

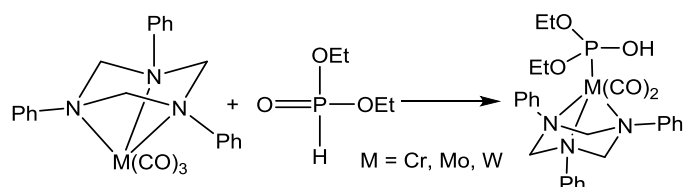
УДК 544.182.24+547.26'11

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3,5-ТРИАРИЛ-1,3,5-ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА И ХРОМА С ДИЭТИЛФОСФИТОМ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

*А.В. Плотникова, Е.В. Колпакова, А.И. Курамынин, В.И. Галкин  
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

**Аннотация**

Экспериментально и с помощью квантовохимических расчётов (теория функционала плотности, B3LYP/LANL2DZ) изучено взаимодействие диэтилфосфита с 1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексантрикарбонилметаллами(0). Показано, что наиболее выгодно образование фосфаметаллоорганического производного, в котором атом фосфора диэтилфосфита находится в четырехвалентном четырехкоординированном состоянии, а сам диэтилфосфит существует в гидрокси-таутомерной форме, стабилизированной за счет взаимодействия неподелённой электронной пары атома фосфора с переходным металлом. В соответствии с результатами квантовохимических расчетов водород гидрокси-группы фосфаметаллоорганического соединения подвижен и способен к гетеролитической диссоциации, что позволяет говорить о возможности участия полученного фосфаметаллоорганического соединения в электрофильном варианте реакции Пудовика. Обнаруженная способность 1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексантрикарбонилвольфрама(0) катализировать присоединение диэтилфосфита к метилфенилацетилену подтверждает это предположение.



**Ключевые слова:** квантовохимические расчеты, органические производные металлов группы хрома, функционал плотности (DFT), 1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексаны, гидрофосфорильные соединения, гидрокси-таутомерная форма диалкилфосфита, катализ

Интерес к новым методам получения фосфорорганических соединений, содержащих ароматический фрагмент, обусловлен широкими возможностями их применения на практике [1]. Известно, что фосфонаты с ароматическими заместителями могут выступать в качестве промежуточных продуктов для синтеза фосфорорганических соединений с полезными свойствами [2], самостоятельно

являться активными ингредиентами лекарственных средств или пролекарствами [3], применяться в получении новых функциональных материалов [4], а также ускорять процессы, протекающие без применения комплексов переходных металлов [5]. За последние годы описано немало каталитических реакций получения фосфорорганических соединений, в том числе и непосредственно из ароматических углеводородов и гидрофосфорильных соединений [6].

В настоящее время общепринятым взглядом на каталитическое образование связи P–C с помощью кросс-сочетания алкенов или алкинов и гидрофосфорильных соединений  $R_2P(O)H$  [7] является представление о том, что ключевой стадией такого кросс-сочетания является окислительное внедрение металла в связь P–H [8] и образование каталитически активного производного  $R_2P(O)ML_x$ . Следует отметить, что использование металлокомплекса для стабилизации гидроксиформы гидрофосфорильного соединения и участия последней в реакциях как донора протона в электрофильном присоединении [9] или кислород-центрированного нуклеофила в процессах нуклеофильного замещения недооценивалось.

Ранее сообщалось о том, что взаимодействие диметилфосфита с гексакарбонилметаллами группы хрома приводит к образованию комплексов, содержащих в координационной сфере проявляющую значительную кислотность гидрокситаутомерную форму диметилфосфита, а полученные фосфаметаллоорганические соединения являются интермедиатами электрофильной версии реакции Пудовика, что позволяет осуществлять каталитическое присоединение диалкилфосфита к кратной связи олефинов, не активированных электроноакцепторными заместителями [10].

Следует отметить, что, несмотря на свою дешевизну и простоту получения, карбонильный узел координации строения  $M(CO)_5$  или  $M(CO)_4$  отличается рядом недостатков. Было показано, что металлорганические соединения, а также продукты их функционализации, полученные при применении в качестве прекурсоров  $M(CO)_6$ , легко диспропорционировали, затрудняя тем самым препаративное выделение и изучение продуктов реакций [11–13]. Для оптимизации существующих и разработки новых каталитических процессов необходимо изучение строения активных интермедиатов каталитической реакции и факторов, управляющих их образованием. Поэтому было решено провести теоретическое и экспериментальное исследование взаимодействия диалкилфосфитов с  $\eta^3$ -(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)трикарбонильными производными металлов группы хрома. Стабилизирующее влияние триазациклогексановых лигандов на образующиеся металлоорганические соединения и продукты их взаимодействия было показано нами ранее [14].

В качестве отправной точки наших исследований мы провели квантовохимическое определение свободной энергии четырёх модельных типов взаимодействия диэтилфосфита с 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазациклогексановыми комплексами группы хрома. Были определены энергетические характеристики следующих процессов:

- 1) стабилизация ОН-таутомерной формы фосфита в результате его координации с металлом по  $\sigma^4\lambda^4$ -атому фосфора;
- 2) вхождение в координационную сферу двух молекул фосфита в ионизированной и неионизированной гидрокситаутомерной форме;

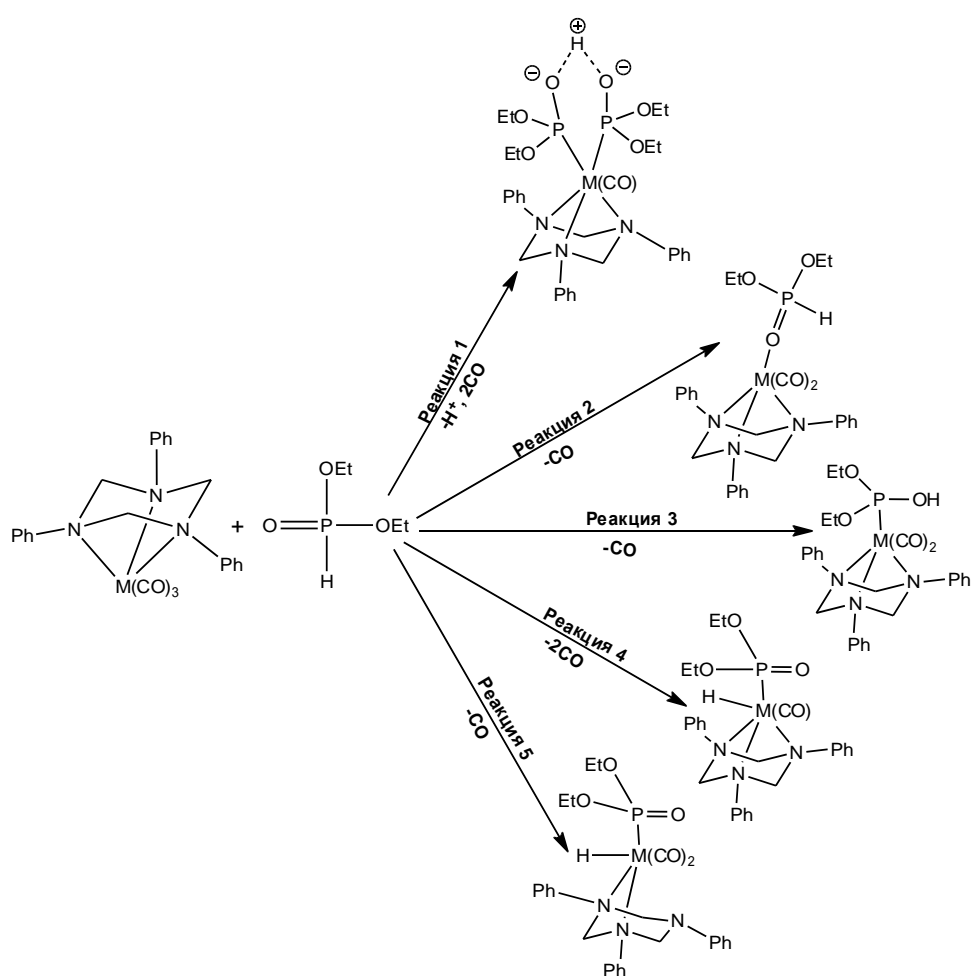


Рис. 1. Смоделированные квантовохимически реакции комплекса металла и диэтилфосфита, протекающие с отщеплением одной или двух молекул CO

3) окислительное внедрение металла в связь P–H;

4) координация диэтилфосфита с металлом через атом кислорода диалкилфосфита, атом фосфора в которого находится в пятивалентном четырехкоординированном состоянии.

Для теоретического изучения использовался метод дифференцированного функционала плотности (DFT), функционал B3LYP в сочетании с базисом LANL2Z. Показано [15], что такое сочетание функционала и базиса демонстрирует наибольшую эффективность в определении результатов расчетных и экспериментальных геометрических и электронных характеристик координационных и органических производных металлов группы хрома, стабилизированных полидентатным азотсодержащим лигандом.

Взаимодействие трикарбонилтриазинового комплекса с диэтилфосфитом может протекать как с отщеплением одной или двух молекул CO (рис. 1), так и за счет гаптотропной перегруппировки триазинового лиганда в координационной сфере, приводящей к изменению дентатности его связывания с атомом переходного металла (рис. 2).

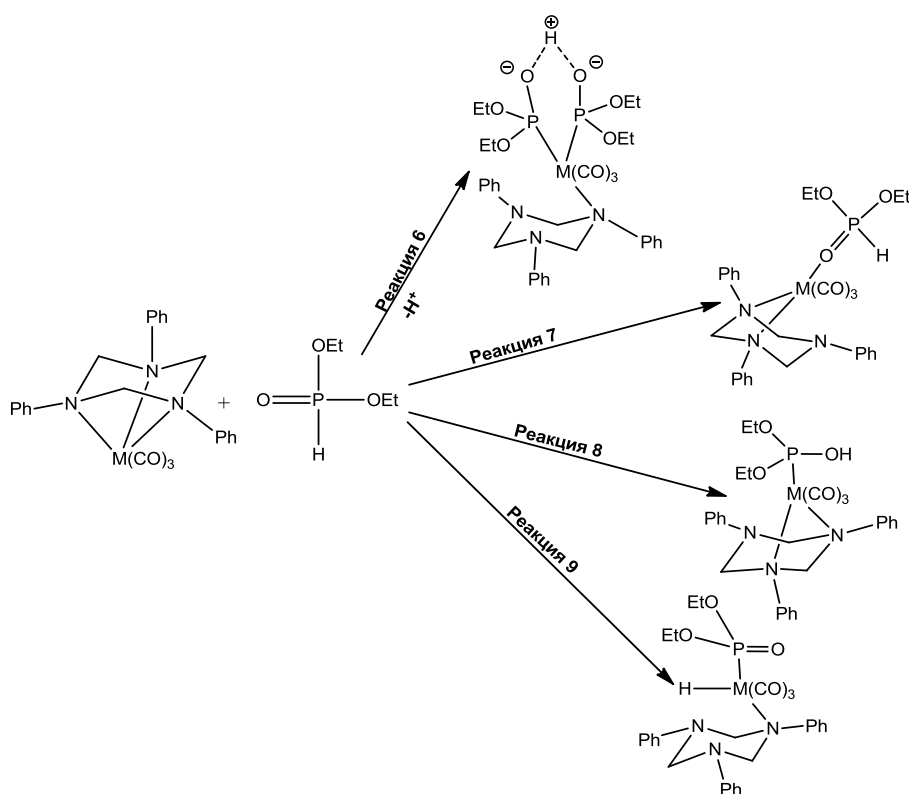


Рис. 2. Смоделированные квантовохимически реакции комплекса металла и диэтилфосфита, протекающие с изменением топологии связывания триазинанового лиганда с металлоцентром

Первоначально были изучены процессы, сопровождающиеся отщеплением карбонильного лиганда.

Обнаружено, что для комплекса молибдена наименее выгодным является процесс окислительного внедрения металла в связь P–H (рис. 3). Эта реакция отличается ярко выраженным эндоэргическим эффектом (+19.2 кДж/моль) и вряд ли может рассматриваться как возможный путь взаимодействия диэтилфосфита с триазинановым комплексом молибдена.

Координация диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы диэтилфосфористой кислоты является слабоэкзоэргичным процессом ( $\Delta G = -4.1$  кДж/моль), величина энергетического эффекта данной реакции сопоставима с энергией тепловых колебаний молекулы.

Более выгодной является стабилизация металлоцентром одной молекулы фосфита в ОН-таутомерной форме. Такое соединение может образоваться за счет координации неполного эфира фосфористой кислоты с металлом через неподелённую электронную пару фосфора ( $\Delta G = -14.8$  кДж/моль). Протекание этой реакции может объясняться тем, что энергия, необходимая для изомеризации фосфита, компенсируется энергией образующейся достаточно прочной связи фосфор – металл [16].

Самый выгодный из четырех типов взаимодействий, протекающих с разрушением связи M–C ( $\Delta G = -28.0$  кДж/моль), – это процесс вхождения в coordi-

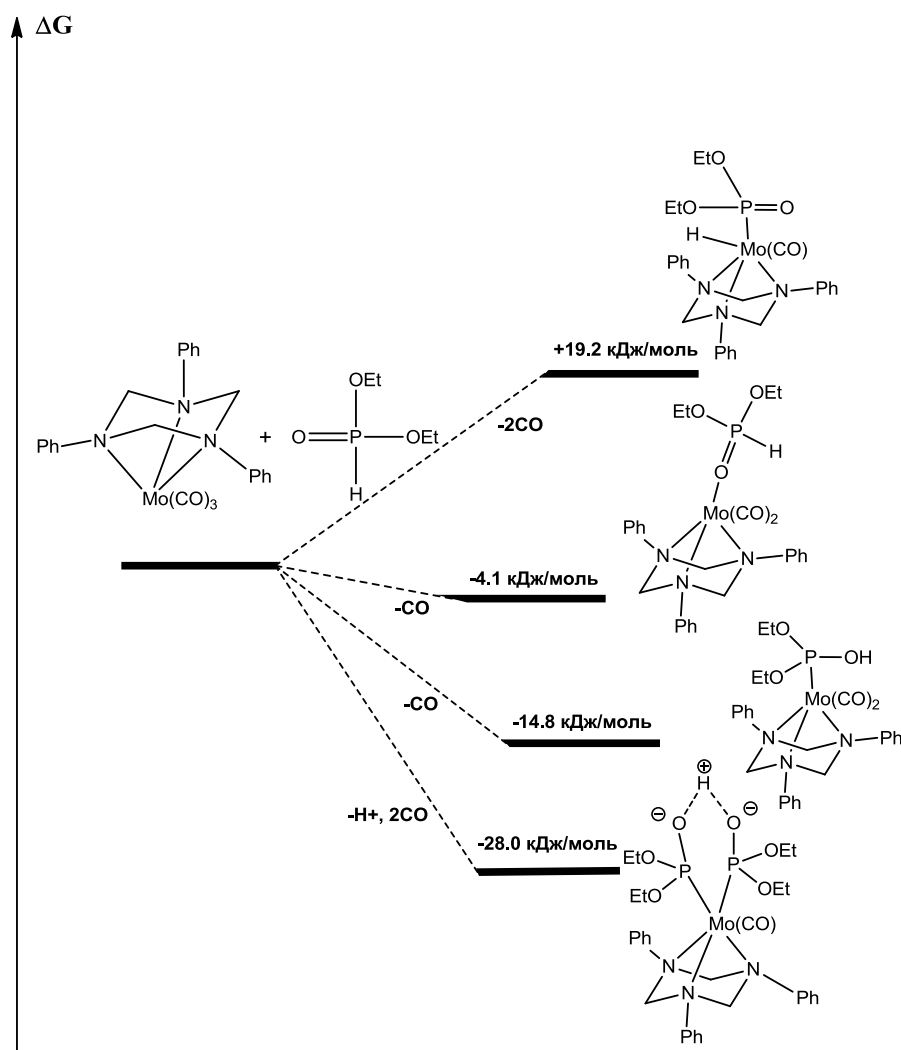


Рис. 3. Вычисленные (B3LYP/LANL2Z) энергии образования модельных продуктов взаимодействия комплекса (phtach)Mo(CO)<sub>3</sub> с диалкилфосфитом (отщепление CO)

национную сферу двух ионизированных молекул диэтилфосфита. Атом фосфора в обеих молекулах фосфита находится в четырехвалентном четырехкоординированном состоянии; ион H<sup>+</sup> одновременно взаимодействует с двумя анионными центрами.

В ходе дальнейшего исследования было проведено моделирование процессов, протекающих с сохранением металлокарбонильного ядра M(CO)<sub>3</sub>; координационные вакансии на атоме металла формируются за счет гаптотропной перегруппировки триазинового лиганда, связанного с металлоцентром.

В отличие от процессов, включающих отщепление монооксида углерода из координационной сферы, среди возможных реакций диэтилфосфита, сопровождающихся гаптотропной перегруппировкой триазиана, наблюдается другое соотношение энергий образования модельных соединений (рис. 4).

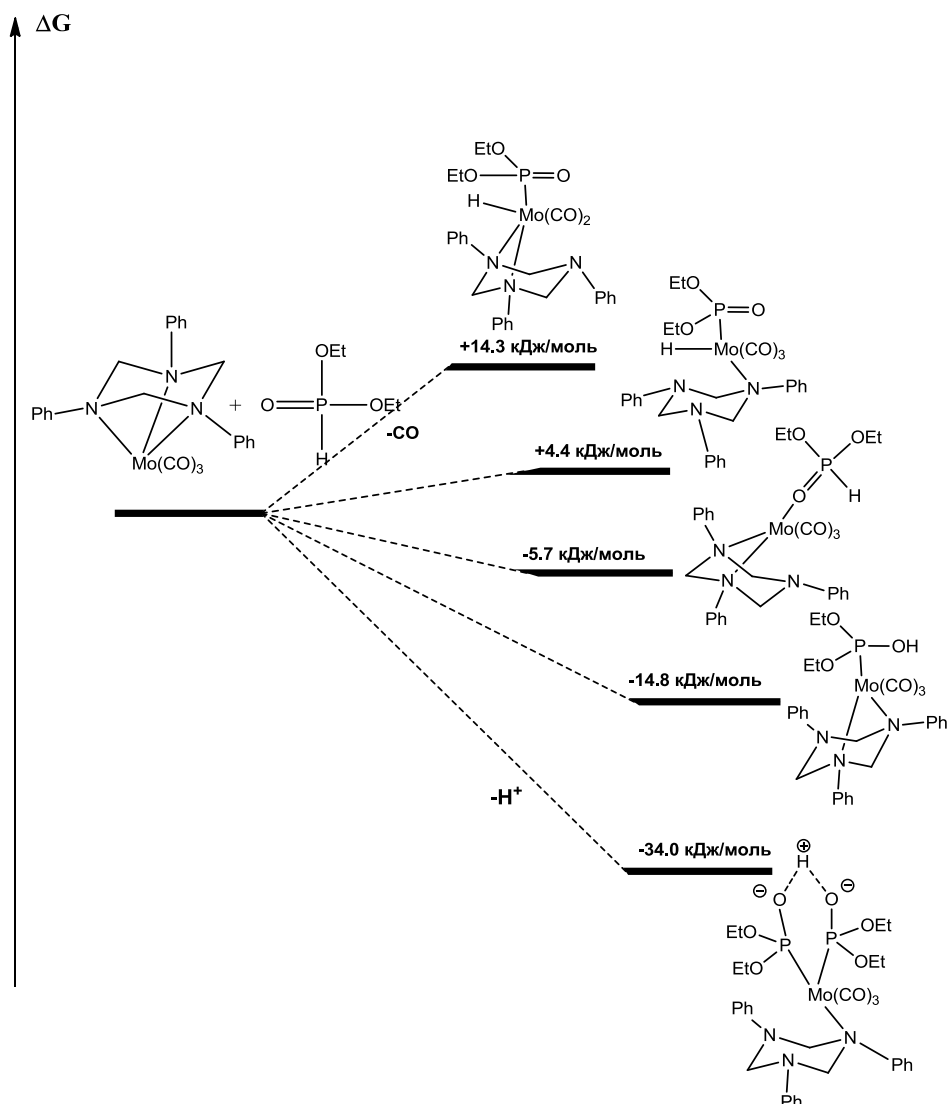


Рис. 4. Вычисленные (B3LYP/LANL2Z) энергии образования модельных продуктов взаимодействия комплекса  $(\text{phtach})\text{Mo}(\text{CO})_3$  с диалкилфосфитом (гаптотропная перегруппировка триазианового лиганда)

Как и в предыдущем случае, координация диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы диэтилфосфористой кислоты оказывается слабоэкзоэргичным процессом ( $\Delta G = -5.7$  кДж/моль). Самый же неблагоприятный процесс – окислительное присоединение связи P–H к металлу ( $\Delta G = +14.3$  кДж/моль).

Стабилизация гидрокси-таутомерной формы диэтилфосфита за счет взаимодействия металла с НЭП фосфора характеризуется примерно такой же величиной свободной энергии, как и аналогичная реакция, сопровождающаяся диссоциацией карбонильных лигандов из координационной сферы комплекса ( $\Delta G = -18.0$  кДж/моль).

В соответствии с данными квантовохимических расчетов наиболее выгодным маршрутом взаимодействия диэтилфосфита и триазиантрикарбонильного

комплекса металла группа хрома является реакция, в результате которой с атомом переходного металла за счет неподеленных пар фосфора связываются две ионизированные молекулы и происходит гаптотропная перегруппировка  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  координированного 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазабициклогексана. Свободная энергия этого процесса составляет  $-34.0$  кДж/моль.

Расчет свободных энергий образования модельных продуктов реакции триазинантрикарбонильного комплекса хрома дает такое же, как и для молибдена, качественное распределение термодинамически благоприятных и неблагоприятных процессов взаимодействия комплексов хрома с диэтилфосфитом.

Единственным различием термодинамических параметров, определённых для хрома и молибдена, является гораздо более существенное различие между наиболее и наименее благоприятными продуктами взаимодействия для этих металлов.

Так, «энергетическая пропасть» между наиболее эндоэргичным и наиболее экзоэргичным продуктами реакции  $(EtO)_2P(O)H + (phtach)Cr(CO)_3$  составляет  $+70.8$  кДж/моль, а для реакции  $(EtO)_2P(O)H + (phtach)Mo(CO)_3 - +53.2$  кДж/моль. Это обстоятельство может объясняться как большей стабильностью фосфаметаллоорганических производных хрома вследствие более полного перекрывания орбиталей водорода и хрома, чем у обладающего большим атомным радиусом молибдена, так и недостаточно корректным вычислением энергетических параметров хромсодержащих металлоорганических соединений: известно, что многие комбинаторные методы хуже справляются с моделированием структур переходных металлов первого ряда [17, 18].

Для комплексов вольфрама наблюдается несколько иное, чем для комплексов хрома или молибдена, энергетическое распределение модельных продуктов взаимодействия  $(EtO)_2P(O)H + (phtach)W(CO)_3$  (рис. 5).

В этом случае (независимо от способа организации координационной вакансии – отщепление монооксида углерода из координационной сферы комплекса или гаптотропная перегруппировка триазинанового лиганда) процессы образования гидридных комплексов оказываются наименее выгодными (рис. 6).

Процессы, приводящие к координации диэтилфосфита с металлоцентром через кислород фосфорильной группы, обладают практически нулевым значением свободной энергии. Полученные значения ( $+2.3$  и  $-2.4$  кДж/моль) сопоставимы со стандартной ошибкой использованного расчетного метода, а также с энергией конформационных переходов.

Наиболее благоприятным типом взаимодействия  $(EtO)_2P(O)H + (phtach)W(CO)_3$  является стабилизация гидрокситаутомерной формы диэтилфосфита металлоцентром, наблюдаемая при вхождении в координационную сферу как одной, так и двух молекул диалкилфосфита. Для комплекса вольфрама, как и для комплексов хрома и молибдена, наиболее благоприятной реакцией является образование продукта, содержащего в координационной сфере две молекулы диалкилфосфита, атом фосфора в которых находится в четырехвалентном четырехкоординированном состоянии.

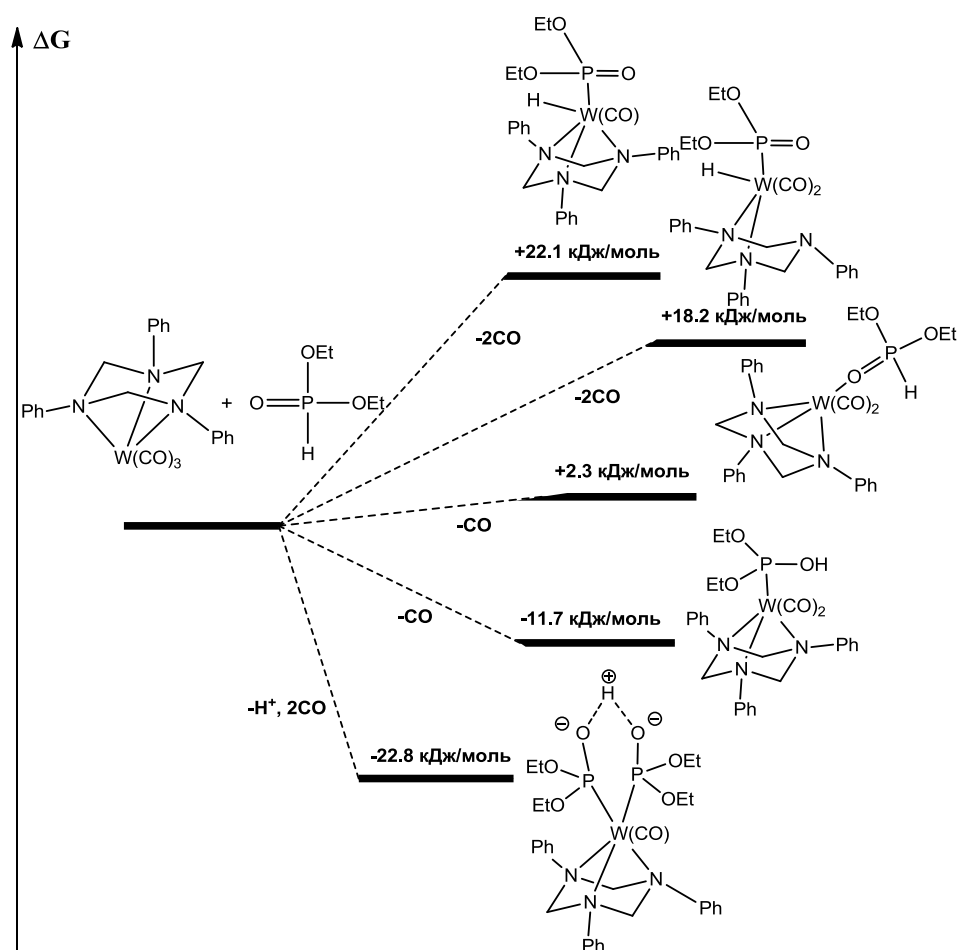


Рис. 5. Вычисленные (B3LYP/LANL2Z) энергии образования модельных продуктов взаимодействия комплекса  $(\text{phtach})\text{W}(\text{CO})_3$  с диалкилфосфитом (отщепление CO)

Возможно, рассчитанные положительные значения свободных энергий реакций образования комплексов со связью М–Н связаны с низкой эффективностью перекрывания атомной орбитали водорода и d-орбиталей вольфрама. Результаты расчета позволяют говорить о крайне низкой вероятности образования фосфатгидридных комплексов молибдена, хрома и вольфрама при взаимодействии диалкилфосфитов с 1,3,5-триарил-1,3,5-триазапентакарбонильными комплексами металлов группы хрома.

Все значения рассчитанных свободных энергий Гиббса модельных реакций  $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазапентакарбонилметаллов(0)] трикарбонилметаллов(0) группы хрома с диэтилфосфитом приведены в табл. 1.

Низкая экзоэргичность процесса, приводящая к координации диэтилфосфита с металлом через кислород фосфорильной группы, может объясняться тем, что являющиеся мягкими кислотами Льюиса металлы группы хрома в соответствии с принципом ЖМКО формируют сравнительно непрочную связь с жестким основанием – фосфорильным кислородом  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ . Однако образование



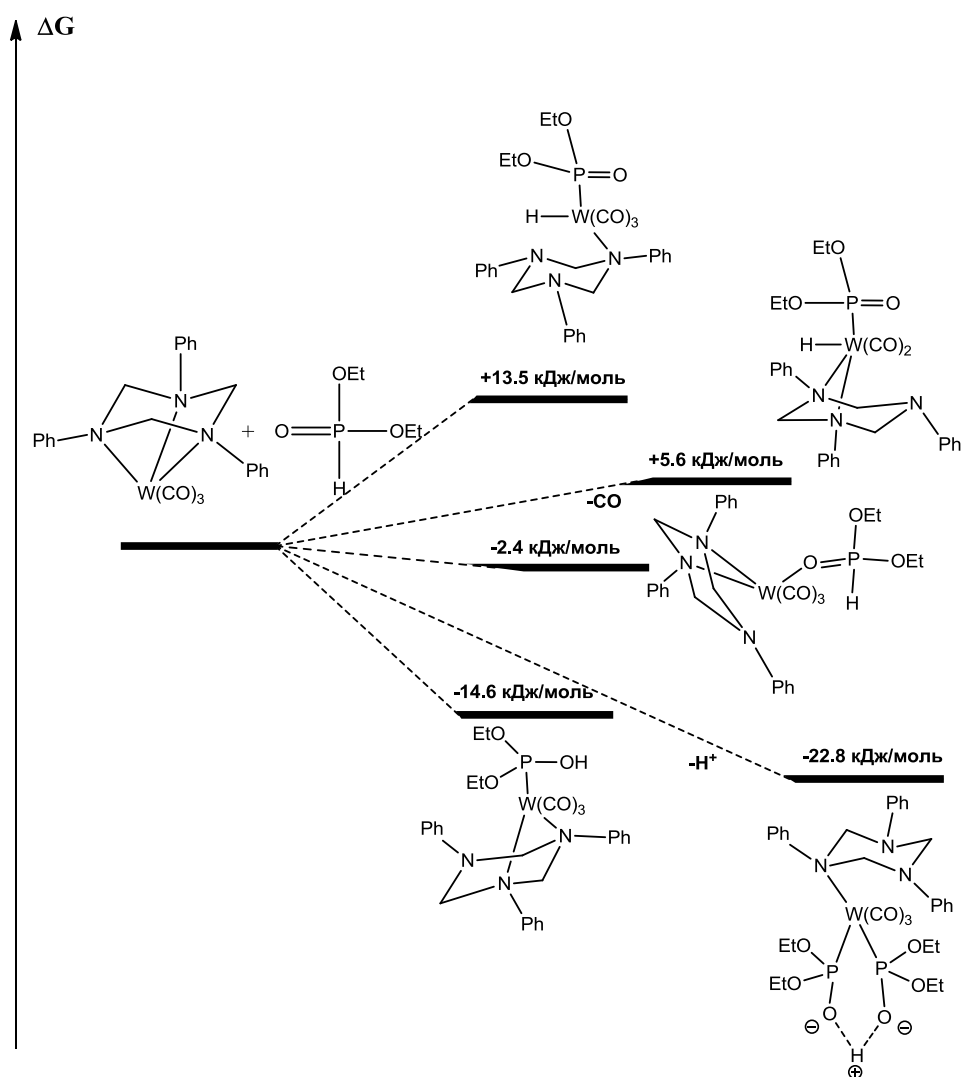


Рис. 6. Вычисленные (B3LYP/LANL2Z) энергии образования модельных продуктов взаимодействия комплекса  $(\text{phtach})\text{W}(\text{CO})_3$  с диалкилфосфитом (гаптотропная перегруппировка триазианового лиганда)

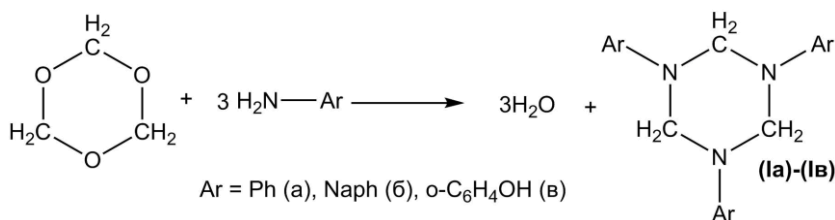
координационных соединений типа  $\mu^1(\text{O})$ -диэтилфосфит- $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазациклогексан]дикарбонилметалл или  $\mu^1(\text{O})$ -фосфит- $\eta^2$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазациклогексан]трикарбонилметалл нельзя исключить; ранее при изучении взаимодействия диалкилфосфитов с гексакарбонилметаллами [10] наблюдали образование соединений, в которых диалкилфосфит был связан с атомом металла через фосфорильный кислород; такие продукты могут образоваться в условиях кинетического контроля, а затем перегруппироваться в более стабильные комплексы типа  $\mu^1(\text{P})$ -[(RO)<sub>2</sub>POH]ML<sub>n</sub>.

Табл. 1

Рассчитанные методом B3LYP/LANL2Z свободные энергии Гиббса для реакций  $\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил)-1,3,5-триазациклогексан]трикарбонилметаллов(0) группы хрома с диэтилфосфитом.

Металл	$\Delta G_{\text{реакции}}$ , кДж/моль		
	Cr	Mo	W
Реакция (1)	-23.9	-28.0	-22.8
Реакция (2)	-0.3	-4.1	+2.3
Реакция (3)	-10.8	-14.8	-11.7
Реакция (4)	+29.8	+19.2	+22.1
Реакция (5)	+19.8	+14.3	+18.2
Реакция (6)	-41.0	-34.0	-22.8
Реакция (7)	-16.3	-5.7	-2.4
Реакция (8)	-28.1	-14.8	-14.6
Реакция (9)	+8.6	+4.4	+13.5

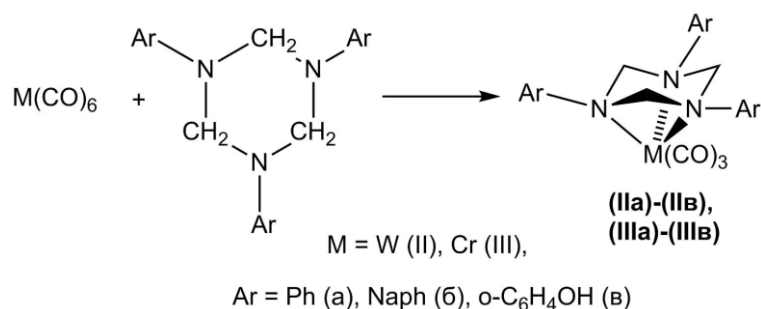
На следующем этапе работы мы синтезировали 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазациклогексан, 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексан и 1,3,5-три(о-гидроксифенил)-1,3,5-триазациклогексан. Для синтеза мы использовали литературную методику – конденсация параформа с ароматическими аминами, которая протекает при повышенной температуре с параллельной азеотропной отгонкой воды [19].



Индивидуальность полученных триазациклогексанов контролировалась методом тонкослойной хроматографии, результаты физико-химических анализов ранее описанных соединений совпадают с литературными данными.

В ИК-спектрах соединений (**Ia**)–(**Ib**) наблюдаются полосы поглощения со значениями 1150–1200 см<sup>-1</sup>, отнесенные к колебаниям связей C–N, также наблюдаются интенсивные колебания 1500, 1600 см<sup>-1</sup>, отнесенные к колебаниям бензольных колец. В ИК-спектре (**Ib**) присутствуют колебания 3300 см<sup>-1</sup>, отнесенные к гидроксильным группам, формирующим водородные связи. В <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах к атомам водорода мостика –N–CH<sub>2</sub>–N– отнесли вырожденные до синглетных сигналы с химическими сдвигами при 4.8 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов атомов водорода в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах соединений (**Ia**)–(**Ib**) подтверждает их структуру как 1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексанов.

Полученные триазациклогексаны (**Ia**)–(**Ib**) были вовлечены в реакцию с гексакарбонилхромом(0) и гексакарбонилвольфрамом(0). Все синтезы проводили в атмосфере аргона. Для получения триазинантрикарбонильных комплексов мы использовали непосредственное взаимодействие производного триазациклогексана с гексакарбонилметаллом в кипящем ацетонитрильном растворе.



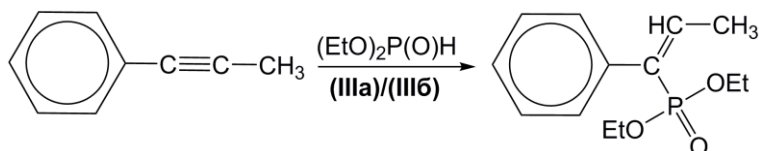
Гексакарбонилметаллы(0) реагируют с **(Ia)–(Iв)** с замещением трех молекул монооксида углерода и образованием кристаллических комплексов **(IIa)–(IIв)** и **(IIIa)–(IIIв)**, индивидуальность которых подтверждали с помощью тонкослойной хроматографии.

В ИК-спектре триазинантрикарбонилметаллов(0) **(IIa)–(IIв)**, **(IIIa)**, **(IIIб)** наблюдается по три хорошо разрешенные полосы карбонильных лигандов, связанных с атомом металла в районе  $1850\text{--}1990\text{ см}^{-1}$ . Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что три молекулы монооксида углерода гексакарбонилметалла(0) замещаются в координационной сфере одним тридентатным лигандом. Отсутствие колебаний, характерных для мостиковых монооксидов углерода, говорит о сохранении мононуклеарности для триазинантрикарбонилхрома и -вольфрама. Однако для соединения **(IIIв)** не наблюдалось полос в районе  $1850\text{--}1990\text{ см}^{-1}$ , что говорит об отсутствии CO. В спектре **(IIIв)** также наблюдается полоса при  $3300\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к OH-группе. Для соединений **(IIa)–(IIв)** в области  $580\text{--}600\text{ см}^{-1}$  также наблюдается по одному колебанию, эти колебания отнесены к донорно-акцепторным связям W–N [20].

Спектроскопия  $^1\text{H}$  ЯМР указывает на наличие в соединениях **(IIa)–(IIв)**, **(IIIa)–(IIIв)** атомов водорода, находящихся в том же химическом окружении, что и в триалкилтриазинах **(Ia)–(Iв)**. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре продукта взаимодействия комплекса **(IIIa)** с диэтилфосфитом (соотношение 1:1) в дейтеробензоле был зарегистрирован широкий слабopольный сигнал со значением химического сдвига 11. м.д., по аналогии с работой [10] отнесенный к сигналу атома водорода OH-группы гидрокси-таутомерной формы диэтилфосфита, стабилизированной за счет взаимодействия с переходным металлом неподелённой электронной пары атома фосфора. В  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектре также был зарегистрирован синглетный слабopольный сигнал при 158 м.д., характерный для  $\sigma^4\lambda^4$ -атома фосфора [10]. Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают квантовохимические прогнозы о возможности образования металлоорганического производного, содержащего стабилизированную переходным металлом гидрокси-таутомерную форму гидрофосфорильного соединения, связь O–H в которой может легко диссоциировать гетеролитически.

Следующий шаг, который был предпринят, – изучение взаимодействия диэтилфосфита с метилфенилацетиленом в присутствии полученных 1,3,5-триорганилтриазициклогексановых комплексов вольфрама и хрома. После часового нагревания эквимолярной смеси диэтилфосфита и метилфенилацетилена в присутствии 5 мольных процентов трикарбонилтриазинановых комплексов **(IIIa)**, **(IIIб)** в  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектре реакционной смеси были зафиксированы дублетный

сигнал с химическим сдвигом 8.01 м.д. ( $^1J_{PH}$  697 Гц), соответствующий диэтилфосфиту, и синглетный сигнал со значением химического сдвига 24.5 м.д., который отнесён резонансу атома фосфора образовавшегося винилфосфоната [10].



По результатам спектрального исследования реакционных смесей выход винилфосфоната в пилотных каталитических процессах составляет не более 12%, но наблюдаемое присоединение диэтилфосфита к неактивированной электроноакцепторными группировками тройной связи подтверждает возможность участия полученных фосфаметаллоорганических соединений в реакции Пудовика, протекающей по электрофильному механизму [9]. В перспективе планируется оптимизация каталитических реакций присоединения гидрофосфорильных соединений к ненасыщенным соединениям, инертным в условиях классической реакции Пудовика, в результате чего будет повышен выход целевых продуктов, а также увеличена активность и стабильность металлокомплексного катализатора.

Для проведения экспериментов использовались реагенты промышленного производства (анилин, параформ, нафтамин, о-аминофенол, диэтилфосфит, фенилацетилен), которые очищались в соответствии со стандартными методиками [21]. Гексакарбонилметаллы(0) промышленного производства очищались сублимацией в вакууме масляного насоса ( $5 \cdot 10^{-2}$  торр.) при температуре 60–80°C.

Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на приборе BrukerAVANCE<sup>III</sup> 400 (400.0 МГц) в дейтерохлороформе- $d_1$ ; химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерохлороформа- $d_1$ . Спектры ЯМР  $^{31}P$  записаны на спектрометре BrukerAVANCE<sup>III</sup> 400 (161.9 МГц); в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный водный раствор  $H_3PO_4$ . Спектры ЯМР  $^{13}C$  получены с помощью спектрометра BrukerAVANCE<sup>III</sup> 400 (100.4 МГц); в качестве внутреннего стандарта использовали углерод дейтерохлороформа- $d_1$ . Спектры ИК записаны на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 400 при разрешающей способности  $1 \text{ см}^{-1}$  с накоплением 64 скана в вазелиновом масле или пленке в интервале волновых чисел 200–4000  $\text{см}^{-1}$ .

Квантовохимические расчеты в программе Gaussian 98 [22] осуществляли на персональных ЭВМ Intel Core2Quad Q9400 4x2,66 GHz DDR3 4x1Gb и Intel Core2Quad Q6600 4x2,4 GHz DDR2 4x1Gb.

### 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазоциклогексан (Ia).

Навеску 3.3 г параформа диспергировали с 25 мл бензола, полученную суспензию по каплям при постоянном перемешивании приливали к раствору анилина (10 мл) в бензоле (75 мл). Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 4 ч, выделяющуюся воду собирали в насадке Дина – Старка. Затем растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.8 (s, 2H) ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ ), 6.5–7.3 (m, 5H) ( $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ).

ИК-спектр  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло): 1170 (C–N), 1380 (Ph–N), 1500, 1600 (–Ph).

По аналогичной методике получены 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазиоциклогексан (**Iб**) и 1,3,5-трис-о-гидроксифенил-1,3,5-триазиоциклогексан (**Iв**).

#### **1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазиоциклогексан (Iб).**

Светло-коричневое аморфное вещество. Выход 54%,  $T_{\text{пл}} = 46^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.3, 7.8–7.9, 7.4–7.6, 7.2–7.3 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 4.75 (s, 2H) ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ ).

ИК-спектр  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло): 737, 775, 800 ( $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$ ), 1376, 1462, 1574 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ).

#### **1,3,5-трис-о-гидроксифенил-1,3,5-триазиоциклогексан (Iв).**

Желтый мелкокристаллический порошок. Выход 74%,  $T_{\text{пл}} = 172^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.3, 7.5, 7.36 (C–H бензольного кольца), 5.2, 4.1 ( $\text{CH}_2$ -группа триазианового кольца).

ИК-спектр,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло): 3450 (ср. уш.) (ОН связанные водородными связями, 1600 (ср.), 1490 (с.) (колебания C=CH бензольного кольца).

#### **$\eta^3$ -(1,3,5-тринафтил)-1,3,5-[триазиоциклогексан]трикарбонилвольфрам(0) (IIб).**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 1.765 г гексакарбонилвольфрама(0) и 2.331 г 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазиоциклогексана, растворенного в 15 мл абсолютного ацетонитрила. Смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 8 ч. Выпавшие после охлаждения реакционной смеси кристаллы отделяли фильтрованием. Выход 37%,  $T_{\text{пл}} = 142^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.3, 7.8–7.9, 7.4–7.6, 7.2–7.3 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 4.50 (s, 2H) ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ ).

ИК-спектр  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло): 580 (W–N), 740, 774, 800 ( $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$ ), 1375, 1473, 1565 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 1890, 1931, 1980 (CO).

#### **$\eta^3$ -(1,3,5-тринафтил)-1,3,5-[триазиоциклогексан]гексакарбонилхром(0) (IIIб).**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 0.5 г гексакарбонилхрома(0) и 0.61 г 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазиоциклогексана. Растворяли в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 8 ч. Синтез проводили в атмосфере аргона. Выпавшие кристаллы были отфильтрованы. Выход 45%,  $T_{\text{пл}} = 125^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (вазелиновое масло): 580 (W–N), 740, 774, 800 ( $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$ ), 1375, 1473, 1565 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 1890, 1931, 1980 (CO).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.8 (s, 2H) ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ ), 6.5–7.3 (m, 5H) ( $-\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7$ ).

**$\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилвольфрам(0) (Шв)].**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 0.5 г гексакарбонилвольфрама(0) и 0.64 г 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексана. Растворяли в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 4 ч. Синтез проводили в атмосфере аргона. Выпавшие кристаллы были отфильтрованы. Выход 40%,  $T_{пл} = 122$  °С.

ИК-спектр  $\nu_{max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 580 (W-N), 774, 800 ( $C_{аром}$ -H), 1375, 1473, 1565 ( $C_6H_5$ ), 1890, 1931, 1980 (CO).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.8 (s, 2H) (-N-CH<sub>2</sub>-N-), 6.5-7.3 (m, 5H) (-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

 **$\eta^3$ -[(1,3,5-трифенил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилхром(0)].**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 0.5 г гексакарбонилхрома(0) и 0.61 г 1,3,5-трифенил-1,3,5-триазациклогексана. Растворяли в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 8 ч. Синтез проводили в атмосфере аргона. Выпавшие кристаллы отфильтрованы. Выход 46%,  $T_{пл} = 117$  °С.

ИК-спектр  $\nu_{max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 580 (W-N), 774, 800 ( $C_{аром}$ -H), 1373, 1472, 1564 ( $C_6H_5$ ), 1891, 1931, 1980 (CO)

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.8 (s, 2H) (-N-CH<sub>2</sub>-N-), 6.5-7.3 (m, 5H) (-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

 **$\eta^3$ -[(1,3,5-трис-о-гидроксифенил-1,3,5-триазациклогексан)-гексакарбонилвольфрам(0) (Шв)].**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 0.5 г гексакарбонилвольфрама(0) и 0.51 г 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексана. Растворяли в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 4 ч. Синтез проводили в атмосфере аргона. Выпавшие кристаллы отфильтрованы. Выход 50%,  $T_{пл} = 194$  °С (с разложением).

ИК-спектр  $\nu_{max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 3450 (ОН-связанные водородными связями) 1980, 2200, 1920 -(CO).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.3, 7.5, 7.36 (C-H бензольного кольца), 5.2, 4.1 (CH<sub>2</sub>-группа триазинового кольца), 1.6 (уш.) (ОН).

 **$\eta^3$ -[(1,3,5-трис-о-гидроксифенил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилхром(0) (Шв)].**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали 1.765 г гексакарбонилвольфрама(0) и 2.331 г 1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексана. Растворяли в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 8 ч. Синтез проводили в атмосфере аргона. Выпавшие кристаллы отфильтрованы. Выход 40%,  $T_{пл} = 178$  °С (с разложением).

ИК-спектр  $\nu_{max}/\text{см}^{-1}$  (вазелиновое масло): 580 (W-N), 740, 774, 800 ( $C_{аром}$ -H), 1375, 1473, 1565 ( $C_6H_4$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.4-7.3 (m) (протоны ароматической системы), 1.9 (уш.) (ОН-группа), 1.4 (s), 0.8 (m) (CH<sub>2</sub> триазинового кольца).

**Взаимодействие метилфенилацетилена и диэтилфосфита в присутствии комплексов (IIIa), (IIIб).**

В колбу, снабженную обратным холодильником и глицериновым затвором, помещали раствор комплексов (IIIa), (IIIб) в 15 мл ацетонитрила (количество использованного металлокомплекса составляло 5 мольных процентов по отношению к диэтилфосфиту). К полученному раствору добавляли 0.7 мл фенилацетилена и 0.65 мл диэтилфосфита. Смесь кипятили в течение 1 ч, реакционную смесь изучали с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии.

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (р/смесь,  $\delta$ , м.д.) 24.5 (с. – фосфонат); 8.1 (д.  $^1J_{\text{PH}}$  697 Гц (EtO) $_2$ P(O)H).

**Литература**

1. Yu P., Lin J.S., Li L., Zheng S.-C., Xiong Y.-P., Zhao L.-J., Tan B., Liu X.-Y. Enantioselective C–H bond functionalization triggered by radical trifluoromethylation of unactivated alkene // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2014. – V. 53, No 44. – P. 11890–11894. – doi: 10.1002/anie.201405401.
2. Charya B.Ch., Kim S. Rhodium(III)-catalyzed ortho-olefination of aryl phosphonates // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11, No 40. – P. 6879–6882. – doi: 10.1039/c3ob41548a.
3. Lassaux P., Hamel M., Gulea M., Delbrück H., Mercuri P.S., Horsfall L., Dehareng D., Kupper M., Frère J.-M., Hoffmann K., Galleni M., Bebrone C. Mercaptophosphonate compounds as broad-spectrum inhibitors of the metallo-beta-lactamases // *J. Med. Chem.* – 2010. – V. 53, No 13. – P. 4862–4876. – doi: 10.1021/jm100213c.
4. Kirumakki Sh., Huang J., Subbiah A., Yao J., Rowland A., Smith B., Mukherjee A., Samarajeewa S., Clearfield A. Tin(IV) phosphonates: porous nanoparticles and pillared materials // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2593–2603. – doi: 10.1039/B818618A.
5. Tang W., Zhang X. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogenation // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, No 8. – P. 3029–3070.
6. Montchamp J.-L. Carbon-hydrogen to carbon-phosphorus transformations // *Top. Curr. Chem.* – 2015. – V. 361. – P. 217–252. – doi: 10.1007/128\_2014\_558.
7. Xu Q., Zhou Y.-B., Zhao Ch.-Q., Yin Sh.-F., Han L.-B. Transition metal-catalyzed efficient and green transformations of P(O)–H compounds to functional organophosphorus compounds // *Mini-Rev. Med. Chem.* – 2013. – V. 13, No 6. – P. 824–835. – doi: 10.2174/1389557511313060005.
8. Tanaka M. Recent progress in transition metals-catalyzed addition reactions of H–P(O) compounds with unsaturated carbon linkages // *Topics in Organometallic Chemistry*. V. 43: Hydrofunctionalization / Eds. V.P. Ananikov, M. Tanaka. – 2013. – P. 167–202. – doi: 10.1007/3418\_2011\_20.
9. Пудовик М.А., Овчинников В.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. Реакционная способность 1,3,2-дигетерофосфацикланов, содержащих трехкоординированный атом фосфора // *Усп. химии.* – 1983. – Т. 52, № 4. – С. 640–668.
10. Plotnikova A.V., Kuramshin A.I., Galkin V.I. The acidity of the hydroxy-tautomeric form of dimethylphosphite stabilized with chromium group metals // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191, No 11–12. – P. 1568–1569. – doi: 10.1080/10426507.2016.1216115.
11. Курамышин А.И., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. Гидрофосфорилирование 1,3-дифенил-2-пропен-1-она и 1-метил-3-фенил-2-пропен-1-она в координационной сфере карбонильных комплексов металлов VIВ группы // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71, Вып. 2. – С. 215–220.

12. *Курамышин А.И., Павлова И.В., Черкасов Р.А.* Синтез и строение  $\pi$ -комплексов циклопропенона с карбонилами железа(0) и вольфрама(0). Гидрофосфорилирование циклопропенона в координационной сфере переходного металла // Журн. орган. химии. – 2004. – Т. 40, Вып. 1. – С. 54–58.
13. *Курамышин А.И., Вацадзе С.З., Галкин В.И., Черкасов Р.А.* Синтез и гидрофосфорилирование  $\pi$ -комплексов дибензилиденацетона и циклических сопряженных диенонов с гомокарбонильными и карбонилциклопентадиенильными производными молибдена // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, Вып. 3. – С. 505–517.
14. *Курамышин А.И., Асафьева Е.В., Черкасов Р.А.* Получение комплексов  $\eta^4$ -(1,3-дифенил-2-пропен-1-он)- $\eta^3$ -(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)-карбонилвольфрама(0) и их реакции с диэтилфосфитом // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 793–797.
15. *Курамышин А.И., Зималиев М.В., Колпакова Е.В., Галкин В.И.* Подбор квантовохимической модели для расчетов свойств комплексов металлов группы хрома методом DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 1. – С. 34–43.
16. *Pidcock A.* Applications of P-31 NMR to the study of metal-phosphorus bonding // *Advances in Chemistry*. – 1982. – V. 196. – Ch. 1, P. 1–22. – doi: 10.1021/ba-1982-0196.ch001.
17. *Pearson R.G.* Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, No 24. – P. 6801–6806.
18. *Frenking G.* Understanding the nature of the bonding in transition metal complexes: from Dewar's molecular orbital model to an energy partitioning analysis of the metal-ligand bond // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 635, No 1. – P. 9–23.
19. *Baker M.V., Brown D.H., Skelton B.W., White A.H.* Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – V. 28. – P. 1483–1490.
20. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1987. – XI, 484 p.
21. *Armarego W.L.F., Christina C.* Purification of Laboratory Chemicals. – N. Y.: Butterworth-Heinemann, 2013. – 1024 p.
22. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98, Revision A.9. – Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.

Поступила в редакцию  
18.01.17

---

**Плотникова Анна Владимировна**, аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [anezka\\_93@mail.ru](mailto:anezka_93@mail.ru)



**Колпакова Елена Владимировна**, ассистент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *argironet@gmail.com*

**Курамшин Аркадий Искандерович**, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *fea\_naro@mail.ru*

**Галкин Владимир Иванович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *Vladimir.Galkin@kpfu.ru*

ISSN 2542-064X (Print)  
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2017, vol. 159, no. 1, pp. 21–39

**Interaction of 1,3,5-Triaryl-1,3,5-Triazacyclohexanetricarbonyl Complexes of Tungsten and Chromium with Diethyl H-Phosphonate: Theoretical and Experimental Study**

*A.V. Plotnikova<sup>\*</sup>, E.V. Kolpakova<sup>\*\*</sup>, A.I. Kuramshin<sup>\*\*\*</sup>, V.I. Galkin<sup>\*\*\*\*</sup>*

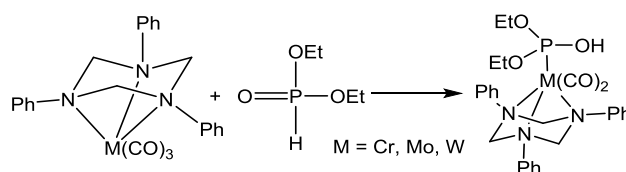
*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

E-mail: <sup>\*</sup>*anezka\_93@mail.ru*, <sup>\*\*</sup>*argironet@gmail.com*, <sup>\*\*\*</sup>*fea\_naro@mail.ru*,  
<sup>\*\*\*\*</sup>*Vladimir.Galkin@kpfu.ru*

Received January 18, 2017

**Abstract**

Experimentally and with the help of quantum chemical calculations (density functional theory, B3LYP/LANL2DZ), the interaction of diethylphosphite with 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanetricarbonylmetals(0) has been studied. It has been shown that the formation of a phosphoorganometallic derivative where the phosphorus atom of diethyl-H-phosphonate remains in the tetravalent four-coordinated state and diethyl-H-phosphonate stays in the hydroxy-tautomeric form stabilized by the interaction of the phosphorus atom lone electron pair with the transition metal is most advantageous. In accordance with the results of quantum chemical calculations, the hydrogen of the hydroxyl group of the phosphoorganometallic compound is mobile and capable of heterolysis, which indicates the possibility of participation of the resulting phosphoorganometallic compound in the electrophilic version of the Pudovik reaction. The detected ability of 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanetricarbonyltungstens(0) to catalyze the addition of diethyl-H-phosphonate to methylphenylacetylene confirms this assumption.



**Keywords:** quantum chemical calculations, organic derivatives of chromium group metals, density functional (DFT), 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexanes, hydrophosphoryl compounds, hydroxy-tautomeric form of dialkylphosphite, catalysis

### Figure Captions

- Fig. 1. The reactions modelled using the quantum chemical methods of the metal complex and diethylphosphite accompanied by the elimination of one or two CO molecules.
- Fig. 2. The reactions modelled using the quantum chemical methods of the metal complex and diethylphosphite accompanied by changes in the topology of binding between the triazine ligand and the metal center.
- Fig. 3. The calculated (B3LYP/LANL2Z) energies of formation of the model products of interaction of (phtach)Mo(CO)<sub>3</sub> complex with dialkyl phosphite (CO elimination).
- Fig. 4. The calculated (B3LYP/LANL2Z) energies of formation of the model products of interaction of (phtach)Mo(CO)<sub>3</sub> complex with dialkyl phosphite (haptotropic rearrangement of the triazine ligand).
- Fig. 5. The calculated (B3LYP/LANL2Z) energies of formation of the model products of interaction of (phtach)W(CO)<sub>3</sub> complex with dialkyl phosphite (CO elimination).
- Fig. 6. The calculated (B3LYP/LANL2Z) energies of formation of the model products of interaction of (phtach)W(CO)<sub>3</sub> complex with dialkyl phosphite (haptotropic rearrangement of the triazine ligand).

### References

1. Yu P., Lin J. S., Li L., Zheng S.-C., Xiong Y.-P., Zhao L.-J., Tan B., Liu X.-Y. Enantioselective C–H bond functionalization triggered by radical trifluoromethylation of unactivated alkene. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2014, vol. 53, no. 44, pp. 11890–11894. doi: 10.1002/anie.201405401.
2. Charya B.Ch., Kim S. Rhodium(III)-catalyzed ortho-olefination of aryl phosphonates. *Org. Biomol. Chem.*, 2013, vol. 11, no. 40, pp. 6879–6882. doi: 10.1039/c3ob41548a.
3. Lassaux P., Hamel M., Gulea M., Delbrück H., Mercuri P.S., Horsfall L., Dehareng D., Kupper M., Frère J.-M., Hoffmann K., Galleni M., Bebrone C. Mercaptophosphonate compounds as broad-spectrum inhibitors of the metallo-beta-lactamases. *J. Med. Chem.*, 2010, vol. 53, no. 13, pp. 4862–4876. doi: 10.1021/jm100213c.
4. Kirumakki Sh., Huang J., Subbiah A., Yao J., Rowland A., Smith B., Mukherjee A., Samarajeewa S., Clearfield A. Tin(IV) phosphonates: Porous nanoparticles and pillared materials. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, pp. 2593–2603. doi: 10.1039/B818618A.
5. Tang W., Zhang X. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogenation. *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, no. 8, pp. 3029–3070.
6. Montchamp J.-L. Carbon-hydrogen to carbon-phosphorus transformations. *Top. Curr. Chem.*, 2015, vol. 361, pp. 217–252. doi: 10.1007/128\_2014\_558.
7. Xu Q., Zhou Y.-B., Zhao Ch.-Q., Yin Sh.-F., Han L.-B. Transition metal-catalyzed efficient and green transformations of P(O)–H compounds to functional organophosphorus compounds. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2013, vol. 13, no. 6, pp. 824–835. doi: 10.2174/1389557511313060005.
8. Tanaka M. Recent progress in transition metals-catalyzed addition reactions of H–P(O) compounds with unsaturated carbon linkages. *Top. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 43: *Hydrofunctionalization*, Ananikov V.P., Tanaka M. (Eds.), pp. 167–202. doi: 10.1007/3418\_2011\_20.
9. Pudovik M.A., Ovchinnikov V.V., Cherkasov R.A., Pudovik A.N. The reactivity of 1,3,2-diheterophospholans containing a tricoordinate phosphorus atom. *Russ. Chem. Rev.*, 1983, vol. 52, no. 4, pp. 361–376. doi: 10.1070/RC1983v052n04ABEH002823.
10. Plotnikova A.V., Kuramshin A.I., Galkin V.I. The acidity of the hydroxy-tautomeric form of dimethylphosphite stabilized with chromium group metals. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2016, vol. 191, nos. 11–12, pp. 1568–1569. doi: 10.1080/10426507.2016.1216115.
11. Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. Hydrophosphorylation of 1,3-diphenyl-2-propen-1-one and 4-phenyl-3-buten-2-one in the coordinational sphere of carbonyl complexes of group VIB metals. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 2, pp. 191–195. doi: 10.1023/A:1012382918075.

12. Kuramshin A.I., Pavlova I.V., Cherkasov R.A. Synthesis and structure of cyclopropenone  $\pi$ -complexes with pentacarbonyliron(0) and hexacarbonyltungsten(0). Hydrophosphorylation of cyclopropenone in the transition metal coordination sphere. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 45–49. doi: 10.1023/B:RUJO.0000034908.92258.17.
13. Kuramshin A.I., Vatsadze S.Z., Galkin V.I., Cherkasov R.A. Synthesis and hydrophosphorylation of  $\pi$ -complexes of dibenzylideneacetone and cyclic conjugated dienones with homocarbonyl and carbonylcyclopentadienyl molybdenum compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 3, pp. 645–655. doi: 10.1134/S1070363216030221.
14. Kuramshin A.I., Asafyeva E.V., Cherkasov R.A. Preparation of complexes  $\eta^4$ -(1,3-diphenyl-2-propen-1-one)- $\eta^3$ -3-(1,3,5-triorganyl-1,3,5-triazacyclohexane)carbonyltungsten(0) and their reactions with diethyl phosphite. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 779–783. doi: 10.1007/s11178-005-0245-4.
15. Kuramshin A.I., Zimaliev M.V., Kolpakova E.V., Galkin V.I. Selection of appropriate quantum-chemical model for the calculations of chromium group complexes' properties via DFT. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 34–43. (In Russian)
16. Pidcock A. Applications of P-31 NMR to the study of metal-phosphorus bonding. *Adv. Chem.*, 1982, vol. 196, part 1, pp. 1–22. doi: 10.1021/ba-1982-0196.ch001.
17. Pearson R.G. Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, no. 24, pp. 6801–6806.
18. Frenking G. Understanding the nature of the bonding in transition metal complexes: From Dewar's molecular orbital model to an energy partitioning analysis of the metal-ligand bond. *J. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 635, no. 1, pp. 9–23.
19. Baker M.V., Brown D.H., Skelton B.W., White A.H. Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, vol. 28, pp. 1483–1490.
20. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, Wiley-Intersci., 1987. XI, 484 p.
21. Armarego W.L.F., Christina C. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York, Butterworth-Heinemann, 2013. 1024 p.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. *Gaussian 98, Revision A.9*. Pittsburgh, PA, Gaussian Inc., 1998.

**Для цитирования:** Плотникова А.В., Колпакова Е.В., Курамшин А.И., Галкин В.И. Взаимодействие 1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексантрикарбонильных комплексов вольфрама и хрома с диэтилфосфитом: теоретическое и экспериментальное исследование // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2017. – Т. 159, кн. 1. – С. 21–39.

**For citation:** Plotnikova A.V., Kolpakova E.V., Kuramshin A.I., Galkin V.I. Interaction of 1,3,5-triaryl-1,3,5-triazacyclohexantricarboxyl complexes of tungsten and chromium with diethyl H-phosphonate: Theoretical and experimental study. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2017, vol. 159, no. 1, pp. 21–39. (In Russian)