

## Триазинанкарбонильные производные 1-гетеро-1,3-диенов с металлами группы хрома. Синтез и исследование

Асафьева Елена Владимировна

аспирант

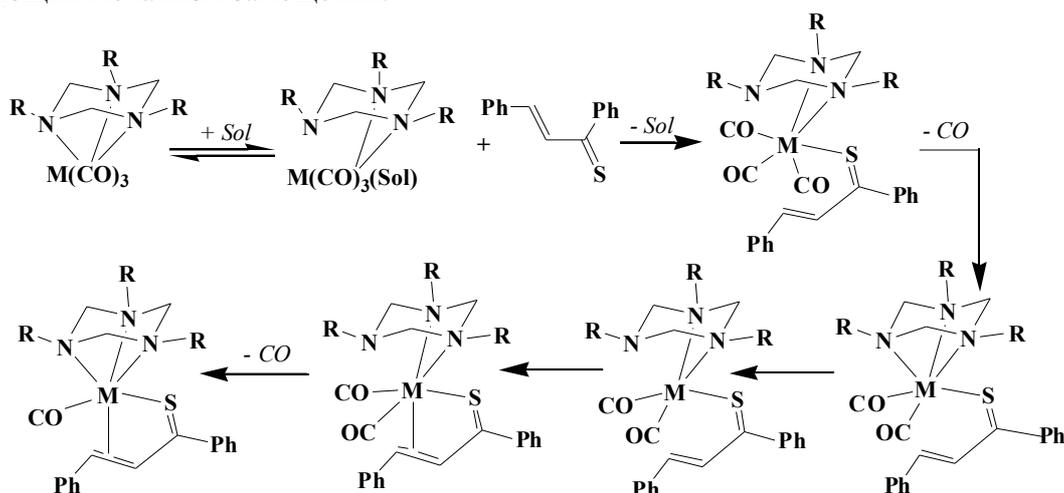
Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

e-mail: argironet@mail.ru

Нами впервые получены стабильные монокарбонитриазинановые комплексы металлов группы хрома с тиохалконом, в которых наблюдается высокая прочность связывания гетеродиена с металлоостовом. Поскольку в литературе практически не описываются примеры монокарбонильных металлоорганических производных нульвалентных металлов группы хрома, мы подробно изучили механизм формирования монокарбонилтриазинанметалльной частицы за счет замещения карбонильных лигандов комплексов на молекулу гетеродиена.

Для экспериментального изучения стабильности монокарбонильных металлоорганических соединений и возможных координационно-ненасыщенных частиц, которые могут лежать на пути их образования, мы провели ТГА одного из трикарбонилтриазинановых комплексов. Мы также осуществили квантово-химическое определение энергий диссоциации связей Mo–CO и Mo–N методами RHF и DFT. Исходя из данных, полученных как экспериментальным, так и расчетным путем, предлагается следующий механизм замещения:



В соответствии с предложенным нами механизмом возможность связывания гетеродиена с металлом вторым координационным центром определяется эффектом транс-влияния. Координация металла с бидентатным лигандом, один из координационных центров которого проявляет большее транс-влияние в сравнении с монооксидом углерода, может облегчать разрыв одной из донорно-акцепторных связей атома азота триазинана с металлоцентром в дикарбонилтриазинанметалльной системе. Определенное квантово-химическими методами транс-влияние лигандов в триазинановых производных металлов группы хрома позволило нам ожидать бидентатную координацию для оксо- и тиоксодиенов и монодентатную координацию для  $\alpha$ -ениминов. Данное предположение подтверждается экспериментально.

Также нами подробно изучены особенности региоселективного внутрисферного гидрофосфорилирования гетеродиенов в полученных комплексах. Во всех изученных случаях координация с карбонилтриазинановым металлоостовом приводит к изменению региоселективности присоединения диалкилфосфита к гетеродиену в сравнении с фосфорилированием свободного непредельного лиганда.