

КЛАСТЕРНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В 1-(η^6 -1,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ)-3(6)-ХЛОРИЗОНИДО-1,2,4-РУТЕНАДИКАРБАУНДЕКАБОРАНЕ

В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев

Московский государственный университет природообустройства

Поступила в редакцию 20.11.2013 г.

Аннотация. Изучена термическая *isonido* \rightarrow *closo* перегруппировка в комплексах 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-3-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**I**) и 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-6-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**II**). Кроме того, наблюдался взаимный переход изомерных соединений **I** и **II** друг в друга. Строение всех продуктов было установлено с помощью спектроскопии ЯМР 1H и $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$.

Ключевые слова: изонидо-металлакарборан, комплексы рутения, кластерная перегруппировка, изомеризация.

Abstract. It was studied thermal *isonido* \rightarrow *closo* rearrangement in the complexes of 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-3-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**I**) and 1-(η^6 -1,4- $C_6H_4Me_2$)-6-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (**II**). In addition, there was a mutual transition of isomeric compounds **I** and **II** each other. Structures of all the products were determined by 1H and $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$ NMR spectroscopy.

Keywords: isonido-carbaborane, complexes of ruthenium, cluster rearrangement, isomerization.

Ранее нами было найдено, что нагревание эквивалентных количеств *nido*-5,6-дикарбадекаборана $C_2B_8H_{12}$ и трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорида $RuCl_2(PPh_3)_3$ в растворе аренового растворителя в присутствии двукратного избытка *N,N,N',N'*-тетраметилнафталин-1,8-диамина (*tmnda*) до 80-85 °С приводит либо к смеси изомерных продуктов 1-(η^6 -Ar)-3-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ и 1-(η^6 -Ar)-6-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (Ar = 1,4- $C_6H_4Me_2$, 1,3,5- $C_6H_3Me_3$), которые удается разделить на индивидуальные изомеры хроматографией на силикагеле, либо преимущественно к одному изомеру 1-(η^6 -Ar)-3-Cl-*isonido*-1,2,4- $RuC_2B_8H_9$ (Ar = 1,4- MeC_6H_4 , Pr, C_6H_6 , C_6H_5M) [1]. Также образование двух изомерных комплексов было нами обнаружено при проведении реакции в отсутствие *tmnda* [2,3].

Для того чтобы определить, имеет ли место взаимное превращение изомерных комплексов при их образовании, нами был проведен ряд отдельных экспериментов. В качестве модельных соединений были взяты комплексы **I** и **II**.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакции проводили в атмосфере аргона, с использованием абсолютных растворителей, приготовленных по стандартным методикам. Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку кристаллизацией осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Merck 63-210 мкм (Aldrich) Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" (1H 400.13 МГц; ^{11}B 128.33 МГц).

Эксперимент 1. Раствор комплекса **I** (**II**) (15 мг, 0.041 ммоль) в 1 мл *d*¹⁰-*n*-ксилола, помещенный в ампулу для регистрации спектров ЯМР, нагревали на масляной бане при температуре 85 °С в течение 7 ч. С помощью спектроскопии ЯМР и $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$ установлено, что изомер **I** перешел в **II** на 3%, а изомер **II** перешел в изомер **I** на 25%.

Эксперимент 2. Одноргорлую колбу с комплексом **I** (**II**) (112 мг, 0.309 ммоль) погрузили в масляную баню, нагретую до 165 °С. Через 15 мин реакционную массу охладили. Образовавшуюся смесь изомеров хроматографировали на силикагеле (63-210 мкм), элюируя бензолом. В результа-

те были собраны четыре оранжевые фракции: 1) комплекс **I** ($R_f = 0.62$; 51 мг, 46%); 2) комплекс **II** ($R_f = 0.53$; 31 мг, 28%); 3) смесь комплексов **III** и **IV** ($R_f = 0.31$; 14 мг, 13%); 4) комплекс **V** ($R_f = 0.20$; 11 мг, 10%). После кристаллизации смеси **III** и **IV** из системы растворителей CH₂Cl₂/n-гексан получены два вида кристаллов: желтые (комплекс **IV**, 4 мг) и красные (сокристаллизат комплексов **III** и **IV** в соотношении 3.5:1; 5 мг).

1-(η⁶-1,4-Диметилбензол)-9-хлор-изонидо-1,2,4-рутенадикарбаундекаборан (III). (Все данные получены для смеси комплексов **III** и **IV** в соотношении 3.5:1. В спектрах ЯМР сигналы комплекса **III** определены путем вычитания сигналов изомерного комплекса **IV**). ЯМР ¹H (400.13 МГц, C₆D₆): 4.77 д.д., 2H, ³J_{AB} = 6.0, ⁴J(2,6) = ⁴J(3,5) = 1.1 (Ar, H-2,3 (или 5,6)); 4.67 д.д., 2H, ³J_{AB} = 6.0, ⁴J(5,3) = ⁴J(6,2) = 1.1 (Ar, H-5,6 (или 2,3)); 3.66 уш. с., 1H, (CH_{карб}); 3.60 уш. с., 1 H, (CH_{карб}); 1.44 с., 6H (Me). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 60.9 д., 1B, ¹J(B,H) = 163.1 (B-3); 20.0 с., 1B (B-9); 2.3 д., 1B, ¹J(B,H) = 139; -3.0 д., 1B, ¹J(B,H) = 145; -12.6 д., 1B, ¹J(B,H) ~ 150; -20.5 д., 1B, ¹J(B,H) = 159; -24.2 д., 1B, ¹J(B,H) ~ 140; -38.9 д., 1B, ¹J(B,H) = 152. Для C₁₀H₁₉B₈ClRu (362.26) вычислено (%): C, 33.16; H, 5.29. Найдено (%): C, 33.40; H, 5.56.

1-(η⁶-1,4-Диметилбензол)-8-хлор-κлозо-1,2,3-рутенадикарбаундекаборан (IV). ЯМР ¹H (400.13 МГц, C₆D₆): 5.37 уш. с., 1H (CH_{карб}); 5.00 уш. с., 1H (CH_{карб}); 4.42 с., 4H (Ar); 1.36 с., 6H (Me). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, C₆D₆): 15.4 с., 1B (B-8); 6.9

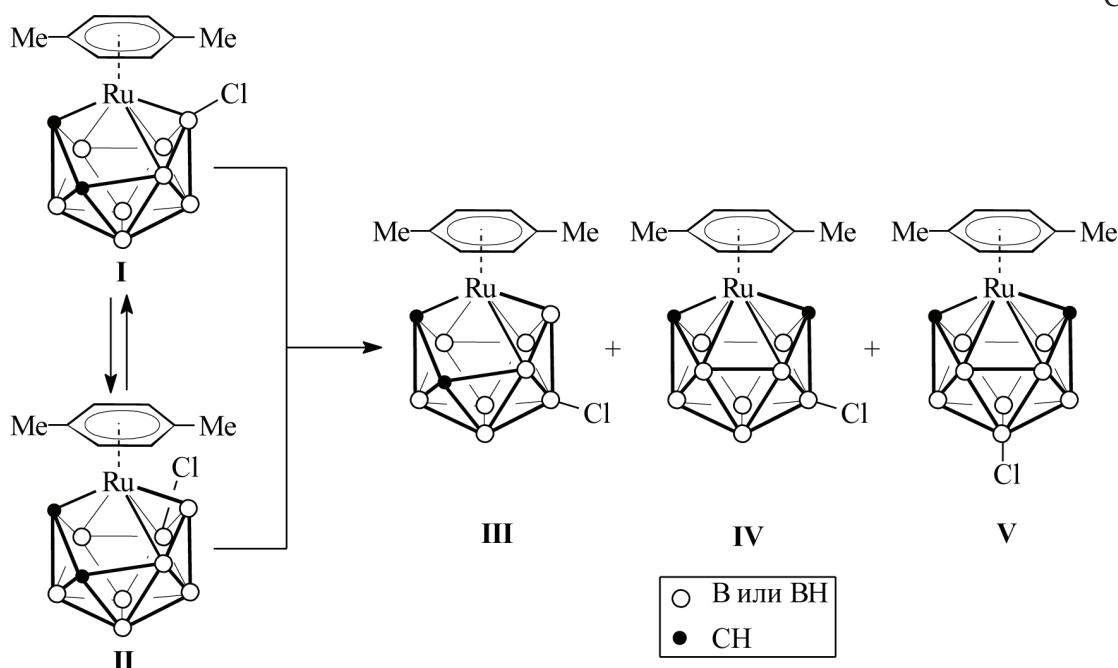
д., 1B, ¹J(B,H) = 153 (B-9); -9.2 д., 2B, ¹J(B,H) = 152; -12.5 д., 2B, ¹J(B,H) = 150; -24.1 д., 2B, ¹J(B,H) = 140. Для C₁₀H₁₉B₈ClRu (362.26) вычислено (%): C, 33.16; H, 5.29. Найдено (%): C, 32.85; H, 5.06.

1-(η⁶-1,4-Диметилбензол)-10-хлор-κлозо-1,2,3-рутенадикарбаундекаборан (V). ЯМР ¹H (400.13 МГц, C₆D₆): 5.27 уш. с., 2H (CH_{карб}); 4.43 с., 4H (Ar); 1.38 с., 6H (Me). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, C₆D₆): 9.0 д., 2B, ¹J(B,H) = 159; -6.8 с., 1B (B-10); -10.4 д., 2B, ¹J(B,H) = 128; -11.2 д., 2B, ¹J(B,H) = 126; -18.6 д., 1B, ¹J(B,H) = 136 (B-11). Для C₁₀H₁₉B₈ClRu (362.26) вычислено (%): C, 33.16; H, 5.29. Найдено (%): C, 33.61; H, 5.45.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вначале изомеры **I** и **II** в растворе d¹⁰-n-ксилола нагревали в течение 7 ч при температуре 85 °С (здесь и далее изменения в составе комплексов контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹¹B/¹¹B{¹H}). Оказалось, что в этих условиях изомер **I** перешел в **II** на 3%, в то время как изомер **II** перешел в изомер **I** на 25%. В следующем эксперименте осуществляли нагрев комплексов **I** и **II** до образования расплава и в этом состоянии их выдерживали в течение 15 мин при температуре 165 °С (**I**: т. пл. 161 °С; **II**: т. пл. 148 °С). Интересно, что в отличие от первого опыта, здесь были получены смеси изомерных комплексов **I** и **II** с равным соотношением - 1.6:1, при этом в состав смесей входили и новые рутенакарбораны *изонидо*- и *κлозо*-строения (схема 1).

Схема 1.



Продукты выделяли из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, однако комплексы **III** и **IV** разделить этим способом не удалось. После кристаллизации смеси **III** и **IV** из системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гексан были получены два вида кристаллов: желтые (комплекс **IV**) и красные (сокристаллизат комплексов **III** и **IV** в соотношении 3.5:1). Индивидуальные соединения **IV** и **V**, а также смесь **III** и **IV** были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (сигналы комплекса **III** определены путем вычитания сигналов изомерного комплекса **IV** из спектра смеси). В спектрах ЯМР ^{11}B комплексов **IV** и **V** в соответствии с симметрией C_s присутствуют четыре дублетных сигнала в интервале $\delta -24 - +16$ м.д. и один синглетный сигнал с $\delta +15.4$ и -6.8 для **IV** и **V** соответственно. В спектре комплекса **III** набор из семи дублетных сигналов и одного синглетного ($\delta +20.0$ м.д.) наблюдается в более широком интервале $\delta -39 - +61$ м.д. Слабополюный сигнал в последнем случае ($\delta +60.9$ м.д.) свидетельствует о наличии координационно ненасыщенного атома бора. Синглетные сигналы в спектрах комплексов **III-V** указывают на присутствие заместителя в карборановом каркасе.

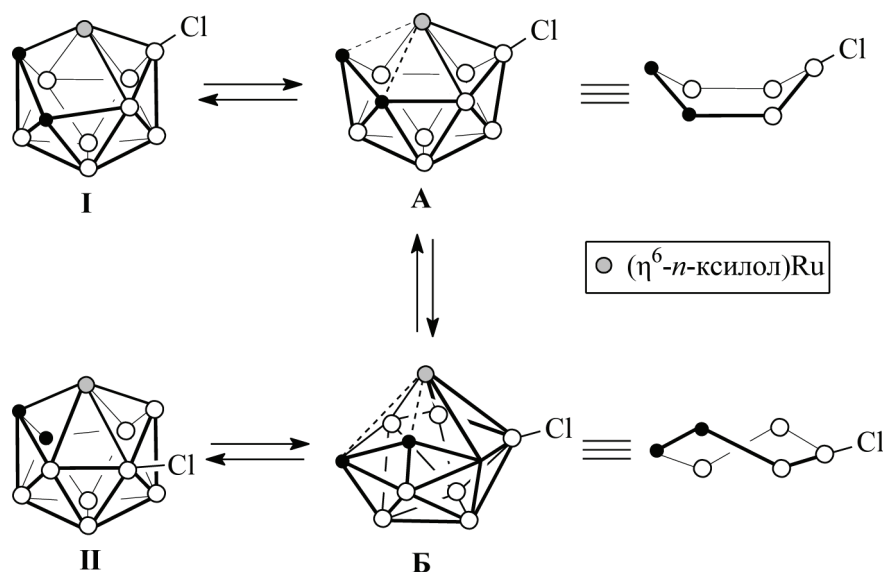
Переход **I** в **II**, по всей вероятности, происходит вследствие стереохимической нежесткости $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ -карборанового лиганда в этих комплексах. В определенных условиях, по-видимому, возможна смена конформации ванны верхнего C_3B_4 -пояса в этом лиганде с атомами **C(2)** и **B(3)**, находящимися в крайних верхних низкокоординационных позициях в изомере **I**, на конформацию ванны в изомере **II**, где эти позиции занимают атомы **C(4)**

и **B(6)**, расположенные в аналогичных положениях относительно друг друга (схема 2). Такой переход должен протекать через стадию синхронного образования связи **C(4)-Ru** (схема 2, **A**) и разрыва связи **C(2)-Ru** (схема 2, **Б**). Не исключено также, что интермедиатом этой реакции является термодинамически неустойчивый *клиззо*-1,2,4-рутенакарборан, в котором атом рутения одновременно связан с двумя соседними атомами углерода **C(2)** и **C(4)**. Отметим, что при таком переходе, в принципе, должна происходить инверсия конфигурации $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ -лиганда и, соответственно, меняться стереохимия всего комплекса, если исходить из оптически активного карборана.

В работе [4] также наблюдали аналогичный переход 6-Br \rightarrow 3-Br изомеров для комплекса 1-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-4-Me-6-Br-изонидо-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$, который находился длительное время (более 1 месяца) в растворе бензола. Кроме того, известен случай образования смеси изомерных комплексов 1-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-R-изонидо-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$, (R = 5-Br и 7-Br) в реакции 7-Br-нидо-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$ с димером $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ в CH_2Cl_2 в присутствии двукратного избытка *tmnda* [5]. В обоих случаях эти результаты, по аналогии с результатами, полученными нами, можно объяснить стереохимической нежесткостью $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ -карборановых лигандов в изонидо-комплексах.

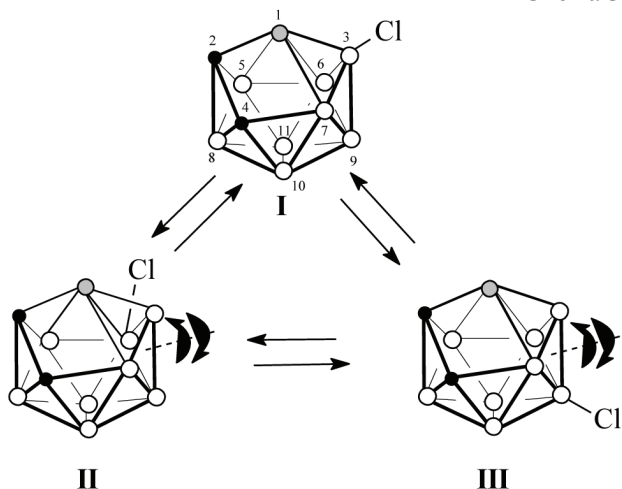
С другой стороны переход изомера **I** в **II** и наоборот может осуществляться путем вращения треугольной грани **B(3)-B(6)-B(9)** вокруг своего центра (схема 3). Этот процесс, по-видимому, не затрагивает другие грани карборанового каркаса, поскольку именно грань **B(3)-B(6)-B(9)** образована атомами бора, ни один из которых не находит-

Схема 2.



ся в прямом контакте с углеродными атомами и, таким образом, является наиболее удаленной от них. Следует, однако, отметить, что такой процесс если и происходит, то лишь при повышенных температурах, поскольку является, по-видимому, энергетически менее выгодным по сравнению с конформационным переходом, рассмотренным выше. Об этом с очевидностью свидетельствует образование в расплавах комплексов I и II еще одного 9-С1-замещенного изомера III и отсутствие его в продуктах более мягкого термолитиз исходных изомеров при нагревании в ксилоле.

Схема 3.



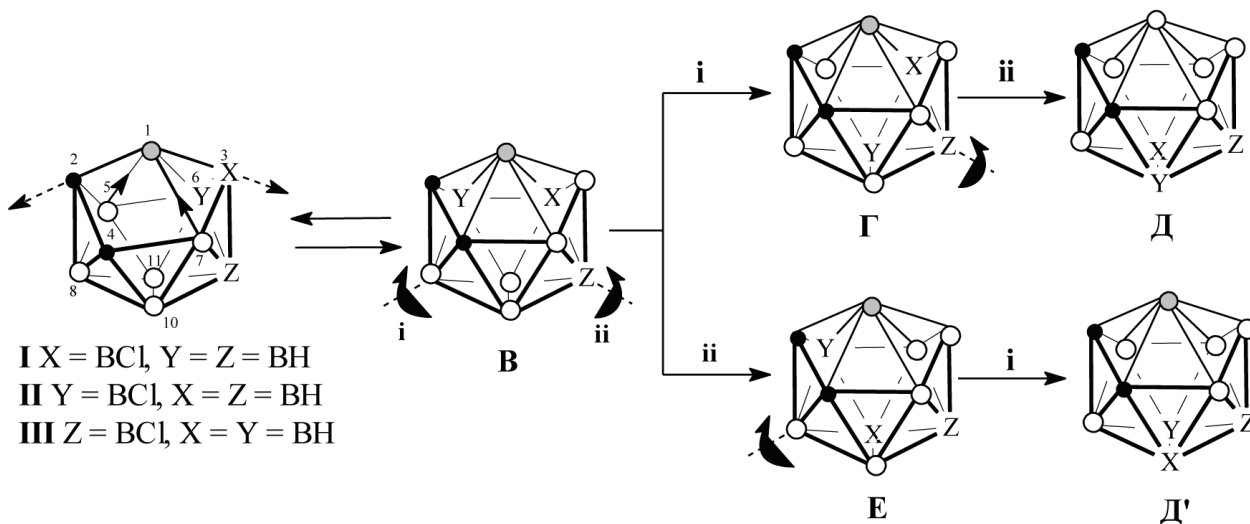
При высокой температуре проходят и более глубокие изменения в карборановом каркасе изонидо-комплексов I, II и III, приводящие к их переходу в клозо-изомеры IV и V. Для того чтобы проследить, как меняются при таком переходе положения атомов бора, меченных хлорным заме-

стителем, в комплексах I, II и III, введем следующие обозначения для этих атомов: X (положение 3), Y (положение 6) и Z (положение 9). При взаимном конформационном переходе изомеров I и II координационно ненасыщенные положения в карборане могут быть заняты либо атомами углерода и бора (схема 2), либо только атомами бора B(5) и B(7) (схема 4, В). Поскольку в последнем случае изомеры должны быть менее стабильны (ни один из атомов углерода не занимает положения с низким координационным числом), возможно последовательное вращение пентагональных поясов 2-5-6-11-10 и затем 4-11-6-3-7 на 72° относительно оси, проходящей соответственно через вершину B(8) (процесс i) и B(7) (процесс ii). В результате атомы C(2) и C(4) занимают положения в комплексах с кластерным координационным числом 4 (схема 4, Г, Д). Вращение пентагональных поясов в В может произойти и в другой последовательности - сначала ii с образованием Е, а затем i с образованием Д'. В структурах Д и Д' атомы бора B(3) и B(6), имеющие хлорные заместители, занимают эквивалентные положения, т.е. обе структуры также эквивалентны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, кластерные перегруппировки в 11-вершинных металлкарборанах $\{RuC_2B_8\}$ происходят в результате стереохимической нежесткости карборанового лиганда, а также вследствие возможности вращения треугольных граней и/или пентагональных поясов. В результате всех этих преобразований из трех *изонидо*-изомеров I, II и III могут образоваться лишь два *клозо*-изо-

Схема 4.



мера: **IV** и **V** – что подтверждают результаты высокотемпературного эксперимента, причем, по видимому, изомеры **I** и **II** приводят к **V**, а из **III** образуется **IV**.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н., в.н.с. П.В. Петровскому (лаб. ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН) за регистрацию спектров ЯМР, а также к.х.н., с.н.с. И.В. Писаревой и д.х.н., проф. И.Т. Чижевскому (лаб. МКПМ ИНЭОС РАН) за активное участие в обсуждениях и полезных дискуссиях в ходе выполнения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Konoplev V.E. Facile preparation of chloro-cage-substituted 11-vertex 1-(η^6 -arene)-*isonido*-1,2,4-ruthenacarboranes from $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and *nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ in arene solvents // V.E. Konoplev [et al.] // Collect. Czech. Chem. Commun. — 2002. — Vol. 67. — P. 936–948.
2. Pisareva I.V. Small metallacarborane *closo*- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{HCl}$ formed from *nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ by ruthenium-mediated polyhedral con-

traction / I.V. Pisareva [et al.] // Organometallics. — 2001. — Vol. 20. — P. 4216 - 4220.

3. Pisareva I.V. Metal-assisted polyhedral contraction reactions of monocarbon and dicarbon carborene species involving *nido*- $\{\text{CB}_{10}\}$, *nido*- $\{\text{CB}_9\}$, *nido*- $\{\text{C}_2\text{B}_8\}$ and *exo-nido*- $\{\text{C}_2\text{B}_9\text{Os}\}$ systems / I.V. Pisareva [et al.] // Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Century, Bubnov Yu. (Ed.). — Moscow : Editorial URSS, 2003. — P. 271 - 283.

4. Тимофеев С.В. Электрофильное замещение в 11-вершинном металлалакарборане 1,2,4- $\text{CpCoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ / С.В. Тимофеев [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. — 2001. — Т. 50, № 9, 1604 — 1609.

5. Bown M. Eleven-vertex polyhedral metalladiborane chemistry. Reactions of neutral *nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ and the [*nido*-6,9- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$]²⁻ anion to give formally *closo* isomeric 1-(arene) and 1-(cyclopentadiene)-1,2,4- and 1,2,3-metalladiborane decaboranes, and some substituent chemistry. Chiral Separations, and crystal and molecular structures of [5-Br-1-(η^6 - C_6Me_5)-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$] and [2-Me-1-(η^5 - C_5Me_5)-1,2,3- $\text{RhC}_2\text{B}_8\text{H}_9$]. / M. Bown [et al.] // J. Organomet. Chem. — 2000. — Vol. 614-615. — P. 269–282.

Коноплев Виталий Евгеньевич — к.х.н., доцент кафедры химии Московского государственного университета природообустройства; e-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Konoplev Vitalii E. — PhD (Chemistry), Associate Professor of chemistry department, Moscow state University of environmental engineering; e-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Тачаев Максим Владимирович — к.х.н., доцент кафедры химии, Московский государственный университет природообустройства

Tatchaev Maxim V. — PhD (Chemistry), Associate Professor of chemistry department, Moscow state University of environmental engineering