

УДК 546.945:548.736

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НОВОГО ТРЕХЪЯДЕРНОГО КЛАСТЕРА ОСМИЯ  $\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$** © 2008 **В.А. Максаков<sup>1,2\*</sup>, Н.В. Первухина<sup>1</sup>, Н.В. Подберезская<sup>1</sup>, М.Ю. Афонин<sup>1,2</sup>, В.А. Потемкин<sup>3</sup>, В.П. Кирич<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет<sup>3</sup>Челябинский государственный университет

Статья поступила 31 января 2008 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура кластера  $\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$ , синтезированного в реакции комплекса  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_{10}$  с аллиламином в хлороформе. При длительном выдерживании реакционной смеси происходит разрыв связи N—C аллиламина и присоединение аллильного фрагмента по  $\eta^3$ -типу к одному из атомов Os (Os—C 2,246, 2,248 и 2,273 Å). Параметры элементарной ячейки комплекса:  $a = 9,494(1)$ ,  $b = 10,479(1)$ ,  $c = 12,474(2)$  Å,  $\alpha = 84,55(1)$ ,  $\beta = 70,08(1)$ ,  $\gamma = 70,72(1)^\circ$ ,  $V = 1255,8(4)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$  состава  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{Os}_3$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,922$  г/см<sup>3</sup>,  $3085 I_{hkl} > 2\sigma_I$  из 3611 измеренных,  $R = 0,0252$ . Структура соединения  $\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$  молекулярная. Плоскость  $\text{Os}_3$ -треугольника и плоскость  $\text{OsCOOs}$  соединены по типу "бабочки" с углом между ними 103,4°. Расстояния Os—Os в кластерном остове меняются в пределах 2,836(1)—2,844(1) Å, Os—C<sub>карб</sub> 1,88(1)—1,97(1) Å, расстояния до атомов мостиковых лигандов Os—C 2,11(1), Os—O 2,14(1) Å, связь O—C мостиковая 1,24(1) Å. Проведено теоретическое исследование конформаций трехосмиевого кластера  $\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$ . Определена потенциальная кривая внутреннего вращения аллильного лиганда относительно связи Os(1)—C(9). Барьер вращения аллильного лиганда в кристаллическом состоянии относительно связи Os(1)—C(9) составляет 8,38 кДж/моль, что не препятствует свободному вращению лиганда. Рассмотрено влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационное состояние кластерного комплекса.

**Ключевые слова:** карбонильные трехосмиевые кластеры, синтез, кристаллическая структура, конформационный анализ.

В последнее время проводятся интенсивные исследования каталитических свойств кластерных комплексов с хемилабильными лигандами, одна из функциональных групп которых способна легко диссоциировать, в то время как другая прочно координирована ближайшим атомом металла [ 1—3 ]. Моноядерные комплексы с аналогичными лигандами, по своей природе заметно отличающиеся от кластерных, в ряде случаев показали высокую каталитическую активность [ 4—6 ].

Для кластерных комплексов  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CNRCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$  ( $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ) была обнаружена перегруппировка аллильного фрагмента лиганда при комнатной температуре [ 7 ]. В дальнейшем установлено, что названные комплексы, как и ряд других, содержащих карбоксимидные лиганды  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CNR}'\text{R}')(\text{CO})_{10}$  ( $R = \text{H}, R' = \text{CH}_3$ ;  $R = \text{H}, R' = \text{CH}_2\text{COOEt}$ ;  $R = \text{H}, R' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$ ) катализируют аллильную перегруппировку в N-аллилацетамиде [ 8 ]. Это

\* E-mail: maksakov@che.nsk.su

оказалось достаточно неожиданным, поскольку ранее было показано [9—12], что хиральные трехосмиевые комплексы с мостиковыми лигандами  $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$  весьма стабильны и не рацемизируются по фрагменту  $[\text{Os}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-O}=\text{CRR}')] ]$  даже при нагревании их растворов вплоть до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , что может свидетельствовать об отсутствии хемилабильности таких кластеров. Возникшее противоречие разрешается, если ключевой стадией механизма изомеризации N-аллиламидов, катализируемой кластерами  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CNRR}')(\text{CO})_{10}$ , является образование водородной связи между фрагментом амида  $\text{HNR}_2$  и атомом кислорода лиганда  $\mu\text{-O}=\text{CNHR}$  [8]. Водородная связь способствует диссоциации связи  $\text{Os}-\text{O}$  и последующей координации аллильной группы атомом металла. Но если это так, то в аналогичных условиях и кластеры с ацильными лигандами ( $\text{O}=\text{CR}$ ) должны обладать хемилабильными свойствами и катализировать аллильную перегруппировку. Чтобы проверить это, мы изучили реакции кластеров  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CR})(\text{CO})_{10}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) с органическими лигандами, содержащими аллильную и  $\text{NH}$ -группы.

Настоящее сообщение посвящено синтезу, исследованию строения и конформационному анализу кластерного комплекса  $\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$  (**1**), полученного в реакции  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_{10}$  (**2**) с аллиламином. Следует отметить, что если аллильная перегруппировка N-производных аллиламина известна для различных процессов, катализируемых комплексами многих металлов [1, 13], то миграция двойной связи в самом аллилаmine неизвестна. Как показал эксперимент, и в реакции  $\text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)$  с кластером  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5) \times (\text{CO})_{10}$  происходят превращения органического лиганда, не связанные с аллильной перегруппировкой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в свежеперегнанных растворителях в атмосфере аргона. Исходный кластерный комплекс **2** синтезирован по стандартной методике [14]. Для анализа реакционных смесей и выделения продуктов реакций использовался метод ТСХ на пластинах Silufol (силикагель на алюминиевой подложке производства Чехословакии) и стеклянные пластины с носителем "Silica gel 60  $\text{PF}_{254}$ " фирмы Merck. ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 в гексане. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали на приборе Bruker DPX-250 ( $^1\text{H}$ , 250,13 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний эталон ТМС. Отнесение сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР спектров комплекса **1** проводили в соответствии с нумерацией атомов, данной на рис. 1. Элементный анализ выполнен в лаборатории аналитической химии Института элементоорганических соединений.

За ходом реакции следили хроматографически и по спектрам ПМР. Наряду с изменениями в растворе на стенках реакционного сосуда образуется белое твердое вещество. Реакцию прерывали после полного расходования аллиламина, взятого в  $\sim 25$ -кратном избытке относительно кластерного комплекса. Белое твердое вещество нерастворимо в воде и органических растворителях. Оно имеет сложный состав — строение его устанавливается.

$\text{Os}_3(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CC}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_9$  (**1**).  
Комплекс **2** ( $\sim 30$  мг, 0,031 ммоль) растворяли в 0,7 мл  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{CHCl}_3$  и добавляли три капли ( $\sim 43$  мг, 0,747 ммоль) свежеперегнанного над  $\text{NaOH}$  аллиламина при комнатной температуре. За реакцией следили хроматографически и по изменениям в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Наблюдение вели до исчезновения сигналов протонов исходного аллиламина. После

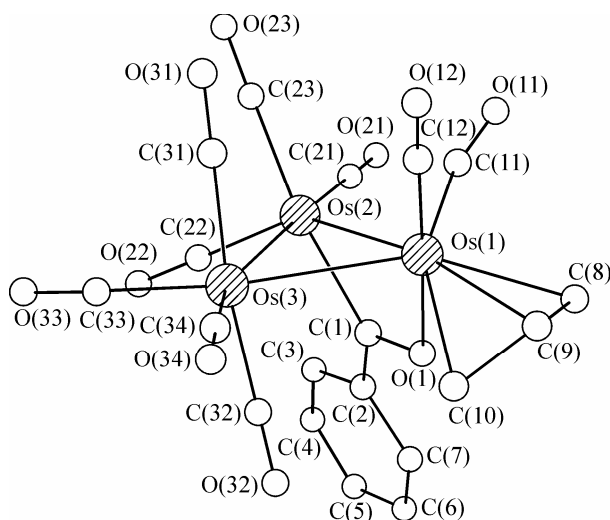


Рис. 1. Нумерация атомов в молекуле комплекса **1**

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические и экспериментальные данные для **1**

Соединение	Os <sub>3</sub> (μ,η <sup>2</sup> -OCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>9</sub>
Эмпирическая формула	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Os <sub>3</sub>
Молекулярный вес	968,87
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры ячейки, Å, град.	<i>a</i> = 9,494(1), <i>b</i> = 10,479(1), <i>c</i> = 12,474(2) <i>α</i> = 84,55(1), <i>β</i> = 70,08(1), <i>γ</i> = 70,72(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	1255,8(4)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,922
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	17,319
Размеры кристалла, мм	0,23 × 0,20 × 0,11
θ <sub>max</sub> , град.	24,96
<i>I</i> <sub>hkl</sub> измер. / <i>I</i> <sub>hkl</sub> независ.	3611 / 3085 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0280
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0252, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0317
<i>R</i> (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0581, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0596

окончания реакции раствор упаривали досуха при пониженном давлении. Твердый остаток растворяли и делили на стеклянных пластинах с силикагелем, элюент — петролейный эфир. Выделяли две основные фракции: с *R<sub>f</sub>* 0,85 — непрореагировавший **2** (8,5 мг, 28,6 %) и *R<sub>f</sub>* 0,65 **1** (9,7 мг, 32,4 %). Также выделен твердый бесцветный продукт, не растворимый в большинстве органических растворителей.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов (× 10<sup>4</sup>) и эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) для **1**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экр</sub> <sup>*</sup>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экр</sub> <sup>*</sup>
Os(1)	8071(1)	3981(1)	2676(1)	28(1)	C(12)	8498(11)	4080(10)	4034(8)	40(2)
Os(2)	6099(1)	2353(1)	2959(1)	27(1)	O(12)	8828(9)	4142(9)	4801(6)	65(2)
Os(3)	9326(1)	1124(1)	2762(1)	35(1)	C(21)	3949(11)	3289(10)	3058(8)	38(2)
O(1)	7639(7)	3796(6)	1132(5)	35(2)	O(21)	2676(9)	3817(8)	3119(8)	70(2)
C(1)	6804(10)	3059(9)	1282(8)	32(2)	C(22)	6238(11)	646(10)	2491(8)	36(2)
C(2)	6348(10)	2850(9)	298(8)	32(2)	O(22)	6338(9)	-398(7)	2209(6)	53(2)
C(3)	5358(12)	2117(10)	350(9)	44(3)	C(23)	5384(12)	1962(11)	4609(9)	45(3)
C(4)	5026(13)	1928(10)	-608(9)	49(3)	O(23)	4860(11)	1753(10)	5528(7)	84(3)
C(5)	5692(12)	2432(10)	-1614(9)	47(3)	C(31)	8612(13)	1293(10)	4400(10)	48(3)
C(6)	6662(13)	3177(11)	-1705(10)	54(3)	O(31)	8255(11)	1381(9)	5370(7)	76(3)
C(7)	6986(12)	3388(11)	-746(8)	46(3)	C(32)	9924(13)	1210(10)	1073(11)	50(3)
C(8)	8180(12)	5995(10)	1918(9)	45(3)	O(32)	10345(10)	1262(9)	133(7)	71(2)
C(9)	9649(12)	5267(10)	1960(9)	41(2)	C(33)	9467(13)	-754(12)	2855(11)	58(3)
C(10)	10463(11)	3987(10)	1433(8)	44(3)	O(33)	9512(11)	-1852(8)	2944(9)	85(3)
C(11)	5878(12)	4828(9)	3466(8)	35(2)	C(34)	11400(13)	932(10)	2713(10)	51(3)
O(11)	4671(8)	5596(7)	3924(6)	45(2)	O(34)	12669(10)	853(9)	2636(9)	84(3)

\* *U*<sub>экр</sub> = *U*<sub>11</sub> + *U*<sub>22</sub> + *U*<sub>33</sub>.

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. для кластера **1**

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Os(1)—Os(2)	2,8436(6)	C(12)—O(12)	1,117(11)	Os(3)—C(31)	1,927(12)
Os(1)—Os(3)	2,8401(6)	Os(2)—C(1)	2,109(9)	C(31)—O(31)	1,143(12)
Os(2)—Os(3)	2,8365(6)	O(1)—C(1)	1,239(10)	Os(3)—C(32)	1,987(13)
Os(1)—C(9)	2,246(9)	C(1)—C(2)	1,490(12)	C(32)—O(32)	1,104(13)
Os(1)—C(8)	2,248(9)	Os(2)—C(21)	1,916(10)	Os(3)—C(33)	1,923(12)
Os(1)—C(10)	2,273(9)	C(21)—O(21)	1,130(11)	C(33)—O(33)	1,133(13)
Os(1)—O(1)	2,139(6)	Os(2)—C(22)	1,883(10)	Os(3)—C(34)	1,893(11)
Os(1)—C(11)	1,908(10)	C(22)—O(22)	1,146(11)	C(34)—O(34)	1,150(12)
C(11)—O(11)	1,149(11)	Os(2)—C(23)	1,984(10)	C(8)—C(9)	1,367(13)
Os(1)—C(12)	1,891(10)	C(23)—O(23)	1,116(11)	C(9)—C(10)	1,402(13)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(12)—Os(1)—C(11)	89,2(4)	C(11)—Os(1)—O(1)	92,2(3)	C(34)—Os(3)—C(32)	92,1(5)
C(12)—Os(1)—C(9)	84,4(4)	C(12)—Os(1)—O(1)	177,9(3)	C(33)—Os(3)—C(32)	95,8(5)
C(11)—Os(1)—C(9)	119,4(4)	C(22)—Os(2)—Os(1)	139,2(3)	C(31)—Os(3)—C(32)	172,5(4)
C(12)—Os(1)—C(8)	100,8(4)	C(22)—Os(2)—C(21)	98,1(4)	C(33)—Os(3)—Os(1)	160,8(3)
C(11)—Os(1)—C(8)	88,3(4)	C(22)—Os(2)—C(23)	94,2(4)	C(34)—Os(3)—Os(2)	160,2(3)
C(12)—Os(1)—C(10)	97,3(4)	C(21)—Os(2)—C(23)	89,7(4)	O(1)—C(1)—Os(2)	114,5(7)
C(11)—Os(1)—C(10)	152,8(4)	C(22)—Os(2)—Os(1)	139,2(3)	C(2)—C(1)—Os(2)	128,3(6)
C(8)—Os(1)—Os(2)	136,7(3)	C(21)—Os(2)—Os(3)	176,3(3)	C(1)—O(1)—Os(1)	109,9(6)
C(9)—Os(1)—Os(2)	164,5(3)	C(23)—Os(2)—C(1)	171,6(4)	O(1)—C(1)—C(2)	117,0(8)
C(10)—Os(1)—Os(2)	135,1(3)	C(34)—Os(3)—C(33)	98,7(4)	C(3)—C(2)—C(1)	123,9(8)
C(8)—Os(1)—Os(3)	152,4(3)	C(34)—Os(3)—C(31)	89,9(5)	C(7)—C(2)—C(1)	118,6(8)
C(9)—Os(1)—Os(3)	121,5(3)	C(33)—Os(3)—C(31)	91,0(5)	C(8)—C(9)—C(10)	121,4(9)
C(10)—Os(1)—Os(3)	88,4(3)				

**Комплекс 1.** ИК спектр (гексан,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2098 сл, 2055 с, 2023 ср, 2013 с, 1999 ср, 1994 ср, 1976 сл (СО лиганды). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц,  $\delta$ , м. д.): 7,68 (д, 2H, H-3+H-7); 7,57 (д.д, 1H, H-5); 7,36 (д.д, 2H, H-4+H-6); 5,36 (м. 1H, H-9); 5,23, 4,88 (д., д 2H, H8- $\beta$ , H-10 $\beta$ ); 2,59, 1,72 (д., д, 2H, H-8 $\alpha$ , H-10 $\alpha$ ). Найдено, %: C 23,82, H 1,16, Os 58,35. C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>Os<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 23,54, H 1,03, Os 58,71.

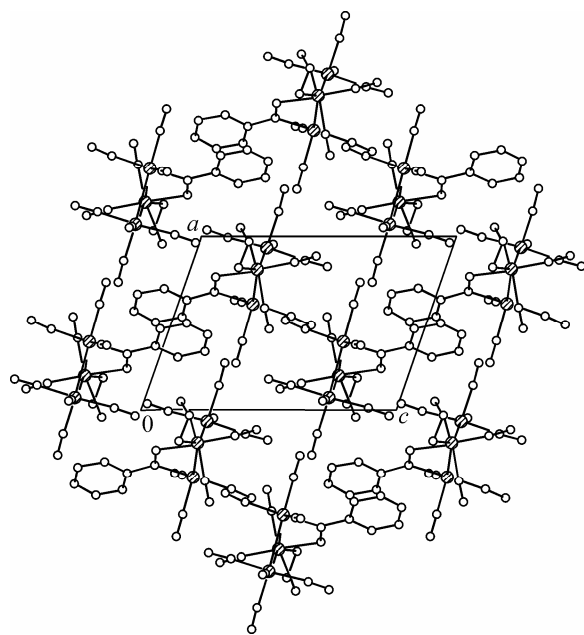
Желтые монокристаллы **1** получены из раствора комплекса в CHCl<sub>3</sub>. Уточнение параметров элементарной ячейки соединения и измерение интенсивностей отражений проведены по стандартной методике (автоматический дифрактометр Enraf-Nonius CAD4, графитовый монохроматор,  $\lambda\text{MoK}\alpha$ ,  $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью). Пересчет  $I_{hkl}$  в  $F_{hkl}$  проведен с учетом факторов Лорентца и поляризации. Структура комплекса решена с использованием программы SIR-97 [ 15 ], уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX-97 [ 16 ]. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Экспериментальные данные для комплекса **1** даны в табл. 1, окончательные значения координат атомов и тепловых параметров  $U_{\text{экв}}$  приведены в табл. 2, основные длины связей и валентные углы — в табл. 3. Структура комплекса депонирована в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 674284).

## ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Структура комплекса **1** молекулярная, строение молекулы и обозначения атомов приведены на рис. 1, упаковка молекул в элементарной ячейке показана на рис. 2. Атомы осмия расположены по вершинам треугольника с максимальным различием в расстояниях Os—Os 0,007 Å при величинах среднеквадратичных стандартных отклонений  $\sigma = 0,0006$  Å. Значения углов в Os-треугольнике отклоняются от идеальных на  $\pm 0,123^\circ$  ( $\sigma = 0,015^\circ$ ). Плоскость Os<sub>3</sub>-треугольника и плоскость OsCOOs соединены по типу *бабочки* с углом между ними  $103,4^\circ$ . Расстояния Os—Os в кластерном остове меняются в пределах 2,836(1)—2,844(1) Å, Os—C<sub>карб</sub> 1,88(1)—1,97(1) Å, расстояния до атомов мостиковых лигандов Os—C 2,11(1) и Os—O 2,14(1) Å, связь O—C мостиковая 1,24(1) Å.

Расчет отклонений для атомов мостикового и карбонильных лигандов от плоскости Os-треугольника показывает, что атомы из ближайшего окружения ионов металла, называемые "экваториальными", отклоняются от этой плоскости в пределах 0,02—0,20 Å по абсолютному значению (таких всего три — C(21), C(33), C(34)). Пределы для отклонений атомов в аксиальном положении 1,70—1,97 Å (это мостиковые O(1), C(1) и карбонильные C(12), C(23), C(31), C(32)). Таким образом, только атом Os(3) кластерного ядра имеет в "чистом" виде по два экваториальных и аксиальных лигандов с валентными углами  $C_{акс}OsC_{экс}$ ,  $C_{экс}OsC_{экс}$  и  $C_{акс}OsC_{акс}$ , близкими к  $90$ ,  $100$  и  $170^\circ$  соответственно. При этом аксиальные лиганды по отношению к соответствующим ребрам Os-треугольника расположены под углами, близкими к  $90^\circ$ , а для экваториальных значения таких углов близки к  $100$  и  $160^\circ$  (табл. 3). Остальные лиганды из окружения атомов осмия занимают промежуточные (между экваториальным и аксиальным) положения с отклонениями от плоскости кластерного ядра в пределах 0,70—1,25 Å. Такое промежуточное положение сказывается и на изменениях величин валентных углов типа LOsL и LOsOs этих лигандов. Форма, размеры и позиции как мостиковых, так и концевых лигандов могут приводить к существенным искажениям углов этого типа.

Мостиковый лиганд O(1)C(1)Ph в целом по отношению к плоскости Os<sub>3</sub>-треугольника занимает позицию, близкую к аксиальной, с углами между этой плоскостью и плоскостями Os(2)C(1)O(1)Os(1) и Ph-кольца  $103,4$  и  $101,7^\circ$  соответственно. Ориентация Ph-кольца относительно плоскости кластерного остова достаточно сильно искажает геометрию расположения экваториальных связей Os(2)—C(21) и Os(2)—C(22) относительно ребер Os(2)—Os(1) и Os(2)—Os(3) Os-треугольника. Увеличение угла C(23)<sub>акс</sub>Os(2)Os(1) обусловлено *транс*-расположением связей C(23)<sub>акс</sub>—Os(2) и Os(2)—C(1)<sub>мост.</sub>



Положение терминального аллильного лиганда C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> в позиции, близкой к экваториальной, существенно изменяет конфигурацию окружения атома Os(1). Атомы C(8) и C(9) этого лиганда находятся на равных (в пределах  $\sigma$ ) расстояниях от Os(1), атом C(10) удален от металла в пределах  $3\sigma$ . Отклонения от плоскости Os-треугольника  $-0,6$  и  $-0,7$  Å первых и  $-1,25$  Å последнего атомов аллильного лиганда и величины углов между связями Os(1)—C(8), C(9), C(10) и ребрами треугольника Os(2)—Os(1), Os(3)—Os(1) приводят к искажению углов C(11)Os(1)Os(3) и C(11)Os(1)Os(2) до  $118,3(3)$  и  $64,4(3)^\circ$  соответственно.

Длины связей в карбонильных лигандах меняются незначительно — от 1,10(1) до

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры **1** на плоскость (010)

1,15(1) Å, в бензольном кольце мостикового лиганда — от 1,34(1) до 1,39(1) Å. Значения валентных углов бензольного кольца 119—121°, углы при атомах углерода карбонильных лигандов типа (OC)Os 164—179° при  $\sigma = 1^\circ$  для каждого из приведенных типов углов.

### КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Конформационный анализ комплекса **1** проводили комбинированным методом ММ3/МЕРА. Энергия связей, искажение валентных углов и  $\pi$ -электронные эффекты рассчитаны методом ММ3 [17—19]. Расчет энергий проводили в силовом поле МЕРА. Потенциальная энергия взаимодействия в системе представляется в виде суммы внутри- и межмолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

$$E_{\text{tot}} = E_Q + E_V + E_{QI} + E_{VI},$$

где  $E_Q$  и  $E_V$  — энергии внутримолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответственно;  $E_{QI}$  и  $E_{VI}$  — энергии межмолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответственно. Применимость этого подхода для оценки структурных и термодинамических характеристик органических, металлоорганических и неорганических соединений продемонстрирована ранее в [20—24].

Комплекс **1** состоит из двух различных фрагментов: высокополярный фрагмент поверхности кластера  $\text{Os}_3(\text{CO})_9$  и неполярный, включающий фенильный и аллильный фрагменты. Это влияет на упаковку молекул в кристалле — липофильные фрагменты соседних молекул расположены рядом (рис. 3). Вследствие значительного сдвига фенильных колец соседних молекул относительно друг друга (3,03 Å) взаимодействия между ними носят чисто ван-дер-ваальсов характер без заметного  $\pi$ -вклада.

Конформационный анализ кластера **1** проводили следующим образом: производили поворот относительно связи C(9)—Os(1) с шагом 15°. Затем выполняли оптимизацию всех других геометрических параметров по описанному алгоритму [25, 26] для получения минимальной энергии конформера для данного угла  $\phi$ . Потенциальная кривая внутреннего вращения кластера в кристаллической решетке представлена на рис. 4.

На кривой потенциального вращения наблюдается глобальный максимум при 45°, соответствующий максимальной энергии барьера вращения, а глобальный минимум наблюдается при 60°. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в кристалле кластер находится в конформационном состоянии, близком к  $\phi = 60^\circ$ .

Барьер энергии вращения составляет 8,38 кДж/моль, что не может препятствовать свободному вращению аллильного лиганда в кластере относительно связи C(9)—Os(1). Свободное вращение аллильной группы в кристалле возможно за счет наличия свободного места в кристаллической решетке — отсутствия стерических препятствий и отсутствия сокращенных кон-

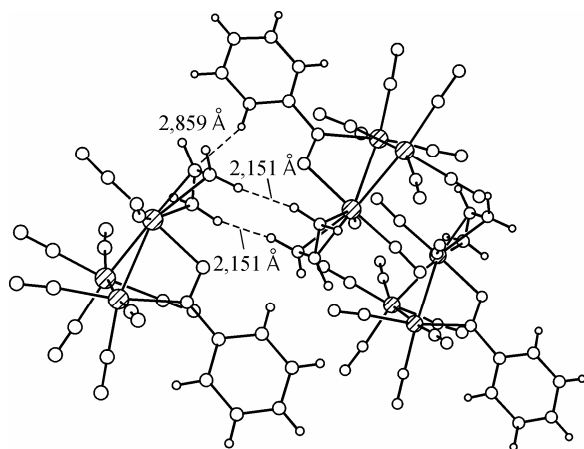


Рис. 3. Фрагмент структуры **1**

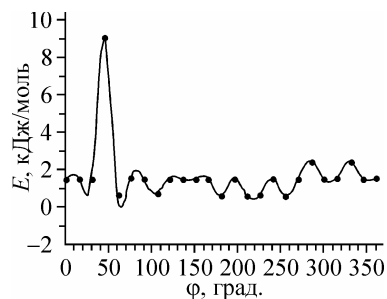


Рис. 4. Потенциальная кривая внутреннего вращения относительно связи C(9)—Os(1) в кластере. Расчет для индивидуального вещества

тактов. Наиболее выгодное энергетическое состояние с углом  $\varphi = 60^\circ$  соответствует отсутствию стерических взаимодействий аллильного фрагмента с карбонильными группами  $\text{Os}_3(\text{CO})_9$ , поскольку расстояние между атомами Н(8А) и О(1) составляет 2,65 Å, Н(9А) и С(12) — 2,73 Å, С(8) и С(11) — 2,91 Å. Существующие контакты между атомами водорода аллильного фрагмента двух соседних молекул Н(10В)...Н(8А) (2,151, 2,151 Å) и между атомом водорода ароматического кольца одной молекулы с атомом углерода аллильной группы другой молекулы Н(7А)...С(9) (2,859 Å) (см. рис. 3) не препятствуют вращению аллильной группы. Межмолекулярные контакты атомов С аллильного фрагмента с атомами О и С соседних молекул соответствуют ван-дер-ваальсовым контактам (3,313—4,087 Å).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes* / R.D. Adams, F.A. Cotton. – N. Y.: Wiley-VCH, 1998.
2. Cabeza J.A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – N 7. – P. 1559 – 1570.
3. Туник С.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – № 12. – С. 2547 – 2559.
4. Slone C.S., Weinberger D.A., Mirkin C.A. // *Prog. Inorg. Chem.* – 1999. – 48. – P. 232 – 289.
5. Braunstein P., Naud F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – 40. – P. 680 – 699.
6. Bader A., Lidner E. // *Coord. Chem. Rev.* – 1991. – 108. – P. 27 – 110.
7. Maksakov V.A., Ershova V.A., Kirin V.P., Golovin A.V. // *J. Organomet. Chem.* – 1997. – 532 – P. 11 – 15.
8. Максаков В.А., Курин В.П., Ткачев С.В., Головин А.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1999. – № 11. – С. 2182 – 2186.
9. Arse A.J., Deeming A.J. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980. – № 22. – P. 1102 – 1103.
10. Azam K.A., Deeming A.J., R. Rothwell I. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1981. – N 1. – P. 91 – 98.
11. Максаков В.А., Еришова В.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1986. – № 1. – С. 250 – 251.
12. Henvenson M.C., Lynch T.J. // *Organometallics.* – 1987. – 6. – P. 208 – 210.
13. Мастец К. Гомогенный катализ переходными металлами. – М.: Мир, 1983. – С. 80.
14. Jonson B.F.G., Lewis J., Odiaka T.I., Raithby P.R. // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – 216. – P. 56 – 57.
15. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – 32. – P. 115 – 119.
16. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2, University of Göttingen, Germany, 1998.
17. Allinger N., Li F., Yan L. // *J. Comput. Chem.* – 1990. – 11. – P. 848 – 859.
18. Allinger N., Li F., Yan L. // *Ibid.* – P. 868 – 875.
19. Li F., Allinger N. // *Ibid.* – 1998. – 11. – P. 868 – 875.
20. Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Гришина М.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2002. – 43, № 6. – С. 1112 – 1120.
21. Потемкин В.А., Арсламбеков Р.М., Барташевич Е.В. и др. // *Там же.* – 43, № 6. – С. 1134 – 1138.
22. Potemkin V.A., Sukharev Yu.I. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – 371. – P. 626 – 633.
23. Потемкин В.А., Максаков В.А., Курин В.П. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – 44, № 5. – С. 811 – 817.
24. Potemkin V.A., Krasnov V.P., Levit G.L. et al. // *Mendeleev Commun.* – 2004. – 45, № 1. – P. 69 – 71.
25. Nakamura S., Hirose H., Ikeguchi M. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – 99. – P. 8374 – 8379.
26. Ponder J.W., Richards F.M. // *J. Comput. Chem.* – 1987. – 8. – P. 1016 – 1024.