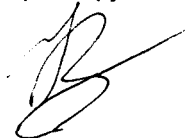


УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН



На правах рукописи



**Виноградов
Михаил Михайлович**

КАТИОННЫЕ (АРЕН)ФЕРРАКАРБОРАНЫ

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

- 2 ДЕК 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в Лаборатории d -комплексов переходных металлов
Учреждения Российской академии наук Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

кандидат химических наук
доктор химических наук, профессор

Логинов Дмитрий Александрович
Кудинов Александр Рудольфович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор
кандидат химических наук

Брегадзе Владимир Иосифович
(ИНЭОС РАН, Москва)
Сенявин Владимир Маркович
(МГУ, Москва)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений"

Защита диссертации состоится 1 декабря 2010 г. в 10 часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.250.01 при Институте элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул.
Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН
Автореферат разослан 29 октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.250.01
кандидат химических наук



Ларина Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время химия ареновых комплексов железа интенсивно развивается, что связано как с их доступностью, так и с перспективностью использования в органическом и металлоорганическом синтезе, в качестве фотонициаторов полимеризации и при получении углеродистых наноструктур. Для ареновых комплексов железа характерен фотохимический обмен арена, что обуславливает их широкое применение в области получения более сложных комплексных соединений, например, трехпалубных комплексов и кластеров.

Несмотря на то, что синтезу и изучению свойств комплексов $[\text{CpFe}(\eta\text{-arene})]^+$ посвящено большое число работ, реакционная способность (арен)ферракарборанов практически не изучена. Также число методов, позволяющих получать (арен)ферракарбораны с высокими выходами, очень ограничено. Более того, ближайшие аналоги комплексов $[\text{CpFe}(\eta\text{-arene})]^+$ с зарядкомпенсированными карборанами $[\text{CarbFe}(\eta^6\text{-arene})]^+$ до сих пор не были получены.

Цель работы. Основной целью работы является разработка методов синтеза (арен)ферракарборанов, изучение их строения и реакционной способности, а также исследование природы связи в полученных соединениях с помощью квантовохимических расчетов.

Научная новизна и практическая значимость. Синтезированы первые примеры катионных (арен)ферракарборанов. Для их получения разработан метод, основанный на фотохимической реакции циклогексанильного комплекса $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ с карборановыми анионами с последующим отщеплением гидрид-иона. Предложено использовать (бензол)ферракарбораны в качестве удобных синтонов ферракарборановых фрагментов. На их основе синтезированы ранее недоступные трис(лигандные), ареновые, трехпалубные и бис(карборановые) комплексы. Показана возможность монодеметилирования SMe_2 -группы в ферракарборанах под действием бензилмеркаптида натрия. Методом квантовохимических расчетов изучено связывание ферракарборановых фрагментов $[(\text{Carb})\text{Fe}]^+$ с карбо- и гетероциклическими лигандами.

Практическая ценность работы определяется предложенным в ней удобным препаративным методом получения (бензол)ферракарборанов и возможностью их дальнейшего применения в металлоорганическом синтезе.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на IV и V Европейских конференциях по химии бора (Бремен, 2007; Эдинбург, 2010), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва 2009), а также на молодежном конкурсе ИНЭОС РАН (2009).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 6 научных статьях и 4 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (165 ссылок). Материал диссертации изложен на 108 страницах и включает 6 таблиц, 96 схем и 21 рисунок.

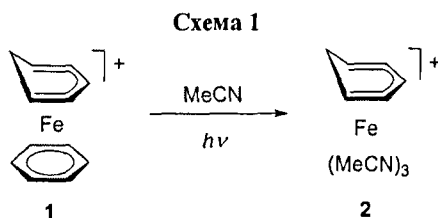
Автор выражает благодарность П.В. Петровскому за ЯМР исследования, З.А. Стариковой и А.В. Вологжаниной за рентгеноструктурные исследования. Также автор признателен всем сотрудникам лаборатории π -КПМ за активное участие в полезных дискуссиях в ходе выполнения работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

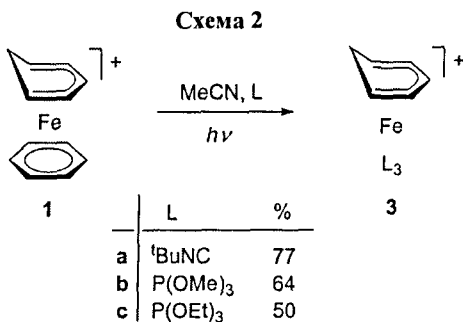
Большинство известных методов получения ареновых комплексов железа включает использование сильных кислот Льюиса, что накладывает ограничения на область применения этих методов. В данной работе предложен новый метод получения (арен)ферракарборанов в мягких условиях и с высокими выходами, основанный на фотоиндуцируемой реакции циклогексанильного комплекса $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ с карборановыми анионами с последующим отщеплением гидрид-иона. Несмотря на то, что комплекс $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ известен давно (А.Н. Несмеянов, Н.А. Волькенау, И.Н. Болесова, Л.С. Полковникова, *ДАН СССР*, 1977, 236, 1130), его фотохимические реакции не были изучены. Также нами исследована реакционная способность полученных (арен)ферракарборанов и показано, что такие комплексы могут служить синтонами ферракарборановых фрагментов.

1. Реакции фотохимического замещения бензола в циклогексаденильном комплексе $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$

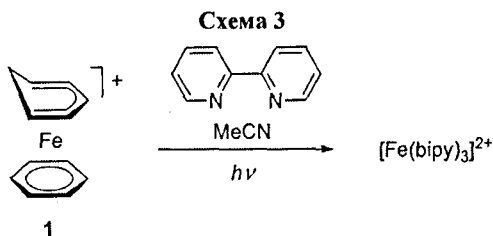
Нами найдено, что облучение видимым светом раствора комплекса $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ (**1**) в ацетонитриле приводит к ацетонитрильному сольвату $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{MeCN})_3]^+$ (**2**) (схема 1). Комплекс **2** значительно стабильнее, чем его циклопентаденильный аналог $[\text{CpFe}(\text{MeCN})_3]^+$ (который устойчив только ниже -40°C). Он стабилен при 0°C в инертной атмосфере, однако быстро разлагается при комнатной температуре (что заметно по изменению цвета раствора с темно-малинового до коричневого). Скорость фотохимического вытеснения бензола в **1** меньше, чем в $[\text{CpFe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$, поэтому необходимо использовать мощный источник видимого света (650 Вт).



Аналогичная реакция в присутствии *трет*-бутилизонитрила или триалкилфосфитов приводит к трис(изонитрильному) **3a** и трис(фосфитным) **3b, c** комплексам, соответственно (схема 2). Интересно отметить, что в случае аналогичных реакций циклопентаденильного аналога $[\text{CpFe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ в качестве единственных продуктов образуются комплексы $[\text{CpFe}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L}_2]^+$ ($\text{L} = \text{RNC}, \text{P}(\text{OR})_3$). (T.P. Gill, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1986). В отличие от сольвата **2**, комплексы **3a–c** стабильны при комнатной температуре и могут быть выделены на воздухе.



Фотохимическая реакция **1** с бипиридином, как и реакция $[\text{CpFe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ с *o*-фенантролином (Т.Р. Gill, К.Р. Mann, *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 3007), приводит к вытеснению обоих органических лигандов с образованием комплекса двухвалентного железа с бипиридином (схема 3).



Структуры комплексов **3a,bPF₆** были изучены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Оба комплекса, как и предполагалось, являются полусэндвичевыми соединениями. В катионе **3a** двугранный угол между плоскостями, проходящими через атомы C2C3C4C5C6 и C1C2C6 составляет 33.9°, что меньше, чем значение соответствующего угла в катионе **3b** (43.0°). Расстояние Fe...C₆H₇ в **3b** (1.647 Å) больше, чем в **3a** (1.625 Å). Большой двугранный угол и расстояние Fe...C₆H₇ в **3b** по сравнению с **3a** объясняется стерическим и электронным эффектами.

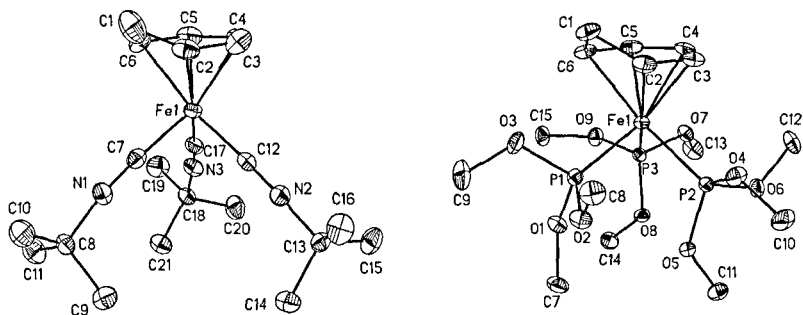


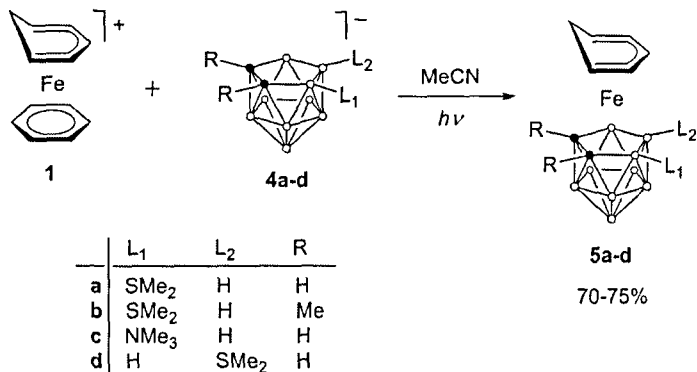
Рис. 1. Структура катионов **3a,b**.

2. Получение (бензол)ферракарборанов

Нами найдено, что при совместном облучении бензольного комплекса **1** с натриевыми солями зарядкомпенсированных карборанов **4a-d** в растворе

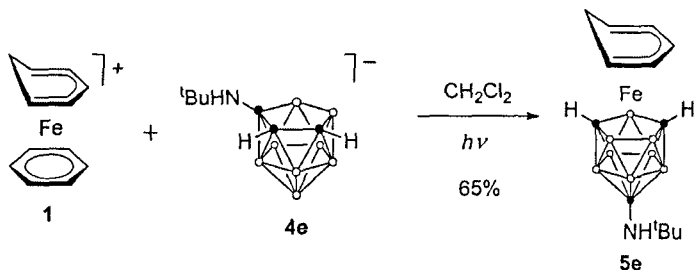
ацетонитрила образуются нейтральные циклогексадиенильные комплексы железа **5a-d** (схема 4).

Схема 4



При получении аналогичного трикарболлидного комплекса **5e** (схема 5) необходимо использовать в качестве растворителя хлористый метилен, т.к. трикарболлид **4e** – достаточно слабый нуклеофил и не взаимодействует с ацетонитрильным сольватом $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{MeCN})_3]^+$. Данная реакция сопровождается полиэдрической перегруппировкой в карборановом каркасе, приводя к комплексу, содержащему замещенный атом углерода в *para*-положении по отношению к атому металла. Такая перегруппировка характерна для процессов комплексообразования трикарболлида **4e**.

Схема 5



Структура комплекса **5a** (рис. 2) была изучена методом рентгеноструктурного анализа, который однозначно показывает, что это соединение является сэндвичевым π -комплексом. Двугранный угол между плоскостями, проходящими через атомы C1C2C6 и C2C3C4C5C6 равен 44.3°.

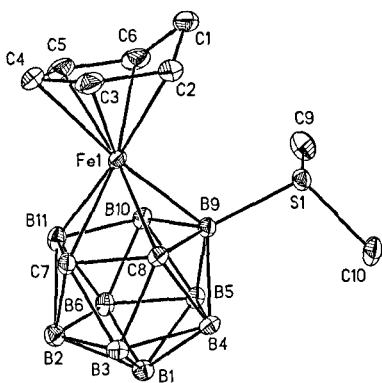


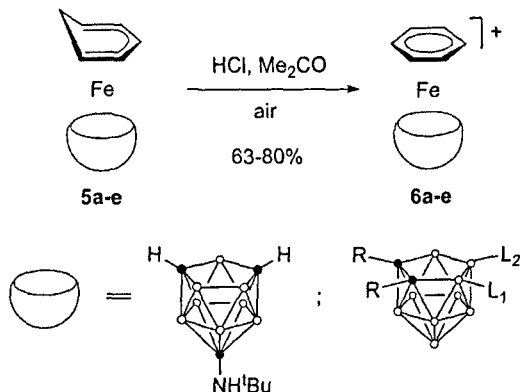
Рис. 2. Структура комплекса 5а.

Группа CH_2 в C_6H_7 -лиганде и SMe_2 -заместитель находятся в цисоидной конформации, которая характеризуется наибольшим внутримолекулярным расстоянием $\text{S}\cdots\text{H}$.

Все полученные циклогексадиенильные комплексы 5а-е при реакции с кислотами на воздухе в растворе ацетона дают соответствующие катионные бензольные комплексы железа 6а-е (схема 6). При этом формально

происходит отщепление гидрид-иона от циклогексадиенильного лиганда. В качестве акцептора гидрид-иона могут быть использованы также йод или *N*-бромсукцинимид в метаноле. Комплексы 6а-е являются первыми примерами катионных (арен)ферракарборанов.

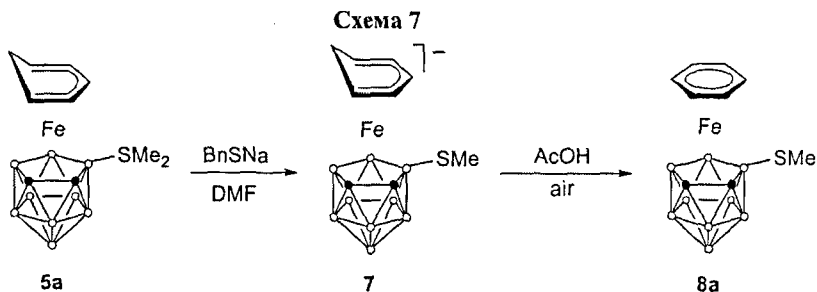
Схема 6



Реакцией комплекса 5а с натриевой солью бензилмеркаптана в DMF с последующим подкислением уксусной кислотой на воздухе был получен нейтральный (бензол)ферракарборан 8а с суммарным выходом 74% (схема 7).

На первой стадии тиолят-анион формально отщепляет метил-катион от SMe_2 -группы (в результате нуклеофильного замещения при атоме углерода), а

последующая обработка уксусной кислотой приводит к отщеплению гидриона с образованием нейтрального (бензол)ферракарборана **8a**.



По данным РСА (рис. 3) в катионном комплексе **6a** расстояние металл-кольцо $\text{Fe} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ составляет 1.59 Å, что больше, чем в циклопентадиенильных комплексах $[(\eta\text{-C}_5\text{R}_5\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6))^+]$ (1.53–1.54 Å для R = H, Me) из-за более слабого связывания атома железа с бензольным лигандом (с. 21). Расстояние $\text{Fe} \cdots \text{C}_2\text{B}_3$ в **5a** 1.48 Å, а в **6a** 1.50 Å, что может быть обусловлено более сильным электронодонорным эффектом циклогексадиенильного лиганда по сравнению с бензольным. Угол между плоскостями C_6H_6 и C_2B_3 составляет 3.95°. Расстояния B–S в комплексах **5a** и **6a** практически идентичны и сопоставимы с длинами связей B–S в других B-замещенных сульфониевых солях (E.J.M. Hamilton, G.T. Jordan, E.A. Meyers, S.G. Shore, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5335.).

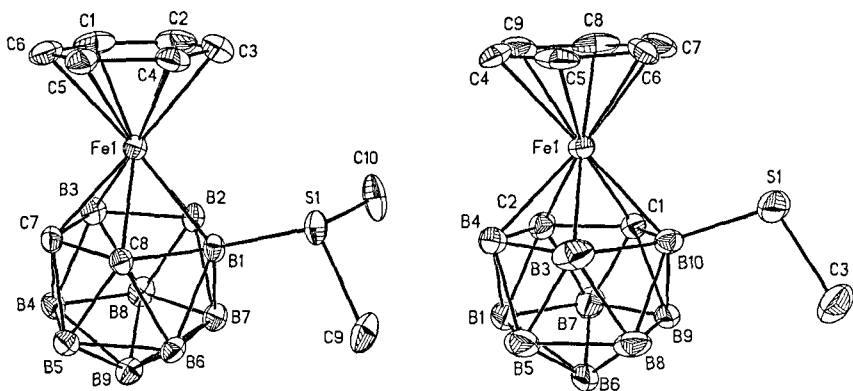


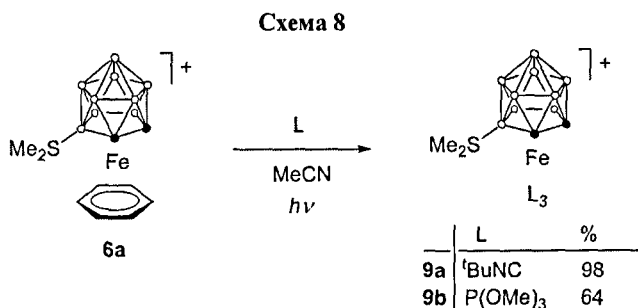
Рис. 3. Структура комплексов **6a** и **8a**.

В нейтральном (бензол)ферракарборане **8a** расстояния $\text{Fe}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Fe}\cdots\text{C}_2\text{B}_3$ составляют 1.570 Å и 1.486 Å, соответственно, что сопоставимо с аналогичными расстояниями в комплексе $(\eta\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)$ (1.571 Å и 1.481 Å) без SMe заместителя (S.S. Lee, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 29.). Если сравнивать нейтральный (арен)ферракарборан **8a** с его катионным аналогом **6a**, то можно заметить, что уменьшение общего заряда молекулы приводит к уменьшению расстояний $\text{Fe}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Fe}\cdots\text{C}_2\text{B}_3$, B–S и C–C в карборановом каркасе.

3. Реакционная способность (бензол)ферракарборанов

3.1. Реакции с 2e-лигандами

Оказалось, что связь бензол–Fe в полученных ферракарборановых комплексах фотолabileна, и бензол способен замещаться на другие лиганды при облучении видимым светом. В частности, комплекс **6a**, содержащий зарядкомпенсированный карборановый лиганд $[\text{9-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^+$, при облучении в растворе ацетонитрила в присутствии *трет*-бутилизонитрила или триметилфосфита дает соответственно трис(изонитрильный) **9a** и трис(фосфитный) **9b** комплексы железа (схема 8).

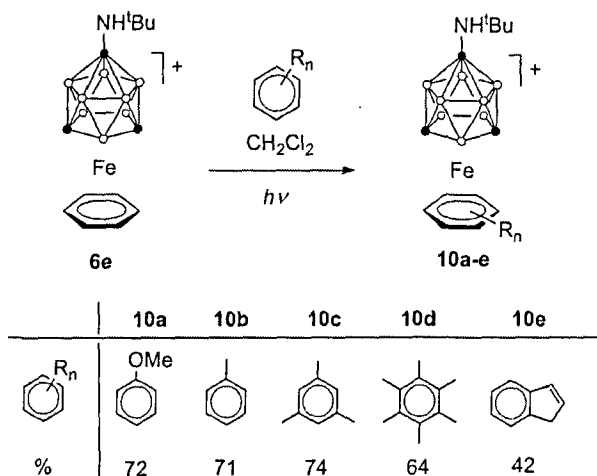


К сожалению, комплексы **6b** и **6c**, содержащие стерически затрудненные зарядкомпенсированные карборановые лиганды $[\text{9-SMe}_2\text{-}7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^+$ и $[\text{9-NMe}_3\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^+$, при реакции с *трет*-бутилизонитрилом дают неидентифицируемую смесь продуктов, причем **6b** реагирует значительно медленнее, чем **6c**.

3.2. Обмен арена

Важным свойством ареновых комплексов является реакция обмена арена. Нами был впервые проведен фотохимический обмен арена в металакарборанах. Так, при облучении трикарборлидного комплекса **6e** в хлористом метиле бензольный лиганд замещается на другие арены с образованием катионов **10a–d** (схема 9). Интересно, что в случае реакции с инденом протекает побочный процесс полимеризации индена и выход целевого комплекса **10e** составляет всего 42%, видимо, из-за снижения концентрации арена в процессе реакции.

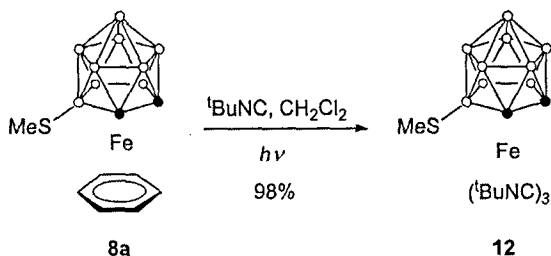
Схема 9



В реакцию фотохимического обмена арена вступает также бензольный комплекс **8a** с зарядкомпенсированным карбораном, однако, ввиду его низкой растворимости в чистом хлористом метиле, процесс проводился в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$.

Интересно, что нейтральный бензольный комплекс **8a** не вступает в реакцию обмена арена ни в фотохимических, ни в термических условиях. Тем не менее, бензольный лиганд в **8a** может быть вытеснен *трет*-бутилизонитрилом при облучении в растворе хлористого метилена (схема 10).

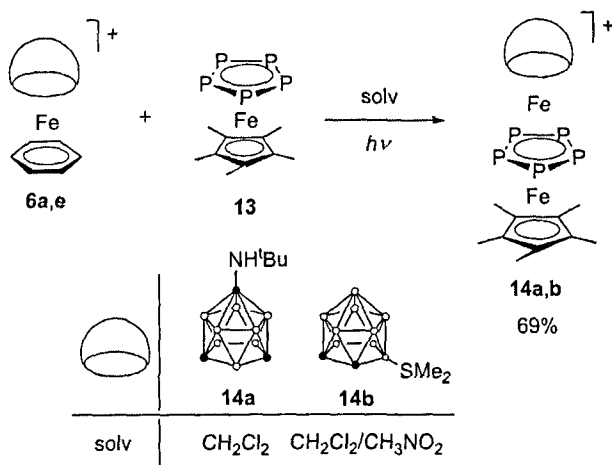
Схема 10



3.3. Образование трехпалубных комплексов

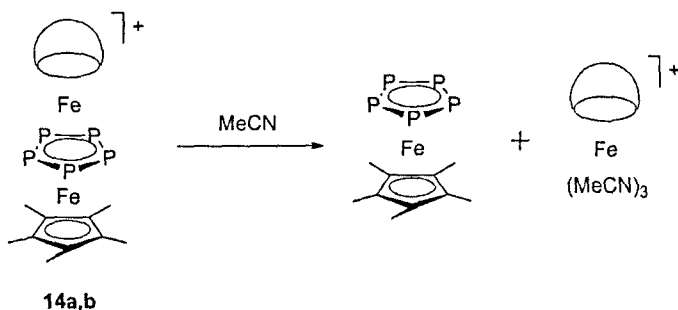
Реакцией фотохимического замещения бензола в комплексах **6a** и **6e** пентафосфаферроцемом **13** были синтезированы трехпалубные комплексы железа **14a,b** с мостиковым пентафосфолильным лигандом (схема 11).

Схема 11



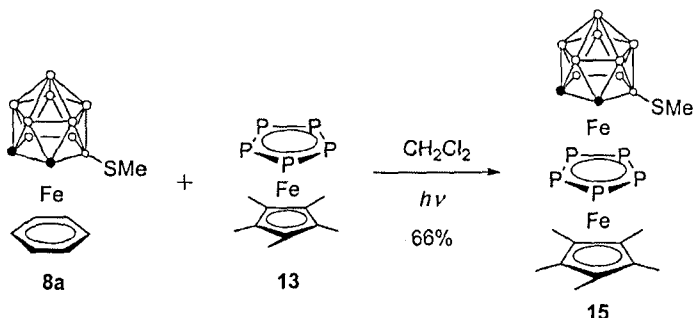
Трехпалубные комплексы **14a,bPF₆** представляют собой твердые темно-зеленые вещества, ограниченно устойчивые на воздухе и разлагающиеся под действием нуклеофильных растворителей. Так, оказалось, что в растворе ацетонитрила катионы **14a,b** разлагаются полностью за 24 часа с образованием пентафосфаферроцена (схема 12). Отметим, что в отличие от катионов **14a,b**, нуклеофильное расщепление их циклопентадиенильного аналога $[\text{CrFe}(\mu\text{-}\eta\text{-cyclo-P}_3)\text{FeCr}]^+$ происходит под действием ацетонитрила только при 80 °С.

Схема 12



Нейтральный ареновый комплекс железа **8a** также вступает в фотохимическую реакцию с пентафосфаферроценом с образованием нейтрального трехпалубного комплекса **15** (схема 13).

Схема 13



По данным метода РСА, структуры **14a,b**[Co(η -7,8-C₂B₉H₁₁)₂] (рис.4) содержат изолированные катионы **14a,b** и анионы [(η -7,8-C₂B₉H₁₀)₂Co]⁻. Катионы имеют трехпалубную структуру с двумя атомами железа, связанными с лигандами по π -типу; пентафосфолильный лиганд занимает мостиковое положение между атомами железа.

Расстояние Fe1...P₅ (1.589 Å в **14a**, 1.597 Å в **14b**), больше, чем расстояние Fe2...P₅ (1.525 Å и 1.520), что означает более слабое связывание лиганда *cyclo*-P₅ с фрагментом [(Carb)Fe]⁺ по сравнению с [Cr*Fe]⁺. Также расстояние Fe1...P₅ в катионах **14a,b** больше расстояния Fe(Cp)...P₅ в циклопентадиенильном аналоге [CpFe(μ - η : η -*cyclo*-P₅)Fe(η -C₅Me₄Et)]⁺ (1.534 Å) (O.J. Scherer, T. Bruck, G. Wolmershauser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049.), что

согласуется с большей реакционной способностью комплексов **14a,b** в сравнении с $[\text{CrFe}(\mu\text{-}\eta\text{-}\eta\text{-cyclo-P}_5)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ по отношению к MeCN.

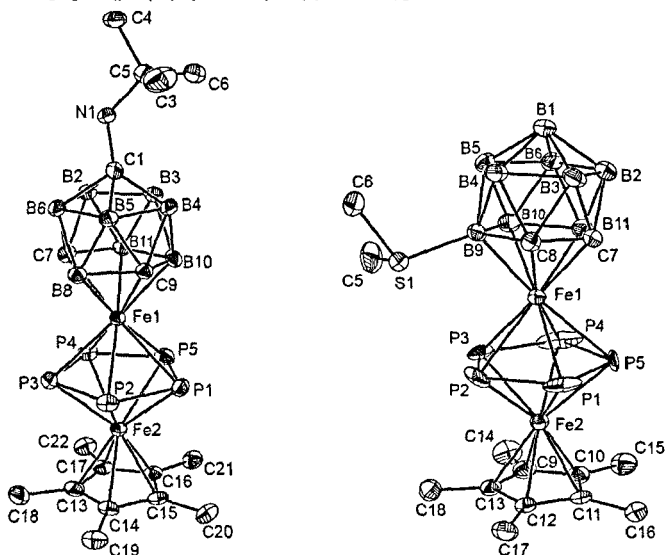


Рис. 4. Структура комплексов **14a** и **14b**.

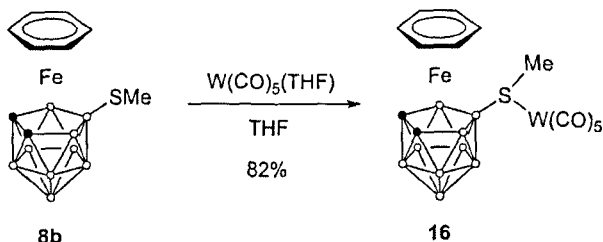
Ранее в нашей лаборатории было показано, что связь P–P в пентафосфилильных трехллубных комплексах длиннее, чем соответствующая связь в пентафосфаметаллоценах примерно на 0.05 Å (A.R. Kudinov, D.A. Loginov, Z.A. Starikova, P.V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018). Однако в **14a,b** эти связи (ср. 2.115 Å в **14b**, 2.140 Å в **14a**) сравнимы по длине со связями P–P в $\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta\text{-cyclo-P}_5)$ (ср. 2.120 Å) (M. Scheer, L.J. Gregoriades, A.V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5689), что объясняется более слабым связыванием фрагмента $[(\text{Carb})\text{Fe}]^+$, чем $[\text{CrM}]^+$.

3.4. Комплексообразование по атому серы SMe-заместителя

Атом серы в нейтральном комплексе **8b** не несет положительный заряд и поэтому он достаточно нуклеофилен для образования связи с атомами переходных металлов. Чтобы проверить это предположение нами была проведена реакция **8b** с сольватом $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ (схема 14). В результате реакции было выделено стабильное на воздухе соединение **16**, содержащее

связь S–W. Полученный комплекс, как и **8b**, не вступает в реакцию фотохимического обмена арена.

Схема 14



В комплексе **16** расстояния Fe...C₆H₆ и Fe...C₂B₃ составляют 1.573 Å и 1.495 Å, соответственно, т.е. сопоставимы с длинами связей в комплексе **8a** (1.570 и 1.486 Å), что говорит о малом влиянии координированной группы

W(CO)₅ на связывание атома железа с лигандами. Тем не менее, координация атома вольфрама приводит к увеличению расстояния S–B, которое в комплексе **16** составляет 1.900 Å (больше, чем в **8a** (1.86 Å), но меньше, чем в катионном комплексе **6a** (1.92 Å)). Также в молекуле наблюдается *транс*-эффект сульфидного лиганда,

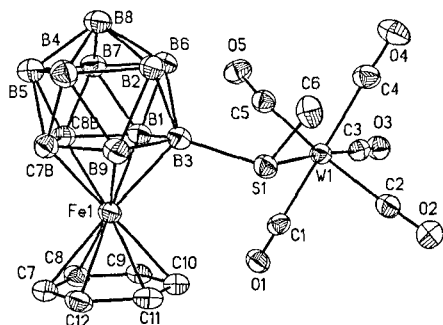


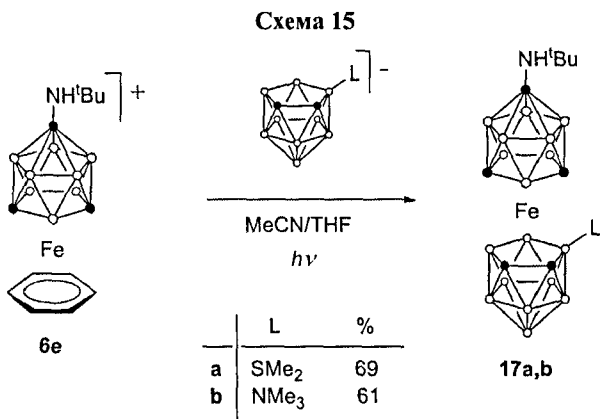
Рис. 5. Структура комплекса **16**.

который выражается в существенном удлинении связи вольфрама с атомом углерода C3, находящимся в *транс*-положении по отношению к атому серы.

3.5. Образование несимметричных бис(карборановых) комплексов

В литературе описана лишь небольшая группа несимметричных бис(карборановых) комплексов железа – анионы [(η-7,8-C₂B₉H₁₁)Fe(η-10-SR₂-7,8-C₂B₉H₁₀)]⁻ (R = Me, Et, n-Pr), которые были получены взаимодействием [(1,2-C₂B₉H₁₁)₂Fe]²⁺ с соответствующими алкилсульфидами в присутствии протонной кислоты (M.F. Hawthorne, L.F. Warren, K.P. Callahan, N.F. Travers, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2407). Нами при облучении видимым светом

бензольного комплекса **6e** в присутствии натриевых солей зарядкомпенсированных карборанов $\text{Na}[9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ ($\text{L}=\text{SMe}_2, \text{NMe}_3$) при температуре 0–5 °С были получены несимметричные ферракарбораны ($\eta\text{-}12\text{-}^1\text{BuNH-}2,4,12\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$) $\text{Fe}(\eta\text{-}9\text{-L-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})$ (**17a,b**) (схема 15). Наряду с основным в данной реакции протекает побочный процесс симметризации с образованием бис(трикарболлидного) комплекса $\text{Fe}(\eta\text{-}1\text{-}^1\text{BuNH-}1,7,9\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10})_2$. При комнатной температуре симметризация становится основным процессом, и комплексы **17a,b** выделить не удается.



Ферракарбораны **17a,b** представляют собой фиолетовые твердые вещества, устойчивые на воздухе. Интересно, что бис(карборановый) аналог ферроцена **17b** оказался малоустойчивым по отношению к полярным растворителям (разлагается за несколько минут при кипячении в метаноле или ацетонитриле).

Строение комплексов **17a,b** было подтверждено методом РСА (рис. 6). В комплексе **17a** расстояния от атома железа до плоскостей карборановых лигандов C_2B_3 (1.469 и 1.493 Å) близки к соответствующим расстояниям в симметричных комплексах $\text{Fe}(\eta\text{-}1\text{-}^1\text{BuNH-}1,7,9\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10})_2$ (1.448 и 1.485 Å, ср. 1.467 Å) (В. Gruner, F. Teixidor, C. Vinas, R. Sillanpaa, R. Kivekas, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3337) и $\text{Fe}(\eta\text{-}9\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (1.50 Å) (Y.-K. Yan, D.M.P. Mingos, T.E. Muller, D.J. Williams, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1735). Угол между рассмотренными плоскостями составляет 3.2°.

В комплексе **17b** расстояния от атома железа до плоскостей C_2B_3 равны и составляют 1.50 Å; угол между плоскостями равен 8.1° , что заметно больше, чем в комплексе **17a**. Это, по-видимому, связано с большим стерическим эффектом NMe_3 -группы по сравнению с SMe_2 .

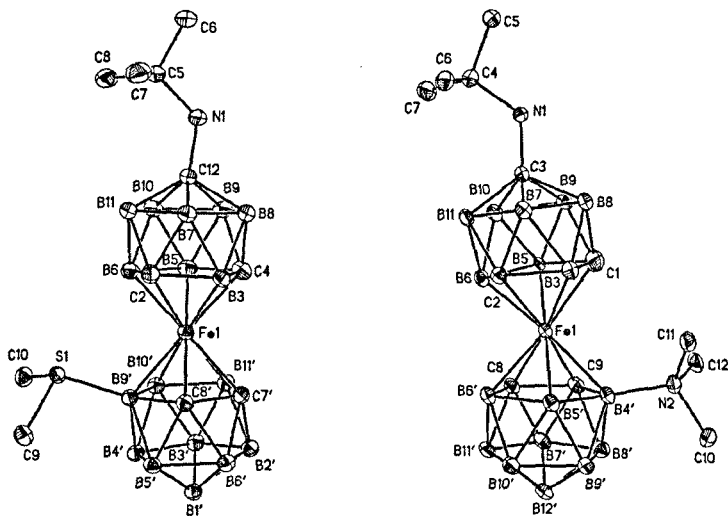


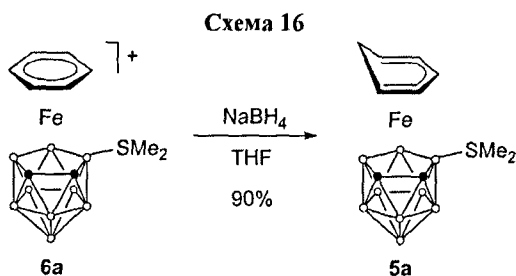
Рис. 6. Структура комплексов **17a** и **17b**.

Таким образом, (бензол)ферракарбораны были успешно использованы нами в качестве синтонов ферракарборановых фрагментов для синтеза трис(лигандных), ареновых, трехпалубных и бис(карборановых) комплексов.

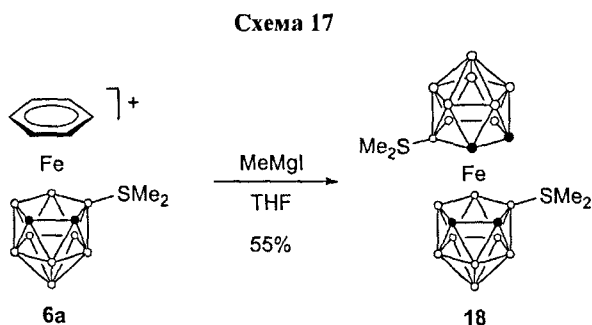
3.6. Реакции с $NaBH_4$ и $MeMgI$

Известно, что ареновый лиганд в катионных комплексах железа способен присоединять гидрид-ион (S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047). Нами было показано, что реакция комплекса **6a** с боргидридом натрия в THF дает циклогексаденильный комплекс **5a** (схема 16).

Аналогичная реакция с метилмагниййодидом не приводит к продукту присоединения по ареновому лиганду. Вместо этого происходит симметризация с образованием бис(карборанового) комплекса **18** (схема 17). По-видимому, данная реакция протекает аналогично изученной



А.Н. Несмеяновым реакции $[\text{CpFeC}_6\text{H}_6]^+$ с литийорганическими соединениями (А.Н. Несмеянов, Н.А. Волькенау, Л.С. Шиловцева, А.Н. Петраков, *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, 1975, 5, 1151). Реактив Гриньяра выступает в качестве восстановителя, а промежуточно образующийся нейтральный 19-е комплекс $(\eta\text{-}9\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)$ нестабилен и разлагается при комнатной температуре с образованием симметричного металакарборана **18** (схема 17).



4. Электрохимическое исследование

Совместно с проф. П. Занелло (г. Сиена, Италия) было изучено электрохимическое поведение синтезированных комплексов в CH_2Cl_2 с помощью метода ЦВА. Циклогексаденильный комплекс **5a** претерпевает двухэлектронное окисление при $E_w = +0.6$ В. В результате исчерпывающего окисления первоначально желтый раствор меняет цвет на бледно-розовый. Полученный раствор претерпевает 2 восстановительных процесса: первый процесс ($E_w = -1.10$ В) характеризуется частичной химической обратимостью, а второй ($E_w = -1.96$ В) необратим.

Циклическая вольтамперограмма, полученная для катиона **6a** (рис. 7), фактически идентична таковой для продукта исчерпывающего

двухэлектронного окисления комплекса **5a**. Это свидетельствует о том, что при окислении **5a** образуется **6a**, т.е. превращение циклогексаденильного комплекса в бензолный можно осуществить не только химически (с. 8), но и электрохимически (схема 18).

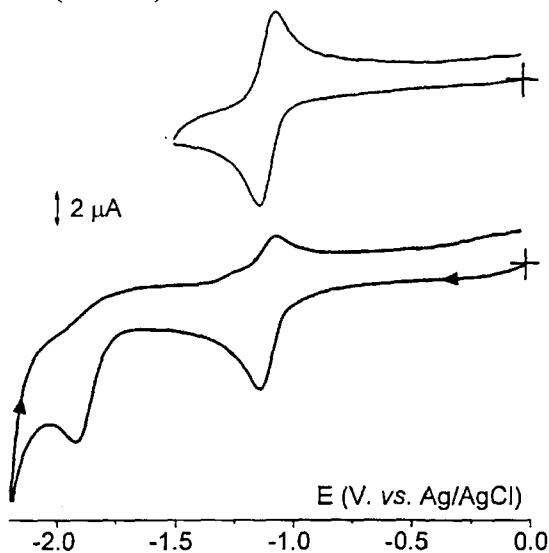
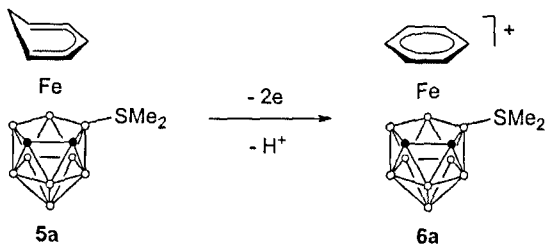


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма комплекса **6a** (1.5×10^{-3} моль/дм³), записанная на стеклоуглеродном электроде в растворе CH_2Cl_2 . Поддерживающий электролит $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ (0.2 моль/дм³). Скорость сканирования 0.1 В/с. $T = 253$ К.

Схема 18



Подобное электрохимическое поведение имеют также комплексы **5c** и **6c**, с той разницей, что при исчерпывающим электролизе **6c** при потенциале,

соответствующем первому восстановительному процессу, происходит осаждение розового твердого вещества неизвестной природы.

Также методом циклической вольтамперометрии был исследован трис(изонитрильный) комплекс **9a**. Он претерпевает как необратимое восстановление (-1.78 В), так и окисление ($+1.24$ В), которое имеет химически обратимый характер в масштабе времени ЦВА (отношение i_{pc}/i_{pa} практически равно 1, в том числе при низких скоростях сканирования). Процесс окисления является одноэлектронным (на основании эксперимента, проведенного с добавлением эквимольного количества 1,2-диферроценилэтана).

5. Данные квантовохимических расчетов

Природа связи в (бензол)ферракарборанах **6a,c** и трехпалубных комплексах **14a,b** и $[\text{CpFe}(\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-cyclo-P}_5\text{)FeCp}^*]^+$ (**19**) была изучена методом EDA (energy decomposition analysis – анализ разложения энергии). В этом методе энергия взаимодействия между фрагментами ΔE_{int} разделяется на 3 составляющих:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

ΔE_{elstat} – энергия электростатического взаимодействия между фрагментами, ΔE_{Pauli} – энергия отталкивания заполненных электронных оболочек и ΔE_{orb} – энергия стабилизирующего орбитального взаимодействия. Отношение $\Delta E_{\text{elstat}}/\Delta E_{\text{orb}}$ характеризует электростатический/ковалентный характер связи. Энергия диссоциации связи:

$$D_e = -(\Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}),$$

где ΔE_{prep} (энергия подготовки) – энергия, необходимая для перевода фрагментов из их равновесной геометрии и основного состояния к геометрии и электронному состоянию, которые они имеют в оптимизированной структуре комплекса.

В таблице 1 приведены данные EDA для бензольных комплексов **6a,c**. Рассматривалось взаимодействие между фрагментами $[(\text{L})\text{Fe}]^+$ и C_6H_6 . Значения энергии электростатического притяжения (ΔE_{elstat}) для комплексов **6a** и **6c**, содержащих карборановые лиганды **L = 4a** и **4c**, больше, чем в случае циклопентадиенильного аналога $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (на 12 и 13 ккал/моль, соответственно). Однако энергия орбитального взаимодействия (ΔE_{orb}) меньше

на 6 и 9 ккал/моль, а отталкивание Паули (ΔE_{Pauli}) больше на 23 и 25 ккал/моль. В результате этого суммарная энергия взаимодействия Fe–C₆H₆ (ΔE_{int}) для **6a** и **6c** меньше на 17 и 21 ккал/моль, чем для [CrFe(C₆H₆)]⁺. Величина ΔE_{int} коррелирует с расстоянием Fe...C₆H₆. Следует отметить, что усиление взаимодействия L–Fe во фрагменте [(L)Fe]⁺ (см. последнюю строку в табл. 2) приводит к ослаблению связи Fe–C₆H₆. Энергия подготовки для **6a** и **6c** выше на 5 и 10 ккал/моль, чем для [CrFe(C₆H₆)]⁺ (из-за объемных заместителей в карборановых лигандах), что дополнительно облегчает диссоциацию связи Fe–C₆H₆.

Следует отметить, что вклад ковалентного взаимодействия (60%) в карборановых комплексах **6a** и **6c** преобладает над электростатическим (40%), причем вклад последнего несколько больше, чем в [CrFe(η -C₆H₆)]⁺.

Таблица 1. Результаты EDA для комплексов [(L)Fe(C₆H₆)]⁺ с использованием фрагментов [(L)Fe]⁺ и C₆H₆ на уровне BP86/TZ2P (значения энергии приведены в ккал/моль).

L	4a	4c	Cr
ΔE_{int}	-88.3	-84.1	-105.8
ΔE_{Pauli}	185.0	187.7	162.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-115.2 (42%)	-116.2 (43%)	-103.7 (39%)
ΔE_{orb}^a	-158.3 (58%)	-155.6 (57%)	-164.4 (61%)
ΔE_{prep}	10.7	15.1	5.3
D_e	77.5	69.0	100.5
Fe...C ₆ H ₆ (Å)	1.588 ^b 1.586 ^c	1.606 ^b	1.549 ^b 1.543–1.574 ^c
$\Delta E_{\text{int}}(L^{\cdot-}\cdots\text{Fe}^{2+})$	-581.1	-587.9	-567.3

^a Значения в скобках показывают процентный вклад в общее связывающее взаимодействие. ^b Вычисленные значения. ^c РСА. ^d Валентная конфигурация Fe²⁺ [d_{z²}, d_{xy}, d_{x²-y²}]⁶.

Данные EDA для комплексов **14a,b** и **19** приведены в таблице 2. Рассматривалось взаимодействие между фрагментами [Fe(L)]⁺ + (cyclo-

P_5)FeCr* или $[FeCr^*]^+ + (cyclo-P_5)Fe(L)$ (что соответствует первой и второй связи). В комплексах **14a,b** энергия взаимодействия (ΔE_{int}) между ферракарборановым катионом $[Fe(L)]^+$ и пентафосфаферроценом меньше, чем между фрагментом $[FeCr^*]^+$ и $(cyclo-P_5)Fe(L)$ на 6–7 ккал/моль. Энергия диссоциации (D_e) первой связи меньше на 11 ккал/моль, чем второй. Большее различие между значениями D_e (по сравнению с ΔE_{int}) связано с большей энергией подготовки (ΔE_{prep}) в случае связывания с ферракарборановыми фрагментами. Эти данные согласуются с тем фактом, что при нуклеофильной атаке трехпалубных комплексов происходит элиминирование фрагмента $[Fe(L)]^+$, а также с большим расстоянием $Fe1 \cdots P_5$ по сравнению с $Fe2 \cdots P_5$ (см. стр. 13). Интересно, что энергия орбитального взаимодействия ΔE_{orb} почти одинакова для обеих связей. Меньшее значение ΔE_{int} для первой связи объясняется различием в энергиях электростатического взаимодействия (ΔE_{elstat}) и отталкивания Паули (ΔE_{Pauli}).

Таблица 2. Результаты EDA для комплексов **14a,b** и $[CrFe(\mu-\eta-\eta-cyclo-P_5)FeCr^*]^+$ (**19**) с использованием фрагментов $[Fe(L)]^+ + (cyclo-P_5)FeCr^*$ или $[FeCr^*]^+ + (cyclo-P_5)Fe(L)$ на уровне BP86/TZ2P (значения энергии приведены в ккал/моль).

	$[Fe(L)]^+ + (cyclo-P_5)FeCr^*$			$[FeCr^*]^+ + (cyclo-P_5)Fe(L)$		
Complex	14a	14b	19	14a	14b	19
ΔE_{int}	-109.57	-109.04	-128.94	-116.99	-114.81	-113.28
ΔE_{Pauli}	210.25	224.21	195.97	212.48	210.97	208.38
ΔE_{elstat}^a	-142.58 (44.58%)	-152.20 (45.67%)	-139.48 (42.93%)	-150.75 (45.76%)	-144.93 (44.49%)	-142.32 (44.25%)
ΔE_{orb}^a	-177.24 (55.42%)	-181.04 (54.33%)	-185.42 (57.07%)	-178.72 (54.24%)	-180.86 (55.51%)	-179.34 (55.75%)
ΔE_{prep}	11.05	13.78	4.93	7.14	8.24	7.14
D_e	-98.52	-95.26	-124.01	-109.85	-106.57	-106.14

^a Значения в скобках показывают процентный вклад в общее связывающее взаимодействие.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы первые примеры катионных (арен)ферракарборанов. Для их получения разработан метод, основанный на фотохимической реакции циклогексадиенильного комплекса $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ с карборановыми анионами.
2. Предложено использовать (бензол)ферракарбораны в качестве удобных синтонов ферракарборановых фрагментов. На их основе синтезированы ранее недоступные трис(лигандные), ареновые, трехпалубные и бис(карборановые) комплексы.
3. Показана возможность монодеметилирования группы SMe_2 в ферракарборанах под действием бензилмеркаптида натрия.
4. По данным электрохимического исследования двухэлектронное окисление (циклогексадиенил)ферракарборанов приводит к соответствующим бензольным комплексам.
5. Согласно методу разложения энергии, связь $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ в катионных ферракарборановых комплексах имеет преимущественно ковалентный характер (~60%), причем этот вклад несколько больше, чем в циклопентадиенильном аналоге $[\text{CrFe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. Взаимодействие ферракарборановых катионов с карбо- и гетероциклическими лигандами слабее, чем в случае $[\text{CrFe}]^+$.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Д.А. Логинов, М.М. Виноградов, Л.С. Шульпина, А.В. Вологжанна, П.В. Петровский, А.Р. Кудинов. Бензольный комплекс $[(\eta\text{-9-SMe}_2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ как синтон катионного ферракарборанового фрагмента. *Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, *10*, 2046.
2. Д.А. Логинов, М.М. Виноградов, З.А. Старикова, П.В. Петровский, А.Р. Кудинов. Фотохимическое замещение бензола в циклогексадиенильном комплексе железа $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. *Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, *11*, 2088.
3. Д.А. Логинов, М.М. Виноградов, З.А. Старикова, П.В. Петровский, Й. Голуб, А.Р. Кудинов. Фотохимический обмен арена в ферракарборановом комплексе $[1\text{-}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-12-Bu}^i\text{NH-1,2,4,12-FeC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]^+$. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2008**, *11*, 2250.

4. P. Zanello, R.H. Herber, A.R. Kudinov, M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, I. Nowik, D.A. Loginov, M.M. Vinogradov, L.S. Shul'pina, I.A. Ivanov, A.V. Vologzhanina. Synthesis, structure, electrochemistry, and Mössbauer effect studies of (ring)Fe complexes (ring = Cp, Cp*, and C₆H₇). Photochemical replacement of benzene in the cyclohexadienyl complex $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1161.
5. A.R. Kudinov, P. Zanello, R.H. Herber, D.A. Loginov, M.M. Vinogradov, A.V. Vologzhanina, Z.A. Starikova, M. Corsini, G. Giorgi, I. Nowik. Ferracarborane benzene complexes $[(\eta\text{-9-L-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (L = SMe₂, NMe₃): synthesis, reactivity, electrochemistry, Mössbauer effect studies, and bonding. *Organometallics* **2010**, *29*, 2260.
6. D.A. Loginov, M.M. Vinogradov, Z.A. Starikova, P.V. Petrovskii, J. Holub, A.R. Kudinov. The first metallacarborane triple-decker complexes with bridging pentaphospholyl ligand. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2010**, *75*, 981.
7. D.A. Loginov, M.M. Vinogradov, A.R. Kudinov. Synthesis and reactivity of the benzene complexes $[(\eta\text{-9-L-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ (L = SMe₂, NMe₃). *Fourth European Symposium on Boron Chemistry (EUROBORON IV)*, Bremen, **2007**, 36P.
8. D.A. Loginov, M.M. Vinogradov, A.R. Kudinov. Cationic metallacarborane fragments and their synthetic application. *Chemistry of Organometallic Compounds: Results and Prospects*, Moscow, **2009**, 229.
9. M.M. Vinogradov, D.A. Loginov, P.V. Petrovskii, Z.A. Starikova, A.R. Kudinov. Synthesis and reactivity of ferracarborane $[(\eta\text{-9-SMe}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Fe}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$. *Chemistry of Organometallic Compounds: Results and Prospects*, Moscow, **2009**, 243.
10. A.R. Kudinov, D.A. Loginov, M.M. Vinogradov. Cationic (arene)metallacarboranes: synthesis, reactivity and bonding. *Fifth European Symposium on Boron Chemistry (EUROBORON V)*, Edinburgh, **2010**, O22.

Подписано в печать: 25.10.2010

Заказ № 4369 Тираж - 130 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru