

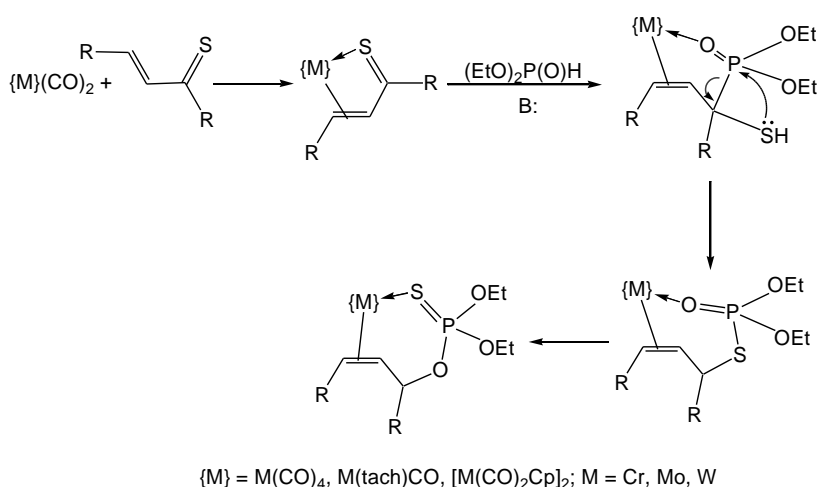
УДК 547.26'11

СИНТЕЗ π,η -КОМПЛЕКСОВ 1-ТИО-1,3-ДИЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ХРОМА. ВНУТРИСФЕРНОЕ ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ α -ЕНТИОНОВ

*А.И. Курамын, Е.В. Колпакова, Е.А. Курамынина,
Р.А. Черкасов, В.И. Галкин*

Аннотация

Получены новые 1-тио-1,3-диеновые комплексы хрома(0), молибдена(0) и вольфрама(0), в которых реализуется бидентатный способ координации α -ентионового лиганда с металлоцентром через π -систему двойной связи и НЭП серы гетеродиена. Неэмпирическими методами расчета оценены геометрические, электронные и энергетические параметры координированного 1-тио-1,3-диена, установлены факторы, определяющие способ координации. Гидрофосфорилирование полученных металлоорганических соединений протекает по тиокарбонильной группе координированного гетеродиена; образующиеся при этом металлоорганические α -меркаптофосфонаты могут последовательно подвергаться внутрикоординационным меркаптофосфонат-тиолфосфатной и тиолфосфат-тионфосфатной перегруппировкам, протекающим с сохранением взаимодействия между металлоцентром и фосфорорганическими соединениями.



Ключевые слова: внутрисферное гидрофосфорилирование, тиоксодиены, хром, молибден, вольфрам, меркаптофосфонаты, тионфосфаты, меркаптофосфонат-тионфосфатная перегруппировка, квантовохимические расчеты.

Изучение реакционной способности координированных оксодиеновых и азадиеновых систем в реакциях с гидрофосфорильными соединениями, проведенное нами ранее [1–6], позволило разработать метод региоселективного фосфорилиро-

вания карбонильных или карбиминных центров непредельного лиганда в координационной сфере переходного металла. Следует подчеркнуть, что независимо от способа координации с металлоцентром: η^2 (с образованием связи металла с углерод-углеродной π -системой), η^4 (через π -систему связей $C=C$ и $C=X$) или η^3 (через π -систему связей $C=C$ и неподеленную электронную пару азота) – присоединение гидрофосфорильного соединения происходит только по гетероатомной двойной связи. Аналогичная реакция тиоксодиенового лиганда, как нам представлялось, позволила бы разработать новый метод внутрикоординационного синтеза η -меркаптофосфонатов – веществ с практически полезными свойствами [7]. В настоящей работе представлены результаты изучения особенностей синтеза η -комплексов сопряженных непредельных тионов, а также процессов гидрофосфорилирования с их участием.

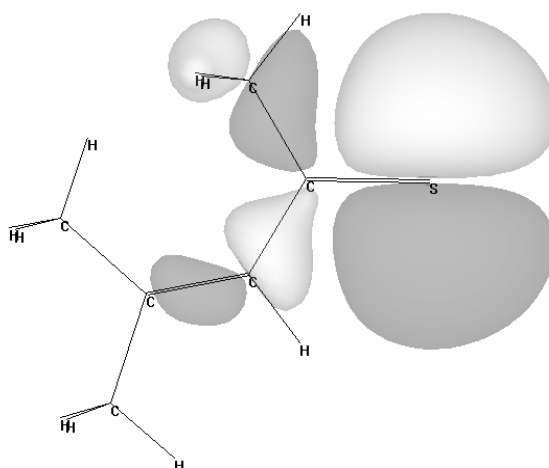
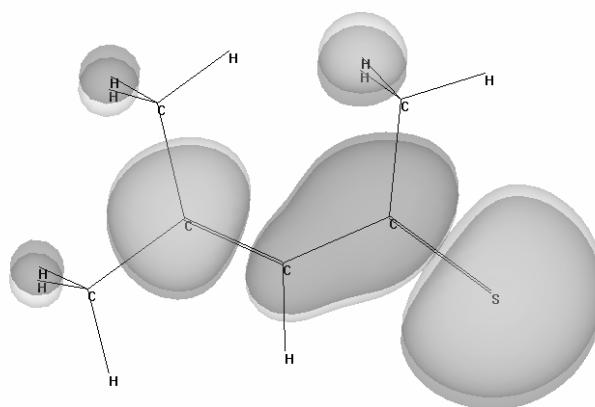
Соединения тиоксодиеновой структуры, содержащие систему сопряженных связей $C=C$ и $C=S$, способны предоставлять для координации с металлоцентром как π -связи углерод – углерод и углерод – сера, так и неподеленную электронную пару серы, а в ряде случаев выступают также в роли мостиковых лигандов [8]. Как было установлено ранее, нуклеофильное присоединение диалкилфосфитов к свободным ентионам во всех случаях осуществляется по тионному фрагменту [7, 9]. Вместе с тем многообразие возможностей координации тиоксодиенов с металлоцентром предопределяет вероятность участия во взаимодействии с гидрофосфорильным соединением любого из потенциальных реакционных центров непредельного лиганда – связей $C=C$ или $C=S$, а также тионного атома серы. При прогнозировании вероятности того или иного синтетического результата внутримолекулярного гидрофосфорилирования необходимо также принять во внимание факт существенной перестройки пространственного и электронного строения тиоксодиена в результате его координации [10].

Для теоретического изучения реакций образования тиоксодиеновых комплексов на первом этапе исследования изучено электронное строение модельного 1-тио-1,3-диена – 4-метил-3-пентен-2-тиона полуэмпирическим методом PM3.

Анализ граничных орбиталей 1-тио-1,3-диеновой структуры показывает на доступное для взаимодействия с координационно-ненасыщенной металло-содержащей частицей расположение верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) (рис. 1) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) тиоксодиена (рис. 2).

Орбитальная плотность ВЗМО 4-метил-3-пентен-2-тиона преимущественно локализована на атоме серы тионной группировки и практически отсутствует между атомами углерода двойной связи (рис. 1). Это обуславливает предпочтительность взаимодействия тиоксодиена с координационно-ненасыщенной металлосодержащей частицей $M(CO)_5$ за счет передачи неподеленной электронной пары (НЭП) атома серы на НСМО металлосодержащего фрагмента, имеющую преимущественный характер соответствующей d -орбитали металла подгруппы хрома [11].

НСМО 4-метил-3-пентен-2-тиона более симметрична и по энергии ($E = -1.59$ эВ) является связывающей. Для этой орбитали существенная орбитальная плотность локализована на атомах $C=C$ -связи. Эта особенность электронного строения тиоксодиена может способствовать обратному π -дативному связыванию

Рис. 1. ВЗМО 4-метил-3-пентен-2-тиона (тиоокиси мезитила), $E = -8.85$ эВРис. 2. НСМО 4-метил-3-пентен-2-тиона (тиоокиси мезитила), $E = -1.59$ эВ

тиоксодиенового лиганда с металлом за счет переноса электронов металла на низколежащую вакантную орбиталь непрелдельного фрагмента, имеющую в основном $C=C$ -характер. Однако из-за существенной асимметрии ВЗМО тиоксодиена и локализации его внешней электронной плотности на атоме серы для комплекса состава (4-метил-3-пентен-2-тион) $M(CO)_5$ основным типом связывания будет являться прямое донорно-акцепторное взаимодействие атома серы с атомом переходного металла за счет образования координационного соединения n -типа.

Для оценки предпочтительности того или иного способа комплексообразования 4-метил-3-пентен-2-тиона, который может осуществляться в результате взаимодействия этого тиоксодиена с гексакарбонилметаллами(0) подгруппы хрома, рассчитаны свободные энергии соответствующих реакций (1)–(4). Для расчета структурных и энергетических параметров на уровне теории Хартри – Фока был выбран базис ECP (SBK), в котором электроны внутренних оболочек описываются модельным потенциалом Стивенса – Баша – Краусса. Для водорода использовался базис 6-31G, для валентных оболочек тяжелых ядер: s-, p-

и d-оболочек – квадрo- и три-zeta базисные наборы соответственно. Для тяжелых металлов использована d-поляризующая функция. В этом базисе была выполнена полная геометрическая оптимизация комплексов. Корректность применения этого теоретического метода для анализа строения и энергий образования металлоорганических соединений π -типа показана нами ранее [10].

При оптимизации геометрии комплексов выбранного тиоксодиена предусматривалось четыре варианта координации с металлокарбонильным остовом комплекса: η^1 -взаимодействие через НЭП серы [реакция (1)]; η^2 -координация металла по связи C=C [реакция (2)]; η^3 -бидентатное связывание с участием группировки C=C и неподеленной электронной пары серы [реакция (3)] и η^4 -диеновый тип координации по делокализованной π -системе связей C=C–C=S [реакция (4)]. Была также проанализирована возможность образования комплекса, содержащего два тиоксодиеновых лиганда, η^1 -связанных с атомом металла через НЭП серы [реакция (5)].

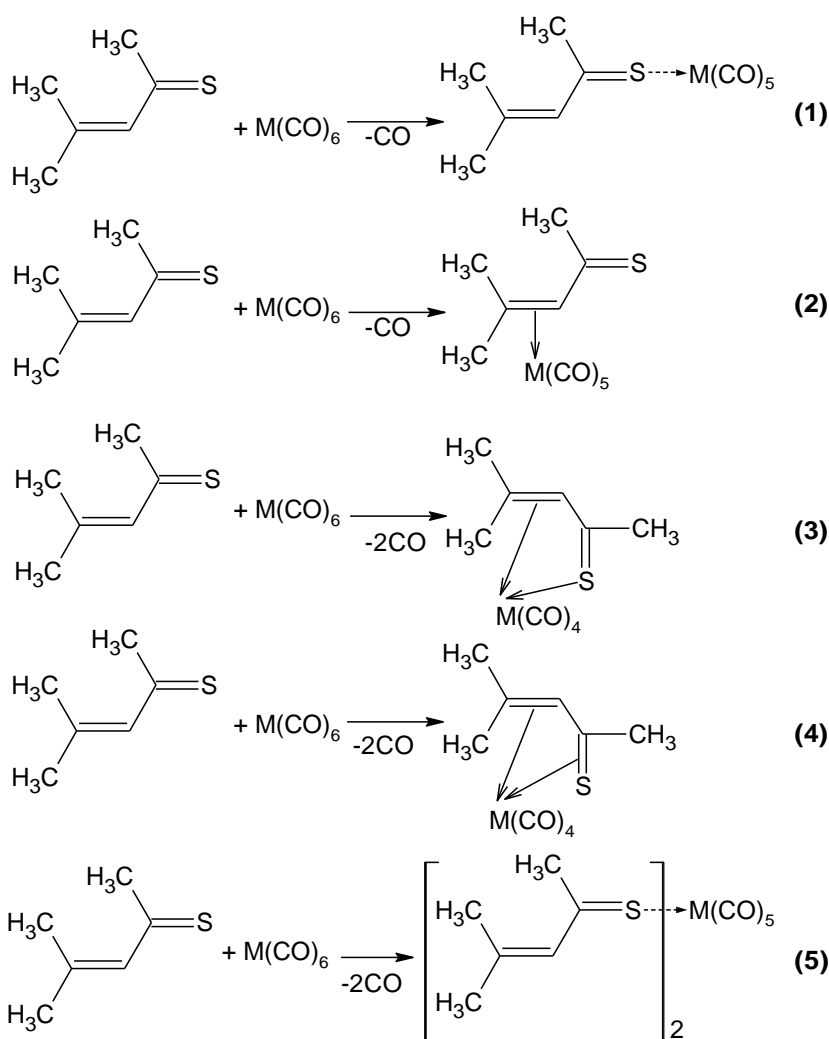
Табл. 1

Рассчитанные свободные энергии реакций получения π -комплексов взаимодействием 4-метил-3-пентен-2-тиона с гексакарбонилметаллами(0)

Реакция	$\Delta G_{\text{реакции}}$, кДж/моль		
	Cr	Mo	W
(1)	-46.8	-60.8	-54.6
(2)	-0.84	+1.24	-2.9
(3)	-58.8	-76.1	-65.0
(4)	-5.4	-14.1	-10.3
(5)	-32.3	-24.4	-26.5

Полученные неэмпирическим методом эффективного оболочечного потенциала энтальпии образования координационных соединений различного типа позволили определить энергетические параметры модельных реакций образования металлоорганических соединений по аддитивной схеме. Результаты термодинамического изучения этих реакций приведены в табл. 1.

Результаты расчета энтальпий реакций образования металлоорганических соединений, приведенные в табл. 1, показывают, что при образовании π -комплексов тиоксодиенов наблюдается экзоэргический эффект так же, как и при образовании металлоорганических соединений 1-оксо- и 1-аза-1,3-диенов [2, 6]. Однако для реакций образования металлоорганических соединений тиоксодиенов более благоприятным является взаимодействие металла с атомом серы через НЭП. Образование η^1 -(4-метил-3-пентен-2-тион)пентакарбонилметаллов(0) более благоприятнее получения η^2 -(4-метил-3-пентен-2-тион)пентакарбонилметаллов(0) более чем на 40 кДж/моль. Аналогичное различие наблюдается и для энтальпий реакций замещения двух молекул монооксида углерода одним тиоксодиеновым



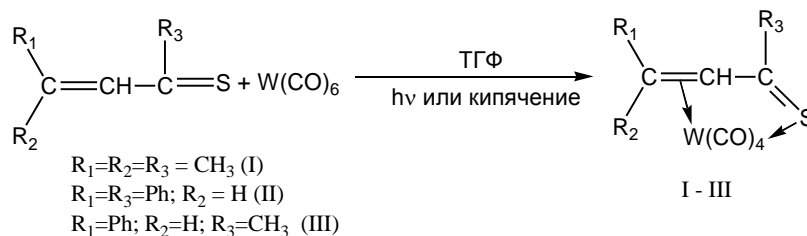
лигандом. Участие НЭП серы в образовании η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилметаллов(0) делает реакцию получения этого соединения выгоднее на 53.4, 62.0 и 54.7 кДж/моль, чем образование η^4 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилметаллов(0), для хрома, молибдена и вольфрама соответственно. Последнее обстоятельство связано с асимметричным характером связи C=S и более благоприятным перекрыванием орбиталей серы с орбиталями металла. Однако, как можно увидеть из рассчитанных энергетических величин, взаимодействие 1-тио-1,3-диена с металлами-комплексобразователями только за счет НЭП серы не является самым благоприятным процессом. Энтальпии реакции образования бис- $\{\eta^1$ -(4-метил-3-пентен-2-тион)}тетракарбонилметаллов(0) [реакция (5)] положительнее на 25–50 кДж/моль по сравнению с энтальпией получения η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилметаллов(0) [реакция (3)]. Это можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими при вхождении двух объемных атомов серы в координационную сферу вольфрама. Дополнительным фактором стабилизации металлоорганических соединений нульвалентных

металлов группы VIB является обратное π -дативное взаимодействие металл – лиганд [11]. Как видно из приведенного выше анализа граничных орбиталей 4-метил-3-пентен-2-тиона, π -дативная составляющая связи тиоксодиен – металл должна в максимальной степени проявляться при взаимодействии металла с π -системой связи C=C. Таким образом, можно отметить, что наиболее благоприятным является образование η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилметалла(0), получение которого, в соответствии с расчетами, должно протекать через образование η^1 -(4-метил-3-пентен-2-тион)пентакарбонилметалла(0).

С учетом различных способов координации α -оксо- и α -азадиенов в условиях фото- и термохимически индуцируемого образования металлоорганических соединений [1–6], изучена структура металлоорганических соединений, получаемых на основе α -тиоксодиенов, гомолигандных карбонильных комплексов, триазинантрикарбонильных и бис(трикарбонил)циклопентадиенильных комплексов металлов подгруппы хрома. Интерес к этой проблеме был обусловлен еще и тем, что сера, являясь изоэлектронным аналогом кислорода, в то же время обладает большим, чем кислород, атомным радиусом, что понижает эффект сопряжения связей C=C и C=S в α -тиоксодиенах по сравнению с их кислородными аналогами. Поэтому логичным казалось изучение координационных возможностей 1-тио-1,3-диенов.

Первоначально была изучена реакция комплексообразования 4-метилпент-3-ен-2-тиона (тиоокиси мезитила), 4-фенилбут-3-ен-2-тиона (бензальацеттиона) и 1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона (тиохалкона) с гексакарбонилвольфрамом(0) в условиях фото- и термохимической активации образования металлоорганических соединений. Вследствие малой растворимости α -тионов в ацетонитриле, который ранее использовался при синтезе π -комплексов гетеродиенов [1–6], для получения металлоорганических производных тиоксодиенов использовали тетрагидрофуран как при фото-, так и при термохимической активации.

Обнаружено, что структура продуктов взаимодействия непредельных тионов с гексакарбонилвольфрамом(0) не зависит от условий осуществления реакции, в то время как для оксо- и азадиенов отмечалось образование η^2 -продуктов при фотохимической активации образования металлоорганического соединения и продуктов повышенной гаптовости в термохимическом варианте синтеза [1–6]. Синтетическим результатом взаимодействия 1-тио-1,3-диенов с гексакарбонилвольфрамом во всех случаях являлись комплексы **I** – **III**, имеющие состав (1-тио-1,3-диен)W(CO)₄.



Взаимодействие гетеродиенового лиганда с металлом осуществляется за счет электронов двойной углерод-углеродной связи гетеродиена и НЭП серы.

Табл. 2

Результаты исследования π -комплексов тиоксодиенов с вольфрамом методом ^1H ЯМР-спектроскопии

Соединение	Химические сдвиги атомов водорода, δ_{H} , м.д.
η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)-тетракарбонилвольфрам(0) (I)	2.10 (C(S)CH ₃) {в свободном гетеродиене $\delta_{\text{H}}(\text{C}(\text{S})\text{CH}_3) = 1.90$ м.д.}, 3,90 (C=CH координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{H}}(\text{C}=\text{CH}) = 6.64$ м.д.}; 2.70 [(CH ₃) ₂ C=] [в C ₆ D ₆]
η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1)-тетракарбонилвольфрам(0) (II)	7.2–7.4 (м.) (C(S)C ₆ H ₅); 4.82 и 3.63 (соответственно Ph–CH ¹ =CH ² координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{H}}(\text{Ph}-\text{CH}^1=\text{CH}^2) = 6.62$ и 5.58 м.д. соответственно}; 7.1–7.3 [C ₆ H ₅ –CH=] [в C ₆ D ₆]
η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1)тетракарбонилвольфрам(0) (III)	2.03 (C(S)CH ₃) {в свободном гетеродиене $\delta_{\text{H}}(\text{C}(\text{S})\text{CH}_3) = 1.90$ м.д.}, 5.02 и 3.80 (соответственно Ph–CH ¹ =CH ² координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{H}}(\text{Ph}-\text{CH}^1=\text{CH}^2) = 6.82$ и 5.63 м.д. соответственно}; 7.10–7.30 (м.) [C ₆ H ₅ –CH=] [в C ₆ D ₆]

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений наблюдается сильнополюсный сдвиг сигналов атомов водорода при двойной связи гетеродиена, характерный для π -координации кратных связей олефинового фрагмента с металлоцентром. Например, характерный для некоординированной тиоокиси мезитила химический сдвиг атома водорода $>\text{C}=\text{CH}-$ равен 5.78 м.д. в вольфрамовом комплексе (**I**) принимает значение 4.57 м.д. Аналогичные по значению сильнополюсные сдвиги наблюдались и для атомов водорода олефиновых фрагментов в тиохалконовом (**II**) и бензальацеттионовом (**III**) комплексах. Более подробная информация о ПМР-спектрах полученных металлоорганических производных 1-тио-1,3-диенов приводится в табл. 2.

Данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии соединений подтверждают координацию олефинового фрагмента 1-тио-1,3-диена с металлоцентром – химические сдвиги атомов углерода двойной связи непредельных лигандов во всех трех соединениях смещаются в сильные поля на 50–60 м.д. Например, в комплексе **II** наблюдаются сигналы с химическими сдвигами 84 и 72 м.д., отнесенные соответственно к атомам углерода системы Ph–C¹H=C²H тиохалкона. В некоординированном тиохалконе этим же атомам углерода отвечают соответственно сигналы 142 и 135 м.д. Вместе с тем незначительное изменение химического сдвига углерода тионной группы тиохалкона (209 м.д. для $>\text{C}=\text{S}$ в соединении **II**, 231 м.д. для $>\text{C}=\text{S}$ в некоординированном халконе) наряду с результатами наших квантово-химических расчетов позволяет предположить отсутствие взаимодействия тиокарбонильной группы гетеродиена с металлом-комплексобразователем через π -систему связи C=S. Наблюдающиеся изменения значений химических сдвигов атомов углерода тионных групп в соединениях **I** – **III** могут обуславливаться взаимодействием металла с лигандом через НЭП серы, что, в свою очередь, согласуется с η^3 -типом координации 1-тио-1,3-диенов, предложенным на основании наших расчетов. ^{13}C ЯМР-спектроскопия позволяет также различить четыре

Табл. 3

Результаты исследования π -комплексов тиоксодиенов с вольфрамом методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии

Соединение	Химические сдвиги атомов водорода, δ_{H} , м.д.
η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)-тетракарбонилвольфрам(0) (I)	42 (м.) (C(S)CH ₃); 84 и 72 (соответственно Ph-C ¹ H=C ² H координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(\text{Ph-C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}) = 142$ и 135 м.д. соответственно}; 215 (>C(S) коорд. с вольфрамом связи C=S) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(>\text{C}(\text{S})) = 248$ м.д.}; 20 [(CH ₃) ₂ C=] [в C ₆ D ₆].
η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1)-тетракарбонилвольфрам(0) (II)	130–135 (м.) (C(S)C ₆ H ₅); 102 и 98 (соответственно Ph-C ¹ H=C ² H координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(\text{Ph-C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}) = 145$ и 141 м.д. соответственно}; 209 (>C(S) коорд. с вольфрамом связи C=S) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(>\text{C}(\text{S})) = 230$ м.д.}; 126–130 (м.) [C ₆ H ₅ -CH=] [в C ₆ D ₆].
η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1)тетракарбонилвольфрам(0) (III)	38.5 (м.) (C(S)CH ₃); 126 и 112 (соответственно Ph-C ¹ H=C ² H координированного тиона) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(\text{Ph-C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}) = 158$ и 161 м.д. соответственно}; 222 (>C(S) коорд. с вольфрамом связи C=S) {в свободном тионе $\delta_{\text{C}}(>\text{C}(\text{S})) = 240$ м.д.}; 126–130 (м.) [C ₆ H ₅ -CH=] [в C ₆ D ₆].

сигнала, соответствующие четырем молекулам монооксида углерода, координированным с металлоцентром. Более подробная информация о параметрах спектров ЯМР ^{13}C полученных металлоорганических соединений приведена в табл. 3.

Данные ИК-спектроскопии металлоорганических производных 1-тио-1,3-диеновых лигандов **I** – **III** также согласуются с предложенным нами η^3 -типом координации гетеродиена. Четыре разрешающиеся интенсивные полосы поглощения в волновом диапазоне 1800–2040 см⁻¹ недвусмысленно свидетельствуют о сохранении в координационной сфере вольфрамом четырех молекул монооксида углерода, локальная симметрия которых описывается группой C_{2v}. Это наблюдение наряду с отсутствием в ИК-спектрах сигналов мостиковых монооксидов углерода, позволяет судить о моноядерной структуре полученных комплексов. В ИК-спектрах соединений **I** – **III** наблюдается смещение сигналов валентных колебаний двойной связи в область низкочастотных колебаний на 100 см⁻¹ (1610 см⁻¹ для соединения **II** и 1700 см⁻¹ для тиохалкона), характерное для координированных двойных связей. Координация с металлоцентром практически не оказывает влияния на частоту валентных колебаний тионной группы 1-тио-1,3-диенов (колебания C=S тиоокиси мезитила проявляются при 1150 см⁻¹ в соединении **I** – **III** и при 1156 см⁻¹ в некоординированном состоянии). Вместе с тем в спектрах соединений **I** – **III** проявляются интенсивные полосы поглощения с частотой колебаний 320–400 см⁻¹, отнесенные нами к колебаниям координационной связи W–S. Более подробная информация о параметрах ИК-спектров полученных металлоорганических соединений обобщена в табл. 4.

Табл. 4

Результаты исследования тиоксодиенов и их π -комплексов с вольфрамом методом ИК-спектроскопии

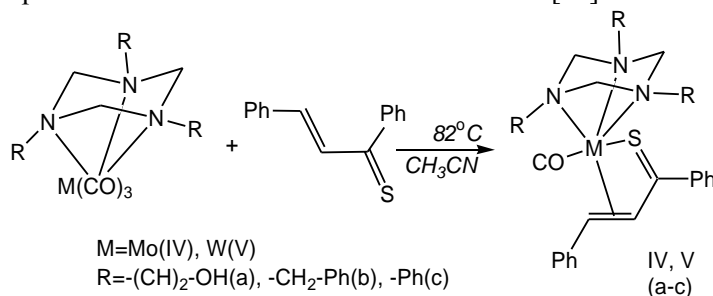
Соединение	Сигналы характеристических групп, $\nu_{\max}/\text{см}^{-1}$ (KBr)
4-метил-3-пентен-2-тион (тиоокись мезитила)	1143, 1156 (остр., ср.) (C=S 1-тио-1,3-диена); 1700 (остр., ср.) (C=C 1-тио-1,3-диена)
1,3-дифенилпропен-2-тион-2 (тиохалкон)	1230, 1215 (остр., ср.) (C=S 1-тио-1,3-диена); 1690 (остр., ср.) (C=C 1-тио-1,3-диена).
3-метил-1-фенилпропен-2-тион-1 (бензальацеттионон)	1080 (остр., ср.) (C=S 1-тио-1,3-диена); 1700 (остр., ср.) (C=C 1-тио-1,3-диена)
η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)-тетракарбонилвольфрам(0) (I)	1890 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к атому серы); 2010 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к C=C); 1820 и 2030 (ост., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении друг к другу); 1600 (коорд. с вольфрамом C=C); 1150 (C=S вне координации), 325 (W-S)
η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1)-тетракарбонилвольфрам(0) (II)	1910 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к атому серы); 1990 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к C=C); 1810 и 2030 (инт., ост.) (CO в <i>транс</i> -положении друг к другу); 1605 (коорд. с вольфрамом C=C); 1230 (C=S вне координации); 380 (W-S)
η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1)тетракарбонилвольфрам(0) (III)	1900 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к атому серы); 2000 (ш., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении к C=C); 1800 и 2040 (ост., инт.) (CO в <i>транс</i> -положении друг к другу); 1610 (коорд. с вольфрамом C=C); 1080 (C=S вне координации); 400 (W-S)

На основе приведенных выше результатов расчетов предполагается, что при взаимодействии тиоксодиенов с гексакарбонилметаллами(0) замещение одной из молекул монооксида углерода из координационной сферы гексакарбонилметалла должно приводить к образованию комплексов состава η^1 -(тиоксодиен)M(CO)₅, в котором тиоксодиен координирован с атомом переходного металла через НЭП серы, однако нам так и не удалось подобрать условия для выделения подобного комплекса или даже для его регистрации в реакционной смеси.

По аналогичной схеме, включающей в себя замещение двух карбонильных лигандов на один тиоксодиеновый лиганд η^3 -связанный с металлом комплексообразователем через π -систему кратной связи и НЭП серы протекает взаимодействие тиохалкона с трикарбонил(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)-молибденом(0), трикарбонил(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)вольфрамом(0) и бис[трикарбонилциклопентадиенилмолибденом(0)].

Взаимодействие тиохалкона с трикарбонил(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)металлами(0) в условиях термохимической активации приводит к образованию уникальных моноядерных комплексов IV, V – [(η^3 -гетеродиен)(η^3 -tach)(CO)M] (tach – 1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан). Следует подчеркнуть, что примеры монокарбонильных комплексов нульвалентных

молибдена и вольфрама, обнаруженные нами в литературе, ограничиваются триалкинмонокарбонильными комплексами этих металлов [15].



В ИК-спектрах соединений **IV**, **V** фиксируются колебания только одной молекулы CO, координированной с переходным металлом [1940 см^{-1} для (**Vb**)], а также фиксируется понижение частоты валентных колебаний C=C до $1600\text{--}1570 \text{ см}^{-1}$, колебания связи M-S в регионе $320\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем данные ИК-спектроскопии указывают на сохранение координации триазациклогексановых лигандов с металлоцентром ($\nu_{\text{M-N}}$ проявляются в интервале $600\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) и на неучастие π -системы связи C=S в образовании металлоорганических соединений.

^1H ЯМР-спектроскопия продуктов **IV**, **V** не только подтверждает координацию 1-тио-1,3-диена с металлоцентром через двойную связь, демонстрируя сильнополюсное смещение сигналов олефиновых протонов на 1.00–1.20 м.д., но и позволяет говорить о том, что α -энтионовый лиганд связывается прочнее с монокарбонилтриазациклогексановым металлоцентром, чем с тетракарбонильным металлоостовом. На это указывает следующий факт: олефиновые протоны в соединениях **IV**, **V** проявляются в виде дуплетов с четко детектируемыми константами спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Гц}$. Это позволяет говорить о *транс*-расположении олефиновых протонов тиохалкона в монокарбонилтриазациклогексановых комплексах этого лиганда и о его устойчивой конфигурации в координационной сфере. Олефиновые протоны комплексов **I–III**, между тем, проявлялись в виде уширенных линий, для которых определение КССВ оказалось невозможным, вероятно, из-за высокой подвижности 1-тио-1,3-диенов, связанных с тетракарбонильным остовом. Результаты ПМР-спектроскопии металлоорганических производных **IV**, **V** наряду с большим понижением частоты валентных колебаний связи C=C тиохалкона, характерным для этих продуктов, позволяют говорить о стабилизации металлоорганических соединений гетеродиенов 1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексановыми лигандами. Стабилизирующий эффект триазациклогексановых лигандов в металлоорганических соединениях на основе вольфрама(0) и 1-оксо-1,3-диенов был обнаружен нами ранее [6].

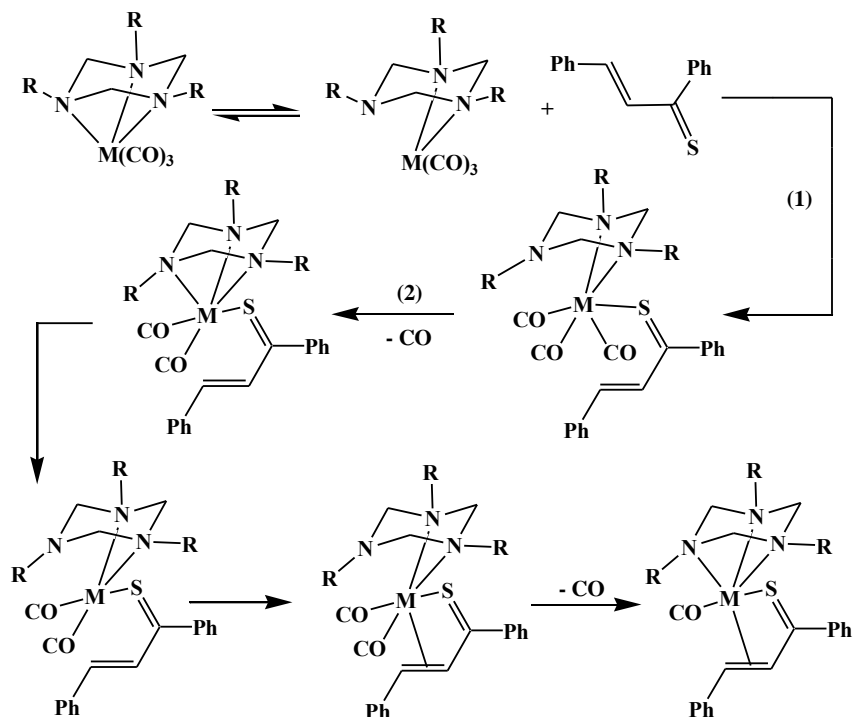
Был изучен механизм замещения карбонильных лигандов трикарбонилтриазациклогексановых комплексов на молекулу гетеродиена более подробно. Из работы [17] известно о высокой стабильности трикарбонилметаллических остовов. Кроме того, результаты квантово-химических расчетов, приведенные в табл. 5, указывают на близость значений энергии диссоциации монооксида углерода из координационной сферы трикарбонилтриазинанметалла и энергии перехода триазинанового лиганда от тридентатной к бидентатной координации в этих же комплексах.

Табл. 5

Сравнительные энтальпии реакции генерации координационно ненасыщенных 16-электронных частиц в результате гаптотропной перегруппировки триазациклогексанового лиганда и диссоциации монооксида углерода из трикарбонилтриазациклогексановых комплексов металлов подгруппы хрома. (tach – 1,3,5-трифенил, 1,3,5-тиазациклогексан), кДж/моль

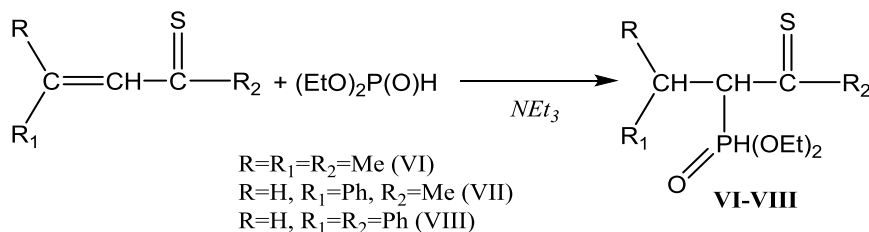
Реакция	Cr	Mo	W
$(\eta^3\text{-tach})\text{M}(\text{CO})_3 = (\eta^3\text{-tach})\text{M}(\text{CO})_2 + \text{CO}$	159.7	155.1	163.4
$(\eta^3\text{-tach})\text{M}(\text{CO})_3 = (\eta^2\text{-tach})\text{M}(\text{CO})_3$	141.1	137.0	167.6

Можно считать, что наблюдаемое замещение начинается не с диссоциации монооксида углерода, а именно с перехода триазиана от три- к бидентатному типу координации. Образующаяся при гаптотропной перегруппировке триазиана, 16-электронная частица крайне реакционноспособна и в состоянии присоединить 1-тио-1,3-диеновый субстрат [процесс (1)]. Дальнейшее превращение может включать возврат триазиана к тридентатной координации и вытеснению молекулы монооксида углерода [процесс (2)]. Энергия активации [процесса (2)], рассчитанная с помощью метода RHF/SBK ($R = \text{Ph}$) составляет 85 кДж/моль, что указывает на согласованный характер этой реакции. Смещение данного равновесия в сторону продуктов стимулируется тем, что уходящий из координационной сферы моноксид углерода может покидать реакционную смесь, выделяясь в виде газа. Аналогичным образом может происходить замещение второго карбонила и хелатирование тиохалконом.



Для расширения представлений об особенности протекания гидрофосфорирования гетеродиеновых систем типа $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{X}$ в свободном и координированном видах тиоксодиены и металлоорганические соединения на их основе,

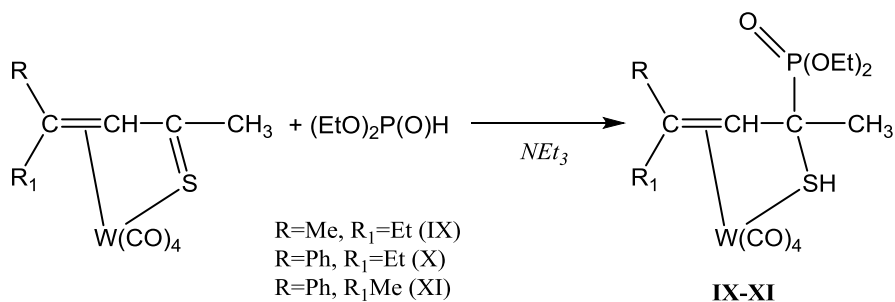
синтез которых описан выше, были также вовлечены в реакции гидрофосфорилирования диэтилфосфитом в присутствии основного катализатора, в отсутствие катализатора реакция не протекала. Некоординированные гетеродиены фосфорилировались по двойной связи C=C с образованием тионфосфонатов (**VI – VIII**).



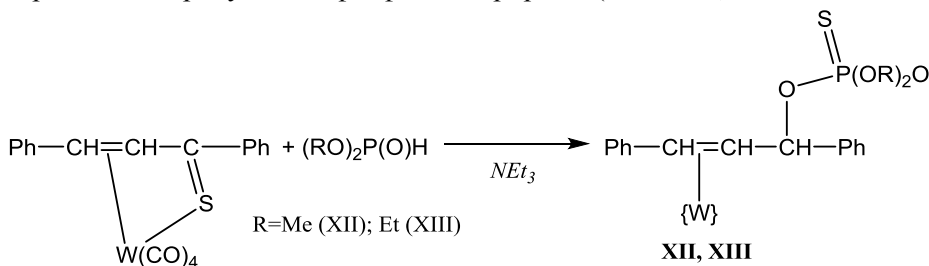
В спектрах ЯМР ³¹P реакционных смесей отмечаются сигналы в области 16–18 м.д., приписанные нами атому фосфора фосфонатной природы в соединениях **VI – VIII**.

По иной схеме протекают реакции гидрофосфорилирования металлоорганических соединений **I – III**, при этом характер продуктов фосфорилирования зависит от типа α-энтена, координированного с атомом переходного металла.

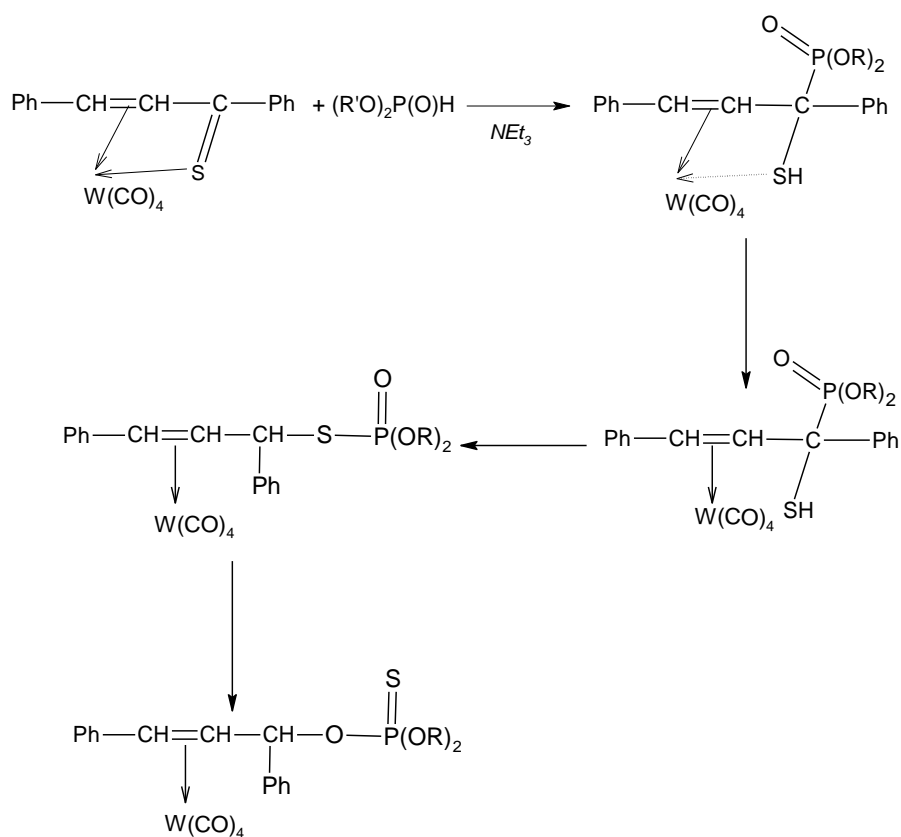
Для металлоорганических соединений менее стерически загруженных тиоокиси мезитила **I** и бензальацеттиона **III** в спектрах ЯМР ³¹P наблюдается сигнал в области 30 м.д. Это может свидетельствовать о том, что в случае металлоорганических комплексов **I** и **III** конечными продуктами реакции гидрофосфорилирования являются α-меркаптофосфонаты (**IX – XI**).



Для обладающего более объемным фенильным заместителем при тионовом атоме углерода тиохалкона **II** сигнал продукта гидрофосфорилирования соответствующего π-комплекса проявляется в области 60 м.д., что свидетельствует об образовании продукта тиофосфонатной природы (**XII, XIII**).



Очевидно, образование тиофосфатов происходит в результате протекания тиофосфонат-тиофосфатной перегруппировки первоначально образующегося меркаптофосфоната. Фенильное кольцо, расположенное геминально к тиольному атому серы, образовавшемуся в результате присоединения диалкилфосфита по связи C=S, испытывает стерические затруднения, находясь рядом с объемным фрагментом $W(CO)_4$, связанным с тиольным атомом серы. Результатом этого является ослабление или разрыв донорно-акцепторной связи вольфрам – сера, приводящий к высвобождению группы SH из координационной сферы вольфрама и протеканию дальнейшей тиол-тионной перегруппировки. Продуктами вторичных процессов, включающих α -меркаптофосфонат-тиофосфатную, а вслед за ней тиол-тионную, становятся тиофосфаты **XII**, **XIII**, в спектрах ЯМР ^{31}P соответствуют сигналы в области 60 м.д., что согласуется с данными [12].



Можно полагать, что в металлоорганических меркаптофосфонатах, полученных в результате гидрофосфорилирования тиоокиси мезитила и бензальтиоацетона, дальнейшей перегруппировке препятствует сохранение донорно-акцепторного взаимодействия между атомом вольфрама и атомом серы, а меньший размер геминально расположенного метила не создает стерического напряжения.

Для проведения экспериментов использовались реагенты и растворители промышленного производства (этанол, бензол, ацетонитрил, пропин-2-ол-1, диэтилфосфит), которые очищались в соответствии со стандартными методиками [13–16]. Исходные металлоорганические соединения гексакарбонилхром(0),

гексакарбонилмолибден(0) и гексакарбонилвольфрам(0) промышленного изготовления очищались сублимацией в вакууме масляного насоса ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при температуре 60–80 °С. Спектры ИК записаны на фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 400 при разрешающей способности 1 см^{-1} с накоплением 64 скана в вазелиновом масле или пленке в интервале волновых чисел 200–4000 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе Bruker AVANCE^{III} 400 в дейтерохлороформе- d_1 ; химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей. Спектры ЯМР ^{31}P записаны на спектрометре Bruker AVANCE^{III} 400. В качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный водный раствор H_3PO_4 .

Протекание реакции контролировали ТСХ (элюэнты – смесь этилового спирта и ацетонитрила). Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Sorbfil. В качестве элюента использовали смеси этилового спирта и ацетонитрила в объемном соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3. В качестве проявителя использовали йодную камеру. Квантово-химические расчеты осуществляли с помощью программы Gaussian 98 [17] на персональных ЭВМ Intel Pentium II-450/128Мб и AMD Athlon 64 3200+/512Мб.

(η^3 -(3-Метил-1-фенил-пропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрам(0) (III). Термическое инициирование реакции.

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником с глицериновым затвором и отводом для аргоновой камеры, поместили 0.46 г (1.825 ммоль) гексакарбонилвольфрама(0), прилили 18 мл тетрагидрофурана и кипятили реакционную смесь 1 ч, после чего к реакционной смеси добавили 0.34 г (2.329 ммоль) тиобензальацетона и продолжали нагревание еще в течение 3 ч. В процессе остывания реакционной смеси выпали кристаллы, которые в дальнейшем были отфильтрованы под аргоновым колпаком, переосаждены из бензольного раствора *n*-гексаном. Получены желтовато-розовые кристаллы. Выход 40%. $T_{\text{пл}} = 123^\circ\text{C}$.

ИК-фурье-спектр, $\nu_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$ (KBr): 1900 (ш., инт.) – CO в *транс*-положении к атому серы, 2000 (ш., инт.) – CO в *транс*-положении к C=C 4-фенилбут-3-ен-2-тиона, 1800 и 2040 (инт., острые) – CO в *транс*-положении друг к другу. 1610 (C=C-координированная), 1080 (C=S), 580 (W-S).

Спектр ЯМР ^1H , ((CD_3)₂CO δ , м.д.): 2.10 м.д. (–C(S)–CH₃); 3.90 м.д. (CH=CH-координированного 4-фенилбут-3-ен-2-тиона).

По аналогичной методике были получены η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1))-тетракарбонилвольфрам(0) (II) и η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион))тетракарбонилвольфрам(0) (I), результаты физико-химических исследований методами ИК- и ЯМР-спектроскопии которых приведены в табл. 2–4.

(η^3 -(3-Метил-1-фенил-пропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрам(0) (III). Фотохимическое инициирование реакции.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, глицериновым затвором и отводом для аргоновой камеры поместили 0.46 г гексакарбонилвольфрама, растворенного в 20 мл тетрагидрофурана, и облучали в течение 40 мин в атмосфере аргона. После чего к реакционной смеси добавили 0.34 г

3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1, предварительно растворенный в 20 мл тетрагидрофурана, и облучали еще в течение 2 ч. По окончании облучения раствор приобрел темно-коричневую окраску. Часть растворителя отогнали в вакууме водоструйного насоса, в процессе отгонки выпадали кристаллы, которые отфильтровали обычным способом под аргоновым колпаком. Выпали кристаллы песочно-желтого цвета, переосажденные из бензольного раствора *n*-гексаном. Выделено 0.09315 г кристаллического продукта, выход составляет 32%.

Температура плавления и параметры спектров ИК и ЯМР соответствуют физическим константам (η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрама(0), приведенным выше.

По аналогичной методике были также получены η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1)тетракарбонилвольфрам(0) (II) и η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилвольфрам(0) (I), результаты физико-химических исследований методами ИК- и ЯМР-спектроскопии которых приведены в табл. 2–4.

Гидрофосфорилирование η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилвольфрама(0) диэтилфосфитом в присутствии триэтиламина.

Навеску η^3 -(4-метил-3-пентен-2-тион)тетракарбонилвольфрама(0) массой 0.100 г растворили в 5 мл бензола, добавили 0.047 мл (избыток 1.5) диэтилфосфита. К реакционной смеси прикапали 2–3 капли основного катализатора триэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч, по окончании реакция смесь изучена методом ЯМР ^{31}P .

Спектр ЯМР ^{31}P (реакционная смесь δ , м.д.): 31.2 (с) (фосфор в составе диэтил-1-меркапто-1,3-диметилбут-2-енилфосфоната, координированного с переходным металлом).

Гидрофосфорилирование (η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрама(0) диэтилфосфитом в присутствии триэтиламина.

Навеску (η^3 -(3-метил-1-фенил-пропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрама(0) массой 0.100 г растворили в 5 мл бензола, добавили 0.04 мл (полтора кратный избыток) диэтилфосфита и прикапали 2–3 капли триэтиламина (катализатор). Реакционная смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 24 ч, по окончании реакция смесь изучена с помощью ЯМР ^{31}P .

Спектр ЯМР ^{31}P (реакционная смесь δ , м.д.): $\delta_p = 31.9$ (фосфор в составе диэтил-1-меркапто-1-метил-3-фенилпроп-2-енилфосфоната, координированного с переходным металлом).

Гидрофосфорилирование (η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрама(0) диэтилфосфитом в присутствии триэтиламина.

Навеску 0.100 г (η^3 -(1,3-дифенилпропен-2-тион-1))тетракарбонилвольфрама(0) растворили в 5 мл бензола, добавили 0.04 мл диэтилфосфита. Реакцию проводили в присутствии основного катализатора триэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч, по окончании реакция смесь изучена с помощью ЯМР ^{31}P .

Спектр ЯМР ^{31}P (CD_3OD δ , м.д.): 59.5 (с), (фосфор в составе 3-(1,3-дифенилпроп-1-енил)диэтилтионфосфата, координированного с переходным металлом).

Литература

1. Курамшин А.И., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. Получение аддуктов 1,3-дифенилпропен-2-она-1 и 1-метил-3-фенилпропен-2-она-1 с карбонильными комплексами металлов VI-б группы и их гидрофосфорилирование // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, Вып. 7. – С. 1221–1222.
2. Курамшин 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 VIБ группы // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 2 – С. 215–220.
3. Курамшин А.И., Курамина Е.А., Черкасов Р.А. Получение π -комплексов окиси мезитила с металлами подгруппы хрома и железом. Теоретическое и экспериментальное изучение энергии лигандной диссоциации. // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 665–671.
4. Курамшин А.И., Курамина Е.А., Черкасов Р.А. Синтез, строение и реакции гидрофосфорилирования π -комплексов трет-бутил-(1,3-диметил-2-бутенилиден)амина с гомолигандными карбонилами железа и металлов VI Б группы // Журн. орган. химии. – 2004. – Т. 40, Вып. 9. – С. 1315–1323.
5. Курамшин А.И., Павлова И.В., Черкасов Р.А. Синтез и строение π -комплексов циклопропена с карбонилами железа(0) и вольфрама(0). Гидрофосфорилирование циклопропена в координационной сфере переходного металла // Журн. орган. химии. – 2004. – Т. 40. Вып. 1. – С. 54–58.
6. Курамшин А.И., Асафьева Е.В., Черкасов Р.А. Получение комплексов η^4 -(1,3(дифенил-2-пропен-1-он)- η^3 -(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазпциклогексан)-карбонилвольфрама(0) и их реакции с диэтилфосфитом // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 793–797.
7. Зимин М.Г., Бурилов А.Р., Пудовик А.Н. Реакции производных кислот P(III) с тиокетонами и свойства продуктов присоединения // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54, Вып. 1. – С. 41–47.
8. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С., Бурлов А.С., Садименко А.П., Садеков И.Д. Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. // Усп. химии. – 1997. – Т. 62, Вып. 7. – С. 680–689.
9. Зимин М.Г., Бурилов А.Р., Исламов Р.Г., Пудовик А.Н. Реакции неполных эфиров кислот P(III) и их солей с тиокетонами и строение α -меркаптофосфорильных соединений // Журн. общ. химии. – 1983. – Т. 53, Вып. 1. – С. 46–55.
10. Курамшин А.И., Мушкин В.Б., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. Теоретическое изучение комплексов 3-пентен-2-она различной гаптовости с железом и металлами VIБ группы // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 3. – С. 381–386
11. Cedeno D.L., Weitz E. Experimental determination of the Cr–C₂Cl₄ bond dissociation entalpy in Cr(CO)₅(C₂Cl₄): Quantifying metal–olefin bonding interactions // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, No 50. – P. 12857–12865. – doi: 10.1021/ja011643x.
12. Poat J.C., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Woollins J.D. A thiophosphate bridged platinum–zinc hetero-bimetallic complex: [(Me₂PhP)₂Pt{OSP(OR)₂}}₂ZnCl₂] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1990. – No 15. – P. 1036–1038. – doi: 10.1039/C39900001036.
13. Schwetlick K. Organikum. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 883 S.
14. Кармачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. – Пермь: УрО РАН, 1992. – 468 с.
15. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg, M.V. New Pathways for Organic Synthesis. – N. Y.: Plenum Press, 1985. – 384 p.

16. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. – М.: Наука, 1988. – 285 с.
17. 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
06.04.15

Курамшин Аркадий Искандерович – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: fea_naro@mail.ru

Колпакова Елена Владимировна – выпускник аспирантуры кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

Курамшина Елена Алексеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник – менеджер по качеству Испытательной лаборатории «Нефтепромхим», АНО ГЦСС «Нефтепромхим», г. Казань, Россия.

E-mail: kea_naro@mail.ru

Черкасов Рафаэль Асхатович – доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: Rafael.Cherkasov@kpfu.ru

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического Института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: Vladimir.Galkin@kpfu.ru

* * *

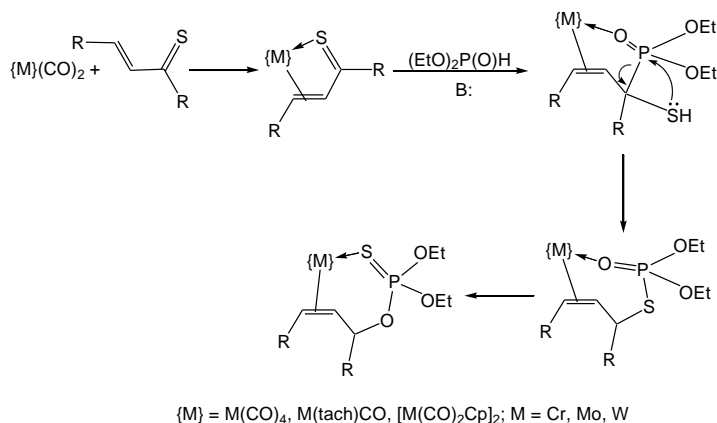
**THE SYNTHESIS OF π, n -COMPLEXES OF 1-THIO-1,3-DIENES
WITH CHROMIUM GROUP METALS. THE INNER-SPHERE
HYDROPHOSPHORYLATION OF α -ENETHIONES**

A.I. Kuramshin, E.V. Kolpakova, E.A. Kuramshina, R.A. Cherkasov, V.I. Galkin

Abstract

New 1-thio-1,3-diene complexes of chromium(0), molybdenum(0), and tungsten(0) with the bidentate bonding of unsaturated ligand to the metal's core via the π -system of the C=C bond and sulfur lone electron pair of heterodiene are obtained. Quantum-chemical calculations reveal geometry, electron structure, and formation free energies of these complexes, as well as factors governing the coordination mode. Hydrophosphorylation of the complexes begins from the attack of H-dialkylphosphonate towards the thiocarbonyl group; the generated organometallic α -mercaptophosphonates subsequently undergo

the mercaptophosphonate-thiolphosphate and thiolphosphate-thionphosphate rearrangements with organophosphorus compounds remaining bound to the metal's core.



Keywords: inner-sphere hydrophosphorylation, thioxodienes, chromium, molybdenum, tungsten, mercaptophosphonates, thionphosphates, mercaptophosphonate-thionphosphate rearrangement, quantum chemical calculations.

References

1. Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. Synthesis and hydrophosphorylation of adducts of 1,3-diphenylprop-2-en-1-one and 4-phenylbut-3-en-2-one with carbonyl complexes of group VIB metals. *Zh. Obshch. Khim.*, 1999, vol. 69, no. 7, pp. 1221–1222. (In Russian)
2. 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.
3. Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A. Synthesis of mesityl oxide π -complexes with metals of chromium subgroup and with iron. Theoretical and experimental investigation of the ligand dissociation energy. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 649–655.
4. Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov, R.A. Synthesis, structure, and hydrophosphorylation of π -complexes derived from *tert*-butyl(1,3-dimethyl-2-butenylidene)amine and homoligand iron(0) and group VIB metal carbonyls. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 40, no. 9, pp. 1265–1273.
5. Kuramshin A.I., Pavlova I.V., Cherkasov R.A. Synthesis and structure of cyclopropanone π -complexes with pentacarbonyliron(0) and hexacarbonyltungsten(0). Hydrophosphorylation of cyclopropanone in the transition metal coordination sphere. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 45–49.
6. Kuramshin A.I., Asafyeva E.V., Cherkasov R.A. Preparation of complexes η^4 -4-(1,3-diphenyl-2-propen-1-one)- η^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.
7. Zimin M.G., Burirov A.R., Pudovik A.N. Reactions of P(III) acids derivatives with thioketones and properties of the addition products. *Zh. Obshch. Khim.*, 1984, vol. 54, no. 1, pp. 41–47. (In Russian)
8. Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Vasil'chenko I.S., Burlov A.S., Sadimenko A.P., Sadekov I.D. Concurrent coordination: ambident ligands in modern metal coordination chemistry. *Usp. Khim.*, 1997, vol. 62, no. 7, pp. 680–689. (In Russian)
9. Zimin M.G., Burirov A.R., Islamov R.G., Pudovik A.N. Reactions of P(III) acids semiesters and their salts with thioketones and structure of α -mercaptophosphoryl compounds. *Zh. Obshch. Khim.*, 1983, vol. 53, no. 1, pp. 46–55. (In Russian)
10. Kuramshin A.I., Mushkin V.B., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. Theoretical study of 3-penten-2-one complexes of iron and chromium subgroup metals with various modes of the enone coordination. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 3, pp. 348–353.

11. Cedeno D.L., Weitz E. Experimental determination of the Cr–C₂Cl₄ bond dissociation enthalpy in Cr(CO)₅(C₂Cl₄): quantifying metal–olefin bonding interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, no. 50, pp. 12857–12865. doi: 10.1021/ja011643x.
12. Poat J.C., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Woollins J.D. A thiophosphate bridged platinum–zinc hetero-bimetallic complex: [(Me₂PhP)₂Pt{OSP(OR)₂}₂ZnCl₂]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, no. 15, pp. 1036–1038. doi: 10.1039/C39900001036.
13. Schwetlick K. *Organikum*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. 883 S. (In German)
14. Karmachev V.V., Fedoseev M.S. *Preparatory Phosphorus Chemistry*. Perm, Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 1992. 468 p. (In Russian)
15. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. *New Pathways for Organic Synthesis*. New York, Plenum Press, 1985. 384 p.
16. Shul'pin G.B. *Organic Reactions Catalyzed with the Complexes of Transition Metals*. Moscow, Nauka, 1988. 285 p. (In Russian)
17. 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.

Received
April 6, 2015

Kuramshin Arkady Iskanderovich – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of High Molecular and Organoelement Compounds, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: fea_naro@mail.ru

Kolpakova Elena Vladimirovna – PhD Alumnus, Department of High Molecular and Organoelement Compounds, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: argironet@gmail.com

Kuramshina Elena Alekseevna – PhD in Chemistry, Research Fellow – Quality Assurance Manager, “Neftepromkhim” Testing Laboratory, ANCO “Neftepromkhim” Certification and Standardization Center, Kazan, Russia.

E-mail: kea_naro@mail.ru

Cherkasov Rafael Askhatovich – Doctor of Chemistry, Professor, Department of High Molecular and Organoelement Compounds, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Rafael.Cherkasov@kpfu.ru

Galkin Vladimir Ivanovich – Doctor of Chemistry, Professor, Director of the A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Vladimir.Galkin@kpfu.ru