

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Брусиловець Анатолій Іванович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії
хімічного факультету

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Шермолівч Юрій Григорович,
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ,
завідувач відділу органічних сполук сульфуру,
заслужений діяч науки і техніки України

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Трачевський Володимир Васильович,
провідний науковий співробітник
Технічного центру НАН України, м. Київ

Захист дисертації відбудеться « 30» січня 2012 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий “ ___ ” грудня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Іщенко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки відкриттю у 1971 році Д. Вілкінсоном та його співробітниками першої сполуки молібдену, що містить потрійний зв'язок метал-метал, 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» полімерізації та енантіоселективному синтезі.

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. 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. 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 алкоксидхлоридів 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 наноконструктивів” (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'-третбутил-аміду імідофосфенистої кислоти, N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-третбутил-аміду тіофосфенової кислоти, N,N,N',N''-тетракис(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 ^1H , ^{13}C , ^{31}P ; 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 R = ^tBu , ^iPr , 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 P=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), Vth International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Kiev, Ukraine, 2009), XI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2010), 18th 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну роботи.

Перший розділ дисертації містить огляд хімічних властивостей алкоксидів молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал та метал-ліганд. Розглянуто основні напрямки практичного застосування сполук молібдену та вольфраму. Також розглянуто методи отримання, хімічні властивості та координаційні можливості сполук тривалентного двокоординованого та п'ятивалентного трикоординованого фосфору.

У **другому розділі** наведені експериментальні методики синтезу алкоксидів молібдену та вольфраму, N,N,N'-трис(триметилсиліл)аміноімінофосфіну (**I**), N,N-Біс(триметилсиліл)аміно-N'-третбутилімінофосфіну (**II**), N,N-Біс(триметилсиліл)аміно-N'-третбутилімінотіофосфорану (**III**), N,N-Біс(триметилсиліл)аміно-N',N'-біс(триметилсиліл)імінофосфорану (**IV**) та їх комплексів.

У третьому розділі наведено результати взаємодії гексаізопропоксидимолібдену та гексаізопропоксидивольфраму зі сполуками (I-IV).

Показано, що при взаємодії $M_2(O^iPr)_6$, ($M = Mo, W$) зі сполукою (I) відбувається реакція 1,2-приєднання по кратному зв'язку $P=N$ з наступною координацією атома фосфору до атома металу та утворенням перших двох представників чотиричленних планарних металоциклів, які містять ендоциклічний потрійний зв'язок $M \equiv M$ (схема 1, рис. 1). Довжина зв'язку $Mo1-Mo2$ складає $2.2636(8) \text{ \AA}$, що трохи перевищує середню довжину потрійного зв'язку молібден-молібден, яку зафіксовано у Crystallographic Structural Database, але менша за довжину потрійного зв'язку $Mo \equiv Mo$ $2.272(1) \text{ \AA}$ у комплексі $Mo_2Cl_2(N(Ar)^tBu)_4$. Довжина зв'язку $W1-W2$ дорівнює $2.3435(4) \text{ \AA}$. Ця величина знаходиться в інтервалі довжин, характерних для потрійного зв'язку вольфрам-вольфрам, але дещо більша за довжину потрійного зв'язку у мономерному $W_2(O^iPr)_6$ ($2.315(2) \text{ \AA}$).

Схема 1. Взаємодія сполуки (I) з $M_2(O^iPr)_6$ ($M = Mo, W$)

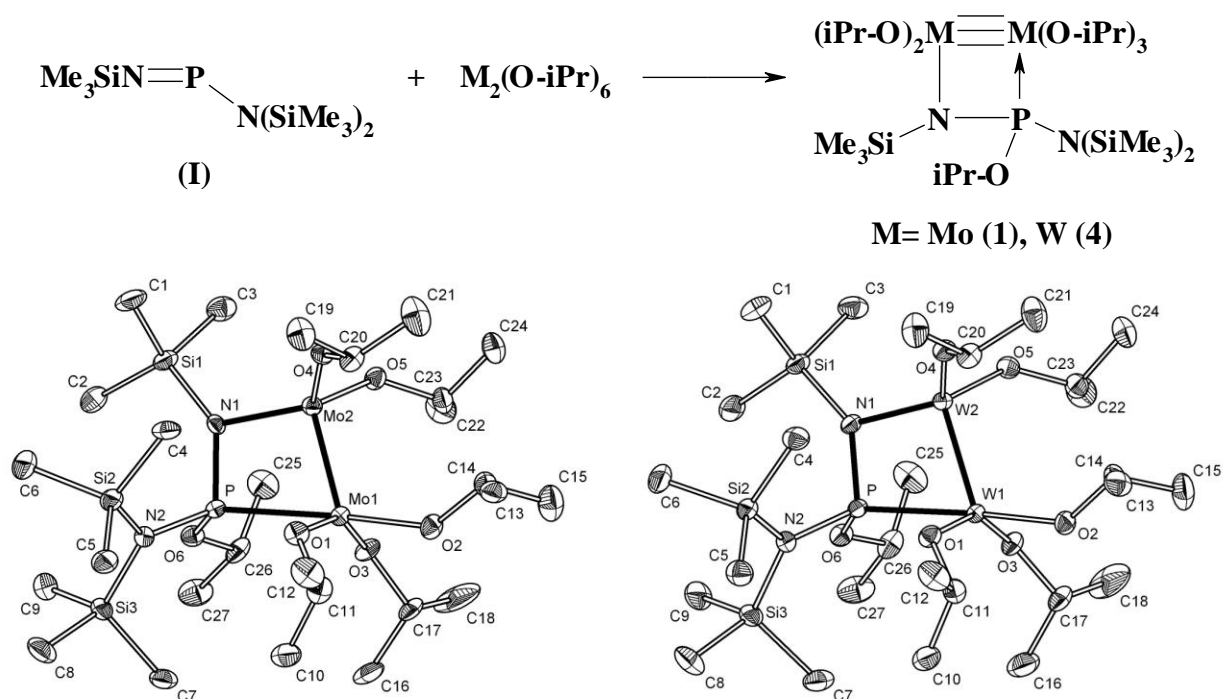


Рис. 1. Кристалічна будова сполуки (1) та (4) відповідно

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 $(^iPrO)_3Mo \equiv Mo(CH_2Ph)_2(O^iPr)(PMe_3)$, а у 1986 році комплекс вольфраму $(^iPrO)_2(Ar)(HNMe_2)W \equiv W(Ar)(O^iPr)_2$.

Результатом взаємодії сполуки (II) з гексаізопропоксидимолібденом та гексаізопропоксидивольфрамом в середовищі бензену при кімнатній

температурі є цілий ряд продуктів, про що свідчать спектри ЯМР ^{31}P , будову яких встановити не вдалося.

Взаємодія сполуки (III) з гексаізопропоксидимолібденом відбувається при кімнатній температурі в середовищі бензену протягом трьох днів за механізмом 1,2-приєднання по кратному зв'язку $\text{P}=\text{N}$ з наступною координацією атома сульфуру до атому молібдену, та утворенням планарного п'ятичленного металоциклу, який містить ендоциклічний потрійний зв'язок $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ (схема 2, рис. 2). Довжина зв'язку Mo1-Mo2 складає $2.2286(7)\text{\AA}$, що добре узгоджується з середньою довжиною потрійного зв'язку молібден-молібден, яку взято з Crystallographic Structural Database.

Схема 2. Взаємодія сполуки (III) з $\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$

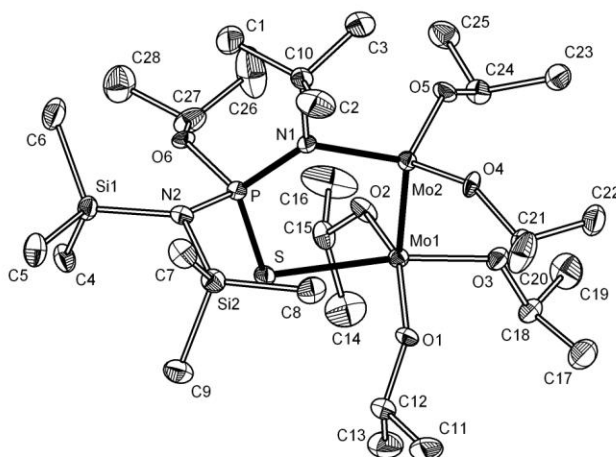
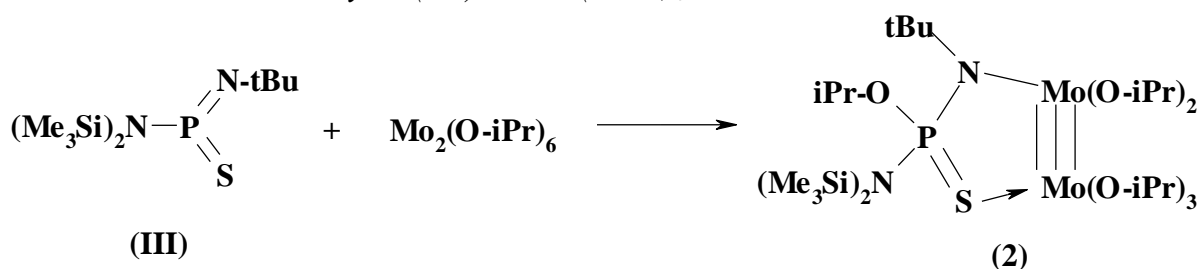


Рис. 2. Кристалічна будова сполуки (2)

В отриманому комплексі (2), як і в комплексах (1) та (4), обидва атоми молібдену мають різні координаційні числа та разом приймають участь у формуванні першого представника п'ятичлених металоциклів, основу якого також складають атоми фосфору, нітрогену та сульфуру.

Слід відзначити, що відомо приблизно два десятка представників п'ятичлених металоциклів, які містять у своєму складі ендоциклічний потрійний зв'язок молібден-молібден чи вольфрам-вольфрам та атоми нітрогену, кисню, карбону, фосфору, силіцію та бору у лише семи можливих варіантах поєднання в основі металоциклу.

На відміну від гексаізопропоксидимолібдену, гексаізопропоксидивольфрам реагує зі сполукою (III) в середовищі бензену протягом трьох тижнів зовсім іншим чином. Після завершення реакції та кристалізації з гексанового розчину при низькій температурі було отримано сполуку (5) (рис. 3).

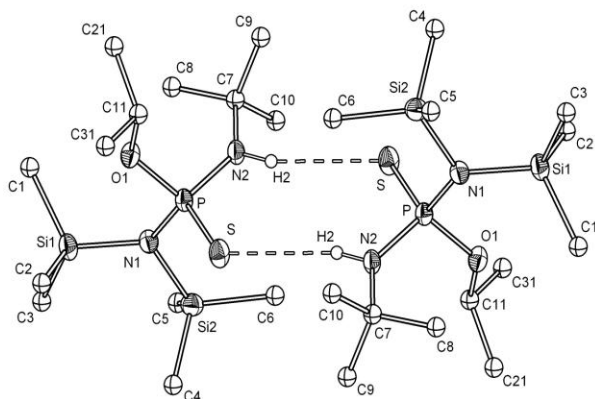


Рис. 3. Кристалічна будова сполуки (5)

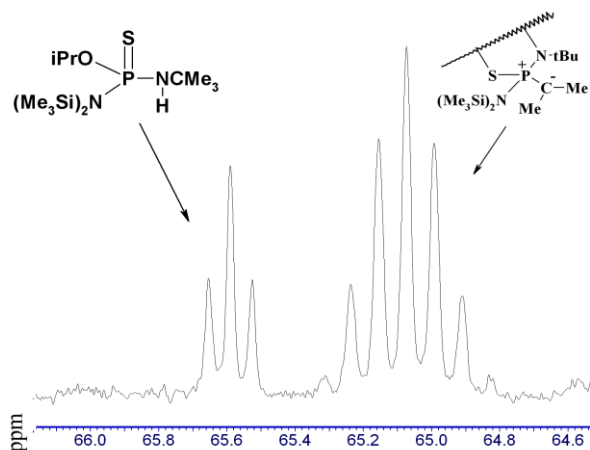
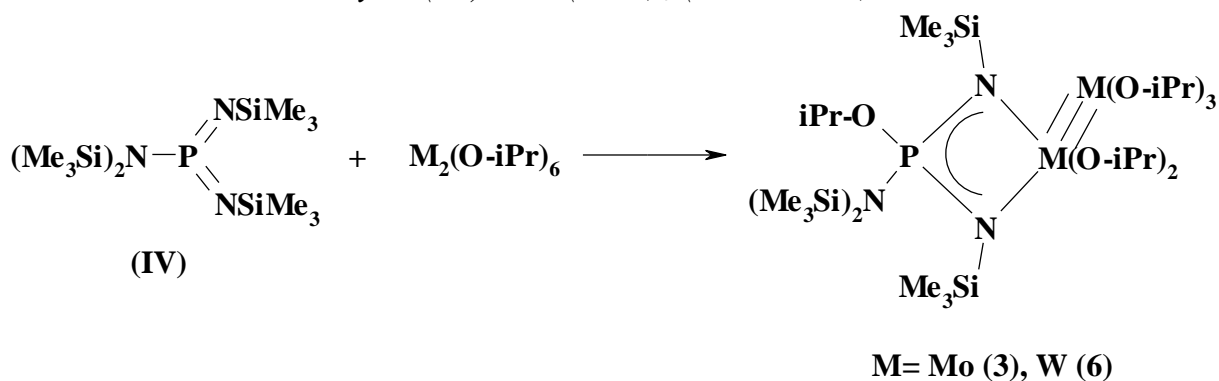


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{31}P реакційної суміші сполуки (III) та $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$

Одразу після проведення реакції в спектрі ЯМР ^{31}P спостерігається два сигнали зі співвідношенням інтегральної інтенсивності приблизно 1:9. Більш інтенсивний сигнал є септетом та відповідає інтермедіату, що повинен містити шість протонів біля атому фосфору (рис. 4). За три тижні цей інтермедіат практично повністю перетворюється в кінцеву сполуку (5). На підставі отриманих даних ЯМР реакційної суміші було зроблено припущення про існування ілідного фрагменту в інтермедіаті. Однозначно ж встановити будову даного інтермедіату та механізм перетворення поки що не вдалося. Але кінцева сполука (5) була виділена у кристалічному стані та досліджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис.3).

Взаємодія сполуки (IV) з гексаізопропоксидимолібденом та гексаізопропоксидивольфрамом відбувається в середовищі бензену протягом 12 годин за механізмом 1,2-приєднання. Але на відміну від сполук (I) та (III), сполука (IV) взаємодіє з $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$, ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) з замиканням чотиричленного циклу атомом нітрогену через той же самий атом металу, через який відбувалась реакція 1,2-приєднання по кратному зв'язку $\text{P}=\text{N}$. В результаті цього отримані комплекси (3) та (6) мають екзоциклічний потрійний зв'язок $\text{M} \equiv \text{M}$ (схема 3, рис. 5).

Схема 3. Взаємодія сполуки (IV) з $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)



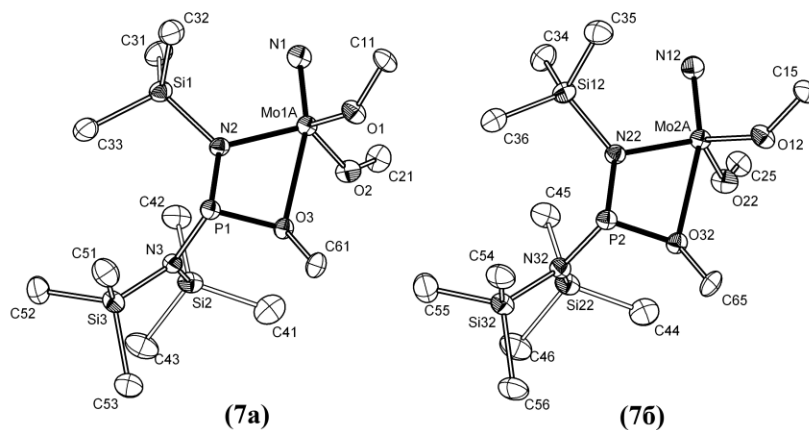


Рис. 6. Кристалічна будова сполуки (7) при температурі 110К, тільки α -вуглеці O^i Ви груп зображені для ясності {молекули (7а) та (7б)}

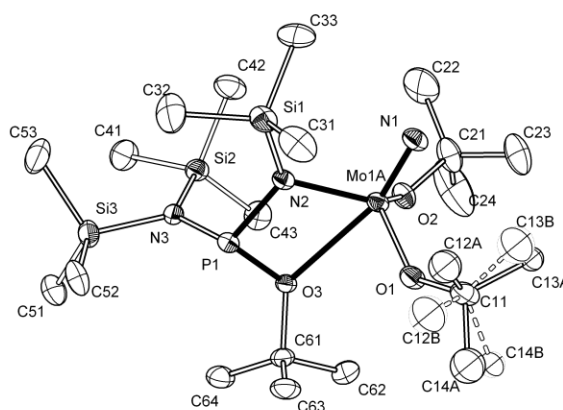


Рис. 7. Кристалічна будова сполуки (7) при температурі 250К{молекула (7б)}

Отримані комплекси (7), (11), (15) охарактеризовані за спектрами ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{13}C , ^1H та за даними елементного аналізу, а комплекс (7) вдалося виділити ще й у кристалічному стані та встановити його будову за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 6 та 7). 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, яка має безпосередній зв'язок з атомом Мо, невпорядковані у двох положеннях внаслідок ротації з заселеностями по 50% для кожного (рис. 7). Це невпорядкування зникає у низькотемпературній фазі, але натомість з'являються дві незалежні молекули (7а) та (7б) (рис. 6). 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.

На підставі даних спектроскопії ЯМР та елементного аналізу встановлено, що взаємодія між триалкоксинітридомолібденом і вольфрамом та сполукою (II) в бензені 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, метал-нітроген потрійним зв'язком (схема 5).

Схема 5. Взаємодія сполуки (II) з $N\equiv Mo(OR)_3$ ($R = tBu, iPr$) та $N\equiv W(O^tBu)_3$

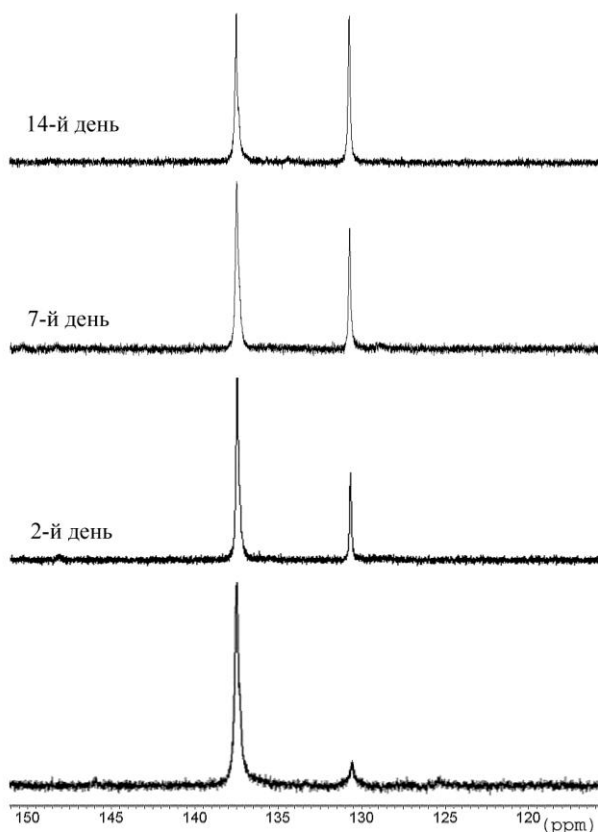
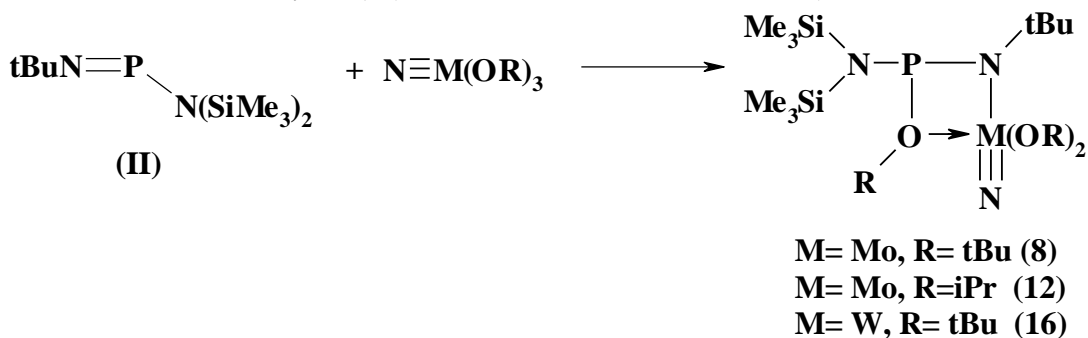
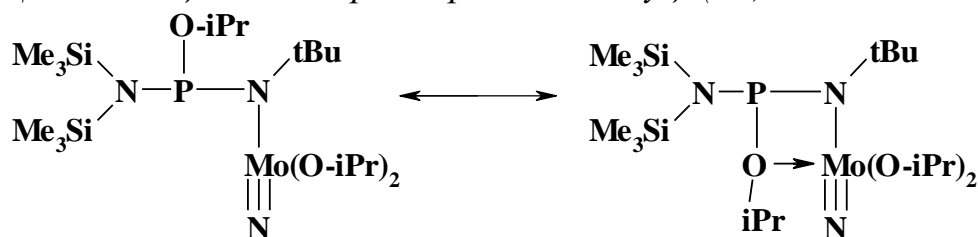


Рис. 8. Зміна інтегральної інтенсивності сигналів з часом у спектрах ЯМР ^{31}P для сполуки (12)

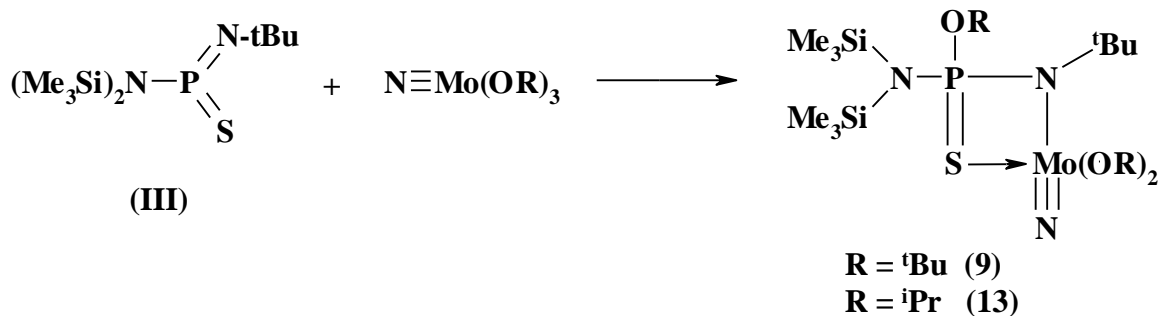
Цікавою особливістю цього перетворення є те, що одразу після початку реакції у спектрах ЯМР ^{31}P реакційної суміші помічено утворення нового сигналу при 130.40 м.ч. (рис. 8). Цей сигнал з часом збільшував свою інтенсивність за рахунок зниження інтегральної інтенсивності сигналу при 137.59 м.ч. Через два тижні встановилась рівновага, за якої інтегральна інтенсивність обох сигналів була приблизно однакова. В спектрах ЯМР ^{13}C та 1H спостерігались подібні перетворення. Ці явища можуть бути пов'язані з циклічним-ациклічним перетворенням у $Mo-N-P-O$ фрагменті сполуки (12) (схема 6). Подібні явища вже спостерігалися для комплексів утворених сполукою (II) та алкоксихлоридами титану.

Схема 6. Циклічне-ациклічне перетворення в сполуці (12)



Взаємодія сполуки (III) з $N\equiv Mo(OR)_3$ ($R = tBu, iPr$) відбувається при кімнатній температурі в бензені за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому сульфуру до атому молібдену. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні, $Mo\equiv N$ потрійним зв'язком (схема 7).

Схема 7. Взаємодія сполуки (III) з $N\equiv Mo(OR)_3$ ($R = tBu, iPr$)



Комплекси (9) та (13) охарактеризовані спектроскопічними дослідженнями ЯМР та даними елементного аналізу, а комплекс тритретбутоксинітридомолібдену (9) також отримано в кристалічному стані та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 9).

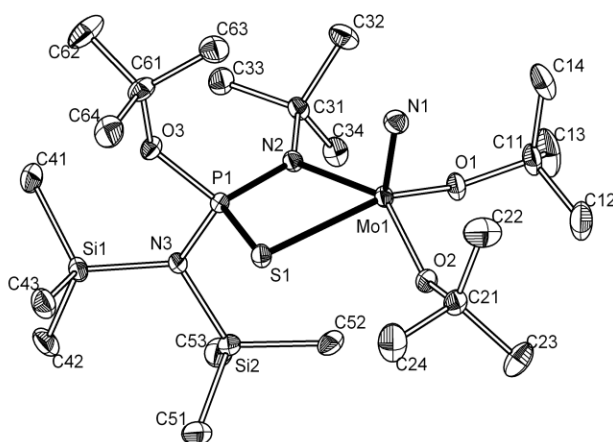


Рис. 9. Кристалічна будова сполуки (9).

Отриманий молібденвмісний металоцикл є планарним, довжина зв'язку $Mo\equiv N$ у комплексі (9) складає 1.6476(14) Å, що добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку молібден-нітроген.

На відміну від триалкоксинітридомолібдену, тритретбутоксинітридо-вольфрам в середовищі бензену при кімнатній температурі реагує зі сполукою (III) утворюючи цілий ряд продуктів, про що свідчать спектри ЯМР ^{31}P , природу яких встановити не вдалося. Якщо ж синтез проводити при $-25^\circ C$ 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 спектрах ЯМР ^{31}P .

Отриманий комплекс (17) охарактеризовано спектроскопічними дослідженнями ЯМР та даними елементного аналізу. У кристалічному стані комплекс отримано з концентрованого розчину в гексані при $-60^\circ C$ та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 10).

На основі отриманих даних встановлено, що взаємодія між $N\equiv W(O tBu)_3$ та сполукою (III), на противагу триалкоксинітридомолібдену, протікає за механізмом [2+2]-циклоприєднання, з розривом потрійного зв'язку $W\equiv N$. В результаті утворюється чотиричленний планарний металоцикл з ендоциклічним

подвійним зв'язком W=N та термінальним, незадіяним в перетворенні, P=S подвійним зв'язком (схема 8). Отриманий комплекс (17) структурно подібний до класу органічних сполук, що мають назву “скварени”.

Схема 8. Взаємодія сполуки (III) з $N\equiv W(OR)_3$

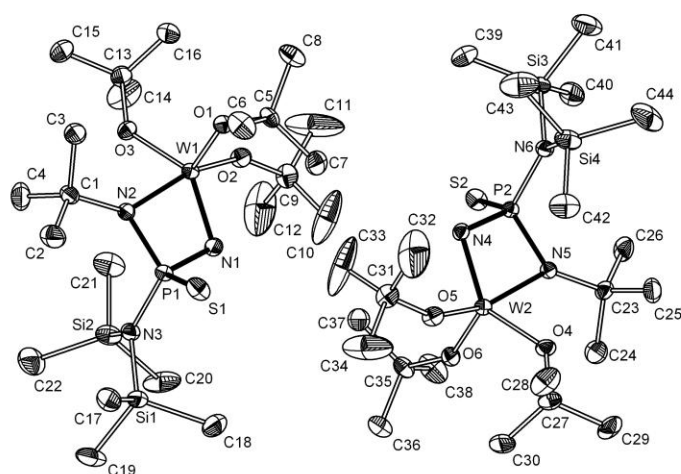
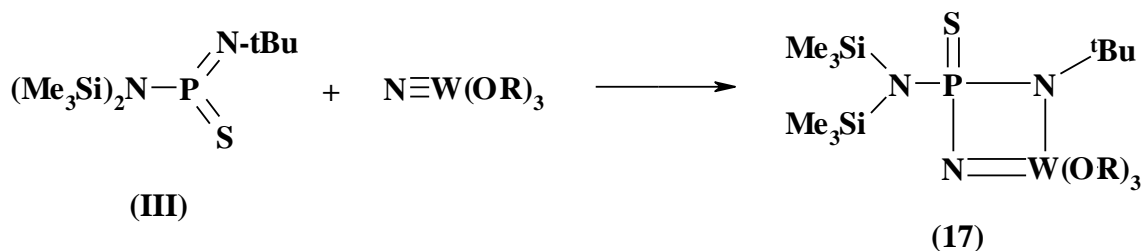


Рис. 10. Кристалічна будова сполуки (17)

Довжини зв'язків W=N та P=S у комплексі (17) складають 1.824(4) Å та 1.9533(19) Å відповідно, що узгоджується з літературними даними для подвійних зв'язків W=N та P=S.

Для комплексів (9) та (17) було зроблено квантово-хімічні розрахунки енергії та потенціалів (табл. 1). Електронні енергії (E^{el}) та різниці між електронними енергіями для S1 та S2 (ΔE^{el}) розраховані з використанням BP86 ($E^{el}(BP86)$), B3LYP ($E^{el}(B3LYP)$), def2-TZVPP/J-ZORA функціоналів. Вільні енергії Гіббса та різниці між ними для S1 та S2 ($G^{298.15}(S1-S2)$ та $G^{213.15}(S1-S2)$) розраховані за допомогою BP86 функціоналу при 25°C ($G^{298.15}$) та -60°C ($G^{213.15}$). Відповідні базові типи структур було названо S1 та S2 (схема 9).

Схема 9. Базові типи структур S1 та S2

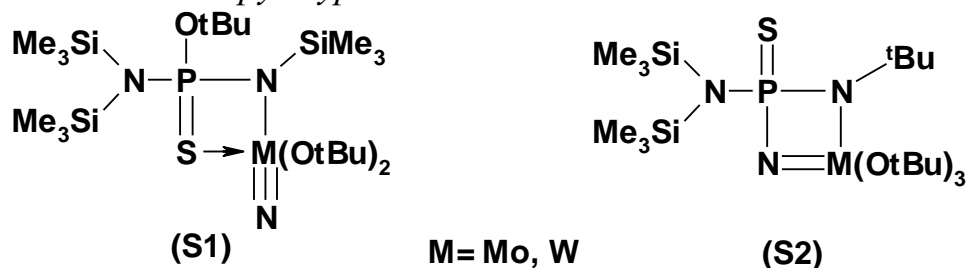


Табл. 1. Квантово-хімічні розрахунки енергії та потенціалів для комплексів (9) та (17)

Назва	E^{el} (BP86), Хартрі	ΔE^{el} (BP86), Хартрі (ккал/моль)	E^{el} (B3LYP), Хартрі	ΔE^{el} (B3LYP), Хартрі (ккал/моль)	$G^{298.15}$, Хартрі	$G^{213.15}$, Хартрі	$G^{298.15}$ (S1-S2), Хартрі (ккал/моль)	$G^{213.15}$ (S1-S2), Хартрі (ккал/моль)
Mo1	-6674.867	0	-6673.130	0	-6674.223	-6674.312	0	0
Mo2	-6674.890	-0.023 (-14.2)	-6673.163	-0.033 (-20.7)	-6674.242	-6674.330	0.020 (12.4)	0.018 (11.4)
W1	-19219.141	0	-19216.174	0	-19218.497	-19218.587	0	0
W2	-19219.147	-0.006 (-3.7)	-19216.186	-0.012 (-7.8)	-19218.499	-19218.587	0.002 (1.2)	-0.0003 (-0.19)

Як видно з розрахунків, для Мо більш стабільна за обох температур класична структура S1. Для W при 25°C більш стабільною є структура S1, а при -60°C, за рахунок термодинамічного вкладу, більш стабільною стає структура S2.

Також було розраховано довжини та порядок зв'язків для комплексу (17) за допомогою BP86/ def2-TZVPP/J-ZORA функціоналу (табл. 2).

Табл. 2. Розраховані та знайдені з PCA довжини та порядок зв'язків і відстаней для комплексу (17)

Зв'язок	Знайдена Довжина зв'язку, Å	Розрахована довжина зв'язку, Å	Порядок зв'язку
W(1)–P(1)	2.714(1)	2.750	0.2369
W(1)–N(1)	1.824(4)	1.845	1.7079
W(1)–N(2)	2.049(4)	2.075	0.9844
P(1)–N(1)	1.667(4)	1.691	0.9997
P(1)–N(2)	1.658(4)	1.701	0.9968
P(1)–S(1)	1.953(2)	1.968	1.5972

Як видно з таблиць 1 та 2, квантово-хімічні розрахунки досить добре узгоджуються з експериментальними даними.

На підставі отриманих даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 11 та 12), даних спектроскопії ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{13}C , ^1H та даних елементного аналізу зроблено висновок, що взаємодія між $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}$, ^iPr), $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ та сполукою (IV) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому нітрогену NSiMe_3 групи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні, $\text{M}\equiv\text{N}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) потрійним зв'язком (схема 10).

Схема 10. Взаємодія сполуки (IV) з $N\equiv Mo(OR)_3$ ($R = tBu, iPr$) та $N\equiv W(O^tBu)_3$

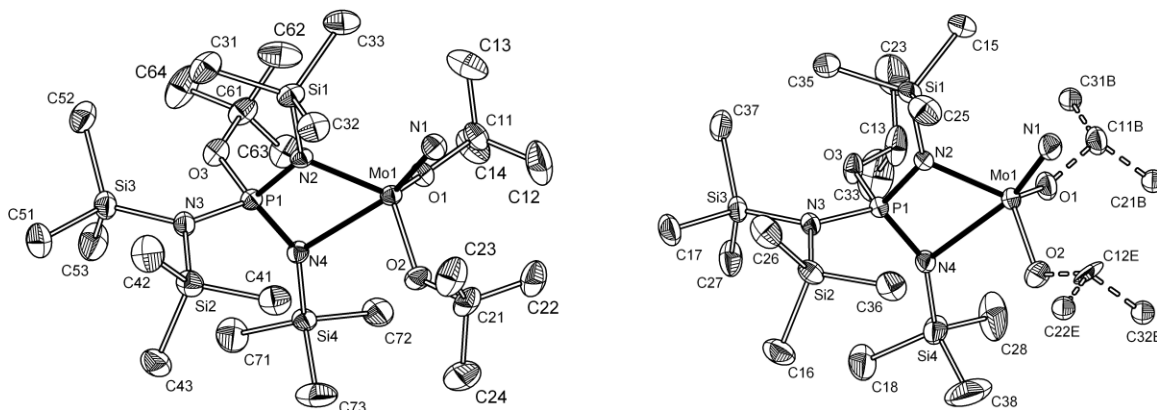
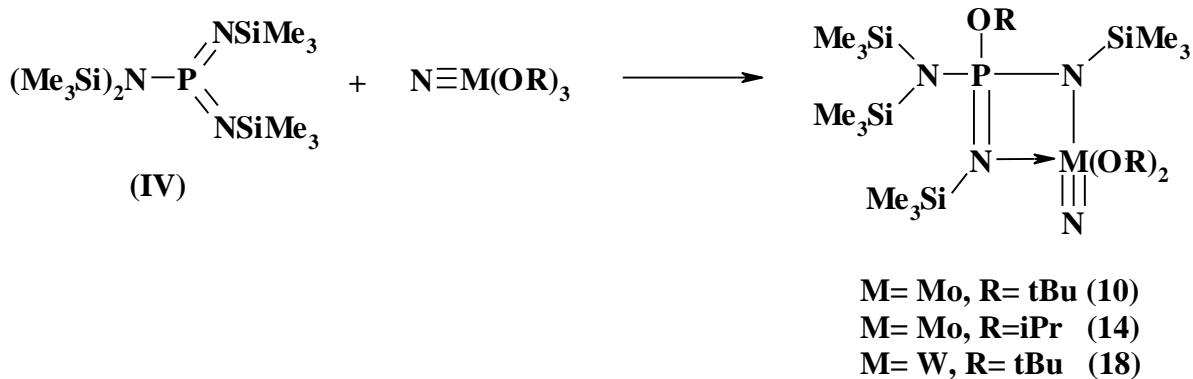


Рис. 11. Кристалічна будова сполук (10) та (14) відповідно.

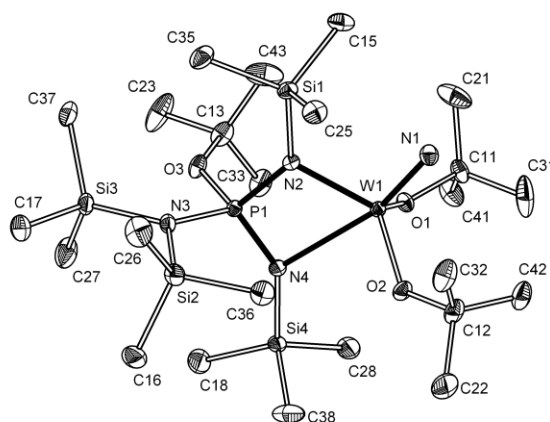


Рис. 12. Кристалічна будова сполуки (18)

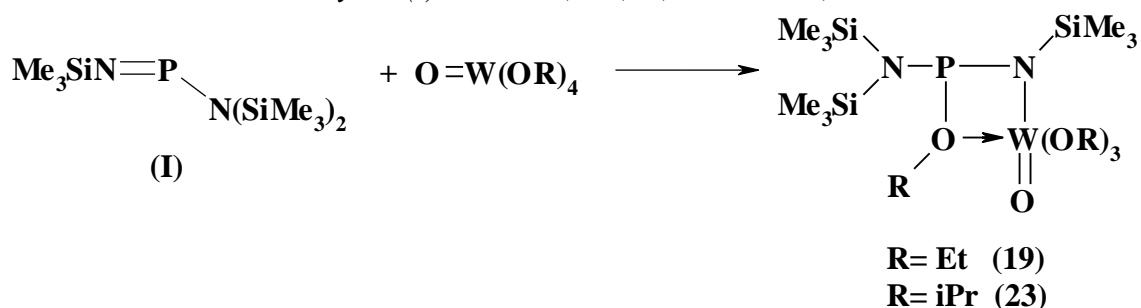
Утворені металоцикли як для молібдену, так і для вольфраму – планарні. Довжини зв'язків $Mo\equiv N$ у комплексах (10) та (14) складають 1.663(2) Å та 1.6628(15) Å відповідно, що добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку молібден-нітроген. Довжина зв'язку $W\equiv N$ у комплексі (18) складає 1.6958(12) Å, що також добре узгоджується з літературними даними для потрійного зв'язку вольфрам-нітроген.

Тетраізопропоксидомолібден $O=Mo(O^iPr)_4$ при кімнатній температурі швидко розкладається. Через 24 години після отримання його чистота не перевищувала 60%, про що свідчать спектри ЯМР 1H , ^{13}C . При проведенні реакцій зі сполуками (I-IV) в бензені при +5 °C, взаємодія не відбувалась, про що свідчать спектри ЯМР ^{31}P реакційних сумішей. При спробі підвищити

температуру реакційних сумішей відбувалось утворення цілого ряду продуктів невстановленої будови. На нашу думку, причиною цього є швидкий розклад вихідного тетраізопропоксиду оксомолібдену.

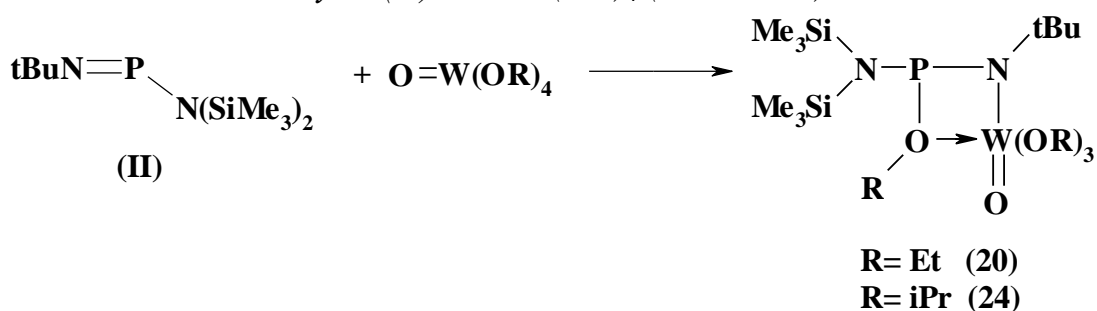
На підставі даних спектроскопічних досліджень ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ^1H та даних елементного аналізу встановлено, що реакція між оксиалкоксидами вольфраму $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr) та сполукою (I) перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому оксигену алкоксигрупи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні, $\text{W}=\text{O}$ подвійним зв'язком (схема 11).

Схема 11. Взаємодія сполуки (I) з $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr)

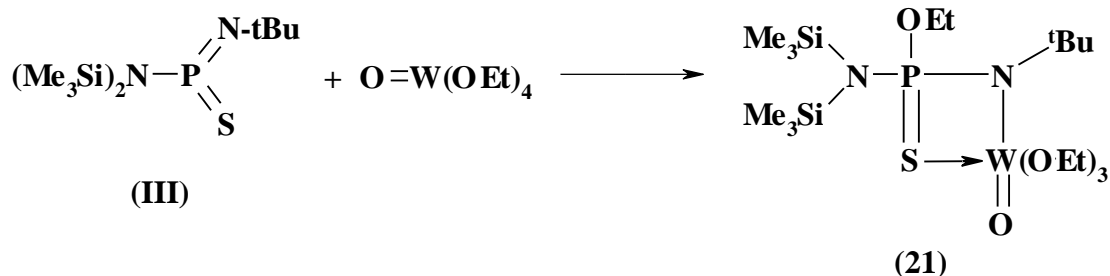


Взаємодія між оксиалкоксидами вольфраму $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr) та сполукою (II) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому оксигену алкоксигрупи до атому металу. В результаті утворюються чотиричленні металоцикли з термінальним, незадіяним в перетворенні, $\text{W}=\text{O}$ подвійним зв'язком (схема 12). Висновки про шлях перебігу реакції та будову отриманих комплексів (20) та (24) зроблені на підставі даних спектроскопічних досліджень ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{13}C , ^1H та даних елементного аналізу.

Схема 12. Взаємодія сполуки (II) з $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^iPr)

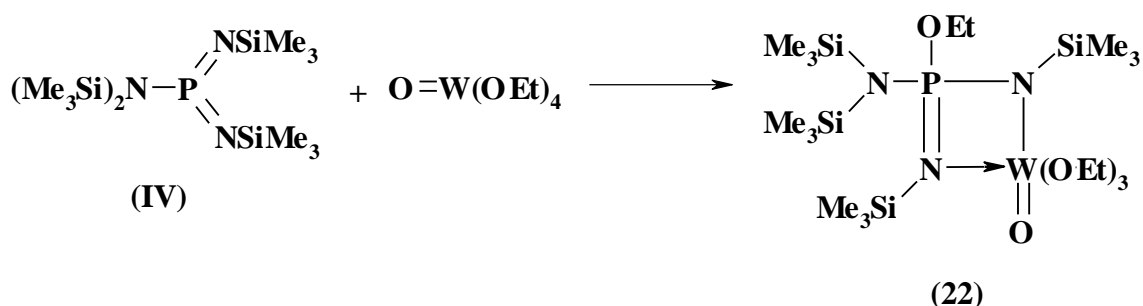


На підставі даних спектроскопічних досліджень ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ^1H та даних елементного аналізу встановлено, що реакція між тетраетоксидвольфрамом та сполукою (III) перебігає за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому сульфуру до атому металу. В результаті цього утворюється чотиричленний металоцикл з термінальним, незадіяним в перетворенні, $\text{W}=\text{O}$ подвійним зв'язком (схема 13).

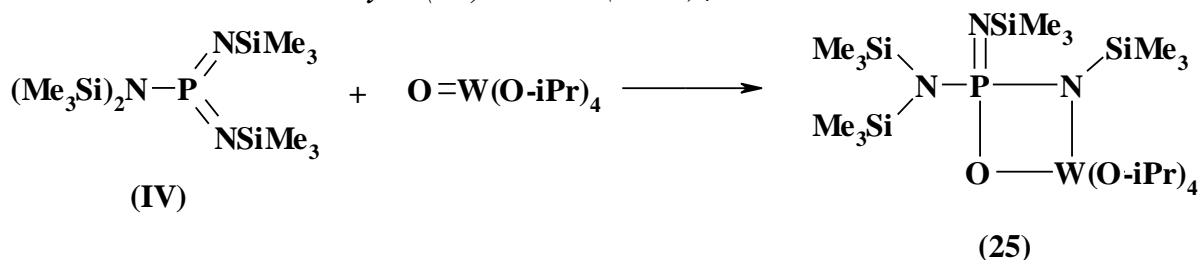
Схема 13. Взаємодія сполуки (III) з $O=W(OEt)_4$ 

На відміну від тетраетоксиоксовольфрама, тетраізопропоксиоксовольфрам взаємодіє зі сполукою (III) в середовищі бензену при кімнатній температурі утворюючи цілий ряд продуктів, про що свідчать спектри ЯМР ^{31}P реакційної суміші, будову яких встановити не вдалося.

Взаємодія між $O=W(OEt)_4$ та сполукою (IV) відбувається за механізмом 1,2-приєднання з подальшою координацією атому нітрогену до атому вольфраму, в результаті утворюється чотиричленний металоцикл (22) з термінальним, незадіяним в перетворенні, $W=O$ подвійним зв'язком (схема 14). Висновки про шлях перебігу реакції та будову отриманого комплексу (22) зроблені на підставі даних спектроскопічних досліджень ЯМР ^{31}P , ^{13}C , 1H та даних елементного аналізу.

Схема 14. Взаємодія сполуки(IV) з $O=W(OEt)_4$ 

Як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 13 та 14), дані спектроскопічних досліджень ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{13}C , 1H та дані елементного аналізу, реакція між $O=W(O^iPr)_4$ та сполукою (IV), на противагу тетраетоксиоксовольфраму, перебігає за механізмом [2+2]-циклоприєднання, з розривом подвійного зв'язку $W=O$, в результаті утворюється чотиричленний металоцикл (25) з термінальним, незадіяним в перетворенні, $P=N$ подвійним зв'язком (схема 15).

Схема 15. Взаємодія сполуки(IV) з $O=W(O^iPr)_4$ 

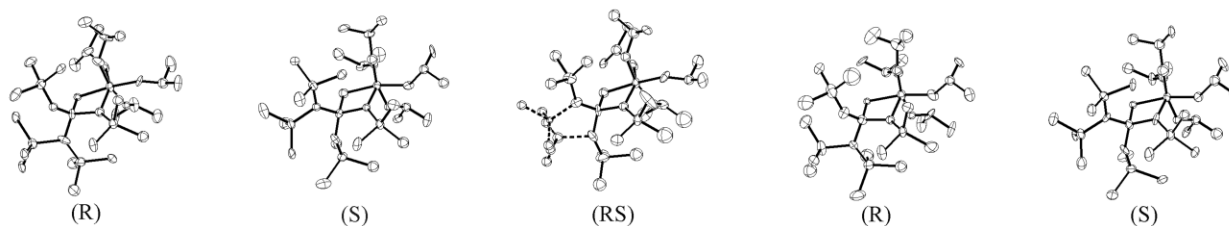


Рис. 13. Кристалічна будова сполуки (25)

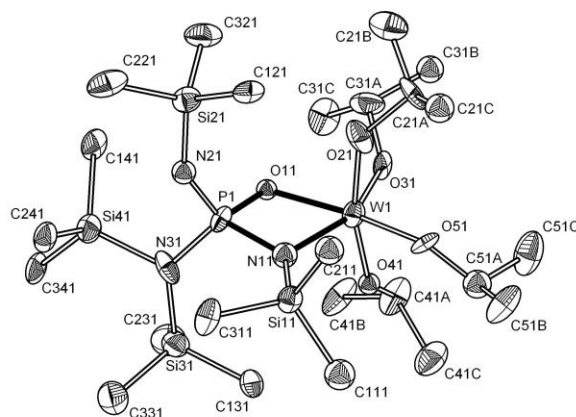


Рис. 14. Структура (R) ізомеру сполуки (25)

Отримані кристали сполуки (25) кристалізуються у надзвичайно рідкісному вигляді та відносяться до класу крипторацематів (енантіоморфна просторова група $P2_12_12_1$). Моралес та Фронзек лише у 1996 році вперше правильно розшифрували та дали назву даному класу кристалічних сполук.

В структурі комплексу (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%. Утворений чотиричленний металоцикл, що складається з атомів W-N-P-O - планарний.

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 $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{N}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$, $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{M}=\text{Mo}$, W ; $\text{R}=\text{}^t\text{Bu}$, ^iPr , 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 $(^i\text{PrO})_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 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 $\text{N}\equiv\text{M}(\text{OR})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}$) 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 $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ отримано і охарактеризовано незвичайний чотиричленний металоцикл, 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 подібний до класу органічних сполук, що мають назву “скварени”.

6. В результаті взаємодії між сполуками (I), (II), (III), (IV) та $\text{O}=\text{W}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}$) 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 $\text{O}=\text{W}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ отримано і охарактеризовано незвичайний чотиричленний металоцикл з екзоциклічним подвійним зв'язком $\text{P}=\text{N}$, що кристалізується за рідкісним структурним типом “крипторацематів”.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Коваленко О.О.** Реакції алкоксидів вольфраму (VI) зі сполуками низькокоординованого фосфору, які містять кратні $\text{P}=\text{N}$ зв'язки / **О.О. Коваленко**, А.І. Брусиловець // Укр. Хім. Журн. –2010, Т. 76. №9-10. – С. 3-7. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних сполук та комплексів, обробка та аналіз результатів спектроскопії ЯМР, обговорення результатів, написання статті).

2. **Kovalenko O.O.** Reactions of trialkoxynitridomolybdenum with low-coordinate phosphorus compounds containing a $\text{P}=\text{N}$ double bond / **O.O. Kovalenko**, I. Boldog, V. Kinzhybalo, T. Lis, A.I. Brusilovets // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, № 3. – P. 711–717. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних сполук та комплексів, обробка та аналіз результатів спектроскопії ЯМР та рентгеноструктурних даних, обговорення результатів, написання статті).

3. **Kovalenko O.O.** Reactions of $N\equiv W(O^tBu)_3$ and $O=W(O^iPr)_4$ with Low-Coordinate Phosphorus Compounds: Similarities and Differences / **O.O. Kovalenko**, V. Kinzhybalo, T. Lis, A.I. Brusilovets // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements – 2011. – V. 186, № 4. – P. 814–821. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних сполук та комплексів, обробка та аналіз результатів спектроскопії ЯМР та рентгеноструктурних даних, обговорення результатів, написання статті).
4. **Kovalenko O.O.** Reactions of $(^iPrO)_3M\equiv M(O^iPr)_3$ ($M = Mo, W$) with low-coordinate phosphorus compounds. Formation of the first four-membered planar metallacycles, containing an $M\equiv M$ triple bond / **O.O. Kovalenko**, O.A. Brusylovets, V. Kinzhybalo, T. Lis, A.I. Brusilovets // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, № 18. – P. 4814–4817. (Особистий внесок здобувача: синтез вихідних сполук та комплексів, обробка та аналіз результатів спектроскопії ЯМР та рентгеноструктурних даних, обговорення результатів, написання статті).
5. **Коваленко О.О.** Реакції алкоксидів вольфраму зі сполуками низькокоординованого фосфору / **О.О. Коваленко**, А.І. Брусиловець // IX Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м.Київ, Україна)–2008. –С. 29.
6. **Kovalenko O.** Reactions of tri-tert-butoxynitridomolybdenum with low coordinated phosphorus compounds containing $P=N$ double bonds / **O. Kovalenko**, A. Brusilovets // Vth International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Kiev, Ukraine) – 2009. – P. 54.
7. **Коваленко О.О.** Реакції оксиалкоксидів вольфраму зі сполуками низькокоординованого фосфору / **О.О. Коваленко**, А.І. Брусиловець // XI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м.Київ, Україна)–2010. –С. 14.
8. **Kovalenko O.O.** Reactions of $N\equiv W(O^tBu)_3$ and $O=W(O^iPr)_4$ with Low Coordinated Phosphorus Compounds, Similarity and Difference / **O.O. Kovalenko**, V. Kinzhybalo, T. Lis, A.I. Brusilovets // 18th International Conference on Phosphorus Chemistry “ICPC-2010” (Wroclaw, Poland) – 2010. – P. 106.

АНОТАЦІЯ

Коваленко О.О. Взаємодія алкоксидів молібдену та вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал і метал-ліганд зі сполуками низькокоординованого фосфору, які мають подвійні $P=N$ зв'язки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2012.

Дисертація присвячена одержанню, дослідженню будови та властивостей продуктів 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 диімідофосфенової кислоти та алкоксидів молібдену і вольфраму, що містять кратні зв'язки метал-метал і метал-ліганд.

Розроблено методики синтезу та виділено в індивідуальному стані 25 сполук, будова яких доведена даними ЯМР спектроскопічних досліджень, рентгеноструктурного та елементного аналізу.

Отримано та охарактеризовано перші два представники чотиричленних металоциклів, що містять у своєму складі ендоциклічний потрійний зв'язок молібден-молібден і вольфрам-вольфрам. Отримано та охарактеризовано перший п'ятичленний металоцикл, основу якого складають атоми нітрогену, фосфору, сульфуру та два атоми молібдену, зв'язані між собою потрійним зв'язком. Отримано та охарактеризовано серію чотиричленних металоциклів молібдену і вольфраму з термінальним атомом нітрогену, що зв'язаний з атомом металу потрійним зв'язком. Отримано та охарактеризовано серію чотиричленних металоциклів вольфраму з термінальним атомом кисню, що зв'язаний з атомом металу подвійним зв'язком.

Показано, що для досліджених реакцій найбільш характерним є механізм 1,2-приєднання по подвійному $P=N$ зв'язку. Виключення становлять лише алкоксиди вольфраму $N\equiv W(O^tBu)_3$ та $O=W(O^iPr)_4$, що взаємодіють зі сполуками $(Me_3Si)_2NPS(N^tBu)$ та $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ за механізмом $[2+2]$ циклоприєднання.

Ключові слова: молібден, вольфрам, аміноімінофосфін, амінофосфоран, металоцикл, кристалічна структура.

АННОТАЦІЯ

Коваленко А.А. Взаимодействие алкоксидов молибдена и вольфрама, содержащих кратные связи металл-металл и металл-лиганд с соединениями низкокоординированного фосфора, которые имеют двойные $P=N$ связи. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2012.

Диссертация посвящена получению, исследованию строения и свойств продуктов взаимодействия N,N,N' -трис(триметилсилил)амида имидофосфеновой кислоты, N,N -бис(триметилсилил)- N' -третбутиламида имидофосфеновой кислоты, N,N -бис(триметилсилил)амид- N' -третбутилимида тиофосфеновой кислоты, N,N,N',N'' -тетракис(триметилсилил)амида диимидофосфеновой кислоты с алкоксидами молибдена и вольфрама, содержащими кратные связи металл-металл и металл-лиганд.

Разработаны методики синтеза и выделены в индивидуальном состоянии 25 соединений, строение которых доказано по данным ЯМР спектроскопических исследований, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Получены и охарактеризованы первые два представителя четырехчленных металлоциклов, содержащие в своем составе эндоциклические тройные связи молібден-молібден и вольфрам-вольфрам. Получен и первый пятичленный металлоцикл, основу которого составляют атомы азота, фосфора,

серы и два атома молибдена, связанные между собой тройной связью. Получена серия четырехчленных металлоциклов молибдена и вольфрама с терминальным атомом азота, который связан с атомом металла тройной связью. Получена серия четырехчленных металлоциклов вольфрама с терминальным атомом кислорода, который связан с атомом металла двойной связью.

Показано, что для исследованных реакций наиболее характерным является механизм 1,2-присоединения по двойной P=N связи. Исключения составляют лишь алкоксиды вольфрама $N\equiv W(O^tBu)_3$ и $O=W(O^iPr)_4$, которые взаимодействуют с соединениями $(Me_3Si)_2NPS(N^tBu)$ и $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ по механизму [2+2] циклоприсоединения.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, аминоиминофосфин, аминофосфоран, металлоцикл, кристаллическая структура.

Annotation

Kovalenko. O.O. Reactions of molybdenum and tungsten alkoxides, containing metal-metal and metal-ligand multiple bonds with low-coordinate phosphorus compounds containing P=N double bonds – Manuscript.

Thesis for a candidate degree on speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. - Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2012.

The thesis is devoted to the synthesis, structure and properties analysis of new complexes. These complexes were obtained in reactions of $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$, $(Me_3Si)_2NPN^tBu$, $(Me_3Si)_2NPS(N^tBu)$, $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ with molybdenum and tungsten alkoxides $\{(^iPrO)_3M\equiv M(O^iPr)_3$; $N\equiv M(OR)_3$; $O=M(OR)_4$, $M= Mo, W, R = ^tBu, ^iPr, Et\}$. Contrary to the 1,2-addition common mechanism, the $N\equiv W(O^tBu)_3$ and $O=W(O^iPr)_4$ react with $(Me_3Si)_2NPS(N^tBu)$ and $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ via [2+2] cycloaddition.

Obtained complexes were characterized by 1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy and elemental analysis. Altogether the 25 new compounds were synthesized and the 12 compounds were crystallized in the form of monocrystals and characterized by single X-ray analysis.

Keywords: molybdenum, tungsten, aminoiminophosphine, aminophosphorane, metalacycle, crystal structure.