік з алюмінієм знаходився при температурі  $475^\circ\text{C}$ , а другий відсік з  $\text{WCl}_6$  – при  $225^\circ\text{C}$ . Нагрівають протягом 48 год.  $\text{WCl}_4$ , утворюючись, осідає в менш нагрітій зоні у вигляді крупних чорних кристалів. Після закінчення реакції зону ампули з  $\text{WCl}_4$  залишають нагрітою до  $225^\circ\text{C}$ , а інший кінець охолоджують до кімнатної температури, щоб відділити  $\text{WCl}_4$  від більш летючих  $\text{WCl}_6$  та  $\text{AlCl}_3$ . Після повного охолодження, ампулу розкривають в атмосфері аргону. Вихід 17,34 г  $\text{WCl}_4$  (93 % в розрахунку на алюміній). Дані елементного аналізу для  $\text{WCl}_4$  (розраховано/знайдено): Cl 43,55/43,39 ; W 56,45/56,14.

##### б) Синтез амальгами натрію:

Амальгама натрію була синтезована за модифікованою методикою [78]: у товстостінну двогорлу колбу з оберненим холодильником під током аргону поміщують 2,58 г (0,112 моль)  $\text{Na}$  та добавлять 50 мл толуену, розчинник повністю покриває натрій та захищає не тільки від окиснення, а і від перегрівання отриманої амальгами, що значно поліпшує безпеку при роботі.

Колбу нагрівають до температури топлення натрію (98°C), та за допомогою крапельної лійки повільно додають 258 г (19 мл) Hg. Потім реактор охолоджують до кімнатної температури, а толуен відділяють від амальгами методом сифонування.

**в) Синтез  $W_2(NMe_2)_6$  [6]:**

У тригорлий реактор ємністю 1 літр поміщують 36,60 г  $WCl_4$  (0,112 моль), охолоджують до 0°C та додають 350 мл THF. Амальгаму натрію (1,0 wt.% Na, 0,112 моль), повільно додають протягом 90 хв через крапельну лійку. Отриману суміш нагрівають до кімнатної температури і перемішують механічною мішалкою протягом 3 годин, отримуючи темно-зелений розчин. Реакційну суміш охолоджують до 0°C і повільно додають 17,10 г (0,336 моль)  $LiNMe_2$  (3 еквіваленти в розрахунку на  $WCl_4$ ) протягом двох годин. Суміш повільно змінює свій колір з зеленого на жовто-коричневий. Після повного додавання  $LiNMe_2$  суміш нагрівають до кімнатної температури і перемішують механічною мішалкою протягом 12 год. Розчин фільтрують, двічі промивають фільтр розчинником (по 75 мл THF), упарюють в вакуумі до отримання коричневого залишку, який пересублімують у вакуумі (120°C,  $10^{-4}$  мм.рт.ст.). Отримують світло-жовті, надзвичайно чутливі до вологи та кисню повітря, кристали  $W_2(NMe_2)_6$  у кількості 26,40 г (75 % в розрахунку на  $WCl_4$ ).

**г) Синтез  $NMe_3$  [154]:**

Триметиламін було отримано за стандартною методикою з  $HNMe_3Cl$  та концентрованого розчину NaOH. Амін було висушено типовим методом в колонах заповнених KOH з подальшим досушуванням металічним Na.

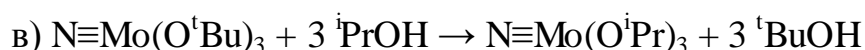
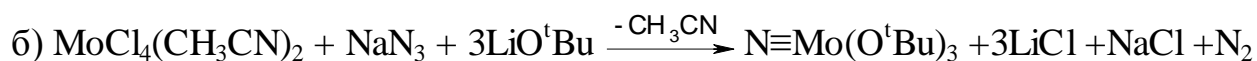
**д) Синтез  $W_2(O^iPr)_6$  [160]:**

5,00 г (7,91 ммоль)  $W_2(NMe_2)_6$  частково розчиняють в 10 мл гексану, потім додають 2 мл  $^iPrOH$ . Розчин змінює колір з світло-жовтого на

зелений, його перемішують при кімнатній температурі 30 хвилин. Реакційну суміш охолоджують рідким азотом и відкачують у вакуумі ( $5 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.), сконденсовують у реактор 5,90 г (0,100 моль)  $\text{NMe}_3$ , нагрівають до  $0^\circ\text{C}$  і запускають аргон в реактор. Перемішують 4 години при  $0^\circ\text{C}$ . Летючі компоненти відкачують у вакуумі при кімнатній температурі і отримують золотаво-коричневий залишок  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{NMe}_3)_2$ , який при подальшому відкачуванні ( $40^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  мм.рт.ст.) переходить у блідо-жовтий, надзвичайно чутливий до вологи та кисню повітря, продукт  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  у кількості 4,56 г. Вихід 80 %.

### 2.4.3. Синтез тритретбутокси- та триізопропоксинітридомолібдену

Триалкоксинітридомолібден було синтезовано за схемою:



#### а) Синтез $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ [161]:

До колби об'ємом 250 мл, в якій перемішувалося 100 мл ацетонітрилу, в атмосфері аргону повільно протягом 30 хвилин через скляний перехідник добавляли 20,00 г (0,073 моль)  $\text{MoCl}_5$ . Отриману помаранчево-коричневу суспензію перемішували протягом 2 годин, а потім лишали стояти цілу ніч при кімнатній температурі. Отриманий осад  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , фільтрували в атмосфері аргону, промили 20 мл ацетонітрилу та сушили у вакуумі ( $10^{-2}$  мм.рт.ст) за кімнатної температури. Отримали 18,03 г помаранчево-коричневої пудри комплексу. Вихід 77 %. Дані елементного аналізу для  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (розраховано/знайдено): Cl 44,34/44,20 ; Mo 29,99/29,82.

#### б) Синтез $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ [45]:

До суспензії  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (4,80 г, 15,0 ммоль) в 50 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  добавили 1,17 г (18,0 ммоль)  $\text{NaN}_3$ . На початку реакції миттєво починається

виділення азоту та колір поступово змінюється на бордовий. Реакційну суміш перемішували 1 годину при кімнатній температурі, потім розчинник упарювали у вакуумі. До червоно-коричневого залишку добавили 3,50 г (43,8 ммоль)  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  та 70 мл толуену. Темно червону суспензію перемішували протягом години, а потім добавили 70 мл THF. Реакційну суміш фільтрували, а розчинник упарювали у вакуумі. Отримали 5,20 г коричневого залишку, який потім пересублімували у вакуумі ( $85^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  мм.рт.ст.), та отримали 4,00 г  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ . Вихід 80 % в перерахунку на Mo.

**в) Синтез  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  [45]:**

До 4,05 г (12,3 ммоль)  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  розчиненого в 125 мл гексану добавили надлишок ізопропілового спирту (25 мл). Отриману реакційну суміш перемішували протягом 2 годин при кімнатній температурі. Розчинник упарили у вакуумі, а білий залишок знову розчинили 65 мл гексану та поставили при  $-15^\circ\text{C}$  на кристалізацію. Отримали 1,77 г білих кристалів  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Вихід 50 %.

**2.4.4. Синтез тритретбутоксинітридодвольфраму**

Тритретбутоксинітридодвольфрам було синтезовано за схемою:



**а) Синтез  $\text{N}\equiv\text{WCl}_3$  [162]:**

До киплячого розчину  $\text{WCl}_6$  (6,975 г, 17,6 ммоль) в 80 мл дихлоретану добавляли по-краплинам розчин  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (2,03 г, 17,6 ммоль) в 15 мл дихлоретану. Лише через 2 дні нерозчинний залишок змінив колір з пурпурного на помаранчево-коричневий. Реакційну суміш кип'ятили протягом трьох днів. Помаранчево-коричневий осад  $\text{N}\equiv\text{WCl}_3$  відфільтрували в атмосфері аргону, та протягом наступних двох днів очищали від розчинних домішок їх екстракцією дихлоретаном. Продукт реакції спочатку сушили у

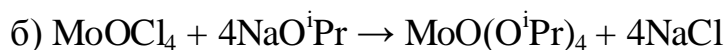
вакуумі ( $10^{-2}$  мм.рт.ст.) протягом 12 годин при кімнатній температурі, а потім ще 12 годин при  $160^{\circ}\text{C}$ . Отримали 4,20 г  $\text{N}\equiv\text{WCl}_3$ . Вихід 78 %. Дані елементного аналізу для  $\text{N}\equiv\text{WCl}_3$  (розраховано/знайдено): Cl 34,96/34,87 ; W 60,43/60,40.

#### **б) Синтез $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ :**

$\text{N}\equiv\text{WCl}_3$  (2,10 г, 6,9 ммоль) розчинили в 20 мл толуену. До отриманого розчину добавили 1,66 г (20,7 ммоль)  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ . Реакційну суміш перемішували при температурі  $45^{\circ}\text{C}$  протягом 25 днів. Розчинник упарили у вакуумі, а білий залишок сублімували у вакуумі ( $110^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-4}$  мм.рт.ст.), та отримали 0,92 г  $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ . Вихід 32 %. Дані  $^{13}\text{C}$  ЯМР: 31.85 м.ч. (шир. с.), 80.54 м.ч. (с.).

#### **2.4.5. Синтез тетраізопропоксиоксомолібдену**

Тетраізопропоксиоксомолібден було синтезовано за схемою:



#### **а) Синтез $\text{MoOCl}_4$ [81]:**

До 3,40 г  $\text{MoO}_3$  добавили 50 мл свіжоперегнаного  $\text{SOCl}_2$ . Суміш кип'ятили до повного розчинення осаду оксиду молібдену протягом 6-ти годин. Отриманий червоний розчин упарювали у вакуумі, а сухий залишок переносили у горизонтальну сублімаційну посудину та сублімували у вакуумі ( $55^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  мм.рт.ст.). Отримано 4,50 г зелених кристалів  $\text{MoOCl}_4$ . Вихід 75 %. Дані елементного аналізу для  $\text{MoOCl}_4$  (розраховано/знайдено): Cl 55,89/55,75 ; Mo 37,81/37,74.

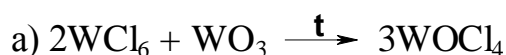
#### **б) Синтез $\text{MoO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [44]:**

До охолодженої до  $15^{\circ}\text{C}$  суспензії 2,40 г (9,5 ммоль)  $\text{MoOCl}_4$  в 50 мл гексану при інтенсивному перемішуванні добавляли гарячий розчин 0,87 г

(38,0 ммоль) Na в 70 мл ізопропілового спирту протягом 30 хвилин. Потім реакційну суміш кип'ятили 1 годину. Осад NaCl відділяли центрифугуванням, а отриманий коричневий розчин упарювали у вакуумі. Отримано 3,29 г темно-коричневі смолоподібної речовини. Вихід 99 %.

#### 2.4.6. Синтез тетраетокси- та тетраізопропоксиоксовольфрам

Тетраалкоксиоксовольфрам було синтезовано за схемою:



##### а) Синтез $\text{WOCl}_4$ [163]:

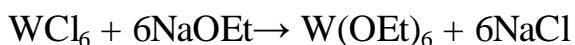
$\text{WCl}_6$  (38,10 г, 0,096 моль) і  $\text{WO}_3$  (11,40 г, 0,049 моль) було поміщено в ампулу, яку потім відкачали і відпаяли. Ампулу помістили в піч, і поступово нагрівали до  $150^\circ\text{C}$  і витримували дану температуру протягом 2 годин. Отриманий продукт пересублімовували протягом 24-х годин ( $150^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  мм.рт.ст.). Отримано 46,70 г помаранчевих кристалів  $\text{WOCl}_4$ . Вихід 95 %. Дані елементного аналізу для  $\text{WOCl}_4$  (розраховано/знайдено): Cl 41,51/41,40 ; W 53,81/53,77.

##### б) Синтез $\text{WO(OR)}_4$ , (R= Et, $^i\text{Pr}$ ) [43]:

До розчину 1,84 г (0,08 моль) Na в 50 мл абсолютного етилового спирту, охолодженого до  $0^\circ\text{C}$ , при інтенсивному перемішуванні, добавляли по-краплям 6,84 г (0,02 моль)  $\text{WOCl}_4$  в 50 мл абсолютного етеру. Після прикапування  $\text{WOCl}_4$  і виділення осаду NaCl до реакційної маси добавляли ще 50 мл спирту і кип'ятили протягом 30 хвилин. Після відділення NaCl центрифугуванням, отримали безбарвний розчин, який упарили у вакуумі та отримали 7,52 г білого порошку  $\text{WO(OEt)}_4$ . Вихід 99 %. Аналогічним чином було отримано  $\text{WO(O}^i\text{Pr)}_4$ .

#### 2.4.7. Синтез гексаетоксивольфраму

Гексаетоксивольфрам було синтезовано за схемою:



#### Синтез $\text{W(OEt)}_6$ [164]:

Суспензію 10,00 г (25,0 ммоль)  $\text{WCl}_6$  в ефірі (150 мл) при перемішуванні повільно прибавляли до охолодженого до  $0^\circ\text{C}$  розчину 3,45 г (150,0 ммоль)  $\text{Na}$  в  $\text{EtOH}$  (150 мл). Відразу ж спостерігалось виділення осаду  $\text{NaCl}$ . Потім реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин і розчинник відганяли у вакуумі.  $\text{W(OEt)}_6$  екстрагували з твердого залишку гарячим гексаном (75 мл). Після видалення гексану, гексаетоксивольфрам переганяли у вакуумі ( $90^\circ\text{C}$ , 0,05 мм.рт.ст.). Отримано 2,15 г чистого продукту. Вихід 20 %.

### 2.5 Синтез комплексів низькокоординованого фосфору зі сполуками молібдену та вольфраму

#### 2.5.1. Синтез комплексів низькокоординованого фосфору з $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$

#### Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O}^i\text{Pr})]\{(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}$ (1):

До посудини Шленка з охолодженим до  $10^\circ\text{C}$  розчином  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  (1,15 г, 2,1 ммоль) у бензені (2,5 мл) повільно по-краплям добавили розчин сполуки (I) (0,59 г, 2,1 ммоль) у бензені (1,5 мл). Реакційну суміш перемішували протягом 24 годин при кімнатній температурі, після чого розчинник упарили у вакуумі. Твердий темно-червоний залишок перерозчинили у 3,0 мл гексану. Розчин помістили у кріостат при  $-30^\circ\text{C}$ . Отримали 0,94 г червоних кристалів. Вихід 54 %.

#### Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{Pr})]\{(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}$ (2):

У посудині Шленка розчинили 0,85 г (1,56 ммоль)  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  у 2,0 мл бензену та охолодили до  $10^\circ\text{C}$ . Після чого повільно по-краплинам добавили 0,46 г (1,56 ммоль) сполуки (III) розчиненої у 1,5 мл бензену. Суміш

перемішували протягом трьох днів при кімнатній температурі. Потім розчинник упарили у вакуумі та отримали темно-коричневий твердий залишок. Його перерозчинили у 2,5 мл гексану та поставили у кріостат при  $-30^{\circ}\text{C}$  на кристалізацію. Отримали 0,58 г червоних кристалів. Вихід 44 %.

#### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}$ (3):**

Розчин 0,54 г (1,48 ммоль) сполуки (IV) у 1,0 мл бензену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до  $10^{\circ}\text{C}$  розчину  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  (0,81 г, 1,48 ммоль) у 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 12 годин при кімнатній температурі. Після чого розчинник упарили у вакуумі, а темно-коричневий залишок перерозчинили у 2,5 мл гексану та поставили у кріостат при  $-30^{\circ}\text{C}$ . Отримали 0,62 г фіолетово-червоних кристалів. Вихід 46 %.

#### **2.5.2. Синтез комплексів низькокоординованого фосфору з $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$**

#### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{W}\equiv\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}$ (4):**

До 1,01 г (1,40 ммоль)  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  розчиненого в 2,5 мл бензену, що знаходився в посудині Шленка та був охолоджений до  $10^{\circ}\text{C}$ , повільно додають по-краплинам сполуку (I) (0,39 г, 1,40 ммоль), розчинену в 1,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішують 24 години при кімнатній температурі, після чого бензен упарюють у вакуумі, а твердий темно-коричневий залишок розчиняють в 3,0 мл гексану. Розчин поміщують у кріостат при  $-30^{\circ}\text{C}$ . Отримали 0,99 г темно-коричневих кристалів. Вихід 71%. Температура топлення  $107^{\circ}\text{C}$  (з розкладом).

#### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{Pr})]$ (5):**

До посудини Шленка, в якій знаходився охолоджений до  $10^{\circ}\text{C}$  розчин  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  (0,98 г, 1,36 ммоль) в 2,5 мл бензену, добавляли по-краплям розчин (III) (0,40 г, 1,36 ммоль) в бензені (2,0 мл). Реакційну суміш мішали 21 добу

при кімнатній температурі. Розчинник упарили у вакуумі, а твердий темно-коричневий залишок розчинили в 2,0 мл гексану та помістили у кріостат при  $-24^{\circ}\text{C}$ . Отримали 0,20 г безбарвних кристалів. Вихід 42 %.

### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O-}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{W}\equiv\text{W}(\text{O-}^i\text{Pr})_3\}$ (6):**

В посудині Шленка розчинили 0,88 г (1,22 ммоль)  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  в 2,5 мл бензену. Отриманий розчин охолодили до  $10^{\circ}\text{C}$ . Потім повільно по-краплям додали розчин сполуки (IV) (0,45 г, 1,22 ммоль) в 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 12 годин при кімнатній температурі. Після чого бензен упарили у вакуумі та отримали неочищений маслоподібний комплекс буро-червоного кольору. Вихід 95 %.

### **2.5.3. Синтез комплексів низькокоординованого фосфору з $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3$ , ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}$ )**

#### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O-}^t\text{Bu})]\{(^t\text{BuO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$ (7):**

До посудини Шленка з охолодженням до  $10^{\circ}\text{C}$  розчином  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (0,36 г, 1,09 ммоль) у бензені (1,5 мл) повільно по-краплям додали розчин сполуки (I) (0,31 г, 1,09 ммоль) у бензені (2,0 мл). Реакційну суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі, після чого розчинник упарили у вакуумі. Твердий темно-коричневий залишок перерозчинили у 1,0 мл гексану. Розчин помістили у кріостат при  $-21^{\circ}\text{C}$ . Отримали 0,43 г оранжевих кристалів. Вихід 64 %. Температура топлення  $54^{\circ}\text{C}$ .

#### **Синтез $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O-}^t\text{Bu})]\{(^t\text{BuO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$ (8):**

У посудині Шленка розчинили 0,38 г (1,16 ммоль)  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  у 1,5 мл бензену та охолодили до  $10^{\circ}\text{C}$ . Після чого повільно по-краплинам додали 0,31 г (1,16 ммоль) сполуки (II) розчиненої у 2,0 мл бензену. Суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі. Потім

розчинник упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс темно-коричневий кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}-^t\text{Bu})]\{(^t\text{BuO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (9):**

Розчин 0,52 г (1,76 ммоль) сполуки (III) у 2,0 мл бензену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до 10°C розчину  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (0,58 г, 1,76 ммоль) у 1,7 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі. Після чого розчинник упарили у вакуумі, а темно-жовтий залишок перерозчинили у 1,0 мл гексану та поставили у кріостат при -21°C. Отримали 0,83 г блідо-жовтих кристалів. Вихід 75 %. Температура топлення 89°C (з розкладом).

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O}-^t\text{Bu})]\{(^t\text{BuO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (10):**

До 0,28 г (0,85 ммоль)  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  розчиненого в 1,5 мл бензену, що знаходився в посудині Шленка та був охолоджений до 10°C, повільно додають по-краплинам сполуку (IV) (0,31 г, 0,85 ммоль), розчинену в 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішують 1,5 години при кімнатній температурі, після чого бензен упарюють у вакуумі, а твердий жовтий залишок розчиняють в 1,0 мл гексану. Розчин поміщують у кріостат при -21°C. Отримали 0,46 г білих кристалів. Вихід 78 %. Температура топлення 152°C (з розкладом).

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O}-^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (11):**

До посудини Шленка, в якій знаходився охолоджений до 10°C розчин  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (0,22 г, 0,77 ммоль) в 1,5 мл бензену, добавляли по-краплям розчин (I) (0,21 г, 0,77 ммоль) в бензені (1,5 мл). Реакційну суміш мішали 1,5 години при кімнатній температурі. Розчинник упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс темно-коричневого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O-}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (12):**

В посудині Шленка розчинили 0,23 г (0,80 ммоль)  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  в 1,5 мл бензену. Отриманий розчин охолодили до  $10^\circ\text{C}$ . Потім повільно по-краплям додали розчин сполуки (II) (0,21 г, 0,80 ммоль) в 1,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі. Після чого бензен упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс темно-коричневого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O-}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (13):**

Розчин 0,26 г (0,87 ммоль) сполуки (III) у 1,5 мл бензену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до  $10^\circ\text{C}$  розчину  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (0,25 г, 0,87 ммоль) у 1,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі. Після чого розчинник упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс темно-жовтого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O-}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_2\text{Mo}\equiv\text{N}\}$  (14):**

До 0,21 г (0,73 ммоль)  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  розчиненого в 1,5 мл бензену, що знаходився в посудині Шленка та був охолоджений до  $10^\circ\text{C}$ , повільно додають по-краплинам сполуку (IV) (0,27 г, 0,73 ммоль), розчинену в 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішують 1,5 години при кімнатній температурі, після чого бензен упарюють у вакуумі, а твердий жовтий залишок розчиняють в 1,0 мл гексану. Розчин поміщують у кріостат при  $-21^\circ\text{C}$ . Отримали 0,14 г білих кристалів. Вихід 29 %. Температура топлення  $94^\circ\text{C}$  (з розкладом).

#### 2.5.4. Синтез комплексів низькокоординованого фосфору з $N\equiv W(O^tBu)_3$

##### Синтез $[(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)(O^tBu)]\{(^tBuO)_2W\equiv N\}$ (15):

До посудини Шленка з охолодженням до  $10^\circ C$  розчином  $N\equiv W(O^tBu)_3$  (0,35 г, 0,84 ммоль) у бензені (1,5 мл) повільно по-краплям добавили розчин сполуки (I) (0,23 г, 0,84 ммоль) у бензені (2,0 мл). Реакційну суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі, після чого розчинник упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс жовтого кольору. Вихід 95 %.

##### Синтез $[(Me_3Si)_2N-P(N^tBu)(O^tBu)]\{(^tBuO)_2W\equiv N\}$ (16):

У посудині Шленка розчинили 0,38 г (0,91 ммоль)  $N\equiv W(O^tBu)_3$  у 1,5 мл бензену та охолодили до  $10^\circ C$ . Після чого повільно по-краплинам добавили 0,24 г (0,91 ммоль) сполуки (II) розчиненої у 2,0 мл бензену. Суміш перемішували протягом 1,5 години при кімнатній температурі. Потім розчинник упарили у вакуумі та отримали смолянистий комплекс коричневого кольору. Вихід 95 %.

##### Синтез $[(Me_3Si)_2N-PS(N^tBu)]\{(^tBuO)_3W=N\}$ (17):

Розчин 0,25 г (0,86 ммоль) сполуки (III) у 1,5 мл толуену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до  $-25^\circ C$  розчину  $N\equiv W(O^tBu)_3$  (0,36 г, 0,86 ммоль) у 2,0 мл толуену. Реакційну суміш перемішували протягом 40 хвилин при температурі  $-25^\circ C$ . Після чого розчинник упарили у вакуумі, а червоний залишок перерозчинили у 1,5 мл гексану та поставили у кріостат при  $-60^\circ C$ . Отримали 0,37 г червоних кристалів. Вихід 61 %.

##### Синтез $[(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2(O^tBu)]\{(^tBuO)_2W\equiv N\}$ (18):

До 0,30 г (0,71 ммоль)  $N\equiv W(O^tBu)_3$  розчиненого в 1,5 мл бензену, що знаходився в посудині Шленка та був охолоджений до  $10^\circ C$ , повільно

додають по-краплинам сполуку (IV) (0,26 г, 0,71 ммоль), розчинену в 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішують 1,5 години при кімнатній температурі, після чого бензен упарюють у вакуумі, а твердий світло-жовтий залишок розчиняють в 1,0 мл гексану. Розчин поміщують у кріостат при -30°C. Отримали 0,39 г білих кристалів. Вихід 70 %. Температура топлення 134°C (з розкладом).

### 2.5.5. Синтез комплексів низькокоординованого фосфору з $WO(OR)_4$ , ( $R = Et, iPr$ )

#### Синтез $[(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)(OEt)]\{(EtO)_3W=O\}$ (19):

До посудини Шленка, в якій знаходився охолоджений до 10°C розчин  $WO(OEt)_4$  (0,81 г, 2,13 ммоль) в 2,0 мл бензену, добавляли по-краплям розчин (I) (0,59 г, 2,13 ммоль) в бензені (2,0 мл). Реакційну суміш мішали 2 години при кімнатній температурі. Розчинник упарили у вакуумі та отримали маслоподібний комплекс жовтого кольору. Вихід 95 %.

#### Синтез $[(Me_3Si)_2N-P(N^tBu)(OEt)]\{(EtO)_3W=O\}$ (20):

В посудині Шленка розчинили 0,85 г (2,24 ммоль)  $WO(OEt)_4$  в 2,0 мл бензену. Отриманий розчин охолодили до 10°C. Потім повільно по-краплям додали розчин сполуки (II) (0,59 г, 2,24 ммоль) в 2,0 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 2 годин при кімнатній температурі. Після чого бензен упарили у вакуумі та отримали маслоподібний комплекс помаранчево-жовтого кольору. Вихід 95 %.

#### Синтез $[(Me_3Si)_2N-PS(N^tBu)(OEt)]\{(EtO)_3W=O\}$ (21):

Розчин 0,62 г (2,11 ммоль) сполуки (III) у 2,0 мл бензену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до 10°C розчину  $WO(OEt)_4$  (0,80 г, 2,11 ммоль) у 2,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 2,0 годин при кімнатній температурі. Після чого

розчинник упарили у вакуумі та отримали маслоподібний комплекс червоно-коричневого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{OEt})]\{(\text{EtO})_3\text{W}=\text{O}\}$  (22):**

До 0,75 г (1,97 ммоль)  $\text{WO}(\text{OEt})_4$  розчиненого в 2,0 мл бензену, що знаходився в посудині Шленка та був охолоджений до  $10^\circ\text{C}$ , повільно додають по-краплинам сполуку (IV) (0,72 г, 1,97 ммоль), розчинену в 2,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішують 2,0 години при кімнатній температурі, після чого бензен упарюють у вакуумі та отримують маслоподібний комплекс яскраво-жовтого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_3\text{W}=\text{O}\}$  (23):**

До посудини Шленка з охолодженням до  $10^\circ\text{C}$  розчином  $\text{WO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (0,39 г, 0,89 ммоль) у бензені (1,5 мл) повільно по-краплям добавили розчин сполуки (I) (0,25 г, 0,89 ммоль) у бензені (1,5 мл). Реакційну суміш перемішували протягом 2,0 годин при кімнатній температурі, після чого розчинник упарили у вакуумі та отримали с маслоподібний комплекс жовтого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{Pr})]\{(^i\text{PrO})_3\text{W}=\text{O}\}$  (24):**

У посудині Шленка розчинили 0,40 г (0,92 ммоль)  $\text{WO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  у 1,5 мл бензену та охолодили до  $10^\circ\text{C}$ . Після чого повільно по-краплинам добавили 0,24 г (0,92 ммоль) сполуки (II) розчиненої у 1,5 мл бензену. Суміш перемішували протягом 2,0 годин при кімнатній температурі. Потім розчинник упарили у вакуумі та отримали маслоподібний комплекс помаранчево-жовтого кольору. Вихід 95 %.

**Синтез  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O})]\{\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_4\}$  (25):**

Розчин 0,31 г (0,85 ммоль) сполуки (IV) у 2,0 мл бензену повільно по-краплинам добавили до попередньо охолодженого до  $10^\circ\text{C}$  розчину

$\text{WO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (0,37 г, 0,85 ммоль) у 1,5 мл бензену. Реакційну суміш перемішували протягом 2,0 годин при кімнатній температурі. Після чого розчинник упарили у вакуумі, а яскраво-жовтий залишок перерозчинили у 1,0 мл гексану та поставили у кріостат при  $-30^\circ\text{C}$ . Отримали 0,48 г жовтих кристалів. Вихід 71 %. Температура топлення  $87^\circ\text{C}$  (з розкладом).

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять $M \equiv M$ потрійний зв'язок метал-метал

##### 3.1.1 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (I) з $M_2(O^iPr)_6$ , ( $M=Mo, W$ )

Взаємодія сполуки  $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$  (I) з гексаізопропоксидимолібденом та гексаізопропоксидивольфрамом перебігає легко в бензені вже при кімнатній температурі. Про це свідчить зміна хімічного зсуву фосфору в  $^{31}P$  ЯМР спектрі з 326.04 м.ч. для чистої сполуки (I) до 97.67 м.ч. і 106.03 м.ч. для продуктів реакції (1) та (4) відповідно. Зміщення хімічного зсуву у сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору у бік його збільшення, також ми спостерігаємо розщеплення сигналу P на W у сполуці (4),  $^1J_{WP} = 508.68$  Гц (рис. 3.1), що свідчить про наявність зв'язку P-W, та пояснюється наявністю ізотопу  $^{183}W$  у кількості 14,28% зі спіном  $I = 1/2$ . У сполуці ж (1) розщеплення не спостерігається через низький вміст ізотопів молібдену  $^{95}Mo$ ,  $^{97}Mo$  (15,9 % та 9,6% відповідно) зі спіном  $I = 5/2$  і, як результат, низькою інтенсивністю пентету.

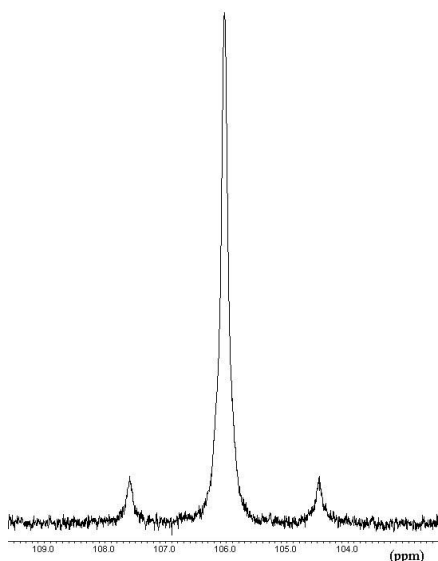


Рис.3.1. Спектр  $^{31}P$  ЯМР сполуки (4).

Як свідчать дані  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії для сполук **(1)** та **(4)** (табл. 3.1) всі метили та метини шести ізопропокси груп нееквівалентні, що підтверджує існування великого стеричного утруднення, існуючого у даних молекулах. У  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах зареєстрована присутність крім дублетів для вторинних атом вуглецю  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 2.0$  Гц та  $2.5$  Гц відповідно, ще й наявність дублетів для метилів  $\text{O}^i\text{Pr}$  з константами спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}} = 1.0$  Гц, що свідчить про утворення Р-О зв'язку між атомом фосфору та  $\text{O}^i\text{Pr}$  групою у сполуках **(1)** та **(4)**.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри демонструють дублети септетів воднів метинів у чотирьох з шести  $\text{O}^i\text{Pr}$  груп кожної молекули, з константами спінової взаємодії:  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 5.6$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 6.4$  Гц, (ще два атоми водню мають близькі хімічні зсуви - як наслідок мультиплет в якому дуже важко однозначно визначити константи спінової взаємодії) для **(1)** і  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 2.4$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 1.2$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 5.2$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц та  $^3J_{\text{PH}} = 6.4$  Гц для **(4)**, що є також доказом утворення Р-О зв'язку між атомом фосфору та  $\text{O}^i\text{Pr}$  групою та існування зв'язку Р-Мо і Р-В у комплексах **(1)** та **(4)**.

Таблиця 3.1. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполук **(1)** та **(4)**

	<b>(1)</b>	<b>(4)</b>
	$\delta$ , м.ч.	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	97.67 (с)	106.03(с, сателіт $^1J_{\text{WP}}=508.68$ Гц)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.26 (с, 9H)	0.31 (с, 9H)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.48 (шир. с, 9H) 0.71 (шир. с, 9H)	0.42 (с, 9H) 0.71 (с, 9H)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.45 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц) 1.51 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц)	1.42 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц) 1.45 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	0.99 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц)	1.14 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц)

	1.11 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.45 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.47 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.49 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.54 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.55 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.63 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.64 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	1.21 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.43 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.44 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.48 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.53 (д, 9H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.54 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.60 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	5.98 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 6.4$ Гц)	5.96 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 6.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	4.73 (мультиплет, 2H) 5.55 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^4J_{\text{PH}}= 5.6$ Гц) 6.24 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 6.83 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	4.95 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^4J_{\text{PH}}= 2.4$ Гц) 5.04 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^4J_{\text{PH}}= 1.2$ Гц) 5.51 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^4J_{\text{PH}}= 5.2$ Гц) 6.07 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 6.50 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	3.73 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)	3.85 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	7.13 (с)	7.03 (с); 7.43 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	28.09 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц) 28.30 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц)	27.84 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц) 28.07 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	25.57 (д, $J_{\text{PC}}= 6.0$ Гц) 25.95 (с); 26.09 (с); 26.72 (с); 26.76 (с); 27.36 (с); 27.70 (с); 28.53 (с); 29.37 (с);	25.53 (д, $J_{\text{PC}}= 7.0$ Гц) 25.72 (с); 25.93 (с); 26.68 (с); 27.02 (с); 27.12 (с); 27.22 (с); 27.52 (с), 29.25 (с); 30.15 (с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	80.29 (д, $^2J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)	83.37 (д, $^2J_{\text{PC}}= 2.5$ Гц)

ОСН(Ме) <sub>2</sub>	70.47 (с); 74.81 (с); 74.87 (с);	70.57 (д, J <sub>PC</sub> = 1.5 Гц)
	78.16 (с); 80.72 (д, J <sub>PC</sub> =1.2Гц)	74.25 (д, J <sub>PC</sub> = 1.0 Гц)
		74.63 (д, J <sub>PC</sub> = 1.0 Гц)
		80.24 (с); 82.79 (д, J <sub>PC</sub> = 1.5 Гц)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метинових груп було додатково записано 2D <sup>1</sup>Н ЯМР кореляцію (COSY) (рис. А1 та рис. А2., Додаток А)

Сполуки **(1)** та **(4)** отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 3.2, 3.3 та табл. 3.2, 3.3).

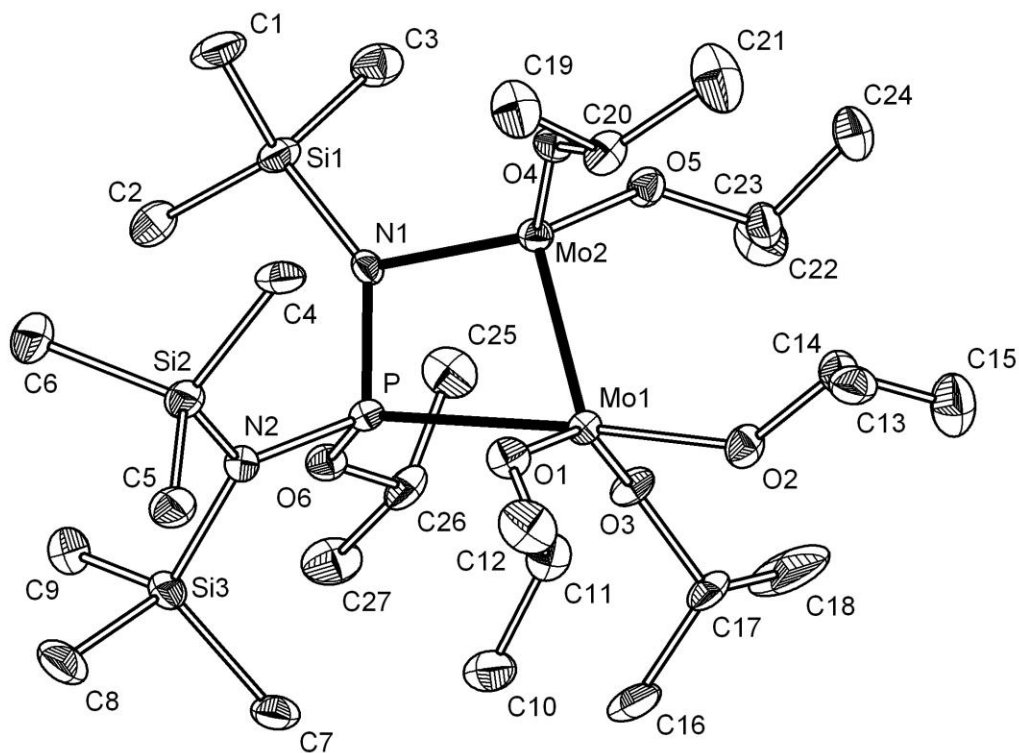


Рис. 3.2. Кристалічна будова сполуки **(1)**

Таблиця 3.2. Величини деяких довжин зв'язків та кутів в сполуці **(1)**

Зв'язки (Å)			
Mo1-Mo2	2.2636(8)	Mo1-O1	1.940(4)
Mo1-P	2.6171(17)	Mo1-O2	1.935(4)
Mo2-N1	2.013(4)	Mo1-O3	1.948(4)

P-N1	1.659(5)	Mo2-O4	1.888(4)
P-O6	1.619(4)	Mo2-O5	1.875(4)
P-N2	1.698(5)	N2-Si2	1.773(5)
N1-Si1	1.764(5)	N2-Si3	1.782(5)
<i>Куту (°)</i>			
Mo1-Mo2-N1	96.48(13)	Mo2-Mo1-P	69.94(4)
Mo1-P-N1	93.98(16)	Mo2-N1-P	99.5(2)

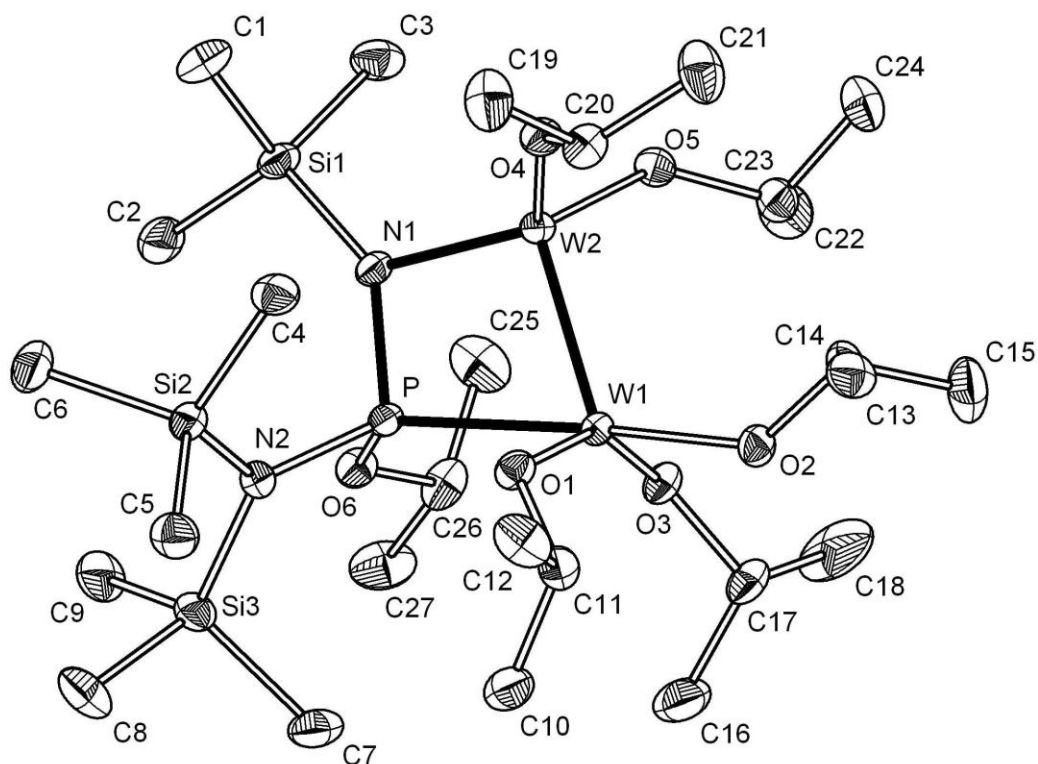


Рис. 3.3. Кристалічна будова сполуки (4)

Таблиця 3.3. Величини деяких довжин зв'язків та кутів в сполуці (4)

<i>Зв'язки (Å)</i>			
W1-W2	2.3435(4)	W1-O1	1.9337(14)
W1-P	2.5594(7)	W1-O2	1.9409(13)
W2-N1	1.9993(16)	W1-O3	1.9444(14)
P-N1	1.6699(16)	W2-O4	1.8805(13)
P-O6	1.6257(14)	W2-O5	1.8791(14)
P-N2	1.7015(17)	N2-Si2	1.7712(17)
N1-Si1	1.7615(16)	N2-Si3	1.7804(17)
<i>Куту (°)</i>			
W1-W2-N1	95.90(5)	W2-W1-P	68.75(2)
W1-P-N1	97.48(6)	W2-N1-P	97.82(7)



[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PCH=CH<sub>2</sub>)] [172] та алкенілфосфін похідних [Mo<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>{μ-κ: η<sup>2</sup>-PCy<sub>2</sub>CHCH(CO<sub>2</sub>Me)}(CO)<sub>2</sub>] [173].

У сполуках (1) та (4) обидва атоми металу приймають участь у формуванні чотиричленного металоциклу, до складу якого також входять фосфор та азот. Довжина зв'язку Mo1-Mo2 складає 2.2636(8) Å, що трохи перевищує середню довжину потрійного зв'язку, яку зафіксовано у Crystallographic Structural Database [176], але менша за довжину потрійного зв'язку Mo≡Mo (2.272(1) Å) у комплексі Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(N(Ar)<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> [177]. Довжина зв'язку W1-W2 дорівнює 2.3435(4) Å. Ця величина знаходиться в інтервалі довжин, характерних для потрійного зв'язку [178], але дещо більша за довжину потрійного зв'язку 2.315(2) Å у мономерному W<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>6</sub> [160].

Атоми Mo1 та W1 мають оточення викривленої тетрагональної піраміди, яке формують три атоми кисню, атом фосфору та атом молібдену або вольфраму відповідно. В основі піраміди лежать три атоми кисню трьох O<sup>i</sup>Pr груп та атом фосфору, в той час як у вершині знаходиться атом Mo2 чи W2 відповідно. Атоми Mo2 та W2 оточують азот, відповідний метал металоциклу і два атоми кисню двох O<sup>i</sup>Pr груп та формують викривлене тетраедричне оточення. Всі чотири атоми сформованого металоциклу (M-M-N-P) лежать в одній площині, сума внутрішніх кутів дорівнює 359.92° для (1) та 359.97° для (4).

В отриманих комплексах (1) та (4) обидва атоми металу мають різні координаційні числа. Трикоординований атом металу сполучений з чотирикоординованим за допомогою потрійного зв'язку, що є досить незвичайним та рідкісним явищем. Вперше сполуки з подібною координацією отримав Малькольм Г. Крісхольм зі своїми співробітниками: у 1984 році комплекс молібдену (iPrO)<sub>3</sub>Mo≡Mo(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(O-<sup>i</sup>Pr)(PMe<sub>3</sub>) [174], а у 1986 році комплекс вольфраму (iPrO)<sub>2</sub>(Ar)(HNMe<sub>2</sub>)W≡W(Ar)(O-<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> [175].

Ковалентні зв'язки Mo1-P у комплексі (1) та W1-P у комплексі (4), утворені за донорно-акцепторним механізмом, дещо подовжені та складають 2.6171(17) Å та 2.5594(7) Å відповідно [179, 180]. Mo1-O1, Mo1-O2, Mo1-O3

та W1-O1, W1-O2, W1-O3 зв'язки метал-кисень біля чотирикоординованого атому металу дещо більші у порівнянні зі зв'язками Mo2-O4, Mo2-O5 та W2-O4, W2-O5 біля трикоординованого атому металу.

В обох отриманих комплексах атом фосфору приймає викривлене тетраедричне оточення, утворене двома атомами азоту від NSiMe<sub>3</sub> та N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> груп, атомом кисню O<sup>i</sup>Pr групи та атомом металу. Ендоциклічні P-N1 зв'язки (1.659(5) Å для **(1)** та 1.6699(16) Å для **(4)**) дещо коротші у порівнянні з екзоциклічними P-N2 зв'язками (1.698(5) Å для **(1)** та 1.7015(17) Å для **(4)**).

### 3.1.2 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору **(III)** з M<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>6</sub>, (M=Mo, W)

Взаємодія сполуки (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(N<sup>t</sup>Bu) **(III)** з гексаізопропоксидимолібденом відбувається при кімнатній температурі без ускладнень в бензені протягом трьох днів. Про це свідчить зміщення хімічного зсуву фосфору в <sup>31</sup>P ЯМР спектрі з 135.01 м.ч. для чистої сполуки **(III)** у сильне поле до 85.73 м.ч. для продукту реакції **(2)**, що додатково свідчить про збільшення координаційного числа фосфору.

Таблиця 3.4. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки **(2)**

	<b>(2)</b>
	δ, м.ч.
δ, <sup>31</sup> P	85.73 (с)
δ, <sup>1</sup> H	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
SiMe <sub>3</sub>	0.40 (с, 9H) 0.64 (с, 9H)
N <sup>t</sup> Bu	1.11 (с, 9H)
POCH(Me) <sub>2</sub>	1.52 (д, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Гц)

	1.55 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	1.34 (д, 9H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.39 (д, 9H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 1.49 (д, 12H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	5.82 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	4.85 (септ, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц) 5.61 (мультиплет, 2H)
$\delta, ^{13}\text{C}$	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
SiMe <sub>3</sub>	5.41 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц) 5.54 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	24.83 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц) 25.02 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	26.76 (с); 27.10 (с); 27.41 (с)
NCMe <sub>3</sub>	33.49 (д, $^3J_{\text{PC}}= 6.0$ Гц)
NCMe <sub>3</sub>	57.87 (д, $^2J_{\text{PC}}= 6.0$ Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	72.43 (д, $^2J_{\text{PC}}= 4.7$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	72.91 (с); 78.16 (с)

Як свідчать дані  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії для сполуки (2) (табл. 3.4), метили та метини ізопропокси груп нееквівалентні, що підтверджує існування стеричного утруднення, існуючого у молекулі. У  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі зареєстрована присутність крім дублету для вторинного атому вуглецю O<sup>i</sup>Pr групи з константою спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}}= 4.7$  Гц, ще й наявність дублетів для метилів O<sup>i</sup>Pr з константами спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}}= 4.0$  Гц, що свідчить про утворення P-O зв'язку між атомом фосфору та O<sup>i</sup>Pr групою.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки (2), на відміну від спектрів сполук (1) та (4), демонструє лише септети воднів метинів у чотирьох з шести O<sup>i</sup>Pr груп, з константами спінової взаємодії  $^3J_{\text{HH}}= 6.0$  Гц, ще два водні мають близькі

хімічні зсуви, що проявляється у вигляді мультиплету в якому дуже важко однозначно визначити константи спин-спінової взаємодії.

Сполуку (2) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 3.4 та табл 3.5).

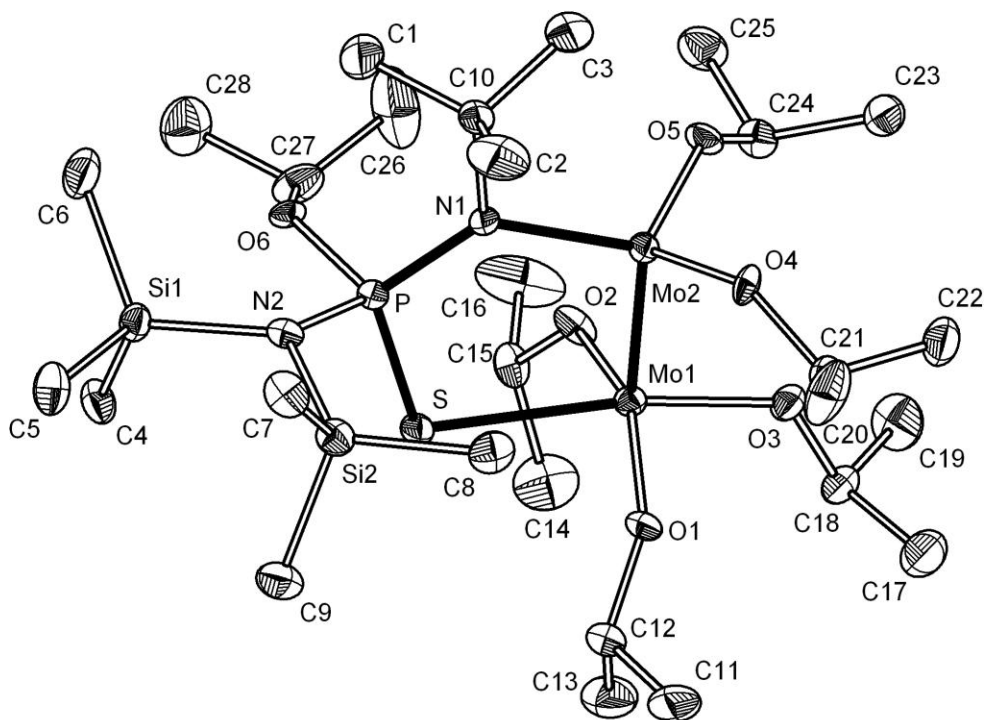


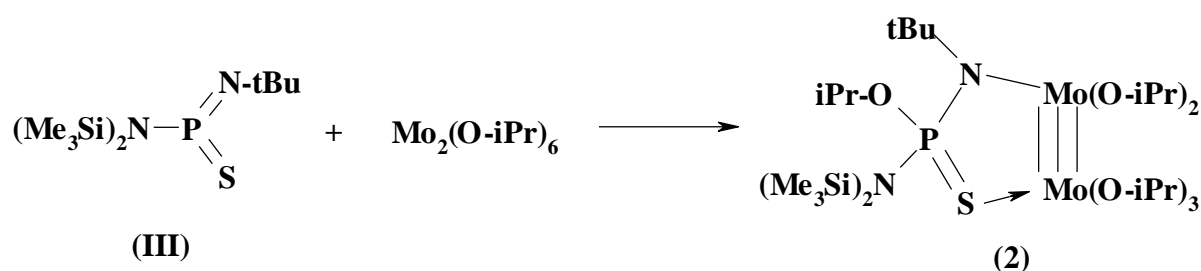
Рис. 3.4. Кристалічна будова сполуки (2)

Таблиця 3.5. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (2)

Зв'язки (Å)			
Mo1-Mo2	2.2286(7)	Mo1-O1	1.941(3)
Mo2-N1	2.044(3)	Mo1-O2	1.947(3)
Mo1-S	2.5754(11)	Mo1-O3	1.934(2)
P-N1	1.641(3)	Mo2-O4	1.884(3)
P-S	2.0004(13)	Mo2-O5	1.891(3)
P-O6	1.603(3)	N2-Si1	1.794(3)
P-N2	1.653(3)	N2-Si2	1.815(4)
N1-C10	1.556(4)		
Куту (°)			
Mo1-Mo2-N1	105.34(7)	Mo2-Mo1-S	94.16(3)
Mo1-S-P	104.46(5)	Mo2-N1-P	123.75(14)
N1-P-S	111.49(11)		

На підставі отриманих даних (рис. 3.4 та табл. 3.4, 3.5) можна зробити висновок, що при взаємодії  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  з речовиною (III) перебігає реакція 1,2-приєднання по кратному зв'язку  $\text{P}=\text{N}$  з наступною координацією атома сульфуру до атома молібдену, та утворенням першого планарного п'ятичленного металоциклу, котрий містить ендоциклічний потрійний зв'язок  $\text{M}\equiv\text{M}$ , сульфур, нітроген та фосфор (схема 3.2).

Схема 3.2. Взаємодія сполуки (III) з  $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$



Слід відзначити, що інформації стосовно отримання та властивостей п'ятичлених металоциклів, котрі містять ендоциклічний метал-метал потрійний зв'язок, дещо більше, в порівнянні з чотиричленими металоциклами, але в загальному даних надзвичайно мала кількість. Плоскі цикли зустрічаються набагато рідше, ніж неплоскі, та були відмічені у комплексах  $\text{M}_2[\text{RN}-\text{B}^{\text{Ph}}-\text{NR}]_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), що мають ще  $\text{N}-\text{B}-\text{N}$  атоми у кільці [181],  $\text{W}_2(\text{NHMe}_2)_2[\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2[\text{OSi}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ , що складаються ще й з  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  атомів у кільці [182]. Неплоскі п'ятичленні металоцикли зустрічаються у комплексах  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{NHCMe}_3)_2(\text{L}-\text{L})$  ( $\text{L}-\text{L} = \text{dmpm}, \text{dppm}$ ) [183] та  $\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{dmpm})$  [184], що складаються з  $\text{P}-\text{C}-\text{P}$  атомів у кільці,  $\text{Mo}_2[(\text{F}_2\text{P})_2\text{NCH}_3]_4\text{Cl}_2$ , що мають ще  $\text{P}-\text{N}-\text{P}$  атоми у кільці [185],  $\text{C}[\text{W}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\}]_2$  що містять ще  $\text{C}-\text{Si}-\text{N}$  атоми у циклі [186].

В отриманому комплексі (2), як і в комплексах (1) та (4), обидва атоми металу мають різні координаційні числа та разом приймають участь у формуванні п'ятичленного металоциклу, до складу якого також входять фосфор, нітроген та сульфур. Довжина зв'язку  $\text{Mo1}-\text{Mo2}$  складає  $2.2286(7)\text{Å}$ ,

що добре узгоджується з середньою довжиною потрійного зв'язку, яку взято з Crystallographic Structural Database [176].

Атом Mo1 має оточення викривленої тетрагональної піраміди, яке формують три атоми кисню, атом сульфуру та атом молібдену. В основі піраміди лежать три атоми кисню трьох O<sup>i</sup>Pr груп та атом сульфуру, у вершині ж знаходиться атом Mo2. Атом Mo2 оточують азот, молібден і два атоми кисню двох O<sup>i</sup>Pr груп та формують викривлене тетрадричне оточення.

Всі п'ять атомів сформованого металоциклу (M-M-N-P-S) лежать в одній площині, Відхилення атомів N1 та S від площини сформованої атомами Mo1, Mo2 та P складає 0.083 Å та 0.139 Å відповідно.

Ковалентний зв'язок Mo1-S у комплексі (2), утворений за донорно-акцепторним механізмом, дещо подовжений та складає 2.5754(11) Å [187]. Mo1-O1, Mo1-O2, Mo1-O3 зв'язки метал-кисень біля чотирикоординованого атому металу дещо більші у порівнянні зі зв'язками Mo2-O4, Mo2-O5 біля трикоординованого атому металу.

В отриманому комплексі атом фосфору приймає викривлене тетрадричне оточення, утворене двома атомами нітрогену від N<sup>t</sup>Bu та N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> груп, атомом кисню O<sup>i</sup>Pr групи та атомом сульфуру. Також як і в сполуках (1) та (4), у сполуці (2) ендочиклічний P-N1 зв'язок (1.641(3) Å) дещо коротший у порівнянні з екзоциклічним P-N2 зв'язком (1.653(3) Å).

На відміну від гексаізопропоксидимолібдену, гексаізопропоксидивольфрам реагує зі сполукою (III) в середовищі бензену протягом трьох тижнів зовсім іншим чином. Було отримано сполуку (5) після завершення реакції та кристалізації з гексану при низькій температурі (рис. 3.5 та табл. 3.6).

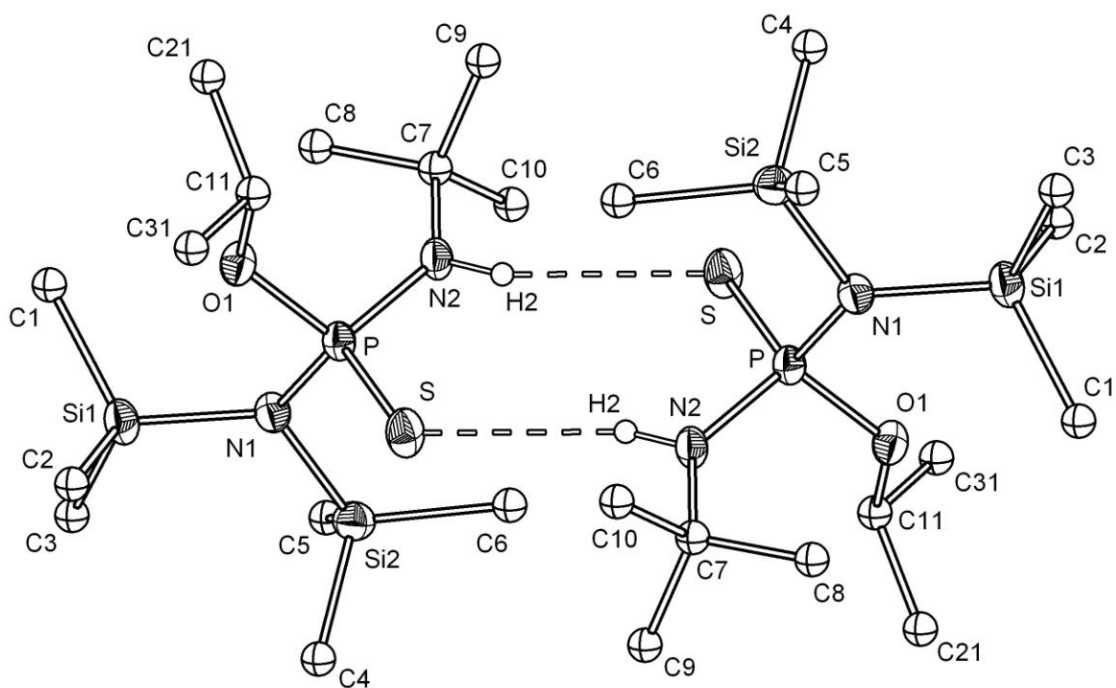


Рис. 3.5. Кристалічна будова сполуки (5)

Таблиця 3.6. Основні довжини зв'язків для сполуки (5)

Зв'язки (Å)			
P-N1	1.6633(11)	N1-Si1	1.7909(11)
P-N2	1.6357(11)	N1-Si2	1.7955(12)
P-O1	1.5960(10)	N2-C7	1.4891(15)
P-S	1.9579(6)	O1-C11	1.4699(15)
N2-H2	0.858(16)		

У сполуці (5) атом фосфору має викривлене тетраедричне оточення, до складу якого входять два атоми нітрогену ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$  та  $\text{NH}^t\text{Bu}$  груп, кисень  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи та атом сульфуру. Також слід відмітити, що атом нітрогену N2 має оточення викривленого плоского трикутника, та N-H і P=S зв'язки знаходяться у цис- положенні відносно зв'язку N-P. Величини торсійних кутів S-P-N2-C7 та S-P-N2-H2 складають  $176.7(1)^\circ$  і  $-8.1(1)^\circ$ . Відхилення атому водню H2 від площини, утвореної атомами P, N2, C7 складає  $0.065 \text{ \AA}$ . Було помічено утворення (R) та (S) ізомерів, які поєднуються двома симетричними N-H $\cdots$ S водневими зв'язками ( $\text{H2}\cdots\text{S} = 2.623 \text{ \AA}$ ,  $\text{N2-H2}\cdots\text{S} = 157.91^\circ$ ) (рис. 3.5),

що впливає на шлях побудови кристалічної решітки молекулами речовини (5) [188].

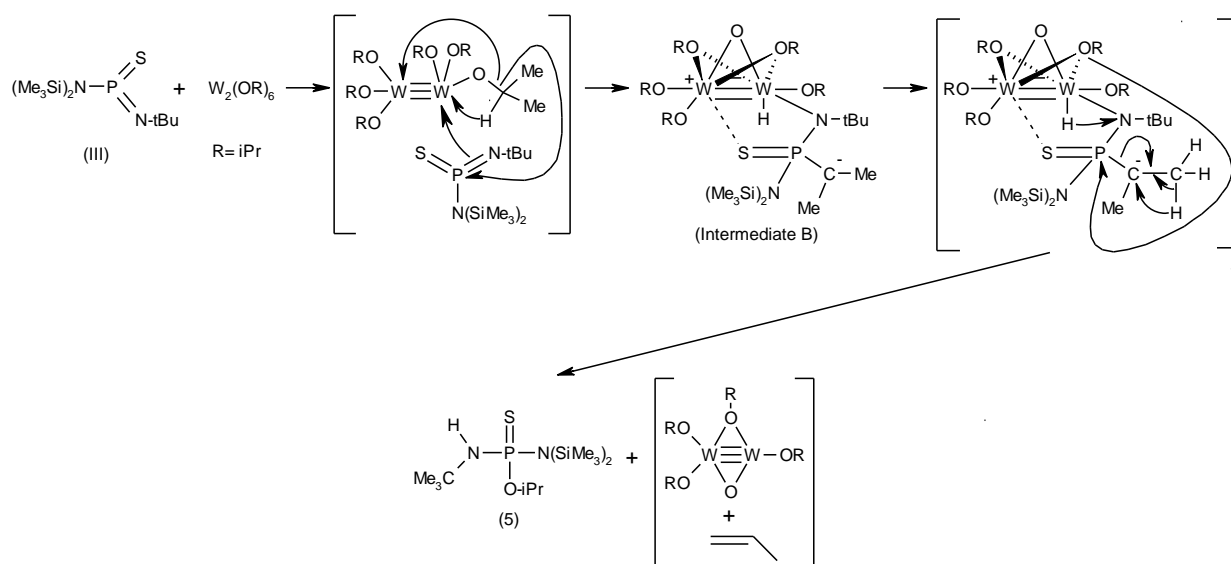
Таблиця 3.7. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (5) та інтермедіату (Б)

	(5)	інтермедіат (Б)
	$\delta$ , м.ч.	
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	63.24 (д-д, $^2J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц)	62.72 (септ, $^3J_{\text{PH}}= 13.4$ Гц)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	0.47 (с, 18H)	-
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.15 (с, 9H)	-
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.20 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.27 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	-
NH	2.45 (д, 1H, $^2J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц)	-
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	5.00 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц)	-
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	5.27 (д, $^3J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)	5.86 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	23.90 (д, $^3J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц); 23.95 (д, $^3J_{\text{PC}}= 6.0$ Гц)	-
$\text{NCMe}_3$	31.56 (д, $^3J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц)	31.73 (д, $^3J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	52.73 (д, $^2J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц)	52.53 (с)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	71.52 (д, $^2J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)	72.80(шир. с); 82.48(шир. с); 82.92 (шир. с)
$\text{PCMe}_2$	-	8.12 (д, $^1J_{\text{PC}}= 16.0$ Гц)
Me	-	24.81 (д, $J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 25.03 (д, $J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц);

		26.35-27.52 (мультиплет); 37.50 (д, $J_{PC} = 3.0$ Гц)
--	--	---

Взаємодія між гексаізопропоксидивольфрамом та сполукою (III) була досліджена за допомогою  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії, та спираючись на отримані дані (табл. 3.7) був запропонований гіпотетичний механізм реакції (схема 3.3) (для остаточного ствердження наявності запропонованого механізму необхідно провести більш детальні дослідження):

Схема 3.3. Гіпотетичний механізм реакції сполуки (III) з  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$



На початковій стадії сполука (III) та  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  повністю перетворюються в інтермедіат (А), про що свідчить поява широкого сигналу  $\delta = 110-130$  м.ч. в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах та сигналів  $\delta = 5.58$  (с,  $\text{SiMe}_3$ ),  $33.79$  (д,  $^3J_{PC} = 6.0$  Гц,  $\text{NCMe}_3$ ),  $57.59$  (шир. с,  $\text{NCMe}_3$ ) м.ч. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах (інтермедіат (А) на схемі не позначений, оскільки, на нашу думку, це активована форма сполуки (III) гексаізопропоксидивольфрамом). Інтермедіат (А) одразу ж після утворення перетворюється в інтермедіат (Б), про що свідчить поява сигналу у вигляді септету  $\delta = 62.72$  м.ч.,  $^3J_{\text{PH}} = 13.4$  Гц у  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах (рис. 3.6) та сигналів  $\delta = 5.86$  (д,  $^3J_{PC} = 2.0$  Гц,  $\text{SiMe}_3$ ),  $8.12$  (д,  $^1J_{PC} = 16.0$  Гц,  $\text{PCMe}_2$ ),  $31.73$  (д,  $^3J_{PC} = 3.0$  Гц,  $\text{NCMe}_3$ ),  $37.50$  (д,  $^2J_{PC} = 3.0$  Гц,

$\text{PCMe}_2$ ), 52.53 (с,  $\text{NCMe}_3$ ) м.ч. у  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах. Підчас перетворення інтермедіатів,  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи стають нееквівалентними, про що свідчить поява сигналів метилів  $\delta = 24.81$  (д,  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Гц), 25.03 (д,  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$  Гц), 26.54 (с), 26.74 (с), 26.89 (с), 27.07 (с), 27.40 (с), 27.52 (с) м.ч., та широких сигналів метинів  $\delta = 72.80, 82.48, 82.92$  м.ч. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах. Ми вважаємо, що структура інтермедіату (**Б**) відповідає іліду (схема 3.3).

Поява сигналу у вигляді дублету-дублетів  $\delta = 63.24$  м.ч.,  $^2J_{\text{PH}} = 10.4$  Гц,  $^3J_{\text{PH}} = 10.4$  Гц (рис. 3.6) свідчить про перетворення інтермедіату (**Б**) в продукти реакції – речовину (**5**) та похідні алкоксиду вольфраму.

На нашу думку, пропен, після утворення, далі взаємодіє з похідним алкоксиду вольфраму утворюючи адукт, що не суперечить літературним даним [31]. Після упарювання бензену у вакуумі, розчинення сухого залишку у гексані та кристалізації, поява двох сигналів  $\delta = 125.74$  м.ч. та 135.31 м.ч. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі маточного розчину підтверджує наше припущення. Інші сигнали адукту в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі:  $\delta = 26.08-27.62$  (мультиплет), 72.15 (с), 76.89 (с), 83.63 (с) м.ч.

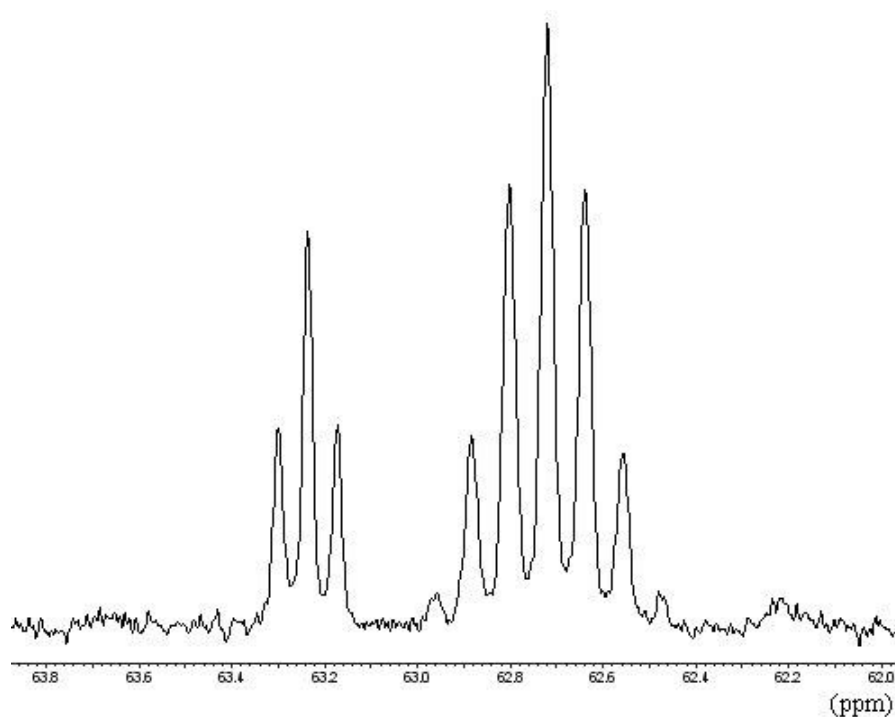


Рис.3.6. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакційної суміші сполуки (**III**) та  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  через годину після початку реакції

### 3.1.3 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з $M_2(O^iPr)_6$ , ( $M=Mo, W$ )

Взаємодія сполуки  $(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2$  (IV) з гексаізопропоксидимолібденом та гексаізопропоксидивольфрамом відбувається в середовищі бензену протягом 12 годин. Про це свідчить зміна хімічного зсуву фосфору в  $^{31}P$  ЯМР спектрі з 55.07 м.ч. для чистої сполуки (IV) до 6.51 м.ч. і 8.87 м.ч. для продуктів реакції (3) та (6) відповідно. Зміщення хімічного зсуву у сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору у бік його збільшення, також ми спостерігаємо розщеплення сигналу P на H у сполуках (3) та (6)  $^3J_{HP} = 6.8$  Гц та  $^3J_{HP} = 6.5$  Гц відповідно (рис. 3.7, 3.8), що підтверджує утворення зв'язку P-O<sup>i</sup>Pr.

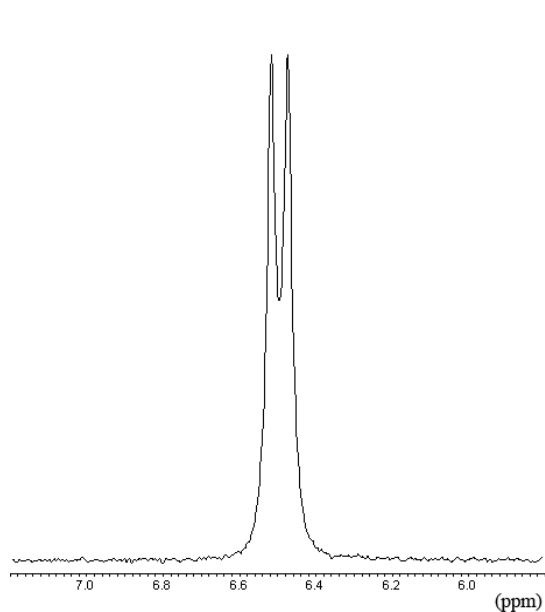


Рис.3.7. Спектр  $^{31}P$  ЯМР сполуки (3)

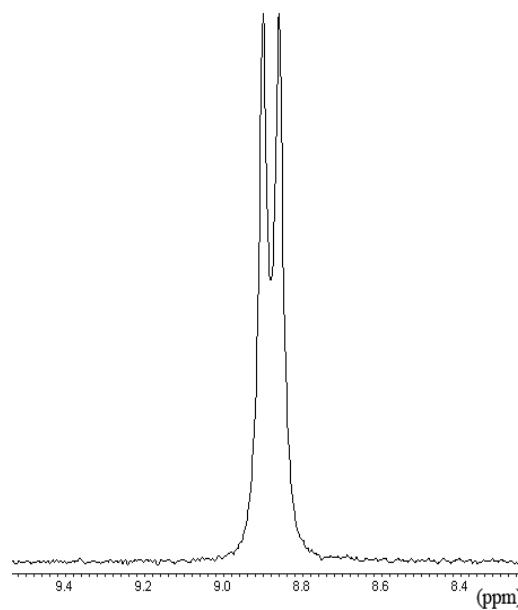


Рис.3.8. Спектр  $^{31}P$  ЯМР сполуки (6)

Таблиця 3.8. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (3) та (6)

	(3)	(6)
	$\delta$ , м.ч.	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	6.51 (д, $^3J_{\text{HP}}= 6.8$ Гц)	8.87 (д, $^3J_{\text{HP}}= 6.5$ Гц)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.04 (с, 9H); 0.51 (с, 9H)	-
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.76 (с, 18H)	-
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.73 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	-
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.30 (д, 18H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.56 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.59 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	-
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	6.08 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 6.8$ Гц)	-
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	4.47 (септ, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 5.61 (септ, 2H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	-
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	5.94 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц); 7.07 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.5$ Гц)	5.99 (д, $^3J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц) 6.23 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	6.37 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)	6.33 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	25.19 (д, $^3J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)	25.28 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	26.22 (с); 26.85 (с); 27.54 (с)	26.19 (с); 26.85 (с);
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	77.67 (д, $^2J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц)	71.03 (д, $^2J_{\text{PC}}= 6.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	71.04 (с); 76.36 (с)	70.09 (с); 75.40 (с)

Як свідчать дані  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії для сполук (3) та (6) (табл. 3.8), метили та метини ізопропокси груп біля одного атому металу відрізняються від метилів та метинів ізопропокси груп котрі знаходяться біля

іншого атому металу, що підтверджує нееквівалентність хімічного оточення металів у молекулах. У  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах зареєстрована присутність крім дублету для вторинного атому вуглецю  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи з константами спін-спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Гц та  $^2J_{\text{PC}} = 6.0$  Гц, ще й наявність дублетів для метилів  $\text{O}^i\text{Pr}$  з константами спін-спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Гц відповідно, що свідчить про утворення Р-О зв'язку між атомом фосфору та  $\text{O}^i\text{Pr}$  групою в обох досліджуваних молекулах.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки (3), на відміну від спектрів сполук (1), (2) та (4), демонструє септети для метинових атомів водню для п'яти з шести  $\text{O}^i\text{Pr}$  груп, з константами спін-спінової взаємодії  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц, остання  $\text{O}^i\text{Pr}$  група дає сигнал у вигляді дублету септетів з константами спін-спінової взаємодії  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц і  $^3J_{\text{PH}} = 6.8$  Гц, що додатково підтверджує утворення зв'язку Р- $\text{O}^i\text{Pr}$ .

Сполуку (3) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 3.9 та табл 3.9).

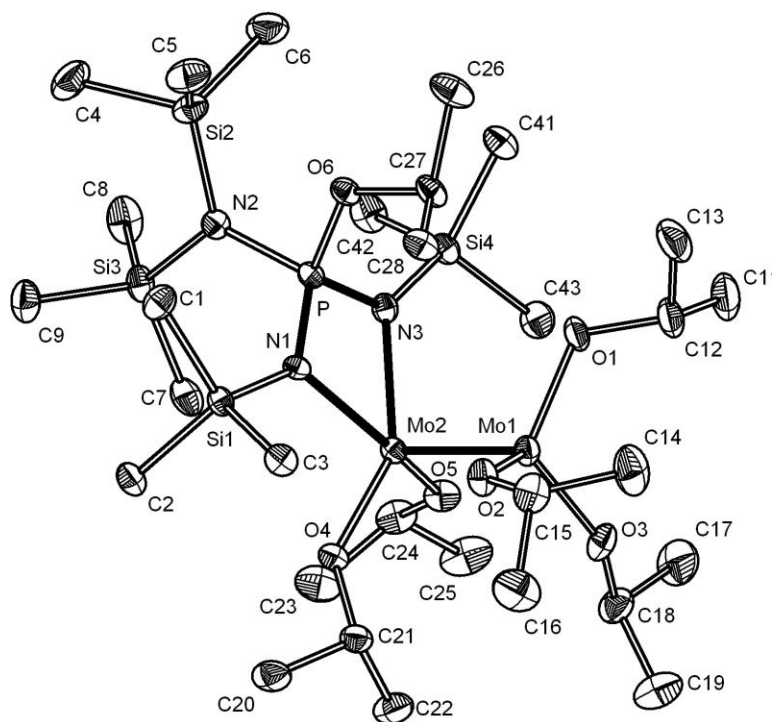


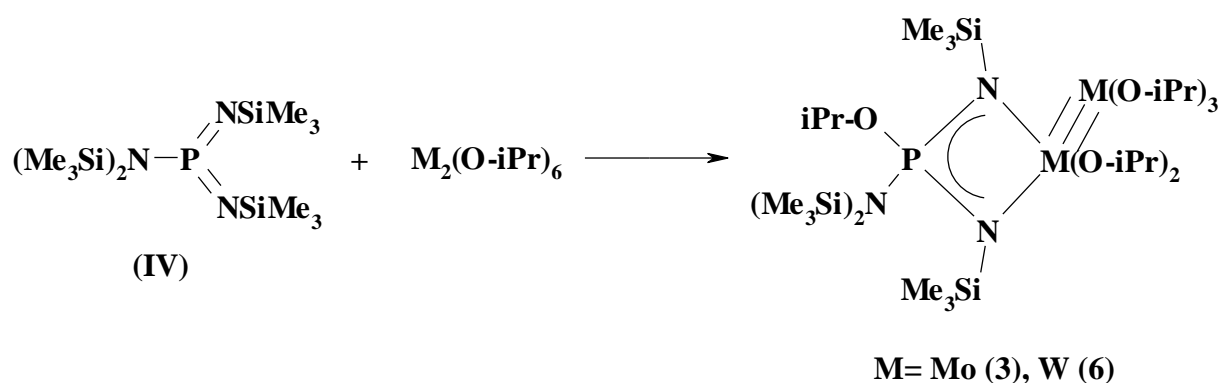
Рис. 3.9. Кристалічна будова сполуки (3)

Таблиця 3.9. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (3)

Зв'язки (Å)			
Mo1-Mo2	2.2492(9)	Mo1-O1	1.9173(19)
Mo2-N1	2.202(2)	Mo1-O2	1.9123(19)
Mo2-N3	2.222(2)	Mo1-O3	1.875(2)
P-N1	1.600(2)	Mo2-O4	1.9136(18)
P-N3	1.609(2)	Mo2-O5	1.9287(18)
P-O6	1.5960(18)	N2-Si2	1.789(2)
P-N2	1.674(2)	N2-Si3	1.785(2)
N1-Si1	1.741(2)	N3-Si4	1.736(2)
Куты (°)			
Mo2-N1-P	96.87(10)	N1-P-N3	99.87(11)
Mo2-N3-P	95.81(10)	Mo1-Mo2-N1	107.61(5)
N1-Mo2-N3	67.45(8)	Mo1-Mo2-N3	102.37(6)

Висновки про будову комплексу (6) зроблені на підставі подібності  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами комплексу (3) (табл 3.8).

Схема 3.4. Взаємодія сполуки (IV) з  $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  (M= Mo, W)



На підставі отриманих даних (рис. 3.9 та табл. 3.8, 3.9) можна зробити висновок, що на відміну від сполук (I) та (III), сполука низькокоординованого фосфору (IV) взаємодіє з  $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$ , (M= Mo, W) з замиканням циклу атомом нітрогену через той же самий атом металу, через який відбувалось 1,2-приєднання по кратному зв'язку P=N. В результаті цього отримані комплекси (3) та (6) мають екзоциклічний потрійний зв'язок  $\text{M}\equiv\text{M}$ .

В отриманих комплексах (3) та (6), як і в комплексах (1), (2) та (4), обидва атоми металу мають різні координаційні числа, але лише один атом

металу приймає участь у формуванні чотиричленного металоциклу, до складу якого також входять фосфор та два атоми нітрогену. Довжина зв'язку Mo1-Mo2 у комплексі (3) складає 2.2492(9) Å, що добре узгоджується з середньою довжиною потрійного зв'язку, яку взято з Crystallographic Structural Database [176].

У комплексі (3) атом Mo1 приймає викривлене тетраедричне оточення, сформоване трьома атомами кисню ізопропільних груп та іншим атомом металу Mo2, з'єднаним з ним потрійним зв'язком. В свою чергу, атом Mo2 має оточення викривленої тетрагональної піраміди, яке утворюють два ендациклічні атоми азоту NSiMe<sub>3</sub> груп, два атоми кисню ізопропільних груп та атом металу Mo1.

Всі атоми сформованого металоциклу (Mo2-N1-P-N3) лежать в одній площині, сума внутрішніх кутів складає 359.99°, відхилення атому Mo2 від площини, сформованої атомами N1, P, N3, дорівнює 0.007 Å.

В отриманому комплексі (3) атом фосфору приймає викривлене тетраедричне оточення, утворене трьома атомами азоту від двох NSiMe<sub>3</sub> груп і однієї N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> групи та атомом кисню O<sup>i</sup>Pr групи. Також як і в сполуках (1), (2) та (4), у сполуці (3) ендациклічні P-N1 (1.600(2) Å) та P-N3 (1.609(2) Å) зв'язки дещо коротші у порівнянні з екзоциклічним P-N2 зв'язком (1.674(2) Å). Слід відмітити цікаву особливість, на відміну від комплексів (1), (2) та (4), у комплексі (3) величини довжин ендациклічних зв'язків Mo2-N1 та Mo2-N3 вирівнюються та становлять 2.202(2) Å і 2.222(2) Å відповідно. Зв'язки Mo-O також не мають значної розбіжності у довжинах, окрім Mo1-O3 1.875(2) Å, котрий знаходиться у транс- позиції по відношенню до металоциклу (торсійний кут O3-Mo1-Mo2-P дорівнює -158,27°).

Результатом взаємодії сполуки  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{N}^t\text{Bu}$  (II) з гексаізопропоксидимолібденом та гексаізопропоксидивольфрамом в середовищі бензену при кімнатній температурі є цілий ряд продуктів, про що свідчать  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектри, природу яких встановити не вдалося.

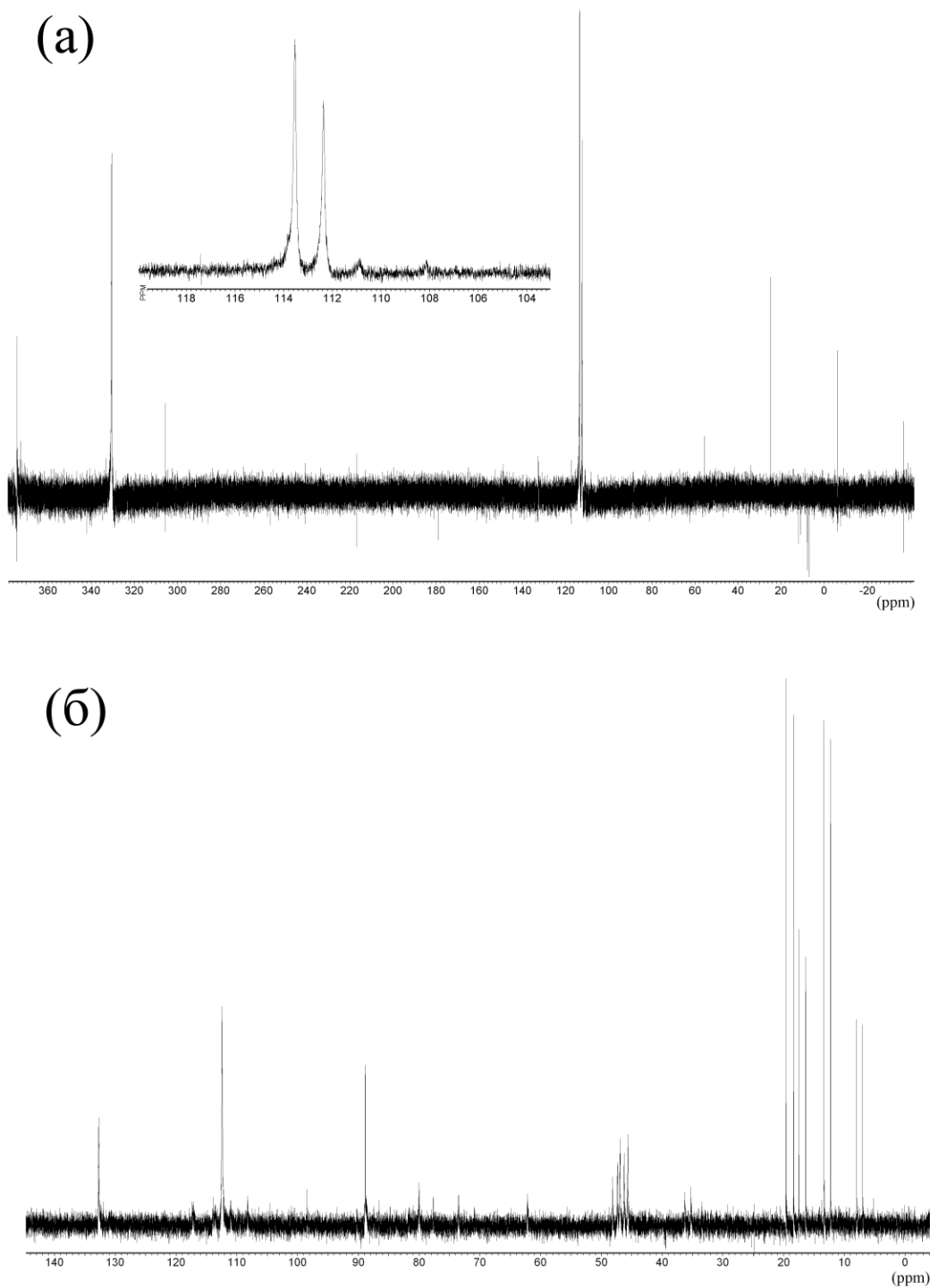


Рис.3.10. Спектри  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакційної суміші сполуки (II) та  $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$  {а)  $\text{M}=\text{Mo}$ , б)  $\text{M}=\text{W}$ }

### 3.2 Короткі висновки.

1. В результаті взаємодії сполуки  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$  (**I**) з  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) отримано і охарактеризовано перші два планарні мономерні представники чотиричленних металоциклів, що містять ендоциклічний потрійний зв'язок метал-метал. На відміну від сполуки (**I**), результатом взаємодії між сполукою  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}^t\text{Bu}$  (**II**) та  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (де  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) є цілий ряд продуктів, природу яких встановити не вдалося.
2. Сполука  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPS}(\text{N}^t\text{Bu})$  (**III**) взаємодіючи з  $(^i\text{PrO})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  утворює планарний п'ятичленний металоцикл з ендоциклічним зв'язком молібден-молібден. Гетероцикл, до складу якого входять нітроген, сульфур, фосфор та два атоми металу сполучені потрійним зв'язком отримано вперше. Продукти взаємодії та механізм реакції між  $(^i\text{PrO})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  та сполукою (**III**) відмінні від схожої реакції з молібденвмісним алкоксидом.
3. На відміну від сполук (**I**) та (**III**), сполука  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)_2$  (**IV**) з гексаалкоксидами складу  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) утворює чотиричленні металоцикли з екзоциклічним потрійним зв'язком метал-метал.
4. Отримані металоцикли є досить рідкісними прикладами комплексів, в яких метали, що сполучені потрійним зв'язком, мають різні координаційні числа. Дані комплекси були утворені за механізмом 1,2-приєднання з подальшим замиканням циклу за допомогою донорно-акцепторної взаємодії між атомом металу та атомом фосфору, сульфору чи нітрогену, в залежності від ліганду.

## Розділ 4.

### Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-ліганд.

#### 4.1 Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять $M\equiv N$ потрійний зв'язок метал-нітроген

##### 4.1.1 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (**I**) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , ( $R = tBu, iPr$ ) та $N\equiv W(O^tBu)_3$

Сполука  $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$  (**I**) взаємодіє з триалкоксинітридомолібденом та тритретбутоксинітридовольфрамом без ускладнень протягом 1,5 години в середовищі бензену при кімнатній температурі. Про це свідчить хімічний зсув у  $^{31}P$  ЯМР спектрі з 326.04 м.ч. для чистої сполуки (**I**) до 148.14 (с) м.ч., 148.69 м.ч. та 149.57 м.ч. для продуктів реакції (**7**), (**11**) та (**15**) відповідно. Зміна хімічного зсуву фосфору в сильне поле також свідчить про збільшення координаційного числа фосфору в отриманих комплексах.

Усі три третбутильні групи у сполуках (**7**) та (**15**) в  $^{13}C$  та  $^1H$  ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.1), на відміну від вихідних тритретбутоксинітридів металів, що свідчить про значні стеричні утруднення в отриманих комплексах. Також, в  $^{13}C$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки третинних атомів карбону для однієї з  $O^tBu$  груп з константами спінової взаємодії  $^2J_{PC} = 10.0$  Гц та  $^2J_{PC} = 9.0$  Гц для сполук (**7**) та (**15**) відповідно, а і сигналів зв'язаних з ними метилів з константами спінової взаємодії  $^3J_{PC} = 8.0$  Гц в обох випадках, що є наслідком утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією  $O^tBu$  групою. У сполуці (**11**) не тільки усі три ізопропільні групи, а навіть метили в межах однієї  $O^iPr$  групи нееквівалентні в  $^{13}C$  та  $^1H$  ЯМР спектрах (табл. 4.2) в наслідок значних стеричних утруднень. В  $^{13}C$  ЯМР спектрах сполуки (**11**)

спостерігається розщеплення сигналу у вигляді дублету і вторинного атому карбону однієї O<sup>i</sup>Pr групи, і зв'язаних з ним метилів з константами спінової взаємодії  ${}^2J_{PC}= 14.0$  Гц,  ${}^3J_{PC}= 9.0$  Гц та  ${}^3J_{PC}= 4.0$  Гц відповідно, що є свідченням утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією O<sup>i</sup>Pr групою.

Таблиця 4.1. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполук (7) та (15)

	(7)	(15)
	δ, м.ч.	δ, м.ч.
δ, ${}^{31}\text{P}$	148.14 (с)	149.57 (с)
δ, ${}^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.39 (с, 9H)	0.39 (с, 9H)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.39 (с, 9H) 0.68 (с, 9H)	0.38 (д, 9H, ${}^4J_{PH}= 3.6$ Гц); 0.72 (с, 9H)
$\text{PO}^t\text{Bu}$	1.48 (с, 9H)	1.44 (с, 9H)
$\text{O}^t\text{Bu}$	1.53 (с, 9H); 1.60 (с, 9H)	1.56 (с, 9H); 1.63 (с, 9H)
δ, ${}^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	5.10 (д, ${}^3J_{PC}= 5.0$ Гц)	5.24 (д, ${}^3J_{PC}= 4.0$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	5.34 (д, $J_{PC}= 18.0$ Гц); 6.35 (с)	5.31 (д, $J_{PC}= 17.0$ Гц); 6.32 (с)
$\text{POCMe}_3$	30.70 (д, ${}^3J_{PC}= 8.0$ Гц)	30.68 (д, ${}^3J_{PC}= 8.0$ Гц)
$\text{OCMe}_3$	31.62 (с); 31.67 (с)	31.53 (с); 31.60 (с)
$\text{POCMe}_3$	78.61 (д, ${}^2J_{PC}= 10.0$ Гц)	78.92 (д, ${}^2J_{PC}= 9.0$ Гц)
$\text{OCMe}_3$	80.20 (с); 80.27 (с)	80.29 (с); 80.41 (с)

Таблиця 4.2. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (11)

	(11)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	148.69 (с)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.68 (с, 9H)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.34 (с, 9H); 0.35 (с, 9H)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.29 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц); 1.38 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.33 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц); 1.39 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц); 1.42 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц); 1.48 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	4.13 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}=6.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	5.35 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц); 5.47 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Гц)
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	4.44 (с)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	5.37 (шир. с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	23.66 (д, $^3J_{\text{PC}}=9.0$ Гц); 23.83 (д, $^3J_{\text{PC}}=4.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	26.14 (с); 26.27 (с); 26.61 (с); 26.78 (с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	69.11 (д, $^2J_{\text{PC}}=14.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	84.42 (с); 85.99(с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метинових груп для комплексу (11) було додатково записано 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляцію (COSY) (Рис. А3., Додаток А)

Сполуку (7) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.1, 4.2 та табл. 4.3).

В кристалах сполуки (7) має місце оборотній фазовий перехід близько 240 К. При цьому об'єм елементарної комірки низькотемпературної фази збільшується вдвічі, в порівнянні з високотемпературною, але просторова група  $P-1$  залишається незмінною. У високотемпературній фазі всі три метили однієї третбутильної групи {C12A, C12B, C13A, C13B, C14A, C14B} (рис. 4.2), котра має безпосередній зв'язок з атомом Мо, невпорядковані у двох положеннях в наслідок ротації з заселеностями по 50% для кожного. Це невпорядкування зникає у низькотемпературній фазі, але натомість з'являються дві незалежні молекули (7а) та (7б) (рис. 4.1). Понад це в обох температурних фазах атом Мо частково невпорядкований з заселеністю основного положення  $\sim 97\%$ . (Компонент з меншою заселеністю опущений як на малюнках, так і в таблицях, для спрощення сприйняття. Надалі обговорення буде проходити лише з урахуванням основної заселеності.)

Довжини зв'язку  $\text{Mo}\equiv\text{N}$  складають 1.650(2) Å (7а), 1.655(2) Å (7б), 1.646(3) Å (7в), що добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку молібден-нітроген [189].

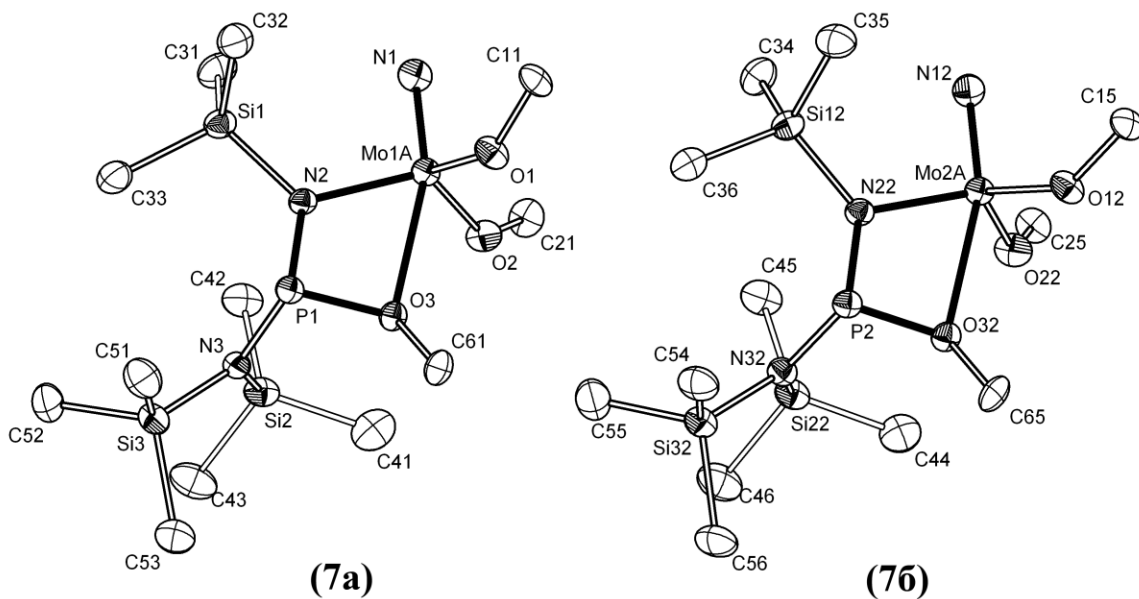


Рис. 4.1. Кристалічна будова сполуки (7) при температурі 110К, тільки  $\alpha$ -вуглеці O'Ви груп зображені для ясності {молекули (7a) та (7б)}

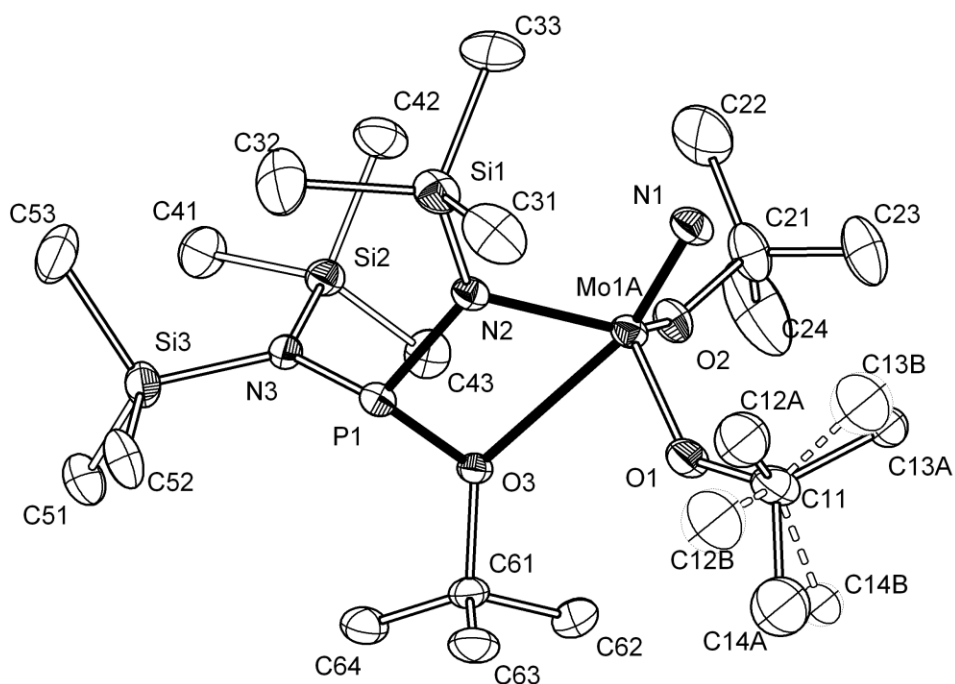


Рис. 4.2. Кристалічна будова сполуки (7) при температурі 250К {молекула (7в)}

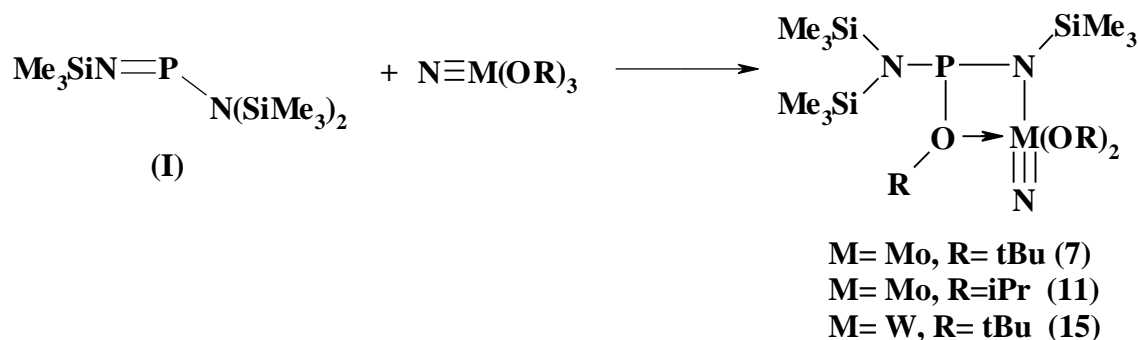
Таблиця 4.3. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполук (7а), (7б) та (7в)

(7а)		(7б)		(7в)	
Зв'язки (Å)					
Mo1A-N2	1.9936(19)	Mo2A-N22	2.0018(19)	Mo1A-N2	1.992(3)
Mo1A-O3	2.5624(17)	Mo2A-O32	2.6038(17)	Mo1A-O3	2.587(2)
P1-N2	1.7163(19)	P2-N22	1.716(2)	P1-N2	1.714(3)
P1-O3	1.6724(16)	P2-O32	1.6708(16)	P1-O3	1.667(2)
P1-N3	1.713(2)	P2-N32	1.715(2)	P1-N3	1.716(3)
Mo1A-N1	1.650(2)	Mo2A-N12	1.655(2)	Mo1A-N1	1.646(3)
Mo1A-O1	1.8803(16)	Mo2A-O12	1.8792(15)	Mo1A-O1	1.865(2)
Mo1A-O2	1.8681(16)	Mo2A-O22	1.8746(16)	Mo1A-O2	1.855(2)
N2-Si1	1.7753(18)	N22-Si12	1.7686(19)	N2-Si1	1.765(3)
N3-Si2	1.7785(19)	N32-Si22	1.7748(19)	N3-Si2	1.771(3)
N3-Si3	1.775(2)	N32-Si32	1.775(2)	N3-Si3	1.773(3)
Куты (°)					
N2-Mo1A-O3	62.82(6)	N22-Mo2A-O32	61.98(6)	N2-Mo1A-O3	62.07(9)
Mo1A-N2-P1	112.52(9)	Mo2A-N22-P2	114.20(9)	Mo1A-N2-P1	113.72(13)
Mo1A-O3-P1	91.19(7)	Mo2A-O32-P2	91.28(7)	Mo1A-O3-P1	91.21(9)
N2-P1-O3	91.30(9)	N22-P2-O32	91.54(9)	N2-P1-O3	91.18(12)

Висновки про будову сполуки (15) зроблені на підставі схожості  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами сполуки (7) (табл. 4.1) та даних елементного аналізу (додаток А). Висновки про будову сполуки (11) зроблені на підставі подібності  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами відомого комплексу титану  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)(\text{O-}^i\text{Pr})]\{\text{}^i\text{PrO-TiCl}_2\}$  [100] та даних елементного аналізу (додаток А).

На підставі отриманих даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.1, 4.2 та табл. 4.3) та  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів (табл. 4.1, 4.2) можна зробити висновок, що взаємодія між  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  ${}^i\text{Pr}$ ),  $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  та сполукою (I) перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому кисню алкоксигрупи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $\text{M}\equiv\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) потрійним зв'язком (схема 4.1).

Схема 4.1. Взаємодія сполуки (I) з  $N\equiv Mo(OR)_3$  ( $R = tBu, iPr$ ) та  $N\equiv W(O^tBu)_3$



Враховуючи дані рентгеноструктурного аналізу, також стає зрозумілим причина нееквівалентності двох OR груп, котрі мають безпосередній зв'язок з атомом металу. Це пов'язано з *цис-*, *транс-* положенням алкоксигруп по відношенню до  $-N(SiMe_3)_2$  групи.

З першого погляду у молекулах (7а,б,в) атом Мо тетракоординований та має викривлене тетраедричне оточення. Довжина ковалентного зв'язку Мо-О3, утвореного за донорно-акцепторним механізмом, складає в середньому 2.58 Å для кожної з трьох молеку, що дещо перевищує середню величину для звичайного одинарного зв'язку Мо-О, яле узгоджується з літературними даними [190, 191]. Враховуючи це, атом Мо слід розглядати як пентакоординований з оточенням викривленої тригональної біпіраміди. В основу біпіраміди складають атоми нітрогену {N2 чи N22 відповідно} сполуки (I) та два атоми оксигену двох O<sup>t</sup>Bu груп, в той час як у вершинах знаходяться атоми оксигену {O3 чи O32 відповідно} O<sup>t</sup>Bu групи та нітрогену {N1 чи N12 відповідно} зв'язані молібденом потрійним зв'язком (рис. 4.1, 4.2 та табл. 4.3).

У сполуці (7) атом Мо приймає участь у формуванні чотиричленного металоциклу, до складу якого також входять атоми фосфору, нітрогену та оксигену. На противагу дещо вигнутому кільцю (Мо-N-P-O) у молекулах (7а) та (7в), відповідні атоми Мо, N, P, O у молекулі (5б) лежать майже в одній площині. Сума внутрішніх кутів складає 357.82°, 358.99° та 358.17°, а відхилення атому Мо від площини утвореної атомами N, P, O складає 0.467(3), 0.318(4) та 0.425(5) Å в молекулах (7а), (7б) та (7в) відповідно.

Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполук (7а), (7б) та (7в) дані в табл. 4.3. Як можна помітити величина тільки одного зв'язку Мо-О (з киснем, що також зв'язаний з фосфором) значно перевищує величини двох інших ковалентних зв'язків Мо-О у молекулах (7а), (7б) та (7в) та складає 2.562(2), 2.604(2), 2.587(2) Å для молекул (7а), (7б) та (7в) відповідно. Ця відстань дещо довша, в порівнянні з більшістю відстаней для донорно-акцепторного зв'язку типу перехідний метал-кисень у чотиричленних металоциклах. Наприклад, у комплексах цирконію довжини зв'язку Zr-O складають 2.327 Å [192] та 2.375 Å [193], у комплексі [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O<sup>i</sup>Pr)]{<sup>i</sup>PrO-TiCl<sub>2</sub>} довжина зв'язку Ti-O складає 2.143 Å [100], але в комплексі [<sup>i</sup>PrO-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Sn-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} була помічена навіть більша довжина зв'язку метал-кисень, що дорівнює 2.620 Å [104].

У кожній з молекул (7а,б,в) атом фосфору приймає оточення викривленої тригональної піраміди, до складу якої також входять два атоми нітрогену Me<sub>3</sub>SiN= та (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N- груп та один атом кисню O<sup>t</sup>Bu групи (рис. 4.1, 4.2).

#### 4.1.2 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (II) з N≡Mo(OR)<sub>3</sub>, (R = <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr) та N≡W(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>

Взаємодія сполуки (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P=N<sup>t</sup>Bu (II) з триалкоксинітридомолібденом та тритретбутоксинітридовольфрамом розпочинається миттєво в середовищі бензену при кімнатній температурі, про що свідчать дані <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопії. Зміна хімічного зсуву фосфору з 331.02 м.ч. для чистої сполуки (II) до 135.32 м.ч., 137.59 м.ч. та 139.10 м.ч. для продуктів реакції (8), (12) та (16), відповідно, в <sup>31</sup>P ЯМР спектрах в сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору у бік його збільшення.

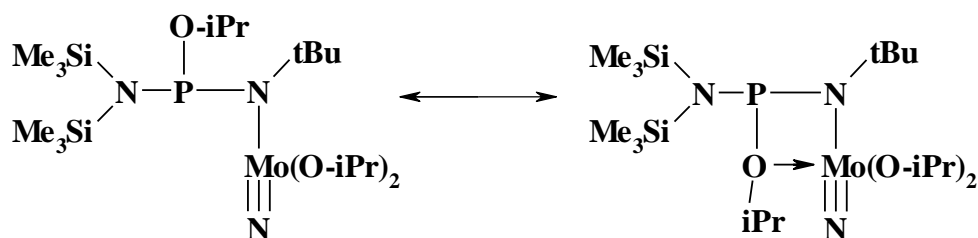
Усі три третбутильні групи у сполуках **(8)** та **(16)** в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.4), на відміну від вихідних тритретбутоксинітридів металів, що свідчить про значні стеричні утруднення в отриманих комплексах. Більше того, в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки третинних атомів карбону однієї з  $\text{O}^i\text{Bu}$  груп з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 11.0$  Гц та  $^2J_{\text{PC}} = 10.0$  Гц для сполук **(8)** та **(16)** відповідно, а і сигналів зв'язаних з ними метилів з константами спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}} = 7.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 8.0$  Гц відповідно, що є доказом утворення зв'язку Р-О між атомом фосфору та однією  $\text{O}^i\text{Bu}$  групою. Для  $\text{NCMe}_3$  групи в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах також проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 3.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 2.0$  Гц у випадку як сполуки **(8)** так і сполуки **(16)**, що є доказом того, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається для продуктів реакції.

У сполуці **(12)** не тільки усі три ізопропільні групи, а навіть метили в межах однієї  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи нееквівалентні в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах (табл. 4.5) в наслідок значних стеричних утруднень. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах сполуки **(12)** спостерігається розщеплення сигналу у вигляді дублету і вторинного атому карбону однієї  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи, і зв'язаних з ним метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 14.0$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 8.0$  Гц відповідно, що є свідченням утворення зв'язку Р-О між атомом фосфору та однією  $\text{O}^i\text{Pr}$  групою. Для  $\text{NCMe}_3$  групи в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах також проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 2.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 1.0$  Гц, що є проявом того, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається для продукту реакції **(12)**.

Одразу після утворення сполуки **(12)** у  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах реакційної суміші помічена поява нового сигналу при 130.40 м.ч. Цей сигнал з часом збільшував свою інтенсивність за рахунок зниження інтегральної інтенсивності сигналу при 137.59 м.ч. (рис. 4.3). Через два тижні встановилась рівновага, за якої інтегральна інтенсивність обох сигналів була

приблизно однакова. В  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах спостерігались подібні перетворення для  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{N}^t\text{Bu}$  та  $\text{P-O}^i\text{Pr}$  груп. Ці явища в  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії можуть бути пов'язані з циклічним-ациклічним перетворенням у  $\text{Mo-N-P-O}$  фрагменті сполуки (**12**) (схема 4.2).

Схема 4.2. Циклічне-ациклічне перетворення в сполуці (**12**)



Подібні явища вже спостерігалися для комплексів утворених сполукою (**II**) та  $\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=0,1,2,3$ ) [99], [103], хоча для них спостерігався хімічний зсув фосфору приблизно на 10-14 м.ч. у слабке поле в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах для переходу від ациклічної до циклічної форми.

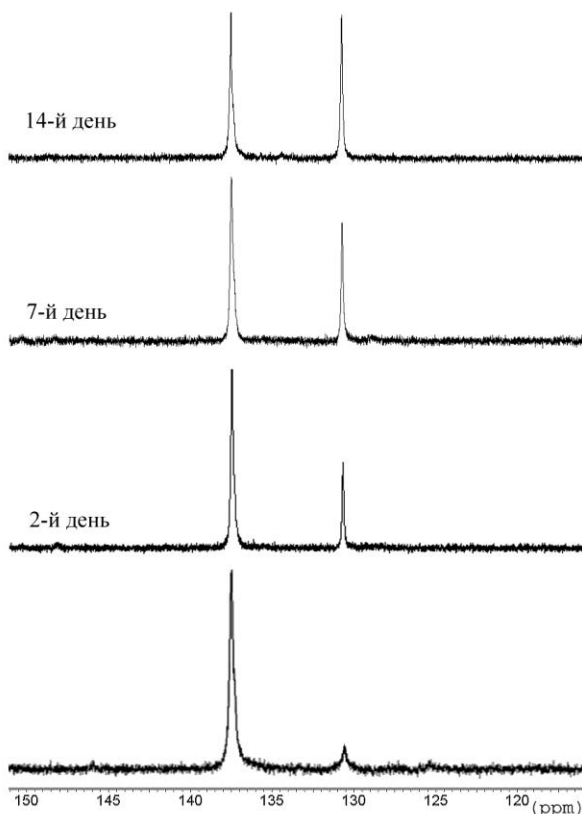


Рис. 4.3. Зміна інтегральної інтенсивності сигналів з часом у спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  для сполуки (**12**)



$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	5.10 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 7.35 (д, $J_{\text{PC}}= 23.0$ Гц)	5.24 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 7.35 (д, $J_{\text{PC}}= 23.0$ Гц)
$\text{POCMe}_3$	30.65 (д, $^3J_{\text{PC}}= 7.0$ Гц)	30.67 (д, $^3J_{\text{PC}}= 8.0$ Гц)
$\text{OCMe}_3$	31.62 (с); 31.73 (с)	31.54 (с); 31.68 (с)
$\text{NCMe}_3$	34.63 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)	34.59 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	60.08 (д, $^2J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)	60.20 (д, $^2J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)
$\text{POCMe}_3$	78.33 (д, $^2J_{\text{PC}}= 11.0$ Гц)	78.64 (д, $^2J_{\text{PC}}= 10.0$ Гц)
$\text{OCMe}_3$	79.84 (с); 79.98 (с)	79.94 (с); 80.15 (с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню третбутильних груп було додатково записано 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ЯМР кореляцію (НМВС) для сполук **(8)** та **(16)** (рис. А4. та рис. А5., Додаток А)

Таблиця 4.5. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки **(12)**

	<b>(12)</b>	Поява нових сигналів з часом
	$\delta$ , м.ч.	$\delta$ , м.ч.
$\delta, ^{31}\text{P}$	137.59 (с)	130.40 (с)
$\delta, ^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	0.39 (д, 9H, $^4J_{\text{PH}}= 4.4$ Гц); 0.73 (с, 9H)	0.39 (д, 9H, $^4J_{\text{PH}}= 4.8$ Гц); 0.41 (с, 9H)
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.40 (с, 9H)	1.22 (д, 9H, $^4J_{\text{PH}}= 0.8$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.32 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц); 1.42 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц)	1.18 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.19 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.35 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.41 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.44 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц);	- - -

$\text{POCH}(\text{Me})_2$	4.15 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 6.4$ Гц)	4.03 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	5.38 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 5.48(септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)	- -
$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	4.42 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 7.08 (д, $J_{\text{PC}}= 22.0$ Гц)	4.76 (с); 4.84 (с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	23.53 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 23.56 (д, $^3J_{\text{PC}}= 8.0$ Гц)	24.66 (д, $^3J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц); 24.67 (д, $^3J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	26.34 (с); 26.40 (с); 26.63 (с); 26.69 (с)	- -
$\text{NCMe}_3$	34.12 (д, $^3J_{\text{PC}}= 1.0$ Гц)	32.82 (д, $^3J_{\text{PC}}= 9.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	60.19 (д, $^2J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)	60.12 (д, $^2J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	68.55 (д, $^2J_{\text{PC}}= 14.0$ Гц)	67.62 (д, $^2J_{\text{PC}}= 20.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	84.77 (с); 85.65 (с)	-

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метинових груп було додатково записано 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляцію (COSY) для сполуки (**12**) (рис. А6., Додаток А)

#### 4.1.3 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (**III**) з $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3$ , ( $R = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}$ ) та $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

Взаємодія сполуки  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})$  (**III**) з триалкоксинітридомолібденом відбувається при кімнатній температурі без ускладнень в бензені протягом 1,5 години. Про це свідчить зміщення хімічного зсуву фосфору спектрі з 135.01 м.ч. для чистої сполуки (**III**) у сильне поле до 35.36 м.ч. та 42.85 (д,  $^3J_{\text{HP}}= 11.6$  Гц) м.ч. для продуктів реакції

(9) та (13), що додатково свідчить про збільшення координаційного числа фосфору.

Усі три третбутильні групи у комплексі (9) та три ізопропільні групи у комплексі (13) в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.6, 4.7), на відміну від вихідних триалкоксинітридів молібдену, що свідчить про значні стеричні утруднення в отриманих комплексах. Також, в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах комплексу (9) спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки третинного атому карбону для однієї з  $\text{O}^i\text{Bu}$  груп з константою спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 8.0$  Гц, а і сигналу зв'язаних з ним метилів з константою спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Гц, що є наслідком утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією  $\text{O}^i\text{Bu}$  групою. У сполуці ж (13) навіть метили в межах однієї  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи нееквівалентні в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах. Окрім цього, в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення сигналу у вигляді дублету і вторинного атому карбону однієї  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи, і зв'язаних з ним метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$  Гц відповідно, що є свідченням утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією  $\text{O}^i\text{Pr}$  групою.

Для  $\text{NCMe}_3$  групи в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах також проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 8.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 7.0$  Гц у випадку як сполуки (9) так і сполуки (13), що є доказом того, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається для продуктів реакції.

На противагу триалкоксинітридомолібдену, тритретбутоксинітридвольфрам в середовищі бензену при кімнатній температурі реагує зі сполукою (III) утворюючи цілий ряд продуктів, про що свідчать  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектри, природу яких встановити не вдалося. Якщо ж синтез проводити при  $-25^\circ\text{C}$  в середовищі толуену протягом 40 хвилин, то утворюється тільки один продукт реакції (17), надзвичайно чутливий до вологи та підвищення температури, що має хімічний зсув фосфору 29.02 м.ч. в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах.

Усі три третбутильні групи у комплексі (17) в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах еквівалентні (табл. 4.8), на відміну від комплексів триалкоксинітридомолібдену (9) та (13). Лише для  $\text{NCMe}_3$  групи в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 8.0$  Гц, що є доказом, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається для продукту реакції (17).

Таблиця 4.6. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (9)

(9)	
$\delta$ , м.ч.	
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	35.36 (с)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	0.33 (с, 9H); 0.48 (с, 9H)
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.70 (с, 9H)
$\text{PO}^t\text{Bu}$	1.64 (с, 9H)
$\text{O}^t\text{Bu}$	1.65 (с, 9H); 1.67 (с, 9H)
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	5.26 (д, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц); 5.54 (д, $^3J_{\text{PC}} = 1.0$ Гц)
$\text{POCMe}_3$	30.99 (д, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Гц)
$\text{OCMe}_3$	30.66 (с); 31.31 (с)
$\text{NCMe}_3$	32.78 (д, $^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	56.84 (д, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Гц)
$\text{POCMe}_3$	86.20 (д, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Гц)

OSMe <sub>3</sub>	81.63 (с); 81.75 (с)
-------------------	----------------------

Таблиця 4.7. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (13)

	(13)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , <sup>31</sup> P	42.85 (д, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 11.6 Гц)
$\delta$ , <sup>1</sup> H	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
SiMe <sub>3</sub>	0.43 (с, 9H); 0.48 (с, 9H)
N <sup>t</sup> Bu	1.57 (с, 9H)
POCH(Me) <sub>2</sub>	1.60 (д, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Гц); 1.61 (д, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	1.44 (д, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Гц); 1.47 (д, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	5.19 (д-септ, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 11.4 Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	5.36 (септ, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Гц); 5.51 (септ, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Гц)
$\delta$ , <sup>13</sup> C	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
SiMe <sub>3</sub>	4.75 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0 Гц); 5.15 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0 Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	24.10 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5.0 Гц); 24.56 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.0 Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	25.36 (с); 25.44 (с); 26.13 (с); 26.15 (с)
NCMe <sub>3</sub>	32.57 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.0 Гц)
NCMe <sub>3</sub>	57.39 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 8.0 Гц)

POCH(Me) <sub>2</sub>	73.10 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 5.0 Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	83.60 (с); 86.27 (с)

Таблиця 4.8. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (17)

(17)	
δ, м.ч.	
δ, <sup>31</sup> P	29.02 (с)
δ, <sup>1</sup> H	<i>toluene-d<sub>8</sub></i>
SiMe <sub>3</sub>	0.62 (широкий с, 18H)
N <sup>t</sup> Bu	1.75 (с, 9H)
O <sup>t</sup> Bu	1.44 (с, 27H)
δ, <sup>13</sup> C	<i>toluene-d<sub>8</sub></i>
SiMe <sub>3</sub>	7.72 (широкий с)
OCMe <sub>3</sub>	31.36 (с)
NCMe <sub>3</sub>	33.80 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 8.0 Гц)
NCMe <sub>3</sub>	57.47 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 5.0 Гц)
OCMe <sub>3</sub>	87.08 (с)

Сполуки (9) та (17) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.4, 4.5 та табл. 4.9, 4.10)

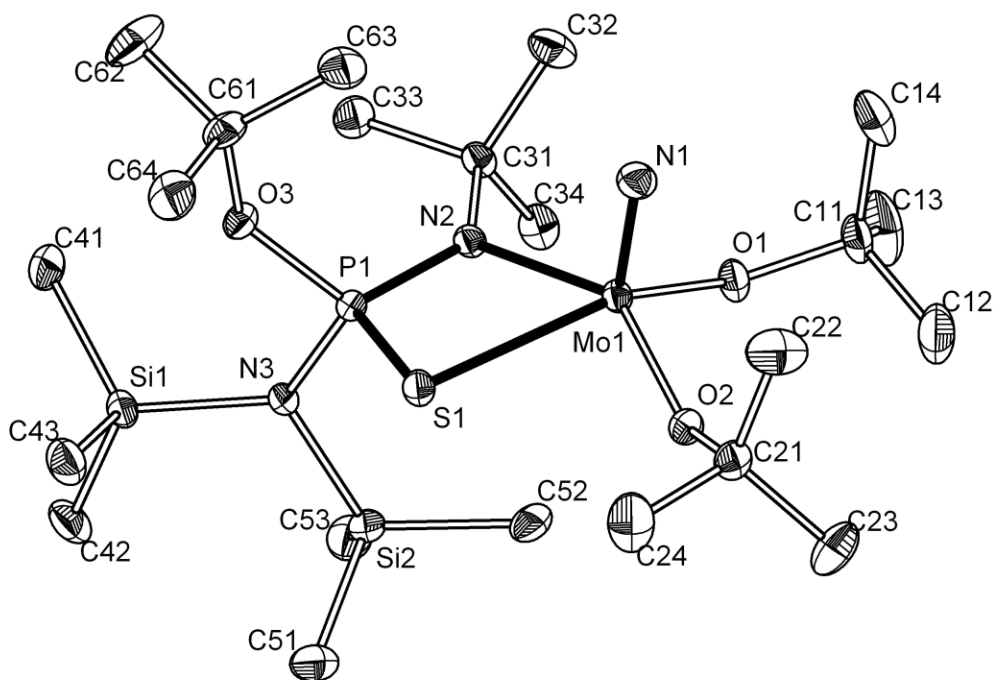


Рис. 4.4. Кристалічна будова сполуки (9)

Таблиця 4.9. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (9)

<i>Зв'язки (Å)</i>			
Mo1-N2	2.1946(12)	P1-O3	1.5866(10)
Mo1-S1	2.5792(9)	Mo1-N1	1.6476(14)
P1-N2	1.5998(13)	Mo1-O1	1.8907(12)
P1-S1	2.0089(7)	Mo1-O2	1.8859(11)
P1-N3	1.6647(13)	N3-Si1	1.7937(12)
N2-C31	1.518(2)	N3-Si2	1.7884(13)
<i>Куты (°)</i>			
Mo1-N2-P1	106.29(6)	N2-Mo1-S1	70.78(3)
Mo1-S1-P1	82.56(2)	N2-P1-S1	100.28(5)

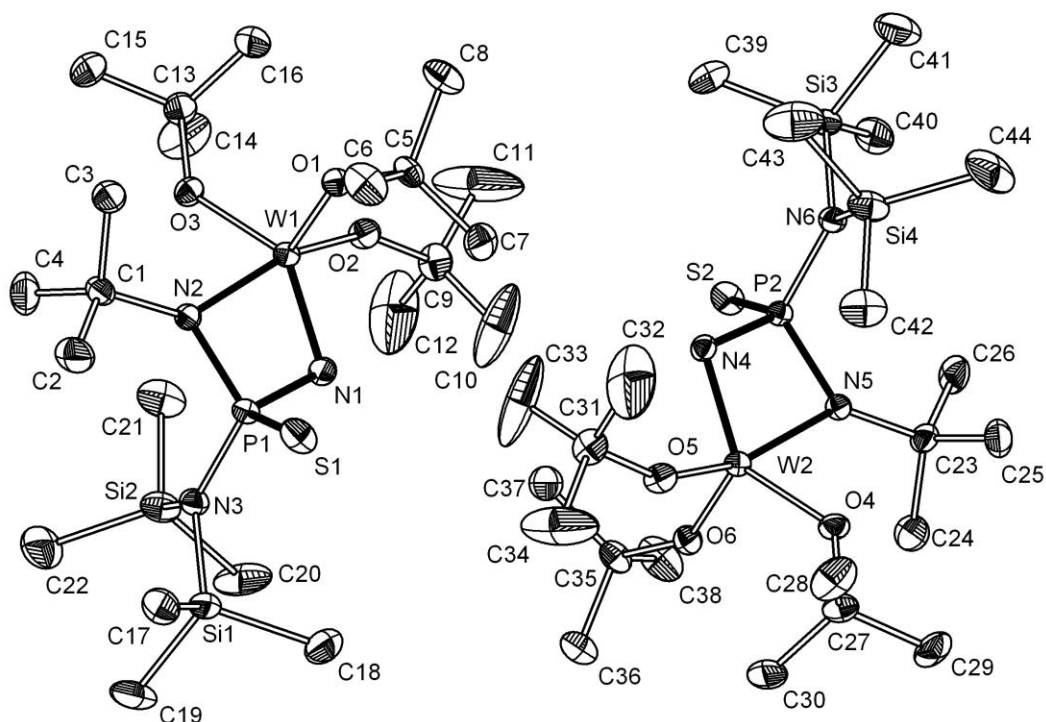


Рис. 4.5. Кристалічна будова сполуки (17)

Таблиця 4.10. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (17)

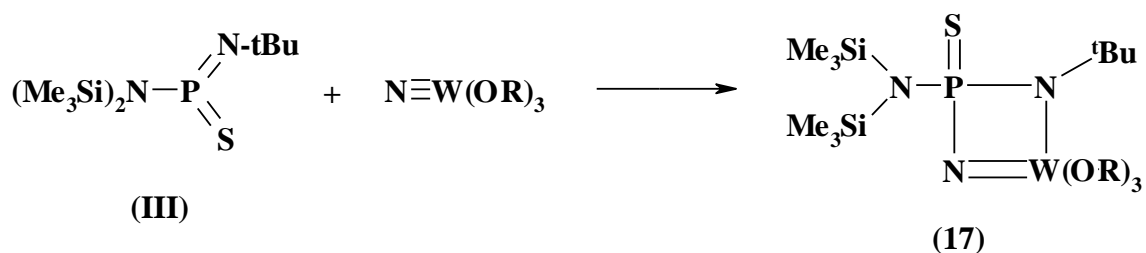
<b>(17)</b>			
<i>Зв'язки (Å)</i>			
W1-N1	1.824(4)	W2-N4	1.823(4)
W1-N2	2.049(4)	W2-N5	2.057(4)
P1-N1	1.667(4)	P2-N4	1.660(4)
P1-N2	1.658(4)	P2-N5	1.665(4)
P1-N3	1.673(4)	P2-N6	1.675(4)
P1-S1	1.953(2)	P2-S2	1.953(2)
W1-O1	1.819(3)	W2-O4	1.905(3)
W1-O2	1.855(3)	W2-O5	1.852(3)
W1-O3	1.902(3)	W2-O6	1.816(3)
N2-C1	1.489(6)	N5-C23	1.484(6)
N3-Si1	1.794(4)	N6-Si3	1.790(4)
N3-Si2	1.776(5)	N6-Si4	1.772(4)
<i>Куты (°)</i>			
W1-N1-P1	102.0(2)	W2-N4-P2	102.3(2)
W1-N2-P1	93.5(2)	W2-N5-P2	93.1(2)



В комплексі (9) молібден входить до складу чотиричленного металоциклу разом з атомами фосфору, нітрогену і сульфуру, та має оточення викривленої тетрагональної піраміди. Основу піраміди утворюють атоми нітрогену та сульфуру від ліганду (III) та два атоми кисню двох O<sup>t</sup>Bu груп, а у вершині знаходиться атом нітрогену, сполучений з атомом металу потрійним зв'язком (рис. 4.4 та табл. 4.9). Металоцикл (Mo-N-P-S) є планарним з сумою внутрішніх кутів 359.91°, відхилення атому Мо від площини циклу складає 0.103(3) Å. Атом фосфору приймає викривлене тетраедричне оточення, утворене атомом сульфуру, двома атомами нітрогену N<sup>t</sup>Bu і (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N- груп та киснем O<sup>t</sup>Bu групи (рис. 4.4). Довжини зв'язків Mo-N<sub>2</sub> (2.1946(12) Å) та Mo-S (2.5792(9) Å) подібні до довжини зв'язків метал-нітроген та метал-сульфур у комплексах перехідних металів зі сполукою (III) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)]Ti(<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub> [145], та її похідними {[<sup>t</sup>Bu(H)N(S=PN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N<sup>t</sup>Bu]TiCl<sub>3</sub>•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me} [196], [(<sup>t</sup>Pr)<sub>2</sub>PS(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> [197]. Довжина зв'язку фосфор-сульфур складає 2.0089(7) Å, ендоциклічний P-N зв'язок (1.5998(13) Å) дещо коротший в порівнянні з екзоциклічним P-N зв'язком (1.6647(13) Å) (табл. 4.9), що добре узгоджується з літературними даними [145].

На підставі отриманих даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.5 та табл. 4.10) та даних <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопії (табл. 4.8) можна зробити висновок, що взаємодія між N≡W(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> та сполукою (III), на противагу триалкоксинітридомолібдену, протікає за механізмом [2+2]-циклоприєднання, з розривом потрійного зв'язку W≡N. В результаті утворюється чотиричленний металоцикл з термінальним, незадіяним в перетворенні, P=S подвійним зв'язком (схема 4.5).

Схема 4.5. Взаємодія сполуки (III) з  $N\equiv W(O^tBu)_3$



Беручи до уваги дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.5 та табл. 4.10), еквівалентність трьох  $O^tBu$  груп у  $^{13}C$  та  $^1H$  ЯМР спектрах очевидно обумовлена політопним перегрупуванням координаційного поліедру.

Сполука (17) складається з суміші двох ізомерів, як зображено на рис. 4.5, (S) ізомеру відповідає молекула з атомом фосфору P1, а (R) ізомеру - молекула з атомом фосфору P2. Опис (R) ізомеру ідентичний опису (S) ізомеру.

В комплексі (17) вольфрам, два атоми нітрогену та фосфор входять до складу чотиричленного металоциклу, котрий містить подвійний зв'язок  $W=N$ . Також в цьому комплексі утворюється дуже незвичайна система спряжених зв'язків  $S=P-N=W$ , за своєю будовою схожа до «скваренів», органічних речовин перспективних у плані застосування як флуоресцентних зондів [198], що містять чотиричленний ненасичений цикл з термінальним атомом кисню чи сульфуру, сполученим з атомом карбону подвійним зв'язком. Атом вольфраму має оточення викривленої тетрагональної піраміди, у вершині якої знаходиться атом кисню  $O^tBu$  групи, а основу утворюють два атоми нітрогену нітридної та  $N^tBu$  груп і два атоми кисню  $O^tBu$  груп (рис. 4.5 та табл. 4.10). Металоцикл ( $W=N-P-N$ ) є планарним з сумою внутрішніх кутів  $358.9(8)^\circ$  та  $358.5(8)^\circ$ , відхилення атому  $W$  від площини циклу складає  $0.276(3) \text{ \AA}$  та  $0.314(3) \text{ \AA}$  для (S) та (R) ізомерів відповідно. Атом фосфору приймає викривлене тетраедричне оточення, утворене атомом сульфуру та трьома атомами нітрогену (Рис. 4.5.). Усі три зв'язки  $P-N$  (два ендоциклічні та один екзоциклічний) мають приблизно однакові величини (табл. 4.10).



Таблиця 4.12. Розраховані довжини та порядок зв'язків і відстаней для комплексу (17)

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Порядок зв'язку
W(1)–P(1)	2.750	0.2369
W(1)–S(1)	4.046	0.1013
W(1)–N(1)	1.845	1.7079
W(1)–N(2)	2.075	0.9844
P(1)–N(1)	1.691	0.9997
P(1)–N(2)	1.701	0.9968
P(1)–S(1)	1.968	1.5972

Як видно з таблиць 4.11 та 4.12, квантово-хімічні розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними.

#### 4.1.4 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з $N\equiv Mo(OR)_3$ , ( $R = {}^tBu, {}^iPr$ ) та $N\equiv W(O{}^tBu)_3$

Взаємодія сполуки  $(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2$  (IV) з триалкоксинітридомолібденом та тритретбутоксинітридовольфрамом перебігає досить легко в середовищі бензену протягом 1,5 години. Про це свідчить зміна хімічного зсуву фосфору в  ${}^{31}P$  ЯМР спектрах з 55.07 м.ч. для чистої сполуки (IV) до 6.26 м.ч., 9.07 м.ч. і 8.10 м.ч. для продуктів реакції (10), (14) та (18) відповідно. Зміщення хімічного зсуву у сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору у бік його збільшення, також ми спостерігаємо розщеплення сигналу P на H у сполуці (14)  ${}^3J_{HP} = 10.4$  Гц, що підтверджує утворення зв'язку P-O<sup>t</sup>Pr.

Комплекси (10) та (18) мають лише одну третбутильну групу, відмінну від двох інших, що проявляється появою різних хімічних зсувів у  ${}^{13}C$  та  ${}^1H$  ЯМР спектрах (табл. 4.13). Також, у  ${}^{13}C$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки третинних атомів карбону для однієї нееквівалентної O<sup>t</sup>Bu групи, а і сигналів зв'язаних з ними метилів з константами спінової взаємодії  ${}^2J_{PC} = 9.0$  Гц та  ${}^3J_{PC} = 4.0$  Гц в обох

випадках, що є наслідком утворення зв'язку Р-О між атомом фосфору та однією O<sup>t</sup>Bu групою. У комплексі (14) дві невпорядковані O<sup>i</sup>Pr групи (рис. 4.7) мають еквівалентні метинні групи, але нееквівалентні метильні групи, що демонструє <sup>13</sup>C та <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопія (табл. 4.14). Інша ж (третя) ізопропільна група має сигнали у вигляді дублетів у <sup>13</sup>C ЯМР спектрах як для метинної так і для метильних груп з константами спінової взаємодії <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>= 5.0 Гц та <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>= 4.0 Гц відповідно, що є проявом утворення зв'язку Р-О між атомом фосфору та цією O<sup>i</sup>Pr групою.

Таблиця 4.13. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполук (10) та (18)

	(10)	(18)
	δ, м.ч.	δ, м.ч.
δ, <sup>31</sup> P	6.26 (с)	8.10 (с, сателіт <sup>2</sup> J <sub>WP</sub> = 8.1 Гц)
δ, <sup>1</sup> H	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
NSiMe <sub>3</sub>	0.37 (с, 9H);	0.35 (с, 9H);
	0.41 (с, 9H)	0.41 (с, 9H)
N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.54 (с, 18H)	0.55 (с, 18H)
PO <sup>t</sup> Bu	1.43 (с, 9H)	1.42 (с, 9H)
O <sup>t</sup> Bu	1.64 (с, 18H)	1.67 (с, 18H)
δ, <sup>13</sup> C	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
NSiMe <sub>3</sub>	6.20 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0 Гц);	6.21 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0 Гц);
	6.92 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1.0 Гц)	6.94 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1.0 Гц)
N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.07 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3.0 Гц)	5.18 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.0 Гц)
POCMe <sub>3</sub>	31.44 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 4.0 Гц)	31.37 (д, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 4.0 Гц)
OCMe <sub>3</sub>	31.51 (с)	31.55 (с)
POCMe <sub>3</sub>	82.73 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 9.0 Гц)	83.30 (д, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 9.0 Гц)
OCMe <sub>3</sub>	81.48 (с)	81.07 (с)

Таблиця 4.14. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (14)

	(14)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	9.07 (д, $^3J_{\text{HP}}= 10.4$ Гц)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.34 (с, 9H); 0.37 (с, 9H)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.49 (с, 18H)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.29 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.38 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц); 1.73 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	5.08 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 10.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	5.29 (септ, 2H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц)
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	5.01 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц); 6.67 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	3.98 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	24.45 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	25.02 (с); 25.52 (с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	70.75 (д, $^2J_{\text{PC}}= 5.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	79.99 (с)

Сполуки (10), (14) та (18) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 4.6, 4.7, 4.8 та табл. 4.15, 4.16, 4.17).

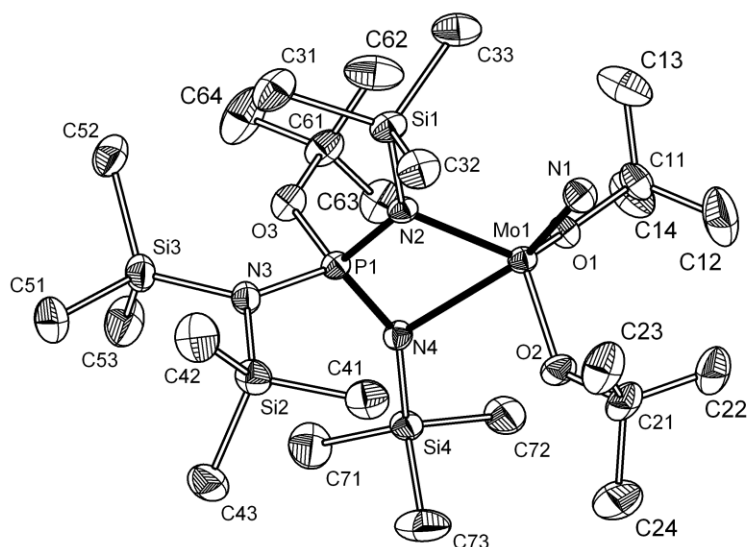


Рис. 4.6. Кристалічна будова сполуки (10)

Таблиця 4.15. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (10)

Зв'язки (Å)			
Mo1-N2	2.045(2)	Mo1-N1	1.663(2)
Mo1-N4	2.502(2)	Mo1-O1	1.872(2)
P1-N2	1.652(2)	Mo1-O2	1.878(2)
P1-N4	1.560(2)	N2-Si1	1.762(2)
P1-N3	1.665(2)	N3-Si2	1.784(2)
P1-O3	1.592(2)	N4-Si4	1.707(2)
Куты (°)			
Mo1-N2-P1	103.66(9)	N2-Mo1-N4	65.49(7)
Mo1-N4-P1	88.65(8)	N2-P1-N4	101.58(10)

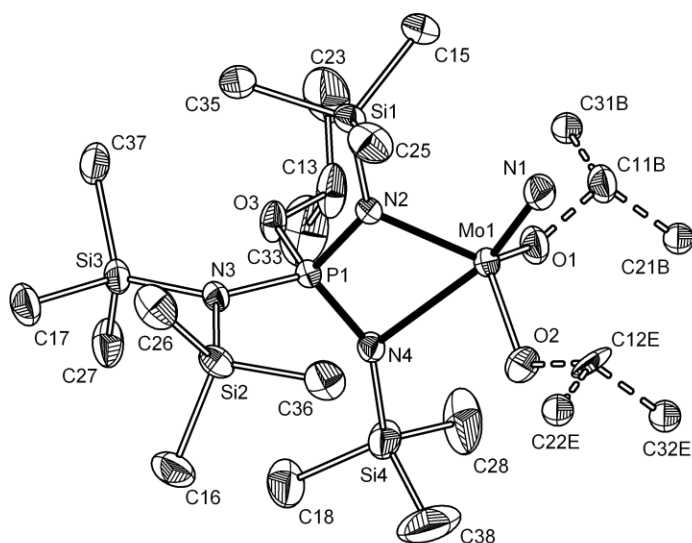


Рис. 4.7. Кристалічна будова сполуки (14)

Таблиця 4.16. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (14)

Зв'язки (Å)			
Mo1-N2	2.0414(13)	Mo1-N1	1.6628(15)
Mo1-N4	2.4876(14)	Mo1-O1	1.8738(12)
P1-N2	1.6544(13)	Mo1-O2	1.8828(12)
P1-N4	1.5597(14)	N2-Si1	1.7615(14)
P1-N3	1.6582(13)	N3-Si2	1.7915(14)
P1-O3	1.5961(12)	N4-Si4	1.703(2)
Куты (°)			
Mo1-N2-P1	103.04(7)	N2-Mo1-N4	65.92(5)
Mo1-N4-P1	88.57(6)	N2-P1-N4	101.64(7)

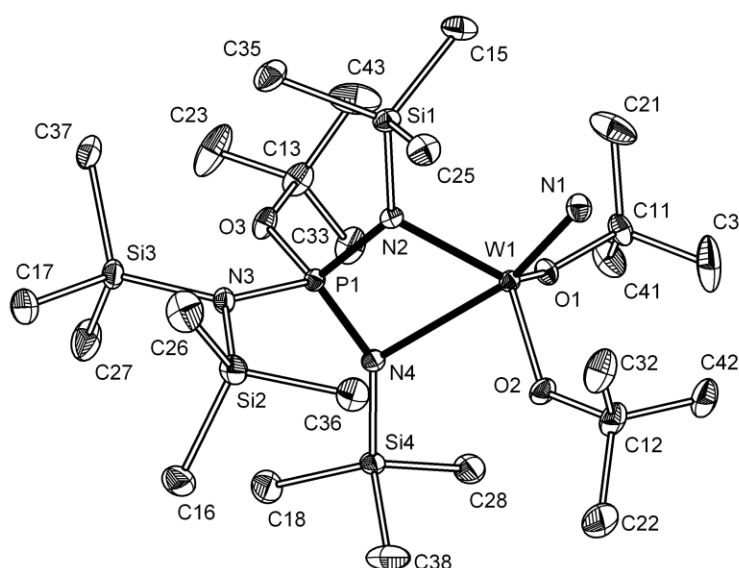


Рис. 4.8. Кристалічна будова сполуки (18)

Таблиця 4.17. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (18)

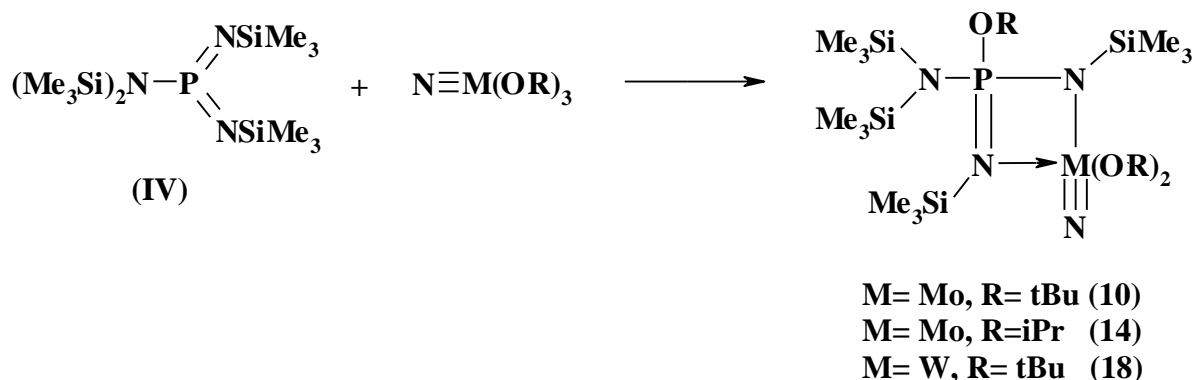
Зв'язки (Å)			
W1-N2	2.0395(12)	W1-O1	1.8775(10)
W1-N4	2.4795(12)	W1-O2	1.8829(10)
P1-N2	1.6584(12)	N2-Si1	1.7673(12)
P1-N4	1.5620(12)	N3-Si2	1.7821(13)
P1-N3	1.6655(12)	N3-Si3	1.8023(13)
P1-O3	1.5916(11)	N4-Si4	1.7117(12)
W1-N1	1.6958(12)		
Куты (°)			
W1-N2-P1	103.66(6)	N2-W1-N4	65.72(4)
W1-N4-P1	89.41(5)	N2-P1-N4	100.66(6)

В комплексах **(10)** та **(14)** атом молібдену неупорядкований за двома позиціями, заселення основного положення складає близько 98% в обох випадках. Більше того, в комплексі **(14)** дві ізопропокси групи, зв'язані з атомом металу, також неупорядковані: одна неупорядкована у шести, а інша у п'яти позиціях. Тільки атоми і групи, які знаходяться в основних позиціях зображені на рис. 4.6 та рис. 4.7 та обговорюються далі.

Довжини зв'язків Mo≡N у комплексах **(10)** та **(14)** складають 1.663(2) Å та 1.6628(15) Å відповідно, що добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку молібден-нітроген [189]. Довжина зв'язку W≡N у комплексі **(18)** складає 1.6958(12) Å, що також добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку вольфрам-нітроген [82].

На підставі отриманих даних рентгеноструктурного аналізу (рис 4.6, 4.7, 4.8 та табл. 4.15, 4.16, 4.17) та даних <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопії (табл. 4.13, 4.14) можна зробити висновок, що взаємодія між N≡Mo(OR)<sub>3</sub> (R= <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr), N≡W(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> та сполукою **(IV)** перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому нітрогену NSiMe<sub>3</sub> групи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні, M≡N (M= Mo, W) потрійним зв'язком (схема 4.6).

Схема 4.6. Взаємодія сполуки **(IV)** з N≡Mo(OR)<sub>3</sub> (R= <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr) та N≡W(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>



У комплексах **(10)**, **(14)** та **(18)** атом металу приймає участь у формуванні чотиричленного металоциклу, до складу якого також входять атоми фосфору та два атоми нітрогену, та має оточення викривленої тригональної біпіраміди. Основу піраміди утворюють два оксигени

алкоксигруп та атом нітрогену  $\text{NSiMe}_3$  групи, а у вершинах знаходяться два атоми нітрогену: один від іншої  $\text{NSiMe}_3$  групи, а інший зв'язаний з атомом металу потрійним зв'язком (рис 4.6, 4.7, 4.8). Цикл M-N-P-N (M= Mo, W) планарний, суми внутрішніх кутів у комплексах (10), (14) та (18) дорівнюють  $359.38^\circ$ ,  $359.17^\circ$  та  $359.45^\circ$  відповідно, відхилення атому металу від площини утвореної атомами N, P, N в свою чергу складає 0.268(4), 0.307(3) та 0.249(1) Å відповідно. Атом фосфору приймає викривлене тетраедричне оточення, утворене трьома атомами нітрогену (двох  $\text{NSiMe}_3$  і однієї  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ - груп) та киснем алкоксигрупи (рис 4.6, 4.7, 4.8). Один ендоциклічний зв'язок M1-N4 довший за другий M1-N2 (M= Mo, W) (табл. 4.15, 4.16, 4.17), що є типовим для комплексів перехідних металів та сполуки (IV) або її похідних, наприклад: довжини зв'язків Ti-N складають 2.183 Å та 2.095 Å у комплексі  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O-}^i\text{Pr})]\{\text{Ti}(^i\text{PrO})_3\}$  [145], у комплексі  $\text{Cr}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-p-tolyl})_2]\text{ZrCl}_2$  довжини зв'язків Zr-N дорівнюють 2.215 Å та 2.186 Å [83], у комплексі  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sn}$  довжини зв'язків Sn-N складають попарно 2.512 Å та 2.227 Å, 2.471 Å та 2.238 Å [84]. Ендоциклічні P1-N2 та P1-N4 зв'язки дещо коротші в порівнянні з екзоциклічним P1-N3 (табл. 4.15, 4.16, 4.17), що добре узгоджується з подібними комплексами сполуки (IV) з тетраізопропоксидом  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O-}^i\text{Pr})\}\text{Ti}(^i\text{PrO})_3$  [145] та тетрахлоридом титану  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Cl}\}\text{TiCl}_3$  [125], що містять чотиричленні металоцикли.

## 4.2 Комплекси низькокоординованого фосфору з алкоксидами молібдену та вольфраму, котрі містять M=O подвійний зв'язок метал-оксиген

### 4.2.1 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (I) з WO(OR)<sub>4</sub>, (R=Et, <sup>i</sup>Pr)

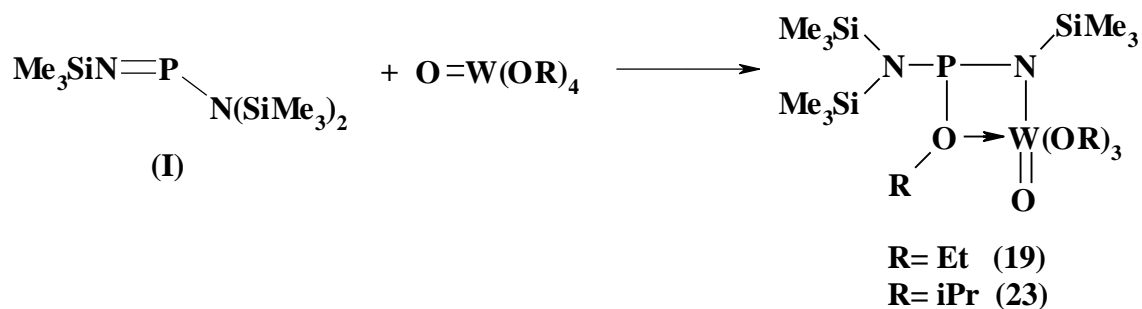
Сполука (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P=NSiMe<sub>3</sub> (I) взаємодіє з оксиалкоксидами вольфраму складу WO(OR)<sub>4</sub>, (R=Et, <sup>i</sup>Pr) без ускладнень протягом двох годин в середовищі бензену при кімнатній температурі. Про це свідчить зміна хімічного зсуву фосфору в <sup>31</sup>P ЯМР спектрі з 326.04 м.ч. для чистої сполуки (I) до 159.21 м.ч. і 146.19 м.ч. для продуктів реакції (19) та (23) відповідно. Зміщення хімічного зсуву у сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору у бік його збільшення в отриманих комплексах.

Усі алкоксигрупи у сполуках (19) та (23) в <sup>13</sup>C та <sup>1</sup>H ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.18, 4.19), на відміну від вихідних тетраалкоксиоксоалкоксидів вольфраму, що свідчить про стеричні утруднення в отриманих комплексах. Більше того, у сполуці (23) не тільки усі чотири ізопропільні групи, а навіть метили в межах однієї O<sup>i</sup>Pr групи нееквівалентні в <sup>13</sup>C та <sup>1</sup>H ЯМР спектрах в наслідок значних стеричних утруднень. Також, в <sup>13</sup>C ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки однієї метиленової групи для сполуки (19) чи метинові групи для сполуки (23) з константами спіну-спінової взаємодії <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>= 18.0 Гц та <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>= 8.0 Гц для сполук (19) та (23) відповідно, а і сигналів зв'язаних з ними метилів з константами спіну-спінової взаємодії <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>= 7.0 Гц {для комплексу (19)} та <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>= 4.0 Гц {для комплексу (23)}, що є наслідком утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією алкоксигрупою.

Висновки про будову комплексів (19) та (23) зроблені на підставі схожості <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P ЯМР спектрів з відповідними спектрами сполуки (7) та відомого комплексу титану [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O-<sup>i</sup>Pr)]{<sup>i</sup>PrO-TiCl<sub>2</sub>} [100] і даних елементного аналізу (додаток А).

Отже взаємодія між оксиалкоксидами вольфраму  $O=W(OR)_4$  ( $R= Et, iPr$ ) та сполукою (**I**) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому оксигену алкоксигрупи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $W=O$  подвійним зв'язком (схема 4.7).

Схема 4.7. Взаємодія сполуки (**I**) з  $O=W(OR)_4$  ( $R= Et, iPr$ )



Таблиця 4.18. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (**19**)

<b>(19)</b>	
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}P$	159.21 (с)
$\delta$ , $^1H$	$C_6D_6$
$NSiMe_3$	0.57 (с, 9H)
$N(SiMe_3)_2$	0.29 (с, 9H); 0.34 (с, 9H)
$POCH_2CH_3$	1.25 (т, 3H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц)
$OCH_2CH_3$	1.31 (т, 3H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц); 1.33 (т, 3H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц); 1.35 (т, 3H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц)
$POCH_2CH_3$	3.80 (к, 1H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц, $^3J_{PH}= 4.0$ Гц); 3.95 (к, 1H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц, $^3J_{PH}= 4.0$ Гц)
$OCH_2CH_3$	4.61 (к, 2H, $^3J_{HH}= 6.8$ Гц);

	4.79 (к, 2H, $^3J_{\text{HH}}= 6.8$ Гц); 4.81 (к, 2H, $^3J_{\text{HH}}= 6.8$ Гц)
$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	3.76 (д, $^3J_{\text{PC}}= 3.0$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	4.83 (с); 4.95 (д, $J_{\text{PC}}= 24.0$ Гц)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	16.07 (д, $^3J_{\text{PC}}= 7.0$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	18.52 (с); 19.17 (с); 19.55 (с)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	62.53 (д, $^2J_{\text{PC}}= 18.0$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	69.51 (с); 70.70 (с); 71.91 (с)

Таблиця 4.19. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (23)

	(23)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta, ^{31}\text{P}$	146.19 (с)
$\delta, ^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	0.33 (д, 9H, $^4J_{\text{PH}}= 3.2$ Гц)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	0.41 (с, 9H); 0.56 (с, 9H)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.42 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц); 1.44 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.33 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.34 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.38 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.39 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 1.43 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц);

	1.46 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
POCH(Me) <sub>2</sub>	4.28 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}}= 6.8$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	4.94 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 4.95 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц); 5.11 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}}= 6.0$ Гц)
$\delta, ^{13}\text{C}$	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
NSiMe <sub>3</sub>	4.31 (д, $^3J_{\text{PC}}= 2.0$ Гц)
N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.65 (д, $J_{\text{PC}}= 19.0$ Гц); 4.68 (с)
POCH(Me) <sub>2</sub>	22.99 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц); 23.40 (д, $^3J_{\text{PC}}= 4.0$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	23.13 (с); 23.38 (с); 23.71 (с); 25.25 (с); 25.26 (с); 26.31 (с)
POCH(Me) <sub>2</sub>	69.94 (д, $^2J_{\text{PC}}= 8.0$ Гц)
OCH(Me) <sub>2</sub>	74.41 (с); 76.81 (с); 77.44 (с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метинових груп було додатково записано 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляцію (COSY) (Рис. А7., Додаток А)

#### 4.2.2 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (II) з WO(OR)<sub>4</sub>, (R=Et, <sup>i</sup>Pr)

Сполука (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P=N<sup>t</sup>Bu (II) взаємодіє з оксиалкоксидами вольфраму складу WO(OR)<sub>4</sub>, (R=Et, <sup>i</sup>Pr) без ускладнень протягом двох годин в середовищі бензену при кімнатній температурі. Про це свідчить зміщення хімічного зсуву фосфору в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрі з 331.02 м.ч. для чистої сполуки (II) у сильне поле до 144.92 м.ч. та 135.71 м.ч. для продуктів реакції (20) та

(24) відповідно, що додатково свідчить про збільшення координаційного числа фосфору.

Усі алкоксигрупи у сполуках (20) та (24) в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.20, 4.21), на відміну від вихідних тетраалкоксиоксоалкоксидів вольфраму, що свідчить про стеричні утруднення в отриманих комплексах. Більше того, у сполуці (24) не тільки усі чотири ізопропільні групи, а навіть метили в межах однієї  $\text{O}^i\text{Pr}$  групи нееквівалентні в  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах, що подібно до ситуації у комплексі (23). Також, в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки однієї метиленової групи для сполуки (20) чи метинової групи для сполуки (24) з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 19.0$  Гц та  $^2J_{\text{PC}} = 10.0$  Гц для сполук (20) та (24) відповідно, а і сигналів зв'язаних з ними метилів з константами спінової взаємодії  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Гц {для комплексу (19)} та  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Гц,  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Гц {для комплексу (24)}, що є наслідком утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією алкоксигрупою.

Для  $\text{NCMe}_3$  групи в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі сполуки (20) також проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  $^2J_{\text{PC}} = 2.0$  Гц та  $^3J_{\text{PC}} = 1.0$  Гц, що є доказом того, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається в отриманому комплексі.

Висновки про будову комплексів (20) та (24) зроблені на підставі схожості  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами сполуки (7) та раніше описаних комплексів титану  $\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n=0,1,2,3$ ) зі сполукою (II) [99], [103] і даних елементного аналізу (додаток А).

Отже взаємодія між оксиалкоксидами вольфраму  $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $^i\text{Pr}$ ) та сполукою (II) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому кисню алкоксигрупи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $\text{W}=\text{O}$  подвійним зв'язком (схема 4.8).



$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	18.88 (с); 19.18 (с); 19.42 (с)
$\text{NCMe}_3$	33.58 (д, $^3J_{\text{PC}} = 1.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	58.92 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	62.43 (д, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	69.49 (с); 71.00 (с); 71.44 (с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метиленових груп було додатково записано 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляцію (COSY) (Рис. А8., Додаток А)

Таблиця 4.21. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (**24**)

<b>(24)</b>	
$\delta$ , м.ч.	
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	135.71 (с)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	0.38 (д, 9H, $^4J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц); 0.60 (с, 9H)
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.45 (с, 9H)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	1.44 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.46 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.33 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.36 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.38 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц); 1.39 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.43 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.48 (д, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	4.33 (д-септ, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 8.0$ Гц)

$\text{OCH}(\text{Me})_2$	4.96 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 4.99 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 5.09 (септ, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц)
$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	3.49 (д, $^5J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц); 6.34 (д, $J_{\text{PC}} = 23.0$ Гц)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	22.37 (д, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц); 22.64 (д, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	23.07 (с); 23.49 (с); 23.64 (с); 24.52 (с); 24.74 (с); 25.59 (с)
$\text{NCMe}_3$	32.98 (с)
$\text{NCMe}_3$	57.46 (с)
$\text{POCH}(\text{Me})_2$	69.42 (д, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	73.76 (с); 75.68 (с); 75.93 (с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метинових груп було додатково записано 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляцію (COSY) (Рис. А9., Додаток А)

#### 4.2.3 Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (III) з $\text{WO}(\text{OR})_4$ , ( $R = \text{Et}, ^i\text{Pr}$ )

Сполука  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})$  (III) взаємодіє з тетраоксидовольфрамом без ускладнень протягом двох годин в середовищі бензену при кімнатній температурі. Про це свідчить зміна хімічного зсуву фосфору в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрі з 135.01 м.ч. для чистої сполуки (III) до 55.89 м.ч. для продукту реакції (21). Зміщення хімічного зсуву у сильне поле свідчить про зміну координаційного числа фосфору убік його

збільшення, також додатково спостерігається розщеплення сигналу Р на Н у вигляді триплету  ${}^3J_{\text{НР}} = 4.8$  Гц у  ${}^{31}\text{P}$  ЯМР спектрі комплексу (21), що підтверджує утворення зв'язку Р-ОEt.

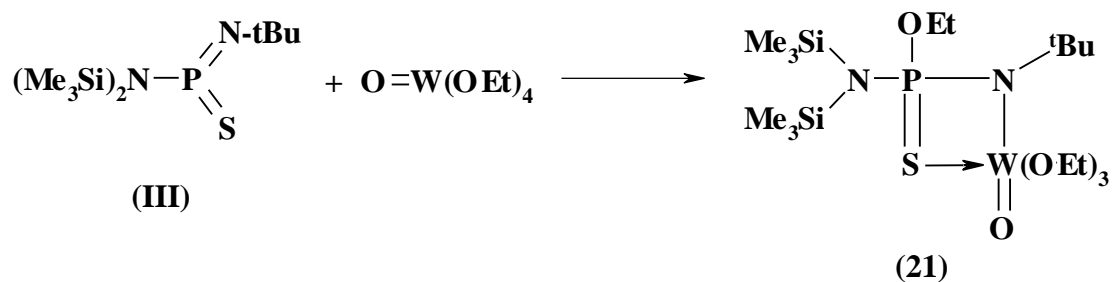
Усі чотири етокси-групи у сполуці (21) в  ${}^{13}\text{C}$  та  ${}^1\text{H}$  ЯМР спектрах нееквівалентні (табл. 4.22), на відміну від вихідного тетраетоксиоксовольфраму, що є наслідком значних стеричних утруднень. Також, в  ${}^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах спостерігається розщеплення у вигляді дублету не тільки однієї метиленової групи з константою спінової взаємодії  ${}^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Гц, а і сигналу зв'язаного з нею метилу з константою спінової взаємодії  ${}^3J_{\text{PC}} = 10.0$  Гц, що є наслідком утворення зв'язку Р-О між атомом фосфору та однією ОEt групою.

Для  $\text{NCMe}_3$  групи в  ${}^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі сполуки (21) також проявляється розщеплення і третинного атому карбону і метилів з константами спінової взаємодії  ${}^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Гц та  ${}^3J_{\text{PC}} = 7.0$  Гц, що є доказом того, що зв'язок фосфор-нітроген  $\text{NCMe}_3$  групи зберігається в отриманому комплексі.

Висновки про будову комплексу (21) зроблені на підставі схожості  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами сполуки (9) та відомого комплексу титану  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})]\{\text{Ti}(\text{BuO})_3\}$  [145] і даних елементного аналізу (додаток А).

Отже взаємодія між тетраетоксиоксовольфрамом та сполукою (III) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому сульфуру до атому металу. В результаті чого утворюється чотиричленний металоцикл з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $\text{W}=\text{O}$  подвійним зв'язком (схема 4.9).

Схема 4.9. Взаємодія сполуки (III) з  $O=W(OEt)_4$



Таблиця 4.22. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (21)

	(21)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}\text{P}$	55.89 (т, $^3J_{\text{HP}} = 4.8$ Гц)
$\delta$ , $^1\text{H}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	0.30 (с, 9H); 0.47 (с, 9H)
$\text{N}^t\text{Bu}$	1.73 (с, 9H)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	1.08 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1.19 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц); 1.32 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц); 1.34 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	4.27 (к, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 4.8$ Гц); 4.64 (к, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 4.8$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	4.80 (к, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц); 4.88 (к, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц); 4.95 (к, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц)
$\delta$ , $^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{SiMe}_3$	4.29 (д, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц); 5.31 (д, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	15.63 (д, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	18.62 (с); 19.04 (с); 19.82 (с)

$\text{NCMe}_3$	33.97 (д, $^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц)
$\text{NCMe}_3$	60.95 (д, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц)
$\text{POCH}_2\text{CH}_3$	64.57 (д, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Гц)
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	71.71 (с); 71.75 (с); 72.60 (с)

На відміну від тетраетоксиксовольфрама, тетраізопропоксиоксовольфрам взаємодіє зі сполукою (III) в середовищі бензену при кімнатній температурі утворюючи цілий ряд продуктів, про що свідчать  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектри (рис 4.9), природу яких встановити не вдалося.

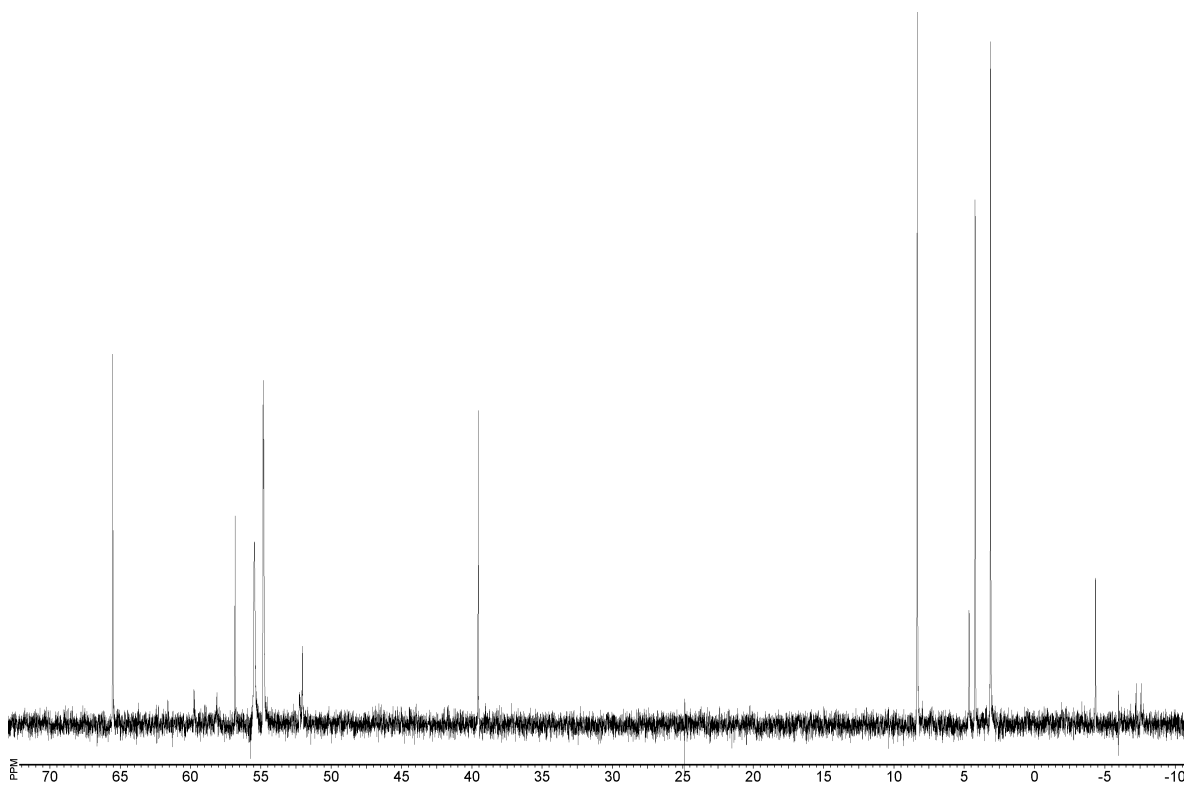


Рис. 4.9. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакційної суміші сполуки (III) та  $\text{WO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

**4.2.4** Комплекси сполуки низькокоординованого фосфору (IV) з  $WO(OR)_4$ ,  
( $R=Et, ^iPr$ )

Сполука  $(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2$  (IV) взаємодіє з оксиалкоксидами вольфраму складу  $WO(OR)_4$ , ( $R=Et, ^iPr$ ) без ускладнень протягом двох годин в середовищі бензену при кімнатній температурі. Про це свідчить зміщення хімічного зсуву фосфору в  $^{31}P$  ЯМР спектрах з 55.07 м.ч. для чистої сполуки (IV) у сильне поле до 20.91 м.ч. та -10.14 м.ч. для продуктів реакції (22) та (25) відповідно, що також свідчить про збільшення координаційного числа фосфору. Додатково для сполуки (22) спостерігається розщеплення сигналу P на H у вигляді триплету  $^3J_{HP} = 6.4$  Гц у  $^{31}P$  ЯМР спектрі, що підтверджує утворення зв'язку P-OEt. На відміну від комплексу (22), комплекс (25) має вигляд синглету в  $^{31}P$  ЯМР спектрах (табл. 4.23, 4.24).

В  $^{13}C$  ЯМР спектрі сполуки (22) спостерігається розщеплення у вигляді дублету як однієї метиленової групи з константою спінової взаємодії  $^2J_{PC} = 6.0$  Гц, так і сигналу зв'язаного з нею метилу з константою спінової взаємодії  $^3J_{PC} = 8.0$  Гц, що є наслідком утворення зв'язку P-O між атомом фосфору та однією групою. Три інші OEt групи еквівалентні, на відміну від комплексу (25), у якому всі чотири O<sup>i</sup>Pr групи еквівалентні в  $^{13}C$   $^1H$  ЯМР спектрах (табл. 4.23, 4.24), що, на нашу думку, є наслідком політопного перегрупування координаційного поліедру.

Таблиця 4.23. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки (22)

	(22)
	$\delta$ , м.ч.
$\delta$ , $^{31}P$	20.91 (т, $^3J_{HP} = 6.4$ Гц)
$\delta$ , $^1H$	$C_6D_6$
$NSiMe_3$	0.35 (с, 9H); 0.45 (с, 9H)

$N(SiMe_3)_2$	0.48 (с, 18H)
$POCH_2CH_3$	1.10 (т, 3H, $^3J_{HH}= 7.2$ Гц)
$OCH_2CH_3$	1.34 (шир. с, 9H)
$POCH_2CH_3$	4.28 (к, 2H, $^3J_{HH}= 7.2$ Гц, $^3J_{PH}= 6.4$ Гц)
$OCH_2CH_3$	4.91 (шир. с, 6H)
$\delta, ^{13}C$	$C_6D_6$
$NSiMe_3$	4.97 (д, $^3J_{PC}= 2.0$ Гц); 7.16 (д, $^3J_{PC}= 1.0$ Гц)
$N(SiMe_3)_2$	3.72 (д, $^3J_{PC}= 1.0$ Гц)
$POCH_2CH_3$	16.31 (д, $^3J_{PC}= 8.0$ Гц)
$OCH_2CH_3$	18.59 (с)
$POCH_2CH_3$	62.80 (д, $^2J_{PC}= 6.0$ Гц)
$OCH_2CH_3$	71.69 (с)

Для коректного віднесення сигналів атомів водню метильних та метиленових груп було додатково записано 2D  $^1H$  ЯМР кореляцію (COSY) (Рис. А10., Додаток А)

Таблиця 4.24. Дані ЯМР спектроскопічних досліджень сполуки **(25)**

	<b>(25)</b>
	$\delta$ , м.ч.
$\delta, ^{31}P$	-10.14 (с)
$\delta, ^1H$	$C_6D_6$
$NSiMe_3$	0.52 (шир. с, 9H); 0.58 (с, 9H)
$N(SiMe_3)_2$	0.52 (шир. с, 18H)

$\text{OCH}(\text{Me})_2$	1.24 (шир. с, 24H)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	5.25 (шир. с, 4H)
$\delta, ^{13}\text{C}$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{NSiMe}_3$	3.49 (д, $^3J_{\text{PC}} = 2.0 \text{ Гц}$ ); 5.15 (шир. с)
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	5.15 (шир. с)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	24.90 (шир. с)
$\text{OCH}(\text{Me})_2$	79.02 (шир. с)

Сполуку (**25**) отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис 4.10, 4.11 та табл. 4.25). Довжина зв'язку  $\text{P}=\text{N}$  у комплексі (**25**) складає 1.554(14) Å, що добре узгоджується з літературними даними для подвійного зв'язку фосфор-нітроген [199].

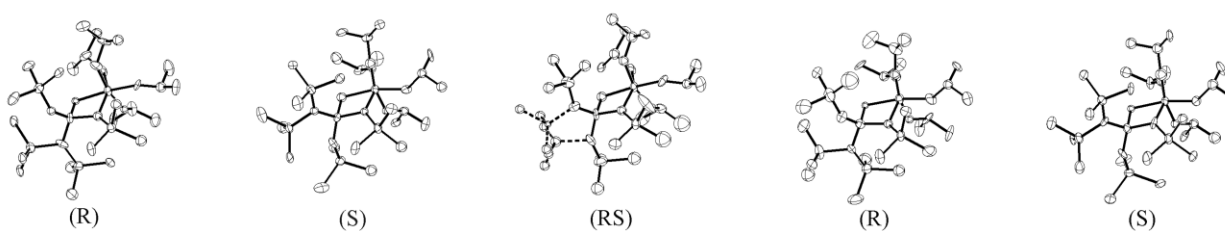


Рис. 4.10. Кристалічна будова сполуки (**25**)

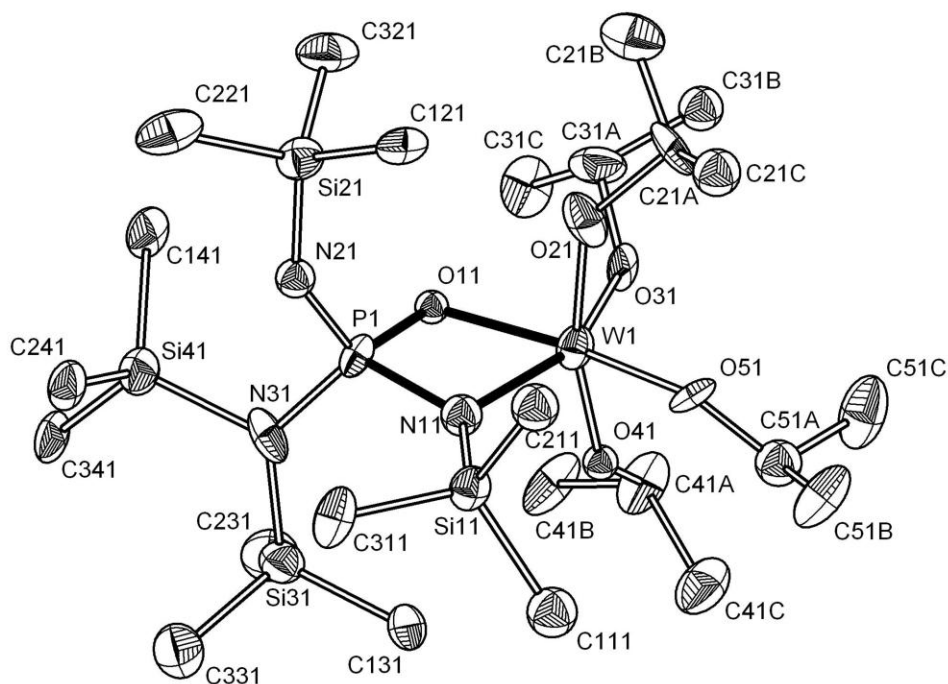


Рис. 4.11. Структура (R) ізомеру сполуки (**25**)

Таблиця 4.25. Основні довжини зв'язків та величини кутів для сполуки (**25**)

<i>Молекула</i>	1	2	3	4	5
<i>Зв'язки (Å)</i>					
W–N1	2.004(10)	2.027(12)	2.003(11)	2.020(10)	1.943(9)
W–O1	1.991(9)	2.012(9)	2.027(9)	1.995(10)	2.002(10)
W–O2	1.883(11)	1.828(10)	1.822(9)	1.836(9)	1.812(10)
W–O3	1.920(8)	1.850(9)	1.852(9)	1.915(9)	1.882(8)
W–O4	1.849(9)	1.869(9)	1.881(8)	1.842(9)	1.857(9)
W–O5	1.912(11)	1.866(9)	1.855(10)	1.885(10)	1.875(10)
P–O1	1.592(8)	1.613(9)	1.603(9)	1.558(9)	1.630(9)
P–N1	1.653(12)	1.696(13)	1.657(13)	1.632(13)	1.709(12)
P–N2	1.550(13)	1.546(14)	1.541(14)	1.578(14)	1.566(13)
P–N3	1.653(13)	1.665(13)	1.643(13)	1.619(14)	1.655(13)
N1–Si1	1.789(12)	1.733(13)	1.786(13)	1.783(12)	1.783(11)

N2-Si2	1.666(13)	1.675(15)	1.680(14)	1.662(15)	1.669(13)
N3-Si3	1.750(14)	1.779(13)	1.739(13)	1.706(15)	1.760(13)
N3-Si4	1.808(15)	1.795(14)	1.832(14)	1.933(17)	1.816(13)
N2-Si5	-	-	-	1.987(17)	-
<i>Kyту (°)</i>					
N1-W-O1	69.6(4)	71.8(4)	70.5(4)	68.6(4)	72.3(4)
W-N1-P	98.8(6)	96.3(6)	98.6(6)	98.7(6)	99.2(5)
W-O1-P	101.4(5)	99.7(5)	99.5(5)	102.4(5)	99.6(5)
N1-P-O1	89.2(5)	91.3(6)	91.1(5)	90.3(5)	88.3(5)

Висновки про будову комплексу (**22**) зроблені на підставі схожості  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів з відповідними спектрами комплексу (**14**) та відомого комплексу титану  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2(\text{O}^i\text{Pr})]\{\text{Ti}^i(\text{PrO})_3\}$  [145].

На підставі отриманих даних рентгеноструктурного аналізу (рис 4.10, 4.11 та табл. 4.25) та даних  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії (табл. 4.23, 4.24) можна зробити висновок, що взаємодія між  $\text{O}=\text{W}(\text{OEt})_4$  та сполукою (**IV**) перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому нітрогену до атому вольфраму, в результаті утворюється чотиричленний металоцикл (**22**) з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $\text{W}=\text{O}$  подвійним зв'язком (схема 4.10). А реакція між  $\text{O}=\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  та сполукою (**IV**), на противагу тетраетоксиоксовольфраму, протікає за механізмом [2+2]-циклоприєднання, з розривом подвійного зв'язку  $\text{W}=\text{O}$ , в результаті утворюється чотиричленний металоцикл (**25**) з термінальним, незадіяним в перетворенні,  $\text{P}=\text{N}$  подвійним зв'язком (схема 4.11).

Схема 4.10. Взаємодія сполуки (IV) з  $O=W(OEt)_4$

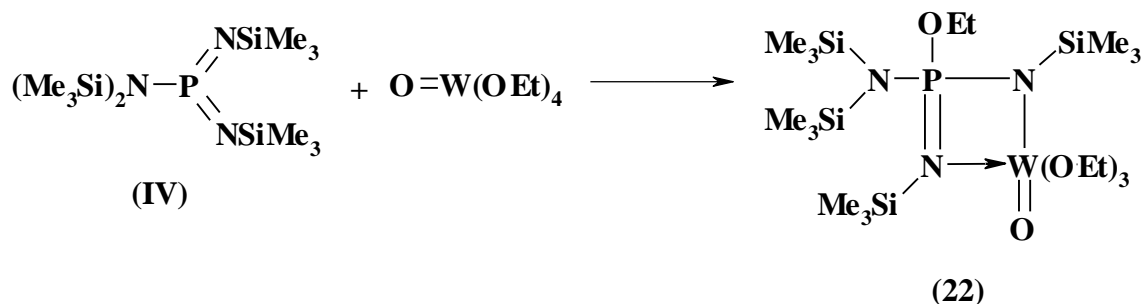
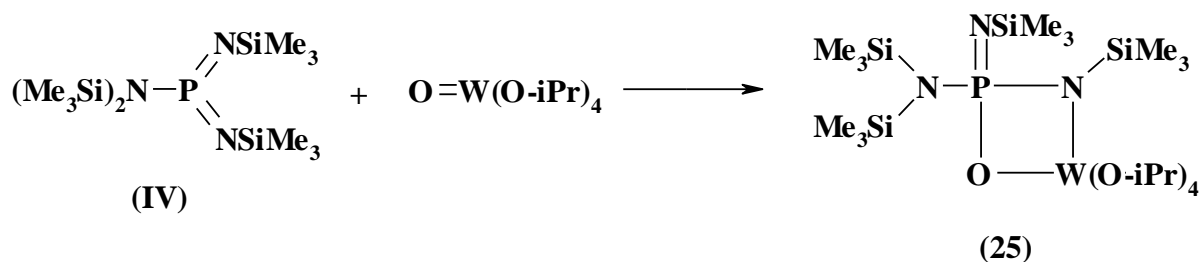


Схема 4.11. Взаємодія сполуки (IV) з  $O=W(O^iPr)_4$



Отримані кристали сполуки (25) кристалізуються у надзвичайно рідкісному вигляді та відносяться до класу крипторацематів [200] (енантіоморфна просторова група  $P2_12_12_1$ ). Підчас розв'язку структури «Flack» параметр значно відрізнявся від нуля. Через це структура розв'язувалася як рацемічний двійник за допомогою «TWIN» та «BASF» команд. Моралес та Фронзек лише у 1996 році вперше правильно розшифрували та дали назву даному класу кристалічних сполук. На даний момент у світі відомо лише 181 представник таких сполук.

В структурі сполуки (25) присутня співмірна модуляція, внаслідок чого один з параметрів комірки збільшується в п'ять разів і кількість молекул в незалежній частині зростає до п'яти. Дві з них є «R» ізомерами, інші дві - «S», а остання (центральна) невпорядкована і складається з обох «R» та «S» ізомерів із заселеностями по 50% (Рис. 4.10).

В структурі комплексу (25) атом вольфраму входить до складу чотиричленного металоциклу разом з атомами фосфору, нітрогену і кисню, та має оточення викривленого октаедра. В екваторіальній площині

поліедру знаходяться атоми нітрогену та кисню, що входять до складу металоциклу, та два атоми кисню O<sup>i</sup>Pr груп, аксіальні ж позиції займають два атоми кисню двох інших ізопропокси-груп (рис 4.10, 4.11 та табл. 4.25). Цикл (W-N-P-O) є планарним з сумою внутрішніх кутів 359(2)°, 359(2)°, 360(2)°, 360(2)°, 359(2)°, відхилення атому W від площини циклу складає 0.281(1), 0.284(1), 0.165(1), 0.004(1) та 0.200(1) Å для п'яти незалежних молекул структури комплексу (25).

До викривленого тетраедричного оточення отому фосфору входять атом кисню та три атоми нітрогену (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N- і двох (Me<sub>3</sub>Si)N= груп. Довжина ендоциклічного P–N1 зв'язку близька до довжини екзоциклічного P–N3 зв'язку та дещо більша за довжину іншого екзоциклічного P–N2 зв'язку (рис 4.10, 4.11 та табл. 4.25).

#### 4.2.5 Взаємодія сполук низькокоординованого фосфору (I-IV) з MoO(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>

Тетраізопропоксиоксомолібден при кімнатній температурі швидко розкладається. Через 24 години після отримання, його чистота не перевищувала 60%, про що свідчать <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР спектри. При проведенні реакцій зі сполуками низькокоординованого фосфору (I-IV) в бензені при +5 °C, взаємодія не відбувалась, про що свідчать <sup>31</sup>P ЯМР спектри реакційних сумішей. При спробі підвищити температуру реакційних сумішей відбувалось утворення цілого ряду продуктів невстановленої природи. На нашу думку, причиною цього є швидкий розклад вихідного тетраізопропоксику оксомолібдену.

### 4.3. Взаємодія сполук низькокоординованого фосфору з гексаалкоксидом вольфраму складу $W(OEt)_6$ .

Потрібно зазначити, що гексаетоксид вольфраму не реагує зі сполукою  $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$  (**I**) та  $(Me_3Si)_2N-P=N^tBu$  (**II**) навіть при нагріванні, а зі сполуками  $(Me_3Si)_2N-PS(N^tBu)$  (**III**) та  $(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2$  (**IV**) реакція перебігає з утворенням цілого ряду сполук, про що свідчать дані  $^{31}P$  ЯМР спектроскопії, природу яких встановити не вдалося (рис 4.12, 4.13).

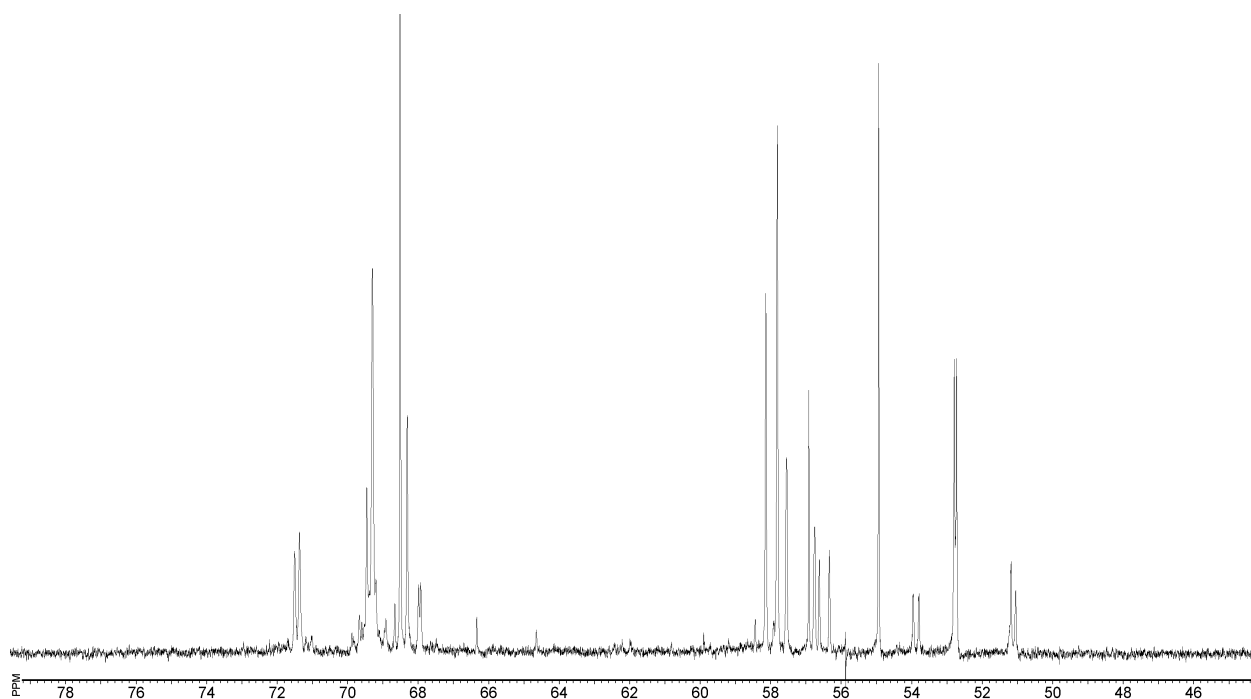


Рис. 4.12. Спектр  $^{31}P$  ЯМР реакційної суміші сполуки (**III**) та  $W(OEt)_6$

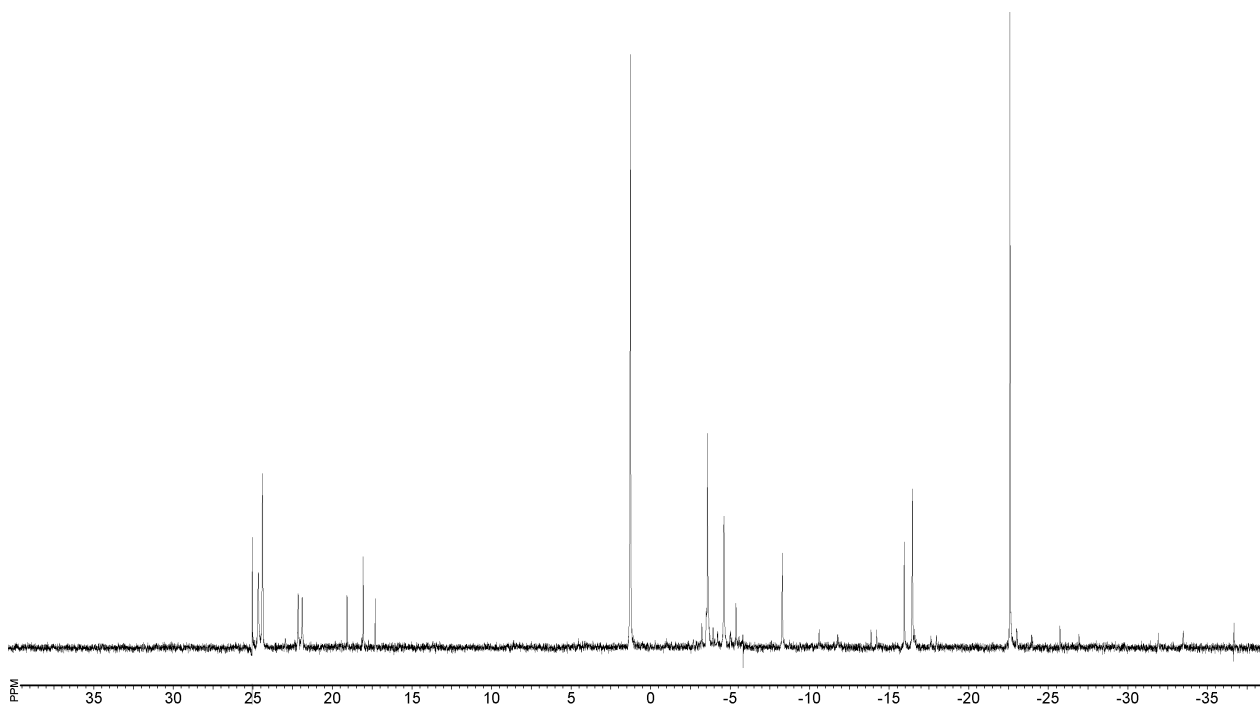


Рис. 4.13. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакційної суміші сполуки **(IV)** та  $\text{W}(\text{OEt})_6$

#### 4.4 Короткі висновки.

1. В результаті взаємодії сполук  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=NSiMe}_3$  **(I)**,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=N}^t\text{Bu}$  **(II)**,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})$  **(III)**,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}(\text{NSiMe}_3)_2$  **(IV)** з алкоксидами молібдену  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3$   $\{\text{R} = {}^t\text{Bu}, {}^i\text{Pr}\}$  та вольфраму  $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  за механізмом 1,2-приєднання утворюються чотиричленні металоцикли з екзоциклічним атомом нітрогену, що поєднаний з атомом металу потрійним зв'язком.
2. На відміну від алкоксиду молібдену  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , алкоксид вольфраму  $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  реагує зі сполукою  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PS}(\text{N}^t\text{Bu})$  **(III)** неординарним чином: за механізмом  $[2+2]$  циклоприєднання по потрійному зв'язку з утворенням чотиричленного металоциклу, що містить систему спряжених подвійних зв'язків  $(\text{W}=\text{N}-\text{P}=\text{S})$ , при цьому зв'язок  $\text{P}=\text{S}$  екзоциклічний, а зв'язок  $\text{W}=\text{N}$  ендоциклічний. Отриманий комплекс структурно нагадує клас органічних сполук, що має назву “скварени”.
3. Алкоксидами вольфраму складу  $\text{O}=\text{W}(\text{OEt})_4$  взаємодіють зі сполуками **(I)**, **(II)**, **(III)** та **(IV)** за механізмом 1,2-приєднання з замиканням чотиричленного

циклу за донорно-акцепторним механізмом атомом металу та атомом кисню, сульфуру чи нітрогену, в залежності від вихідного ліганду. Утворені металоцикли мають термінальний, незадіяний у перетворенні, W=O подвійний зв'язок.

4. Оксид вольфраму  $O=W(O^iPr)_4$  взаємодіє зі сполуками  $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$  (**I**) та  $(Me_3Si)_2N-P=N^tBu$  (**II**) аналогічним чином як і  $O=W(OEt)_4$ , але зі сполукою  $(Me_3Si)_2N-PS(N^tBu)$  (**III**) взаємодія призводить до цілого ряду продуктів невстановленої природи, а зі сполукою  $(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_3)_2$  (**IV**) проходить неординарна реакція [2+2] циклоприєднання по подвійним зв'язкам O=W та P=N. Як результат, було отримано чотиричленний металоцикл з екзоциклическим подвійним зв'язком P=N, що кристалізується за рідкісним типом “крипторацематів”.

## Висновки.

1. Пророблено складну синтетичну роботу як по отриманню вихідних алкоксидів металів та лігандів, так і по синтезу комплексів. Загалом виділено в індивідуальному стані, охарактеризовано за даними спектроскопічних досліджень ЯМР та даними елементного аналізу 25 нових сполук, з них 12 отримано у кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.
2. Встановлено, що найбільш загальним механізмом, за яким проходять реакції між сполуками низькокоординованого фосфору (I), (II), (III), (IV) та алкоксидами молібдену і вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал та метал-ліганд складу  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{N}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$ ,  $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$  (M= Mo, W; R=  $^t\text{Bu}$ ,  $^i\text{Pr}$ , Et) є механізм 1,2-приєднання з замиканням циклу за донорно-акцепторним механізмом. Але механізм реакції та структура комплексів знаходяться в залежності не тільки від типу та складу ліганду, а і від металу, що входить до складу алкоксиду. Відмічено, що вольфрам утворює більш різноманітні і непередбачувані комплекси та може взаємодіяти як за механізмом 1,2-приєднання, так і [2+2] циклоприєднання, що, очевидно, пояснюється більшим радіусом атома та наявністю заповненого  $4f$ -підрівня.
3. В результаті взаємодії між сполукою (I) та  $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (M= Mo, W) отримано і охарактеризовано перші два планарні мономерні представники чотиричленних металоциклів, що містять ендоциклічний потрійний зв'язок метал-метал, атоми фосфору і нітрогену у складі циклу. Також отримано перший планарний представник п'ятичленних металоциклів, до складу якого входять атоми сульфуру, фосфору, нітрогену та два атоми молібдену сполучені потрійним зв'язком, в результаті взаємодії сполуки (III) та  $(^i\text{PrO})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Більше того, дані сполуки є досить рідкісними прикладами комплексів, в яких метали, що сполучені потрійним зв'язком мають різні координаційні числа.

4. В результаті взаємодії між сполуками **(I)**, **(II)**, **(III)**, **(IV)** та  $N\equiv M(OR)_3$  ( $M= Mo, W$ ;  $R= {}^tBu, {}^iPr$ ) отримано і охарактеризовано 11 сполук, що є першими представниками чотиричленних металоциклів, що містять екзоциклічний потрійний зв'язок метал-нітроген.
5. В результаті взаємодії між сполукою **(III)** та  $N\equiv W(O{}^tBu)_3$  отримано і охарактеризовано незвичайний чотиричленний металоцикл, що містить систему спряжених подвійних зв'язків ( $W=N-P=S$ ), при цьому зв'язок  $P=S$  екзоциклічний, а зв'язок  $W=N$  ендоциклічний. Отриманий комплекс структурно подібний до класу органічних сполук, що мають назву “скварени”.
6. В результаті взаємодії між сполуками **(I)**, **(II)**, **(III)**, **(IV)** та  $O=W(OR)_4$  ( $R= Et, {}^iPr$ ) отримано і охарактеризовано 6 сполук, що є першими представниками чотиричленних металоциклів, що містять екзоциклічний подвійний зв'язок вольфрам-оксиген.
7. В результаті взаємодії між сполукою **(IV)** та  $O=W(O{}^iPr)_4$  отримано і охарактеризовано незвичайний чотиричленний металоцикл з екзоциклічним подвійним зв'язком  $P=N$ , що кристалізується за рідкісним структурним типом “крипторацематів”.

## Список використаної літератури

1. Crystal structure of hexakis(trimethylsilylmethyl)dimolybdenum. / Huq F., Mowat W., Shortland A. [et al.]. // *Chem. Commun.* – 1971. – P. 1079-1080.
2. Schrock R.R. Recent Advances in High Oxidation State Mo and W Imido Alkylidene. / Schrock R.R. // *Chem. Rev.* . – 2009. – Vol. 109, № 8. – P. 3211–3226.
3. Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry. / Regitz M., Scherer O.J // - New York: Thieme Publ. Group, 1990.
4. Witt M. Transition and Main Group Metals in Cyclic Phosphazanes and Phosphazenes. / Witt M., Roesky H.W. // *Chem. Rev.* – 1994. – Vol. 94, № 5. – P. 1163-1181.
5. The tungsten-tungsten triple bond. 1. Preparation, properties, and structural characterization of hexakis(dimethylamido)ditungsten(III) and some homologs. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98, № 15. – P. 4477–4485.
6. Preparation and Characterization of  $\text{NaW}_2\text{C}_{17}(\text{THF})_5$ . A Synthetically Useful Precursor for  $\text{X}_3\text{W}\equiv\text{WX}_3$  Compounds Where  $\text{X} = \text{CH}_2\text{-t-Bu}$ ,  $\text{NMe}_2$ , and  $\text{O-t-Bu}$  / Chisholm M.H., Eichhorn B.W., Folting K. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1987. – Vol. 26, № 19. – P. 3182-3186.
7. Multiple Bonds between Metal Atoms / Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. (Eds.) // Springer-Verlag: New York (3rd Edition). – 2005. – Chapter 6. – P. 203-242.
8. Chisholm M.H. Chemistry of Compounds Containing Metal-to-Metal Triple Bonds between Molybdenum and Tungsten. / Chisholm M.H., Cotton F.A. // *Acc. Chem. Res.* – 1978. – Vol. 11, № 9. – P. 356-362.
9. Chisholm M.H. The Coordination Chemistry of Dinuclear Molybdenum(III) and Tungsten(III):  $d^3\text{-}d^3$  Dimers. / Chisholm M.H. // *Acc. Chem. Res.* – 1990. – Vol. 23, № 12. – P. 419-425.
10. Preparation and characterization of 1,2-dialkyl compounds of dimolybdenum and ditungsten of formula  $\text{M}_2\text{R}_2(\text{NMe}_2)_4$  (M.tplbond.M). / Chisholm M.H., Haitko D.A., Folting K. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, № 14. – P. 4046–4053.
11. Unbridged and bridged isomers of  $\text{W}_2(\text{PCy}_2)_2(\text{NMe}_2)_4$ : preparations, characterizations, and comments on thermodynamic and activation parameters for the closing of phosphido bridges in  $d^3\text{-}d^3$  dinuclear compounds. / Buhro W.E., Chisholm M.H., Folting K. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110, № 19. – P. 6563–6565.
12. The tungsten-tungsten triple bond. 17. Mixed amido-phosphido compounds for formula  $\text{M}_2(\text{PR}_2)_2(\text{NMe}_2)_4$ . Comparisons of amido and phosphido ligation and bridged and unbridged isomers. / Buhro W.E., Chisholm M.H., Folting K. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 2. – P. 557–570.
13. Chisholm M.H. Hexaisopropoxyditungsten and dodecaisopropoxytetratungsten:  $\text{W}_2(\text{O-i-Pr})_6$  and  $\text{W}_4(\text{O-i-Pr})_{12}$ . 2. Studies of

- cluster dynamics and the equilibrium between the 12-electron cluster and two metal-metal triple bonds. A symmetry-allowed [ $\pi_2 + \pi_2$ ] cycloaddition reaction and comparisons with the chemistry of cyclobutadiene. / Chisholm M.H., Clark D.L., Hampden-Smith M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, № 2. – P. 574–586.
14. The molybdenum-molybdenum triple bond. 2. Hexakis(alkoxy)dimolybdenum compounds: preparation, properties and structural characterization of hexakis(neopentoxo)dimolybdenum. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Murillo C.A. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16, № 7. – P. 1801–1808.
  15. The tungsten-tungsten triple bond. 5. Chlorine atom substitution reactions involving dichlorotetrakis(diethylamido)ditungsten. Preparation, properties, structures, and dynamical solution behavior of bis(trimethylsilylmethyl)-, dibromo- and diiodotetrakis(diethylamido)ditungsten. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16, № 2. – P. 320–328.
  16. Budzichowski T.A. Substrate Uptake and Activation by Dimolybdenum and Ditungsten Hexaalkoxides—Factors Influencing the Cleavage of C–X Multiple Bonds in the Reactions Between  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$  or  $\text{CH}_2t\text{Bu}$ ) and  $\text{Ar}_2\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ , and  $\text{P}(n\text{Bu})_3$ . / Budzichowski T.A., Chisholm M.H., Folting K. // *Chem. Eur. J.* – 1996. – Vol. 2, № 1. – P. 110–117.
  17. Green M.L.H. Cyclopentadienyl molybdenum and tungsten dihalides. / Green M.L.H., Mountford P. // *Chem. Soc. Rev.* – 1992. – Vol. 21. – P. 29–38.
  18.  $\text{W}_2(\mu\text{-H})_2\text{Cl}_4(\mu\text{-dppm})_2$ : the bulk synthesis of a bridging hydride. / Concolino T.E., Eglin J.L., Valente E.J. [et al.]. // *Polyhedron.* – 1997. – Vol. 16, № 23. – P. 4137–4141.
  19. A Triply Bonded Dimolybdenum Hydride Complex with Acid, Base and Radical Activity. / Alvarez C.M., Alvarez M.A., Garcia M.E. [et al.]. // *Organometallics.* – 2005. – Vol. 24, № 1. – P. 7–9.
  20. The tungsten-tungsten triple bond. 6. Hexakis(N,N-dimethylcarbamato)ditungsten and dimethyltetrakis(N,N-diethylcarbamato)ditungsten. Structures and dynamical solution behavior. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16, № 3. – P. 603–611.
  21. The tungsten-tungsten triple bond. 14. Factors influencing triple bonds between tungsten atoms having valence molecular orbital configurations of  $\sigma_2\pi_4$  and  $\pi_4\delta_2$  and preparation and characterization of bis(neopentyl)bis(acetato)bis(diethylthiocarbamato)ditungsten. / Chisholm M.H., Clark D.L., Huffman J.C. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 22. – P. 6817–6825.
  22. The molybdenum-molybdenum triple bond. 4. Insertion reactions of hexakis(alkoxy)dimolybdenum compounds with carbon dioxide and single-crystal x-ray structural characterization of bis(tert-butylcarbonato)tetrakis(tert-butoxy)dimolybdenum. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100, № 6. – P. 1727–1734.

23. Insertion reactions of hexaalkoxydimolybdenum and -ditungsten compounds with organic isocyanates. Syntheses and structures of  $W_2(OCMe_3)_4[N(C_6H_5)C(O)OCMe_3]_2$  and  $Mo_2(O-i-Pr)_4[N(C_6H_5)C(O)O-i-Pr]$ . / Chisholm M.H., Cotton F.A., Folting K. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, № 26. – P. 4423–4427.
24. Reactions of metal-to-metal multiple bonds. 5. Addition of nitric oxide to hexa-tert-butoxyditungsten. Preparation, properties, and structural characterization of tri-tert-butoxy(nitrosyl)(pyridine)tungsten. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1979. – Vol. 18, № 1. – P. 116–119.
25. Reactions of metal-to-metal multiple bonds. 6. Reversible carbonylation of hexakis(tert-butoxy)dimolybdenum (M.tplbond.M). A carbonyl-bridged metal-to-metal double bond,  $Mo_2(OBu-t)_6(CO)$  (M:M). / Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101, № 26. – P. 7645–7650.
26. Schrock R.R. Metathesis of tungsten-tungsten triple bonds with acetylenes and nitriles to give alkylidyne and nitrido complexes. / Schrock R.R., Listemann M.L., Sturgeoff L.G. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 15. – P. 4291–4293.
27. Katz T.J. Mechanism of the olefin metathesis reaction. / Katz T.J., McGinnis J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, № 6. – P. 1592–1594.
28. Listemann M.L. Multiple metal carbon bonds. 35. A general route to tri-tert-butoxytungsten alkylidyne complexes. Scission of acetylenes by ditungsten hexa-tert-butoxide. / Listemann M.L., Schrock R.R. // *Organometallics.* – 1985. – Vol. 4, № 1. – P. 74–83.
29. Metal alkoxides: models for metal oxides. 2. Addition of ethyne, propyne, and 2-butyne to  $Mo_2(OR)_6$  (M.tplbond.M) compounds (R = tert-Bu, iso-Pr, and neopentyl). Characterization of  $\mu$ -alkyne and  $\mu$ - $C_4H_4$  adducts and an evaluation of their role in alkyne oligomerization reactions. / Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 16. – P. 4389–4399.
30. Chisholm M.H. Metal alkoxides models for metal oxides. 5. Coupling of alkyne ligands in reactions involving ditungsten hexaalkoxides: an alternative to the metathesis reaction  $M.tplbond.M + C.tplbond.C \rightarrow M_2.tplbond.C$ . / Chisholm M.H., Huffman D.M., Huffman J.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 106, № 22. – P. 6806–6815.
31. Chisholm M.H. Olefinic C=C Double Bond Coordination to a M≡M Triple Bond: Bis( $\eta^2$ -ethylene)hexakis (neopentyloxy)ditungsten. / Chisholm M.H., Hampden-Smith M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1987. – Vol. 26, № 9. – P. 903–904.
32. Chisholm M.H. Metal alkoxides. Models for metal oxides. 15. Carbon-carbon and carbon hydrogen bond activation in the reactions between ethylene and ditungsten hexaalkoxides:  $W_2(OCH_2-t-Bu)_6(\eta^2-C_2H_4)_2$ ,  $W_2(OR)_6(CH_2)_4(\eta^2-C_2H_4)$ , and  $W_2(OR)_6(\mu-CCH_2CH_2CH_2)$  (where R =  $CH_2-t-Bu$ , i-Pr, c- $C_5H_9$ , and c- $C_6H_{11}$ ). Preparations, properties, structures, and

- reaction mechanisms. / Chisholm M.H., Huffman J.C., Hampden-Smith M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, № 14. – P. 5284–5299.
33. Allene adducts of ditungsten hexaalkoxides. Three modes of allene coordination to dinuclear centers as seen in the structures of  $W_2(OBu\text{-}tert)_6(C_3H_4)$ ,  $W_2(OBu\text{-}tert)_6(C_3H_4)_2$ , and  $W_2(OBu\text{-}tert)_6(C_3H_4)(CO)_2$ . / Chacon S.T., Chisholm M.H., Folting K. [et al.]. // *Organometallics*. – 1991. – Vol. 10, № 10. – P. 3722–3735.
  34. Addition of 1,3-butadiene to a metal-metal triple bond. Preparation and structure of tungsten complex  $W_2(OCH_2\text{-}tert\text{-}Bu)_6(py)(C_4H_6)$ . / Chisholm M.H., Huffman J.C., Lucas E.A. [et al.]. // *Organometallics*. – 1991. – Vol. 10, № 10. – P. 3424–3425.
  35. The tungsten-tungsten triple bond. 13. Bisalkyl tetracarboxylates of dimolybdenum and ditungsten. Triple bonds between metal atoms with the valence molecular orbital description  $\pi^4\delta^2$ . / Chisholm M.H., Clark D.L., Huffman J.C. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 22. – P. 6796–6816.
  36. Chisholm M.H., Kelly R.L., unpublished results.
  37. Reactions of metal-metal multiple bonds. 8. Forming molybdenum-molybdenum quadruple bonds by reductive elimination (alkyl group disproportionation) in the reactions of 1,2- $Mo_2R_2(NMe_2)_4$  compounds (M.tplbond.M) with carbon dioxide and 1,3-diaryltriazines. / Chetcuti M.J., Chisholm M.H., Folting K. [et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 8. – P. 2138–2146.
  38. Chisholm M.H. Reactions of  $Mo_2(OR)_6$  (M.tplbond.M) compounds (R = iso-Pr and tert-Bu) with benzoyl peroxide. / Chisholm M.H., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C. // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, № 12. – P. 1704–1707.
  39. Chisholm M.H. The reductive cross-coupling of ketones and aldehydes to olefins by ditungsten hexaalkoxides. / Chisholm M.H., Klang J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, № 6. – P. 2324–2325.
  40. Klingler R.J. Synthesis, reactivity, and molecular structure of cyclopentadienylmolybdenum dicarbonyl dimer. Molybdenum-molybdenum triple bond. / Klingler R.J., Butler W., Curtis M.D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, № 12. – P. 3535–3536.
  41. Barry J.T. Selective hydrogenations of dienes and olefins by  $[W_2(OCH_2Bu^t)_6(py)_2]$ . / Barry J.T., Chisholm M.H. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 1599-1600.
  42. Selective Terminal Alkyne Metathesis: Synthesis and Use of a Unique Triple Bonded Dinuclear Tungsten Alkoxy Complex Containing a Hemilabile Ligand. / Coutelier O., Nowogrocki G., Paul J.-F. [et al.]. // *Adv. Synth. Catal.* . – 2007. – Vol. 349, № 14-15. – P. 2259–2263.
  43. Об алкоголятах вольфрама ряда  $WO(OR)_4$  / Кучейко С.И., Турова Н.Я., Козлова Н.И. [et. al.] // *Координац. химия.* – 1985. – Vol. 11, № 11. – P. 1521-1528.
  44. Турова Н.Я. Об Алкоголятах Молибдена (VI). / Турова Н.Я., Кесслер В.Г. // *ЖОХ.* – 1990. – Vol. 60, № 1. – P. 113–119.

45. Trialkoxynitridomolybdenum Compounds:  $(RO)_3M\equiv N$ . Preparation, Structures (R= t-Bu and i-Pr), and Comparisons with a Tungsten Analogue (R= t-Bu). / Chan D.M.-T., Chisholm M.H., Folting K. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25, № 23. – P. 4170-4174.
46. Schoeller W.W. Ring Structure Formation in Transition-Metal Nitrido Chlorides by Donor-Acceptor Formation. / Schoeller W.W., Sundermann A. // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37, № 12. – P. 3034-3039.
47. An imido-capped tungsten cluster:  $W_3(\mu-NH)(O-i-Pr)_{10}$ . / Chisholm M.H., Folting K., Huffman D.M. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24, № 6. – P. 796–797.
48. A new structure type for a 6-electron triangulo tungsten cluster:  $W_3(\mu_3-CMe)(\mu-O-iso-Pr)_3(O-iso-Pr)_6$ . / Chisholm M.H., Folting K., Huffman D.M., [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, № 23. – P. 3683–3684.
49. Theoretical and experimental studies of the electronic structure of the  $Mo_3(\mu_3-O)(\mu_3-OR)(\mu-OR)_3(OR)_6$  type of triangular metal atom cluster compound. / Chisholm M.H., Cotton F.A., Fang A. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, № 6. – P. 749–754.
50. Reactions of metal-metal multiple bonds. 14. Synthesis and characterization of triangulo- $W_3$  and  $-Mo_2W$  oxo-capped alkoxide clusters. Conproportionation of M-M triple bonds and  $\sigma_2\pi_4$  and d0 metal-oxo groups:  $M\equiv M + M\equiv O \rightarrow M_3(\mu_3-O)$ . / Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C. [et al.]. // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24, № 2. – P. 241–245.
51. Organic Nitriles from Acid Chlorides: An Isovalent N for (O)Cl Exchange Reaction Mediated by a Tungsten Nitride Complex. / Clough C.R., Greco J.B., Figueroa J.S. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 25. – P. 7742–7743.
52. Pedersen S.F. Multiple metal-carbon bonds. 27. Preparation of tungsten(VI) phenylimido alkyl and alkylidene complexes. / Pedersen S.F., Schrock R.R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 26. – P. 7483-7491.
53. Bishop M.W. Thionitrosyl complexes of molybdenum, rhenium, and osmium. / Bishop M.W., Chatt J., Dilworth J.R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1979. – Vol. 118, № 3. – P. 1–5.
54. Dehnicke K. The Transition Metal-Nitrogen Multiple Bond. / Dehnicke K., Strahle J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1981. – Vol. 20, № 5. – P. 413-486.
55. Hydrolysis of molybdenum and tungsten alkoxides: sols, powders and films. / Yanovskaya M.I, Obvintseva I.E, Kessler V.G. [et al.]. // *Non-Cryst. Solids.* – 1990. – Vol. 124, № 2-3. – P. 155–166.
56. Synthesis and reactivity of  $(silox)_2R_2WO$  (R = Cl, Me, Et, <sup>n</sup>Pr and <sup>n</sup>Bu; silox = OSitBu<sub>3</sub>) and  $(silox)_2MO_2$  (M = Mo and W). / Rosenfeld D.C., Kuiper D.S., Lobkovsky E.B. [et al.]. // *Polyhedron.* – 2006. – Vol. 25, № 2. – P. 251–258.
57. The Chemistry of Metal Alkoxides. / Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. // *Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.* – 2002. – Chapter 1. – P. 6-11.
58. Turova N.Y. Molybdenum and Tungsten (VI) Bimetallic Alkoxides. Decomposition Accompanied by Dialkylether Elimination. / Turova N.Y.,

- Kessler V.G, Kucheiko S. I. // *Polyhedron*. – 1991. – Vol. 10, № 22. – P. 2617–2628.
59. Organic Nitriles from Acid Chlorides: An Isovalent N for (O)Cl Exchange Reaction Mediated by a Tungsten Nitride Complex. / Clough C.R., Greco J.B., Figueroa J.S. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 25. – P. 7742–7743.
  60. Nitrogen atom exchange between molybdenum, tungsten and carbon. A convenient method for N-15 labeling. / Chisholm M.H., Delbridge E.E., Kidwell A.R. [et al.] // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 126-127.
  61. Synthetic, Mechanistic, and Computational Investigations of Nitrile-Alkyne Cross-Metathesis. / Geyer A.M., Wiedner E.S., Gary J.B. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 28. – P. 8984–8999.
  62. Laplaza C.E. Nitrogen Atom Transfer Coupled with Dinitrogen Cleavage and Mo-Mo Triple Bond Formation. / Laplaza C.E., Johnson A.R., Cummins C.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 3. – P. 709–710.
  63. Assembly of Molybdenum/Titanium  $\mu$ -Oxo Complexes via Radical Alkoxide C-O Cleavage. / Peters J.C., Johnson A.R., Odom A.L. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 42. – P. 10175-10188.
  64. Synthesis and Properties of a Nitridomolybdenum(VI) Complex Having Benzenedithiolate Ligands. Effect of the Thiolate on the Activation of the Nitrido Ligand. / Kondo M., Oku H., Ueyama N. [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1996. – Vol. 69, № 1. – P. 117-123.
  65. Reaktionen von  $\text{MoNCl}_3$  und  $\text{WNCl}_3$  mit elementarem Fluor. Kristallstrukturen von  $[\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{THF})_2]$  und  $[\text{WF}_4(\text{NCl})(\text{CH}_3\text{CN})]$ . / Rhiel M., Wocadlo S., Massa W. [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1996. – Vol. 622, № 7. – P. 1195-1199.
  66. A Molecularly Defined, Grafted Olefin Metathesis Catalyst from Tris(neopentyl)-nitridomolybdenum(VI). / Herrmann W.A., Stumpf A.W., Priemeier T. [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1996. – Vol. 35, № 23-24. – P. 2803-2805.
  67. Tetrakis(trimethylphosphaniminato)molybdän-dichlorid,  $[\text{Mo}(\text{NPMe}_3)_4]\text{Cl}_2$ . / Rhiel M., Wocadlo S., Massa W. [et al.] // *Z. Naturforsch.* – 1996. – Vol. 51b. – P. 1419-1420.
  68. Niecke E. Iminophosphanes: Unconventional Compounds of Main Group Elements/ E. Niecke, D. Gudat// *Angew. Chem.* – 1991, Vol. 30, –P. 217 – 237.
  69. Niecke E. Arylmino(halogeno)phosphanes  $\text{XP}=\text{NC}_6\text{H}_2\text{t-Bu}_3$  (X =Cl, Br, I) and the Iminophosphenium Tetrachloroaluminate  $[\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_2\text{t-Bu}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ : the First Stable Compound with a PN Triple Bond/ E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert// *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1988, Vol. 27, –P. 1715.
  70. Zurmuhlen F. Imino-, Phosphoranylidene-, and Sulfuranylidene phosphanes by 1,3-Silyl Migration/ F. Zurmuhlen, M. Regitz// *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1987, Vol. 26, –P. 83-85.

71. Niecke E. tert-Butylimino- tert-butylphosphane: An Inorganic Carbene Analogue/ E. Niecke, R. Ruger, W. Schoeller// *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1981, Vol. 20, –P. 1034-2037.
72. Scherer O. J. Trimethylsilyl(tert-butyl)amino(tert-butyl) iminothiophosphorane—A Derivative of Monomeric Metathiophosphoric Acid/ O. J. Scherer, N. Kuhn// *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* –1974, Vol. 13, – P. 811.
73. Реакції тетраалкоксидів германію з сполуками низькокоординованого фосфору, які містять кратні P=N зв'язки. / Брусиловець А.І., Вінніченко О.В., Брусиловець О.А. [et al.] // *Укр. Хім. Журн.* –2010, Т. 76. №1. – С. 11-15.
74. New substituents for the stabilization of low-coordinate germanium species: Use in access to diazogermylenes. / Brusilovets O.A., Vinichenko O.V., Brusilovets A.I. [et al.] // *Polyhedron* – 2010, V. 29, –P. 3269-3276.
75. Реакції алкокситрихлоридів германію зі сполуками двокоординованого фосфору, які містять кратні P=N зв'язки / Брусиловець О.А., Клішин М.О., Лампека Р.Д. [et al.] // *Укр. Хім. Журн.* –2010, Т. 76. №8. – С. 73-75.
76. Scherer O.J. Benzamidin-Derivate des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis. / Scherer O.J., Hornig P. // *Chem. Ber.* – 1968. – Vol. 101, № 7. – P. 2533–2547.
77. Orthoamide, V. Synthese von Tris-dialkylamino-methanen. / Brederick H., Effenberger F., Brendle T. [et al.] // *Chem. Ber.* – 1968. – Vol. 101, № 5. – P. 1885–1888.
78. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. / Пугачевич П.П. // -Москва, издательство «химия», -1972.
79. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Шарло Г. // -Москва, издательство «химия», – 1969. – Т. 1, – С. 743, 890, 894.
80. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Шарло Г. // -Москва, издательство «химия», – 1969. – Т. 2, – С. 1113-1114.
81. Colton R. The preparation of molybdenum oxidetetrachloride. / Colton R., Tomkins I.B., Wilson P.W. // *Aust. J. Chem.* – 1964. – Vol. 17, – P. 496–497.
82. Chisholm M.H. Isoelectronic Molecules with Triple Bonds to Metal Atoms (M= Mo, W): Crystal and Molecular Structure of Tri-tert-butoxytungsten Ethylidyne and Nitride. / Chisholm M.H., Hoffman D.M., Huffman J.C. // *Inorg.Chem.* – 1983. – Vol. 22, № 20. – P. 2903-2906.
83. Synthesis of and Ethylene Polymerization Using Iminophosphonamide Complexes of Group 4. / Vollmerhaus R., Shao P., Taylor N.J. [et al.] // *Organometallics.* – 1999. – Vol. 18, № 15. – P. 2731–2733.
84. Kilimann U. Viergliedrige anorganische ringsysteme des zweiwertigen zinns und bleis: Synthese und struktur von chelatstabilisierten stannylene und plumbylenen. / Kilimann U., Noltemeyer M., Edelmann F.T. // *J. Organometallic Chem.* – 1993. – Vol. 443, № 1. – P. 33-42.

85. Niecke E. 1,3,2λ<sup>2</sup>,4-Diazaphosphoniaaluminatacyclobutan: Ein cyclisches Zwitterion mit zweifach koordiniertem Phosphor. / Niecke E., Kröher R. // *Angew.Chem.* – 1976. – Vol. 88 №22, – P. 758–759.
86. Scherer O.J., Conrad H. // *Z. Naturforsch.* -1981. – Vol. B36, -P. 515-518.
87. Niecke E. 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine: Ein viergliedriger Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus. / Niecke E., Bitter W. // *Angew.Chem.* – 1975. – Vol. 87 №1, – P. 34–35.
88. Niecke E. Reaktionen eines N-Silylierten Iminophosphins (Phospha(III)azens) mit Halogenverbindungen der IV. und VII. Hauptgruppe. / Niecke E., Bitter W. // *Chem. Ber.* – 1976. – Vol. 109, № 2. – P. 415–425.
89. Scherer O.J. Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XVI. Neue Diazadiphosphetidine. / Scherer O.J., Schnabl G. // *Chem. Ber.* – 1976. – Vol. 109, № 9. – P. 2996–3004.
90. Cowley A.H. Reaction of two-coordinate phosphorus compounds with Group IIIA alkyls: a novel double group shift and concomitant cyclization. / Cowley A.H., Kilduff J.E., Wilburn J.C.// *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, № 6. – P. 1575–1577.
91. Реакції тетрабензилтитану з N,N,N'-трис(триметилсиліл)амідом імідофосфенистої кислоти. / Брусиловец А.И., Корендович И.В., Лис Т. [et al.] // *Укр. Хим. Журн.* – 2003. – Т-69, № 3-4, – с. 92–94.
92. Cowley A.H. Structure and reaction of iminophosphorane anions. / Cowley A.H., Kemp R.A. // *J.Chem.Soc.Chem.Communs.* – 1982. –P. 319-320.
93. Hydrozirconation of phospho-alkenes and phosphaimines. Evidence for the formation of P–C–Zr and P–N–Zr three-membered rings. / Majoral J.P., Dufour N., Meyer F. [et al.] // *J.Chem.Soc.Chem.Communs.* – 1990. –P. 507-508.
94. N,P-Koordination eines Amino(imino)phosphans. / Scherer O.J., Kerth J., Anselmann R. [et al.] // *Angew. Chem.* -1983. -Vol. 95, -P. 1003-1004.
95. Pohl S. Die kristall- und molekülstruktur von pentacarbonyl-[bis(trimethylsilyl)amino-t-butyliminophosphin]chrom(0). / Pohl S. // *J.Organomet.Chem.* -1977. -Vol. 142, №2. -P. 185-194.
96. Complex-Stabilization of an Aminooxophosphane (Phosphinidene Oxide). / Niecke E., Engelmann M., Zorn H. [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1980. -Vol. 19, №9. -P. 710-712.
97. Pohl S. Die kristall- und molekülstruktur von pentacarbonyl(t-butylamino-trimethylsilyliminophosphin)chrom(0). / Pohl S. // *J.Organomet.Chem.* -1977.- V.142, №2.-P. 195-203.
98. Брусиловец А.И. Реакции алкоксидов титана с N,N,N'-трис(триметилсиліл)амідом імідофосфенистої кислоти. / Брусиловец А.И. // *Докл. АН Укр. ССР.* – 1990, – Сер.Б, №2, – с. 39-41.
99. Брусиловец А.И. Реакции тетраизопропоксида титана с N,N-бис(триметилсиліл)-N'-третбутилимідом імідофосфенистої кислоти. / Брусиловец А.И., Трачевский В.В. // *Журн. Общ. Химии,* -1990, Т-60, №7, с. 1676-1678

100. Структура и некоторые свойства продуктов присоединения изопропоксихлоридов титана к N,N,N'-трис(триметилсилил)амиду имидофосфенистой кислоты. / Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Чернега А.Н. [et.al.] // Журн. Общ. Химии. -1996, Т-66, №2, с. 228-232.
101. 1,3,2,4-Oxaazaphosphatitanetidine. Structure and Properties. / Brusilovets A.I.; Bdjhola V., Lis T. [et.al.] // Phosphorus. Sulfur Silicon Relat Elem, – 1999. – Vol. 144-146, № 1. – P. 729-732.
102. Брусиловец А.И. Реакції 1,3,2,4-оксаазатитанетидинів з сірковуглецем. / Брусиловец А.И., Бджола В.Г. // Доп. НАН України.- 1998. -№4, С. 171-173.
103. Брусиловец А.И. Взаємодія алкоксихлоридів титану з N,N-біс(триметилсиліл)-N'-третбутиламідом імідофосфенистої кислоти. / Брусиловец А.И., Трачевский В.В. // Доп. АН України.- 1992, -№4, с. 98-101.
104. Брусиловец А.И. Реакции амидов имидофосфенистых кислот с тетраизопропоксидом олова. / Брусиловец А.И., Бджола В.Г., Лис Т. // Журн. Общ. Химии. -1998, Т-68, №7, с. 1112-1115.
105. Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXII.  $\lambda^3$ -Phosphazenen-Komplexe des nullwertigen Platins./ Scherer O.J., Konrad R., Kruger C. [et al.] // Chem. Ber.- 1982. -Vol. 115, №2. -P. 414-426.
106. Scherer O.J. Chelatligandgesteuerter  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Koordinationswechsel bei Amino(imino)phosphan-Liganden sowie deren Überführung in ein Nickelaazadiphosphetidin. / Scherer O.J., Walter R., Sheldrick W.S. // Angew. Chem. -1985. –Vol. 97, №6. –P. 525-527.
107. Scherer O.J. [Bis(trimethylsilyl)]amino-N-t-butylphospha(III)azen ein reaktionsfähiges ylid des dreibindigen phosphors. / Scherer O.J., Kuhn N. // J. Organometal. Chem. -1974.- V.82, №1. -P. C3-C6.
108. Scherer O.J. Trimethylsilyl (tert-butyl)amino- (tert-butyl)iminothiophosphoran - ein Derivat der monomeren Metathiophosphorsäure. / Scherer O.J., Kuhn N. // Angew. Chem. - 1974. -Vol. 86, №24. -P. 899-900.
109. Pohl S. Die kristall- und molekulstruktur von 2r,4c-bis[(trimethylsilyl)amino]-2,4-bis(tert-butylimino)-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ dithiadiphosphetan./ Pohl S. // Chem. Ber.- 1976.- Vol. 109, №9.- P. 3122-3128.
110. Scherer O.J. Synthese eines monomeren mttaselenophorsäurederivates. / Scherer O. J., Kuhn N. // J. Organometal. Chem. -1974. -Vol. 78, №1. -P. C17-C18.
111. Niecke E. Phosphazenes of coordination number 2 and 3. 8. (2+2)-cycloadditions of unstable phosphazene with coordination number 3. / Niecke E., Flick W. // J. Organomet. Chem. -1976. -Vol. 104, №2. -P. C23-C24.
112. Gololobov Ju.G. Sixty years of Staudinger reaction. / Gololobov Ju.G., Zhmurova I.N., Kasukhin L.F. // Tetrahedron. -1981. -Vol. 37, №3. -P. 437-472.

113. Niecke E. Ein phosphor(V) derivat der koordinationszahle 3: Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran. / Niecke E., Flick W. // *Angew. Chem.* -1974. -Vol. 86, №3. -P. 128-129.
114. Niecke E. Syntese und zerfall von  $\lambda^3$ -bzw.  $\lambda^5$ -tetrazaphospholenen. / Niecke E., Schafer H.C. // *Chem. Ber.* -1982. -Vol. 115, №1. -P. 185-200.
115. Pohl S. Die kristall- und molekulstruktur von [bis(trimethylsilyl)amino] bis(trimethylsilylimino)phosphoran. / Pohl S., Krebs B. // *Chem. Ber.* -1977. -Vol. 110, №9. -P. 3183-3189.
116. Pohl S. Struktur dez 1:1-addukts aus aminoiminophosphan und *tert*-butylazid. / Pohl S., Niecke E., Schafer H.C. // *Angew. Chem.* -1978. -Vol. 90, №2. -P. 135-136.
117. Pohl S. Phosphor(V) mit trigonal-planarer koordination. / Pohl S., Niecke E., Krebs B. // *Angew. Chem.* -1975. -Vol. 87, №8. -P. 284-285.
118. Романенко В.Д. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора с (P-P) $\pi$ -связью фосфор-элемент: Автореф. дис. д-ра хим. наук.- Киев, 1987.- 32 с.
119. Markovski L.N. A general method for the synthesis of phosphodiimidic amides. / Markovski L.N., Romanenko V.D., Ruban A.V. // *Synthesis.* -1979. -№10. -P. 811-813.
120. Scherer O.J. Element-organic amino-imino compounds.19. aminoiminothiophosphoranes- $\sigma^3, \lambda^5$ -phosphazenes. / Scherer O.J., Kulbach N., Glassel W. // *Z. Naturforsch. B.* -1978. -Vol.32, №3. -P. 652-656.
121. Брусиловец А.И. Реакции тетрахлоридов циркония и гафния с N,N-бис(триметилсилил)амид-N'-третбутилимиду тиофосфеновой кислотой. / Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Трачевский В.В. // *Журн. Общ. Химии*, -1995, Т-65, №11, с. 1816-1818.
122. Брусиловец А.И. Строение продукта присоединения хлористого метилена к комплексу тетрахлорида циркония с 1-трет-бутил-2,4,4-триметил-2-тио-3-триметилсилил-1,3,2,4-диазофосфасилатедином / Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Чернега А.Н. // *Журн. Общ. Химии*, -1995, Т-65, №11, с. 1819-1822.
123. Брусиловец А.И. Реакции хлоридов некоторых металлов с N,N-бис(триметилсилил)амид-N'-третбутилимиду тиофосфеновой кислотой. / Брусиловец А.И., Трачевский В.В., Колесниченко В.И. // *Докл. АН Укр.ССР.* – 1990, – Сер.Б, №9, – с. 34-36.
124. Germa H. Composes phosphores possedand La structure -P=(=). / Germa H., Navech J. // *Phosphorus. Sulfur Silicon Relat Elem.* -1986. -Vol. 26, №3. -P. 327-382.
125. Niecke E. Four-Membered Phosphorus-Nitrogen-Metal Heterocycles with Zwitterionic Structure. / Niecke E., Kröher R., Pohl S. // *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* – 1977. – Vol. 16, № 12. – P. 864-865.
126. Брусиловец А.И. Реакции трихлоридов алюминия, галлия и индия с N,N-бис(триметилсилил)амид-N'-третбутилимидом тиофосфеновой кислоты. / Брусиловец А.И. // *Журн. Общ. Химии*, -1998, Т-68, №7, с. 1109-1111.

127. Романенко В.Д. Взаимодействие амидов диимидофосфеновых и имидотиофосфеновых кислот ( $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоразилидов)имидов с литий органическими соединениями. / Романенко В.Д., Шульгин В. Ф., Скопенко В.В // Журн. Общ. Химии.- 1985.- Т.55, №3.- С. 538-543.
128. Романенко В.Д. Новый подход к синтезу хелатирующих лиганджов типа  $[R(R_2'N)P(NR')_2]^-$ . / Романенко В.Д., Шульгин В. Ф., Брусиловец А. И. // Журн. Общ. Химии.- 1983.- Т.53, №6.- С. 1428-1429.
129. Романенко В.Д. Реакции амидов диимидофосфеновых и имидотио-(селено)фосфеновых кислот ( $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоримидов) с алюминий органическими соединениями. / Романенко В.Д., Шульгин В.Ф., Скопенко В.В. [et al.] // Журн. Общ. Химии.- 1985.-Т. 55, №2.- С. 282-291.
130. Романенко В.Д. Взаимодействие амидов тио-и селеноимидофосфеновых кислот с триметилалюминием. / Романенко В.Д., Шульгин В.Ф., Брусиловец А.И.// Журн. Общ. Химии.- 1983.-Т. 53, №1.- С. 240-241.
131. Чернега А. Н. Строение фосфорорганических соединений. Часть XXXII. Рентгеноструктурное исследование 1,3-бис(триметилсилил)-2-бис(триметилсилил)амино-2,4,4-трифенил-1,3,2,4-диазафосфалюметидина и 2-бис(триметилсилил)амино-3-трет.-бутил-2,4,4-трифенил-1,3,2,4-тиаазафосфалюметидина. / Чернега А. Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // Журн. Структ. Химии.- 1985.- Т.26, №5.- С. 120-130.
132. Романенко В.Д. Взаимодействие амидов диимидофосфеновой кислоты с триметилалюминием. / Романенко В.Д., Шульгин В. Ф., Брусиловец А. И. // Журн. Общ. Химии.- 1982.-Т. 52, №11.- С. 2648-2649.
133. Марковский Л.Н. Новый тип координационно ненасыщенных комплексов циркония  $(1Y):N,N,N'$ -трис(триметилсилил)диамидо- $N''$ -триметилсилил- $P$ -метилфосфонимидато]-трихлороцирконий  $(1Y)$ . Молекулярная структура продукта его реакции с тетрагидрофураном. / Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Шульгин В. Ф. // Журн. Общ. Химии.- 1985.-Т. 55, №8.- С. 1752-1759.
134. Чернега А.Н. Молекулярная структура  $[N,N,N'$ -трис(триметилсилил)диимидо- $N''$ -триметилсилилметилфосфонимидато]тетрагидрофурантрихлорциркония  $(IV)$ . / Чернега А.Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // Укр. Хим. Журн.- 1986.-Т. 52, №3.- С. 327-352.
135. Шульгин В. Ф. Реакции амидов имидофосфенистой кислоты с органическими соединениями переходных металлов: Автореф. дис. канд. хим. наук.- Киев, 1985.- 24 с.
136. Романенко В.Д. Стабилизированный  $N,N,N',N''$ -тетракис(триметилсилил)диамидофосфонимидатным лигандом комплекса цинка с координационным числом -3. / Романенко В.Д., Шульгин В. Ф., Скопенко В. В. // Журн. Общ. Химии.- 1984.- Т.54, №12.- С. 2791-2792.
137. Романенко В.Д. Синтез и молекулярная структура  $[N,N,N'$ -троис(триметилсилил)диамидо- $N''$ -триметилсилил- $P$ -

- фенилфосфонимидато]фенилцинк. / Романенко В.Д., Шульгин В. Ф. // Журн. Общ. Химии.- 1987.- Т.57, №10.- С. 2229-2234.
138. Scherer O.J. Niederkoordinierte phosphor-, arsen-, antimon- und bismut-mehrfachbindungssysteme als komplexliganden. / Scherer O.J. // Angew. Chem.- 1985. -Vol. 97, №11. -P. 905-924.
139. Scherer O.J. Mangan-Komplexe mit „end-on“-und spirocyclisch-gebundenen  $\sigma^3, \lambda^5$ -Phosphasen-Liganden. / Scherer O.J., Kerth J., Balbach B.K. [et al.] // Angew. Chem.- 1982. -Vol. 94, №2. -P. 149.
140. Scherer O.J. Synthese und struktur eines funffach koordinierten mangan(I)-komplexes. / Scherer O.J., Kerth J., Sheldrick W.S. // Angew. Chem.- 1984. - Vol. 96, №2. -P. 157-158.
141. Scherer O.J. Phosphorus-nitrogen compounds as complwex ligands. / Scherer O.J., Kerth J., Anselmans R. // Phosphorus. Sulfur Silicon Relat Elem.- 1983.- V. 18, №12.- P. 271-274.
142. Scherer O.J. Synthesis of a binuclear diazaphosphasiletidine sulfide rhenium complex amino(imino)thiophosphorane . / Scherer O.J., Kerth J. // J. Organometal. Chem.- 1983. -Vol. 243. -P. 33-36.
143. Scherer O.J. Polycyclische Phosphor-Stikstoff-Rhenium(1)-Komplexe. / Scherer O.J., Quintus P., Sheldrick W.S. // Chem. Ber.- 1987. -Vol. 120, №7. - P. 1183-1190.
144. Scherer O.J.  $P(NMe_3)_3^-$ -ein Derivat des monomeren Metaphosphat-ions alsBaustain fureinen tricyclisch en Rheniumkomplex. / Scherer O.J., Kerth J., Ziegler M. // Angew. Chem.- 1983. -Vol. 95, №6. -P. 510-511.
145. Русанов Э.Б. Строение продуктов присоединения алкоксидов титана к  $N,N,N',N''$ -тетракис(триметилсилил)амиду диимидофосфеновой кислоты и  $N,N$ -бис(триметилсилил)амид- $N'$ -третбутилимиду тиофосфеновой кислоты. / Русанов Э.Б., Брусиловец А.И., Чернега А.Н. // Журн. Общ. Химии, -1992, Т-62, №11, с. 2551-2558.
146. Брусиловец А.И. Реакции пентаизопророксидов ниобия и тантала с  $N,N,N',N''$ -тетракис(триметилсилил)амидом диимидофосфеновой кислотой. / Брусиловец А.И., Трачевский В.В., Аверков А.И. // Журн. Общ. Химии, -1990, Т-60, №6, с. 1435-1436.
147. Брусиловец А.И. Реакции алкоксидов ниобия, тантала, циркония и олова с  $N,N,N',N''$ -тетракис(триметилсилил)амидом диимидофосфеновой кислоты / Брусиловец А.И., Трачевский В.В., Русанов Э.Б. // Доп. НАН України.- 1996. -№5, С. 108-111.
148. Брусиловец А.И. Реакции алкоксидов ниобия, тантала, олова и циркония с  $N,N$ -бис(триметилсилил)амид- $N'$ -третбутилимидом тиофосфеновой кислоты./ Брусиловец А.И., Корендович И.В. // Укр. хим. журнал. - 1997. Т-63, №12, С. 84-88.
149. Брусиловец А.И. Реакции алкоксидов титана с  $N,N$ -бис(триметилсилил)амид- $N'$ -третбутилимидом тиофосфеновой кислоты. / Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Бджола В.Г. // Доп. НАН України. - 1996. -№8, С. 130-134.

150. Брусиловец А.И. Реакции алкоксихлоридов титана с N,N,N',N''-тетраakis(триметилсилил)амидом диимидофосфеновой кислотой / Брусиловец А.И. // Докл. АН Укр.ССР. – 1990, – Сер.Б, №4, – с. 34-36.
151.  $\eta^2$ -Koordinierte  $\sigma^3$ -phosphazene. / Scherer O.J., Jungmann H., Kruger C. [et al.] // Chem. Ber.- 1984. -Vol. 117, №7. -P. 2382-2392.
152. Keim W. Neuartige nickel- und palladium- komplexe mit aminobis(imino)phosphoran-liganden zur polymerization von ethylen. / Keim W., Appel R., Storeck A. // Angew. Chem.- 1981. -Vol. 93, №1. -P. 91-92.
153. Scherer O.J. Palladium-und Platin Komplexe mit Chalkogenphosphorsaaurediamid-Derivaten als Liganden. / Scherer O.J., Fortinger K., Kaub J. [et al.] // Chem. Ber.- 1983. -Vol. 119, №9. -P. 2731-2747.
154. Purification of Laboratory Chemicals (5<sup>th</sup> edition) / Armarego W.L.F., Chai C.L.L. // - Great Britain: Butterworth-Heinemann Publ., Elsevier, 2003.
155. Oxford Diffraction 2003 CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Poland, Wrocław, Poland.
156. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. - 2008. –Vol. A64, -P. 112-122.
157. Niecke E. [Bis(trimethylsilyl)amino] [(trimethylsilyl) imino]phosphane, a Phosphazene with Tervalent Phosphorus. / Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1973. – Vol. 12, № 7. – P. 585-586.
158. Schäfer H. Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns. / Schäfer H., Schnering H.-G. V., Tillack J [et al.] // Z.Anorg.Allg.Chem. -1967. – Vol. 353, № 5-6. – P. 281-310.
159. РУКОВОДСТВО ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ. / Брауэр Г. // Том 5. Мир, 1985. - 360 с.
160. Hexaisopropoxyditungsten and Dodecaisopropoxytetraungsten:  $W_2(O-i-Pr)_6$  and  $W_4(O-i-Pr)_{12}$ . 1. Preparation, Structure, and Bonding. The First Example of a Metal-Metal Triple Bond and Its 12-Electron Cluster. Analogies with Ethyne and Cyclobutadiene. / Chisholm M.H., Clark D.L., Folting K. [et al.]. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, № 25. – P. 7750–7761.
161. Seyferth K. Komplexkatalyse : XII. Nitrido-molybdän(VI)-Komplexe; ein neuer Typ von Hochaktiven Präkatalysatoren für die Olefinmetathese. / Seyferth K., Taube. R. // J. Organomet. Chem. – 1982. – Vol. 229, № 2. – P. C19–C23.
162. Close M.R. Synthesis and Structure of  $WNC l_3$  and Evidence for Structural Modifications with Bound Chlorocarbon Solvents. / Close M.R., McCarley R.E. // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, № 19. – P. 4198–4201.
163. Crouch P.C. The high yield synthesis of the tungsten(VI) oxyhalides  $WOCl_4$ ,  $WOBr_4$  and  $WO_2Cl_2$  and some observation on tungsten(VI) bromide and tungsten(V) chloride. / Crouch P.C., Fowles G.W.A., Walton R.A. // Inorg. Nucl. Chem. -1970. -Vol. 32, -P. 329-333.

164. Кучейко С.И. Об алкоголятах вольфрама ряда  $W(OR)_6$  / Кучейко С.И., Турова Н.Я., Козлова Н.И. // Координац. химия. -1985. –Т. 11, №12. -С. 1656-1662.
165. Fenske D. Synthesen und Strukturen der phosphor- und stickstoffverbrückten Übergangsmetallkomplexe  $[Pd(NPhPPh_2)(PPh_3)]_2$ ,  $[Pd(NPhPPh_2)_2 \cdot Li(thf)]_2$ ,  $[Pd(NPhPPh_2)Cl \cdot Li(thf)_3]_2$ ,  $[M(NPhPPh_2)(HNPhPPh_2)]_2$  (M Pd, Pt),  $[M\{Ph_2P(NPh)_2\}_2]$  (M Co, Ni),  $[Ni(PPh_2)\{Ph_2P(NPh)_2\}]_2$  und  $[Ni_2(PPh_2)(NPhPPh_2)(HNPhPPh_2)_3]$ . / Fenske D., Maczek B., Maczek K. // Z.Anorg.Allg.Chem. –1997. –Vol. 623, №7. –P. 1113–1120.
166. Sue T. Zirconium(IV) Tris(phosphinoamide) Complexes as a Tripodal-Type Metalloligand: A Route to Zr–M (M = Cu, Mo, Pt) Heterodimetallic Complexes. / Sue T., Sunada Y., Nagashima H. // Eur. J. Inorg. Chem. –2007. –Vol. 2007, №18. –P. 2897–2908.
167. Activation of Aryl Germanium(II) Chlorides by  $[Mo(PMe_3)_6]$  and  $[W(\eta^2-CH_2PMe_2)H(PMe_3)_4]$ : A New Route to Metal–Germanium Triple Bonds. / Filippou A.C., Weidemann N., Philippopoulos A.I. [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. –2006. –Vol. 45, №36. –P. 5987–5991.
168. (P,P-Dimethylphosphino)methyl Chromate(II) Complexes— $[\{Li(thf)\}_2Cr_2(CH_2PMe_2)_6]$ , the First Homoleptic (Phosphino)methyl Transition Metal Complex. / Steinborn D., Neumann O., Bruhn C. [et al.] // Chem. Eur. J. –1998. –Vol. 4, №11. –P. 2204–2210.
169. The remarkable role of steric factors in the reactions of alkynes (HCCH and MeCCMe) with ditungsten hexa-alkoxides: crystal and molecular structures of  $W_2(OPri)_6(py)_2(\mu-C_2H_2)$ ,  $W_2(OCH_2But)_6(py)_2(\mu-C_2Me_2)$ , and  $W_2(OPri)_6(\mu-C_4R_4)(C_2R_2)$ , where R = H and Me (py = pyridine). / Chisholm M.H., Folting K., Hoffman D.M. [et al.] // Chem. Soc. Chem. Commun. –1983. –P. 589-591.
170. Alkyne adducts of ditungsten hexaneopentoxide and alkylidyne-capped tritungsten compounds supported by neopentoxide ligands. / Chisholm M.H., Conroy B.K., Folting K. [et al.] // Organometallics. –1986. –Vol. 5, №12. –P. 2457–2465.
171. Graham T.W. Reactivity of electrophilic  $\mu$ -phosphinidene complexes with heterocumulenes: formation of the first  $\sigma$ - $\pi$ -aminophosphaimine complexes  $[Mn_2(CO)_8\{\mu-\eta^1, \eta^2-P(NiPr_2)NR\}]$  and diazoalkane insertions into metal–phosphorus bonds. / Graham T.W., Udachina K.A., Carty A.J. // Chem. Commun. –2005. –P. 4441-4443.
172. Reactivity of acryloyl chloride towards the anion  $[Cp_2(CO)_4Mo_2(\mu-PPhH)]^-$ ; synthesis of an unusual phosphalkene. / Davies J.E., Mays M.J., Raithby P.R. [et al.] // Chem. Commun. –1999. –P. 2455-2456.
173. Alkenyl Derivatives of the Unsaturated Dimolybdenum Hydride Complex  $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ . / Alvarez M.A., Garca M.E., Ramos A. [et al.] // Organometallics. –2007. –Vol. 26, №23. –P. 5454–5467.
174. Chisholm M.H. Dimolybdenum compound (iso-PrO) $_3$ Mo.tplbond.Mo(CH $_2$ Ph) $_2$ (O-iso-Pr)(PMe $_3$ ): the first example of a compound containing a triple bond uniting three- and four-coordinate

- molybdenum atoms and the observation of phosphine-promoted, reversible benzyl-alkoxy migrations at the (M.tplbond.M)<sub>6+</sub> center. / Chisholm M.H., Huffman J.C., Tatz R.J. // *J. Am. Chem. Soc.* –1984. –Vol. 106, №18. –P. 5385–5386.
175. Metal alkoxides - models for metal oxides. 11. Synthesis and properties of mixed alkyl/aryl/benzyl alkoxides of formula 1,2-W<sub>2</sub>R<sub>2</sub>(OR')<sub>4</sub> and W<sub>2</sub>R(OR')<sub>5</sub>(M.tplbond.M). / Chisholm M.H., Eichhorn B.W., Folting K. [et al.] // *Organometallics*. –1986. –Vol. 5, №8. –P. 1599–1606.
176. Crystallographic Structural Database, CSD version 5.31 (November 2009).
177. Furstner A. Alkyne Metathesis: Development of a Novel Molybdenum-Based Catalyst System and Its Application to the Total Synthesis of Epothilone A and C. / Furstner A., Mathes C., Lehmann C.W. // *Chem. Eur. J.* –2001. –Vol. 7, №24. –P. 5299–5317.
178. Tungsten-Carbon, Carbon-Carbon, and Carbon-Hydrogen Bond Activations in the Chemistry of 1,2-W<sub>2</sub>R<sub>2</sub>(OR')<sub>4</sub> (W.tplbond.W) Complexes. 4. Phosphine- and Amine-Promoted Ligand Migrations and .alpha.-CH Activations in the Formation of Alkylidynehydridoditungsten Compounds. / Blau R.J., Chisholm M.H., Eichhorn B.W. [et al.] // *Organometallics*. –1995. –Vol. 14, №4. –P. 1855–1869.
179. Direct observation of ligand migration in the reversible addition of trimethylphosphine to 1,2-Mo<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(OPr-iso)<sub>4</sub> and structural characterization of (Me<sub>3</sub>P)(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iso-PrO)Mo.tplbond.Mo(OPr-iso)<sub>3</sub> and 1,2-Mo<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(OPr-iso)<sub>4</sub>(dmpm), where dmpm = bis(dimethylphosphino)methane. / Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C. [et al.] // *Organometallics*. –1992. –Vol. 11, №12. –P. 4029–4036.
180. Tungsten–Lead Triple Bonds: Syntheses, Structures, and Coordination Chemistry of the Plumbilydyne Complexes trans-[X(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>WPb(2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]. / Filippou A.C., Weidemann N., Schnakenburg G. [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2004. –Vol. 43, №47. –P. 6512–6516.
181. Manke D.R. Eclipsed M<sub>2</sub>X<sub>6</sub> Compounds Exhibiting Very Short Metal–Metal Triple Bonds. / Manke D.R., Loh Z.-H., Nocera D.G. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43, № 12. – P. 3618–3624.
182. Su K. Molecular Routes to Metal Oxides and Metal Silicates. Synthesis and Thermal Decomposition Studies of Eclipsed Mo<sub>2</sub>[O<sub>2</sub>Si(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> and W<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[O<sub>2</sub>Si(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[OSi(OH)(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. / Su K., Tilley T.D. // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9, № 2. – P. 588–595.
183. Cotton F.A. W<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(NHR)<sub>2</sub>(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Molecules. 3. Bidentate Phosphine Complexes of Bis(tert-butylamido)tetrachloroditungsten. Preparation and Structural Characterization of cis,cis-W<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(NHCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L-L) (L-L = dmpm, dmpe, dppm, dppe). / Cotton F.A., Dikarev E. V., Wong W.-Y. // *Inorg.Chem.* – 1997. – Vol. 36, № 1. – P. 80–85.
184. Direct observation of ligand migration in the reversible addition of trimethylphosphine to 1,2-Mo<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(OPr-iso)<sub>4</sub> and structural characterization of (Me<sub>3</sub>P)(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iso-PrO)Mo.tplbond.Mo(OPr-iso)<sub>3</sub> and 1,2-Mo<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(OPr-iso)<sub>4</sub>(dmpm), where dmpm =

- bis(dimethylphosphino)methane. / Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C. [et al.] // *Organometallics*. – 1992. – Vol. 11, № 12. – P. 4029–4036.
185. Cotton F.A. Tetrakis[bis(difluorophosphino)methylamine] dichlorodimolybdenum. A new type of compound with a metal-metal triple bond. / Cotton F.A., Ilsley W.H., Kaim W. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, № 6. – P. 1918–1923.
  186. The synthesis and X-ray crystal structure of a tetranuclear spirocyclic tungsten complex with two metal-metal triple bonds. / Bradley D.C., Dawes H.M., Hursthouse M.B. [et al.] // *Polyhedron*. – 1988. – Vol. 7, № 19-20. – P. 2049-2051.
  187. Stereochemistry of R<sub>2</sub>PX<sub>2</sub>- ligands (X<sub>2</sub> = S<sub>2</sub>, OS or O<sub>2</sub>) in molybdenum(II) dimers and polymers. A facile isomerization about the quadruple bonded molybdenum core. / Burk J.H., Whitwell II G.E., Lemley J.T. [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1983. – Vol. 22, №9. – P. 1306–1314.
  188. Sundaresan C.N. A supramolecular assembly dominated by N–HS hydrogen bonds: Structure of 2-thioureidobenzoxazole by single crystal X-ray diffraction. / Sundaresan C.N., Dixit S., Venugopalan P. // *J. Mol. Struct.* – 2004. – Vol. 693, №1-3. – P. 205-209.
  189. Trialkoxynitridomolybdenum compounds: (RO)<sub>3</sub>Mo.ident.N. Preparation, structures (R = tert-Bu and iso-Pr), and comparisons with a tungsten analog (R = tert-Bu). / Chan D.M.-T., Chisholm M.H., Folting K. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25, № 23. – P. 4170–4174.
  190. Terminal Phosphide and Dinitrogen Molybdenum Compounds Obtained from Pnictide-Bridged Precursors. / Cherry J.-P.F., Stephens F.H., Johnson M.J.A. [e al.] // *Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 40, № 27. – P. 6860–6862.
  191. Kim G.-S. Synthesis and molecular structure of di-and tetra-nuclear nitrido(oxo)molybdenum(VI) compounds containing trimethylsiloxy and n-base ligands. / Kim G.-S., DeKock C.W. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* . – 1989. – P. 1166-1168.
  192. Watson D.A. Zirconium Bis(Amido) Catalysts for Asymmetric Intramolecular Alkene Hydroamination. / Watson D.A., Chiu M., Bergman R.G. // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25, № 20. – P. 4731–4733.
  193. Ruck R.T. Reactions of Imines with Azazirconacyclobutenes and Generation of Electron-Deficient Imidozirconocene Complexes. / Ruck R.T., Bergman R.G. // *Organometallics* . – 2004. – Vol. 23, № 10. – P. 2231–2233.
  194. Recent Advances in the Synthesis of N-Heteroatom Substituted Imido Complexes Containing a Nitrido Bridge [M=N–E] (M = Group 4, 5 and 6 Metal, E = B, Si, Ge, P, S). / Weber K., Korn K., Schorm A. [et al.]. // *Z.Anorg.Allg.Chem.* – 2003. – Vol. 629, № 5. – P. 744–754.
  195. Hosmane N.S. Dimethyl(thio)[(trimethylsilyl)amino]phosphorane. / Hosmane N.S., Arif A.M., Cowley A.H. // *Acta Cryst. C*. – 1987. – Vol. C43. – P. 2013-2015.
  196. Titanium complexes of bis(1°-amido)cyclodiphosph(III)azanes and bis(1°-amido)cyclodiphosph(V)azanes: facial versus lateral coordination. / Moser

- D.F., Carrow C.J., Stahl L. [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – P. 1246-1252.
197. Synthese und Kristallstruktur der Spiro-Verbindung [(i-Pr)<sub>2</sub>P(S)NSiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. / Raubold T., Freitag S., Herbst-Irmer R. [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1993. – Vol. 619, № 5. – P. 951–953.
198. Arun K.T. Near-Infrared Fluorescent Probes: Synthesis and Spectroscopic Investigations of A Few Amphiphilic Squaraine Dyes. / Arun K.T., Ramaiah D. // J. Phys. Chem. A – 2005. – Vol. 109. – P. 5571-5578.
199. Ylidene→Iminophosphine Coordination Complexes and Reversible Dissociation of Dichlorophosphetidines. / Burford N., Dyker C.A., Phillips A.D. [et al.] // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43, № 23. – P. 7502-7507.
200. Fabian L. A list of organic kryptoracemates. / Fabian L.; Brock C.P. // Acta Cryst. B – 2010. – Vol. B66. – P. 94-103.

Додатки  
Додаток А

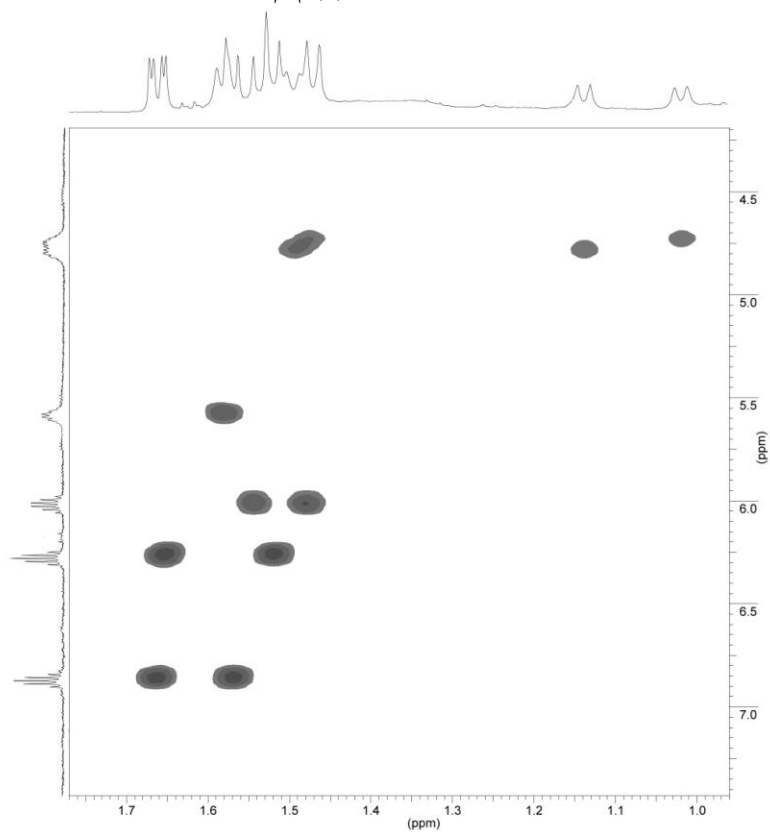


Рис. А1. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (1)

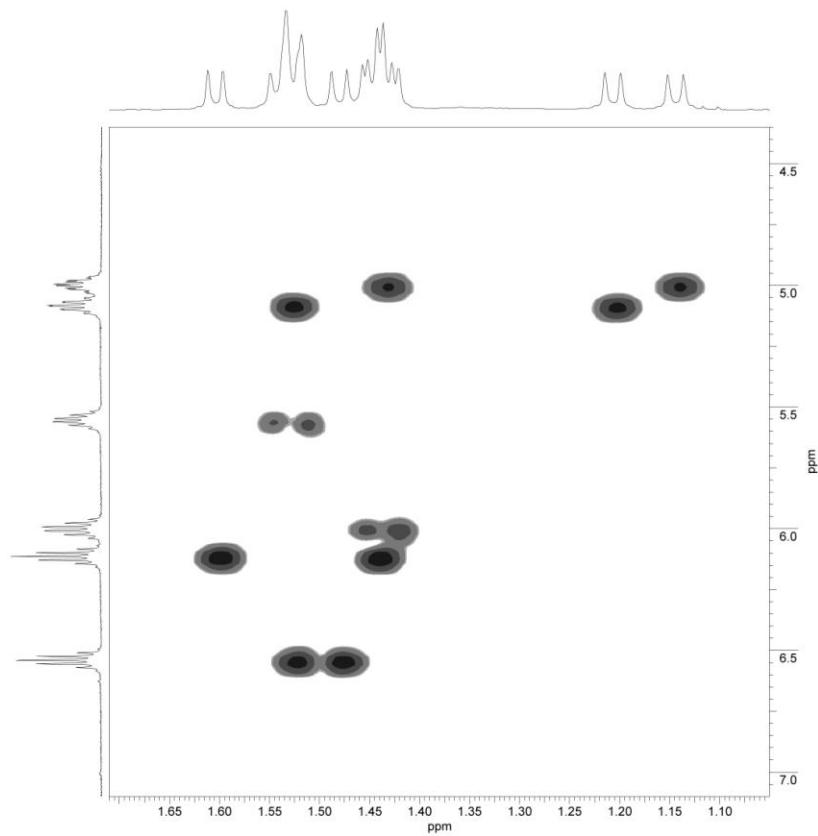


Рис. А2. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (4)

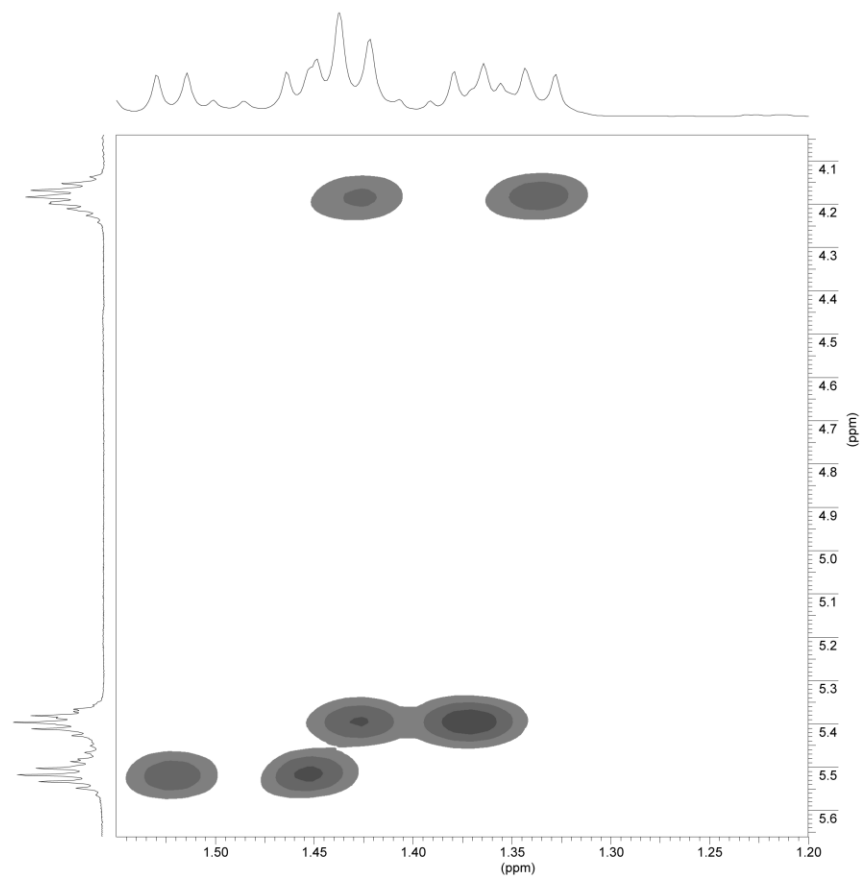


Рис. А3. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (11)

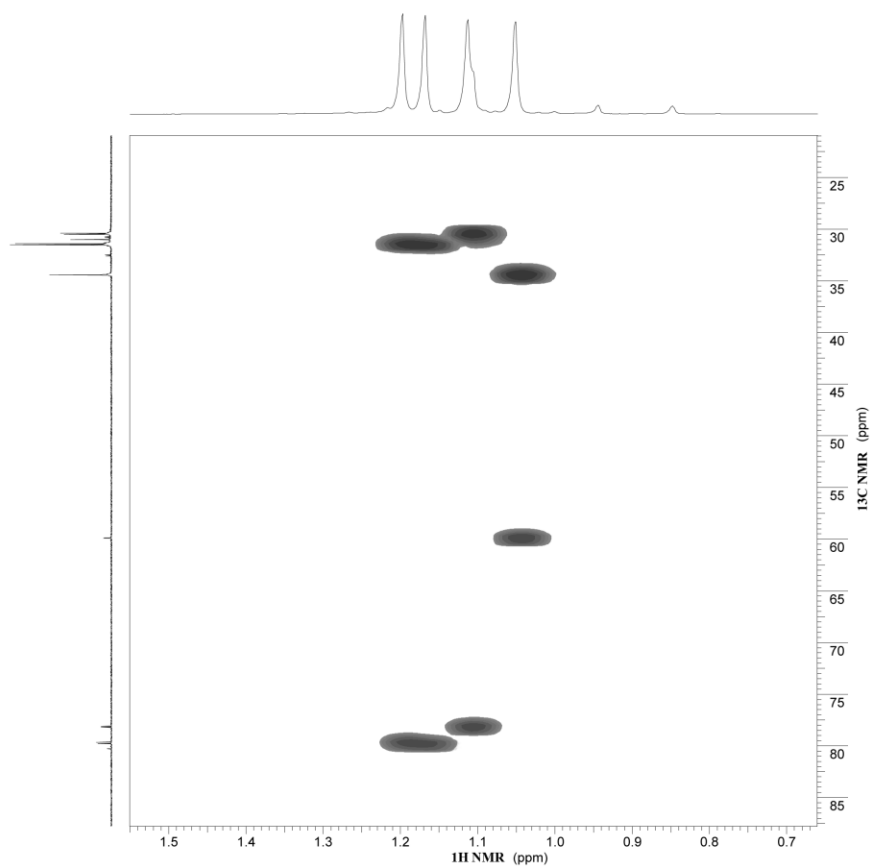


Рис. А4. 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ЯМР кореляція (HMQC) для сполуки (8)

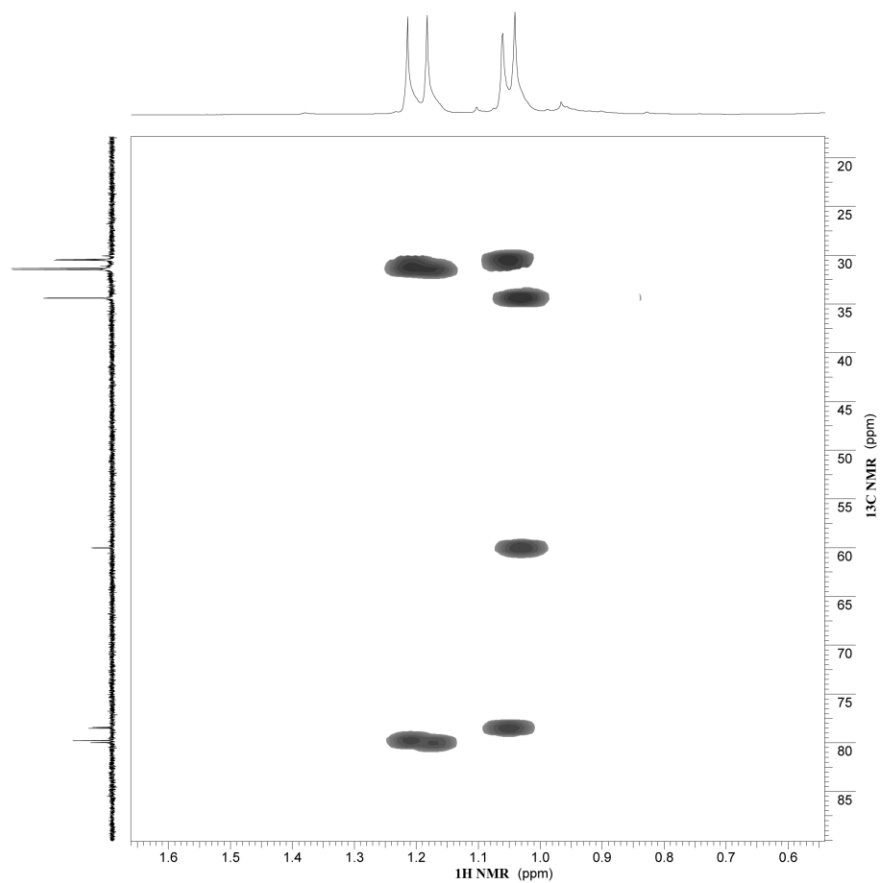


Рис. А5. 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ЯМР кореляція (HMBC) для сполуки **(16)**

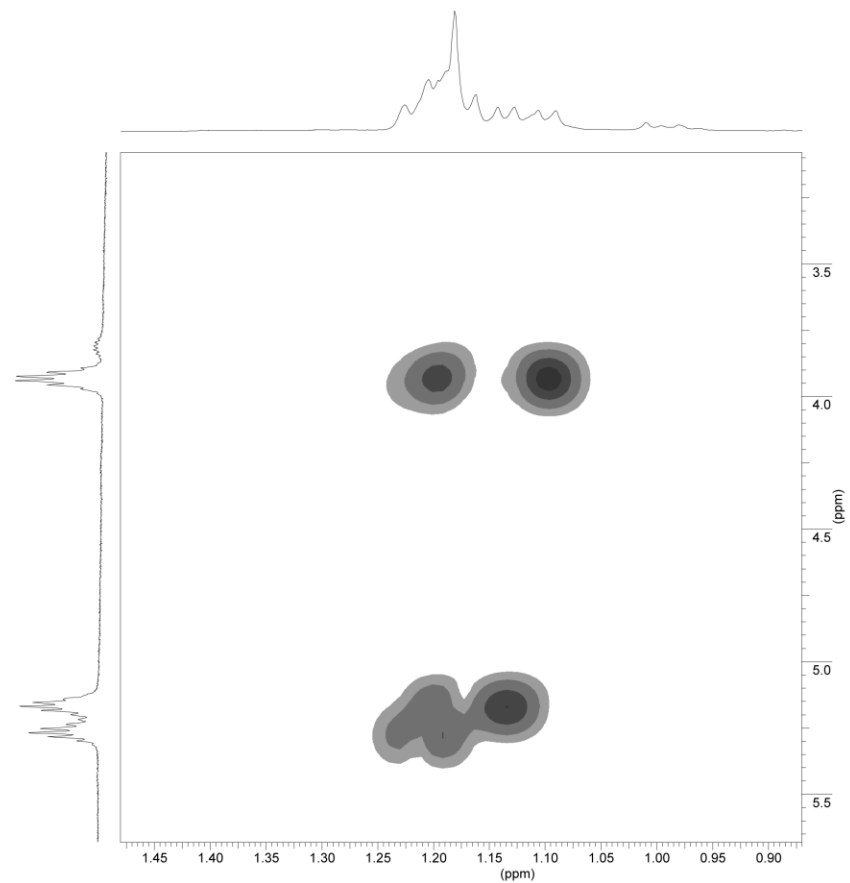


Рис. А6. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки **(12)**

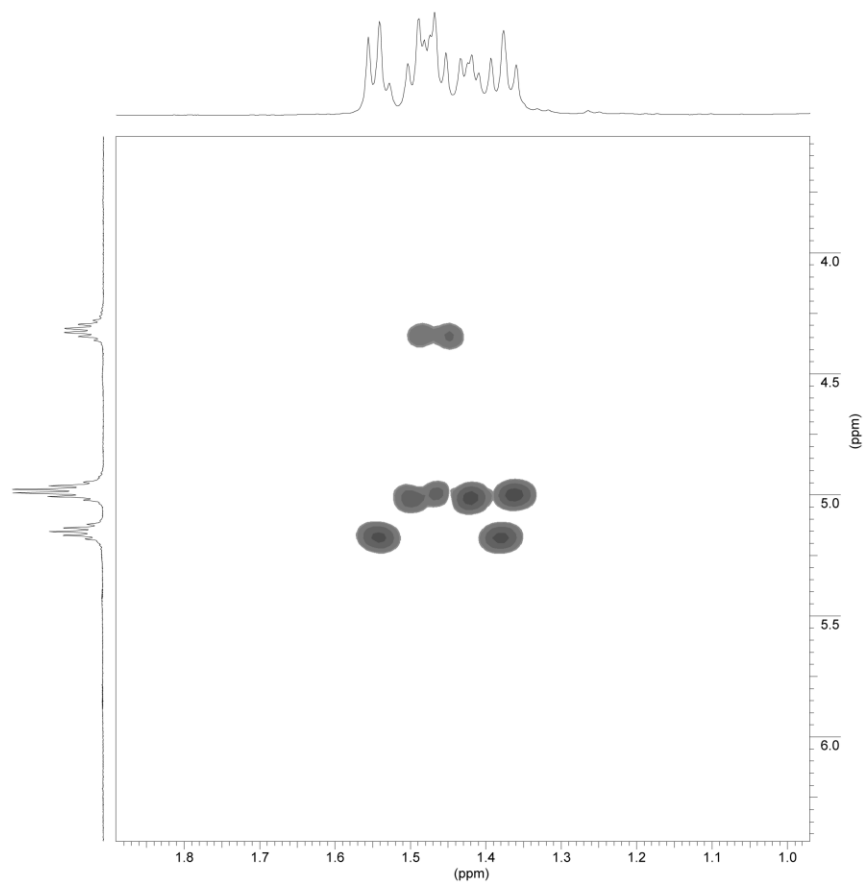


Рис. А7. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (23)

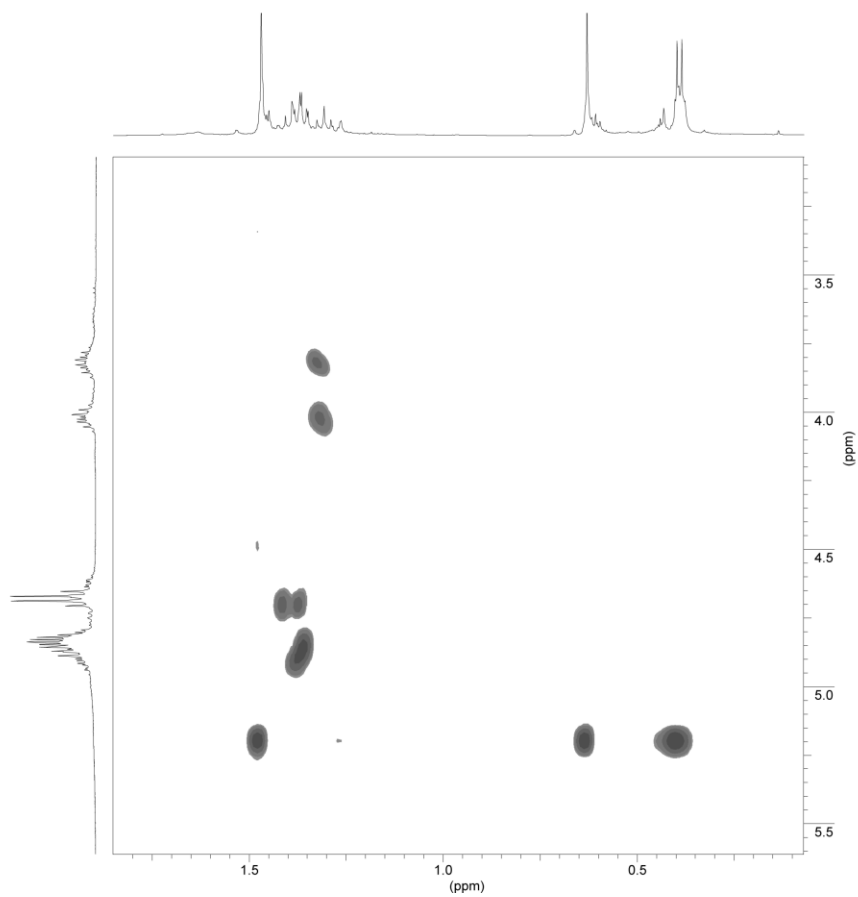


Рис. А8. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (20)

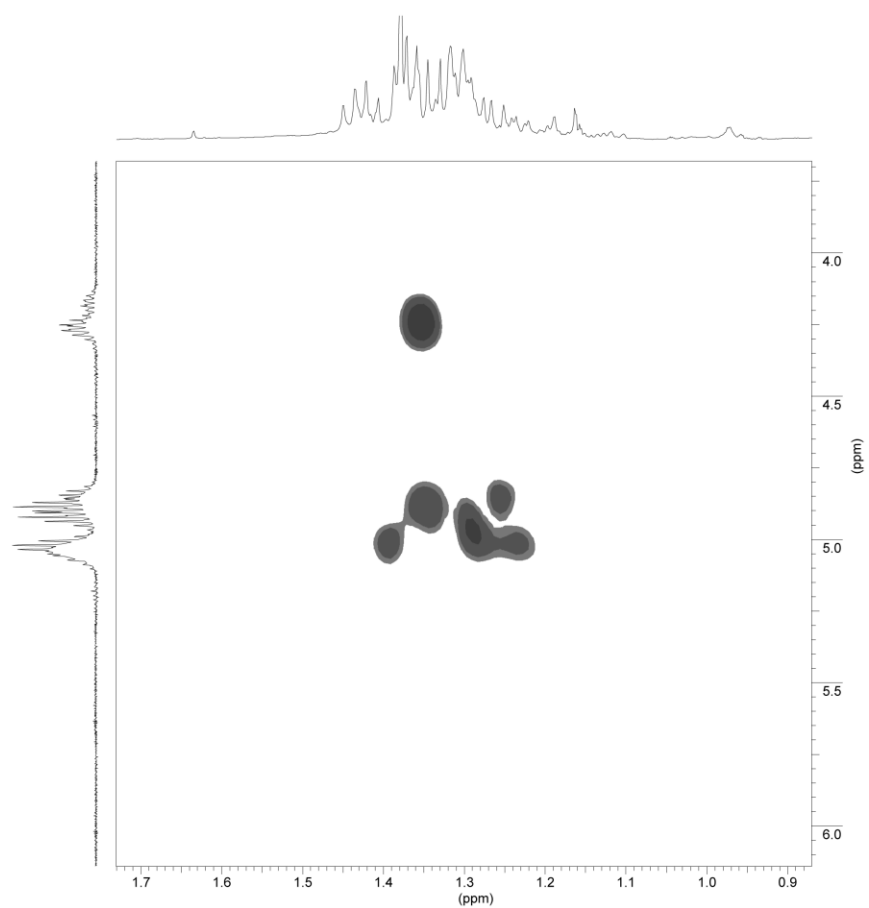


Рис. А9. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (24)

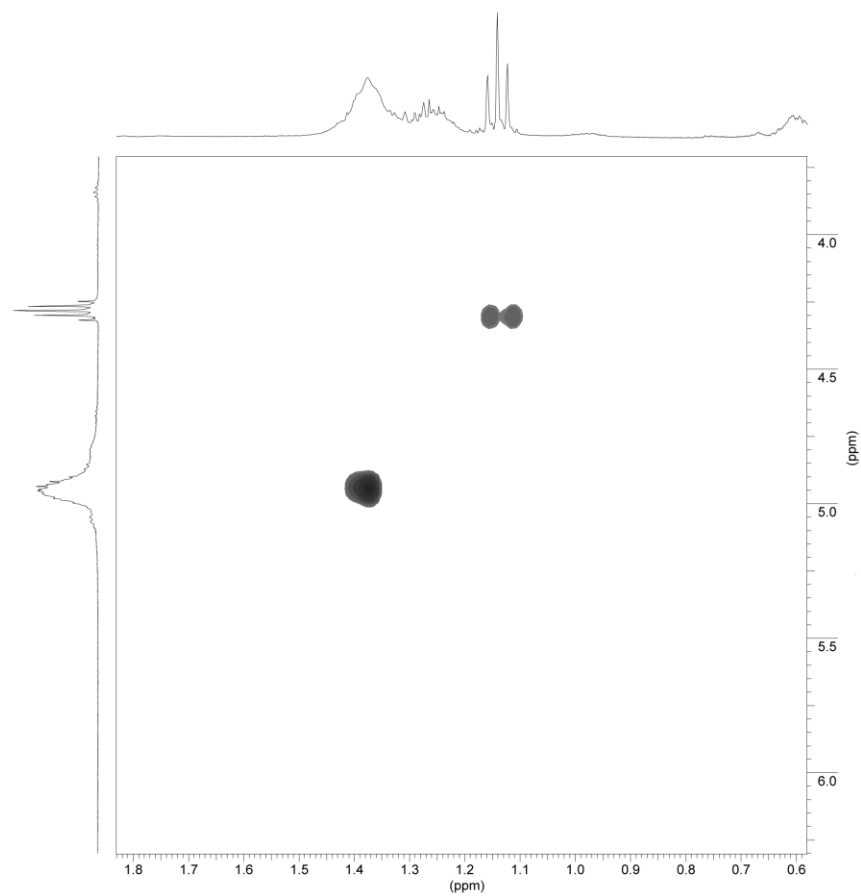
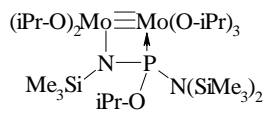
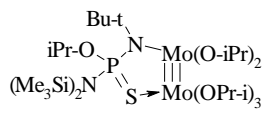
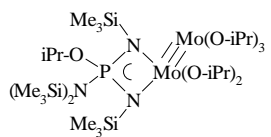
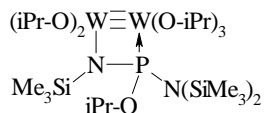
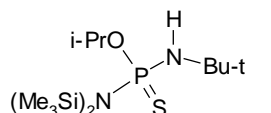
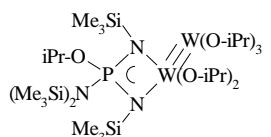


Рис. А10. 2D  $^1\text{H}$  ЯМР кореляція (COSY) для сполуки (22)

Дані елементного аналізу для сполук (1 - 25).

Сполука	Брутоформула	Розраховано , %		
		Знайдено		
		C	H	N
<b>1</b>	 $(iPr-O)_2Mo \equiv Mo(O-iPr)_3$ $Me_3Si-N-P-N(SiMe_3)_2$ $iPr-O$ $C_{27}H_{69}Mo_2N_2O_6PSi_3$	$\frac{39.31}{38.99}$	$\frac{8.43}{8.25}$	$\frac{3.40}{3.21}$
<b>2</b>	 $Bu-t$ $iPr-O$ $(Me_3Si)_2N$ $S \rightarrow Mo(OPr-i)_3$	$\frac{39.99}{39.91}$	$\frac{8.27}{8.13}$	$\frac{3.33}{3.19}$
<b>3</b>	 $Me_3Si$ $iPr-O$ $(Me_3Si)_2N$ $Me_3Si$	$\frac{39.50}{39.23}$	$\frac{8.62}{8.48}$	$\frac{4.61}{4.52}$
<b>4</b>	 $(iPr-O)_2W \equiv W(O-iPr)_3$ $Me_3Si$ $iPr-O$ $N(SiMe_3)_2$	$\frac{32.40}{32.31}$	$\frac{6.95}{6.86}$	$\frac{2.80}{2.85}$
<b>5</b>	 $i-PrO$ $H$ $N-Bu-t$ $(Me_3Si)_2N$	$\frac{44.03}{43.95}$	$\frac{9.95}{9.99}$	$\frac{7.90}{7.95}$
<b>6</b>	 $Me_3Si$ $iPr-O$ $(Me_3Si)_2N$ $Me_3Si$	$\frac{33.12}{33.51}$	$\frac{7.23}{7.56}$	$\frac{3.86}{3.68}$

Сполука	Бруттоформула	Розраховано , % Знайдено		
		С	Н	Н
<b>7</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{t-Bu} \quad \text{Mo}(\text{OBu-t})_2 \\      \\  \text{N}  \end{array}  $ $\text{C}_{21}\text{H}_{54}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{PSi}_3$	<u>41.50</u> 41.43	<u>8.95</u> 8.84	<u>6.91</u> 6.97
<b>8</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{t-Bu} \quad \text{Mo}(\text{OBu-t})_2 \\      \\  \text{N}  \end{array}  $ $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{PSi}_2$	<u>44.65</u> 44.76	<u>9.20</u> 9.09	<u>7.10</u> 7.18
<b>9</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{OBu-t} \quad \text{S}-\text{Mo}(\text{OBu-t})_2 \\      \\  \text{N}  \end{array}  $ $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{PSSi}_2$	<u>42.36</u> 42.21	<u>8.73</u> 8.89	<u>6.74</u> 6.69
<b>10</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{OBu-t} \quad \text{N}-\text{Mo}(\text{OBu-t})_2 \\      \\  \text{N} \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si}  \end{array}  $ $\text{C}_{24}\text{H}_{63}\text{MoN}_4\text{O}_3\text{PSi}_4$	<u>41.47</u> 41.52	<u>9.14</u> 9.26	<u>8.06</u> 8.10
<b>11</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{i-Pr} \quad \text{Mo}(\text{OPr-i})_2 \\      \\  \text{N}  \end{array}  $ $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{PSi}_3$	<u>38.21</u> 38.41	<u>8.55</u> 8.74	<u>7.43</u> 7.40
<b>12</b>	$  \begin{array}{c}  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\  \diagdown \\  \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\  \diagup \\  \text{(H}_3\text{C)}_3\text{Si} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{i-Pr} \quad \text{Mo}(\text{OPr-i})_2 \\      \\  \text{N}  \end{array}  $ $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{PSi}_2$	<u>41.52</u> 41.70	<u>8.80</u> 9.12	<u>7.64</u> 7.57

Сполука	Брутоформула	Розраховано , % Знайдено		
		С	Н	Н
<b>13</b>	 $C_{19}H_{48}MoN_3O_3PSSi_2$	<u>39.23</u> 39.37	<u>8.32</u> 8.51	<u>7.22</u> 7.20
<b>14</b>	 $C_{21}H_{57}MoN_4O_3PSi_4$	<u>38.63</u> 38.79	<u>8.80</u> 9.04	<u>8.58</u> 8.45
<b>15</b>	 $C_{21}H_{54}N_3O_3PSi_3W$	<u>36.25</u> 36.09	<u>7.82</u> 7.70	<u>6.04</u> 5.95
<b>16</b>	 $C_{22}H_{54}N_3O_3PSi_2W$	<u>38.88</u> 38.74	<u>8.01</u> 7.90	<u>6.18</u> 6.09
<b>17</b>	 $C_{22}H_{54}N_3O_3PSSi_2W$	<u>37.13</u> 37.21	<u>7.65</u> 7.72	<u>5.90</u> 5.78
<b>18</b>	 $C_{24}H_{63}N_4O_3PSi_4W$	<u>36.82</u> 36.71	<u>8.11</u> 7.99	<u>7.16</u> 7.09



Сполука	Брутоформула	Розраховано , %		
		Знайдено		
		C	H	N
<b>25</b>		<u>35.95</u>	<u>8.04</u>	<u>5.24</u>
		35.80	7.92	5.18
	$C_{24}H_{64}N_3O_5PSi_4W$			

## Додаток Б

Основні параметри рентгеноструктурного експерименту та уточнення кристалічних структур

[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O-<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Mo≡Mo(O-<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>} (1), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(N<sup>t</sup>Bu)(O-<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Mo≡Mo(O-<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>} (2), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O-<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Mo≡Mo(O-<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>} (3), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O-<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>W≡W(O-<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>} (4), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(NH-<sup>t</sup>Bu)(O-<sup>i</sup>Pr)] (5).

№	1	2	3	4	5
Дифрактометр	Oxford Xcalibur PX	KUMA KM4	Oxford Xcalibur PX	Kuma KM-4 CCD	Oxford Xcalibur PX
Формула	C <sub>27</sub> H <sub>69</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>69</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PSSi <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>78</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> PSi <sub>4</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>69</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PSi <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> OPSSi <sub>2</sub>
Молекулярна маса	824.96	840.94	912.16	1000.78	354.64
T(K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингонія	Моноклінна	Орторомбічна	Триклінна	Моноклінна	Моноклінна
Просторова група	P 2(1)/n	P2(1)2(1)2(1)	P - 1	P2(1)/n	P 2(1)/n
a (Å)	11.643(3)	9.439(3)	11.760(3)	11.679(3)	9.942(3)
b (Å)	16.741(4)	17.008(5)	13.424(4)	16.861(4)	11.907(3)
c (Å)	21.756(6)	25.776(7)	16.339(5)	21.651(6)	17.726(5)
α (°)	90.00	90.00	88.52(3)	90.00	90.00
β (°)	99.96(3)	90.00	86.50(3)	99.88(3)	100.52(3)
γ (°)	90.00	90.00	64.50(3)	90.00	90.00
Кл-ть од-ць в комірці, Z	4	4	2	4	4
Об'єм комірки V (Å <sup>3</sup> )	4176.7(19)	4138(2)	2323.8(12)	4200.3(19)	2063.1(10)
Густина ρ <sub>розр.</sub> (г/см <sup>3</sup> )	1.312	1.350	1.304	1.583	1.142
Коеф. абсорбції μ (мм <sup>-1</sup> )	0.759	0.789	0.714	5.631	0.350
2θ <sub>max.</sub> (°)	52.00	57.16	60.00	65.00	65.16
Рефлексів: загалом	51763	53107	35863	64307	36939
незалежних (R <sub>int</sub> )	8632	10070	13203	15009	7436
Використаних	6314	7195	10678	12588	5938
Число параметрів	391	401	439	391	184
R1 [I > 2σ(I)]	0.0807	0.0447	0.0448	0.0196	0.0410
wR2 [за всіма даними].	0.1298	0.0773	0.0558	0.0304	0.0553

[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)(O-<sup>t</sup>Bu)]{(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Mo≡N} (**7 а,б,в**), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(N<sup>t</sup>Bu)(O-<sup>t</sup>Bu)]{(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Mo≡N} (**9**),  
[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O-<sup>t</sup>Bu)]{(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Mo≡N} (**10**), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O-<sup>i</sup>Pr)]{(<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Mo≡N} (**14**).

№	7 (а, б)	7 (в)	9	10	14
Дифрактометр	Oxford Xcalibur PX	Oxford Xcalibur PX	Oxford Xcalibur PX	Oxford Xcalibur PX	Oxford Xcalibur PX
Формула	C <sub>21</sub> H <sub>54</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>54</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>54</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PSSi <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>63</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PSi <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>57</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PSi <sub>4</sub>
Молекулярна маса	607.85	607.85	623.83	695.05	652.98
T(K)	110	250	120	120	100
Сингонія	Триклінна	Триклінна	Моноклінна	Орторомбічна	Орторомбічна
Просторова група	P - 1	P - 1	P2(1)/c	Pbca	Pbca
a (Å)	9.865(3)	10.082(4)	15.557(5)	19.393(6)	19.010(6)
b (Å)	17.714(5)	10.356(4)	11.920(3)	17.061(5)	16.687(5)
c (Å)	20.325(6)	18.523(7)	18.590(6)	22.629(7)	22.677(6)
α (°)	70.65(3)	83.90(4)	90.00	90.00	90.00
β (°)	77.37(3)	89.83(4)	109.73(3)	90.00	90.00
γ (°)	88.48(3)	61.91(5)	90.00	90.00	90.00
Кл-ть од-ць в комірці, Z	4	2	4	8	8
Об'єм комірки V (Å <sup>3</sup> )	3266.0(17)	1694.1(14)	3244.9(17)	7487(4)	7194(4)
Густина ρ <sub>розра.</sub> (г/см <sup>3</sup> )	1.236	1.192	1.277	1.233	1.206
Коеф. абсорбції μ (мм <sup>-1</sup> )	0.584	0.563	0.617	0.549	0.568
2θ <sub>max.</sub> (°)	65.18	60.14	65.16	65.20	70.00
Рефлексів: загалом	78806	36400	47426	76981	115343
незалежних (R <sub>int</sub> )	23295	9881	11759	13606	15779
Використаних	12600	5271	8196	7164	8917
Число параметрів	623	312	316	360	396
R1 [I > 2σ(I)]	0.0437	0.0517	0.0296	0.0467	0.0397
wR2 [за всіма даними].	0.1086	0.1064	0.0507	0.1211	0.0938

[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-PS(N<sup>t</sup>Bu)]{(<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>W=N} (**17**), [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O-<sup>t</sup>Bu)]{(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>W≡N} (**18**),  
[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O)]{W(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>} (**25**).

№	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>25</b>
Дифрактометр	Bruker APEX	Oxford Xcalibur PX	Oxford Xcalibur PX
Формула	C <sub>22</sub> H <sub>54</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PSSi <sub>2</sub> W	C <sub>24</sub> H <sub>63</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PSi <sub>4</sub> W	C <sub>24</sub> H <sub>64</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> PSi <sub>4</sub> W
Молекулярна маса	711.74	782.96	801.96
T(K)	110(2)	85(2)	100(2)
Сингонія	Моноклінна	Орторомбічна	Орторомбічна
Просторова група	P2(1)/c	Pbca	P2(1)2(1)2(1)
a (Å)	19.3209(3)	19.306(6)	11.370(4)
b (Å)	10.9669(2)	17.072(5)	19.704(6)
c (Å)	32.2934(5)	22.603(6)	85.82(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	99.9400(10)	90.00	90.00
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Кл-ть од-ць в комірці, Z	8	8	20 (Z'=5)
Об'єм комірки V (Å <sup>3</sup> )	6739.94(19)	7450(4)	19227(11)
Густина ρ <sub>розра.</sub> (г/см <sup>3</sup> )	1.403	1.396	1.385
Коеф. абсорбції μ (мм <sup>-1</sup> )	3.633	3.301	3.203
2θ <sub>max.</sub> (°)	53.96	65.00	54.20
Рефлексів: загалом	43999	141024	135441
незалежних (R <sub>int</sub> )	14645	13433	41964
Використаних	11398	10484	20090
Число параметрів	631	355	1512
R1 [I > 2σ(I)]	0.0406	0.0176	0.0750
wR2 [за всіма даними].	0.0622	0.0287	0.1674