

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им А. Н. НЕСМЕЯНОВА

---

На правах рукописи

ТИМОФЕЕВ Сергей Вячеславович

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В  
МЕТАЛЛАКАРБОРАНАХ ПОДГРУПП ЖЕЛЕЗА  
И КОБАЛЬТА**

02 00 08 - Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

МОСКВА 2001

Работа выполнена в Институте элементоорганических соединений  
им А Н Несмеянова РАН

Научный руководитель Доктор химических наук, профессор  
**В.И. Брегадзе**

Научный консультант Кандидат химических наук, с н с  
**И.А. Лобанова**

Официальные оппоненты Доктор химических наук, профессор  
**В.Н. Калинин**  
Доктор химических наук, профессор  
**Д.А. Леменовский**

Ведущая организация Институт органической химии  
им Н Д Зелинского РАН

Защита состоится 11 декабря 2001 г в 10 часов на заседании диссертационного  
совета К 002 250 01 в Институте элементоорганических соединений им  
А Н Несмеянова РАН по адресу 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул Вавилова,  
28

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХЭОС РАН

Автореферат разослан 9 ноября 2001 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к х н

*Авакян*

Н П Авакян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Открытие металакарборанов в середине 60-х годов XX века позволило существенно расширить представления о природе химической связи в  $\pi$ -комплексах и кластерах переходных металлов

Весьма разнообразно и практическое использование металакарборанов. Например, *bis*-(дикарболлил)кобальт и его производные нашли применение при переработке радиоактивных отходов. Ряд рутена- и родокарборанов проявили каталитическую активность в реакциях гидрирования, гидросилилирования и циклопропанирования. Кроме того, металакарбораны могут быть использованы как носители радиоактивной метки в ядерной медицине.

К настоящему времени получен целый ряд металакарборановых комплексов как с переходными, так и с непереходными металлами и различной геометрией полиэдра. Способы модификации молекул металакарборанов, в отличие от их синтеза, изучены в гораздо меньшей степени. В связи с этим исследование реакций электрофильного замещения в металакарборановых системах представляет большой интерес, поскольку позволит проводить направленный синтез соединений с заданным набором свойств.

**Цель работы.** Настоящая работа посвящена изучению электрофильного замещения в металакарборанах различного строения и установлению закономерностей протекания этих реакций в зависимости от металла, строения металакарборанового каркаса и наличия заместителей в нем. Исследования проведены на примере меркурирования и бромирования, как наиболее простых способах введения заместителя в карборановый лиганд, позволяющих экспериментально определить влияние различных факторов на распределение электронной плотности у атомов бора карборанового каркаса.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** В нашей работе впервые исследовано влияние  $Me_2S$ -заместителя на направление электрофильного замещения в икосаэдрическом *клозо*-ферракарборане  $3-(\eta^5-Cp)-4-SMe_2-3,1,2-FeC_2B_9H_{10}$ . Показано, что замещение идёт последовательно в положения 8, 7, 12 и 9, в отличие от незамещенного ферракарборана  $3-(\eta^5-Cp)-3,1,2-FeC_2B_9H_{11}$ , где согласно литературным данным замещение идёт в положения 8 и 9.

Впервые изучено замещение в рутенакарборанах на примере *экзо-нидо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-(μ-H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>8</sub> Меркурирование различными реагентами (трифторацетатом ртути, 9-хлоромеркуро-о-карбораном и полученным в настоящей работе меркуропроизводным ферракарборана - 3-(η<sup>5</sup>-Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-8-HgOOCFF<sub>3</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>) приводит к замещению при атоме В(10) Получен несимметричный металакарборановый кластер *экзо-нидо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-(μ-H)<sub>3</sub>-10-{3'-(η<sup>5</sup>-Cp)-4'-SMe<sub>2</sub>-3',1',2'-FeC<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-8'-Hg}-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>8</sub>, в котором *клизо*-ферра- и *экзо-нидо*-рутенакарборановые фрагменты связаны через атом ртути Установлено, что бромирование *экзо-нидо*-рутенакарборана приводит не к замещению в карборановом каркасе, а к обмену атома хлора на бром в координационной сфере рутения

Изучено электрофильное бромирование и меркурирование одиннадцативершинного кобальтакарборана и его *С*-метильного производного 1-(η<sup>5</sup>-Cp)-4-R-1,2,4-CoC<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub> (R=H, Me) Получены соединения, содержащие заместители в положениях 6, 3 и 9

Положение замещения в полиэдрах и строение полученных соединений установлено с применением методов спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B COSY и рентгеноструктурного анализа

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на Молодежной школе-конференции "Металлоорганическая химия на рубеже XXI века" (Москва, 1999 г), Международной конференции "Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2000 г), Конференции-конкурсе молодых учёных ИНЭОС РАН (2000 г), XIX Международной конференции по металлоорганической химии ИЮПАК (Китай, Шанхай, 2000 г), VI Международной конференции по гетероатомной химии (Польша, Лодзь, 2001 г), II Европейской конференции по химии бора (Еuroboron II) (Франция, Динард, 2001 г)

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи и тезисы 9 докладов на конференциях

**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 102-х страницах печатного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение

результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (115 наименований), содержит 39 схем, 15 рисунков и 2 таблицы

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Электрофильное меркурирование и бромирование *клазо*-ферракарборана 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>

В представленной работе впервые изучено влияние заместителя в карборановом лиганде на протекание реакций электрофильного замещения в икосаэдрических металакарборанах на примере бромирования и меркурирования ферракарборана 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (1) - производного зарядкомпенсированного моноаниона [9-SMe<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>. Комплекс 1 является удобным объектом для исследования, поскольку он не заряжен и диамагнитен (атом Fe в конфигурации  $d^6$ )

Найдено, что в зависимости от соотношения исходного ферракарборана 1 и меркурирующего агента (трифторацетата ртути) можно ввести в карборановый каркас от одного до четырёх заместителей.

Взаимодействие исходного ферракарборана 1 с трифторацетатом ртути в соотношении 1:1 в хлористом метиле при 20 °С приводит к образованию единственного продукта 2.

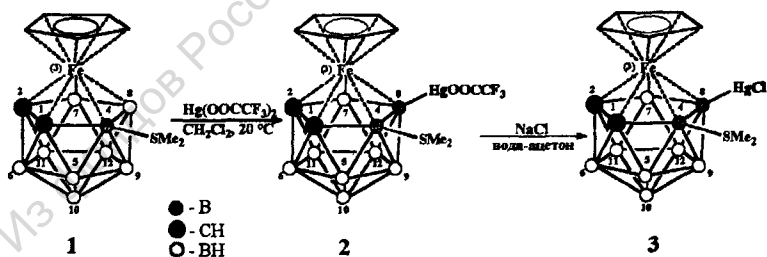


Схема 1.

На основании данных спектров ЯМР <sup>11</sup>B и <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B COSY установлено, что комплекс 2 имеет строение 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-8-HgOOCCF<sub>3</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>. Следует отметить, что ранее, во всех достоверно установленных случаях,

меркурирование икосаэдрических ферра- и кобальтакарборанов протекало преимущественно в положение 9(12)

Обработкой комплекса **2** хлоридом натрия в смеси вода-ацетон было получено хлормеркуропроизводное **3**, для которого выполнено рентгеноструктурное исследование (рис. 1)

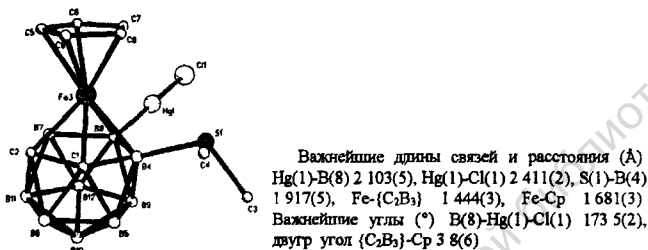


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **3** (атомы водорода не показаны)

Реакция ферракарборана **1** с 3-кратным избытком трифторацетата ртути в тех же условиях приводит к смеси продуктов, разделенной хроматографически на несколько фракций. Полученные неустойчивые трифторацетоксимеркуропроизводные были переведены в хлормеркуропроизводные. Повторной хроматографией нами были выделены 4 соединения. В спектрах ЯМР <sup>11</sup>B каждого из четырех продуктов наблюдаются три синглетных сигнала, что соответствует комплексам с тремя заместителями в карборановом лиганде, один из которых Me<sub>2</sub>S-группа. Таким образом, замещение во всех соединениях прошло при двух атомах бора. Положение замещения в полученных комплексах установили сравнением спектров ЯМР <sup>11</sup>B исходного **1**, монозамещенных **2**, **3** и всех полизамещенных производных, а также ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B COSY. В спектрах ЯМР <sup>11</sup>B всех полученных комплексов сигнал от атома B(4), при котором находится Me<sub>2</sub>S-группа, наблюдается в области -4÷-7 м.д.

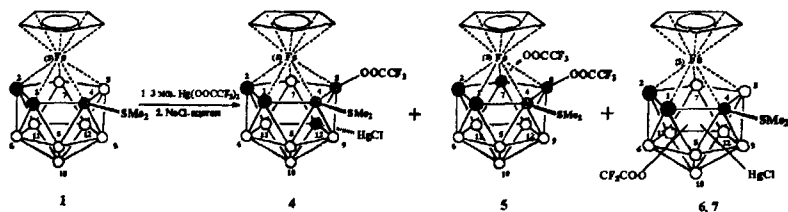
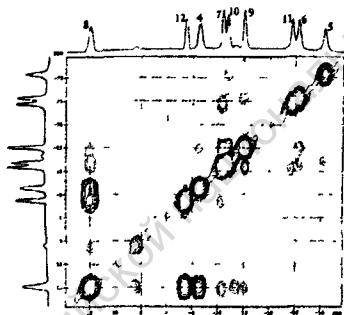


Схема 2.

Основной продукт - 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-8-(CF<sub>3</sub>COO)-12-HgCl-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (4) получен с выходом 52%. Образование трифторацетокси-заместителя можно объяснить как окислением связи В-Н, так и замещением и последующим отщеплением Hg. Вывод о строении 4 был сделан на основании анализа спектров ЯМР <sup>11</sup>B и ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B COSY (рис 2)

Рис 2. Спектр ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B COSY комплекса 4

Кроме того, в небольших количествах были также выделены соединение с тремя заместителями в открытой грани - 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-7,8-(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (5) и два изомера, содержащие по одной HgCl- и CF<sub>3</sub>COO-группе В спектре ЯМР <sup>19</sup>F соединения 5 наблюдаются два синглета от двух трифторацетатных групп при атомах В(7) ( $\delta$  2.31 м.д.) и В(8) ( $\delta$  2.52 м.д.), а спектры ЯМР <sup>19</sup>F двух других комплексов 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>COO-HgCl-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (6, 7) содержат по одному синглету при 2.28 и 2.54 м.д. соответственно. Данные спектров ЯМР <sup>11</sup>B комплексов 6 и 7 не позволяют однозначно определить положения заместителей.

Использование 12-кратного избытка ртутирующего агента дает смесь нестабильных малорастворимых соединений.

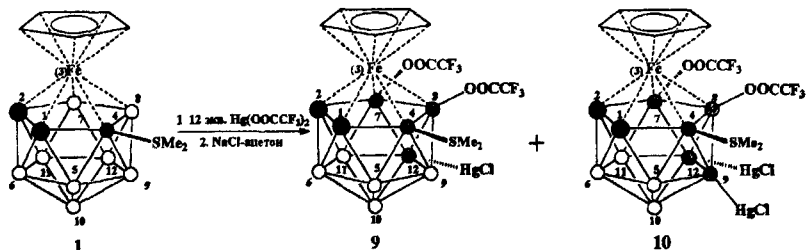
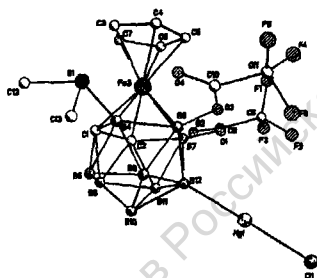


Схема 3.

Первоначальное разделение смеси позволило выделить в индивидуальном виде лишь один продукт -  $3-(\eta^5\text{-Cp})-4\text{-SMe}_2-7,8-(\text{CF}_3\text{COO})_2-12\text{-Hg}(\text{OOCCF}_3)-3,1,2\text{-FeC}_2\text{B}_3\text{H}_7$  (8). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплекса 8 наблюдаются три синглета при 4,04, 2,53, 2,42 м.д. от  $\text{CF}_3\text{COOHg-}$  и двух  $\text{CF}_3\text{COO-}$  групп, соответственно. Положение заместителей в комплексе 8 установлено на основании данных спектров ЯМР  $^{11}\text{B-}^{11}\text{B}$  и ЯМР  $^{11}\text{B}$ .



Важнейшие длины связей и расстояния (Å): Hg(1)-B(12) 2.107(7); B(7)-O(1) 1.462(8); B(8)-O(3) 1.482(8); S(1)-B(4) 1.925(8); Fe-{C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>} 1.429(3); Fe-Cp 1.677(3). Важнейшие углы (°): B-Hg-Cl 176,7(2); двугр угол {C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>}-Cp 2,7(4).

Рис. 3. Молекулярная структура комплекса 9 (атомы водорода не показаны)

Обработкой 8 хлоридом натрия в смеси вода-ацетон получено соответствующее хлормеркуропроизводное -  $3-(\eta^5\text{-Cp})-4\text{-SMe}_2-7,8-(\text{CF}_3\text{COO})_2-12\text{-HgCl}-3,1,2\text{-FeC}_2\text{B}_3\text{H}_7$  (9). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплекса 9 содержит два синглетных сигнала 2,36 и 2,47 м.д. от трифторацетатных групп. В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  9 наблюдаются четыре синглета при 12,55, 6,24, -5,58 ( $J_{\text{Hg-B}}$  2188 Гц) и -6,70 м.д. Строение 9 было подтверждено рентгеноструктурным исследованием (рис.3).



Вторая фракция была также обработана NaCl в смеси вода-ацетон, и соединения 9 и 10 были выделены многократной хроматографией. На основании данных спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{19}\text{F}$ , а также элементного анализа мы приписали соединению 10 строение  $3-(\eta^5\text{-Cp})\text{-}4\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-(CF}_3\text{COO)}_2\text{-}9,12\text{-(HgCl)}_2\text{-}3,1,2\text{-FeC}_2\text{B}_9\text{H}_6$ .

Несколько иначе взаимодействует комплекс 1 с бромом. Так, при реакции ферракарборана 1 с одним экв. брома в хлористом метиле получается исключительно монозамещенный продукт  $3-(\eta^5\text{-Cp})\text{-}4\text{-SMe}_2\text{-}8\text{-Br-}3,1,2\text{-FeC}_2\text{B}_9\text{H}_9$  (11).

Использование двух и более эквивалентов брома приводит к дизамещенному производному 12. Введение катализатора  $\text{AlCl}_3$  в реакцию 1 с избытком брома при кипячении в течение четырех часов не позволило ввести в карборановый каркас более двух заместителей; как и в отсутствие катализатора реакция останавливается на стадии дибромпроизводного 12.

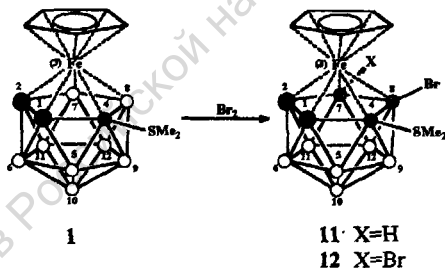


Схема 4.

Положение замещения в соединениях 11 и 12, определяли на основании данных ЯМР  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  COSY

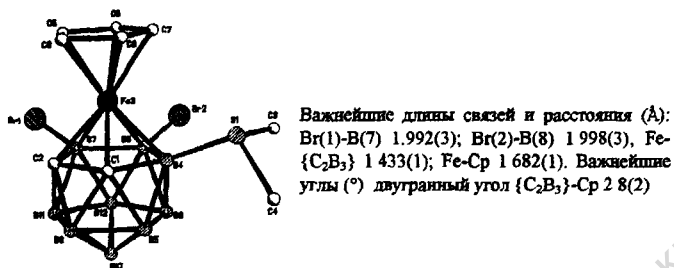


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса 12 (атомы водорода не показаны)

Оказалось, что второй атом брома в комплексе 12 находится при атоме B(7), и комплекс 12 имеет строение 3-(η<sup>5</sup>-Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-7,8-Br<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>, что подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Таким образом, бромирование 1 протекает только в открытую грань, в отличие от незамещённого 3-(η<sup>5</sup>-Cp)-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, где второй атом брома вступает в положение 9(12).

Анализ рентгеноструктурных данных показывает, что в молекулах 3 (рис. 1), 9 (рис. 3) и 12 (рис. 4) металлацикарборановые полиэдры имеют близкое строение. Следует отметить, что молекула 9 испытывает наименьшие искажения из-за наличия в открытой грани заместителей. Двугранный угол между циклопентадиенильным циклом и открытой гранью {C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>} карборанового остова в 9 составляет 2 7°, тогда как в 3 и 12 они равны 3 8° и 2.8°, соответственно. Расстояния Fe-{C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>} и Fe-Cp-кольцо в 9 наименьшие (1.429 Å и 1.677 Å, соответственно). Аналогичные величины для 3 и 12 равны 1.444 Å и 1.433 Å (Fe-{C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>}) и 1.681 Å, 1.682 Å (Fe-Cp).

Состав и строение комплексов 2-12 подтверждено также данными элементного анализа и спектров ЯМР <sup>1</sup>H. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются синглетные сигналы от протонов Cp-кольца при 5 м.д., два синглета от протонов при атомах углерода карборанового ядра и синглеты от метильных групп при атоме серы в области 3-4 м.д. и 2-3 м.д., соответственно.

Нами показано, что в исследуемом ферракарборане 1 замещение идёт в положения 8, 7 и 12 и лишь в тетразамещённом производном 10 - в положение 9. Это, по-видимому, обусловлено снижением электронной плотности в

положении 9 карборанового каркаса под влиянием электроноакцепторной  $\text{Me}_2\text{S}$ -группы.

Образование при меркурировании 1 комплексов 2-10 и дизамещённого комплекса 12 при бромировании свидетельствует об отсутствии стерических препятствий при замещении в открытую грань дикарболлидного лиганда, даже при наличии в ней заместителей. Углы наклона заместителей по отношению к плоскости открытой грани карборанового лиганда дополнительно свидетельствуют об этом. Так, в структурах 3 (рис. 1), 9 (рис. 3) и 12 (рис. 4) углы наклона векторов  $\text{B}(8)\text{-Hg}(1)$ ,  $\text{B}(4)\text{-S}(1)$ ,  $\text{B}(8)\text{-O}(3)$ ,  $\text{B}(7)\text{-O}(1)$   $\text{B}(7)\text{-Br}(1)$ , и  $\text{B}(8)\text{-Br}(21)$  к плоскости  $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-B}(7)\text{-B}(8)\text{-B}(4)$  лежат в пределах от  $104^\circ$  (для  $\text{B}(8)\text{-Hg}(1)$  в 3 и  $\text{B}(8)\text{-O}(3)$  в 9) до  $112^\circ$  (для  $\text{B}(4)\text{-S}(1)$  в 9)

## 2. Реакции *экзо-нидо*-рутенакарборана

### 5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu\text{-H}$ )<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>

Электрофильное замещение в рутенакарборанах до настоящей работы вообще не изучалось. Мы нашли, что меркурирование *клозо*-3,3-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3-H-3-Cl-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> в обычных условиях (ацетат ртути в хлористом метиле или ацетоне при комнатной температуре) не идёт, а в более жёстких условиях (ацетат ртути в уксусной кислоте) комплекс разлагается. В данной работе на примере меркурирования изомера *клозо*-рутенакарборана - *экзо-нидо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu\text{-H}$ )<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (13) впервые проведены реакции замещения в *экзо-нидо*-металлакарборане, и получены *экзо-нидо*-рутенакарборанильные производные ртути. Следует отметить, что рутенакарборан 13 в растворе существует в виде равновесной смеси двух изомеров (*цис*- и *транс*-) вследствие изомерии лигандов у шестикоординационного атома рутения. Соотношение *цис*- / *транс*- составляет приблизительно 1:1

Найдено, что взаимодействие 13 с ацетатом или трифторацетатом ртути в хлористом метиле при  $20^\circ\text{C}$  приводит к симметричному ртутному производному -  $10,10'\text{-Hg}\text{-}\{\text{экзо-нидо-}5,6,10\text{-[Cl(Ph}_3\text{P)}_2\text{Ru]-}5,6,10\text{-}(\mu\text{-H)}_3\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8\}_2$  (14) (схема 5).

Комплекс 14 был получен в виде смеси геометрических изомеров. В изомере 14а атом  $\text{Hb}(10)$  открытой плоскости *экзо-нидо*-карборанового

лиганда и хлор находятся в *цис*-положении, а в другом изомере (**14b**) - в *транс*-положении. Для соединения **14** преобладает *цис*-изомер (соотношение **14a** **14b** по данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  составляет 5:1). В отличие от **13**, смесь изомеров **14a** и **14b** была разделена многократной хроматографией.

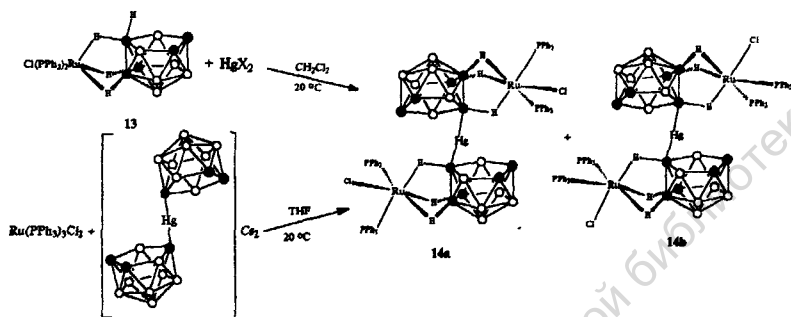


Схема 5.

Подобная смесь **14a,b** была получена и при взаимодействии  $\text{Ru}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}_2$  с симметричным ртутным производным 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат-аниона  $[\text{10},\text{10}'\text{-Hg}-(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]\text{Cs}_2$  в смеси ТГФ-эфир при комнатной температуре с выходом 89%. Как и в первом случае, преобладает изомер **14a**.

Строение **14a,b** подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ .

*Экзо-нидо*-рутенакарборан **13** можно рассматривать как производное 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона, к которому фрагмент  $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRu}]$  присоединён за счёт трех мостиковых водородных связей. Поэтому следовало ожидать, что возможно осуществить меркурирование **13** в условиях, подобных меркурированию 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона. В качестве меркурирующего агента мы использовали 9- $\text{CF}_3\text{COOHg}$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**15**). Взаимодействие **13** с **15** в присутствии щёлочи в смеси ТГФ-вода-этанол при комнатной температуре приводит с выходом 40% к меркурированному рутенакарборану - *экзо-нидо*-5,6,10- $[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}]$ -5,6,10-( $\mu\text{-H}$ ) $_3$ -10-(1',2'- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ -9'- $\text{Hg}$ )-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8$  (**16**).

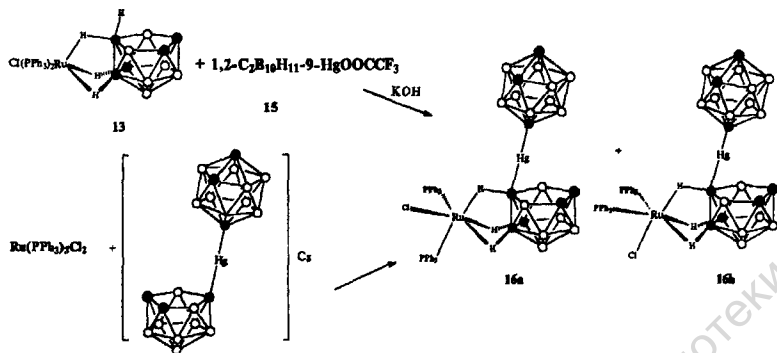
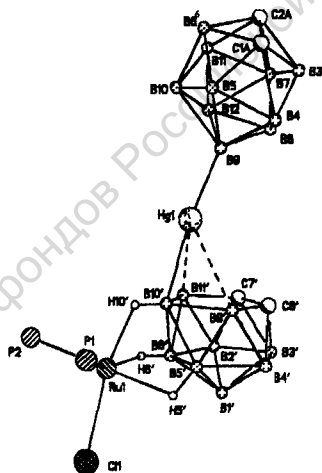


Схема 6.

Следует отметить, что в отличие от комплекса 14, для соединения 16 соотношение *цис-транс*- составляет, по данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ , 1:2, то есть преобладает *транс*-изомер (16b).

Мы провели также встречный синтез 16 - реакцией  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  с  $\text{C}_8[10\text{-(1',2'-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Hg-9')-(7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  в смеси ТГФ-эфир или в ТГФ при 20 °С



Важнейшие длины связей и расстояния (Å)  
 $\text{Hg}(1)\text{-B}(9)$  2 00(4),  $\text{Hg}(1)\text{-B}(10^*)$  2 27(4),  $\text{Hg}(1)\text{-B}(9')$  2 63(5);  $\text{Hg}(1)\text{-B}(11')$  2 76(4) Важнейшие углы (°)  $\text{B}(10^*)\text{-Hg}(1)\text{-B}(9)$  171(2)

Рис. 5. Молекулярная структура 16b

Изомеры **16a** и **16b** были разделены многократной хроматографией и дробной перекристаллизацией из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -гексан. Строение комплексов хорошо согласуется с данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ . Для соединения **16b** выполнено рентгеноструктурное исследование (рис 5)

Кроме того, мы впервые использовали в качестве меркурирующего агента полученный нами ранее меркурированный ферракарборан **2**. Взаимодействие **13** с 1 экв **2** в смеси ТГФ-вода-этанол в присутствии КОН при  $20^\circ\text{C}$  приводит к образованию *экзо-идо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\eta$ -H)<sub>3</sub>-10-{3'-( $\eta$ <sup>5</sup>-Cp)-4'-SMe<sub>2</sub>-3',1',2'-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-8'-Hg}-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (**17**). Комплекс **17** существует, как и ранее полученные **14** и **16**, в виде смеси геометрических изомеров вследствие изомерии лигандов относительно шестикоординационного атома рутения - *цис*-**17a** и *транс*-**17b**. Соотношение **17a**:**17b** составляет 1:5

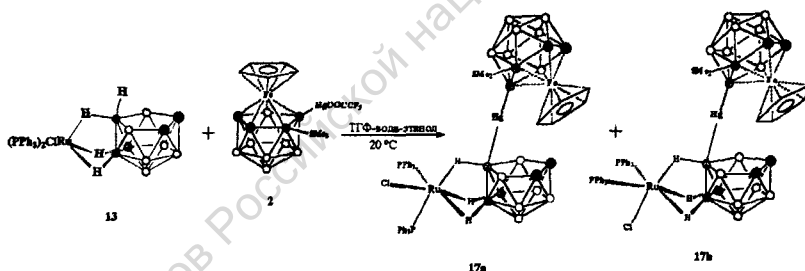
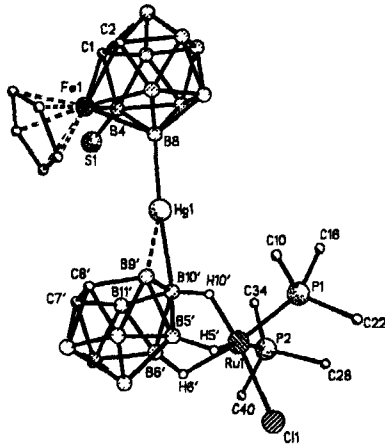


Схема 7.

Состав и строение комплекса **17** подтверждено данными элементного анализа, спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{31}\text{P}$  и РСА (рис 6).



Важнейшие длины связей и расстояния (Å) Hg(1)-B(8) 2.16(2), Hg(1)-B(10') 2.296(2); Hg(1)-B(9') 2.503(2), S(1)-B(4) 1.70(2). Важнейшие углы (°) B(8)-Hg(1)-B(10') 175.0(6); B(8)-Hg(1)-B(9') 134.9(6)

Рис. 6 Молекулярная структура 17b

Совершенно по-другому протекает реакция 13 с бромом. Взаимодействие комплекса 13 с бромом в хлористом метиле не приводит к замещению в карборановом каркасе. Вместо этого происходит замена хлора в октаэдрическом окружении атома рутения на бром с образованием *экзо-нидо*-5,6,10-[Br(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-(μ-H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (18).

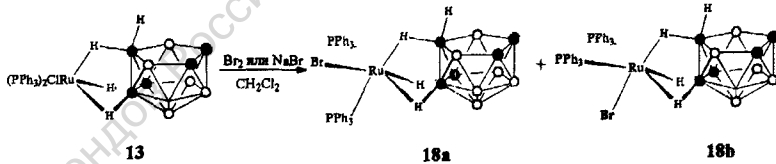


Схема 8.

К аналогичному результату приводит также использование в качестве бромлирующего агента *N*-бромсукцинимид в хлористом метиле, однако в этом случае реакция идёт гораздо медленнее, и выход комплекса 18 существенно падает. Введение в реакцию избытка брома ведёт к разложению

При использовании вместо брома (или *N*-бромсукцинимид) бромида натрия также образуется комплекс **18**. При этом выход последнего существенно увеличивается.

Соединение **18**, подобно другим *экзо-нидо*-рутена- и осмакарборанам, существует в растворах в виде смеси геометрических изомеров (*цис*-**18a** и *транс*-**18b**) относительно шестикординатного атома рутения.

Соотношение **18a**:**18b**

по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$

равно 0,8:1

Спектры ЯМР

**13** и **18** практически не

отличаются друг от

друга. Различие

спектральных

характеристик можно

наблюдать в ИК-

спектрах. Так, в ИК-

спектре комплекса **13**

наблюдается полоса  $320\text{ см}^{-1}$ , соответствующая связи Ru-Cl, тогда как в спектре

**18** появляется полоса  $194\text{ см}^{-1}$ , характерная для связи Ru-Br.

Строение изомера **18b** подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис. 7).

### Глава III. Электрофильное замещение в 11-вершинном

#### кобальтакарборане 1,2,4- $\text{CrCoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ .

Для изучения влияния строения карборанового лиганда на реакционную способность кобальтакарборанов мы исследовали электрофильное замещение в одиннадцативершинном кобальтакарборане 1-( $\eta^5$ -Cr)-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  (**20**). До настоящей работы в ряду неикосаэдрических металакарборанов, содержащих непланарную открытую грань  $\pi$ -карборанового лиганда, было проведено бромирование и ацилирование 2-( $\eta^5$ -Cr)-2,1,6- $\text{CoC}_2\text{B}_7\text{H}_9$ , а также бромирование другого неикосаэдрического кобальтакарборана - 1-( $\eta^5$ -Cr)-1,2,3- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ .

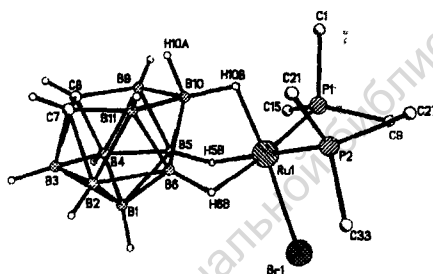


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **18b**, (Rn-циклы показаны положением только одного атома углерода). Важнейшие расстояния (Å): Ru(1)-P(1) 2,3100(7); Ru(1)-P(2) 2,3060(7); Ru(1)-H(5B) 1,96(3); Ru(1)-H(6B) 1,94(3); Ru(1)-H(10B) 1,73(3). Важнейшие углы ( $^\circ$ ): H(10A)-B(10)-H(10B) 102(3); H(10B)-Ru(1)-Br(1) 175(1).



Нами найдено, что взаимодействие кобальтакарборана **20** с 1 экв брома в  $\text{CCl}_4$  приводит к образованию двух изомерных монобромидов: 1-( $\eta^5\text{-Cp}$ )-3-Br-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$  - (**21**) и 1-( $\eta^5\text{-Cp}$ )-6-Br-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$  - (**22**) в соотношении 1 10, в которых атомы брома находятся в положениях 3 и 6, соответственно

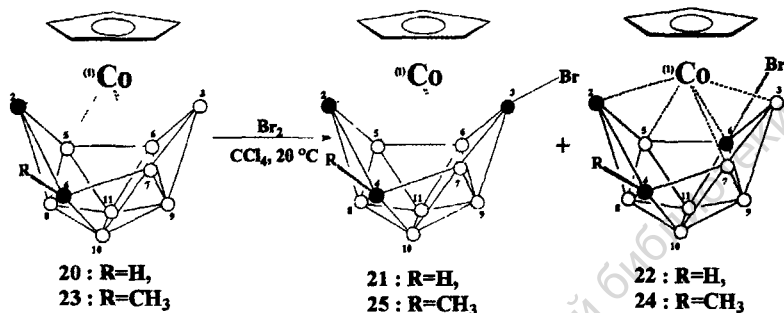


Схема 9.

Положение замещения в **21** и **22** определялось на основании спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  для **20**, **21** и **22**, для которых общая картина спектра практически не меняется. Сигналы были отнесены с помощью спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  COSY **20** и **22** (рис. 8).

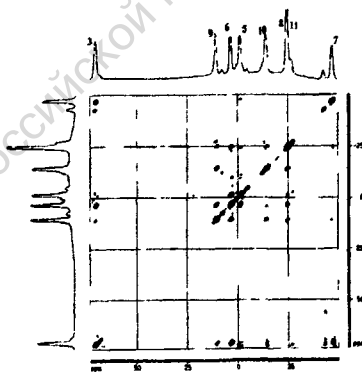


Рис. 8 Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  COSY **22**

Разделение изомеров проводилось хроматографически. После выделения выход **21** составил 7.7%, **22** - 89%. Реакция **20** с *N*-бромсукцинимидом также приводит к монобромидам **21** и **22**, но с гораздо меньшими выходами.

Соединения **21** и **22** - кристаллические вещества тёмно-фиолетового цвета, устойчивые на воздухе в твердом состоянии. При стоянии в течение 2

дней в бензоле каждый из монобромидов перегруппировывается с образованием совершенно идентичной и далее не изменяющейся смеси монобромидов **21** и **22** в соотношении 1:1:3 (по данным спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ )

С целью изучения влияния на перегруппировку дополнительных заместителей в открытой грани карборанового лиганда было синтезировано *C*-метилпроизводное исходного кобальтакарборана - 1-( $\eta^5\text{-Cr}$ )-4- $\text{CH}_3$ -1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$  (**23**). Положение метильной группы в **23** было определено на основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для **20**, **23** и кобальтакарборана 1-( $\eta^5\text{-Cr}$ )-1,2,3- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ .

Бромирование **23** также приводит к образованию смеси монобромидов, аналогов **21** и **22**, однако в этом случае *B*(6)-замещенный изомер 1-( $\eta^5\text{-Cr}$ )-4- $\text{CH}_3$ -6- $\text{Br}$ -1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$  (**24**) является основным продуктом, а второй (1-( $\eta^5\text{-Cr}$ )-4- $\text{CH}_3$ -3- $\text{Br}$ -1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$  (**25**)) образуется лишь в следовых количествах. При длительном стоянии **24** в бензоле комплекс **25** также образуется, однако в значительно меньшей степени по сравнению с **21**(**22**), соотношение **24**:**25**=10:1 (по данным спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ ) В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , кроме сигнала группы  $\text{C-CH}_3$  при 1.83 м.д. от **24**, появляется сигнал при 1.57 м.д., соответствующий аналогичной группе для соединения **25** Таким образом, введение метильного заместителя к атому *B*(4) затрудняет перегруппировку

При действии десятикратного избытка брома на исходный субстрат **20** образуется 1-( $\eta^5\text{-Cr}$ )-6,9- $\text{Br}_2$ -1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$  (**26**) с атомами брома в положениях 6 и 9 карборанового каркаса

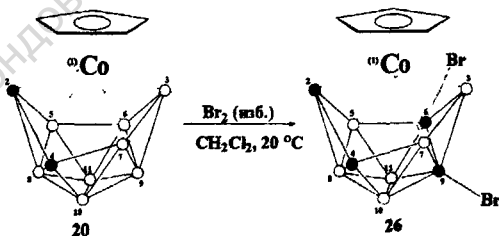
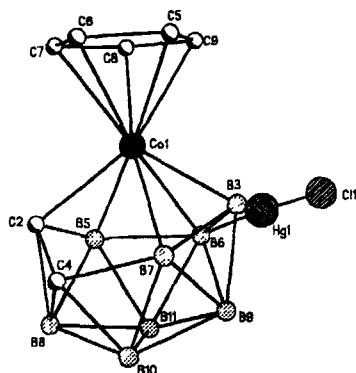


Схема 10.

Меркурирование **20** трифторацетатом ртути в хлористом метиле приводит к неустойчивому трифторацетоксимеркуропроизводному,

замещенному по атому В(6) Обработкой полученного комплекса NaCl в смеси вода-ацетон было получено хлормеркуропроизводное 1-( $\eta^5$ -Cp)-6-HgCl-1,2,4-CoC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>9</sub> (27) Для комплекса 27 было выполнено рентгеноструктурное исследование (рис 9).



Важнейшие расстояния (Å): Hg(1)-B(6) 2.108(9); Hg(1)-Cl(1) 2.386(2); Co(1)-B(3) 1.957(11); Co(1)-C(2) 1.979(10); Co(1)-B(5) 2.164(11); Co(1)-B(6) 2.169(9); Co(1)-B(7) 2.265(12); C(2)-C(4) 1.483(15) Важнейшие углы (°): B(6)-Hg(1)-Cl(1) 176.5(3); C(4)-C(2)-B(5) 112.7(9); B(6)-B(3)-B(7) 101.1(7).

Рис. 9. Молекулярная структура 27 (атомы водорода не показаны)

При действии на комплекс 27 брома в хлористом метиле при 20 °С образуется соответствующий монобромид 22

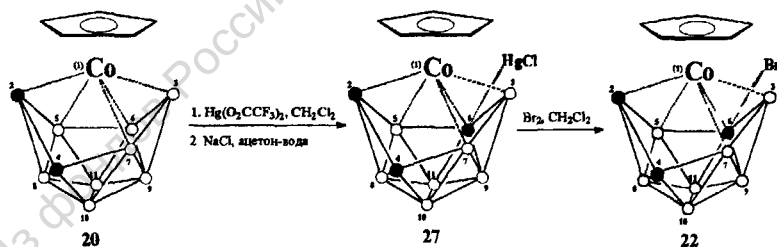


Схема 11.

В молекуле 27 одиннадцативершинный *изоклозо-*металладикарборановый остов имеет "открытое" дельтаэдрическое строение с одной открытой четырехугольной гранью. Один атом (C4) шестиатомной грани C(2)-C(4)-B(7)-B(3)-B(6)-B(5) дикарборанового остова не участвует в координации с атомом кобальта; эта шестиатомная грань имеет искажённую

ваннообразную форму Открытую четырехатомную грань образуют атомы Co(1)-C(2)-C(4)-B(7)

Таким образом, впервые проведено меркурирование 11-вершинного кобальтакарборана **20**, которое протекает региоспецифично в положение 6 Это свидетельствует о большей электронной плотности на атоме B(6) Бромирование изученных нами комплексов **20** и **23** приводит к соединениям, содержащим атомы брома в положениях 6 и 3, а при взаимодействии комплекса **20** с избытком брома образуется 6,9-дибромзамещённый комплекс

### Выводы.

- 1 Изучено влияние заместителей в карборановом каркасе, типа координации металла и строения карборанового полиэдра на протекание реакций электрофильного замещения Получен и охарактеризован ряд новых меркуро- и бромпроизводных ферра-, рутена- и кобальтакарборанов
- 2 Установлено, что диметилсульфониевый заместитель в *клого*-ферракарборане 3-( $\eta^5$ -Cr)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, благодаря своему электроноакцепторному действию, снижает электронную плотность в положении 9, и замещение в реакциях бромирования и меркурирования протекает, в первую очередь, в положения 7 и 8 открытой грани дикарболлидного лиганда.
- 3 Впервые изучено электрофильное замещение в ряду *экзо-нидо*-металлакарборанов Показано, что меркурирование *экзо-нидо*-рутенакарборана 5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> различными реагентами идёт в положение 10 карборанового каркаса. Впервые в качестве металлирующего агента для меркурирования металлакарборанов использован трифторацетат *о*-карборанилртути, и получен комплекс *экзо-нидо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-10-(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>-9'-Hg)-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>.
- 4 Показана возможность применения в качестве металлирующего агента меркурированного ферракарборана При его действии на *экзо-нидо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> получен несимметричный металлакарборановый кластер *экзо-нидо*-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-10-{3'

- ( $\eta^5$ -Cp)-4'-SMe<sub>2</sub>-3',1',2'-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-8'-Hg}-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>, в котором *клизо-ферра*- и *экзо-нидо*-рутенакарборановые фрагменты связаны через атом ртути
- Установлено, что бромирование *экзо-нидо*-рутенакарборана приводит не к замещению в карборановом каркасе, а к обмену атома хлора на бром в координационной сфере рутения
  - Найдено, что бромирование 11-вершинного кобальтакарборана 1-( $\eta^5$ -Cp)-4-R-1,2,4-CoC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> (R=H, Me) приводит к замещению в положениях 3, 6 и 9. Показано, что 6- и 3-монобромпроизводные претерпевают в растворе взаимную изомеризацию даже при комнатной температуре
  - Впервые осуществлено ртутирование неикосаэдрического кобальтакарборана. Установлено, что замещение протекает региоспецифично в положение 6 с образованием 1-( $\eta^5$ -Cp)-6-HgCl-1,2,4-CoC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- С.В Тимофеев Электрофильное замещение 11-вершинного кобальтакарборана *Тез. докл., Молодежная школа-конференция "Металлоорганическая химия на рубеже XXI века"*, Москва, 1999, РУ42.
- С В Тимофеев, В И Мещеряков, И А.Лобанова, А Р Кудинов, В И Брегадзе, Электрофильное замещение в 3-( $\eta^5$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, *Тез. докл., Молодежная школа-конференция "Металлоорганическая химия на рубеже XXI века"*, Москва, 1999, РУ43
- I A Lobanova, V I Bregadze, S V Timofeev, P V Petrovskii, Z A Starikova, F M Dolgushin Mercury derivatives of *exo-nido*-ruthenacarborene, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **597**, 48-53
- С В Тимофеев, И А Лобанова, А Р Кудинов, В И Мещеряков, О Л Ток, П В Петровский, Ф М.Долгушин, З А Старикова, В И Брегадзе Электрофильное замещение в ферракарборане 3-( $\eta^5$ -Cp)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, *Изв. АН, Сер. хим*, **2000**, 1609-1615
- В И Брегадзе, И А Лобанова, О Б Жидкова, С В Тимофеев, О М Хитрова Ртутирование металакарборанов, *Тез докл., Межд. конференция*

- "Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения), Нижний Новгород, 2000, 18*
- 6 С В Тимофеев, И А Лобанова, А Р Кудинов, В И Мещеряков, О Л.Ток, П.В Петровский, Ф М Долгушин, З А Старикова, В И Брегадзе Электрофильное замещение в 3-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-4-SMe<sub>2</sub>-3,1,2-FeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, *Тез. докл., Межд. конференция "Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения), Нижний Новгород, 2000, 149*
  - 7 V I Bregadze, I A Lobanova, S V Timofeev Novel Mercury Derivatives of Metallocarboranes, *Abstr., 19<sup>th</sup> IUPAC Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Shanghai, 2000, O005.*
  - 8 V I Bregadze, I A Lobanova, S.V Timofeev Synthesis and characterization of mercury derivatives of metallocarboranes with B-Hg  $\sigma$ -bond, *Abstr., 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Heteroatom Chemistry, Łódź, 2001, S1-O-4*
  - 9 V I Bregadze, I.A.Lobanova, S V Timofeev Electrophilic substitution of metallocarboranes, *Abstr., 2<sup>nd</sup> Eur. Symp. on Boron Chemistry. Dinard, 2001, L1*
  - 10 I.A Lobanova, S V Timofeev, P V Petrovskii, Z A Starikova, V I Bregadze Mercurio-derivatives of ferracarboranes, *Abstr., 2<sup>nd</sup> Eur Symp. on Boron Chemistry, Dinard, 2001, P24*
  - 11 S.V Timofeev, I A Lobanova, P V Petrovskii, Z A Starikova, V I.Bregadze Electrophilic substitution of 11-vertex cobaltacarborane, *Abstr., 2<sup>nd</sup> Eur. Symp. on Boron Chemistry, Dinard, 2001, P50*
  - 12 С В Тимофеев, И А Лобанова, П В Петровский, З А Старикова, В И Брегадзе Электрофильное замещение в 11-вершинном металлкарборане 1,2,4-CrCoC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, *Изв. АН, Сер. хим., 2001, 1604-1608*
  - 13 С В Тимофеев, И А. Лобанова, П В Петровский, З А Старикова, В И Брегадзе Взаимодействие экзо-нидо-рутенакарборана [Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> с бромом, *Изв. АН, Сер. хим., 2001, 2128*

Из фондов Российской национальной библиотеки

Отпечатано на ризографе  
в ОНТИ ГЕОХИ РАН  
Тираж: 100 экз.

РНБ Русский фонд

2004-4

27430

Из фондов Российской национальной библиотеки



16 НОЯ 2001