

УДК 544.64; 544.128; 546.732.547.1/13

© 1991 г.

ОТ СЭНДВИЧЕВЫХ И ТРЕХПАЛУБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРАМ

Зиберт В.

Известно несколько типов металлоорганических полимеров, различающихся строением полимерной цепи. В нашем подходе к конструированию металлосодержащих полимеров использована способность борсодержащих гетероциклов, являющихся люисовскими кислотами, к антифациальному взаимодействию с металлами. Например, такой борсодержащий гетероцикл как 2,3-дигидро-1,3-диборол способен образовывать не только сэндвичевые и трехпалубные комплексы, но может также группировать металлокомплексные фрагменты один под другим с образованием олиго- и полипалубных соединений. В обзоре рассмотрено использование сэндвичевых и трехпалубных комплексов в качестве потенциальных строительных блоков для образования таких металлополимеров.

Библиография — 55 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1553
II. Борсодержащие гетероциклы как лиганды	1555
III. Трехпалубные соединения	1556
IV. Олигопалубные комплексы	1563
V. Карборанильные сэндвичевые комплексы	1566
VI. Полипалубные сэндвичевые комплексы	1566

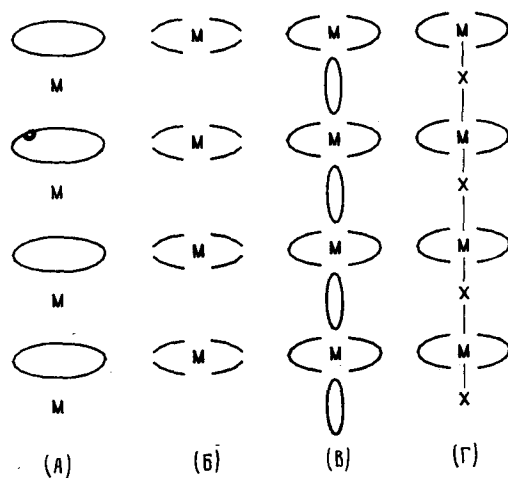
I. ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические полимеры в зависимости от строения основной цепи могут быть разделены на несколько классов.

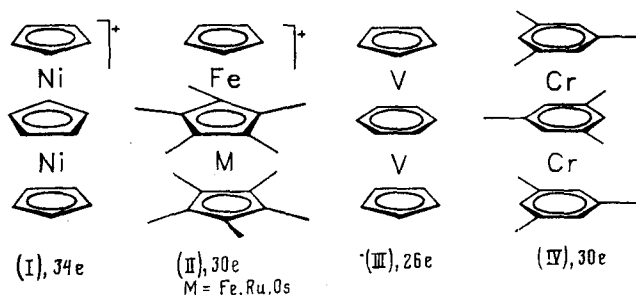
В координационных полимерах типа (B) (тетрациано платинаты $M_2Pt(CN)_4$ [1, 2] или металлопорфирины [3, 4]) металлы непосредственно связаны друг с другом за счет d_{z^2} -орбиталей. Другие полимеры могут содержать в качестве мостиковых лигандов, соединяющих атомы металла, гетероциклы (тип (B)), халькогениды или галогениды (тип (Г)) [5]. Нами для построения металлоорганических полимеров в качестве мостиковых лигандов использовались электронодефицитные борсодержащие гетероциклы (тип (A)). Они способны к антифациальной координации с образованием олиго- и полипалубных сэндвичевых комплексов за счет сильного металл-лигандного взаимодействия [6, 7]. Теоретическое рассмотрение упаковки фрагментов комплексов в одномерном приближении дано в работе [7].

Идея синтезировать полиядерные сэндвичевые соединения возникла на заре химии металлоценов. Первая информация о трехъядерных сэндвичевых частицах была получена при изучении масс-спектров ферроцена и никелоцена. В спектрах были обнаружены ионы типа $Cr_3Ni_2^+$, Cr_3NiFe^+

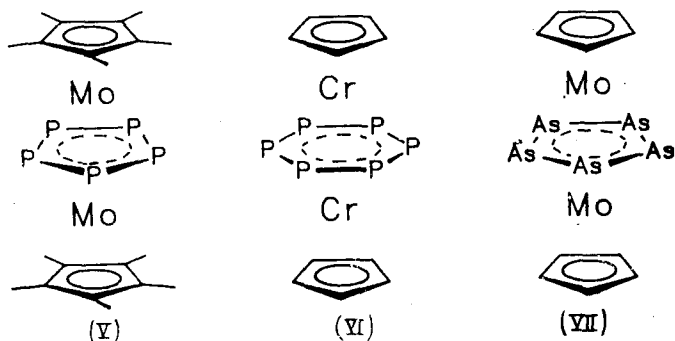
¹ В термин «антифациальное взаимодействие» (antifacial interaction) автор вкладывает способность лиганда образовывать связи с атомом металла за счет π -орбиталей, находящихся над и под плоскостью лиганда.



и Cr_3Fe_2^+ [9]. Спустя два десятилетия после эпохального открытия ферроцена взаимодействием Cr_2Ni с HBF_4 был получен первый трехпалубный сэндвич $[\text{Cr}_3\text{Ni}_2]\text{BF}_4$ (I) [10, 11].



В 1987 г. синтезированы комплексы (II) ($\text{M}=\text{Fe}$, Ru , Os ; $\text{M}'=\text{Fe}$, Os [12], комплексы (III) и (IV) получены соответственно в 1985 [13] и 1984 гг. [14]. Все эти соединения содержат гомоциклические мостиковые лиганды. Соединения (V)–(VII) с мостиковыми $\mu\text{-P}_3$, $\mu\text{-P}_6$ [15–17] и $\mu\text{-As}_5$ [18] циклами впервые были синтезированы в 1986 и 1982 гг.



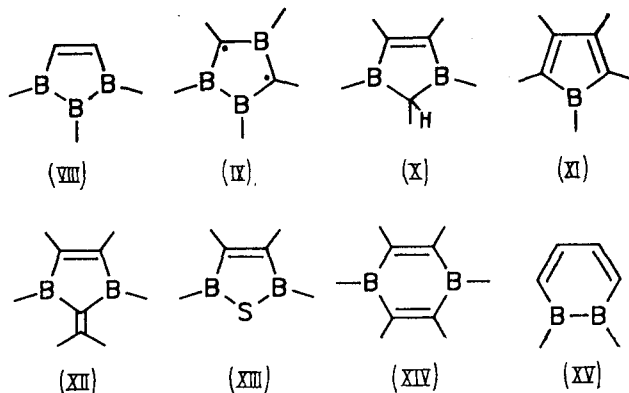
Все попытки получить большие молекулы с карбоциклическими мостиковыми лигандами до последнего времени были безуспешны; в то время как борсодержащие гетероциклы позволили синтезировать не только первые тетра-, пента- и гексапалубные, но и полипалубные сэндвичевые комплексы [6, 7]. Химии борсодержащих гетероциклов как лигандов в комплексах переходных металлов посвящены обзоры [19–22].

Для понимания общих принципов конструирования олиго- и полипалубных комплексов необходимо привлечь представление об электронной природе ВЗМО и НВМО трехпалубных соединений [23, 24]. Комплекс (I) содержит 34 валентных электрона, а (II) — 30 валентных электронов. Диамагнитный катион (II) является электронным аналогом ферроцена (18 валентных электронов), в то время как (I) является аналогом 20-электронного никелоцена. Оба комплекса образуются присоединением CrM^+ -фрагмента к сэндвичевому предшественнику. Продолжая такой подсчет для олигопалубных комплексов, мы предположили, что оптимальное количество валентных электронов определяется формулой $12n+6$, где n — число фрагментов (под фрагментом подразумевается структурная единица, состоящая из металла и двух циклических лигандов). Например, для ферроцена ($n=1$) число валентных электронов равно 18; для трехпалубника (II) ($n=2$) — 30. Таким образом, при $n=3$ и 4 оптимальное количество валентных электронов будет соответственно 42 и 54. Максимальное число валентных электронов, определяется формулой $14n+6$; например Cr_2Ni ($n=1$, 20e) и (I) ($n=2$, 34e). Однако 48e для четырехпалубника ($n=3$) пока не подтверждено. Наименьшее число валентных электронов для трехпалубников отмечено в (III) (26e); это значение хорошо укладывается в уравнение $10n+6$. На этом основании для четырехпалубника ($n=3$) минимальное число валентных электронов должно быть 36e.

Для дизайна олигопалубных комплексов следует сконцентрировать внимание на синтезе частиц с $12n+6$ (или близким к этому значению) валентными электронами, так как для соединений именно с таким количеством валентных электронов следует ожидать наибольшего успеха. Если предположить, что частицы с числом валентных электронов $12n+6$ обладают закрытой оболочкой, то частицы с $11n+6$ валентными электронами будут иметь электронную дыру (11e), а с $13n+6$ электронами имеют лишний электрон на каждый фрагмент (всего 13e). В обоих случаях в электронной оболочке должна реализоваться полузаполненная орбиталь.

II. БОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ КАК ЛИГАНДЫ

В комплексах с мостиковыми C_5H_5^- и C_6H_6^- -лигандами имеется очень слабое взаимодействие между атомами металлов и этими μ -лигандами. Этим объясняется высокая реакционная способность комплексов (I) — (IV). Замещение $\text{CH}=\text{групп}$ в карбоциклических лигандах на BH - или BR -фрагменты увеличивает акцепторные свойства μ -лигандов, усиливая тем самым их антифащальное взаимодействие с соседними атомами металлов. Ниже представлены борсодержащие гетероциклы (VIII) — (XV) [19—22, 25], которые являются формальными продуктами замещения CH -групп на BR в циклопентадиене, фульвене, тиюфене и бензоле.



Эти гетероциклы были использованы в качестве мостиковых единиц в комплексах различного типа. Лиганды (VIII)–(X) и (XV) в свободном состоянии не стабильны. Они генерируются в процессе комплекссообразования элиминированием водорода в результате активации связей В–Н или С–Н металллическим центром. Лиганды (VIII) и (IX) являются донорами двух электронов, (X) — донором трех электронов, а (XI)–(XV) предоставляют для связывания 4 электрона.

Из-за своей низкой донорной способности лиганд (VIII) не может быть стабилизирован в сэндвичевых комплексах. Для его стабилизации необходимо ввести еще два атома водорода в C_2B_3 -остов. Примером такой стабилизации является комплекс с (XVII), полученный удалением «ВН-шапки» в *клозо*-металлакарборане (XVI) под действием тетраметилэтилендиамина.

В полученном комплексе (XVII) два мостиковых водорода действуют как доноры двух электронов, так же как апикальная ВН-группа в (XVI) [19, 26].

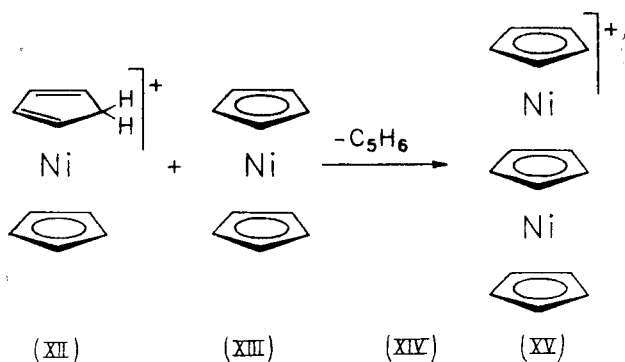


Лиганды (X)–(XIV) используют для синтеза различных сэндвичевых соединений. Такие соединения обладают хорошими акцепторными свойствами и могут быть использованы для последующего синтеза трехпалубных комплексов.

III. ТРЕХПАЛУБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

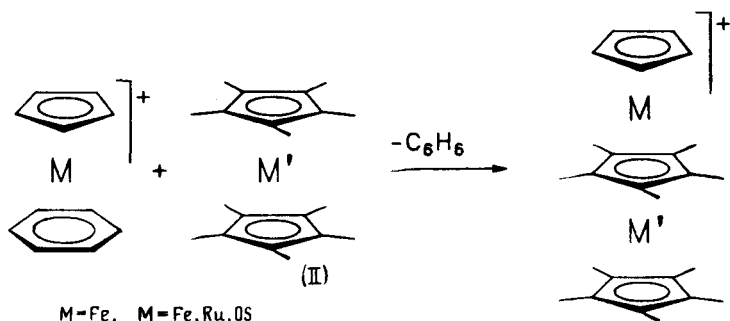
1. Гомоциклические лиганды в трехъядерных комплексах

Протонирование никелоцена действием HBF_4 при низкой температуре осуществляется по циклопентадиенильному лиганду с образованием 18-электронной частицы $[CpNiC_5H_6]^+$, которая отщепляет диеновый лиганд C_5H_6 с количественным генерированием катиона $[CpNi]^+$, последний атакует никелоцен, в результате чего получают комплекс (I) [10, 11]:

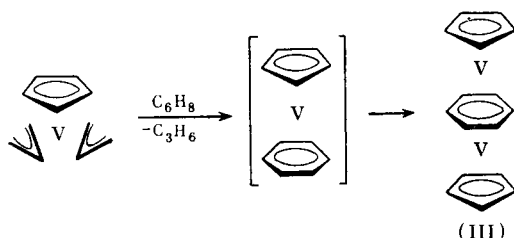


Аналогичный подход использован для получения диамагнитного комплек-

са (II) замещением аренового лиганда в $[(C_6H_6)M\text{Cr}]^+$ на сэндвичевый фрагмент [12]:



Соединение (III) образуется при реакции $\text{CrV}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с циклогексадиеном через промежуточный комплекс CrVC_6H_6 [13]:

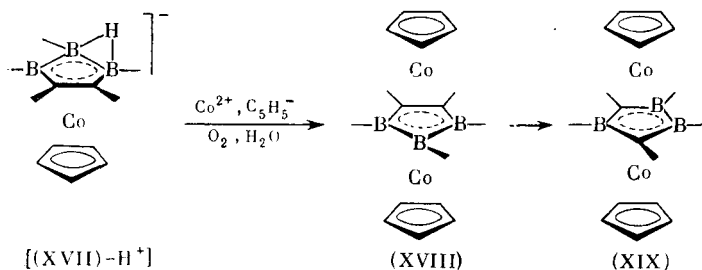


Образование соединения (IV) в результате конденсации мезитилена с атомарным хромом протекает также как взаимодействие *бис*-(мезитилена)хрома с $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2$ -частицей [14].

В противоположность этому синтез трехпалубных комплексов (V) и (VII) из двудерных частиц и P_4 -молекул требует конструирования P_n -циклов на металлическом центре. О деталях синтеза комплекса (VI) см. в работах [15, 16].

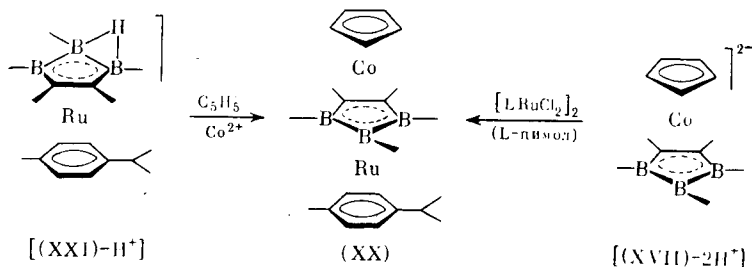
2. Изомерные $\mu\text{-R}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_3$ -лиганды (VIII) и (IX)

Синтез первого нейтрального трехпалубного сэндвичевого комплекса (XVIII), содержащего $\mu\text{-R}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_3$ -лиганд, осуществлен взаимодействием $\text{R}_2\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_5$ -аниона, соли Co^{2+} и циклопентадиенил-аниона с последующим окислением реакционной смеси кислородом и водой [27]. Ключевую роль в этой реакции играет комплекс (XVII). Депротонирование комплекса (XVII) приводит к аниону $[(\text{XVII})-\text{H}]^+$, который затем реагирует с Co^{2+} и C_5H_5^- , давая комплекс (XVIII).



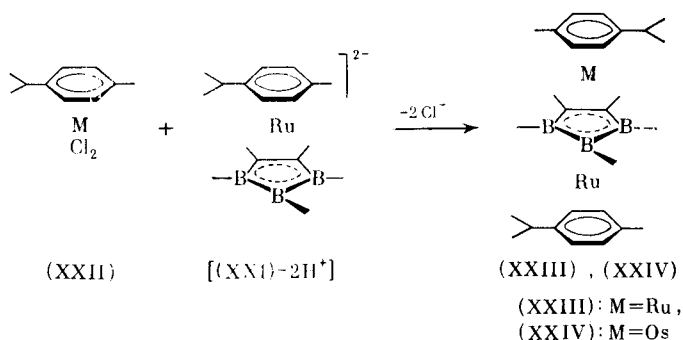
Красный 30-электронный комплекс (XVIII) при 400° С количественно изомеризуется в зеленый 2,4-изомер (XIX).

Железосодержащий аналог комплекса (XVIII) (продукт формального замещения одного атома кобальта на железо) содержит на один электрон меньше (29e) и является парамагнитным. Он получен с выходом 20% в результате взаимодействия аниона, полученного депротонированием $(Et_2C_2B_3H_5)Fe(C_8H_{10})$ под действием NaH, с $CoCl_2$ и $CrNa$ [28]. Этот же метод использован для синтеза Ru-производного (XX).



Другой способ получения (XX) основан на реакции дианиона $[CrCo(R_2C_2B_3H_5)]^{2-}$ с димерным комплексом [(цимол) $RuCl_2$]₂. Таким же образом получают CoOs-аналог комплекса (XX).

Взаимодействие димерных комплексов рутения и осмия [(цимол) MCl_2]₂ ($M=Ru, Os$) (XXII) с рутенийсодержащим дианионом — [(цимол) $Ru(R_2C_2B_3H_5)]^{2-}$ [(XXI) — $2H^+$] приводит к 30-электронным комплексам (XXIII) ($M=Ru$) или (XXIV) ($M=Os$) с выходами 30–45%.

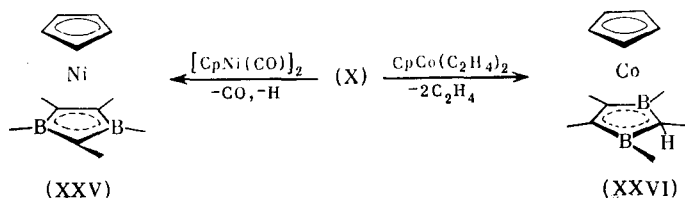


Таким образом, для конструирования трехпалубных сэндвичевых комплексов, рассмотренных в данном разделе, наиболее удобными предшественниками являются комплекс (XVII), его моно- и дианион, а также комплекс типа (XXI) или его моноанион.

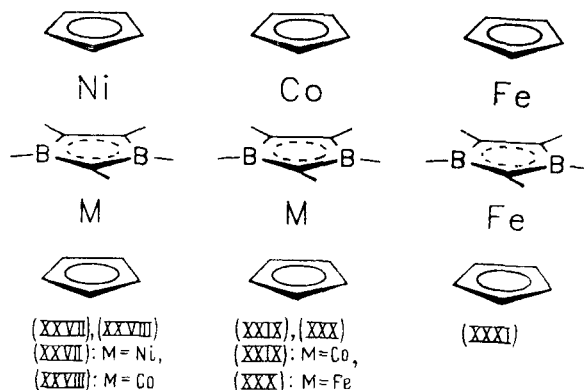
3. Комплексы 2,3-дигидро-1,3-диборола [6, 7, 20, 21, 25, 29]

Диборол (X) в зависимости от электронных требований CrM -фрагмента, может выступать как 3- или 4-электронный донор. При образовании Ni-комплекса (XXV) происходит элиминирование одного атома водорода (в этом случае диборол является трехэлектронным лигандом), а при образовании Co-производного (XXVI) лиганд (X) остается неизменным и

донирует четыре электрона (C=C-связь и аксиальная C-H-группа).



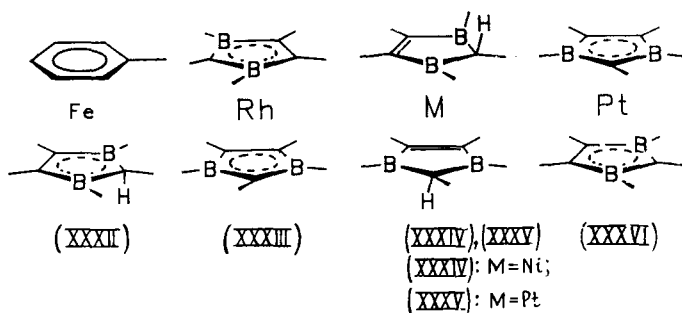
Полученные сэндвичи (XXV) и (XXVI) являются очень хорошими акцепторами и легко реагируют с CrM^+ , давая с высоким выходом трехпалубные сэндвичевые комплексы (XXVII)–(XXXI):



1,3-Дигидро-1,3-диборафульвеновое производное (XII) реагирует с Cr_2Ni с образованием непосредственно трехпалубного комплекса типа (XXVII) с C_5H_5 -заместителем при экзоциклическом C_6 -атоме фульвенового лиганда [30]. Смешанновалентный трехпалубник (XXXI) получен из (X) и $[\text{CrFe(CO)}_2]_2$. Комплекс (XXX) может быть синтезирован двумя методами: в результате трехкомпонентной реакции (X) с CrCo(CO)_2 и $[\text{CrFe(CO)}_2]_2$ или при взаимодействии депротонированного комплекса (XXVI) с $\text{CrFe(CO)}_2\text{I}$. В обоих случаях выход (XXX) очень мал.

Магнитные свойства комплексов (XXVII)–(XXXI) находятся в соответствии с числом неспаренных электронов, рассчитанным по схеме МО: депротонированный анион (XXVII)² и комплекс (XXX) являются диамагнитными соединениями [31].

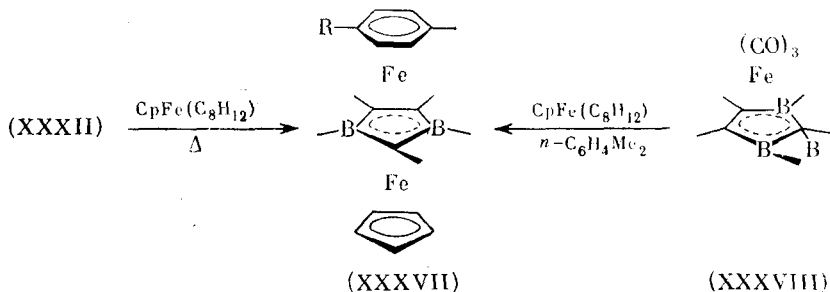
Сэндвичевые комплексы (XXXII)–(XXXVI),



² Депротонированный анион получают восстановлением (XXVII) металлическим калием.

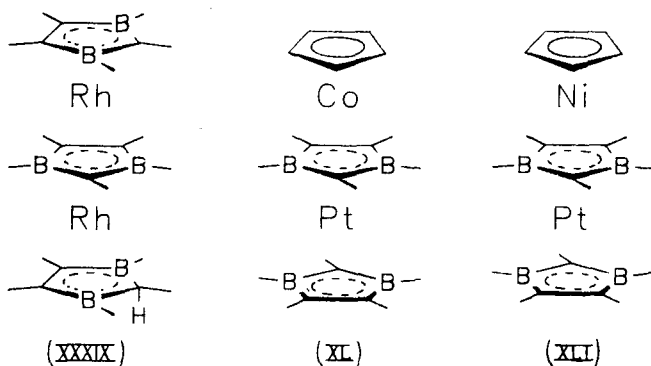
имеющие в качестве лиганда 2,3-дигидро-1,3-диборол, также были использованы в качестве предшественников для синтеза трехпалубников [7].

Так соединение (XXXII) реагирует с $\text{CrFe}(\text{C}_8\text{H}_{12})$, давая 30-электронный комплекс (XXXVII) ($\text{R}=\text{H}$); метилпроизводное (XXXVIII) было получено из трикарбонильного комплекса (XXXVIII) и $\text{CrFe}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ при проведении реакции в *n*-ксилоле.

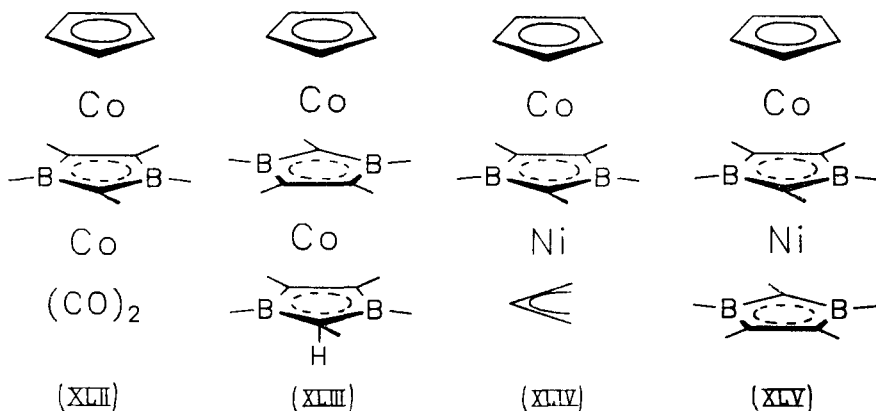


При нагревании 16-электронного сэндвича (XXXIII) выше температуры его плавления происходит необычная конденсация с элиминированием одного 2,3-дигидро-1,3-дигидроборольного лиганда; в результате красный комплекс (XXXIII) превращается в зеленый диамагнитный 28-электронный трехпалубный сэндвичевый комплекс (XXXIX) [32]. В этом комплексе, также как в соединениях (XXVI), (XXXII), (XXXIV) и (XXXV), сигнал ЯМР аксиального протона при C_2 -атоме дигидроборольного лиганда находится в достаточно сильном поле ($\delta = -10,1 \text{ см}^{-1}$).

Платиновый комплекс (XXXVI), который образуется из (XXXV) в результате термического элиминирования водорода, реагирует с $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ или $[\text{CrNi}(\text{Co})]_2$, давая несимметричные трехпалубники (XL) и (XLI) соответственно [33].



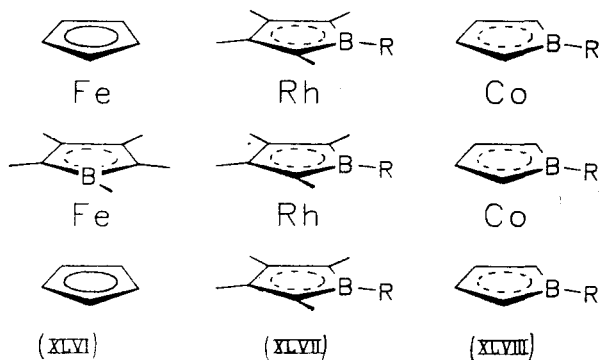
Аналогичные смешанные комплексы (XLIII) и (XLV) получены взаимодействием диборола (X) с дикарбонильным производным кобальта (XLII) и π -аллильным комплексом никеля (XLIV) соответственно.



Оба 30-электронные диамагнитные соединения (XLIII) и (XLV) могут быть использованы для синтеза пента- и гексапалубных комплексов [34, 35].

4. Трехпалубные комплексы с боролильными лигандами [22]

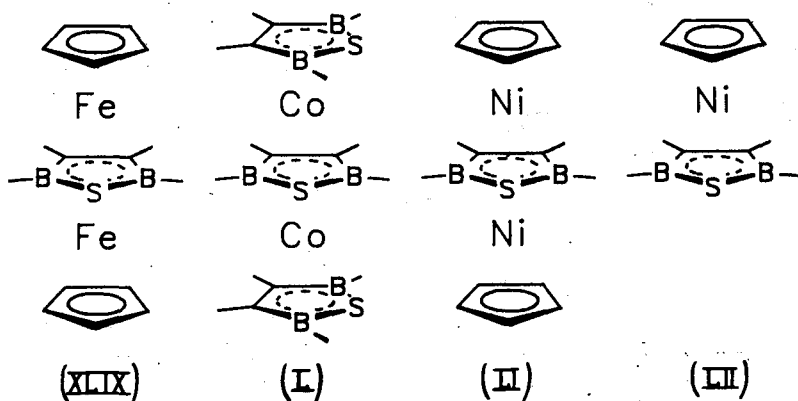
Борол (XI) является донором четырех и акцептором двух электронов; при этом он приобретает свойства ароматической η^6 -системы. Известно много 18-электронных комплексов, содержащих в качестве лиганда борол (XI). Описаны реакции их превращения, аналогичные превращениям комплекса (XXV). Взаимодействие $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ с (XI) приводит к образованию 30-электронного диамагнитного комплекса (XLVI)



Восстановительное комплексообразование бороленов $\text{C}_4\text{H}_6\text{BR}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Ph) с $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ дает 30-электронные трехпалубники (XLVII) [36]. Их реакции с CpNa приводят к $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BR})$ и $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BR})_2\text{Rh}]\text{Na}$. При взаимодействии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с (XI) образуется биядерный комплекс $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BR})\text{Co}(\text{CO})_2]_2$, который при термоллизе превращается в комплекс (XLVIII) ($\text{R}=\text{Me}$). Лиганд $\text{C}_4\text{H}_4\text{BR}$ в этом комплексе почти плоский с торсионными углами $59,8$ и $72,2^\circ$.

5. Трехпалубные комплексы с 2,5-дигидро-1,2,5-тиадиборолильным лигандом [20, 21]

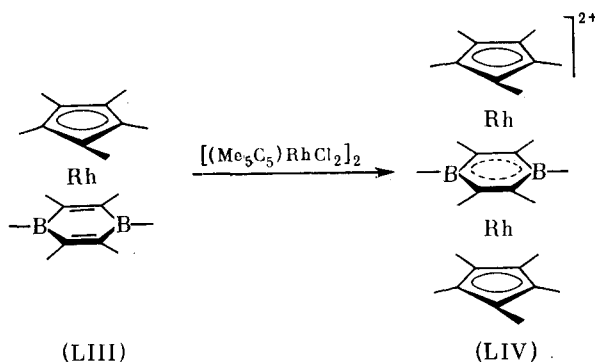
Тиаборол (XIII) образует различные мооядерные комплексы, но ни один из них не преобразуется в трехпалубные комплексы. Однако взаимодействие (XIII) с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ или $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ приводит к трехпалубным сэндвичевым комплексам (XLIX) и (L) соответственно.



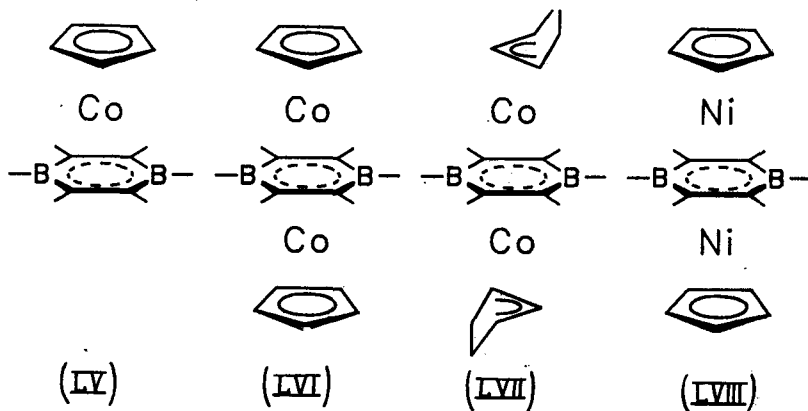
Попытки получить 34-электронный комплекс (LI) привели только к парамагнитному сэндвичевому комплексу (LII), который при 100°С разлагается с образованием Cr_2Ni и $(\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{R}_2\text{S})_2\text{Ni}$.

6. Трехпалубные комплексы с 1,4-дибораациклогексадиеном [22]

1,4-Дибораациклогексадиен (XIV) по своим донорным свойствам аналогичен боролу (XI); а по акцепторным свойствам — 2,3-дигидро-1,3-диборолу. Обработка сэндвичевого комплекса (LIII) с $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{RhCl}_2]_2$ в присутствии AlCl_3 в CH_2Cl_2 приводит к 30-электронной катионной частице (LIV) [38]:



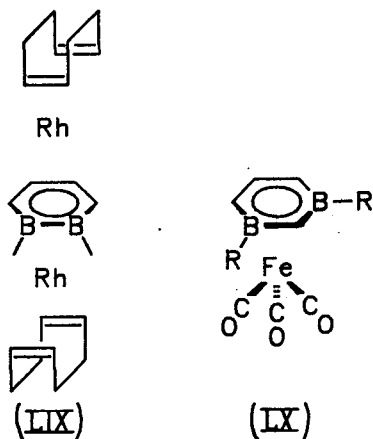
Для построения трехслойных комплексов (LVI)–(LVIII) используются алкилзамещенные 1,4-дибораациклогексены $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{R}_4$. Так, восстановительное комплексообразование $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{R}_4$ с $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ или $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ приводит к комплексам (LV)–(LVIII) [7, 39–41]:



Соединения (LVI) и (LVIII) имеют 32 и 34 валентных электрона соответственно. Комплекс (LVII) интересен тем, что в процессе его образования происходит внутримолекулярное гидрирование Sr -групп атомами водорода $\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{R}_4$ -лиганда; Sr -лиганды превращаются при этом в циклопентенильные. Строение комплексов (LVII) и (LVIII) установлено рентгеноструктурным анализом.

7, 1,2- и 1,3- $\text{B}_2\text{C}_4\text{R}_6$ -лиганды

Первые моноядерные комплексы с 1,2- и 1,3- $\text{B}_2\text{C}_4\text{R}_6$ -лигандами были получены в 1986 г. для родия (LIX) и железа (LX) [43, 44].



Борсодержащие лиганды в комплексах (LIX) и (LX), возможно, способны выступать в качестве мостиковых лигандов между $(\text{CH})_n\text{M}$ -фрагментами, однако, примеры трехпалубных сэндвичевых комплексов с этими лигандами не известны.

IV. ОЛИГОПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Как уже отмечалось ранее, образование трехпалубных соединений может быть достигнуто различными способами. Для конструирования олигопалубных комплексов [6, 7] используются в основном два типа реак-

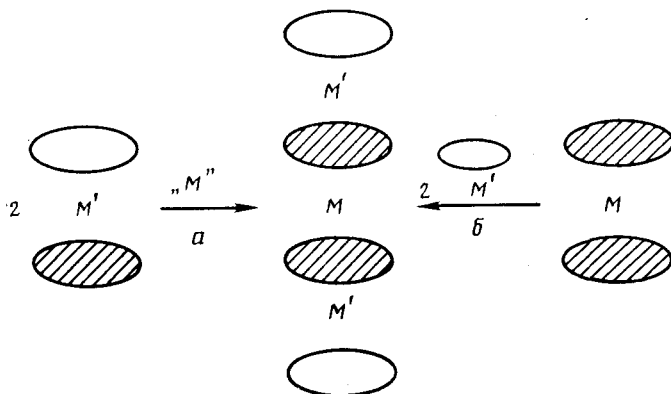
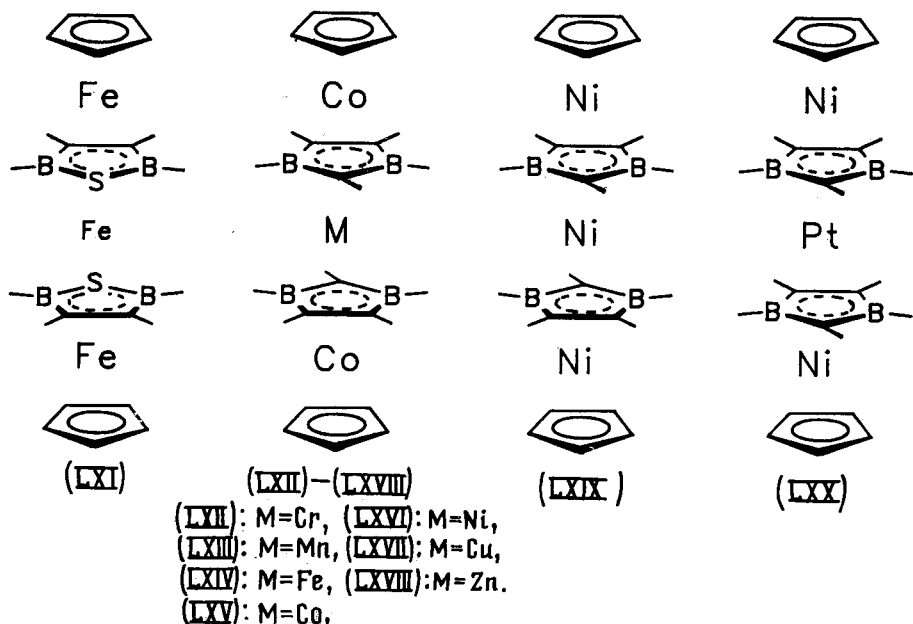


Рис. 1. Различные способы образования трехпалубных соединений

ций (рис. 1): взаимодействие двух сэндвичевых анионов с катионом металла (путь (а)) и координация двух полусэндвичевых частиц CrM с борсодержащим сэндвичем, что становится возможным благодаря льюисовской кислотности последнего (путь (б)).

Нами были синтезированы и структурно охарактеризованы первые четырехпалубные комплексы (LXI)–(LXX) с мостиковым 1,2,5-тиадиборилильным лигандом (XIII).

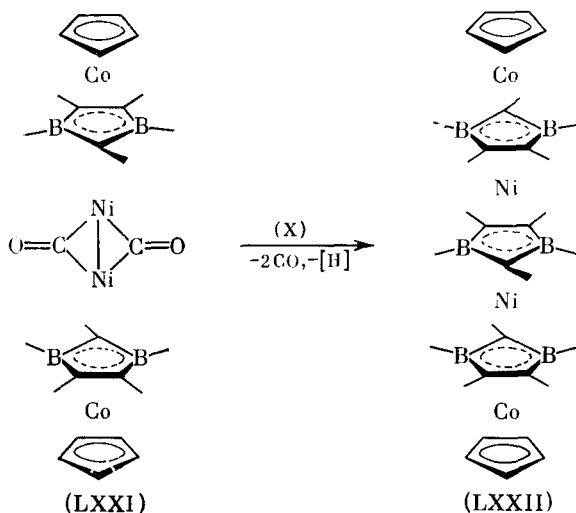


Диамагнитный 42-электронный гексакарбонильный трехъядерный комплекс $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{R}_2\text{S})]_2\text{Fe}$ был синтезирован с низким выходом в результате взаимодействия аниона $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{R}_2\text{S})]^-$ с Fe^{2+} [37]. Анион в свою очередь был получен расщеплением $[(\text{CO})_3\text{Mn}]_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{R}_2\text{S})$ действием C_5H_5^- . Взаимодействие между $[\text{CrFe}(\text{COD})]_2\text{Zn}$ [46, 47] и лигандом (XIII) приводит к 46-электронному четырехпалубному комплексу $[\text{CrFe}(\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{R}_2\text{S})]_2\text{Zn}$, который после восстановительного расщепления и взаимодействия с Fe^{2+} с небольшим выходом дает 42-электронный четырехпалубный комплекс (LXI). Первые четырехпалубные комплексы (LXII)–(LXVIII) были получены из депротонированного сэндвичевого комплекса $[(\text{XXVI})-\text{H}^+]$ и соответствующего дикатиона металла [48, 49]. За исключением комплекса (LXVIII) ($\text{M}=\text{Zn}$) все комплексы парамагнитны и глубоко окрашены; соединения (LXII)–(LXV) имеют высокоспиновую конфигурацию. Все комплексы структурно охарактеризованы. 2,3-Дигидро-1,3-диборилильные кольца в комплексах располагаются антиперипланарно, расстояния между центральным атомом металла и кольцами хорошо коррелируют с ионными радиусами Шаннона – Превитта для координированных ионов M^{2+} . Найденные существенные отклонения от идеальной четырехпалубной сэндвичевой структуры обусловлены смещением центрального атома металла из положения над центром гетероцикла к C_2 -атому и стремлением расположиться между двумя атомами бора.

В отличие от антиперипланарного расположения борсодержащих лигандов в диамагнитном 46-электронном четырехпалубнике (LXIX) [6], в изoeлектронном платиновом комплексе (LXX) найдена циклиальная

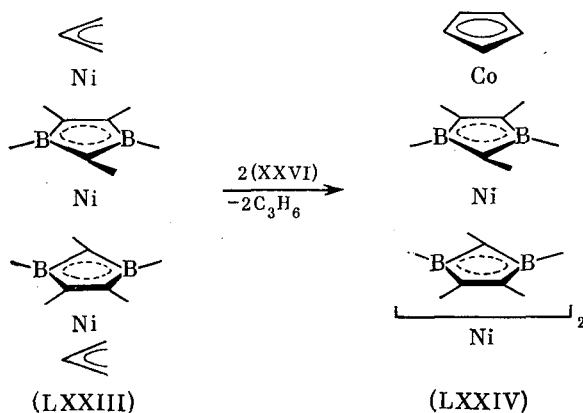
конформация лигандов [33]. Комплекс (LXX) получен из $(C_3H_5B_2R_2)_2Pt$ и $SrNi$ -частицы способом (б).

Для расширения пределов палубности нами намечены пути к пяти- и шестипалубным комплексам (LXXI) и (LXXII):



Парамагнитный 57-электронный пятипалубник (LXXII) был получен из диамагнитного 58-электронного тетраядерного комплекса (LXXI) замещением двух CO-групп на диборол (X) [50]. Альтернативный синтез (LXXII) включает замещение аллильного лиганда в трехпалубнике (XLIV) на диборол (X); образующийся при этом несимметричный трехпалубный сэндвичевый комплекс (XLV) реагирует с (XLIV), давая (LXXII) [50]. Последний был изучен методами рентгеноструктурного анализа, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Было показано, что парамагнитный комплекс (LXXII) может быть восстановлен в диамагнитный 58-электронный анион и далее в парамагнитный 57-электронный дианион.

Синтез первого шестипалубного сэндвичевого комплекса осуществлен [51] взаимодействием бис-π-аллильного четырехпалубника (LXXIII) с двумя молекулами (XXVI) в кипящем мезитиле:

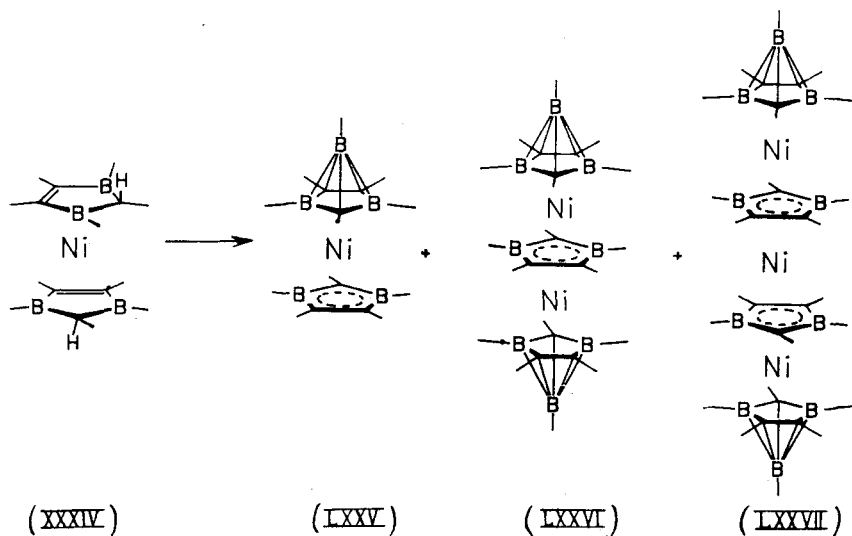


Кроме диамагнитного 70-электронного комплекса (LXXIV) были получены также парамагнитные трех- и четырехпалубные комплексы [51].

Второй способ синтеза (LXXIV) включает надстраивание с обоих концов комплекса *бис*-(2,3-дигидро-1,3-дибороллил)никеля взаимодействием его с аллильным трехпалубником (XLIV) при 160° С; при этом также образуются побочные продукты, которые могут быть отделены колоночной хроматографией. Определить строение (LXXIV) методом рентгеноструктурного анализа не удалось из-за плохого качества кристалла.

V. КАРБОРАНИЛЬНЫЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

бис-(2,3-Дигидро-1,3-дибороллил)никель (XXXIV) претерпевает необычное превращение³: при комнатной температуре он медленно превращается, давая смесь продуктов: комплекс (LXXV) и высшие карборанильные олигопалубные комплексы (LXXVI), (LXXVII), вплоть до десятипалубников, как установлено масс-спектроскопическим методом с применением бомбардировки быстрыми атомами [52].



Образование (LXXV) происходит путем надстраивания дибороллильного кольца борандиильным фрагментом R—B: с одновременным элиминированием двух аксиальных атомов водорода от комплекса (XXXIV). Последующая антифациальная координация приводит к высшим олигопалубным комплексам. Некоторые из них были структурно охарактеризованы [52, 53].

Эта необычная реакция «надстраивания вершины», протекающая при комнатной температуре, является перспективным синтетическим подходом к полипалубным комплексам. Необходимо только решить проблему — как исключить стадию карборанилообразования («capping reaction»), так как это препятствует дальнейшему росту цепи одномерной системы.

VI. ПОЛИПАЛУБНЫЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Для синтеза полипалубных соединений требуются реакционноспособные мономеры и/или димеры. Реакции сэндвичевых дианионных комплексов с дикатионами металлов должны приводить к полимерам, однако попытка получить смешанный металлополимер взаимодействием дианиона

³ Термин «capping stacking», использованный автором, означает буквально «расположение один над другим с надстраиванием вершины» (Прим. переводчика).

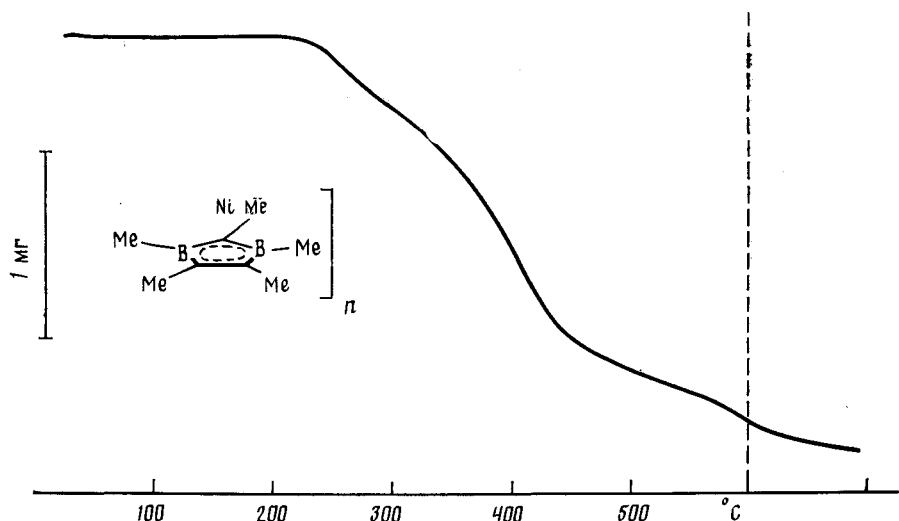
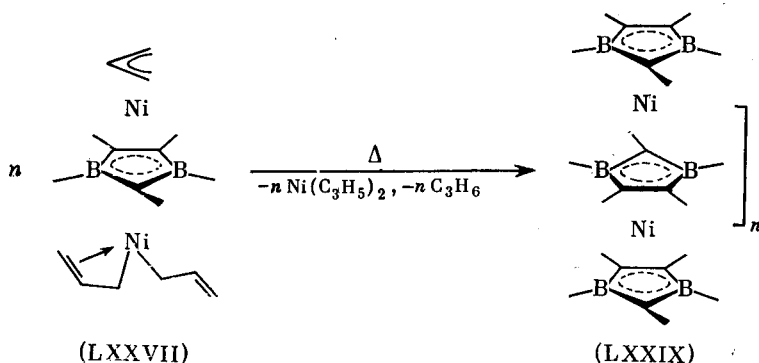


Рис. 2. ДТА-анализ соединения (LXXIX)

$[(C_3H_3B_2)_2Pt]^{2-}$ с Fe^{2+} привела только к окислению дианиона с образованием нейтрального комплекса (XXXVI).

Необычная реакция «capping stacking», в результате которой никелевый сэндвичевый комплекс (XXXIV) при кипячении в бензоле в течение 1 ч дает комплексы (LXXV)–(LXXVII) и высшие олигомеры, указывает, что комбинация $Ni(d^{10})$ -комплексов и 2,3-дигидро-1,3-диборилильного лиганда может привести к желаемым продуктам⁴. Такая «самоорганизация» фрагментов одного над другим (которая медленно протекает также при комнатной температуре) имеет недостатки, так как она сопровождается «capping reaction», т. е. образованием трикарбагексаборилильного соединения, что препятствует росту полимерной цепи (карборанил является своеобразной защитной группой для олигомера). Поэтому мы изучили высокотемпературную поликонденсацию (μ -2,3-дигидро-1,3-диборилил)-трис-(аллил)-диникеля (LXXVIII) [7, 54].

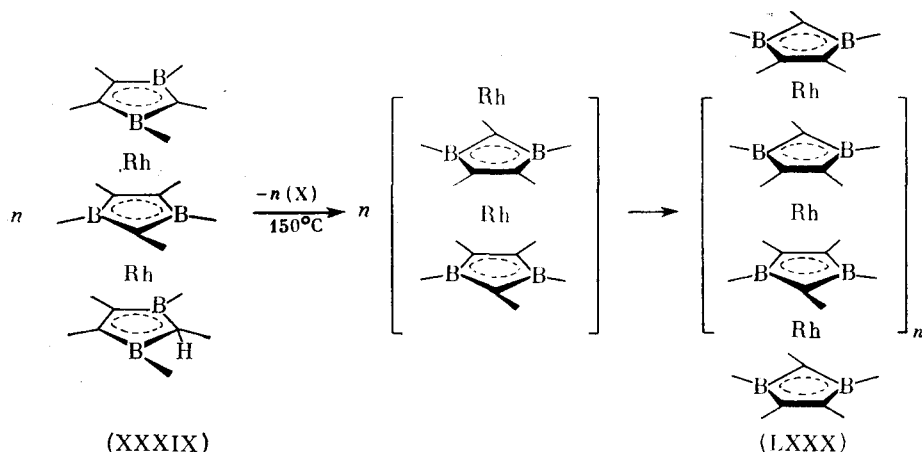


При медленном нагревании до 200°C в вакууме происходит выделение гекса-1,5-диена и бис-(аллил)-никеля и образуется черный полимерный продукт (LXXIX). Он легко взаимодействует с кислородом при обычной

⁴ Термин «stacke products», использованный автором, означает буквально «продукт, в котором одна структурная единица расположена прямо под другой» (Прим. переводчика).

температуре, нерастворим в толуоле, ТГФ или CH_2Cl_2 . ДТА-анализ трех полимеров, различающихся заместителями в диборилильном лиганде, показал, что при нагревании от 200 до 450°С полимеры теряют в весе почти линейно с увеличением температуры. Выше 450°С потеря веса уменьшается. Абсолютная потеря веса в пределах температур 200–600°С составляет 26–27% (рис. 2).

Полипалубные родийсодержащие полимеры были получены [54, 55] следующим образом: нагревание (XXXIII) приводит к трехпалубному комплексу (XXXIX), который при 150°С элиминирует терминальный 2,3-дигидро-1,3-диборилильный лиганд, давая реакционноспособный блок, который может наращивать полимерную цепь как со стороны атома металла, так и со стороны циклического лиганда. Дальнейшая «stacking»⁵ реакция приводит к черному полимеру.



Как никель, так и родийсодержащие полимеры аморфны и не растворимы в органических растворителях. Следовательно, определение их среднего молекулярного веса невозможно. Исследование полимера (LXXIX) методом EXAFS при 120, 300 и 340 К подтвердило полипалубную сэндвичевую структуру: отношение Ni : лиганд составляло 1 : 1, а расстояние $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ — 3,35 Å [54, 55]. Предварительное EXAFS-исследование родиевого полимера (LXXX) дало для $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$ -расстояния значение 3,6 Å.

Измерения проводимости никелевого полимера показали результаты, характерные для полупроводников (при комнатной температуре проводимость такая же как у германия ($\kappa=10^{-2}$ См·см⁻¹)). Напротив, родиевый полимер является изолятором ($\kappa=10^{-10}$ См·см⁻¹). Высокая чувствительность к кислороду приводит к падению проводимости при контакте с воздухом или допировании иодом. Однако химическая модификация в лиганде или использование более электронодефицитных металлов (например, железа) могут оказать стабилизирующее действие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller J. S., Epstein A. J. // Prog. Inorg. Chem. 1973. V. 20. P. 1.
2. Williams J. R. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1983. V. 26. P. 235.
3. Ibers J. A., Pace L. J., Martinsen J., Hoffman B. M. // Struct. Bonding 1982. V. 50. P. 1.
4. Hoffman B. M., Ibers J. A. // Account Chem. Res. 1983. V. 16. P. 15.
5. Miller J. S. // Extended Linear Chain Compounds. N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 1–3.

⁵ Термин «stacking reaction» означает образование полипалубника расположением одного блока над другим.

6. Siebert W. // *Angew. Chem.* 1985. V. 97. P. 924.; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1985. V. 24. P. 943.
7. Siebert W. // *Pure Appl. Chem.* 1988. V. 60. P. 1345.
8. Böhm M. C. // *Z. Naturforsch. B.* 1984. B. 39. S. 223.
9. Schumacher E., Taubenest R. // *Helv. chim. acta.* 1964. B. 47. S. 1525.
10. Werner H., Salzer A. // *Synth. React. Met. Org. Chem.* 1972. V. 2. P. 239.
11. Salzer A., Werner H. // *Ibid.* 1972. V. 2. P. 249; *Angew. Chem.* 1982. B. 84. S. 949; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1982. V. 11. P. 930.
12. Kudinov A. R., Rybinskaja M. I., Struchkov Yu. T., Yanovskii A. I. // *J. Organometal. Chem.* 1987. V. 336. P. 187.
13. Duff A. W., Jonas K., Goddard R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 5479.
14. Lamanna W. M. // *Ibid.* 1986. V. 108. P. 2096.
15. Scherer O. J., Schwalb J., Wolmershäuser G. et al. // *Angew. Chem.* 1986. B. 98. S. 349.
16. Scherer O. J., Sitzmann H., Wolmershäuser G. // *Ibid.* 1985. B. 97. S. 358.
17. Scherer O. J., Wiedemann W., Wolmershäuser G. // *Chem. Ber.* 1990. B. 123. S. 3.
18. Rheingold A. L., Foley M. J., Sullivan P. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 4727.
19. Grimes R. N. // *Coord. Chem. Rev.* 1979. V. 28. P. 47.
20. Siebert W. // *Adv. Organometal. Chem.* 1980. V. 18. P. 301.
21. Siefert W. *Transition Metal Chemistry*/Eds A. Müller, E. Diemann. Weinheim: Verlag Chemie, 1981. P. 161.
22. Herberich G. E. // *Comprehensive Organometallic Chemistry*/Eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 1. P. 381.
23. Lauher J. W., Elian M., Summerville R. H., Hoffmann R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 3219.
24. Chesky P. T., Hall M. B. // *Ibid.* 1984. V. 106. P. 5186.
25. Siebert W. // *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. P. 947.
26. Grimes R. N. // *Ibid.* 1987. V. 59. P. 847.
27. Beer D. C., Müller V. R., Sneddon L. G. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 3046.
28. Davis J. H., Jr., Sinn E., Grimes R. H. // *Ibid.* 1989. V. 111. P. 4776.
29. Stumpf K., Siebert W., Köster R., Seidel G. // *Z. Naturforsch. B.* 1987. B. 42. S. 186.
30. Schäfer V., Pritzkow H., Siebert W. // *Chem. Ber.* 1989. B. 122. S. 401.
31. Edwin J., Bochmann M., Böhm M. C. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 2582.
32. Geilich K., Siebert W. // *Z. Naturforsch. B.* 1986. B. 41. S. 671.
33. Wadepohl H., Pritzkow H., Siebert W. // *Chem. Ber.* 1985. B. 118. S. 729.
34. Whiteley M. W., Pritzkow H., Zenneck U., Siefert W. // *Angew. Chem.* 1982. B. 94. S. 464; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1982. V. 21. P. 453.
35. Kuhlmann T., Siebert W. // *Z. Naturforsch. B.* 1985. B. 40. S. 167.
36. Herberich G. E., Hessner B., Boveleth W. et al. // *Angew. Chem.* 1983. B. 95. S. 1024.
37. Siebert W., Full R., Edwin J., Kinberger K. // *Chem. Ber.* 1978. B. 111. S. 823.
38. Herberich G. E. et al. // *Angew. Chem.* 1981. B. 93. S. 471.
39. Siebert W. *Boron Chemistry*/Ed. S. Hermanek. Singapore: World Scientific Publ. Co., 1987. P. 476.
40. Wörner K.-F., Siebert W. // *Z. Naturforsch. B.* 1989. B. 44. S. 1211.
41. Wörner K.-F., Uhm J.-K., Pritzkow H., Siebert W. // *Chem. Ber.* 1990. In press.
42. Uhm J. K. et al. // *J. Korean. Chem. Soc.* In press.
43. Herberich G. E., Heßner B., Hostalek M. // *Angew. Chem.* 1986. B. 98. S. 637; *J. Organometal. Chem.* 1988. V. 355. P. 473.
44. Herberich G. E., Ohst H. // *J. Organometal. Chem.* 1986. V. 307. P. C16.
45. Siebert W., Böhle C., Krüger C., Tsay Y.-H. // *Angew. Chem.* 1978. B. 90. S. 558; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1978. V. 17. P. 527.
46. Jonas K. // *Adv. Organometal. Chem.* 1981. V. 19. P. 97.
47. Jonas K., Schieferstein L. // *Angew. Chem.* 1979. B. 91. S. 590; 1985. B. 97. S. 292; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1979. V. 18. P. 549; 1985. V. 24. P. 295.
48. Edwin J., Böhm M. C., Chester N. et al. // *Organometallics.* 1983. V. 2. P. 1666.
49. Siebert W., Edwin J., Wadepohl H., Pritzkow H. // *Angew. Chem.* 1982. B. 94. S. 148; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1982. V. 21. P. 149.
50. Kuhlmann T. *Dissertation, Universität Heidelberg.* 1985.
51. Kuhlmann T., Siebert W. // *Z. Naturforsch. B.* 1985. B. 40. S. 167.
52. Kuhlmann T., Pritzkow H., Zenneck U., Siebert W. // *Angew. Chem.* 1984. B. 96. S. 994; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1984. V. 23. P. 965.
53. Zwecker J. et al. // *Organometallics.* 1988. V. 7. P. 2316.
54. Kuhlmann T. et al. // *Synthetic Metals.* 1987. V. 19. P. 757.
55. Kuhlmann T., Roth S., Roziere J., Siebert W. // *Angew. Chem.* 1986. B. 98. S. 87; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1986. V. 25. P. 105.

Институт неорганической химии Гейдельбергского университета