

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**Синтез и модификация зарядкомпенсированных металлокарборанов
переходных металлов VIII группы**

1.4.3. Органическая химия

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Автор:

Богданова Екатерина Васильевна

Научные руководители:

д.х.н. Сиваев Игорь Борисович

к.х.н. Стогний Марина Юрьевна

**Москва
2024**

Металлакарбораны – комплексные соединения, роль одного из лигандов в которых играют различные представители класса карборанов.

В настоящее время металлокарбораны синтезированы для всего ряда переходных металлов, при этом известны комплексы различного строения (полусэндвичевые и сэндвичевые *клозо*-комплексы, *экзо-нидо*- и др.). Существование столь широкого ряда соединений, обладающих различными свойствами, делает металлокарбораны востребованными для использования в различных областях.

Интерес представляют соединения на основе *нидо*-карборана – частично деборированной формы *клозо*-карборана. Его мостиковый водород может быть удален реакцией депротонирования под действием сильных оснований, с образованием дикарборлидного дианиона, который способен координировать атом металла на открытую пентагональную плоскость карборановой корзины подобно тому, как это реализуется в известных циклопентадиенильных комплексах (Схема 1).

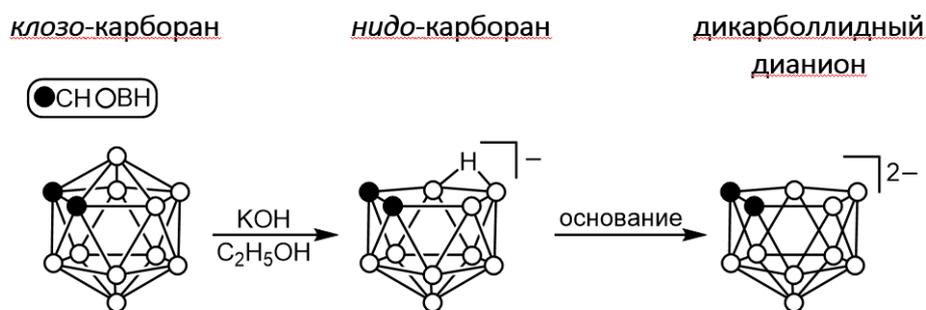


Схема 1. Образование дикарборлидного дианиона.

Чаще всего дикарборлидный дианион даёт прочную η^5 -координацию с металлом-комплексобразователем, образуя соединения полусэндвичевого или сэндвичевого типа в зависимости от природы металла. Комплексы, содержащие в себе два дикарборлидных лиганда, связанные металлом-комплексобразователем, называют бис(дикарборлидными) (Схема 2).

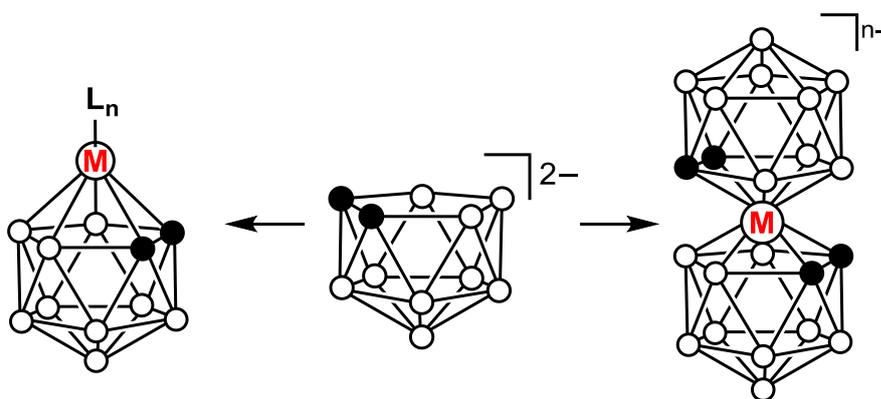


Схема 2. Металлакарбораны различного строения на основе дикарборлидного дианиона.

Области реального и потенциального применения металлокарборанов весьма значительны и охватывают проблемы биологии и медицины, экологии, промышленных процессов, материалов, микроэлектроники и оптики. Благодаря своим особенностям, соединения применимы как стабилизаторы различных органических групп, молекулярные

переключатели, а также могут использоваться для экстракции металлов из радиоактивных отходов и в качестве катализаторов различных органических процессов (Рисунок 1).

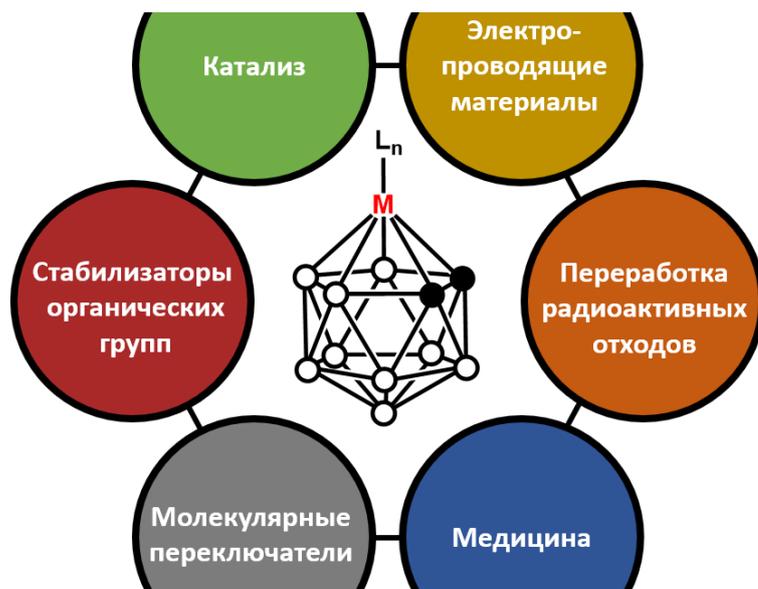


Рисунок 1. Области применения металлокарборанов.

В подавляющем большинстве как реальные, так и потенциальные области применения металлокарборанов требуют той или иной модификации дикарборлидного лиганда, поэтому разработка эффективных методов функционализации данного класса соединений является важной задачей синтетической химии, позволяющей получать соединения с заданным набором свойств.

Функционализация металлокарборанов возможна по различным вершинам, но перспективным является введение заместителя по положению 8-В металлокомплексов, ввиду наибольшей реакционной способности вершины, а также большей симметрии образующихся соединений, что упрощает их характеризацию и предотвращает образование изомерных смесей.

Для данных соединений возможны два направления модификации. Первое заключается в непосредственном получении металлокомплекса из незамещенного *нидо*-карборана, с дальнейшим введением функционального заместителя.

Второй способ подразумевает первоначальную модификацию лиганда, после которой проводится сборка металлокомплекса, что в случае бис(дикарборлидных) комплексов приводит к получению дизамещенных производных, которые также можно получать из незамещенных бис(дикарборлидных комплексов) (Схема 3).

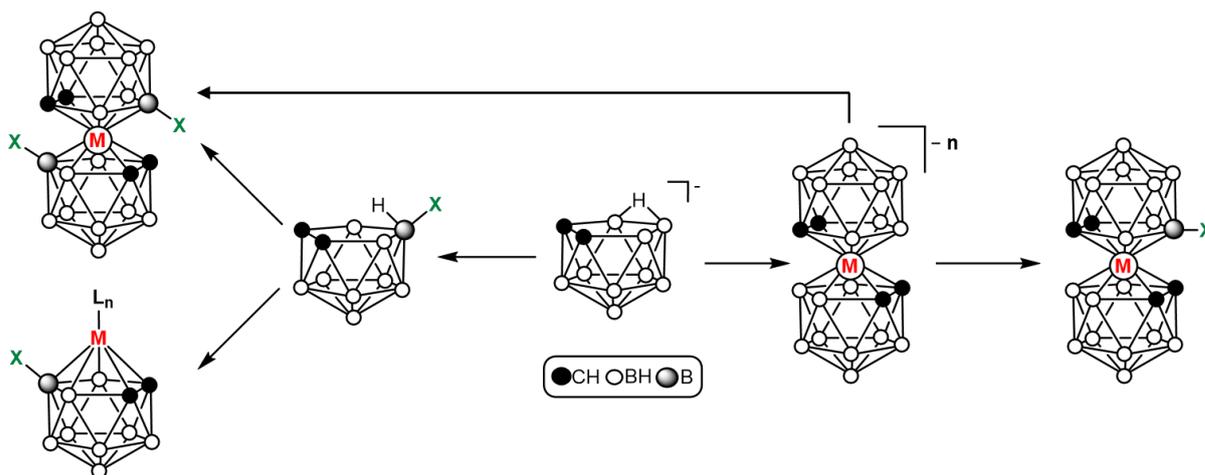


Схема 3. Пути получения 8-В-модифицированных металлакарборанов.

Использование различных подходов позволяет получать комплексы различного строения, координации и с разным количеством заместителей.

Данная работа посвящена синтезу и модификации бис(дикарбороллидных) и полусэндвичевых комплексов металлов VIIIБ группы через введение в борный остов *нидо*-карборанового лиганда нитрильной группы. В связи с этим **целью** данной работы являлась разработка подходов к синтезу 8-В дикарбороллидных комплексов переходных металлов VIIIБ группы.

В задачи работы входило:

1. Синтез и исследование реакционной способности нитрильных производных бис(дикарбороллидных) комплексов кобальта и железа;
2. Изучение реакций комплексообразования *нидо*-карборанил амидинов с металлами VIIIБ группы;
3. Определение состава, строения, спектральных и электрохимических свойств полученных дикарбороллидных комплексов.

В настоящее время основным методом получения функционализированных производных металлакарборанов являются реакции раскрытия циклических оксониевых производных. Но для других борных полиэдров известен также способ модификации, основанный на реакциях нуклеофильного присоединения различных нуклеофилов к активированной тройной связи нитрильных производных.

Получение и модификация таких производных хорошо развиты для додекаборатного, декаборатного, а также ундекаборатного анионов. Данный способ заключается во введении в борный остов нитрильной группы $-N^+\equiv C-R$ и ее дальнейших превращениях.

В случае бис(дикарбороллидных) комплексов метод получения нитрильных производных известен на примере ацето- и бензонитрилов для комплекса кобальта. Но химия этих производных изучена слабо, в литературе отражена только их способность к гидролизу и присоединению аминов (Схема 4).

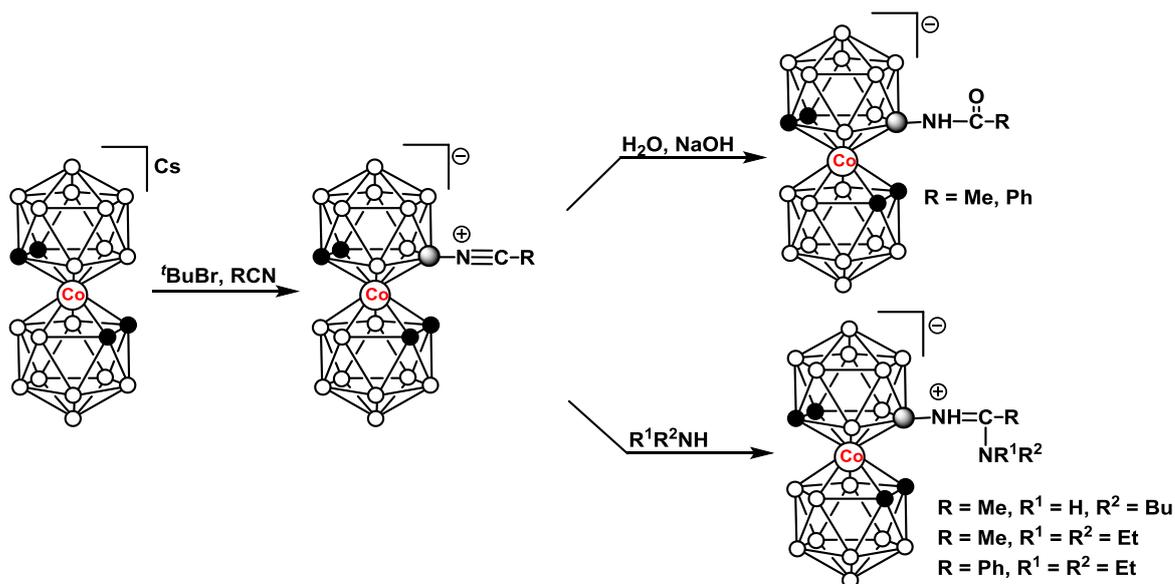


Схема 4. Получение и модификация ацето- и бензонитрильных производных бис(дикарболлида) кобальта.

Данный метод был нами расширен и развит. Так, были впервые получены пропионитрильные производные бис(дикарболлидов) кобальта и железа, полученные путем взаимодействия пропионитрила с цезиевыми солями комплексов в аналогичных литературных условиях. В результате синтезированы ранее не описанные 8-В замещенные зарядкомпенсированные пропионитрильные производные (Схема 5).

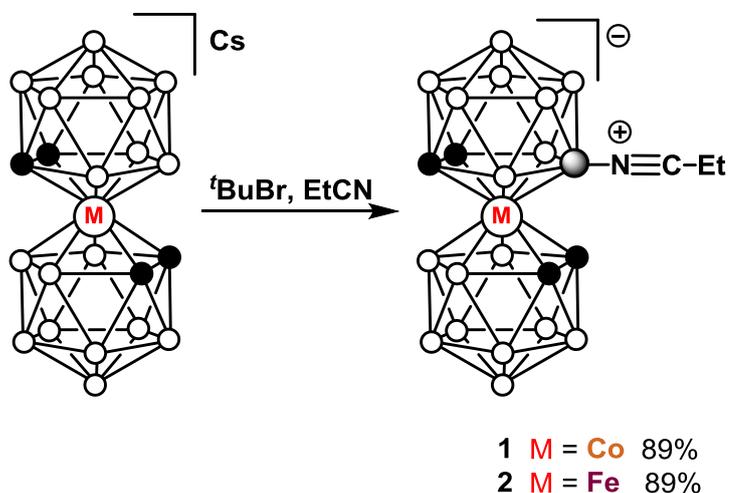


Схема 5. Получение пропионитрильных производных бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа.

Изучен гидролиз полученных соединений, что позволило выделить соответствующие иминолы, при обработке которых триэтиламинном были получены анионные амиды (Схема 6).

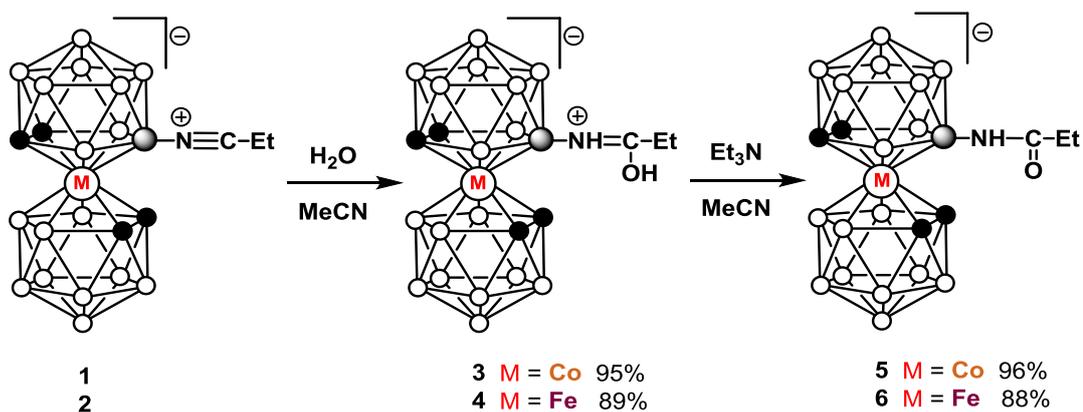


Схема 6. Гидролиз пропионитрилевых производных бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа.

Исследовано нуклеофильное присоединение различных спиртов к пропионитрилевым производным бис(дикарболлидов) кобальта и железа. Во всех случаях реакции со спиртами привели к образованию смесей E и Z изомеров имидатов (Схема 7).

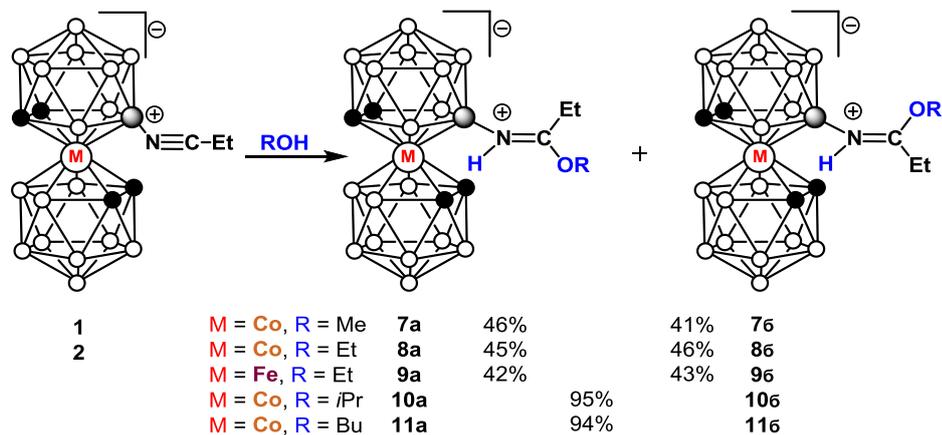


Схема 7. Нуклеофильное присоединение спиртов к пропионитрилевым производным бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа.

Были предприняты попытки разделения полученных смесей E и Z изомеров с помощью метода колоночной хроматографии на силикагеле. В случае коротких алкокси-заместителей (метокси- и этокси-) данное разделение оказалось успешным, тогда как для более длинных алкокси-заместителей после разделения наблюдался быстрый процесс обратной изомеризации при нахождении в растворе. Строение кристалла комплекса **10b** было подтверждено данными рентгено-структурного анализа (РСА) (Рисунок 2).

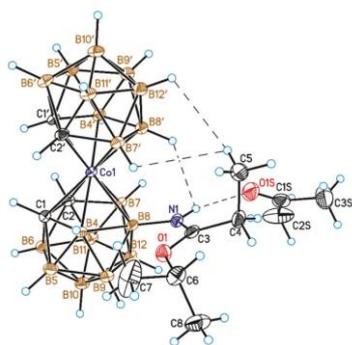


Рисунок 2. РСА комплекса **106**

Нуклеофильное присоединение S-нуклеофилов к пропониитрилиевому производному бис(дикарболлида) кобальта было исследовано в реакциях с тиолами, которые привели к получению тиоимидатов. Аналогично добавлению спиртов, образовались смеси изомеров E и Z, разделение которых оказалось невозможным (Схема 8).

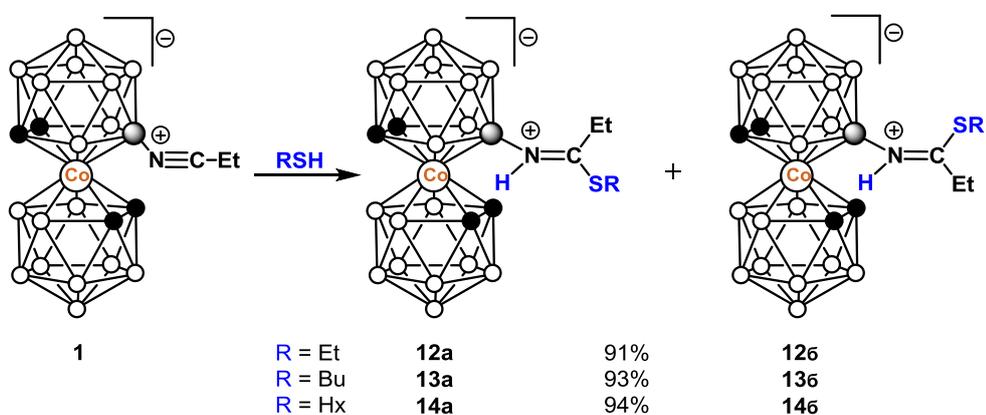


Схема 8. Нуклеофильное присоединение тиолов к пропониитрилиевому производному бис(дикарболлидного) комплекса кобальта.

В ходе изучения реакций нуклеофильного присоединения аминов была получена серия амидинов. При добавлении первичных аминов также наблюдалось образование E/Z изомерной смеси, с преимущественным образованием Z-изомера (Схема 9).

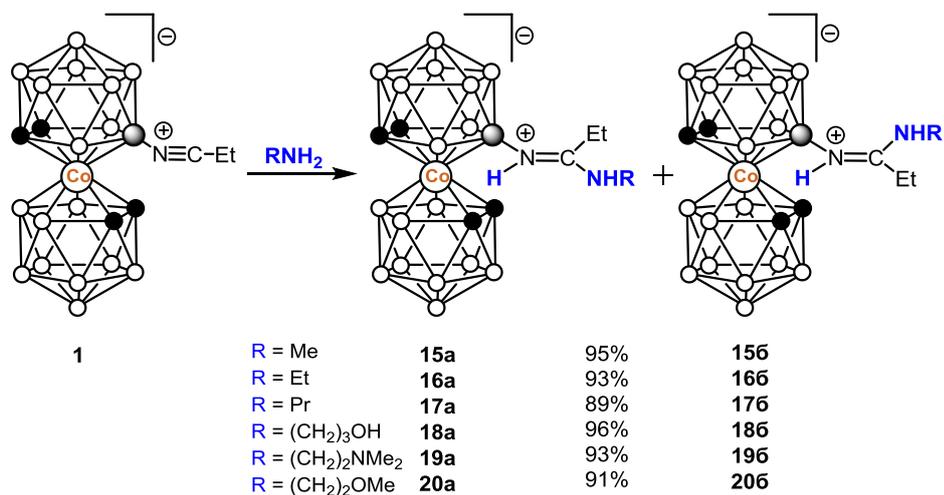


Схема 9. Нуклеофильное присоединение первичных аминов к пропионитрилевому производному бис(дикарболлидного) комплекса кобальта.

В случае присоединения вторичных аминов наблюдалось образование только E-изомеров с высокими выходами (Схема 10).

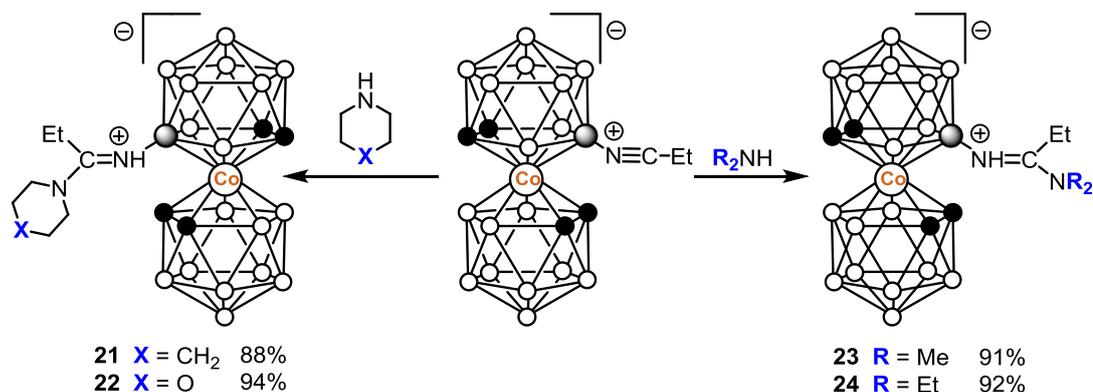


Схема 10. Нуклеофильное присоединение вторичных аминов к пропионитрилевому производному бис(дикарболлидного) комплекса кобальта.

Предполагаемое строение некоторых комплексов было подтверждено методом РСА (Рисунок 3).

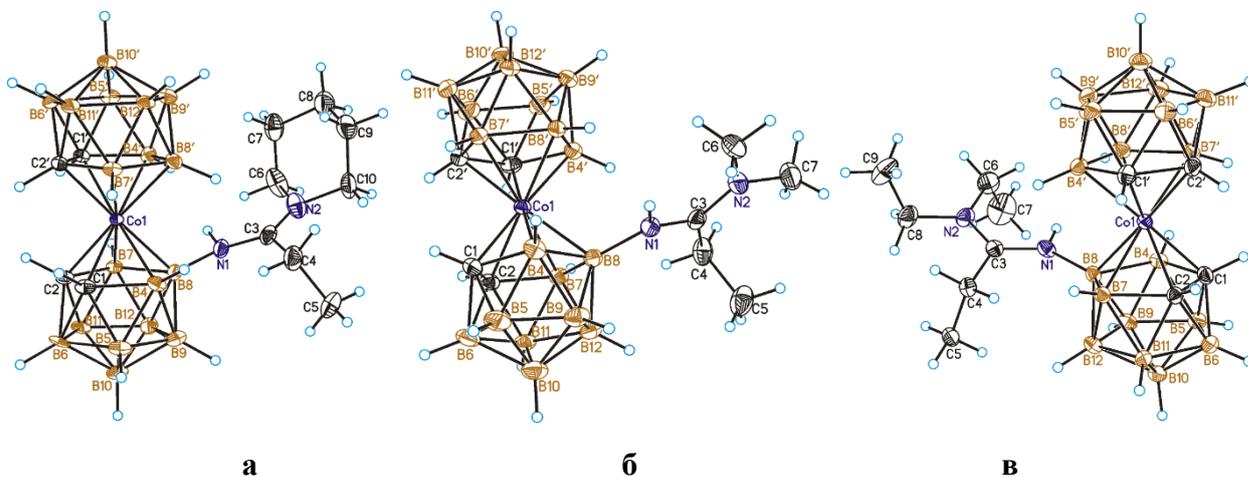


Рисунок 3. РСА комплексов **21(а)**, **23(б)**, **24(в)**.

В качестве промежуточного вывода стоит отметить, что в выбранном ряду нуклеофилов наиболее легко происходит присоединение аминов, которое нацело проходит при комнатной температуре в течение первых 5-10 минут. Реакции с тиолами требуют большего реакционного времени, но также легко протекают при комнатной температуре, тогда как реакции со спиртами требуют проведения реакции при нагревании.

Помимо изучения реакционной способности нитрильной группы в полученных пропионитрильных производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа, нами была изучена возможность протекания внутримолекулярной циклизации на примере иминола **3** бис(дикарболлида) кобальта, синтезированного в ходе данного исследования. Так, проведение реакции в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) под микроволновым излучением при 200 °С привело с низкими выходами к образованию смеси изомерных комплексов **25** и **26**, содержащих внутримолекулярные мостики. При этом комплекс **25** представляет собой производное, в котором активируется ВН связь восьмого атома бора при втором (незамещенном) дикарболлидном лиганде, тогда как комплекс **26** представляет собой уникальное производное с внутримолекулярным мостиком в одном дикарболлидном лиганде, полученном активацией ВН связи двенадцатой борной вершины (Схема 11).

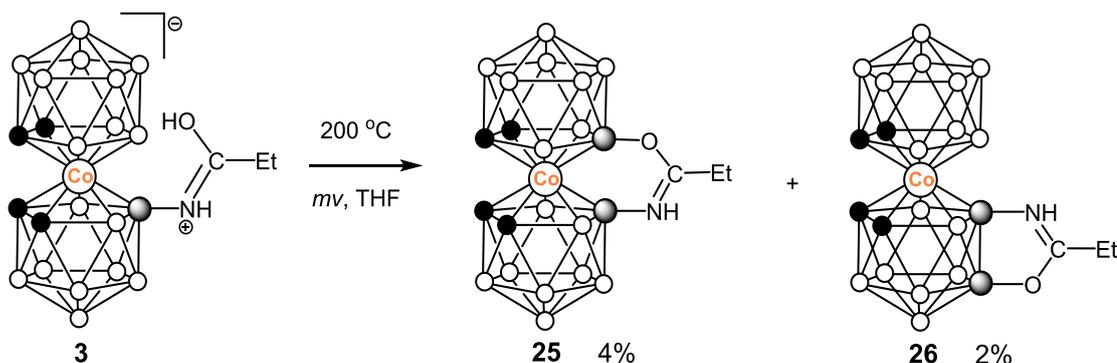


Схема 11. Проведение внутримолекулярной циклизации иминола **3** в микроволновом реакторе.

Проведение реакции при микроволновом излучении в нашем случае позволяет проводить нагрев только до 200 °С. Для исследования поведения соединения при более высоких температурах было использовано длительное кипячение иминола **3** в нитробензоле ($t_{\text{кип}} = 210,9$ °С), что привело к образованию уже знакомых комплексов **25** и **26**, но также было обнаружено образование еще одного продукта реакции **27** (Схема 12).

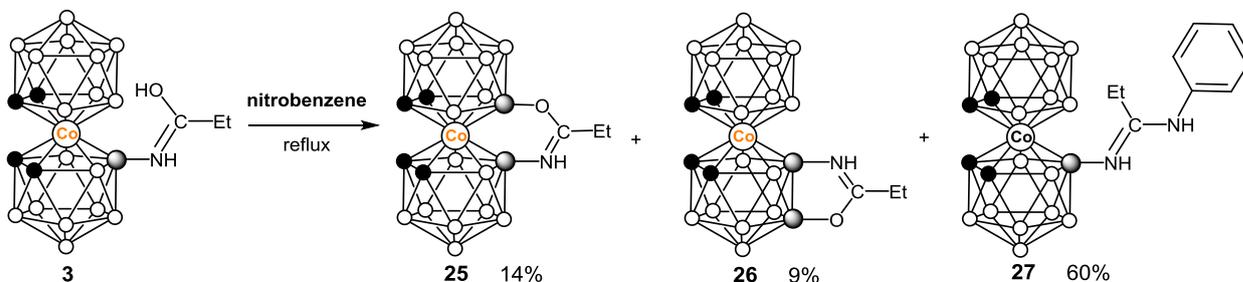


Схема 12. Проведение внутримолекулярной циклизации иминола **3** в нитробензоле.

Установить строение неизвестного ранее соединения **27** удалось с помощью метода РСА (Рисунок 4), после чего это же соединение было получено при проведении

встречного синтеза, а именно реакцией пропионитрилевого производного бис(дикарболлида) кобальта с анилином (Схема 13).

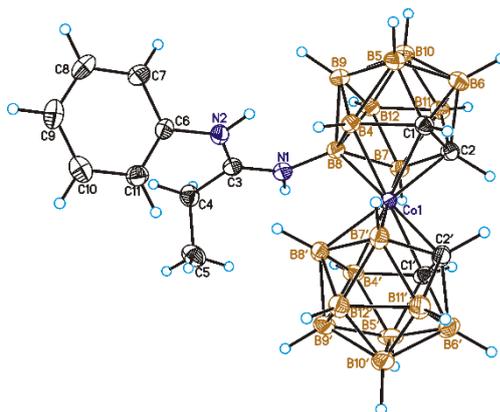


Рисунок 4. Данные РСА комплекса **27**

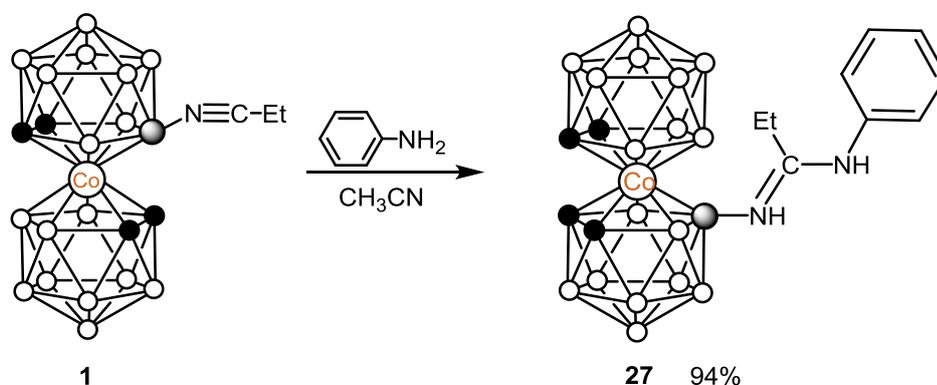


Схема 13. Встречный синтез комплекса **27**.

Также было изучено поведение иминола **3** при его кипячении в додекане ($t_{\text{кип}} = 216,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Схема 14). Использование более высоких температур показало возможность отщепления воды и образование 5-членного мостикового производного В-С-N-В (Рисунок 5).

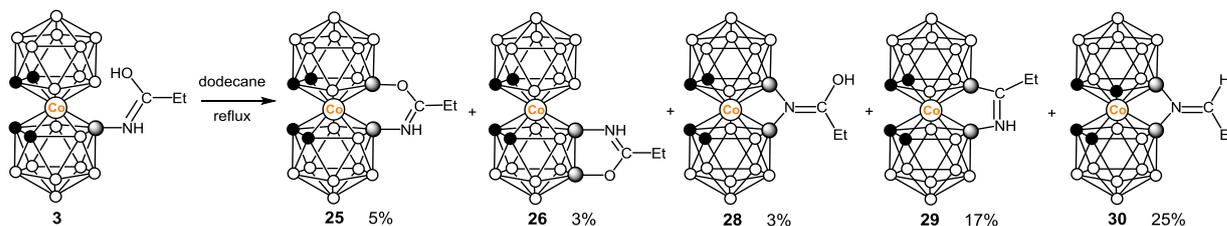


Схема 14. Внутримолекулярная циклизация иминола **3** в додекане.

Строение комплекса **29** было подтверждено методом РСА (Рисунок 5).

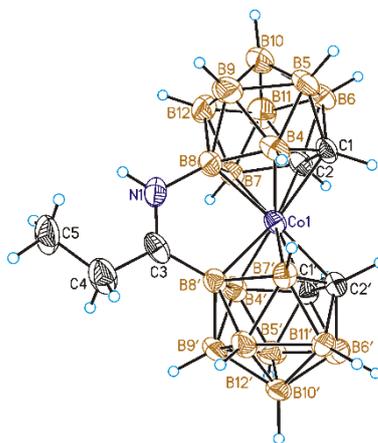


Рисунок 5. Данные РСА комплекса **29**.

Таким образом, нами предложен альтернативный оксониевым производным подход к модификации бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов VIII группы через введение в их остов нитрильной группы. Изучение реакционной способности пропионитрильных производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа на примере реакций нуклеофильного присоединения спиртов, тиолов и аминов показало универсальность данного метода и возможность получения различных классов соединений на основе металлокарборанов.

Сравнивая оба подхода к модификации бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов можно сделать следующие выводы:

1. Оба типа модификации отличаются простотой синтеза.
2. Использование того или иного подхода позволяет получать производные с различной длиной цепочки-спейсера между кластером и функциональной группой. В случае нитрильных производных она является более короткой.
3. Производные, получаемые через нитрильную группу в подавляющем большинстве случаев являются нейтральными, тогда как в случае раскрытия циклических оксониевых производных общий заряд соединения зависит от используемого нуклеофила.
4. Из оксониевых производных невозможно прямое получение мостиковых продуктов.

Часть II. Изучение реакций комплексообразования *нидо*-карборанил амидинов с металлами VIII группы.

Нитрильные производные *нидо*-карборана схожи по реакционной способности с бис(дикарболлидными), но их важным свойством является наличие открытой пентагональной грани у *нидо*-карборанового полиэдра, в результате чего они могут выступать в качестве лигандов в реакциях комплексообразования, образуя дикарболлидные комплексы различного строения. Это позволяет реализовать второй подход к синтезу 8-В замещенных металлокарборанов, основанный на первичной модификации *нидо*-карборанового лиганда с последующей сборкой комплекса.

Согласно литературным данным, использование карбораниламидинов в реакциях с комплексными солями Ni и Pd приводило к образованию металлокарборанов с

дополнительной координацией бокового заместителя при *нидо*-карборановом лиганде с центральным атомом металла по κ^1 -N или κ^2 -N типу (Схема 15).

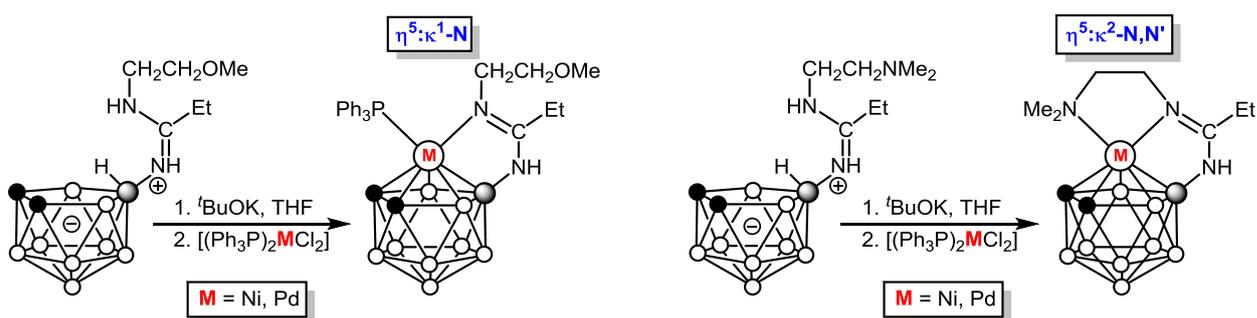


Схема 15. Получение металлакарборанов на основе 10-В-замещенных карбораниламидинов.

По ранее разработанной в нашей лаборатории методике нами было синтезировано пропионитрильное производное *нидо*-карборана. Далее, реакциями нуклеофильного присоединения первичных аминов по тройной связи нитрильной группы была получена серия зарядкомпенсированных амидинов с целью изучения использования данных производных в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с другими переходными металлами VIII группы, такими как родий, рутений и железо (Схема 16).

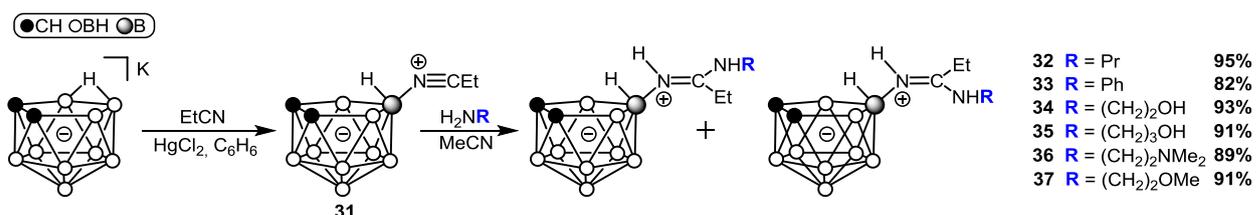


Схема 16. Получение 10-В-замещенных карбораниламидинов.

Так, было показано, что реакция амидина **32** с комплексом циклооктадиенхлорида родия приводит к получению полусэндвичевого комплекса родия(I), в котором металл координируется дикарболлидным лигандом по η^5 -типу (Схема 17). Заместитель в данном случае не принимает участия во взаимодействии с металлом-комплексообразователем.

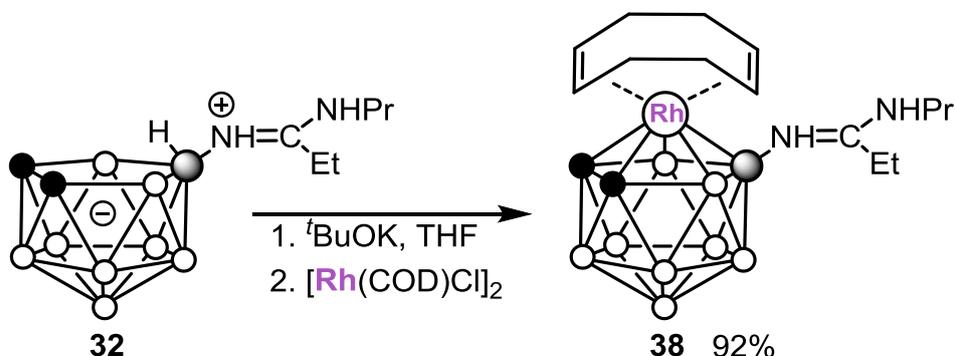


Схема 17. Комплексообразование амидина **32** с $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

В то же время реакция карбораниламидина **32** с трифенилфосфиновым комплексом хлорида рутения(II) привела к получению комплекса **39** сэндвичевого типа (Схема 18).

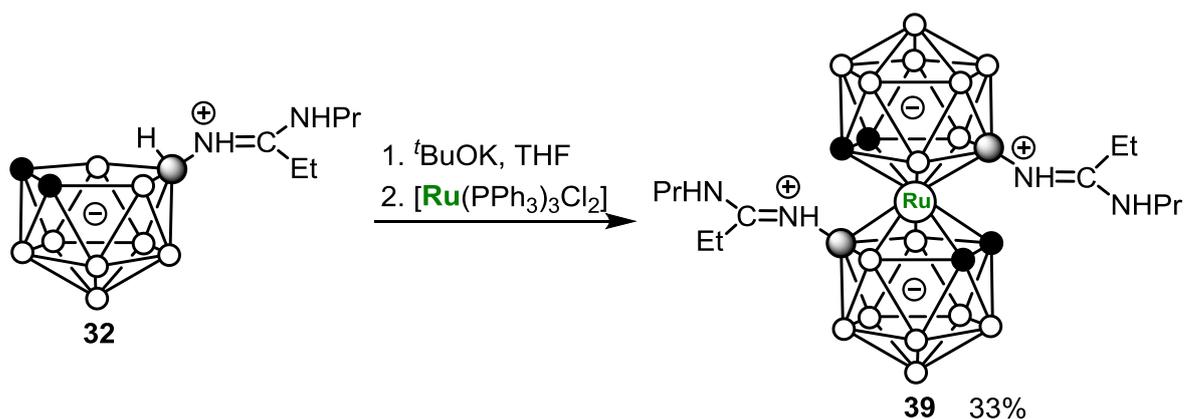


Схема 18. Комплексообразование амида **32** с $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$.

При проведении реакции амида **37** в тех же условиях с дальнейшим добавлением бидентантных фосфиновых лигандов, таких как dppm , dppe , dppp была выделена серия полусэндвичевых комплексов **40-42**, соответственно, в которых металл координируется нидо-карборановым лигандом по η^5 -типу (открытой пентагональной гранью дикарбороллидного дианиона), а также наблюдается κ^1 -координация бокового заместителя одним из атомов азота амидинового фрагмента (Схема 19).

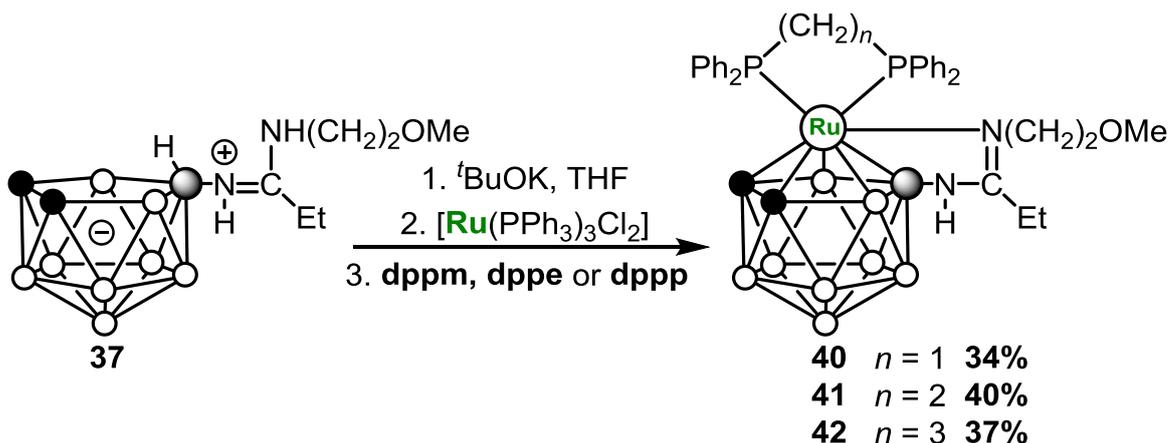


Схема 19. Синтез рутенакарборанов η^5, κ^1 -N-типа на основе амида **37**.

Строение всех полученных комплексов было подтверждено данными РСА (Рисунок 6).

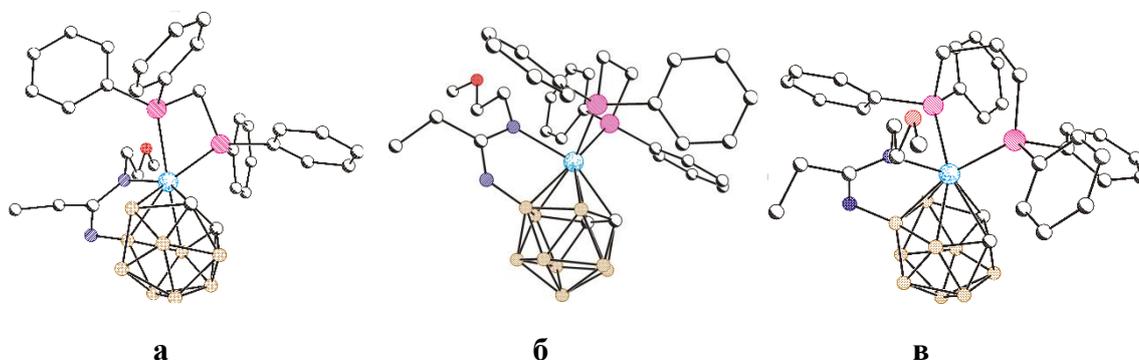


Рисунок 6. РСА комплексов **40(a)**, **41(b)**, **42(v)**.

С помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) для полученных комплексов **40-42** были определены потенциалы окисления Ru(II)/Ru(III) и Ru(III)/Ru(IV) (Таблица 1).

Таблица 1. Данные ЦВА для рутениевых комплексов **40 – 42**.

Комплекс	Ru(II)/Ru(III)				Ru(III)/Ru(IV)	
	E_{pa} , mV	E_{pc} , mV	$E_{pa} - E_{pc}$, mV	$E_{1/2}$, mV	E_{pa} , mV	E_{pc} , mV
40	-106	-175	68	-140	804	-
41	-45	-129	83	-87	890	-
42	16	-69	86	-26	986	-

Исследование показало, что для комплексов характерен обратимый переход Ru(II)-Ru(III) (Рисунок 7).

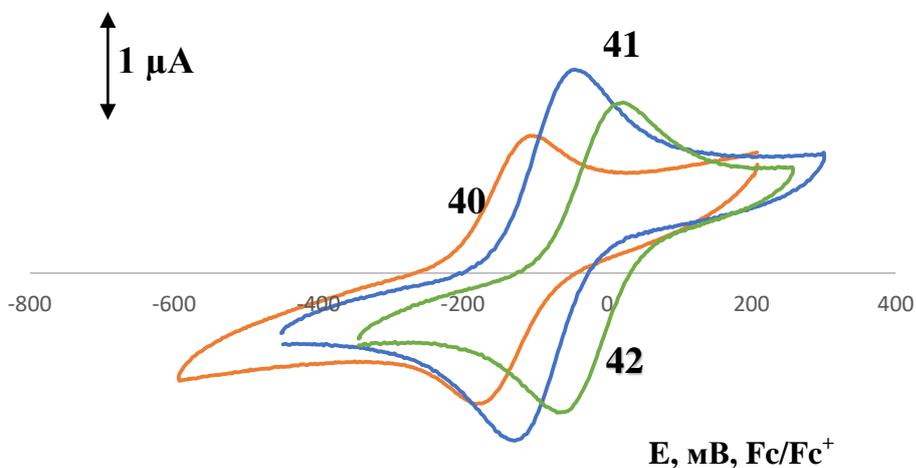


Рисунок 7. Вольтамперограмма переходов Ru(II)-Ru(III) полусэндвичевых комплексов **40 – 42**.

Наряду с этим наблюдается необратимый переход, соответствующий окислению производного Ru(III) – Ru(IV) (Рисунок 8).

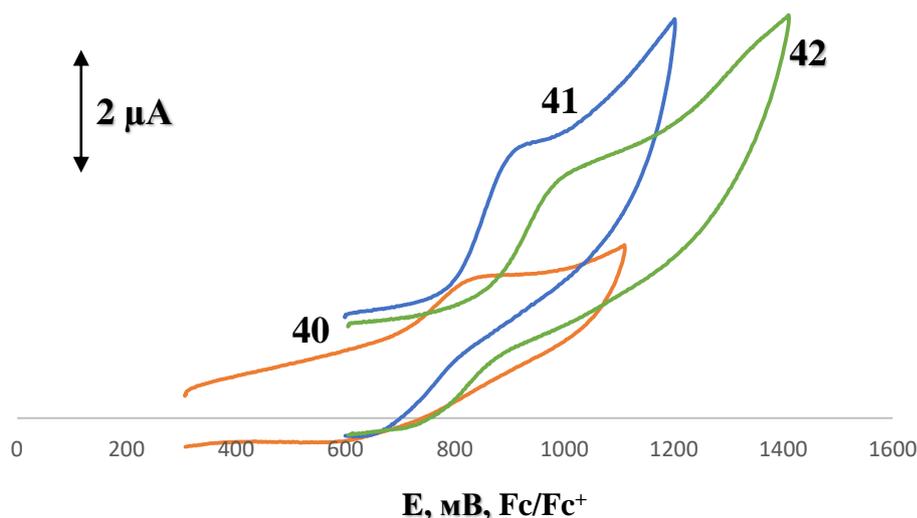


Рисунок 8. Вольтамперограмма переходов Ru(III)-Ru(IV) полусэндвичевых комплексов **40** – **42**.

Как и в случае близких по строению производных на основе незамещенного *нидо*-карборанового лиганда, увеличение длины метиленового фрагмента в структуре дифосфинового лиганда ведет к увеличению потенциала окисления комплекса. Наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом: при увеличении длины метиленовой цепи происходит снижение углового напряжения в дифосфине, а также отдаление атомов фосфора друг от друга, что в свою очередь затрудняет процесс окисления и делает комплекс более устойчивым.

На примере соединения **42** была исследована прочность связи Ru-N амидинового фрагмента. Для этого раствор комплекса **42** в ацетонитриле был подкислен соляной кислотой, в результате чего наблюдался разрыв каппа-координации металла с азотом и образование комплекса **43**, в котором металл координируется *нидо*-карборановым лигандом только по η^5 -типу, а в качестве одного из лигандов присоединяется атом хлора (Схема 20).

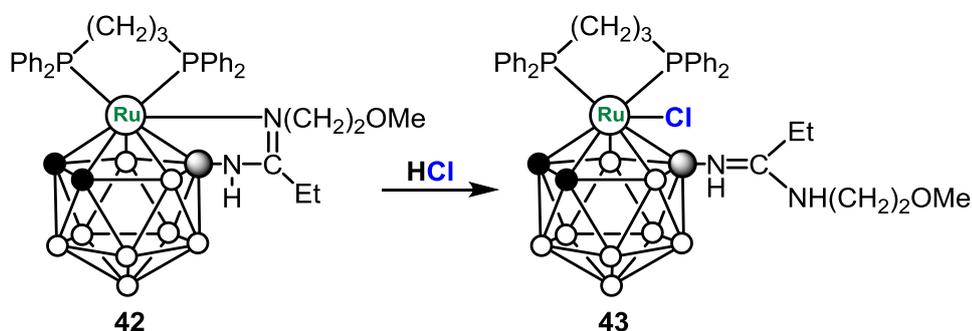


Схема 20. Взаимодействие комплекса **42** с HCl.

Образование комплекса **43** было подтверждено данными РСА (Рисунок 9).

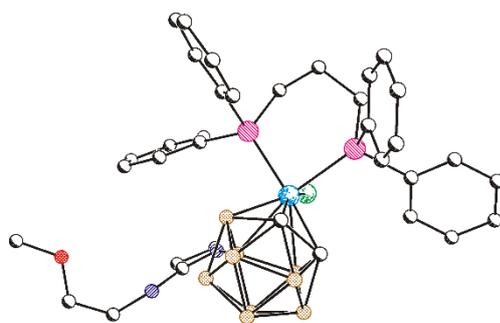


Рисунок 9. РСА комплекса **43**.

Для комплекса **43** также были получены результаты ЦВА (Таблица 2).

Таблица 2. Данные циклической вольтамперометрии для комплексов **39 – 40**.

Комплекс	Ru(II)/Ru(III)				Ru(III)/Ru(IV)	
	E_{pa} , mV	E_{pc} , mV	$E_{pa} - E_{pc}$, mV	$E_{1/2}$, mV	E_{pa} , mV	E_{pc} , mV
42	16	-69	86	-26	986	-
43	88	31	57	60	-	-

Комплекс **43** характеризуется более высоким значением потенциала окисления по сравнению с соединением **42**, что говорит о его большей окислительной стабильности (Рисунок 10).

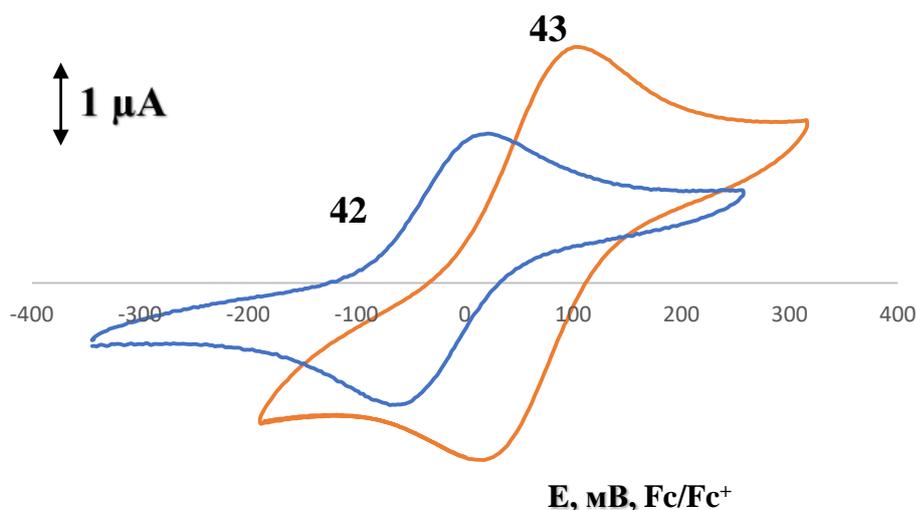
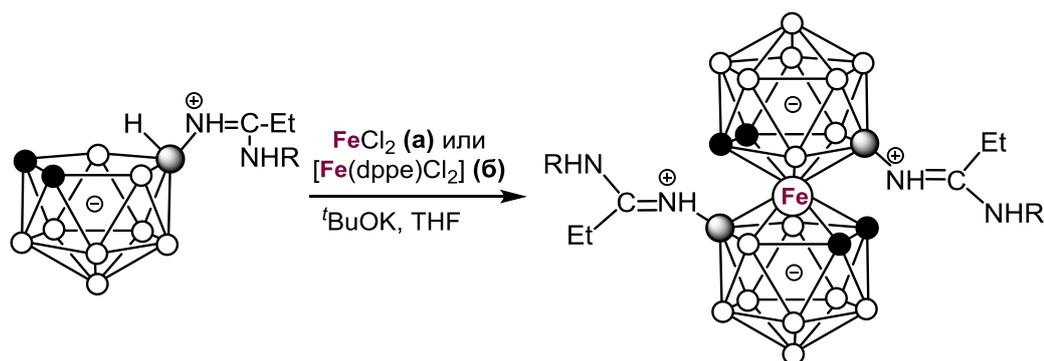


Рисунок 10. Вольтамперограмма переходов Ru(II)-Ru(III) для полусэндвичевых комплексов **42 – 43**.

Кроме того, значение потенциала перехода Ru(II)-Ru(III) для комплекса **43** существенно выше по сравнению с соответствующим потенциалом комплекса на основе незамещенного *нидо*-карборана, что говорит об акцепторном характере иминиевого заместителя.

Далее было изучено взаимодействие полученных *нидо*-карборанил амидинов **32-36** в реакциях комплексообразования с железом(II). В качестве источника железа(II) использовался хлорид железа(II) или его комплекс с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. В

результате были получены симметрично замещенные нейтральные бис(дикарболлидные) комплексы железа(II) (Схема 21).



		a	б
32	R=Pr	44	81% -
33	R=Ph	45	87% 52%
34	R=(CH ₂) ₂ OH	46	0% 85%
35	R=(CH ₂) ₃ OH	47	0% 73%
36	R=(CH ₂) ₂ NMe ₂	48	0% 39%

Схема 21. Получение дизамещенных бис(дикарболлидных) комплексов железа(II).

Строение комплексов **44** и **47** было подтверждено данными РСА (Рисунок 11).

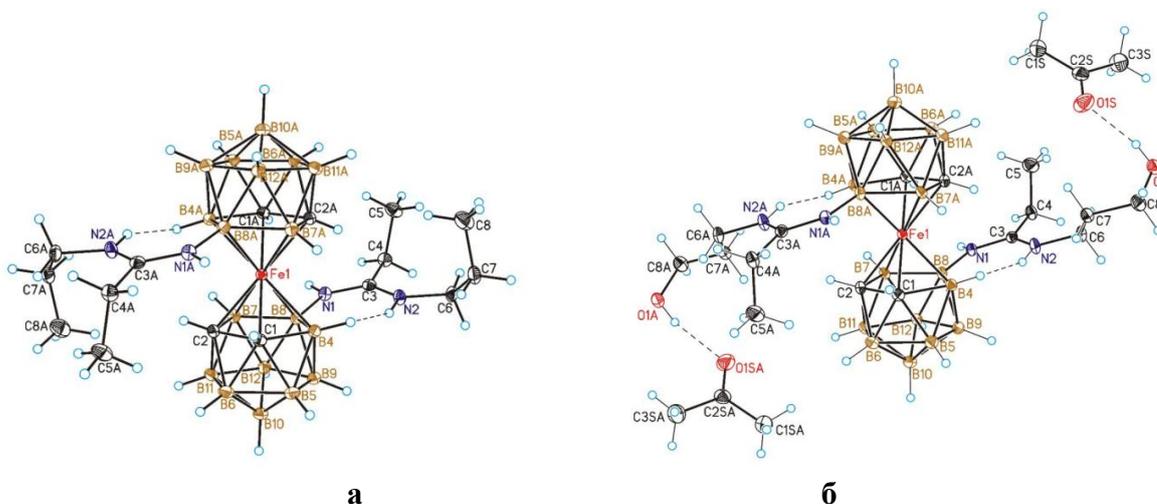


Рисунок 11. РСА комплексов **44**(а), **47**(б).

Следует отметить, что полученные комплексы являются редкими представителями бис(дикарболлидных) комплексов железа(II). Из литературы известно, что такие комплексы обычно крайне нестабильны на воздухе и быстро окисляются до комплексов железа(III). Введение двух иминиевых заместителей приводит к стабилизации степени окисления +2, что было дополнительно подтверждено методом ЦВА. Так, на полученных вольтамперограммах комплексов **44-48** наблюдается увеличение потенциала окисления Fe(II)/Fe(III) по сравнению с незамещенным комплексом бис(дикарболлида) железа(III) (Таблица 3, Рисунок 12).

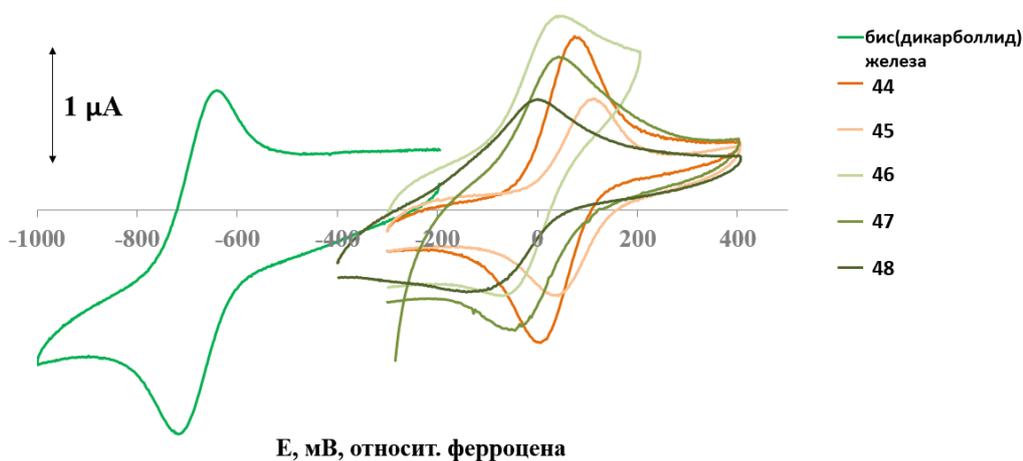


Рисунок 12. Вольтамперограммы переходов Fe(II)-Fe(III) для комплексов **44** – **48**.

Таблица 3. Данные ЦВА для бис(дикарболлидных) комплексов железа **44** – **48**.

Fe(II)-Fe(III)					
Комплекс	E_{pa} , V	E_{pc} , V	$E_{pa} - E_{pc}$, mV	$E_{1/2}$, V	$\Delta E_{1/2}$, V
Бис(дикарболлид) железа	-0.83	-0.90	77	-0.87	-
44	-0.11	-0.18	72	-0.15	+0.72
45	-0.08	-0.16	74	-0.12	+0.75
46	-0.17	-0.27	102	-0.22	+0.65
47	-0.15	-0.24	88	-0.19	+0.68
48	-0.19	-0.29	100	-0.24	+0.63

Кроме того, по сравнению с иминиевыми, диоксониевые и дисульфониевые производные бис(дикарболлидных) комплексов железа(II), обладают большими потенциалами окисления Fe(II)/Fe(III), что может быть объяснено наличием атомов водорода при атомах азота боковых заместителей в иминиевых комплексах (Рисунок 13).

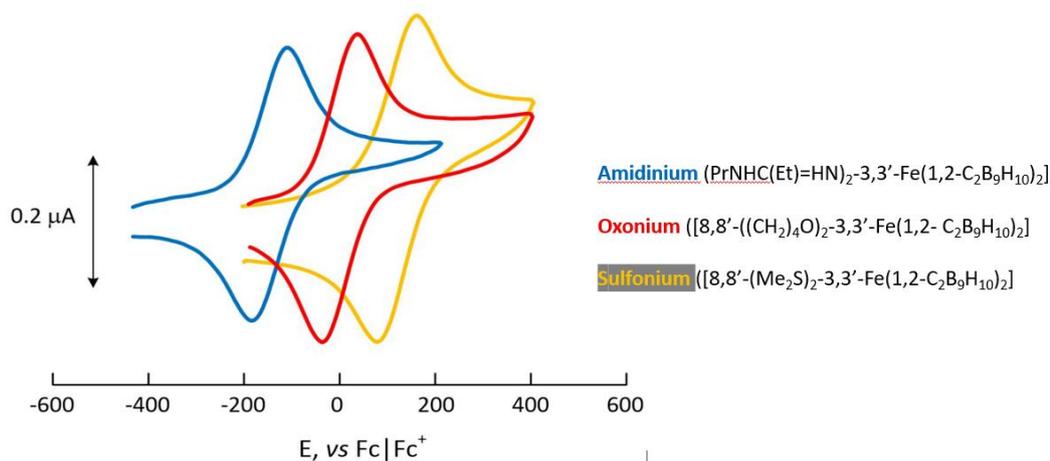


Рисунок 13. Сравнение кривых ЦВА перехода Fe(II)/Fe(III) для дизамещенных бис(дикарболлидных) комплексов с -ониевыми группами.

Таким образом, в рамках данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Развита новый подход к модификации бис(дикарболлидных) комплексов кобальта и железа, основанный на присоединении нуклефилов к активированной тройной связи их нитрильных производных.
2. В ходе изучения реакций нуклеофильного присоединения спиртов, тиолов и аминов по тройной связи пропионитрильных производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа получен широкий ряд имидатов, тиоимидатов и амидинов различного строения.
3. Изучены термические превращения иминола на основе бис(дикарболлида) кобальта в диапазоне 200–220 °С. Установлено, что образуются продукты внутримолекулярной циклизации различного состава и строения.
4. Изучено взаимодействие зарядкомпенсированных *нидо*-карборанил амидинов с рядом солей переходных металлов VIII группы. Обнаружено, что в случае железа образуются устойчивые сэндвичевые комплексы железа(II), родия – полусэндвичевые, а для рутения строение образующихся комплексов зависит от заместителя в исходном карборановом лиганде.
5. Обнаружена зависимость потенциала окисления рутениевых комплексов от строения фосфинового лиганда.
6. Показано, что введение иминовых заместителей в бис(дикарболлид) железа приводит к значительному увеличению потенциала окисления Fe(II)/Fe(III) по сравнению с незамещенным комплексом.