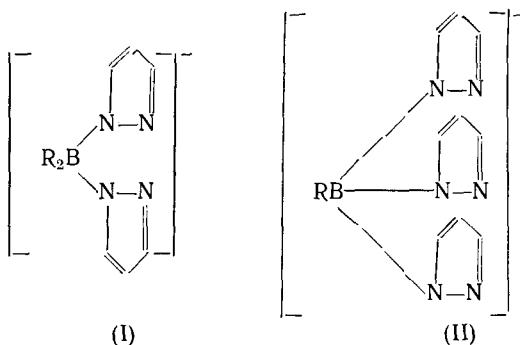


УДК 546.814+546.824+547.775

ПОЛИПИРАЗОЛИЛБОРАТЫ — НОВЫЙ КЛАСС ЛИГАНДОВ *

С. Трофименко

Обобщены методы синтеза и физико-химические свойства комплексов переходных металлов, полученных на основе нового класса бор-азотных лигандов — ди(I) и три(II)-пиразолилборат-анионов:



Обсуждены возможные направления использования лигандов (I) и (II) в химии комплексных соединений. Статья дополнена новыми данными, охватывающими публикации вплоть до середины 1971 г.

Библиография — 67 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1660
II. Синтез лигандов	1662
III. Физические исследования	1667

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи современной координационной химии переходных металлов являются прямым следствием открытия нового типа лигандов, особенно хорошим примером которых является циклопентадиенил-анион.

Простота синтеза полипиразолилборат-иона¹, его способность к хелатообразованию и структурные особенности дали основания считать, что и эта лигандная система может быть с успехом применена в комплексной и элементоорганической химии. Поэтому последующая работа проводилась с целью установления области применения полипиразолилборат-иона и возможности использования его на практике. Имеющиеся сейчас данные позволяют заключить, что новый лиганд успешно «прошел испытания» и настало время суммировать все известное в этой области, чтобы рассмотреть значение полипиразолилборатов и направление их использования в химии комплексных соединений.

Координационная способность полипиразолилборат-иона $[R_nB-(pz)_{4-n}]^-$ (где $pz=1$ -пиразолил) определяется благоприятными элек-

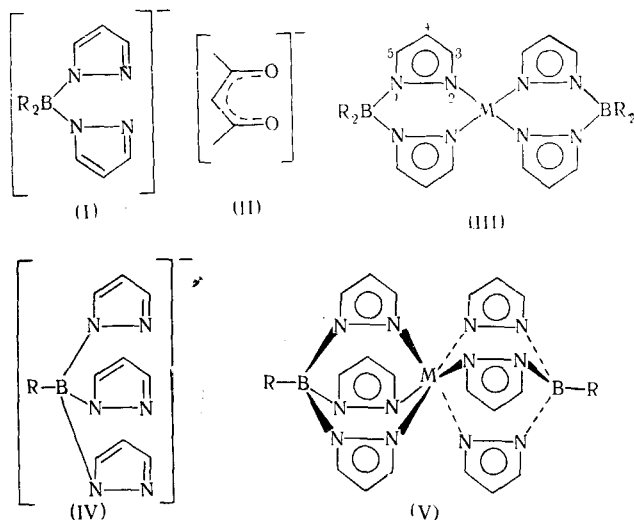
* Accounts of Chemical Research, 4, 17 (1971); перев. с англ. Н. Н. Богдасева под ред. А. Д. Гарновского.

тронными и стерическими факторами. Дипиразолилборат-ион (I), очень похожий на β -дикетонат-ион (II), образует с двухвалентными ионами переходных металлов хелаты типа (III). Однако несмотря на формальное сходство I и II, свойства хелатов (III) отличны от свойств β -дикетонатов.

Различия в свойствах хелатов (I) и (II) объясняются тем, что в координационно-насыщенных комплексах (III) атомы азота не способны к дальнейшей координации, в то время как в β -дикетонатах наблюдаются ассоциативные процессы с участием атомов металла и кислорода металлоциклов²⁻⁵. Таким образом, металл-хелаты (III) всегда мономерны, а β -дикетонаты переходных металлов* олиго- или полимерны²⁻⁵.

Длина связей B—N и N—M и углы в плоскоквадратных хелатах (III) делают молекулы комплексов деформируемыми (хотя четыре атома азота, связанных с металлом, лежат в одной плоскости), с вытекающей отсюда неэквивалентностью R-групп при атоме бора (одна «аксиальная», другая «экваториальная»). Модели показывают, что возможны две конформации хелатов (III). Из них следует отдать предпочтение конформации псевдокресла, в которой намного меньше внесвязевых взаимодействий атома водорода в положении 3, чем в псевдованне.

С переходным металлом может координироваться и ион (IV) — единственный известный представитель одноотрицательных тридентатных лигандов с симметрией C_{3v} . Эта комбинация свойств уникальна и ставит проблему нахождения лигандных систем для сравнения с IV. Ни тетраарилборат-ион, ни известные тридентатные лиганды^{9, 10} симметрии C_{3v} не подходят для сравнений с лигандом (IV): первому недостает симметрии и тридентатной координационной способности; вторые лиганды незаряженные и, таким образом, не могут образовывать нейтральные соединения с двухвалентными переходными металлами, подобные (V):



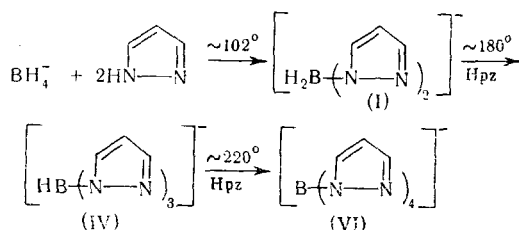
Циклопентадиенил-анион тоже не удовлетворителен для сравнений с IV: хотя он одноотрицательный и «тридентатный» (в смысле возмож-

* Аналогично ведут себя три-бидентатные хелаты⁵, подобные $Fe(ACAc)_3$ ($ACAc$ = ацетилацетон). Однако монодидикетонаты⁶⁻⁸ и, очевидно, дитидикетонаты⁷ переходных металлов являются мономерными и в этом смысле должны быть похожими на дипиразолилборатные комплексы. *Прим. редактора перевода.*

ности отдать шесть электронов и занять три координационных места у атома металла), но образует скорее комплексы с π -, чем с σ -связями. Тем не менее, циклопентадиенил-анион ведет себя аналогично **IV** в таких соединениях, как L_2M , $LM(CO)_2Z$ и т. д. (см. ниже).

II. СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ

Исходные лиганды $H_2B(pz)_2^-$, $HB(pz)_3^-$ и $B(pz)_4^-$ (**VI**) получают при взаимодействии пиразола с боргидридами щелочных металлов по схеме ^{11, 12}:



Лиганды, содержащие С-заместители, синтезированы из соответствующих производных пиразола ¹³, а В-замещенные лиганды — исходя из $[BR_nH_{4-n}]^-$ вместо BH_4^- . Определенную роль в этих синтезах играют стерические факторы. Реакция тетраалкилборат- или тетраарилборат-иона с пиразолом останавливается* на стадии $R_2B(pz)_2^-$. Аналогичная реакция 3,5-диметилпиразола с BH_4^- приводит к $HB[3,5-(CH_3)_2pz]_3$.

Обычные физические свойства, как летучесть, растворимость, химическая реакционная способность и так далее — могут изменяться с изменением заместителей при атомах углерода и бора. В случае комплексов Fe^{II} наблюдаются значительные изменения величин эффективных магнитных моментов ($\mu_{эфф.}$, см. ниже).

1. би с-Бидентатные лиганды

Реакция исходного бидентатного лиганда $H_2B(pz)_2^-$ с большинством двухвалентных ионов первого ряда приводит к мономерным хелатам типа $[H_2B(pz)_2]_2M$. Эти комплексы растворимы в органических растворителях, обычно возгоняются при плавлении, весьма стабильны на воздухе (исключая металл-хелаты Mn^{II} и Fe^{II}) ¹¹. Для изоморфных никелевых и медных хелатов характерна плоско-квадратная конфигурация, тогда как комплексы марганца, железа, кобальта и цинка — тетраэдрические. Выводы о структуре комплексных соединений вытекают из данных электронных и ЯМР-спектров и магнетохимических исследований ¹⁴. Рентгеноструктурный анализ $[H_2B(pz)_2]_2Co$ подтверждает это заключение.

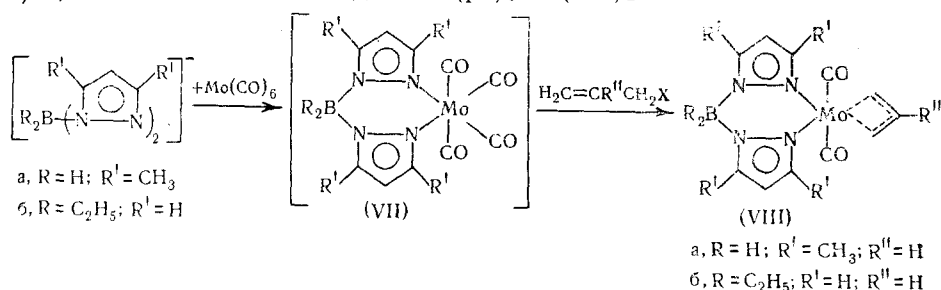
Присутствие алкильных заместителей в положении 3 увеличивает устойчивость хелатов, вероятно, в результате экранирования металла алкильными группами. Тот же эффект вызывают алкильные заместители у атома бора. В согласии с этим предположением $[(C_2H_5)_2-B(pz)_2]_2Ni$ не образует октаэдрических аддуктов с пиридином, тогда как $[H_2B(pz)_2]_2Ni$ легко дает продукты присоединения. Кроме того, для комплексов с этильной группой наблюдается значительный сдвиг метиленовых протонов в спектрах ЯМР в сторону низкого поля ¹³, характерный для протонов, расположенных близко от переходного металла ¹⁵. Спектр

* Соединения типа $RB(pz)_3^-$ в этом случае могут быть получены исходя из RBH_3^- и RBX_2 .

ЯМР $[(C_2H_5)_2B(pz)_2]_2Ni$ остается неизменным вплоть до $>150^\circ$, что указывает на отсутствие инверсии, которая должна сделать обе этильные группы спектроскопически эквивалентными.

2. моно-Бидентатные лиганды

Стабилизирующее влияние алкильных заместителей при атомах углерода и бора в анионе $R_2B(pz)_2^-$ было использовано в синтезе ряда устойчивых элементоорганических соединений, имеющих электронную структуру, не совпадающую с конфигурацией инертного газа^{16, 17}. Реакция $H_2B[3,5-(CH_3)_2pz]_2^-$ с $Mo(CO)_6$ приводит к тетракарбонильному аниону (VII), который при взаимодействии с аллилгалогенидами легко превращается в π -аллильное производное (VIIIa), имеющее 16 электронов на 4d, 5s и 5p-орбиталях (на два электрона меньше, чем в стабильной конфигурации ксенона)¹⁸. Аналогичные соединения были получены из замещенных аллилгалогенидов и циклических систем, подобных циклогексену, с $H_2B[3,5-(C_2H_5)_2pz]_2^-$ и $H_2B[3,5-(C_6H_5)_2pz]_2^-$. Все эти соединения инертны по отношению к нуклеофилам и воздуху; в их ЯМР-спектрах обнаруживается колебательная структура (fluxional Behavior)¹⁹, подобная найденной для $RB(pz)_3Mo(CO)_2$ - π -аллила²⁰:



16-Электронные структуры (VIIIб), полученные из B-замещенных лигандов, не проявляют стерической гибкости; они умеренно чувствительны к воздуху и легко присоединяют нуклеофилы с образованием 18-электронных конфигураций. Спектр ЯМР VIII показывает, что один из двух метиленов $B(C_2H_5)_2$ -группы должен быть особым (два атома водорода находятся в области τ 13—14). Этот сдвиг наряду с присутствием полос валентных колебаний СН-группы удивительно низкой частоты ($\sim 2700\text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах был интерпретирован как результат взаимодействия между атомами молибдена и водорода псевдоаксиальной метиленовой группы. Остается неясным, почему такое взаимодействие здесь дает сдвиг вверх, а в случае $[(C_2H_5)_2B(pz)_2]_2Ni$ — вниз.

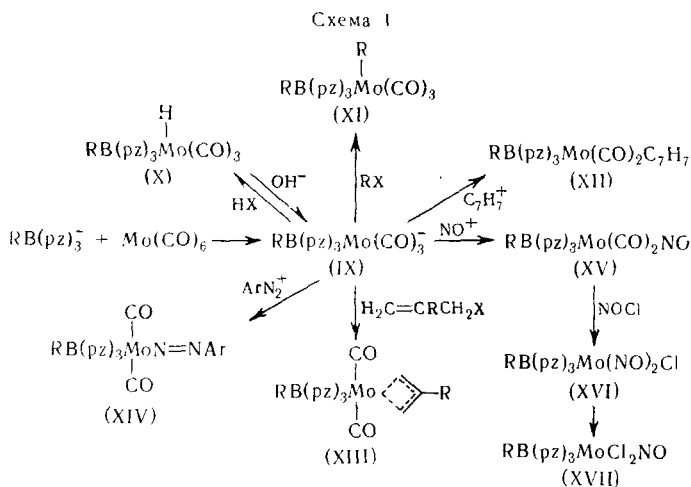
3. бис-Тридентатные хелаты

Лиганды типа $RB(pz)_3^-$ образуют с двухвалентными переходными металлами октаэдрические комплексы, тогда как трехвалентные ионы (Fe^{III} , Cr^{III}) дают катионы $[RB(pz)_3]_2M^+$. Если R в хелатах является 1-пиразолильным заместителем, лиганд остается тридентатным, но комплексы становятся растворимыми в кислотах из-за открытого ненасыщенного атома азота четвертой пиразолильной группы. Исследование ЯМР-спектров показывает, что цинковые комплексы имеют ионную или выравненную (динамическую) структуру. С другой стороны, изоморфный кобальтовый хелат имеет три идентичные пиразолильные группы, отличные от четвертой.

Комплексы $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{M}$ являются простейшими соединениями, имеющими тридентатный лиганд симметрии C_{3v} . Они устойчивы к воздуху, влаге, свету, разбавленным кислотам и основаниям, растворимы в органических растворителях и легко возгоняются в вакууме. Электронные и ЯМР-спектры показывают, что эти комплексы имеют симметрию D_{3d} , которая доказана для $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$ данными рентгеноструктурного анализа²¹. Такая же конфигурация характерна для металл-хелатов, полученных из лигандов с симметрично-замещенными пиразолильными остатками*. При взаимодействии $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2\text{M}$ с различно С-замещенными пиразолами становится возможным получить тридентатные хелаты с симметрией ниже, чем D_{3d} . Этим способом было синтезировано комплексное соединение $[\text{HB}(\text{pz})_2(4\text{-CN-pz})]_2\text{Ni}$, превращенное с помощью щелочного гидролиза в соответствующее карбоксильное производное.

4. моно-Тридентатные хелаты

$\text{RB}(\text{pz})_3^-$ ведет себя подобно цикlopentadiенил-аниону, а иногда и превосходит его по координационным возможностям. Это ярко иллюстрируется соединениями, полученными при взаимодействии $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ с производными карбонил металлов VI группы, особенно молибдена (см. схему).



Из промежуточного аниона (IX) могут быть получены многочисленные комплексы. Эти производные в общем соответствуют своим цикlopentadiенильным аналогам, но некоторые получают только с $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ -анионом. В целом соединения $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ проявляют большую термическую и химическую устойчивость в результате комбинации стерических и электронных факторов**.

Присутствие алкильных групп в положении 3 пиразольного кольца повышает устойчивость хелатов на воздухе, что объясняется пространственной недоступностью атома молибдена в рассматриваемых комплексах. Протонирование анионов (IX) дает возможность получить «чувствительные к воздуху» свободные кислоты (X), которые могут быть легко

* Имеются в виду 3,5-дизамещенные пиразолы. *Прим. редактора перевода.*

** Повышение устойчивости этого типа комплексов связано прежде всего с реализацией в координационно-насыщенных хелатах полипиразолилборатов σ-связей между sp^2 -гибридизованным атомом азота пиразольного цикла и переходным металлом (C_5H_5^- -анион образует лишь π-связи). *Прим. редактора перевода.*

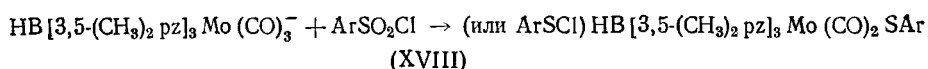
депротонированы основаниями. Реакция аниона (IX) с алкилгалогенидами приводит к образованию 7-координированных производных молибдена (XI), а с аллилгалогенидами — к π -аллильным комплексам (XIII).

Реакция аниона $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ с аллилгалогенидами, однако, не протекает. Это объясняется неспособностью указанного аниона присоединяться к заполненному S_N2 переходному состоянию. Соединение $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ может быть получено косвенным путем через S_N1 переходное состояние¹⁹. Многие π -аллильные производные этого типа более термически устойчивы, чем другие известные π -аллильные комплексы. При реакции IX с ионом тропилия образуется комплекс (XII), видимо, содержащий кольцо с выравненными связями, хотя и не исключена возможность образования 16-электронной структуры.

Взаимодействие IX с соединениями, содержащими NO-группу (нитрозилхлорид, бутилнитрит и др.), или диазониевыми солями дает возможность получить устойчивые соединения (XIV) и (XV)²². Реакция нитрозирирования протекает одинаково хорошо для всех анионов независимо от пространственной доступности молибдена. В то же время при реакции пространственно затрудненного $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ с арилдиазониевыми солями образуются голубые комплексы, которым приписана структура $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Ar}$ ²³. Причина этого различия в поведении анионов пиразола и его 3,5-диметилзамещенного пока неясна^{23*}.

Мононитрозопроизводное (XV) легко реагирует с нитрозилхлоридом, образуя изумрудно-зеленые кристаллы динитрозомонохлорида (XVI). Последний, даже в случае пространственно затрудненного производного 3,5-диметилпиразола, легко взаимодействует с молекулой нитрозилхлорида, давая устойчивый мономерный мононитрозилдихлорид (XVII).

Еще одна аномальная реакция протекает между пространственно затрудненным анионом $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ и арилсульфонилхлоридами: вместо ожидаемых сульфонов или сульфинатов, образуются арилмеркаптопроизводные (XVIII)²³. В противоположность димерным C_5H_5 -аналогам²⁴⁻²⁶ соединения (XVIII) — мономерные.

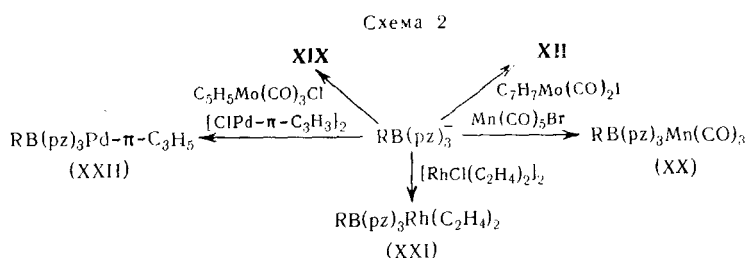


При реакции $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ с SOCl_2 образуется зеленый комплекс $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_2\text{MoOCl}_2$, который можно получить и при взаимодействии $\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3^-$ с MoOCl_3 . Кроме указанных выше реакций, к молибденовым производным трипиразолилборатных анионов приводит непосредственная реакция $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ с галогенидами элементоорганических соединений. Например, комплекс (XII) можно легко получить при взаимодействии $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ с $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}$; аналогичные реакции с $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ дает $\text{RB}(\text{pz})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ (XIX)^{**}.

Типичными примерами элементоорганических соединений с металлами, не входящими в VIb группу, является марганцевый (XX)²⁷ и родиевый (XXI) комплексы (схема 2).

* В работе²³ описаны и другие производные молибденкарбонил-аниона; $\text{HB}(\text{pz})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Ar}$, $\text{HB}(\text{pz})_3\text{MoS}(\text{CO})_2\text{SeAr}$, $\text{HB}(\text{pz})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{OAr}$, синтезированные из IX. Прим. редактора перевода.

** При взаимодействии $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ с $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ образуется не сэндвич $\text{RB}(\text{pz})_3\text{FeC}_5\text{H}_5$, а σ -комплекс $[\text{RB}(\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ (С. Трофименко, неопубликованные данные).



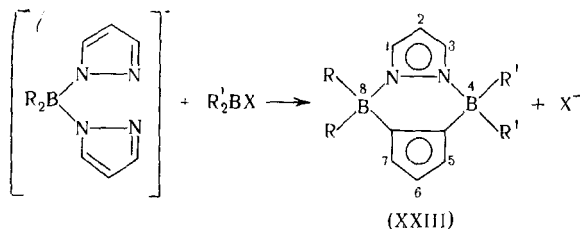
Описан²⁸ также марганцевый анион $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$, имеющий D_{3h} -симметрию*.

π -Аллильное производное палладия (XXII) синтезировано путем взаимодействия $\text{RB}(\text{pz})_3$ с димером π -аллилпалладийхлорида. Спектр ЯМР показал спектроскопическую идентичность всех трех пиразолильных групп в XXI, как и четырех аналогичных группировок в $\text{B}(\text{pz})_4\text{Pd}-\pi\text{-C}_3\text{H}_5$, что объяснено нежесткой структурой комплексов. При охлаждении до -40° две координированные и одна некоординированная пиразолильные группы комплекса становятся явно различимыми.

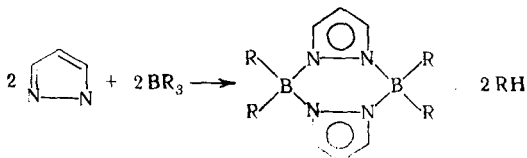
Кратко сообщалось также о реакциях $\text{RB}(\text{pz})_3$ с элементоорганическими производными металлов VIII группы. Найдено, что $\text{RB}(\text{pz})_3$ — сильный лиганд, замещающий C_5H_5^- -анион или фосфины²⁹.

5. Пиразаболы

Пиразаболы — нейтральные и довольно стабильные гетероциклические системы (XXIII):



Эти соединения включены в настоящий обзор, так как формально могут рассматриваться как борониевые дипиразолилбораты, синтезированные из дипиразолилборат-аниона и боратов по вышеприведенной схеме³⁰. Они напоминают различные BR_2 -мостиковые хелатообразующие системы^{31, 32}. При удачном подборе полипиразолилборатных и боранных компонентов можно получить асимметрично замещенные пиразаболы. Соединения (XXIII), в которых $\text{R}=\text{R}'$, легче получаются из пиразолов и боранов^{32, 33}.



Система пиразабольного кольца очень стабильна, что дает возможность осуществлять различные преобразования в функциональных группах, присоединенных в положениях 2 или 6 (например, $\text{C}-\text{Br} \rightarrow \text{C}-\text{Li} \rightarrow$

* Дополн. редакц.

$\rightarrow \text{C}-\text{CHO}$ (или $\text{C}-\text{COOH}$); $\text{C}-\text{CN} \rightarrow \text{C}-\text{COOH}$; $\text{C}-\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}-\text{NHCOR}$). 2,6-Динитропроизводные пиразаболов могут быть получены с высоким выходом при нитровании 4,4,8,8-тетрафторпиразабола дымящей азотной кислотой³⁴. Этим исчерпываются работы по этой области, за исключением данных о синтезе некоторых пиразабольных полимеров^{27, 32, 35-37}. Ясно, что многое в химии этого нового бор-азотного гетероцикла с необычно высокой стабильностью пока не исследовано. Особый интерес в этой связи представляют данные об электрофильном замещении в пиразабольном кольце.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для характеристики рассмотренных выше полипиразолилборатных комплексов были исследованы их спектральные свойства¹⁴.

Изучение спектров ЯМР, кроме простых структурных определений, преследовало несколько целей. В связи с магнитными и мессбауэровскими данными спектры ЯМР использовались для исследования спинового равновесия, наблюдавшегося в полипиразолилборатных комплексах двухвалентного железа. Магнитные моменты этих комплексов зависят от незначительных изменений в заместителях, даже удаленных от координационного центра. Так, если при комнатной температуре $[\text{B}(\text{pz})_4]_2\text{Fe}$ диамагнитен, то $[\text{HB}[3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz}]_3]_2\text{Fe}$ полностью парамагнитен ($\mu_{\text{эфф}} \sim 5,2$ М. Б.), а $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ имеет промежуточное значение $\mu_{\text{эфф}}$. ($\sim 2,7$ М. Б.). Величина $\mu_{\text{эфф}}$ последнего комплекса сильно зависит от температуры, что объяснено спиновым равновесием $^5\text{A}_{1g}$ и $^1\text{A}_{1g}$ состояний³⁸, характерный не только для растворов, но и для кристаллического состояния^{39, 40}. В твердом состоянии $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ диамагнитно при комнатной температуре и ниже ее, но приобретает парамагнетизм выше 300° К. В то же время комплекс $[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ остается диамагнитным при температуре выше указанной. Соединение $[\text{HB}(3,4,5-(\text{CH}_3)_3\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ полностью парамагнитно вплоть до 4,2° К, тогда как $[\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2\text{pz})_3]_2\text{Fe}$ парамагнитно при комнатной температуре, но становится полностью диамагнитным при 147° К. При промежуточных температурах можно ясно наблюдать мессбауэровский переход для высокоспинового и низкоспинового состояний.

Для комплексов полусэндвичевого типа, имеющих структуру $\text{RB}(\text{pz})_3\text{Mo}(\text{CO})-\pi-\text{C}_3\text{H}_5$, высоко- и низкотемпературные ЯМР-спектры использовались для оценки барьера вращения $\text{RB}(\text{pz})_3$ -группировки вокруг оси C_3 . Этот барьер равен 15 ккал/моль и зависит от стерических факторов — заместителей в положении 3 пиразольного кольца или радикалов, связанных с π -аллильной группировкой. Необходимо отметить, что аналогичное π -циклопентадиенильное производное имеет жесткую конфигурацию. В этой же связи следует указать, что комплекс $\text{RB}(\text{pz})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ является стереохимически жестким.

Спектроскопию ЯМР также применяли для изучения структуры аддуктов $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$ с пиридином или анилином с использованием аналогичного цинкового комплекса в качестве стандарта⁴¹. Найдено, что как анилин, так и пиридин проявляют определенную тенденцию располагаться перпендикулярно к тройной оси симметрии кобальтового комплекса: анилин ориентируется своей NH_2 -группой по направлению к $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$, тогда как пиридин делает это своим γ -H-атомом. Энтальпии образования этих аддуктов равны $-2,4 \pm 0,2$ и $-2,9 \pm 0,3$ ккал/моль соответственно. Детально изучались также ПМР и ЭПР-спектры $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$ и его углеродного аналога^{42, 43}. На основании данных

ЯМР высокого разрешения, ЭПР и электронных спектров для нескольких замещенных комплексов типа $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$ была получена количественная оценка дипольного вклада в сдвиги протонного резонанса в лигандах. Это дало возможность приблизительно разделить дипольные и скалярные вклады в сдвиги ПМР и показать, что скалярные вклады кобальтовых комплексов сходны с таковыми в соответствующих комплексных соединениях двухвалентного никеля.

Рентгеноструктурный анализ $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Co}$ комплекса подтвердил приблизительную D_{3d} симметрию этой молекулы, тригонально искаженную октаэдрическую конфигурацию металлоцикла и значительное экранирование кобальта H_3 -атомами пиразольных колец²¹. Последнее обстоятельство позволяет предположить полное экранирование металла метильными (или более объемными) группировками, находящимися в положении 3 пиразольного кольца.

Перспективы

Несмотря на кажущуюся экзотичность природы, поли-(1-пиразолил) боратная лигандная система может уже сейчас рассматриваться как общий и полезный тип лиганда. Как бидентатный, так и тридентатный варианты лигандов обеспечивают образование мономерных бис-хелатов. Эта особенность может быть использована при проведении сравнительных физических исследований, в которых существенно иметь постоянное окружение металла, не изменяющееся при диссоциации, димеризации, сольватации и других процессах. Хорошими примерами таких систем являются комплексы $[\text{RB}(\text{pz})_3]_2\text{M}$, в которых металл надежно «спрятан» в центре молекулы.

Лиганд $\text{RB}(\text{pz})_3^-$ и его замещенные аналоги полезны как реагенты для выделения и идентификации металлоорганических соединений, которые трудно стабилизировать другим путем.

Ниже суммированы некоторые общие соображения относительно рассмотренного типа лигандов.

1. Соли щелочных металлов полипиразолилборатных анионов легко доступны, стабильны на воздухе, а некоторые и в воде.

2. Устойчивые свободные кислоты, производные лигандов $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz})_{4-n}]^-$, могут быть применены для синтеза солей, которые не удастся получить прямым путем (например, четвертичные аммониевые соли, хорошо растворимые в органических растворителях).

3. Три атома водорода пиразолильной группы в диамагнитных (и даже некоторых парамагнитных) комплексах могут быть использованы в качестве эталона при протонорезонансных расчетах и как удобный ЯМР зонд молекулярной симметрии.

4. Различные углерод- и борзамещенные лиганды полипиразолилборатного ряда легко можно получить. Это дает возможность широко варьировать стерические и электронные эффекты в металл-хелатном центре, сохраняя неизменной начальную симметрию молекулы комплекса.

5. Для каждого полипиразолилборатного лиганда существуют изостерический и изоэлектронный аналоги, обладающие такими же координационными возможностями, но имеющие заряд больший, чем +1, на лиганд³⁵.

Наибольшие перспективы применения полипиразолилборатов, видимо, заключены в изучении «полусэндвичевых» полипиразолилборатных комплексов, в сравнительных физико-химических исследованиях изоструктурных полипиразолилборатных соединений и в изучении хелатов тяжелых металлов.

Другая интересная область — исследование ароматического замещения в системах типа $[RB(pz)_3]_2M$, родственных металлоценнам, и изучение реакционной способности функциональных групп в различных положениях скелета $[HB(pz)_3]_2M$; последний можно рассматривать как основную молекулярную единицу.

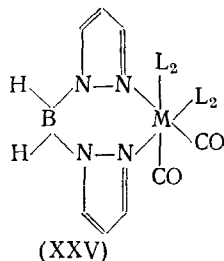
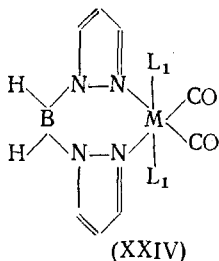
Наконец, для расширения изостерического и изоэлектронного ряда лигандов $[R_nC(pz)_{4-n}]$ и $[R_nB(pz)_{4-n}]^{1-}$ очень интересным представляется синтез бериллиевых аналогов $[R_nBe(pz)_{4-n}]^{2-}$. Последние в случае $[Be(pz)_4]^{2-}$ имеют потенциальные возможности действовать как отрицательные бидентатные и двухотрицательные тридентатные лиганды. Изучение координационной химии, основанное на этих производных бериллия, обещает быть очень плодотворным.

Дополнение редактора перевода

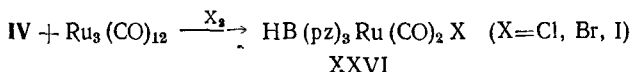
Полипиразолилборатные комплексы переходных металлов и пиразаболы рассмотрены не только в обзорной статье Трофименко, но и в других обзорах⁴⁴⁻⁴⁸.

Со времени опубликования обзора Трофименко появился ряд новых статей⁴⁹⁻⁵⁷, свидетельствующих о все увеличивающейся популярности полипиразолилборатов и родственных им систем в химии комплексных соединений.

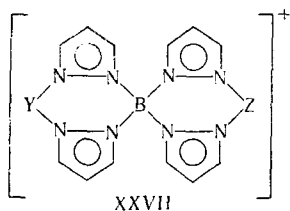
При взаимодействии дипиразолилборатного аниона (I, $R=H$) с $BrM(CO)_5$ или $M_2(CO)_{10}$ ($M=Mn, Re$) получены комплексы $H_2B(pz)_2M(CO)_3(pz)^{49}$. Последний при реакции с фосфитами (L_1) или фосфинами (L_2) образует металл-хелаты (XXIV) и (XXV), имеющие *транс*-(L_1) или *цис*-(L_2)-расположенные фосфорсодержащие лиганды⁴⁹.



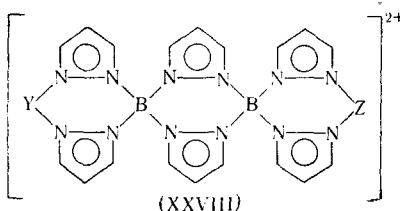
Реакция трипиразолилборат-аниона (IV, $R=H$) с $Ru_3(CO)_{12}$ в присутствии галогенов дает возможность получить рутениевые комплексы (XXVI)⁵⁰:



Синтезированы полиядерные спиро-катионы на основе тетра-(1-пиразолил)боратных лигандов (XXVII) и (XXVIII)⁵¹:

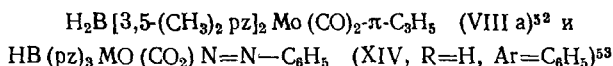


- a. $Y=Z=Pd-\pi-CH_2CRCH_2$;
 б. $Y=Z=BEt_2$
 в. $Y=BEt_2, Z=Pd-\pi-CH_2CRCH_2$



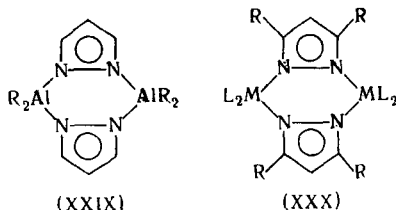
- a. $Y=Z=Pd-\pi-CH_2CRCH_2$
 б. $Y=Z=BEt_2$

Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов



Структуры определены методом тяжелого атома. Координационный полиэдр молибдена в XIV представляет собой слегка искаженный октаэдр, бора — несколько искаженный тетраэдр. Симметрия фрагмента $\text{HB}(\text{pz})_3$ в комплексе (XIV) C_{3v} .

Серия работ⁵⁴⁻⁵⁷ посвящена изучению комплексов, аналогичных пиразабольным системам. Оказалось, что не только бор, но и алюминий, образует высокосимметричные димеры (XXIX), аналогичные, XXIII^{46, 54, 55}.



Структура этих комплексов доказана данными ЯМР-спектров и нулевой величиной дипольного момента^{46, 54, 55}. Для индия и галлия характерны, однако, тетрамерные или гексамерные структуры^{46, 54, 55}.

Циклические димерные комплексы (XXX) получены исходя из карбониллов родия⁵⁶ и железа⁵⁷, а также ди- и олигоолефиновых производных палладия.

Не переоценивая роли полипиразолилборатных лигандов и родственных им систем в химии комплексных соединений, опубликованием перевода обзора Трофименко мы хотели привлечь внимание отечественных химиков к изучению координационной способности гетероароматических систем, одним из примеров которых являются полипиразолилборатные анионы. Полученные на их основе комплексы, безусловно, интересны как модели для изучения физико-химических свойств координированных пятичленных гетероароматических азотсодержащих систем — азолов. Сама по себе область исследования свойств и реакционной способности координированных лигандов не нова⁵⁸⁻⁶⁰, но в применении к азольным системам привлекает известной высокой склонностью азолов к реакциям с электрофильными и нуклеофильными агентами⁶¹⁻⁶⁷.

Наконец, не только рекомендуемые Трофименко бериллиевые аналоги полипиразолилборатов, но и аналогичные алюминиевые производные должны обладать свойствами, близкими к полипиразолилборатным анионам. В пользу такого предположения свидетельствуют свойства ранее упомянутого димерного комплекса алюминия (XXIX).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1842 (1966).
2. F. A. Cotton, R. C. Elder, Inorg. Chem., **4**, 1145 (1965).
3. G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, Там же, **4**, 456 (1965).
- 4*. А. Е. Шугам, Л. М. Школьников, в кн.: Кристаллохимия, 1965, «Итоги науки», ВИНТИ, АН СССР, М., 1967, стр. 35.
- 5*. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинская, в кн.: Кристаллохимия, «Итоги науки», ВИНТИ, АН СССР, 1966, стр. 199.
- 6*. M. Cox, J. Darken, Coord. Chem. Rev., **7**, 29 (1971).
- 7*. S. E. Livingstone, Там же, **7**, 59 (1971).
- 8*. E. Uhlemann, H. Müller, P. Thomas, Ztschr. Chem., **11**, 401 (1971).
9. H. A. Goodwin, в кн.: Chelating Agents and Metal-Chelates, ed. F. P. Dwyer, Q. D. P. Mellor, Acad. Press, N. Y., 1964, стр. 143.
10. W. J. Kasowski, J. C. Beilar, мл., J. Am. Chem. Soc., **91**, 3212 (1969).
11. S. Trofimenko, Там же, **89**, 3170 (1967).
12. S. Trofimenko, Inorg. synt., **12**, 99 (1970).
13. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6288 (1967).
14. J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, Там же, **89**, 3148 (1967).
15. R. C. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, D. R. Parnell, **92**, 1511 (1970).
16. S. Trofimenko, Там же, **90**, 4754 (1968).
17. S. Trofimenko, Inorg. Chem., **9**, 2493 (1970).
18. См.⁹, стр. 85.
19. F. A. Cotton, Accounts Chem. Res., **1**, 257 (1968).
20. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3183 (1969).
21. M. R. Churchill, K. Gold, C. E. Maw, мл., Inorg. Chem., **9**, 1597 (1970).

* Ссылки, отмеченные звездочкой, добавлены редактором перевода.

22. S. Trofimenko, Там же, 8, 2675 (1969).
23. S. Trofimenko, Там же, 10, 504 (1971).
24. P. M. Treichel, J. H. Morris, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1963, 720.
25. P. M. Treichel, G. R. Wilkes, Inorg. Chem., 5, 1182 (1966).
26. R. Havlin, G. R. Knox, Z. Naturforsch., B, 21, 1108 (1966).
27. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89, 3904 (1967).
28. S. Trofimenko, Там же, 91, 5410 (1969).
29. M. J. Bruce, M. Z. Iqbal, D. N. Sharrocks, F. G. A. Stone, Abstracts of the IVth Intern. Symp. on Organometallic Chem., Bristol, 1969, Abstr. S2.
30. S. Trofimenko, Inorg. Chem., 8, 1714 (1969).
31. R. Koster, G. W. Rotermund, Justus Lieb. Ann. Chem., 689, 40 (1965).
32. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89, 3165 (1967).
33. S. Trofimenko, Там же, 89, 4948 (1967).
34. C. W. Heitsch, 153rd National Meeting of the Am. Chem. Soc., Miami Beach, Fla., April 1967, Abstr. № L109.
35. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 92, 5118 (1970).
- 36*. Англ. пат., 1, 061, 120 (1967).
- 37*. Англ. пат., 3, 418, 260 (1968).
38. J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 89, 3158 (1967).
39. J. P. Jesson, J. F. Weiher, J. Chem. Phys., 46, 1995 (1967).
40. J. P. Jesson, J. F. Weiher, S. Trofimenko, Там же, 48, 2058 (1968).
41. D. R. Eaton, Canad. J. Chem., 47, 2645 (1969).
42. J. P. Jesson, J. Chem. Phys., 45, 1049 (1966).
43. J. P. Jesson, Там же, 47, 582 (1967).
- 44*. A. Finch, J. B. Leach, J. H. Morris, Organomet. Chem. Rev., 4, 1 (1969).
- 45*. I. B. Atkinson, Inorg. Macromol. Rev., 1, 203 (1971).
- 46*. К. М. Юнусов, Кандид. диссерт., Ростовск. Госуниверситет, 1971, стр. 87.
- 47*. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Усп. химии, 41, 648 (1972).
- 48*. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдашев, Усп. химии (в печати).
- 49*. A. Bond, M. Green, J. Chem. Soc., (A), 1971, 682.
- 50*. M. J. Bruce, D. N. Sharrocks, F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem., 31, 269 (1971).
- 51*. S. Trofimenko. Тезисы докл. V Междунар. конгресса по металлоорганической химии, Москва, 1971, т. 1, стр. 17.
- 52*. C. A. Kosky, P. Ganis, G. Avitabile, Acta Cryst., B27, 1859 (1971).
- 53*. G. Avitabile, P. Ganis, M. Nemiroff, Там же, B27, 725 (1971).
- 54*. А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, О. А. Осипов, К. М. Юнусов, Ю. В. Колодяжный, В. И. Свергун, см.⁵¹, т. 2, стр. 376.
- 55*. А. Д. Грановский, О. Ю. Охлобыстин, О. А. Осипов, К. М. Юнусов, Ю. В. Колодяжный, В. И. Свергун, ЖОХ, 42, 920 (1972).
- 56*. S. Trofimenko, Inorg. Chem., 10, 1372 (1971).
- 57*. В. Н. Бабин, Л. А. Федоров, Н. С. Кочеткова, Ю. А. Белоусов, см.⁵¹, т. 2, стр. 429.
- 58*. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, «Наука», М., 1969.
- 59*. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970.
- 60*. С. П. Губин, Докт. диссерт., ИНЭОС, 1971.
- 61*. Сб. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эдлерфилда, ИЛ, М., 1961, т. 5.
- 62*. Там же, ИЛ, М., 1965, т. 7.
- 63*. Там же, ИЛ, М., 1969, т. 8.
- 64*. А. Ф. Пожарский, А. Д. Гарновский, А. М. Симонов, Усп. химии, 35, 261 (1966).
- 65*. A. N. Kost, I. I. Grandberg, в кн. Advances in the Heterocyclic Chemistry, N. Y., London, ed. A. R. Katritzky, 6, 347 (1966).
- 66*. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Изв. Тимирязевской сельскохозяйств. академии, 1967, 210.
67. M. R. Grimmett, см.⁶⁵, Advances in the Heterocyclic Chemistry, 12, 104 (1970), N. Y., London, ed. A. R. Katritzky, 12, 104 (1970).

Отдел пластмасс экспериментальной
лаборатории фирмы Дюпон,
Уилмингтон, штат Делавер, США