

На правах рукописи

Новиков Александр Сергеевич

Изучение комплексов переходных металлов с изонитрильными лигандами в
реакциях циклоприсоединения с нитронами

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет» на кафедре неорганической химии и методики преподавания химии химического факультета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Дементьев Андрей Игоревич

Официальные оппоненты:

Боярская Ирина Алексеевна, кандидат химических наук, доцент,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Киселёв Юрий Михайлович, доктор химических наук, доцент,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук»

Защита состоится 12 декабря 2013 года в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

Автореферат разослан _____ 2013 года

Ученый секретарь

диссертационного совета

Бальмаков Михаил Дмитриевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время изонитрилы ($C\equiv NR$) являются перспективными реагентами для получения разнообразных гетероциклов, которые находят широкое применение в промышленности и медицине. Они являются синтетическими эквивалентами важных синтонов – карбенов – привлекающих большое внимание в качестве эффективных катализаторов ряда важных технологических процессов (кросс-сочетания и мультикомпонентных реакций). В частности, изонитрилы являются прекурсорами при получении оксадиазолинов и их производных, которые проявляют высокую физиологическую активность, например, противовирусную, противомикробную, противоопухолевую, противовоспалительную и противоаллергическую. Также некоторые комплексы металлов с N-гетероциклическими карбенами (NHCs) обладают ценными фотофизическими свойствами, в частности, люминесценцией. Кроме того, изучение механизмов реакций изонитрилов имеет важное фундаментальное значение, например, с точки зрения «зелёной химии», поскольку металлопрототируемый гидролиз изонитрилов (по сути, нуклеофильное присоединение молекулы воды к группе $C\equiv N$) может применяться для детоксикации промышленных стоков, содержащих данные вещества.

Существуют две основные стратегии синтеза комплексов металлов с N-гетероциклическими карбенами. Первый путь – это прямая координация свободного карбена (возможно его образование *in situ*) к металлоцентру. Второй подход базируется на металлопосредованной циклизации или реакциях циклоприсоединения (ЦП) изонитрилов и включает: а) циклизацию бифункциональных изонитрилов, связанных с металлом; б) циклоприсоединение гидроксо- или аминобромоалканов, гидроксо- и аминоклинов, альдегидов к $C\equiv NR$; в) [2+3]-циклоприсоединение 1,3-диполей к изонитрилам.

Несмотря на очевидные преимущества последней группы методов, которые позволяют проводить синтезы в одну стадию в мягких условиях, они до сих пор мало изучены – по нашим данным, лишь в небольшом количестве публикаций описывается металл-прототируемое [2+3]-циклоприсоединение различных 1,3-диполей к изонитрилам. Большинство из них связано с 1,3-диполями пропаргил-алленильного типа: азидами, нитрилиминами и нитрилилидами, диазоалканами. До начала наших исследований имелось лишь две работы, посвящённые циклоприсоединению к $C\equiv NR$ 1,3-диполей аллильного типа.

Основная причина ограниченности информации о реакциях этого типа – химическая инертность свободных изонитрилов в реакциях нуклеофильного присоединения и циклоприсоединения. Поэтому важной задачей при их использовании в синтетической практике является активация $C\equiv NR$ тем или иным способом. Одним из путей активации данных субстратов может быть введение в молекулу сильного электроноакцепторного заместителя R' (CF_3 , CCl_3 , CH_2Cl). Этот способ традиционно используется в органической химии, но имеет ограниченное применение, так как не позволяет получать напрямую продукты с алкильными заместителями R. Другой способ – варьирование растворителя – также традиционен для органической химии, однако достигаемое в этом случае ускорение реакции, как правило, невелико. Третий путь активации заключается в координации диполярфилов кислотой Льюиса (например, ионом металла). Данный тип активации существенно увеличивает реакционную способность изонитрила и в последнее время находит все более широкое применение, интенсивно изучается с помощью экспериментальных и теоретических методов и является наиболее многообещающим. Установлено, что некоторые металлы платиновой группы (например, Pt и Pd) являются эффективными активаторами изонитрилов $C\equiv NR$ и изомерных им нитрилов $N\equiv CR$ по отношению к реакциям нуклеофильного присоединения и циклоприсоединения.

Вторым препятствием, мешающим изучению [2+3]-циклоприсоединения 1,3-диполей к изонитрилам, является зачастую невысокая устойчивость образующихся продуктов реакции. Так, несмотря на то, что Pd-координированные N,N-замещённые 1,2,4-оксадиазолины были выделены и охарактеризованы, они нестабильны и подвергаются разложению на свободный изоцианат $MeNCO$ и имин, связанный с металлом в комплекс

транс-[PdCl₂(CNMe){N(Me)=CH₂}]. Механизм и движущие силы процесса разложения до начала наших исследований были неизвестны. Такая побочная реакция существенно уменьшает выход целевого продукта, и стабилизация N-гетероциклического карбенового комплекса является важной синтетической проблемой.

Несмотря на заметные успехи и возрастающие темпы исследований в области азотсодержащих гетероциклов с несколькими гетероатомами, синтеза N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинов и их конденсированных аналогов до настоящего времени практически не разработаны в связи с труднодоступностью исходных веществ, дороговизной гомогенных промоторов соответствующих реакций (на сегодняшний день это в основном соединения платиновых металлов), низкими выходами целевых продуктов и их невысокой устойчивостью, а также сложностью их выделения и очистки. Исследования по разработке и усовершенствованию методов синтеза N,N-замещённых оксадиазолинов, изучение их свойств и поиск областей возможного практического применения являются перспективными и актуальными. Оптимизация условий их синтеза может быть достигнута промотированием реакций циклоприсоединения между диполями (нитронами) и дипольрофилами (изонитрилами), а также ингибированием побочных реакций разложения образующихся N-гетероциклических карбенов. В этой связи необходим поиск различных металлоцентров и/или заместителей в молекулах реагентов, играющих роль активаторов и стабилизаторов.

Цель и задачи работы. Главная цель настоящей работы – детальное теоретическое изучение процессов образования и разложения оксадиазолиновых карбеновых комплексов для того, чтобы сделать практически важные прогнозы относительно наиболее эффективной комбинации активатора и заместителей для синтеза и стабилизации этих веществ.

В рамках поставленной цели были решены следующие задачи:

- Теоретическое изучение свойств ряда исходных изонитрильных комплексов переходных металлов в различных степенях окисления как перспективных реагентов для синтеза N-гетероциклических карбеновых комплексов.
- Сопоставление активационной способности различных металлоцентров в реакциях циклоприсоединения между нитронами и изонитрилами, а также их способности ингибировать разложение образующихся в результате данных реакций N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолиновых комплексов.
- Рассмотрение эффектов заместителей в молекулах реагентов, влияющих на процессы образования и разложения N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолиновых комплексов.
- Детальное изучение движущих сил и механизмов образования и разложения N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолиновых комплексов.
- Анализ сольватационных эффектов.

Научная новизна работы. Впервые теоретическими методами квантовой химии детально изучены механизмы реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрона (CH₂=N(Me)O) к изонитрильным комплексам [M⁰(CO)₅(C≡NMe)], M = Cr (**1a**), Mo (**1b**), W (**1c**); [Re^ICl(PH₃)₄(C≡NMe)] (**1d**); [Re^V(=O)Cl₃L(C≡NMe)], L = PH₃ (**1e**), CNMe (**1f**); [Fe⁰(CO)₄(C≡NMe)] (**1g**); [Rh^ICl(PH₃)(C≡NMe)₂] (**1h**); [Rh^{III}Cl₃(PH₃)(C≡NMe)₂] (**1i**); [M^ICl(C≡NMe)], M = Cu (**1j**), Ag (**1k**), Au (**1l**); [Au^I(CN)(C≡NMe)] (**1m**); [Au^{III}Br₃(C≡NMe)] (**1n**); [Re^{IV}Cl₄(C≡NMe)₂] (**1r**); [Ru^{II}Cl₂(PH₃)₂(C≡NMe)₂] (**1s**), приводящих к образованию оксадиазолиновых карбеновых комплексов, проанализировано влияние природы металлоцентра на реакционную способность изонитрильного лиганда, рассмотрены движущие силы и основные факторы, отвечающие за протекание данных реакций. На примере циклоприсоединения R¹CH=N(R²)O к [PdCl₂(C≡NMe)(C≡NR)] (R = Me, Ph; R¹ = H, Me, Ph; R² = Me, Ph) впервые теоретически проанализировано влияние заместителей в молекулах нитрона и изонитрила на реакционную способность этих соединений в процессах данного типа. Впервые подробно исследовано разложение оксадиазолиновых карбеновых комплексов, получающихся в результате реакций циклоприсоединения нитрона к приведённым выше изонитрильным комплексам, а также к соединениям [M^{II}Cl₂(C≡NMe)₂],

M = Pd (**1o**), Pt (**1p**); [Pt^{IV}Cl₄(C≡NMe)₂] (**1q**). Рассмотрены возможные механизмы, кинетика и термодинамика данных процессов, эффекты металла и заместителей на устойчивость гетероциклов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты работы способствуют формированию и накоплению фундаментальных представлений о механизмах процессов образования и разложения комплексов металлов, содержащих N-гетероциклические карбеновые лиганды, расширяют круг катализаторов и стабилизаторов, которые могут применяться в соответствующей синтетической практике. Предложены перспективные промоторы реакций циклоприсоединения и стабилизаторы N-гетероциклических оксадиазолиновых карбенов, не относящиеся к платиновым металлам. Результаты данной работы используются ведущими отечественными (Санкт-Петербургский государственный университет) и зарубежными (Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal) научными группами, занимающимися смежной тематикой исследований.

На защиту выносятся:

- Результаты теоретического исследования свойств исходных изонитрильных комплексов переходных металлов.
- Анализ механизмов реакций циклоприсоединения нитронов к изонитрильным комплексам переходных металлов, а также движущих сил и основных факторов, отвечающих за протекание данных реакций.
- Возможные механизмы разложения оксадиазолиновых карбеновых комплексов, получающихся в результате реакций циклоприсоединения нитрона к изонитрильным комплексам переходных металлов, а также анализ движущих сил и основных факторов, отвечающих за протекание данных процессов.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Результаты исследований были представлены на IV и V Международных научно-практических конференциях «Современное состояние естественных и технических наук» (Москва, 2011, 2012); II Международной научной заочной конференции «Научные достижения биологии, химии и медицины в сфере экологии, здоровья и качества жизни человека» (Москва, 2011); Международной научной конференции «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники», (Шарм-эль-Шейх, 2011); VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012); VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Международных молодежных научных форумах «Ломоносов-2012» и «Ломоносов-2013» (Москва, 2012, 2013), Международном симпозиуме «Современные тенденции в металлоорганической химии и катализе», посвященном 90-летию со дня рождения академика М.Е. Вольпина.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения; семи глав, включающих обзор литературы, методическую часть, результаты и их обсуждение, дальнейшие перспективы и направления работы, а также выводы; списка литературы и приложений. Работа изложена на 136 листах. Основной текст содержит 15 таблиц, 33 рисунка и 36 схем, приложения включают 4 таблицы и 2 рисунка. Список цитируемой литературы состоит из 280 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** описаны предпосылки, обоснованы проблематика и актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава посвящена краткому литературному обзору данных, относящихся к тематике настоящего диссертационного исследования. Обсуждаются сведения об изонитрильных комплексах переходных металлов. Дается анализ электронной структуры и

состава молекулярных орбиталей (МО) комплексных соединений, содержащих изонитрильные лиганды. Рассмотрены свойства и структурные особенности координационной связи, влияние на них эффекта обратного π -донирования электронной плотности от металла к лиганду. Проанализированы инфракрасные спектры изонитрильных комплексов.

В литературном обзоре обсуждаются реакции циклоприсоединения, а также особенности процессов 1,3-диполярного циклоприсоединения. Приведена классификация диполей в зависимости от гибридизации центрального гетероатома 1,3-диполя, выделяющая два основных типа данных соединений – аллильный и пропаргил-алленильный. Описана классификация реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения в зависимости от характера взаимодействия граничных молекулярных орбиталей исходных соединений по Сустанну. Обсуждаются возможные механизмы процессов циклоприсоединения и критерии для определения параметра синхронности. Подробно изложена информация о влиянии различных условий на протекание реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения: катализатора, заместителей в молекулах реагентов, растворителя.

Поскольку циклоприсоединение, катализируемое комплексами металлов (обычно переходных), является мощным и надёжным методом конструирования различных углеродных скелетов, в данной главе обсуждаются наиболее интересные, на наш взгляд, реакции циклоприсоединения различных реагентов к свободным и координированным изонитрилам, имеющиеся в литературе. Также рассмотрены наиболее важные работы по реакциям циклоприсоединения различных реагентов к нитрильным комплексам. Наконец, поскольку в диссертации помимо реакций, ведущих к образованию N-гетероциклических карбеновых комплексов, обсуждаются процессы их разложения, в литературный обзор включен отдельный блок, посвящённый разложению гетероциклов, содержащих N–O связь, с разрывом данной связи.

Во **второй главе** приведена методика проведения квантово-химических расчётов. Полная оптимизация геометрии всех структур реагентов, продуктов и переходных состояний (ПС, TS) выполнена в декартовых координатах с помощью программного комплекса Gaussian-03 методом функционала плотности (МФП, DFT). В расчёте был использован трёхпараметрический гибридный обменный функционал Бекке в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (B3LYP). Ограничения по симметрии не вводились во всех случаях. С целью учёта релятивистских эффектов при рассмотрении электронной структуры комплексов переходных металлов для атомов металлов были использованы штутгартские квази-релятивистские (MWB) и релятивистские (MDF) псевдопотенциалы. Для других атомов применялся валентно-расщеплённый набор стандартных базисных гауссовых функций 6-31G(d), включающий поляризационные d-функции на атомах элементов второго и третьего периодов. Вычисления полных электронных энергий были также выполнены на базе равновесных геометрий без проведения оптимизации с использованием базиса 6-311+G(d,p) на атомах неметаллов. Ранее было показано, что данный уровень расчётов является приемлемым для исследования металл-промотируемых процессов циклоприсоединения различных реагентов по связи $C\equiv N$ к нитрилам и изонитрилам. Результаты, полученные при использовании этого подхода, близки к оценкам на основе более ресурсозатратных методов (MP2, MP4, CCSD(T), G3B3). Суперпозиционная ошибка базисного набора не оценивалась, так как она слабо влияет на энергии активации и реакции в случае реакций ЦП, как было показано ранее. Более того, эта ошибка обычно менее критична в случае применения МФП по сравнению с ситуациями, когда применяются методы, базирующиеся на использовании волновой функции.

Матрицы гесса рассчитывались аналитически, все структуры соответствуют либо минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) (мнимые частоты отсутствуют), либо седловой точке первого порядка для переходного состояния (присутствует только одна мнимая частота). Природа всех переходных состояний исследовалась путём анализа векторов, соответствующих единственной мнимой частоте, а также с помощью метода

внутренней координаты реакции (ВКР, IRC). Структуры ориентационных комплексов (ОК, ОС) были найдены как результат реоптимизации геометрий, соответствующих последним точкам ВКР. Термодинамические функции определялись при стандартных условиях (давление 1 атм и температура 298.15 К).

Связевые коэффициенты Уиберга и атомные заряды определялись методом натуральных связевых орбиталей (НСО, NBO). Количественная оценка степени синхронности циклоприсоединения (S_y) проводилась с использованием формулы:

$$S_y = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}}}{2n - 2}, \quad (1)$$

где n – число связей, прямо вовлечённых в реакцию, δB_i – относительная вариация коэффициентов Уиберга для связи i в переходном состоянии, которая рассчитывается из соотношения:

$$\delta B_i = \frac{B_i^{PC} - B_i^P}{B_i^{\Pi} - B_i^P}, \quad (2)$$

где индексы Р, РС и П соответствуют реагенту, переходному состоянию и продукту. Средняя величина вариации δB_{av} определялась из соотношения:

$$\delta B_{av} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \delta B_i. \quad (3)$$

Для полностью синхронных процессов величина S_y равна единице, для полностью асинхронных – нулю.

Определение относительных вкладов σ -донирования от лиганда к металлу и обратного π -донирования от металла к лиганду в изучаемых комплексах было выполнено с использованием анализа зарядового разложения (АЗР, CDA) с помощью программы CDA 2.1.

Природа связей в реагентах, РС и продуктах была изучена с помощью топологического анализа распределения электронной плотности (метод Бейдера, AIM). Для расчёта распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, градиента векторного поля $\nabla\rho(\mathbf{r})$ и соответствующего лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ использовались программы GRIDV, GRDVEC, CONTOR, и EХТ94В.

Для оценки влияния сольватационных эффектов на параметры исследуемых соединений проводился расчёт всех структур в приближении поляризационной континуальной модели в версии СРСМ на базе равновесных газофазных геометрий (СРСМ-В3LYP/6-311+G(d,p)//газ-В3LYP/6-31G(d)). Энтальпия и свободная энергия Гиббса в растворе (H_s и G_s) были оценены путём прибавления эффекта растворителя δE_s к газофазным величинам H_g и G_g . На основании полученных результатов были сделаны выводы о свойствах соединений и их реакционной способности.

В **третьей главе** приведены свойства исходных изонитрильных комплексов, которые изучались в настоящей работе. Для того, чтобы увеличить полезность полученных результатов для экспериментаторов, в своих расчётах мы использовали метил-замещённые модели реальных изонитрильных комплексов, для которых доступны рентгеноструктурные и/или спектральные данные, за исключением **1j** и **1k**, в этих случаях были использованы Cu(I) и Ag(I) аналоги комплекса Au(I) **1l**. Анализируются относительная устойчивость различных изомеров, структурные особенности, свойства координационной связи, колебательные спектры. Делаются выводы о реакционной способности изучаемых изонитрильных комплексов переходных металлов в реакциях циклоприсоединения с нитронами.

В **четвёртой главе** обсуждаются результаты теоретического изучения реакций циклоприсоединения нитронов к изонитрильным комплексам переходных металлов **1**, приводящих к образованию оксадиазолиновых карбеновых комплексов **2** (**Рисунок 1**).

Проанализировано влияние природы металла и заместителей на реакционную

способность. Рассмотрены движущие силы и основные факторы, отвечающие за протекание данных реакций. Было обнаружено, что механизм образования оксадиазолиновых лигандов согласованный для всех изученных комплексов, за исключением $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{C}\equiv\text{NMe})]$ (**1n**) и $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{NMe})]$ (**1d**). Реакции протекают через образование одного пятичленного циклического переходного состояния **TS1a–c, e–m, o–s**. Все согласованные ЦП асинхронные, образование связи O(1)–C(5) предшествует образованию связи C(3)–N(4). Для ЦП нитрона к $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_3(\text{C}\equiv\text{NMe})]$ было найдено два переходных состояния, первое (**TS1n1**) соответствует образованию связи O(1)–C(5), а второе (**TS1n2**) – замыканию цикла. Первая стадия лимитирует скорость реакции. Также два переходных состояния были обнаружены для ЦП нитрона к $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{NMe})]$, однако в этом случае связь C(3)–N(4) образуется в первую очередь (через **TS1d1**), и затем замыкание цикла приводит к образованию продукта (через **TS1d2**). Энергия **TS1d2** лишь на 1 ккал/моль выше, чем **TS1d1**.

Анализ рассчитанных энергий активации (ΔG_s^\ddagger) и реакции (ΔG_s) (**Таблица 1**) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, ожидается, что два изонитрильных комплекса – Re(I) (**1d**) и Ru(II) (**1s**) – менее реакционноспособны по отношению к ЦП нитрона, чем свободный $\text{C}\equiv\text{NMe}$ (**Рисунок 1, А**). Активация $\text{C}\equiv\text{NMe}$ посредством координации к Cr(0), Mo(0), W(0), Fe(0), и Rh(I) составляет не более 3 ккал/моль, а использование соединений Rh(III) (**1i**) уменьшает активационный барьер на 6.9 ккал/моль. Тем не менее, значение ΔG_s^\ddagger для **1i** (29.4 ккал/моль) всё ещё выше, чем таковое для комплекса Pd(II) **1o** (24.5 ккал/моль), активность которого подтверждена в экспериментальных исследованиях. Активация изонитрила в комплексах Cu(I), Pt(II), Re(V) (**1f**), Ag(I), Re(IV) и Au(I) (**1l**) составляет 9.3–11.5 ккал/моль по сравнению со свободным $\text{C}\equiv\text{NMe}$. Принимая во внимание тот факт, что активационные энергии для этих шести комплексов лишь немного выше, чем для комплекса Pd(II) **1o** (24.8–27.0 ккал/моль vs. 24.5 ккал/моль), вполне можно ожидать, что данные соединения могут успешно использоваться в реакциях ЦП с нитронами. Наконец, наибольший активационный эффект ожидается для соединений **1m** [Au(I)], **1e** [Re(V)], **1q** [Pt(IV)] и **1n** [Au(III)] (12.5–20.0 ккал/моль по сравнению со свободным $\text{C}\equiv\text{NMe}$). Во-вторых, чем выше степень окисления металла в комплексе, тем выше активация $\text{C}\equiv\text{NMe}$. В-третьих, реакции ЦП нитрона, в которых участвуют свободный $\text{C}\equiv\text{NMe}$ и комплексы Re(I) Cr(0), Mo(0), W(0) и Ru(II), являются эндергоническими (0.2–10.5 ккал/моль) (**Рисунок 1, В**), в то время как реакции, в которых участвуют комплексы Au(III), Pt(IV), Au(I), Re(V) и Pd(II), наиболее термодинамически выгодны ($\Delta G_s = (-7.8)$ – (-15.9) ккал/моль).

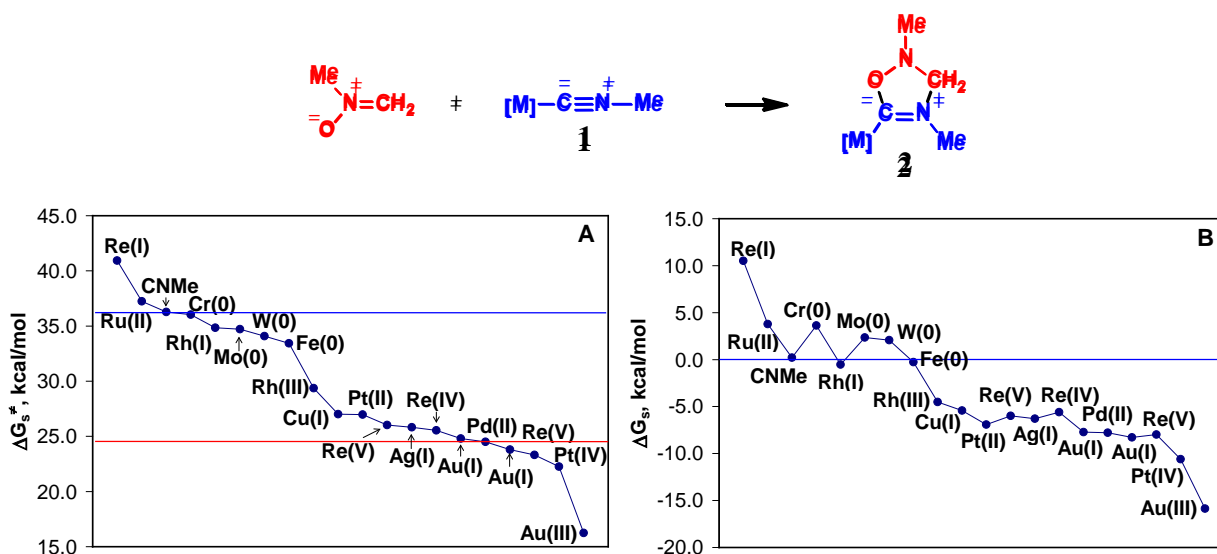


Рисунок 1. Свободные энергии Гиббса активации (**А**) и реакции (**В**) в растворе бензола для ЦП $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ к изонитрилам $\text{C}\equiv\text{NMe}$, координированным к различным металлам.

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса активации и реакции в растворе бензола (ккал/моль) для ЦП $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ к $\text{C}\equiv\text{NMe}$ и комплексам **1**

Диполярфил	ΔG_s^\ddagger	ΔG_s	Диполярфил	ΔG_s^\ddagger	ΔG_s
CNMe	36.3	0.2	[Cu ^I Cl(CNMe)] (1j)	27.0	-5.4
[Cr ⁰ (CO) ₅ (CNMe)] (1a)	36.0	3.6	[Ag ^I Cl(CNMe)] (1k)	25.8	-6.3
[Mo ⁰ (CO) ₅ (CNMe)] (1b)	34.7	2.4	[Au ^I Cl(CNMe)] (1l)	24.8	-7.7
[W ⁰ (CO) ₅ (CNMe)] (1c)	34.1	2.1	[Au ^I (CN)(CNMe)] (1m)	23.8	-8.3
[Re ^I Cl(PH ₃) ₄ (CNMe)] (1d)	40.0 ^a		[Au ^{III} Br ₃ (CNMe)] (1n)	16.2 ^a	
	40.9 ^b	10.5 ^b		11.8 ^b	-15.9 ^b
[Re ^V (=O)Cl ₃ (PH ₃)(CNMe)] (1e)	23.3	-8.0	[Pd ^{II} Cl ₂ (CNMe) ₂] (1o)	24.5	-7.8
[Re ^V (=O)Cl ₃ (CNMe) ₂] (1f)	26.0	-6.0	[Pt ^{II} Cl ₂ (CNMe) ₂] (1p)	27.0	-6.9
[Fe ⁰ (CO) ₄ (CNMe)] (1g)	33.4	-0.3	[Pt ^{IV} Cl ₄ (CNMe) ₂] (1q)	22.3	-10.6
[Rh ^I Cl(PH ₃)(CNMe) ₂] (1h)	34.8	-0.5	[Re ^{IV} Cl ₄ (CNMe) ₂] (1r)	25.5	-5.6
[Rh ^{III} Cl ₃ (PH ₃)(CNMe) ₂] (1i)	29.4	-4.5	[Ru ^{II} Cl ₂ (PH ₃) ₂ (CNMe) ₂] (1s)	37.2	3.8

^a Энергии для первого шага ступенчатого циклоприсоединения. ^b Энергии для второго шага ступенчатого циклоприсоединения, рассчитанные относительно реагентов.

Обсуждаются движущие силы процессов циклоприсоединения: орбитальный и зарядовый факторы. Проведённые расчёты показали, что ЦП нитрона $\text{CH}_2=\text{N}(\text{Me})\text{O}$ к свободному $\text{C}\equiv\text{NMe}$, а также ко всем изонитрильным комплексам **1a–s**, которые рассматривались в данной работе, можно отнести к процессам с «нормальным» электронным распределением (группа I по классификации Сустанна). Циклоприсоединение контролируется $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$ изонитрила, и понижение уровня энергии $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$ должно приводить к уменьшению активационного барьера реакции. Координация $\text{C}\equiv\text{NMe}$ к любому металлоцентру, рассматриваемому в данной работе, приводит к понижению энергии $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$. Среди соединений **1a–s** комплекс Re(I) **1d** имеет наиболее высокую энергию $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$, затем следуют карбонильные комплексы Cr, Mo, W и Fe **1a–c,g** и комплекс Ru(II) **1s**, наименьшая энергия $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$ была обнаружена у соединений Au, Ag, Pt и Cu **1p,q,j–n**. Не было обнаружено корреляции между энергией активации (E_a , газовая фаза) и $E(\text{HOMO}_{\pi\text{C}\equiv\text{N}})$. Однако существует некоторая зависимость между E_a и $E(\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}})$ (Рисунок 2, А): в основном, чем ниже энергия $\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}}$ – тем ниже активационный барьер. Были сделаны выводы о том, что $\text{HOMO}_{\pi\text{C}\equiv\text{N}}$ действительно не отвечает за реакционную способность **1a–s** в реакциях ЦП, а орбитальный фактор – не единственный, который следует учитывать при изучении металл-промотируемых реакций ЦП к изонитрилам.

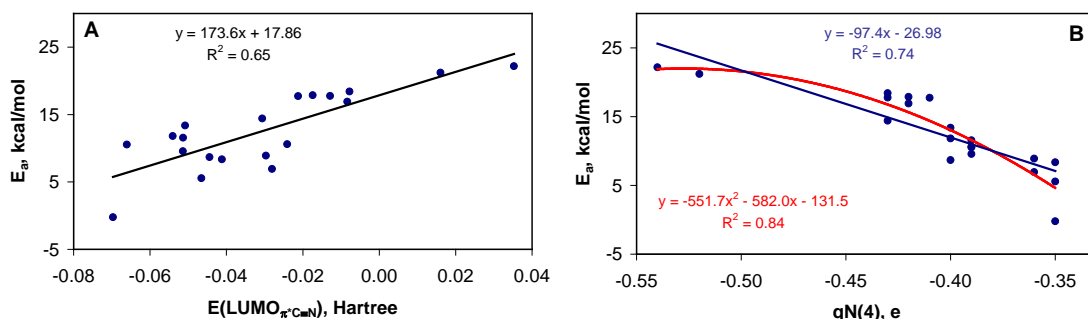


Рисунок 2. Графики, показывающие корреляции между энергией активации для реакций циклоприсоединения нитрона к $\text{C}\equiv\text{NMe}$ и **1** (E_a , газовая фаза) и $E(\text{LUMO}_{\pi^*\text{C}\equiv\text{N}})$ (А); NBO зарядом на атоме N(4) (В).

Другой фактор, который может существенно влиять на реакционную способность соединений в реакциях ЦП (особенно асинхронных) – это заряды на взаимодействующих

атомах (для изонитрилов – заряды на атомах группы $C\equiv N$). Координация $C\equiv NMe$ приводит к уменьшению (по модулю) отрицательного заряда на атоме N(4) изонитрила. Такое уменьшение незначительно для комплекса Re(I) (с -0.54 е в $C\equiv NMe$ до -0.52 е в **1d**), но существенно для остальных комплексов [до (-0.35) – (-0.43) е]. Минимальный отрицательный заряд qN имеет место в комплексах с металлами в высоких степенях окисления. [Au(III), Re(IV и V), Pt(IV)]. При обсуждении положительного заряда на атоме C(5) все комплексы могут быть условно разделены на две группы: соединения Cu, Ag и Au имеют меньший qC по сравнению с таковым у свободного $C\equiv NMe$, в остальных комплексах заряд на атоме C(5) выше, чем в свободном изонитриле. Не было обнаружено строгой корреляции между энергией $LUMO_{\pi^*C\equiv N}$ и зарядом на атоме C(5), однако зависимость между $E(LUMO_{\pi^*C\equiv N})$ и зарядом на атоме N(4) отмечается: в основном, чем ниже $E(LUMO_{\pi^*C\equiv N})$, тем меньше отрицательный заряд на атоме азота. Более того, существует заметная корреляция между энергией активации реакции ЦП (E_a) и зарядом на атоме N(4) (**Рисунок 2, В**). В основном, меньший отрицательный заряд qN соответствует меньшему активационному барьеру. Такую закономерность можно объяснить тем фактом, что заряд на атоме C(3) нитрона, который взаимодействует с атомом N(4) изонитрила, тоже отрицательный (-0.25 е). Уменьшение отрицательного qN ведёт к меньшему электростатическому отталкиванию между взаимодействующими атомами N(4) и C(3), в результате чего реакция ускоряется. Не было найдено зависимости между E_a и зарядом на атоме C(5). По результатам наших расчётов был сделан вывод о том, что электростатические факторы играют существенную роль в металл-промотируемых реакциях циклоприсоединения нитронов к изонитрилам, и заряд на атоме N(4) является одним из ключевых параметров, отвечающих за реакционную способность изонитрилов.

Проанализирована синхронность согласованного циклоприсоединения. Наиболее синхронным является ЦП нитрона к свободному $C\equiv NMe$. Рассчитанный параметр S_y равен 0.84. Реакции, в которых участвуют изонитрильные комплексы, являются асинхронными ($S_y = 0.58$ – 0.67).

Для того, чтобы понять, как введение различных заместителей в молекулы изонитрила и нитрона влияет на их реакционную способность, теоретическими методами квантовой химии были изучены реакции ЦП между $[PdCl_2(C\equiv NMe)(C\equiv NPh)]$ (**1oPh**) и $CH_2=N(Me)O$, а также между комплексом **1o** и $R^1CH=N(R^2)O$ ($R^1 = Me, R^2 = Me; R^1 = Ph, R^2 = Me; R^1 = H, R^2 = Ph$). Обсуждаются особенности механизма реакций и энергетические параметры. Делается вывод, что алкил-замещённые нитроны и изонитрилы являются более предпочтительными для проведения реакций циклоприсоединения.

Проведён анализ влияния сольватационных эффектов на изучаемые процессы циклоприсоединения. Результаты расчётов (**Таблица 2**) показывают, что сольватация увеличивает активационные барьеры реакций по сравнению с газовой фазой. Этот эффект объясняется более высокой стабилизацией энергетического уровня реагентов (высоко полярных соединений) в растворе по сравнению с энергетическим уровнем переходных состояний и конечных продуктов. С кинетической точки зрения наиболее приемлемыми растворителями для проведения синтезов являются бензол, хлороформ и ацетонитрил.

Таблица 2. Свободные энергии Гиббса активации (ΔG^\ddagger) и реакции (ΔG) (ккал/моль) для ЦП нитрона $CH_2=N(Me)O$ к изонитрильному комплексу **1i** в различных растворителях ^a

Растворитель	ϵ	ΔG^\ddagger	ΔG	Растворитель	ϵ	ΔG^\ddagger	ΔG
H ₂ O	78.39	32.2	-6.6	CH ₂ Cl ₂	8.93	30.5	-4.1
CH ₃ NO ₂	38.20	30.5	-4.0	CHCl ₃	4.90	29.8	-4.7
CH ₃ CN	36.64	29.6	-4.9	C ₆ H ₆	2.25	29.4	-4.5
C ₂ H ₅ OH	24.55	32.9	-5.5	n-C ₇ H ₁₆	1.92	29.9	-4.3

^a ΔG^\ddagger и ΔG в газовой фазе равны 27.2 и -6.3 ккал/моль, соответственно.

Наконец, для изонитрильных комплексов Rh(I), Rh(III), Re(IV) и Ru(II), содержащих один оксадиазолиновый лиганд, было проведено изучение процесса циклоприсоединения второй молекулы нитрона к лиганду CNMe. Были оценены синхронность, кинетика и термодинамика соответствующих реакций.

Пятая глава посвящена теоретическому анализу разложения оксадиазолиновых карбеновых комплексов, получающихся в результате реакций циклоприсоединения нитрона к изонитрильным комплексам переходных металлов. Рассматриваются возможные механизмы и различные факторы, влияющие на данный процесс, эффекты металла и заместителей на устойчивость гетероциклов.

Разложение оксадиазолиновых карбеновых комплексов **2** включает ретроциклоприсоединение (лимитирующая стадия), которое приводит к образованию координированного изоцианата MeNCO-[M] и имина CH₂=NMe; затем следует стадия замещения лигандов, в результате которой получают экспериментально наблюдаемые соединения: координированный имин [M]-N(Me)CH₂ и свободный изоцианат MeNCO. Ретроциклоприсоединение протекает согласованно (за исключением случая Re(IV), **2r**). Механизм замещения лигандов диссоциативный (тип D), хотя согласованный путь (тип I_d) также имеет довольно низкий активационный барьер.

Анализ рассчитанных энергий активации и реакции (**Таблица 3**) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, свободный оксадиазолин **2L** должен немедленно разлагаться в момент образования (активационный барьер такого процесса составляет всего 0.2 ккал/моль), в то время как его координация любым металлом, рассмотренным в данной работе, приводит к резкому увеличению барьера активации разложения. Следовательно, оксадиазолиновый карбен **2L** может существовать только будучи координированным к металлоцентру. Во-вторых, рассматривая соединение Pd(II) **2o** как реперную точку (эти комплексы были выделены экспериментально, но относительно легко разлагаются), комплексы Re(V), Pt(II и IV), и Au(I и III) **2e,f,l-n,p,q** имеют более высокие барьеры активации разложения (29.5 – 39.4 ккал/моль vs. 27.1 ккал/моль для **2o**), тогда как для соответствующих комплексов остальных металлов наблюдаются более низкие значения ΔG_s^\ddagger разложения (16.1 – 26.8 ккал/моль) (**Рисунок 3**). В-третьих, чем выше степень окисления металла, тем выше энергия активации разложения **2**. В-четвёртых, карбеновые комплексы с низкими энергиями активации образования (**1** + CH₂=N(Me)O → **2**) имеют высокие активационные энергии разложения (**2** → **3** + CH₂=NMe) (**Рисунок 4**).

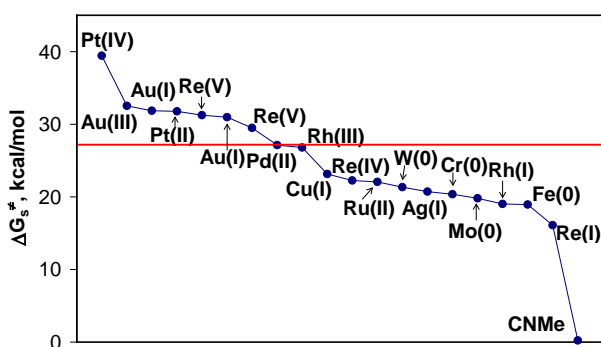


Рисунок 3. Рассчитанные свободные энергии Гиббса активации в растворе бензола для ретроциклоприсоединения, которому подвергаются **2L**, **2a-s**.

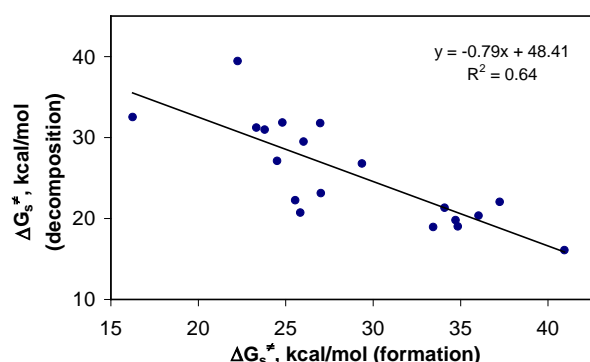


Рисунок 4. График, показывающий корреляцию между ΔG_s^\ddagger образования и ΔG_s^\ddagger разложения оксадиазолиновых карбеновых комплексов в растворе бензола.

Проведённые расчёты позволяют прогнозировать наиболее перспективные металлы (из числа рассматриваемых в данной работе) для синтеза оксадиазолиновых карбеновых комплексов. Это Au(I и III), Pt(II и IV) и Re(V), поскольку, с одной стороны, они должны

существенно облегчать циклоприсоединение нитронов к изонитрилам, и, с другой стороны, оксадиазолиновые комплексы **2e,f,l-n,p,q** должны быть более устойчивыми по отношению к разложению, чем реперное соединение Pd(II) **2o**.

Таблица 3. Рассчитанные свободные энергии Гиббса активации и реакции в растворе бензола (ккал/моль) для ретроциклоприсоединения, которому подвергаются **2L** и **2a-s**, приводящего к образованию **3L**, **3a-s** и $\text{CH}_2=\text{NMe}$

2	M	ΔG_s^\ddagger	ΔG_s	2	M	ΔG_s^\ddagger	ΔG_s
2L	–	0.2	–62.9	2k	Ag ^I	20.7	–35.3
2a	Cr ⁰	20.4	–38.5	2l	Au ^I	31.9	–18.7
2b	Mo ⁰	19.8	–39.5	2m	Au ^I	31.0	–25.6
2c	W ⁰	21.3	–35.7	2n	Au ^{III}	32.5	–18.6
2d	Re ^I	16.1	–26.1	2o	Pd ^{II}	27.1	–31.2
2e	Re ^V	31.2	–29.9	2p	Pt ^{II}	31.8	–25.8
2f	Re ^V	29.5	–31.6	2q	Pt ^{IV}	39.4	–23.8
2g	Fe ⁰	18.9	–31.5	2r	Re ^{IV}	20.9 ^a	6.5 ^a
2h	Rh ^I	19.0	–37.9			22.3 ^b	–36.6 ^b
2i	Rh ^{III}	26.8	–35.1	2s	Ru ^{II}	22.1	–41.0
2j	Cu ^I	23.1	–34.3				

^a Энергии для первого шага ступенчатого ретроциклоприсоединения. ^b Энергии для второго шага ступенчатого ретроциклоприсоединения, рассчитанные относительно реагентов.

Для того, чтобы понять, как природа заместителей в оксадиазолиновом кольце влияет на склонность к разложению этих гетероциклических соединений, были выполнены расчёты реакций ретроциклоприсоединения комплексов Pd(II) **2oa–2od** (**Рисунок 5**). Как и в случае **2o**, было найдено, что механизм реакций является согласованным для всех соединений **2oa–2od**. Ретроциклоприсоединение в случаях **2oa**, **2oc–2od** довольно синхронное ($S_y = 0.80 - 0.84$), а в случае **2ob** – более асинхронное ($S_y = 0.73$). Расчёты показывают, что использование алкилзамещённых реагентов для синтеза оксадиазолиновых комплексов не только облегчает циклоприсоединение нитронов к изонитрилам, но и помогает стабилизировать получающиеся в результате данной реакции N-гетероциклические аминоксикарбеновые комплексы.

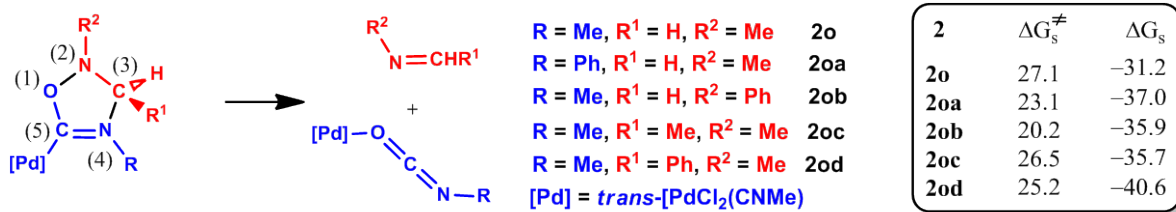


Рисунок 5. Ретроциклоприсоединение, которому подвергаются замещённые оксадиазолиновые карбеновые комплексы **2oa–2od** (рассчитанные свободные энергии Гиббса активации и реакции в растворе бензола приведены в ккал/моль).

Обсуждаются факторы, определяющие неустойчивость N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинов. Было проверено предположение о том, что причиной самопроизвольного разложения N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинов – в частности, свободного, но также и координированного к Pd(II) в **2o** – является малая устойчивость связи N–O в гетероциклическом кольце по отношению к разрыву. Такая нестабильность, в свою очередь, может быть объяснена электростатическим отталкиванием двух отрицательно заряженных атомов, формирующих эту связь. Важный вклад зарядовых факторов в разложение **2** становится очевидным при рассмотрении тенденции, показанной на **Рисунке 6**.

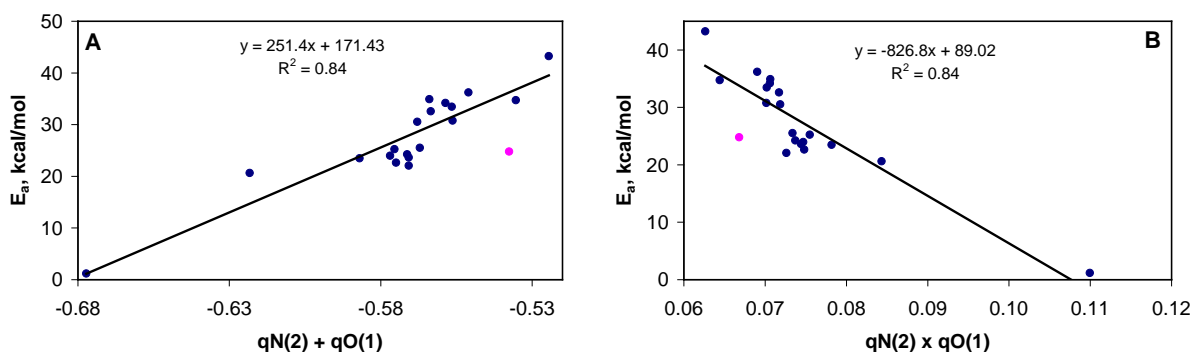


Рисунок 6. Графики, показывающие корреляции между энергиями активации для ретроциклоприсоединения (E_a , газовая фаза) и суммой (А) или произведением (В) NBO зарядов на атомах N(2) и O(1) в **2**.

На всех четырёх атомах, образующих разрывающиеся связи N(2)–O(1) и C(3)–N(4), в **2L** и во всех комплексах **2** NBO заряды отрицательны. Существует корреляция между суммой $qN(2) + qO(1)$, а также произведением $qN(2) \times qO(1)$ зарядов и значением E_a : чем меньше значения $-[qN(2) + qO(1)]$ или $[qN(2) \times qO(1)]$, тем меньше электростатическое отталкивание, и тем выше активационный барьер для реакции разложения (кроме комплекса Re(IV) **2r**). Зависимость между суммой зарядов на атомах C(3) и N(4) и E_a также прослеживается, но она менее явная, тогда как корреляции между произведением $qC(3) \times qN(4)$ и E_a не было обнаружено вовсе.

Обнаруженные закономерности подтверждают гипотезу об электростатической дестабилизации связи N–O в N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинах как главном факторе, обуславливающим их разложение. Точка, соответствующая комплексу Re(IV), выпадает из общего тренда, показанного на **Рисунке 6**. Это объясняется различными механизмами разложения оксадиазолиновых карбеновых комплексов, описанными выше. В случае соединений Re(IV) ретроциклоприсоединение протекает по ступенчатому механизму, а в случае комплексов остальных металлов – по согласованному.

Следующий важный шаг по направлению к пониманию причин разложения N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинов – это анализ зависимости между энергией связи M–C_{оксадиазолин} в **2** (E_b) и энергией активации (E_a) (**Рисунок 7**, **Таблица 4**).

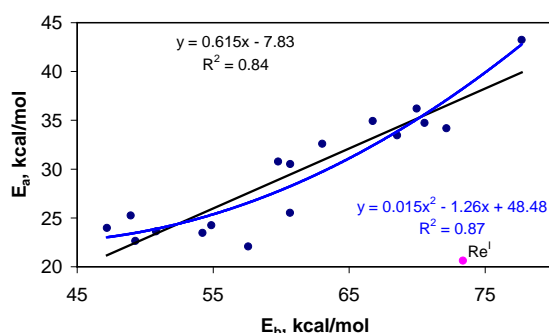


Рисунок 7. График, показывающий зависимость между энергией активации для ретроциклоприсоединения (E_a) и энергией связи M–C_{оксадиазолин} в **2** (E_b) (газовая фаза).

Таблица 4. Газофазные вертикальные энергии связи M–C_{оксадиазолин} в **2** (ккал/моль)

Комплекс	E_b	Комплекс	E_b	Комплекс	E_b	Комплекс	E_b
2a	47.2	2f	63.0	2k	50.8	2p	70.0
2b	49.3	2g	57.6	2l	72.2	2q	77.7
2c	54.9	2h	54.2	2m	68.5	2r	62.8
2d	73.4	2i	60.7	2n	70.6	2s	48.9
2e	66.7	2j	60.7	2o	59.8		

Увеличение энергии связи с 47.2 ккал/моль до 57.6 ккал/моль не оказывает существенного влияния на энергию активации, которая остаётся в пределах 22.1 – 25.3 ккал/моль. Однако последующее увеличение E_b приводит к заметному повышению E_a вплоть до значения 43.2 ккал/моль. Из данной корреляции выбиваются точки, соответствующие соединениям Re(I) и Re(IV) **2d** и **2r**, их исключение повышает значение коэффициента детерминации R^2 до 0.87. Выпадение комплекса Re(IV) из этого тренда связано с иным механизмом разложения этого соединения, нежели остальных комплексов **2**. Причина отклонения от общей тенденции частиц Re(I) **2d** более интересна. Комплекс **2d** имеет высокую энергию связи Re–C_{оксадиазолин}, но низкий активационный барьер разложения. Такая экстра-стабилизация связи M–C_{оксадиазолин} в **2d** объясняется сильным эффектом обратного π -донирования с металла на лиганд, который типичен для комплексов Re(I) с π -акцепторными лигандами. В то же время, этот эффект намного меньше проявляется (или вообще отсутствует) во всей остальной серии комплексов **2**, даже если металл в них находится в низкой степени окисления. Действительно, анализ зарядового разложения – который позволяет количественно оценить относительные вклады $L \rightarrow M$ σ -донирования («d») и $M \rightarrow L$ обратного π -донирования («b») – показывает, что член «b» и соотношение «b»/«d» в **2d** имеют существенно более высокие значения, чем в остальных комплексах **2**. Таким образом, именно обратное π -донирование затрудняет корреляцию между E_b и E_a и является причиной отклонения **2d** от общей тенденции. Это важное исключение (комплекс Re(I) **2d**) указывает на то, что именно компонента $L \rightarrow M$ σ -донирования в связи M–C_{оксадиазолин} ингибирует разложение карбеновых комплексов, в то время как компонента $M \rightarrow L$ обратного π -донирования благоприятствует этой нежелательной реакции. Прямое σ -донирование с лиганда на металл уменьшает отрицательные заряды на атомах N(2) и O(1), из-за чего связь N(2)–O(1) стабилизируется, и N-гетероциклический карбеновый комплекс становится более устойчивым. Обратное π -донирование с металла на лиганд, напротив, накачивает электронную плотность в оксадиазолиновый цикл и, в том числе, на атомы N(2) и O(1), что дестабилизирует связь N(2)–O(1) и весь гетероцикл в целом.

Приведённые выше рассуждения позволяют сделать практически важные прогнозы. Наибольшая стабилизация N,N-замещённых 1,2,4-оксадиазолинов может быть достигнута при их координации к «карбенофильным» металлоцентрам, образующим прочные связи с гетероциклом, но без существенного вовлечения в этот процесс обратного π -донирования. В серии комплексов **2**, рассматриваемых в данной работе, металлоцентры, удовлетворяющие этому критерию – это Re(V), Pt(IV), Au(III) (высокие степени окисления), а также Pt(II), Pd(II), Au(I) (низкие степени окисления). Отметим, что эти металлы, на основании наших расчётов, к тому же являются наиболее эффективными активаторами процесса циклоприсоединения $CH_2=N(Me)O$ к $CNMe$. Таким образом, именно эти металлоцентры наиболее перспективны для синтезов стабильных оксадиазолиновых карбеновых комплексов при использовании в качестве исходных соединений изонитрилов и нитронов.

В **шестой главе** отмечаются дальнейшие перспективы и направления работы, вопросы, на решение которых мы планируем направить наше внимание в будущем.

Наконец, в **седьмой главе** подведены итоги проведённого исследования и содержатся выводы по результатам проведённой работы.

Выводы

1. Механизм циклоприсоединения нитронов $R'CH=N(R'')O$ к различным изонитрильным комплексам переходных металлов в большинстве случаев является согласованным асинхронным, за исключением реакций $CH_2=N(Me)O + \mathbf{1d,n}$ и $RCH=N(Me)O + \mathbf{1o}$ ($R = Me, Ph$) – механизм этих процессов ступенчатый.
2. Предложен механизм разложения оксадиазолиновых N-гетероциклических карбеновых комплексов, включающий стадию ретроциклоприсоединения, которое приводит к образованию координированного изоцианата $MeNCO-[M]$ и имина $CH_2=NMe$ и стадию замещения лигандов, в результате которой получают

- экспериментально наблюдаемые соединения: координированный имин [M]–N(Me)CH₂ и свободный изоцианат MeNCO.
3. Металлоцентры Au(I и III), Pt(II и IV) и Re(V) являются наиболее эффективными промоторами синтеза оксадиазолиновых карбеновых комплексов путём [2+3]-циклоприсоединения нитронов к координированным изонитрилам, поскольку они резко активируют изонитрилы в таких реакциях. С другой стороны, данные металлы эффективно стабилизируют образующиеся циклические продукты и препятствуют их разложению. Продемонстрировано, что активирующие и стабилизирующие эффекты у Au(I и III), Pt(II и IV) и Re(V) выше, чем у Pd(II).
 4. Анализ эффекта заместителей показал, что алкил-замещённые нитроны и изонитрилы более активны в реакциях ЦП, чем арил-замещённые частицы. Также было обнаружено, что N,N,C-алкил-оксадиазолиновые комплексы более устойчивы к разложению, чем арил-производные.
 5. Реакционная способность изонитрилов по отношению к ЦП нитронов может быть интерпретирована на основании орбитальных и электростатических аргументов. Критическими факторами, контролирующими данные реакции, являются энергия LUMO_{π* $C\equiv N$} и заряд на атоме азота группы C≡N изонитрила. Чем ниже E(LUMO_{π* $C\equiv N$}) и чем меньше отрицательный заряд на атоме азота – тем эффективнее протекает циклоприсоединение.
 6. На большом числе примеров показано, что основным фактором, обуславливающим разложение оксадиазолиновых карбеновых комплексов, является низкая стабильность связи N–O в цикле, которая, в свою очередь, объясняется электростатическим отталкиванием между двумя отрицательно заряженными атомами, образующими эту связь. Корреляция между энергией связи M–C_{оксадиазолин} в **2** и энергией активации, а также анализ природы связи M–C указывают на то, что наиболее эффективными стабилизаторами оксадиазолиновых карбенов должны быть «карбенофильные» металлоцентры, образующие прочную связь с гетероциклом, но не оказывающие существенного обратного π-донирования электронной плотности на этот лиганд (например, Au(I и III), Pt(II и IV) и Re(V)).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

Статьи

1. Theoretical study of Re(IV) and Ru(II) bis-isocyanide complexes and their reactivity in cycloaddition reactions with nitrones / Novikov A.S., Kuznetsov M.L. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2012. – V. 380. – P. 78–89.
2. Теоретическое изучение бис-изонитрильных комплексов Rh(I) и Rh(III) как перспективных реагентов для синтеза N-гетероциклических карбенов / Новиков А.С., Дементьев А.И., Медведев Ю.Н. // *Журнал неорганической химии*. – 2012. – Т. 57. – № 12. – С. 1675–1682.
3. Теоретическое изучение реакционной способности бис-изонитрильных комплексов Rh(I) и Rh(III) в реакциях циклоприсоединения с нитронами / Новиков А.С., Дементьев А.И., Медведев Ю.Н. // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 370–381.
4. Theory of the Formation and Decomposition of N-Heterocyclic Aminooxycarbenes through Metal-Assisted [2+3]-Dipolar Cycloaddition/Retro-Cycloaddition / Novikov A.S., Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L. // *Chemistry A European Journal*. – 2013. – V. 19. – № 8. – P. 2874–2888.

Тезисы докладов

1. Теоретическое изучение частот валентных колебаний группы NC в свободном и координированном к комплексам рутения и рения изонитриле / Новиков А.С. // Сборник докладов II Международной научной заочной конференции «Научные

- достижения биологии, химии и медицины в сфере экологии, здоровья и качества жизни человека» (11.10.2011, Россия, Москва). – М.: ИНГН, 2011. – С. 12–14.
2. Теоретическое изучение способности бис-изонитрильных комплексов $[\text{ReCl}_4(\text{CNMe})_2]$ и $[\text{RuCl}_2(\text{PH}_3)_2(\text{CNMe})_2]$ к циклоприсоединению нитронов / Новиков А.С., Кузнецов М.Л., Дементьев А.И. // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Современное состояние естественных и технических наук» (17.10.2011, Россия, Москва). – М.: Спутник+, 2011. – С. 25–28.
 3. Теоретическое изучение способности бис-изонитрильных комплексов $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)(\text{CNMe})_2]$ и $[\text{RhCl}_3(\text{PH}_3)(\text{CNMe})_2]$ к циклоприсоединению нитронов / Новиков А.С., Медведев Ю.Н., Кузнецов М.Л. // Материалы Международной научной конференции «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» (20–27.11.2011, Египет, Шарм-эль-Шейх). – Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – №12. – С. 132–133.
 4. Теоретическое изучение влияния растворителей с различной диэлектрической постоянной ϵ на протекание процесса циклоприсоединения нитрона к комплексам $[\text{ReCl}_4(\text{CNMe})_2]$ и $[\text{RuCl}_2(\text{PH}_3)_2(\text{CNMe})_2]$ / Новиков А.С., Кузнецов М.Л., Дементьев А.И. // Материалы V Международной научно-практической конференции «Современное состояние естественных и технических наук» (30.12.2011, Россия, Москва). – М.: Спутник+, 2012. – С. 38–41.
 5. Квантово-химическое моделирование каталитических реакций циклоприсоединения нитрона к координированным изонитрилам / Новиков А.С. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (03–06.04.2012, Россия, Санкт-Петербург). – СПб.: Издательство, 2012. – С. 100–102.
 6. К вопросу о металлопрототируемых реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к изонитрилам: теоретическое изучение [Электронный ресурс] / Новиков А.С. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2012», секция «Химия» (09–13.04.2012, Россия, Москва). – М.: МАКС Пресс, 2012. – С. 362. – Режим доступа: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/index.htm.
 7. Теоретическое изучение образования и разложения N-гетероциклических аминоксикарбенов / Новиков А.С. // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013» (02–05.04.2013, Россия, Санкт-Петербург). – СПб.: Соло, 2013. – С. 216.
 8. Образование и разложение N,N-дизамещённых 1,2,4-оксадиазолинов: теоретическое изучение [Электронный ресурс] / Новиков А.С. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013», секция «Химия» (08–13.04.2013, Россия, Москва). – М.: МАКС Пресс, 2013. – Режим доступа: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/index.htm.
 9. Theoretical study of N-heterocyclic aminooxycarbene formation and decomposition via metal-assisted [2+3]-dipolar cycloaddition and retro-cycloaddition / Novikov A.S., Kuznetsov M.L., Dementiev A.I. // International symposium «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» dedicated to the 90th anniversary of the academician M. E. Vol'pin (03–07.06.2013, Russia, Moscow). – Moscow: INEOS RAS, 2013. – P. 71.

Подписано в печать: 18.10.2013
Объем: 1,0 п.л.
Тираж: 120 экз. Заказ № 174
Отпечатано в типографии «Реглет»
119526, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 39
(495) 363-78-90; www.reglet.ru