

На правах рукописи

**Перекалин
Дмитрий Сергеевич**



**ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОННЫХ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ
ФРАГМЕНТОВ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2005

Работа выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Кудинов Александр Рудольфович

Официальные оппоненты. доктор химических наук, профессор
Брегадзе Владимир Иосифович

кандидат химических наук, доцент
Ройтерштейн Дмитрий Михайлович

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится 6 декабря 2005 г. в 12 часов на заседании Диссертационного совета К 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте элементоорганических соединений им А. Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХЭОС РАН.

Автореферат разослан 3 ноября 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук



Ольшевская В. А.

2006-4
17968

2190252

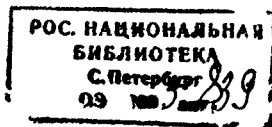
Посвящается Сергею Евгеньевичу Семенову, основателю и
бессменному руководителю Московского Химического Лицея

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Металлакарбораны представляют значительный научный интерес из-за их необычного пространственного и электронного строения, а также уникальной реакционной способности. В частности, исследование таких соединений позволило разработать фундаментальную теорию строения кластеров. Практическая ценность металлокарборанов обусловлена перспективами их использования в медицине (в качестве меток и реагентов для нейтронозахватной терапии рака), в атомной промышленности (в качестве реагентов для селективной экстракции радионуклидов из радиоактивных отходов) и в энергетике (в качестве компонентов литий-ионных батарей и проводящих полимеров). Все это определяет актуальность исследования химии металлокарборанов.

Цель работы. Основной целью данной работы является создание новых типов металлокарборанов на основе использования катионных полусэндвичевых фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^+$, а также исследование строения и реакционной способности синтезированных соединений.

Научная новизна и практическая значимость. В результате исследований реакций фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^+$ с *клозо*-рутенакарборанами открыто электрофильное внедрение в 12-вершинный каркас. Эта реакция приводит к образованию 13-вершинных диметаллакарборанов, недоступных другим путем. Изучение пространственного и электронного строения полученных соединений методами РСА и квантово-химических расчетов позволило объяснить наблюдаемые для 13-вершинных каркасов отклонения от правила Уэйда. На основе реакций фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^+$ с трикарболлид-анионами $[7\text{-R-}7,8,9\text{-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$ был разработан общий метод синтеза 12-вершинных металлатрикарболлидов. Мягкие условия реакций позволили получить соединения с неперегруппированным каркасом и исследовать их необычную низкотемпературную изомеризацию.



Практическая ценность работы определяется предложенными в ней удобными препаративными методами синтеза ранее недоступных 12- и 13-вершинных металакарборанов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на XI и XII Международных конференциях по химии бора IMEBORON (Москва, 2002; Сендай, 2005), III Европейской конференции по химии бора EUROBORON (Прага, 2004), XV Европейской конференции по металлоорганической химии FESCHEM (Цюрих, 2003), XXXIII Национальном конгрессе отделения неорганической химии итальянского химического сообщества (Сиена, 2005), Международной конференции «Координационная и металлоорганическая химия: взгляд из 21-ого века» (Нижний Новгород, 2002), Международном симпозиуме памяти М. Е. Вольпина (Москва, 2003), а также на Международной конференции, посвященной 50-летию ИНЭОС РАН (Москва, 2004).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 6 научных статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (154 наименования). Материал диссертации изложен на 112 страницах и включает 2 таблицы, 74 схемы и 15 рисунков.

Автор выражает благодарность в.н.с., к.х.н. П. В. Петровскому за ЯМР-исследования, а также к.х.н. К. А. Лысенко и м.н.с. Д. Г. Голованову за рентгеноструктурные исследования.

Автор признателен сотрудникам лаборатории π -КПМ к.х.н. Д. В. Муратову, к.х.н. Е. А. Петровской, к.х.н. В. И. Мещерякову, н.с. Л. С. Шульпиной, м.н.с. Д. А. Логинову и м.н.с. Е. В. Муценек за постоянный интерес к работе и поддержку в ходе ее выполнения. Особая благодарность научному руководителю д.х.н. А. Р. Кудинову за опыт, помощь в работе и научные дискуссии.

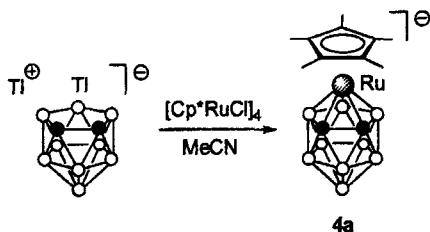
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Среди многочисленных реакций карборанов и металлкарборанов особое место занимают превращения, непосредственно связанные с их кластерной природой: реакции сужения/расширения и перегруппировки каркаса. Настоящая диссертация посвящена исследованию некоторых из этих процессов на примере 12- и 13-вершинных металлкарборанов. Основной синтетический подход, используемый в данной работе, основан на реакциях катионных полусэндвичевых фрагментов типа $[(\text{ring})\text{M}]^+$. Генерирование таких фрагментов в мягких условиях позволяет получать соединения, недоступные другими путями. Применение этого подхода в химии металлкарборанов позволило нам открыть реакцию электрофильного внедрения в 12-вершинный каркас и детально изучить скелетные перегруппировки металлтрикарболлидов.

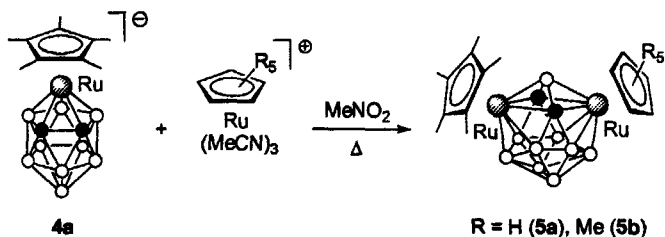
Электрофильное внедрение в рутенакарбораны

Внедрение металлокомплексных фрагментов, содержащих атомы металлов в низких степенях окисления, в *клозо*-карбораны (*нуклеофильное внедрение*) является одним из важных методов синтеза металлкарборанов (F. G. A. Stone et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 1679). В ходе исследования взаимодействия катионных фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^+$ с металлкарборанами нами было открыто *электрофильное внедрение* в 12-вершинный каркас, приводящее к 13-вершинным диметаллкарборанам. Детальному изучению этой реакции на примере рутенакарборановых анионов $[1-(\text{C}_5\text{R}_5)-2,3\text{-R}_2-1,2,3\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$ (R = H, Me) посвящена данная часть диссертационной работы.

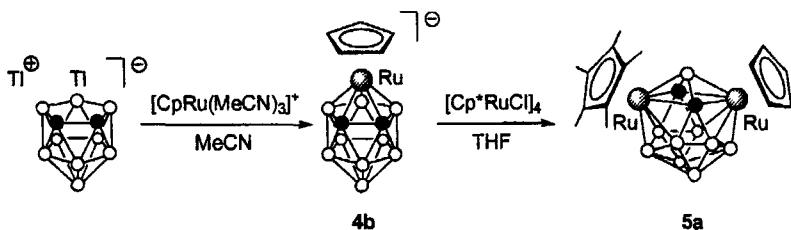
Исходный рутенакарборановый анион **4a** был получен нами в результате реакции таллиевого производного дикарболлид-аниона $\text{Ti}_2[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ с комплексом $[\text{Cr}^*\text{RuCl}]_4$ в ацетонитриле. Строение **4a** было подтверждено спектрами ЯМР ^1H и ^{11}B , а также методом РСА. Расстояние от атома рутения до плоскости Cr^* -кольца в **4a** (1.820 Å) лишь незначительно длиннее соответствующего расстояния в Cr^*_2Ru (1.801 Å), в соответствии с близким сходством лигандов Cr^* и $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$.



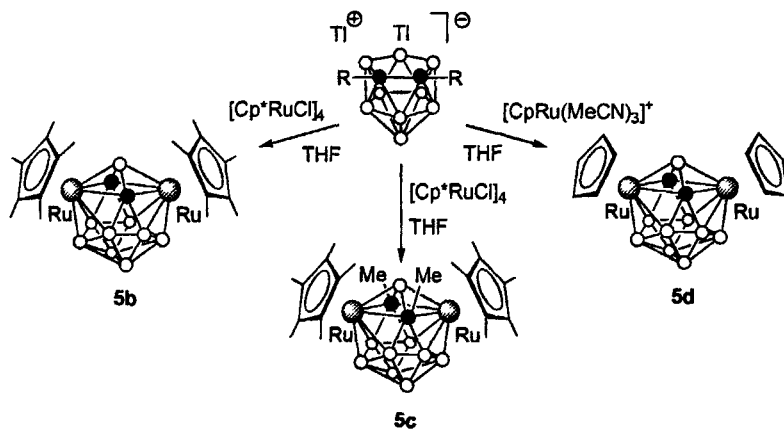
Первоначально предполагалось, что взаимодействие аниона **4a** с комплексами $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) в кипящем нитрометане приведет к образованию трехпалубных соединений $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\mu\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$, подобно ранее описанному синтезу циклопентадиенильных аналогов $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\mu\text{-Cp}^*)\text{RuCp}^*]^+$. Однако совершенно неожиданно эти реакции привели к внедрению 12-электронных фрагментов $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}]^+$ в каркас рутенкарборана с образованием 13-вершинных дирутенкарборанов **5a,b** с выходами ~50%.



Следует отметить, что несимметричное соединение **5a** может быть получено как внедрением незамещенного фрагмента $[\text{CpRu}]^+$ в анион **4a**, так и внедрением пентаметилированного фрагмента $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ в незамещенный анион **4b**. Последний был получен реакцией $\text{Ti}_2[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ с $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ и использовался без выделения из реакционной смеси.



Если реакцию $Ti_2[7,8-C_2B_9H_{11}]$ с $[Cr^*RuCl]_4$ проводить в THF, то образующийся анион **4a** быстро реагирует со вторым эквивалентом фрагмента $[Cr^*Ru]^+$ (даже при $-78\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием симметричного дирутенакарборана **5b**. На основании этого нами был предложен одностадийный метод синтеза **5b**, основанный на реакции $Ti_2[7,8-C_2B_9H_{11}]$ с двумя эквивалентами $[Cr^*RuCl]_4$ в THF. Диметилпроизводное **5c** было получено аналогичным путем, причем в этом случае одностадийный метод особенно привлекателен из-за легкости окисления на воздухе промежуточно образующегося аниона $[1-Cr^*-2,3-Me_2-1,2,3-RuC_2B_9H_9]^-$. Сходная реакция двух эквивалентов комплекса $[CpRu(MeCN)_3]^+$ с $Ti_2[7,8-C_2B_9H_{11}]$ в THF дает незамещенный дирутенакарборан **5d**.



Строение полученных дирутенакарборанов было изучено методом РСА на примере соединения **5b** (рис. 1). Показано, что 13-вершинный каркас $Ru_2C_2B_9$ обладает практически идеальной C_{2v} -симметрией. Расстояния от атомов рутения до мостикового атома В1 (среднее 2.067 \AA) существенно короче, чем все остальные расстояния $Ru-B$ ($2.191-2.213$, среднее 2.202 \AA). Большое расстояние $Ru\cdots Ru$ (3.531 \AA) указывает на отсутствие прямого взаимодействия между атомами металла.

В спектрах ЯМР ^{11}B дирутенакарборанов **5a-d** наблюдаются необычные характеристичные сигналы в слабом поле при $\delta = 95.10$ (**5a**), 97.03 (**5b**), 100.95

(5c) и 93.94 (5d) м.д, соответствующие мостиковому атому бора, имеющему наименьшее координационное число. В соответствии с C_{2v} -симметрией комплексов 5b–d, остальные сигналы атомов бора проявляются в виде трех синглетов с соотношением интенсивностей 2:4:2. Спектры ЯМР 1H дирутенакарборанов отличаются необычным сдвигом сигналов протонов СН-вершин в область сильного поля: $\delta = -0.69$ (5a), -1.27 (5b) и -1.24 (5d) м.д.

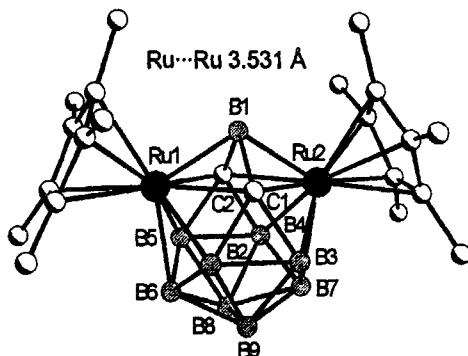
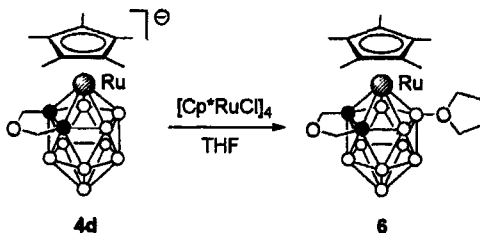
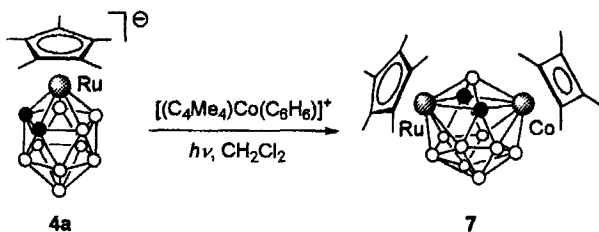


Рис. 1. Структура дирутенакарборана 5b

Следует отметить, что в результате внедрения атомы углерода в каркасе становятся разделенными одним атомом бора. Было высказано предположение, что отсутствие возможности такого разделения помешает протеканию реакции. Действительно, взаимодействие $[Cp^*RuCl]_4$ с рутенакарборановым анионом 4d, имеющим мостик CH_2OCH_2 , соединяющий углеродные атомы, не приводит к продукту внедрения. Вместо этого происходит окислительное замещение атома водорода при одной из вершин ВН на ТНФ с образованием рутенакарборана 6.



Нами была исследована возможность внедрения других катионных полусэндвичевых фрагментов. Было показано, что реакция частицы $[(C_4Me_4)Co]^+$ (генерируемой при облучении бензольного комплекса $[(C_4Me_4)Co(C_6H_6)]^+$) с анионом **4a** приводит к образованию 13-вершинного кобальтарутенакарборана **7** с выходом 51%.



Структура **7** была подтверждена методом РСА (рис. 2). Несмотря на существенное различие ковалентных радиусов кобальта и рутения, мостиковый атом бора B1 в **7** лишь незначительно смещен в сторону кобальта. Также как и в **5b**, расстояние Ru–B1 в **7** (2.053 Å) существенно короче, чем все остальные расстояния Ru–B (среднее 2.192 Å). Аналогично, связь Co–B1 (1.983 Å) является самой короткой среди всех связей Co–B (среднее 2.134 Å), что указывает на особое положение атома B1 в 13-вершинных диметаллакарборанах. Дополнительным подтверждением этого служит необычный химический сдвиг этого атома в спектрах ЯМР ^{11}B (104.03 м.д. для **7**).

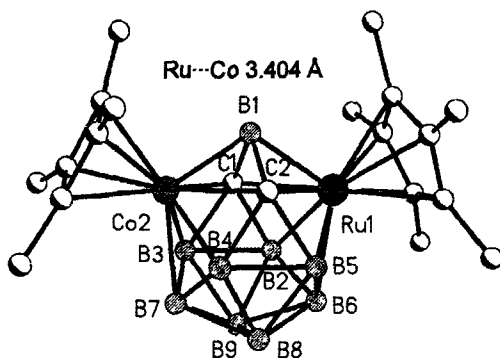
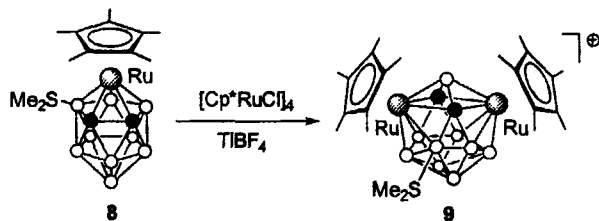


Рис. 2. Структура кобальтарутенакарборана **7**

С целью определения относительной скорости внедрения фрагментов $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ и $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}]^+$ в анион **4a**, нами была изучена реакция этого аниона с эквимольной смесью комплексов $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ и $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{MeCN})_3]^+$ в THF. Оказалось, что диметаллакарбораны **5b** и **7** образуются в этом случае в соотношении 1:3. Большая скорость внедрения кобальтового фрагмента связана, вероятно, не только с более высоким зарядом на атоме металла, но и с большей лабильностью ацетонитрильных лигандов в $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{MeCN})_3]^+$.

В ходе дальнейшего исследования было обнаружено, что реакции аниона **4a** со многими другими 12-электронными фрагментами не дают продуктов внедрения. Так, взаимодействие **4a** с моно- и дикаationными частицами $[\text{CpFe}]^+$, $[(\text{CO})_3\text{Mn}]^+$, $[(\text{Cod})\text{Rh}]^+$, $[(\text{Cod})\text{Ir}]^+$, $[\text{CpCo}]^{2+}$, $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ и $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]^{2+}$, генерируемые в различных условиях, приводит лишь к продуктам окисления. Круг металакарборанов, способных вступать в реакцию внедрения, также ограничен. Соединения, содержащие металлы в высоких степенях окисления, такие как 1-Cp-1,2,3-Co^{III}C₂B₉H₁₁ или 1-Cp-1,2,3-Rh^{III}C₂B₉H₁₁, не взаимодействуют с фрагментом $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$. Напротив, реакция комплекса $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ с легкоокисляющимся анионом $[1\text{-Cp-1,2,3-Fe}^{\text{II}}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ ($E_{\text{ox}} = -0.08\text{V vs. SCE}$) приводит исключительно к 1-Cp-1,2,3-Fe^{III}C₂B₉H₁₁.

Вместе с тем, нейтральный рутенакарборан **8**, содержащий зарядкомпенсирующий заместитель SMe₂, оказался способным вступать в реакцию электрофильного внедрения. Взаимодействие этого соединения с фрагментом $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ (генерируемым из $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ в THF под действием TIBF₄) приводит к катионному 13-вершинному дирутенакарборану **9** с выходом 68%.



Спектры ЯМР ¹¹B катиона **9** проявляют очень близкое сходство со спектрами нейтрального аналога **5b**, в частности, сигнал мостикового атома **8**

бора проявляется при $\delta = 98.87$ м.д., что служит свидетельством в пользу 13-вершинной структуры. Окончательное доказательство было получено в результате исследования соли $9[\text{Co}(\eta\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ методом PCA (рис. 3). Структура катиона **9** полностью аналогична **5b**, т.е. наличие SMe_2 -группы не оказывает существенного влияния на длины связей в каркасе. Наибольшее отличие (удлинение на 0.048 \AA) наблюдается для связи $\text{C}2\text{-B}5$, находящейся в прямом контакте с атомом $\text{B}4$, связанном с группой SMe_2 .

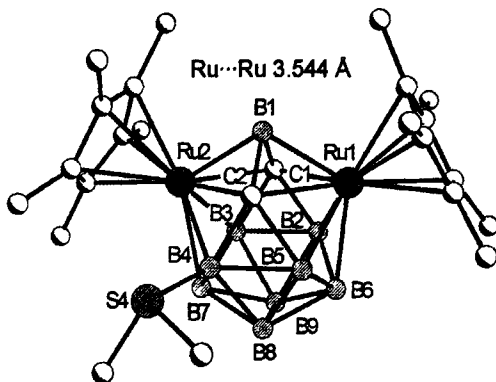
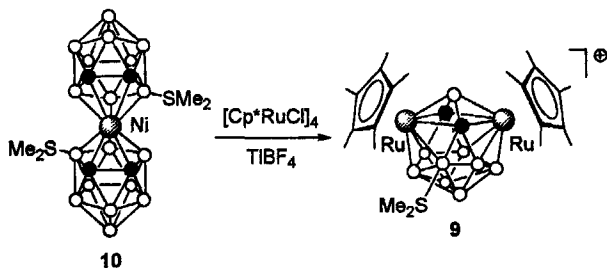


Рис. 3. Структура дирутенакарборанового катиона **9**

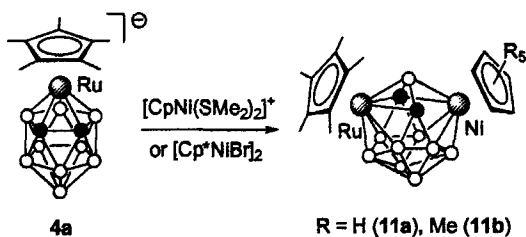
Интересно, что катион **9** образуется также при реакции $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ с бис(дикарбороллидным) комплексом никеля ($\eta\text{-}9\text{-Me}_2\text{S-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Ni}$ (**10**) (26%).



По-видимому, первой стадией этой реакции является перенос карборанового лиганда с никеля на рутений с образованием рутенакарборана **8**, дальнейшее

взаимодействие которого с избытком фрагмента $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ дает катион 9. Проведение реакции 10 с четырьмя эквивалентами $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ позволяет получить 9 с выходом 72%. Другие бис(дикарболлидные) комплексы, такие как $(\eta\text{-}9\text{-Me}_2\text{S-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Fe}$ и $[(\eta\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$, не взаимодействуют с фрагментом $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$.

Полученные в результате реакции внедрения 12-электронных фрагментов $[(\text{ring})\text{M}]^+$ диметаллакарбораны 5a–d, 7 и 9 имеют 26 скелетных электронов, что на 2 электрона меньше, чем требуется согласно правилам Уэйда. С целью синтеза диметаллакарборанов, содержащих 28 скелетных электронов, мы изучили внедрение 14-электронных частиц $[(\text{ring})\text{M}]^+$ в анион 4a. В результате реакции 4a с фрагментом $[\text{CpNi}]^+$ (генерируемым из $[\text{CpNi}(\text{SMe}_2)_2]^+$) был получен 13-вершинный никеларутенакарборан 11a (57%). Аналогичная реакция частицы $[\text{Cp}^*\text{Ni}]^+$ (генерируемой из комплекса $[\text{Cp}^*\text{NiBr}]_2$) приводит к образованию соединения 11b (29%).



Несмотря на внешнее сходство реакций внедрения 12- и 14-электронных фрагментов, строение продуктов 11a,b существенно отличается от дирутенакарборанов 5a–d. Кристаллическая ячейка 11a содержит две независимые молекулы А и В. В то время как молекула А проявляет лишь небольшие отклонения от идеальной C_s -симметрии каркаса, молекула В имеет сильно искаженную, несимметричную геометрию (рис. 4). В случае структуры В наблюдается разрыв одной из связей Ni–C_{каркас}, с образованием открытой четырехугольной грани Ni1–B1–C2–B2 (расстояния Ni–C1 и Ni–C2 равны 2.065 и 2.993 Å соответственно). В структуре А это искажение также присутствует, однако разница между двумя расстояниями Ni–C не столь существенна (Ni–C1 2.324 Å, Ni–C2 2.646 Å). По-видимому, такое раскрытие *клого*-структуры

вызвано наличием двух дополнительных скелетных электронов. В отличие от дирутенакарборанов **5b**, **7** и **9**, расстояние от атома рутения до мостикового атома бора B1 (среднее 2155 Å) в структуре **11a** лишь незначительно отличается от остальных связей Ru–B (среднее 2.212 Å). В соответствии с этим, связанный с рутением шестичленный цикл C₂B₄ образует плоскость, а атом B1 существенно смещен в сторону никеля.

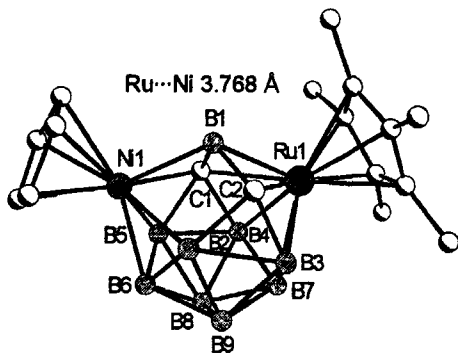
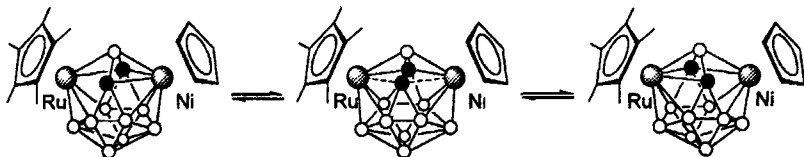


Рис. 4. Структура никеларутенакарборана **11a**. Молекула **B**

Несмотря на асимметрию **11a** в кристалле, спектры ЯМР ¹H и ¹¹B комплексов **11a,b** соответствуют структуре с C_s-симметрией, что свидетельствует либо о быстром взаимопревращении двух энантиомерных форм, либо о большей стабильности симметричной структуры в растворе. К сожалению, нам не удалось зафиксировать несимметричную структуру методом низкотемпературной ЯМР-спектроскопии (даже при –80 °С), что говорит в пользу второй гипотезы.



В отличие от 26-электронных диметаллакарборанов **5a-d**, **7** и **9**, для которых сигнал мостикового атома бора в спектрах ЯМР ¹¹B проявляется в виде узкого синглета около 100 м.д, в случае **11a,b** аналогичный сигнал является

значительно более широким и находится в обычной для металакарборанов области: $\delta = 0.0$ (11a), 4.1 (11b) м.д.

Реакция аниона **4a** с 14-электронным фрагментом $[(C_6Me_6)Co]^+$ (генерированным из $[(C_6Me_6)_2Co]^+$) приводит к кобальтарутенакарборану **12** с выходом 57%. Это соединение имеет спектральные данные, сходные с **11a,b** (спектр ЯМР ^{11}B соответствует C_s -симметричной структуре, а сигнал мостикового атома бора наблюдается при $\delta = -0.81$ м.д.), что свидетельствует об аналогичной структуре. Действительно, согласно данным РСА (рис 5) комплекс **12** обладает искаженным каркасом с неравноценными расстояниями Co–C_{каркас} (2 959 и 2 105 Å). Как и в **11a**, все связи Ru–B имеют близкую длину (2 162–2 245 Å, среднее 2 201 Å). Следует подчеркнуть, что деформация каркаса **12** сопровождается существенным увеличением расстояния Ru...Co (3 808 Å) по сравнению с аналогичным расстоянием в комплексе **7** (3 404 Å).

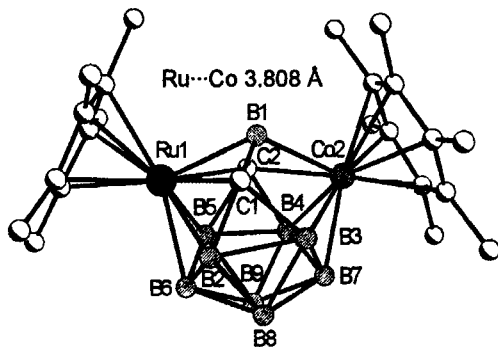
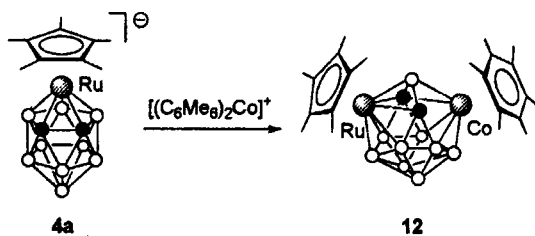
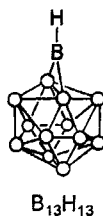


Рис. 5. Структура кобальтарутенакарборана **12**

С целью объяснения отклонений от правил Уэйда в синтезированных диметаллакарборанах, нами было изучено электронное строение модельных соединений $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**13**) и $[\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$ ($[\mathbf{13}]^{2-}$) с помощью квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G*). Оптимизированная геометрия **13** имеет неискаженный *клозо*-каркас с C_{2v} -симметрией, в отличие от изоэлектронного борана $\text{V}_{13}\text{H}_{13}$, который имеет строение икосаэдра $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ с фрагментом $\{\text{BH}\}^{2+}$, координированным по одному из ребер. Отсутствие «выталкивания» вершины BH в случае **13** объясняется тем, что это привело бы к образованию крайне невыгодной связи C–C. Поэтому термодинамически неустойчивый 13-вершинный каркас **13** (и изоэлектронных диметаллакарборанов **5a–d**, **7** и **9**) оказывается кинетически стабилизирован.



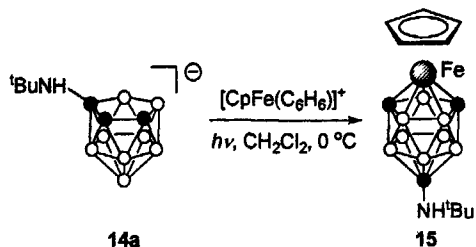
Оптимизация геометрии дианиона $[\mathbf{13}]^{2-}$ показала, что наиболее стабильной в этом случае также является неискаженная C_{2v} -симметричная структура. В то же время геометрия $[\mathbf{13}]^{2-}$ с C_2 -симметрией и искаженным каркасом оказывается лишь на 0,33 ккал/моль менее выгодна. Это хорошо коррелирует с экспериментальным наблюдением искаженных структур **11a** и **12** в твердой фазе и неискаженных в растворе. На основании этих данных можно сделать вывод, что наблюдаемое отклонение геометрии **11a** и **12** от C_{2v} -симметрии в кристалле связано не с нарушением правил Уэйда, а с высокой подвижностью каркаса.

Синтез и перегруппировки металлтрикарбороллидов

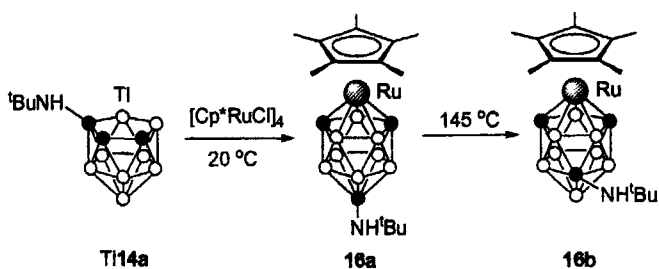
Трикарбороллид-анионы $[\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$ являются близкими аналогами Cr^- лиганда, поскольку имеют открытую пентагональную грань, способную к комплексации металла, и заряд -1 . Ранее в группе проф. Штибра (B. Štíbr et al., *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2775) были синтезированы некоторые комплексы с amino-замещенным трикарбороллид-анионом $[\text{7-}^i\text{BuNH-7,8,9-C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$ (**14a**). Было показано, что комплексообразование сопровождается необычной скелетной перегруппировкой, приводящей к каркасу 1,2,4,12- MC_3B_8 . Однако жесткие условия реакций оставляли открытым вопрос о возможности получения продукта с неперегруппированным каркасом. Генерирование

металлокомплексных фрагментов в мягких условиях позволило нам синтезировать ранее недоступные металлатрикарболлиды (в том числе с неперегрупированным каркасом) и исследовать их реакции изомеризации.

Взаимодействие аниона **14a** с фрагментом $[\text{CpFe}]^+$ (генерируемым фотохимически из $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$) приводит к образованию комплекса **15** с выходом 82%. Реакция сопровождается необычной низкотемпературной перегруппировкой, приводящей к максимальному удалению атомов углерода друг от друга. Следует отметить, что ранее был известен только один случай изомеризации 12-вершинного каркаса, протекающей ниже комнатной температуры (F.G.A. Stone et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 14, 2203). Легкость протекания такого процесса в случае металлатрикарболлидов, очевидно, связана с кулоновским отталкиванием трех отрицательно заряженных атомов углерода в каркасе.



Аналогично, взаимодействие **Tl14a** с хлоридом $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ приводит к комплексу рутения **16a** в качестве единственного изомера с выходом 85%.



Несмотря на высокую селективность реакции, изомер **16a** является лишь кинетическим, а не термодинамическим продуктом: дальнейшая термическая

перегруппировка **16a** при 145 °С приводит к более стабильному изомеру **16b** с выходом 72%.

Соединения **16a,b** были охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{11}B , причем с помощью методик COSY было выполнено отнесение всех сигналов В соответствии с C_2 -симметрией комплексов, в спектрах ЯМР ^{11}B наблюдается 5 синглетов с соотношением интенсивностей 2:1:2:1:2 (**16a**) или 2:1 1 2 2 (**16b**).

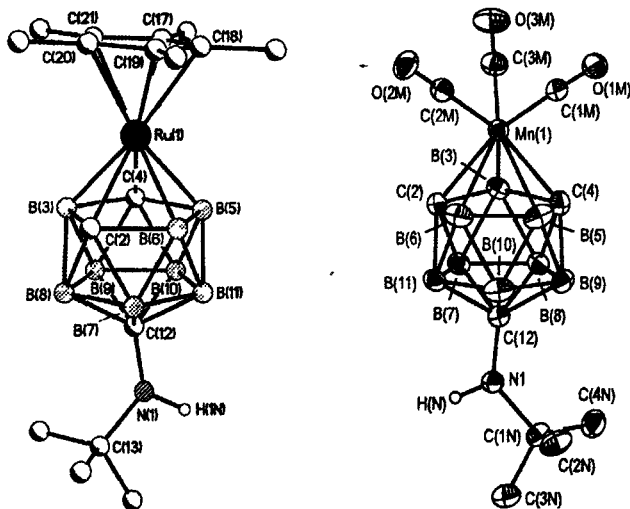
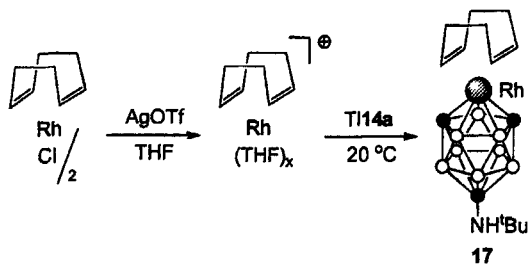


Рис. 6. Структуры металлтрикарборидов **16a** и **20**

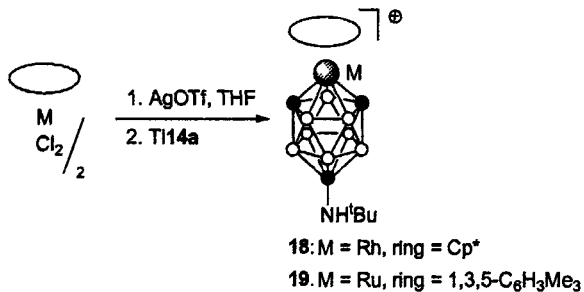
Структура комплекса **16a** была исследована методом РСА (рис. 6). Было показано, что расстояние $\text{Ru}\cdots\text{C}_2\text{B}_3$ (1.581 Å) лишь немного короче, чем соответствующее расстояние в рутенакарборане **4a** (1.601 Å), а расстояния $\text{Ru}\cdots\text{Cp}^*$ практически идентичны (1.820 Å). Это указывает на то, что наличие третьего атома углерода в *para*-положении каркаса незначительно влияет на связывание карборанового лиганда с металлом.

Следует подчеркнуть, что анион **14a** проявляет гораздо более низкую координирующую способность по сравнению с Cp^- . Например, реакция **Tl14a** с комплексом $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ не приводит к образованию ожидаемого металлтрикарборида **17**.

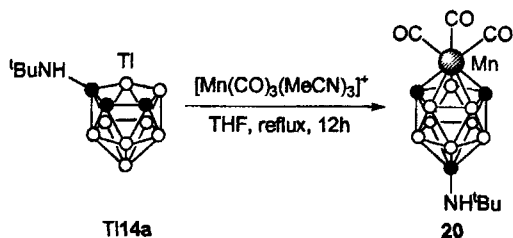


Для активации исходного родиевого комплекса он был переведен *in situ* в лабильный сольват $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{THF})_x]^+$ реакцией с AgOTf. Последующее взаимодействие с Tl14a привело к образованию 17 с практически количественным выходом.

С точки зрения исследования координирующей способности 14a интересную задачу представлял синтез катионных комплексов. Однако, так же как и в случае $[(\text{cod})\text{RhCl}_2]_2$, прямые реакции хлоридов $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ и $[(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{RuCl}_2]_2$ с Tl14a не привели к образованию металлатрикарборлидов. Поэтому для этой цели были использованы сольваты $[\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{THF})_x]^{2+}$ и $[(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Ru}(\text{THF})_x]^{2+}$, которые генерировались взаимодействием исходных хлоридных комплексов с AgOTf. В результате последующей реакции с 14a были получены трифлаты катионов 18 и 19 с выходами около 50%.



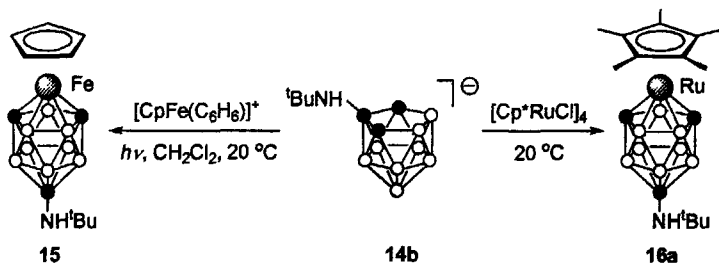
Реакции Tl14a с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ и $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ в кипящем THF не приводят к образованию металлатрикарборлидов. Однако комплекс марганца 20, являющийся трикарборлидным аналогом цимантрена, удалось получить при проведении реакции с более активным источником фрагмента $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ – катионом $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]^+$.



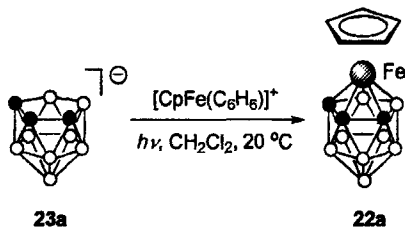
Структура соединения **20** была изучена методом РСА (рис. 6). Расстояние от плоскости карборанового лиганда до атома марганца $\text{Mn} \cdots \text{C}_2\text{B}_3$ (1.609 Å) в **20** значительно короче, чем соответствующее расстояние в комплексе с заряд-компенсированным дикарболлидным лигандом 4- Me_2S -1,1,1-(CO)₃-1,2,3- $\text{MnC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**21**) (1.643 Å), содержащим только 2 атома углерода в каркасе. Интересно отметить, что конформация фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$ в **20** сходна с наблюдаемой в цимантрена: две из трех CO групп ($\text{C}(1\text{M})-\text{O}(1\text{M})$ и $\text{C}(2\text{M})-\text{O}(2\text{M})$) расположены напротив атомов углерода металакарборанового каркаса. Такая ориентация приводит к заметной неэквивалентности связей $\text{Mn}-\text{CO}$ (1.785 и 1.802 Å) вследствие *транс*-эффекта. Полосы колебаний карбонильных групп в ИК-спектре **20** (2031, 1968 и 1950 cm^{-1}) сдвинуты в коротковолновую область относительно **21** (2020, 1950 и 1925 cm^{-1}) и цимантрена (2026 и 1935 cm^{-1}), что указывает на более акцепторный характер amino-замещенного трикарболлидного лиганда по сравнению с заряд-компенсированным дикарболлидным лигандом $[\text{9-Me}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ и Cr^- .

С целью выяснения механизма перегруппировки amino-замещенных металлатрикарборидов нами было исследовано взаимодействие изомерного аниона $[\text{8-}^t\text{BuNH-7,8,9-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}]^-$ (**14b**) с комплексами $[\text{Cr}^*\text{RuCl}]_4$ (в THF, 20 °C) и $[\text{CrFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ (при облучении в CH_2Cl_2 , 20 °C). Неожиданно было обнаружено, что эти реакции приводят к образованию комплексов **15** и **16a**, идентичных тем, что получаются в реакциях с анионом **14a**. Изомеризация протекает очень селективно: соединения **15** и **16a** получаются с выходами, близкими к количественному. Этот факт указывает на весьма сложный механизм перегруппировки, приводящей к образованию исключительно

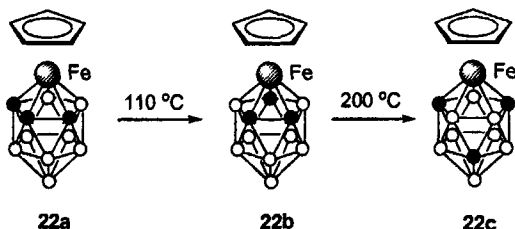
изомеров 1,2,4,12- $\text{MC}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$, несмотря на то, что они не являются наиболее термодинамически стабильными.



Совершенно иная последовательность изомеризации была обнаружена нами для комплексов с незамененным трикарболлидным лигандом. Реакция аниона 23a с фрагментом $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ привела к ферратрикарболлиду 22a (60%) с *неперегруппированным* каркасом. Комплекс 22a является первым примером 12-вершинного металакарборана, содержащего три каркасных атома углерода в соседних положениях.

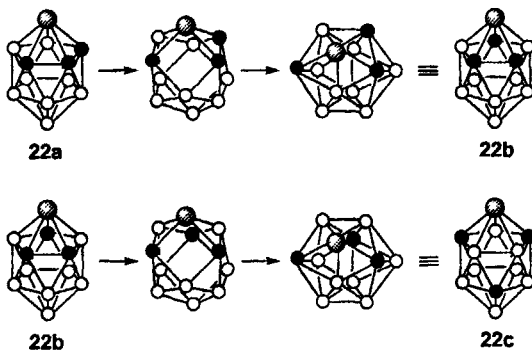


Нагревание 22a в кипящем толуоле приводит к скелетной перегруппировке с образованием комплекса 22b (71%). Дальнейшее нагревание 22b в твердом виде при 200°C дает изомерный комплекс 22c с практически количественным выходом.

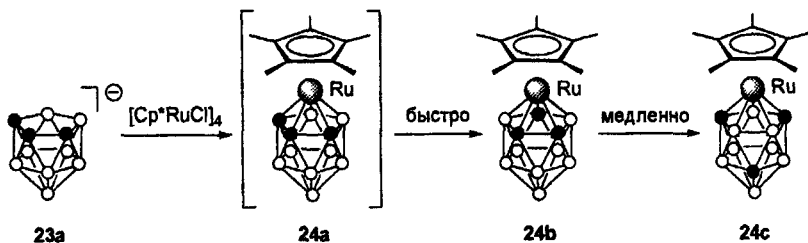


Следует подчеркнуть, что отсутствие ^tBuNH-заместителя в металлатрикарболлиде **22a** не только значительно повышает энергетический барьер перегруппировки, но и меняет ее направление: среди образующихся соединений отсутствует 1,2,4,12-изомер, который наблюдается в случае комплексов с амино-замещенным трикарболлид-анионом

Нами было высказано предположение, что последовательная изомеризация **22a** → **22b** → **22c** происходит по механизму ромб-квадрат-ромб (DSD). Перегруппировка начинается с разрыва наименее выгодной связи C–C в металлакарборановом каркасе **22a** с образованием кубооктаэдрического интермедиата, дальнейшее замыкание которого приводит к каркасу **22b**. Аналогичная перестройка связей превращает **22b** в **22c**.



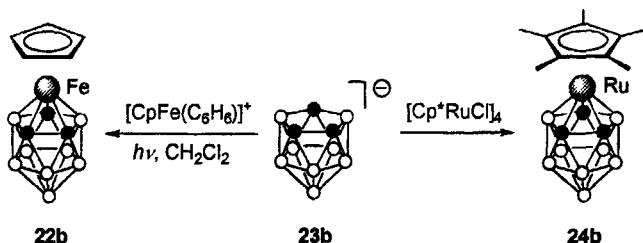
Сходная последовательность изомеризации была обнаружена нами для рутенатрикарболлидов, однако в этом случае скорость перегруппировки оказалась существенно выше.



Действительно, даже при комнатной температуре реакция **23a** с $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ вместо ожидаемого комплекса **24a** дает перегруппированный

рутенатрикарболлид **24b** (83%). Соединение **24b** медленно изомеризуется далее в комплекс **24c** при комнатной температуре.

Нами были также исследованы реакции изомерного аниона **23b** с $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ и $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$. Было обнаружено, что эти реакции протекают без перегруппировки каркаса, давая комплексы **22b** и **24b** соответственно.



Строение соединений **22a–c** и **24b–c** было подтверждено спектроскопией ЯМР ^1H и ^{11}B с применением методики COSY ^{11}B - ^{11}B . В спектрах ЯМР ^{11}B ферра- и рутенатрикарболлидов с одинаковым расположением атомов углерода наблюдается одинаковая последовательность интенсивностей сигналов – 1:2.2:1.2 для **22b** и **24b**, 1:2:1:2:2 для **22c** и **24c**. Строение комплексов **22a,b** и **24c** было также исследовано методом PCA (рис. 7). Расстояние от атома железа до центрального каркасного атома углерода C3 (2.003 Å) в комплексе **22a** значительно короче, чем до крайних атомов C2 и C4 (среднее 2.037 Å). Напротив, в структуре **22b** расстояние Fe–C5 (2.067 Å) значительно длиннее, чем Fe–C2 и Fe–C3 (среднее 2.022 Å). Расстояние Fe...Cp в обоих комплексах (**22a** 1.675 Å; **22b** 1.662 Å) лишь незначительно отличается от аналогичного значения для ферроцена (1.660 Å), что указывает на большое сходство в энергии связи.

Структура **24c** значительно искажена относительно ожидаемой C_5 -симметрии. Пентагональная грань C_2B_3 , координированная с металлом, имеет твист-конформацию с отклонением атомов B3 и C4 на 0.096 Å от плоскости C2–B6–B5 в противоположные стороны. Расстояние Ru...Cp* (1.818 Å) сходно с аналогичным расстоянием в анионе **4a** (1.820 Å).

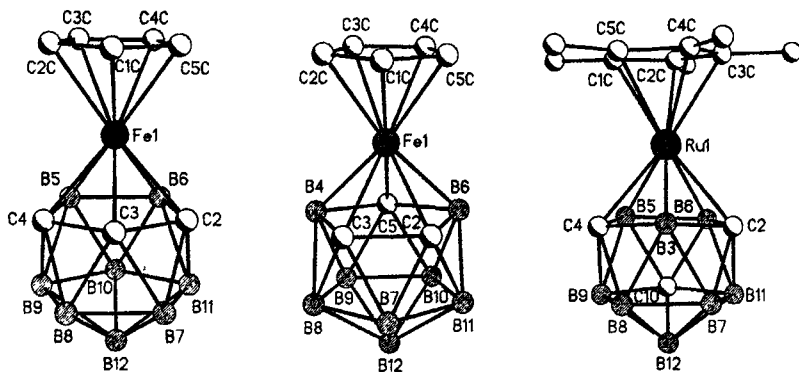


Рис. 7. Структуры металлтрикарборлидов **22a**, **b** и **24c**.

С целью оценки относительной стабильности изомерных комплексов **22a–c** нами были проведены DFT-расчеты методом B3LYP в базисе 6-31G*. Было показано, что изомер **22c** (с максимальным расстоянием между каркасными атомами углерода) является более стабильным, чем **22b** (на 8.5 ккал/моль) и **22a** (на 25.5 ккал/моль). Таким образом, экспериментально наблюдаемая последовательность изомеризации **22a** → **22b** → **22c** хорошо коррелирует с увеличением термодинамической стабильности металлтрикарборлидов. Адекватность расчетов подтверждается хорошим совпадением теоретической и экспериментальной геометрии соединений **22a** и **22b** (максимальное отклонение длин связей 0.021 Å, среднее отклонение 0.014 Å). Проведенный расчет спектров ЯМР ¹¹B комплексов **22a–c** методом GIAO также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, например, в случае **22a** среднее отклонение теоретических значений химических сдвигов от экспериментальных составляет всего 0.9 м.д., что меньше среднего смещения химических сдвигов **22a**, вызываемого заменой растворителя (1.2 м.д.). Высокая точность расчета позволяет провести отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹¹B без использования методик COSY ¹¹B-¹¹B.

С целью сравнения энергии связывания атома железа с цикlopentadiенильным и трикарборлидным лигандами нами был проведен расчет энтальпии образования ферроцена и комплекса **22a** из фрагмента [CrFe]⁺

и соответствующих анионов. Оказалось, что образование связи между $[\text{CrFe}]^+$ и Cr^- на 58.6 ккал/моль более выгодно, чем образование связи между $[\text{CrFe}]^+$ и **23a**.

ВЫВОДЫ

1. Открыта новая реакция в химии металлокарборанов – электрофильное внедрение фрагментов $\{(\text{ring})\text{M}\}^+$ в 12-вершинные *клозо*-металлокарбораны. На основе этой реакции синтезированы неизвестные ранее 13-вершинные диметаллокарбораны, изучено их строение и свойства.
2. Показано, что при внедрении 12-электронных частиц образуются *клозо*-кластеры (содержащие 26 скелетных электронов), в то время как при внедрении 14-электронных частиц происходит образование 28-электронных структур, имеющих открытую четырехугольную грань. С помощью квантово-химических расчетов обоснована зависимость наблюдаемой геометрии от числа скелетных электронов.
3. Синтезированы комплексы железа и рутения с незамещенным трикарборанидным лигандом. Показано, что эти соединения претерпевают полиэдрические перегруппировки в очень мягких условиях, причем последовательность изомеризации хорошо коррелирует с относительной термодинамической стабильностью изомеров, полученной с помощью квантово-химических расчетов.
4. Синтезирован ряд новых комплексов переходных металлов с аминокзамещенным трикарборанидным лигандом и исследовано их строение. Показано, что наличие аминокгруппы существенно снижает энергетический барьер полиэдрических перегруппировок, а также изменяет их направление.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, S.S. Rynin, K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, P.V. Petrovskii. Direct electrophilic insertion into a twelve-vertex metallacarborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4112.
2. А.Р. Кудинов, М.И. Рыбинская, Д.С. Перекалин, В.И. Мещеряков, Ю.А. Журавлев, П.В. Петровский, А.А. Корлюков, Д.Г. Голованов, К.А. Лысенко. Структуры катионных металакарборановых комплексов $[(\eta\text{-}9\text{-Me}_2\text{S-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Ni}(\mu\text{-Cp})\text{Ni}(\eta\text{-}9\text{-Me}_2\text{S-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^+$ и $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Me}_2\text{S-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{RuCp}^*]^+$. *Изв. АН, Сер. Хим.* **2004**, 1879.
3. J. Holub, B. Grüner, D.S. Perekalin, D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, A.R. Kudinov, B. Štibr. Synthesis and rearrangements of amino-substituted ferra- and ruthenatricarbaboranes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1655.
4. D.S. Perekalin, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, J. Holub, B. Štibr, A.R. Kudinov. Metal complexes with an aminosubstituted tricarbollide ligand. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2775.
5. D.S. Perekalin, J. Holub, D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, B. Štibr, A.R. Kudinov. Ferra- and Ruthenatricarbollides $\text{CpFeC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}$ and $\text{Cp}^*\text{RuC}_3\text{B}_8\text{H}_{11}$. *Organometallics* **2005**, *24*, 4387.
6. A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, S.S. Rynin, K. A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, P.V. Petrovskii. Direct insertion into 12-vertex metallacarboranes. in *Boron Chemistry at the beginning of the 21th century*, ed. Yu.N. Bubnov, URSS, Moscow **2003**, 239.
7. D.S. Perekalin, S.S. Rynin, K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, P.V. Petrovskii, A.R. Kudinov. Unprecedented direct polyhedral expansion of twelve-vertex metallacarboranes. *Conference "New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry Look from 21st Century"*, Nizhny Novgorod, **2002**, P-206.
8. A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, S.S. Rynin, K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, P.V. Petrovskii. Direct insertion into *closo*-metallacarboranes. *Eleventh International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON XI)*, Moscow, **2002**, CA-12.

9. D.S. Perekalin, S.S. Rynin, K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, P.V. Petrovskii, A.R. Kudinov. New metallocarboranes of ruthenium and rhodium. *Eleventh International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON XI)*, Moscow, 2002, P-58.
10. D.S. Perekalin, Yu.A. Zhuravlev, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, A.R. Kudinov. Electrophilic insertion into 12-vertex metallocarboranes. *Mark Vol'pin Memorial International Symposium "Modern trends in organometallic and catalytic chemistry"*, Moscow, 2003, P-4.
11. A.R. Kudinov, D.A. Loginov, D.S. Perekalin, D.V. Muratov. New reactions of metallo-electrophiles [(ring)M]⁺ with boron-containing sandwich compounds. *Fifteenth Conference on Organometallic Chemistry (FEICHEM XV)*, Zurich, 2003, OP6.
12. D.S. Perekalin, Yu.A. Zhuravlev, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, A.R. Kudinov. Reaction of cationic half-sandwich fragments with metallocarboranes. *Fifteenth Conference on Organometallic Chemistry (FEICHEM XV)*, Zurich, 2003, PO 259.
13. D.S. Perekalin, J. Holub, P.V. Petrovskii, D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, B Štibr, A.R. Kudinov. Novel transition metal complexes with tricarbollide ligands. *Conference "Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry"*, Moscow, 2004, P102.
14. D.S. Perekalin, J. Holub, B Štibr, A.R. Kudinov. Synthesis and rearrangements of transition metal complexes with tricarbollide ligands. *Third European Conference on Boron Chemistry (EUROBORON III)*, Prague, 2004, O19.
15. M. Corsini, S. Fedi, F. Laschi, P. Zanello, D.S. Perekalin, A.R. Kudinov. Synthesis, structure and electrochemistry of sandwich ferratricarbollide complexes. *XXXIII Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Inorganica della Societa Chimica Italiana*, Siena, 2005, PO25.
16. A.R. Kudinov, D.S. Perekalin, E.V. Mutseneck, B Štibr, J. Holub, P. Zanello, S. Fedi, M. Corsini. Tricarbollides and phosphadycarbollides (ring)MC₃H₈H₁₁ and (ring)MPC₂B₈H₁₀: synthesis, structures and cluster rearrangements. *Twelfth International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON XII)*, Sendai, 2005, KL-A09.

Принято к исполнению 02/10/2005
Исполнено 03/11/2005

Заказ № 1179
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№20952

РНБ Русский фонд

2006-4

17968