

На правах рукописи

Фомина Ирина Георгиевна

**Окислительное дегидрирование координированных *N(R)*-орто-
фенилендиаминов и диаминомалеонитрила в комплексах
металлов VIII группы
(02.00.01-Неорганическая химия)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1999

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: член-корр. Еременко И.Л.

Научный консультант: д.х.н. Нефедов С.Е.

Официальные оппоненты: д. х. н., проф. Варгафтик М.Н.

д. х. н., проф. Шубина Е.С.

Ведущая организация: Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится 30 ноября 1999 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета К 002.37.01. в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Автореферат разослан 30 октября 1999 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета К 002.37.01

кандидат химических наук

Л.Х.Миначева

Л.Х.Миначева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Реакции окислительного дегидрирования органических аминов хорошо известны и широко используются в органическом синтезе. При этом практически всегда для проведения превращений требуется наличие катализатора, содержащего атомы переходного металла. Известные механизмы каталитических реакций такого рода предполагают предварительную координацию органического амина на металлоцентре с образованием высокореакционноспособного интермедиата, который в дальнейшем подвергается атаке молекулы окислителя. В результате переноса протонов от аминогруппы и отщепления нейтральной органической молекулы возникает продукт окислительного дегидрирования. Однако, результат процесса не всегда заранее известен и в значительной мере определяется электронной природой как металлоцентра, так и органического амина и окислителя. В этой связи для управления подобными реакциями и эффективного прогнозирования состава конечного продукта очень важно контролировать полноту переноса протона от аминогруппы к молекуле окислителя. Для понимания факторов, влияющих на этот процесс, особенно перспективным представляется моделирование подобных реакций с поэтапным выделением интермедиатов и исследованием их строения и химических свойств.

Цель работы. Изучение превращений ненасыщенных 1,2-диаминов, в частности $N(R)$ -*o*-фенилендиаминов ($R=Me, Ph$) и диаминомалеонитрила, в координационной сфере комплексов Pt, Pd, Ni и Co.

Научная новизна и практическая ценность работы. В результате изучения особенностей координации и способов превращения $N(R)$ -*o*-фенилендиаминов $QH_2(R=Ph)$; $Q'H_2(R=Me)$, где Q или Q' = 1,2-(NH)(NR) C_6H_4 , и диаминомалеонитрила, а также реакций их окислительного дегидрирования, впервые синтезировано 15 новых соединений, из которых 13 охарактеризованы данными РСА. Впервые выделен и структурно охарактеризован тетрааминовый интермедиат $[(Q'H_2)_2Pd]Cl_2 \cdot H_2O$, образующийся на начальной стадии окислительного дегидрирования диамина на металлоцентре. На примере платинусодержащего аналога показано, что на конечном этапе окисления образуется устойчивый *o*-семихиондидиминный комплекс. Впервые изучены реакции девятиядерного триметилацетата никеля, $Ni_9(HOOCMe_3)_4(\mu_4-O)_3(\mu_3-OH)_3(\mu_n-OOCMe_3)_{12}$, с QH_2 в различных средах и выделены четырехъядерные комплексы $[QH_2]_2Ni_4(\mu_3-$

$\text{OH})_2(\text{HOCCMe}_3)_4(\mu\text{-OCCMe}_3)_6$ и $[\text{QH}_2]_2\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{MeCN})_2(\text{OCCMe}_3)_2(\mu\text{-OCCMe}_3)_4$, с различным типом координации диамина. Установлено, что независимо от типа связывания диамина, при избытке QH_2 четырехъядерные комплексы легко подвергаются окислительному дегидрированию (O_2/KOH) с образованием *o*-семихинондииминового комплекса Q_2Ni . Обнаружено, что в отличие от QH_2 и QH , координированная в четырехъядерном интермедиате $(\text{PhNH}_2)_2\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{HOCCMe}_3)_4(\mu\text{-OCCMe}_3)_6$ молекула анилина не окисляется при избытке лиганда и образуется стабильный тетрааминовый комплекс $(\text{PhNH}_2)_4\text{Ni}(\eta^1\text{-OCCMe}_3)_2$. Исследованы реакции олигомерных триметилацетатов с шестью и четырьмя атомами Co^{II} с QH_2 и установлено, что их окисление кислородом воздуха ведет к образованию ионного комплекса $\text{Co}^{\text{III}}[\text{Co}\{\text{N}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})_2\}_2\{\text{N}(\text{Ph})(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H}_2)\}]^+(\text{Me}_3\text{CCOO}\dots\text{H}\dots\text{OCCMe}_3)$. Показано, что диамин QH_2 не подвергается окислительному дегидрированию при взаимодействии с биядерным триметилацетатом Rh^{II} , содержащим устойчивый фрагмент $\text{Rh}_2(\text{OCCMe}_3)_4$, со связью металл-металл. В этом случае образуется только комплекс $(\text{QH}_2)\text{Rh}_2(\text{OCCMe}_3)_4$ со структурой «фонарика». Отмечено, что окисление диаминомалеонитрила в координационной сфере Ni и Pt протекает также с образованием семидиминового лиганда, но в более мягких условиях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии (г. Москва, 1999 г.). Работа отмечена второй премией на конкурсе научных ИОНХ им. Н.С. Курнакова в 1998 году и поддержана грантами РФФИ (№ 99-03-33091, № 96-15-96994) и проектом (№9.3.05) по приоритетному направлению «Фундаментальные проблемы современной химии. Высокореакционные интермедиаты химических реакций» Министерства науки и технологий РФ.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 5 статей и 2 тезисов научных конференций.

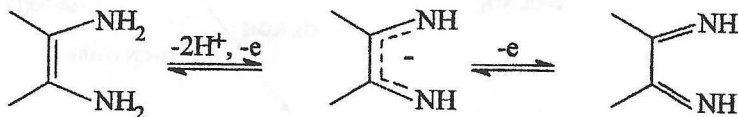
Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и библиографии (96 наименований). Общий объем диссертации 97 страниц, в том числе 35 рисунков, 22 схем и 3 таблиц.

На защиту выносятся результаты исследования превращений ненасыщенных 1,2-диаминов на моно-, би- и полиядерных комплексах переходных металлов

VIII группы и анализ особенностей реакций окислительного дегидрирования упомянутых координированных диаминов.

Основное содержание работы

Хорошо известно, что ненасыщенные 1,2-диамины могут легко окисляться с потерей двух атомов водорода последовательно образуя формально парамагнитный анион-радикал *o*-семидидимин, а затем 1,2-дидимин:

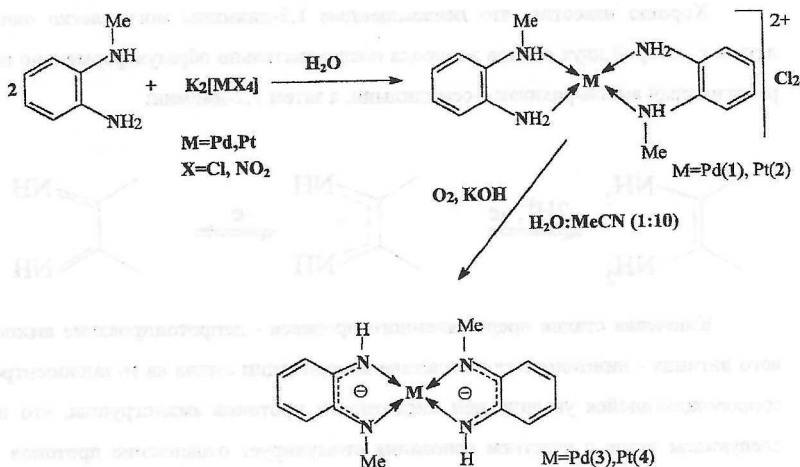


Ключевая стадия представленного процесса - депротонирование аминного лиганда - инициируется вследствие координации амина на металлоцентре, сопровождающейся увеличением кислотности протонов аминогруппы, что на следующем этапе с участием основания стимулирует отщепление протонов и перенос электрона к молекуле окислителя. Безусловно, в этом процессе важную роль играет природа атома металла, его электронное состояние, характер и природа заместителей у атомов азота. Заметим, что координация 1,2-диамина с металлоцентром должна приводить к перераспределению электронной плотности не только в возникающем устойчивом пятичленном азот-содержащем металлоцикле, но и в связанном с ним, ненасыщенном органическом фрагменте, что приводит к изменению его геометрических характеристик (длин связей, углов). Последнее обстоятельство очень важно, поскольку позволяет проводить корректный анализ стадий превращения органического амина на основании структурных данных выделенных интермедиатов и конечных продуктов реакций.

Взаимодействие *N*-метил-*o*-фенилендиамина с $K_2[MX_4]$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}; X = \text{Cl}, \text{NO}_2$)

Реакция $K_2[MX_4]$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}; X = \text{Cl}, \text{NO}_2$) с 2 молями *N*-метил-*o*-фенилендиамина ($Q \cdot H_2$) в водно-ацетонитрильном растворе приводит на первой стадии к возникновению тетрааминовых комплексов $[\{N(\text{Me})(\text{H})C_6H_4N(\text{H}_2)\}_2M]^+Cl_2^-$, где $M = \text{Pd}(1), \text{Pt}(2)$, которые окисляются кисло-

родом воздуха в присутствии щелочи с образованием диамагнитных¹ о-семихинондимминовых комплексов $[N(Me)C_6H_4N(H)]_2M$ [$M=Pd(3), Pt(4)$]:



По данным рентгеноструктурного анализа² темно-красных монокристаллов в интермедиате **1** (рис.1), выделенном с выходом 92%, в катионе атом Pd^{II} находится в плоскостратном окружении четырех атомов азота двух молекул QH₂, которые неэквивалентно связаны с атомами металла (Pd(1)-N(1) 2.079(7), Pd(1)-N(2) 2.078(4), Pd(1)-N(3) 2.033(7), Pd(1)-N(4) 2.003(5)Å). При этом метильные заместители у атомов азота N(1) и N(3) (N(1)-C(7) 1.520(7), N(3)-C(14) 1.502(6)Å) имеют транс-расположение относительно атома Pd. Расстояния от атомов азота до атомов углерода фениленового кольца двух фрагментов QH₂ заметно различаются (N(1)-C(1) 1.334(9), N(2)-C(6) 1.418(12), C(1)-C(6) 1.468(5)Å и N(3)-C(8) 1.551(8), N(4)-C(9) 1.491(13), C(8)-C(9) 1.316(12)Å). Наблюдаемые различия, как в длинах связей Pd-N, так и в длинах связей N-C и C-C двух лигандов QH₂, по-видимому, вызваны возникновением асимметричной системы водородных связей, образуемых катионом с комплексным анионом

¹Все магнетохимические исследования соединений выполнены к.х.н. О.Г.Эллерт, д.х.н. проф. В.М.Новоторцевым и д.х.н. проф. В.Н.Икорским в ИОНХ РАН, в Международном томографическом центре СО РАН, г. Новосибирск.

²Рентгеноструктурный анализ всех соединений выполнен д.х.н. С.Е.Нефедовым в Центре рентгеноструктурных исследований, ИНЭОС РАН, г. Москва.

$[\text{Cl}\dots\text{НОН}\dots\text{Cl}]^2$ (Cl...H 2.02(2)Å, угол Cl(1)-O(1)-Cl(2) 109.1°), в котором атом Cl(2) оказывается связанным с атомом водорода NH_2 -группы (Cl...H 2.175Å) одного лиганда Q^{H}_2 , а атом O(1) с атомом водорода группировки $\text{N}(\text{Me})\text{H}$ (O...H 1.923Å) другого лиганда.

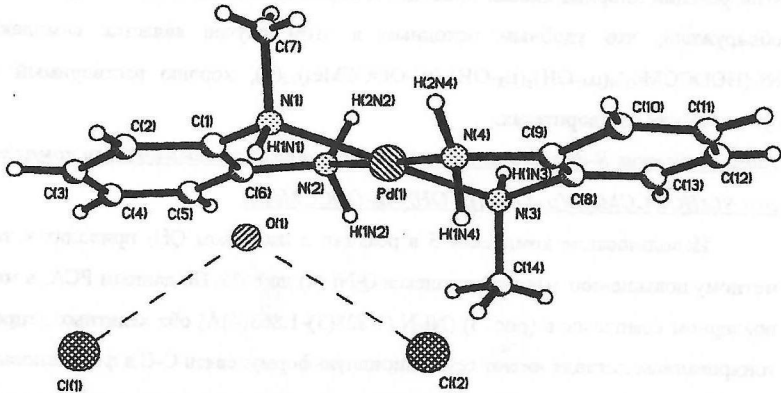


рис.1. Кристаллическая структура комплекса 1.

В отличие от 1 в комплексе 4, образующемся в результате окислительно-го дегидрирования аминогрупп (схема 1), ион Pt^{II} , имеющий плоско-квадратное окружение, оказывается связанным с четырьмя атомами азота (Pt(1)-N(1) 1.969(9), Pt(1)-N(2) 1.949(8)Å) двух *o*-семихинондидиновых лигандов (рис.2), с укороченными расстояниями N(1)-C(6) 1.392(14), C(1)-C(6) 1.404(13), C(1)-N(2) 1.340(13)Å, по сравнению с величинами обычных связей N-C и C-C. Метильные заместители у атомов азота (N-C 1.510(12)Å) в комплексе 4 имеют *транс*-расположение.

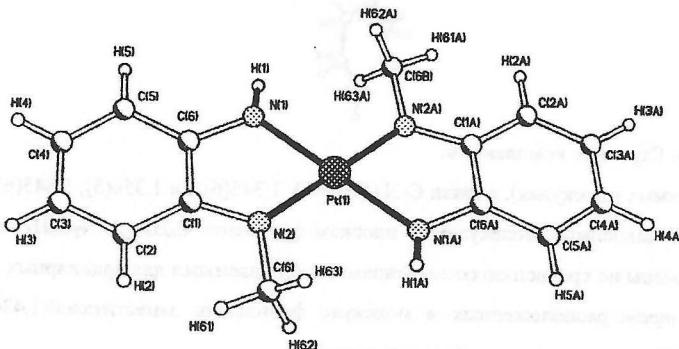


рис. 2. Молекулярная структура комплекса 4.

Окислительное дегидрирование *N*-фенил-*o*-фенилендиамина, QH₂, координированного с атомами Pt и Pd протекает подобным образом (I.L.Eremenko, S.E.Nefedov et al. *J.Organomet.Chem.*, 1998, 518, 171). Однако, использование в этой реакции хлорида никеля приводит к образованию лишь следов Q₂Ni. Мы обнаружили, что удобным исходным в этом случае является комплекс Ni₉(HOCCMe₃)₄(μ₄-OH)₃(μ₃-OH)₃(μ_n-OCCMe₃)₁₂(5), хорошо растворимый в органических растворителях.

Взаимодействие *N*-фенил-*o*-фенилендиамина и анилина с полиядерным комплексом Ni₉(HOCCMe₃)₄(μ₄-OH)₃(μ₃-OH)₃(μ_n-OCCMe₃)₁₂

Использование комплекса 5 в реакции с избытком QH₂ приводит к заметному повышению выхода комплекса Q₂Ni (6) до 65%. По данным РСА, в мольдерном комплексе 6 (рис. 3) (Ni-N (1.828(3)-1.863(4)Å) оба хелатных депротонированных лиганда имеют семикиноидную форму: связи С-С в фениленовых кольцах неэквивалентны и можно четко выделить четыре «длинных» и два «коротких» расстояния (1.415(6), 1.412(6), 1.406(6), 1.423(6) и 1.361(7), 1.358(6)Å и 1.426(6), 1.400(6), 1.408(7), 1.407(6) и 1.368(7), 1.373(6)Å в двух не-

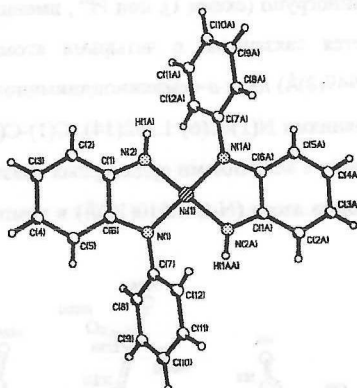
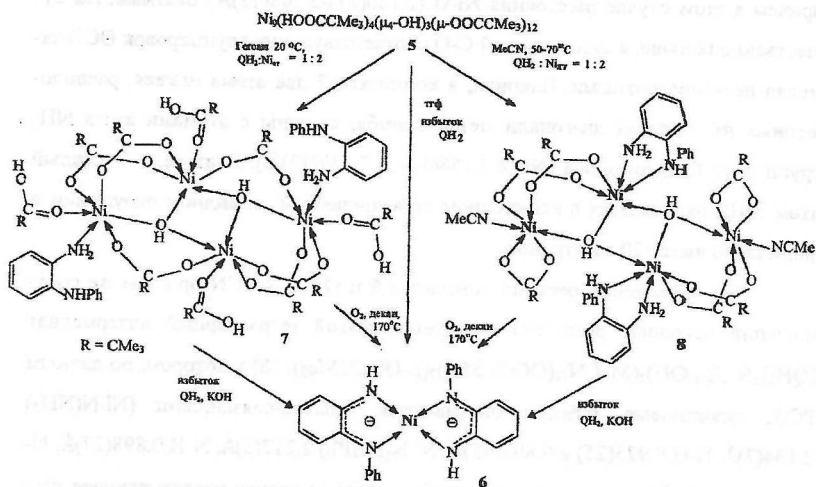


рис. 3. Строение комплекса 6.

зависимых молекулах), а связи C-N (1.364(5), 1.345(6)Å и 1.350(5), 1.345(6)Å в двух независимых молекулах) в плоском фрагменте C₆H₄N₂NiN₂C₆H₄ заметно укорочены по сравнению со значениями, наблюдаемыми для ординарных связей N-C *транс*-расположенных в молекуле фенильных заместителей(1.436(5) и 1.443(5)Å в двух независимых молекулах).

Однако, в случае недостатка диамина (соотношение QH₂: Ni = 1 : 2) в результате реакции удастся выделить четырехъядерные интермедиаты с коорди-

нированным амином, причем их строение в значительной мере зависит от природы растворителя:



Так, при взаимодействии комплекса 5 с QH_2 в неполярных гексане или бензоле образуется тетраядерный комплекс $(\text{QH}_2)_2\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{HOOCMe}_3)_4(\mu\text{-OOCMe}_3)_6$ (7), выделенный в виде зеленых призматических кристаллов. По данным РСА, металлоостов 7 представляет собой плоский фрагмент Ni_4 в форме

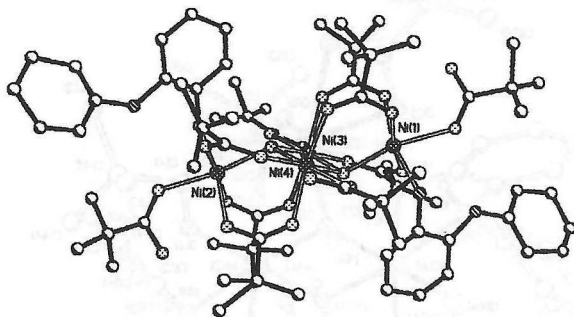


рис. 4. Строение комплекса 7.

искаженного ромба с несвязывающими расстояниями $\text{Ni}\dots\text{Ni}$ (противоположные длинные стороны ромба равны 3.533(2) и 3.532(2)Å; противоположные короткие стороны ромба равны 3.309(2)Å и 3.315(2)Å, осевое расстояние $\text{Ni}\dots\text{Ni}$ равно 3.045(2)Å), над и под соседними треугольными плоскостями которого расположены $\mu_3\text{-OH}$ группы (Ni-O 2.000(9)-2.033(9)Å). Более короткие стороны ромба Ni_4 дополнительно стянуты парами мостиковых пивалатных группировок (Ni-O равны 2,028(10)-2,116(10)Å), тогда как более длинные содержат лишь по одной

мостиковой OOCR группе (Ni-O равны 2.008(10)-2.032(10)Å). Кроме того, каждый атом металла связан с протонированной молекулой пивалиновой кислоты, причем в этом случае расстояния Ni-O (2.180(11)-2.208(11)Å) оказываются существенно больше, а длины связей C-O соответствующих группировок OCO заметно неэквивалентными. Наконец, в комплексе 7 два атома никеля, расположенных на длинной диагонали металлоромба, связаны с атомами азота NH₂ групп двух QH₂ лигандов (Ni-N 2.158(12) и 2.137(12)Å). В итоге, в 7 каждый атом Ni(II) оказывается в искаженном октаэдрическом лигандном окружении и формально имеет 20 электронов.

При проведении реакции комплекса 5 и QH₂ в MeCN при том же соотношении исходных реагентов образуется другой тетраядерный интермедиат [QH₂]₂Ni₄(μ₃-OH)₂(MeCN)₂(OOCMe₃)₂(μ-OOCMe₃)₄ (8) в котором, по данным РСА, диаминовые лиганды оказываются хелатно-связанными (Ni-N(NH₂) 2.134(2)Å, N-H 0.975(25) и 0.897(45)Å; Ni-N(NHPh) 2.217(3)Å, N-H 0.898(27)Å, N-C(Ph) 1.441(3)Å) с атомами никеля, образующими осевое несвязывающее расстояние в металлоромбе (Ni...Ni 3.101(1)Å), в отличие от тетрамера 7, где они

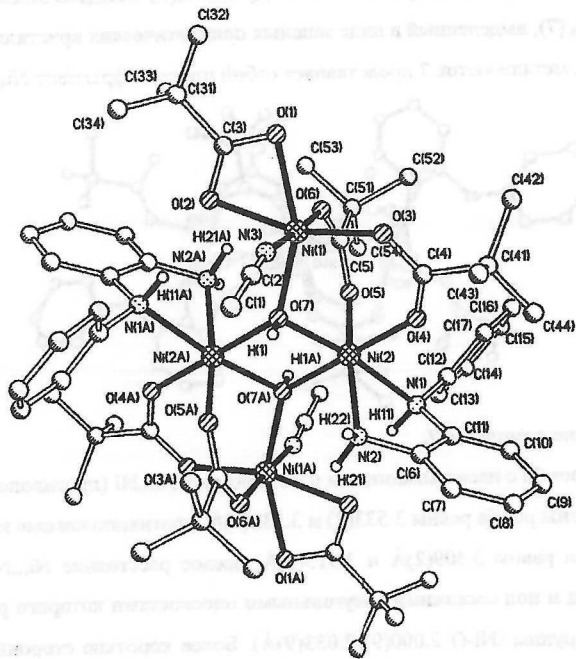


рис. 5. Строение комплекса 8.

монодентатно координированы на атомах металла, образующих длинную диагональ. При этом металлоостов молекулы остается плоским, однако противоположные расстояния металл-металл, соответствующие сторонам ромба и являясь несвязывающими, различаются еще более существенно ($Ni...Ni$ $2 \times 3.774(1)\text{\AA}$ - длинные стороны металлоромба; $Ni...Ni$ $2 \times 3.325(1)\text{\AA}$ - короткие стороны металлоромба). В результате, короткие стороны металлоостова дополнены парами карбоксилатных мостиков ($Ni-O$ $1.993(2) - 2.039(2)\text{\AA}$, $C-O$ $1.241(4) - 1.262(5)\text{\AA}$), тогда как длинные не имеют внешних мостиковых лигандов и стянуты лишь тридентатно мостиковыми гидроксильными группами, расположенными внутри металлокаркаса над и под треугольными металлофрагментами ($Ni-O$ $2.020(2) - 2.110(2)\text{\AA}$, $O-H$ $0.709(32)\text{\AA}$). Наконец, атомы никеля, образующие длинную диагональ ромба, содержат координированные молекулы ацетонитрила ($Ni-N$ $2.167(3)\text{\AA}$) и хелатно связанные триметилацетатные лиганды ($Ni-O$ $2.166(3)$ и $2.096(2)\text{\AA}$, $C-O$ $1.253(3)$ и $1.268(3)\text{\AA}$).

Полученные тетраядерные комплексы 7 и 8 при кипячении в декане на воздухе переходят в 6 (выход по лиганду 75% и 81%, соответственно). Выход 6 в расчете на металл существенно увеличивается при введении в реакцию избытка QH_2 и KOH . Такое химическое поведение 7 и 8 позволяет предположить, что именно эти комплексы возникают на промежуточной стадии реакции окислительного дегидрирования 1,2-диамина при переходе $5 \rightarrow 6$.

Другим исходным для формирования *o*-семихинондииминового лиганда может быть анилин. Процесс образования Q из двух молекул анилина был обнаружен на атомах Os(IV) и Ru(III) (K.M. Mitra *et al.*, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1322; R.R. Eady, *Advances in Inorganic Chemistry* 1991, 36, 77). Оказалось, что взаимодействие девятиядерного комплекса Ni с анилином на первой стадии также ведет к образованию четырехядерного комплекса.

Комплекс $(PhNH_2)_2Ni_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OCCMe_3)_4(\mu-OCCMe_3)_6$ (9), формально идентичный комплексу 7 по строению был получен при взаимодействии 5 с недостатком анилина (соотношение анилин : Ni = 1:1). По данным РСА, металлоостовом молекулы 9 (рис. 6) является почти плоский искаженный ромб с неэквивалентными несвязывающими расстояниями $Ni...Ni$ (противоположные длинные стороны ромба - $2 \times 3.525(1)\text{\AA}$, противоположные короткие стороны ромба - $2 \times 3.333(1)\text{\AA}$). При этом каждая длинная сторона дополняется одним

триметилацетатным мостиком (Ni-O 2.011(3), 2.011(3)Å, C-O 1.248(6), 1.250(6)Å), тогда как короткие стороны ромба имеют два карбоксилатных мостиковых лиганда (Ni-O 2.022(3)-2.108(3)Å). Над и под треугольными металлофрагментами ромба Ni₄ располагаются триденратно-мостиковые гидроксильные

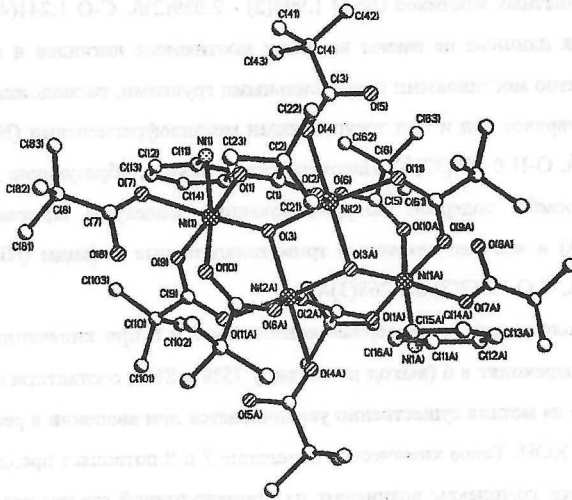
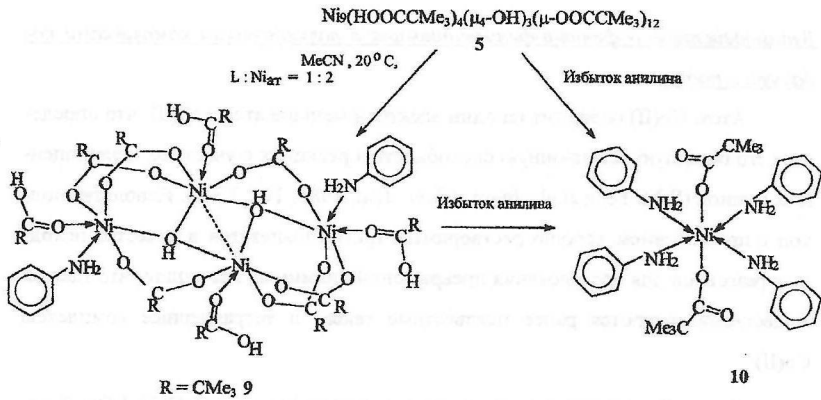


рис.6. Структура комплекса 9.

группы (Ni-O1.993(3), 2.020(3)Å, O-H 0.84(5)Å). Помимо этого, два атома металла, образующие короткое осевое расстояние (3.039(1)Å), содержат координированные молекулы триметилацетатной кислоты (Ni-O 2.166(3)Å, C-O 1.224(5) и 1.307(6)Å), а два другие атома никеля, кроме координированных молекул пивалиновой кислоты (Ni-O 2.153(3)Å, C-O 1.204(6) и 1.308(6)Å), имеют связанный анилиновый лиганд (Ni-N 2.132(4)Å, N-H 0.93(5) и 0.83(5)Å). В итоге каждый 20-электронный атом металла оказывается в искаженном октаэдрическом окружении.

Однако, в отличие от координированных диаминов, окисление анилина (избыток лиганда, O₂, KOH) в кипящем ацетонитриле не наблюдается. В этих условиях образуется лишь мономер (PhNH₂)₄Ni(OOCCMe₃)₂ с практически количественным выходом:



По данным РСА, в молекуле комплекса 10 (рис. 7) все четыре анилиновых лиганда, координированные на атоме никеля, расположены в экваториальной плоскости (Ni-N 2 x 2.146(3), 2 x 2.171(3)Å, N-H 0.618(8) - 0.957(5)Å). Над и под этой плоскостью находятся две монодентатно связанных триметилацетатных группы (Ni-O 2 x 2.035(2)Å, C-O 1.278(5) и 1.254(4)Å, угол O-C-O 123.7(2)°).

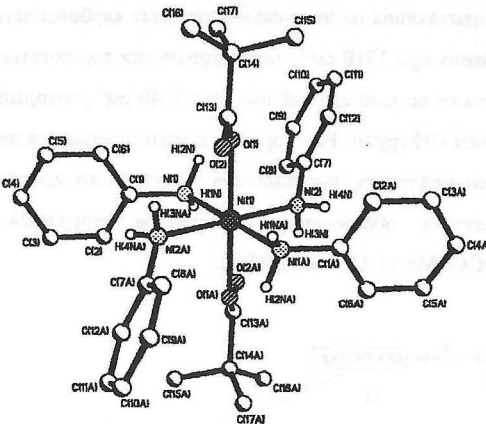


рис.7. Строение комплекса 10.

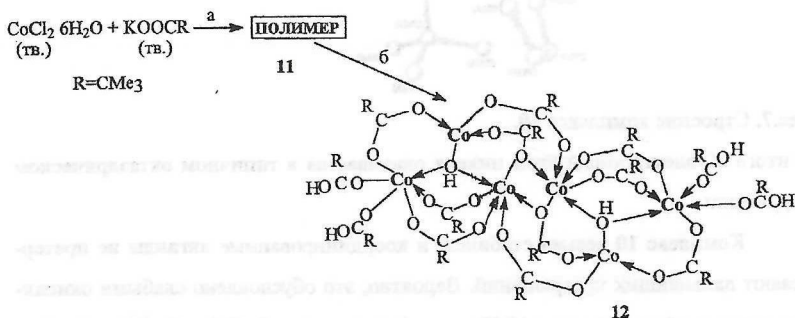
В итоге 20-электронный атом никеля оказывается в типичном октаэдрическом окружении.

Комплекс 10 весьма стабилен, и координированные лиганды не претерпевают дальнейших превращений. Вероятно, это обусловлено слабыми окислительными свойствами атома Ni(II) в отличие от ионов Os(IV) и Ru(III), стимулирующих процесс окисления.

Взаимодействие N-фенил-о-фенилендиаммина с полиядерными комплексами кобальта и родия

Атом Co(II) содержит на один электрон меньше атома Ni(II), что определяет его большую реакционную способность в реакциях с участием ненасыщенных аминов (S.M. Peng at.al., *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 101, L31). Используя подход с применением хорошо растворимых триметилацетатов в качестве исходных реагентов для исследования превращений диаминов, мы нашли, что такими веществами являются ранее неизвестные гекса- и тетраядерные комплексы Co(II).

Было обнаружено, что растирание в агатовой ступке $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 2 молями пивалата калия, после добавления нескольких капель воды на воздухе и последующей экстракцией полярными органическими растворителями, приводит к образованию красно-фиолетовой полимерной массы общего состава $[\text{Co}(\text{OOCMe}_3)_{2-x}(\text{OH})_x]_n$ (11), в ИК-спектре которой присутствует ряд полос симметричных (ν_{sym}) и асимметричных (ν_{asym}) колебаний СОО групп в области $1360\text{-}1670\text{ см}^{-1}$, указывающих на наличие мостиковых карбоксилатных фрагментов, слабые колебания при 1710 см^{-1} , характерные для терминальных карбоксилатных групп, а также острый слабый пик при 3540 см^{-1} , который может относиться к колебаниям ОН групп. Растворение такого полимера в кипящем гексане и последующее медленное выпаривание полученного красно-фиолетового раствора приводит к образованию кристаллов комплекса $\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}(\text{HOOCMe}_3)_4$ (12, выход 82%):



- а): растирание в ступке, 2-3 капли H_2O , экстракция CH_2Cl_2
 б): экстракция кипящим гексаном (выход 82%);

По данным РСА, в комплексе **12** (рис. 8) шесть атомов Co(II) объединены в два треугольника, с помощью тридентатномостиковых гидроксильных группировок (Co(1)-O(1) 2.081(7), Co(2)-O(1) 2.029(5), Co(3)-O(1) 1.986(6)Å). Атом Co(2) координирован тремя атомами кислорода трех мостиковых карбоксилатных групп, две из которых связывают его с атомом Co(1) (Co(1)...Co(2) 3.398(1)Å, Co(1)-O 2.064(6), 2.048(7)Å, Co(2)-O 2.025(8), 2.109(9) Å), а одна с атомом Co(3) (Co(2)...Co(3) 3.357(1)Å, Co(2)-O 2.035(9)Å Co(3)-O 1.963(7)Å). При этом октаэдрическое окружение Co(2) достраивается за счет дополнительного связывания с атомами кислорода двух концевых молекул пивалиновой кислоты (Co(2)-O 2.18(1), 2.145(7)Å) и мостиковой гидроксильной группы. Третий атом металла в треугольнике, Co(3), имеет тетраэдрическое окружение.

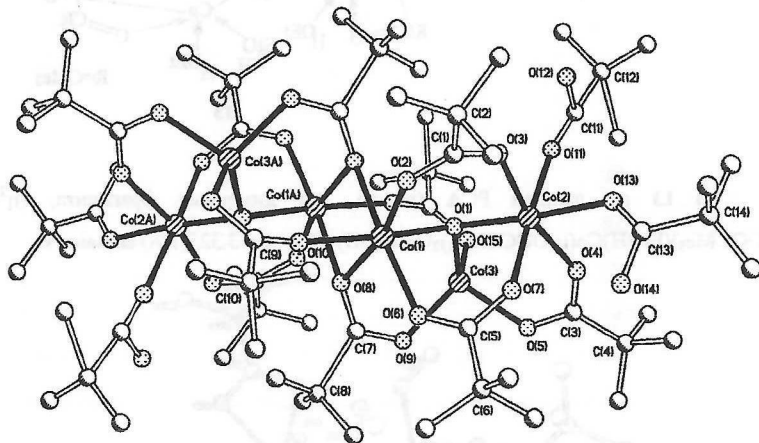


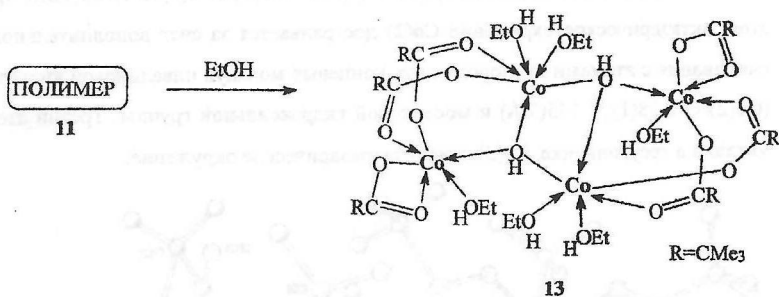
рис.8. Строение комплекса **12**.

Помимо упомянутых двух атомов кислорода от гидроксильного и OOCMe₃-мостика, два оставшихся координационных места Co(3) заняты мостиковой карбоксилатной группировкой, связывающей его с атомом Co(1A), другого треугольника (Co(3)...Co(1A) Å Co(3)-O 1.964(11)Å) и атомом кислорода еще одного пивалатного лиганда, являющегося тридентатномостиковым в треугольнике Co(1)Co(3)Co(1A) (Co(1)...Co(3) 3.433(2)Å, Co(3)-O(9) 1.969(7)Å) за счет мостикового расположения атома O(8) между атомами Co(1) и Co(1A) (Co(1)...Co(1A) 3.375(2)Å Co(1)-O(8) 2.190(6), Co(1A)-O(8) 2.247(8)Å). Именно эти два пивалат-

ных лиганда фактически «собирают» два треугольных фрагмента Co_3 в гексамер.

Необходимо также отметить, что расстояния Co-O атома $\text{Co}(3)$ в тетраэдрическом окружении комплекса **12** оказываются на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ короче аналогичных расстояний для атомов $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ в октаэдрическом окружении.

После растворения полимера **11** или шестиядерного комплекса **12** в этаноле был выделен комплекс $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOEt})_6$ (**13**):



В **13** по данным РСА (рис.9), два димерных фрагмента, $(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{EtOH})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2\text{Co}(\text{EtOH})_2$ ($\text{Co}\dots\text{Co}$ $3.325(1)\text{ \AA}$) связаны за

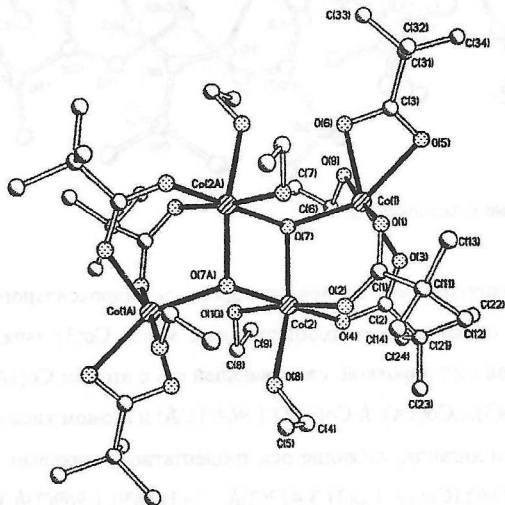
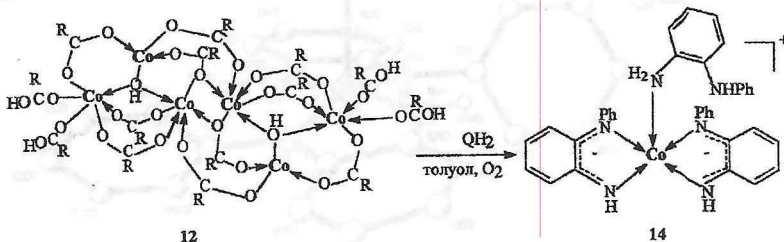


рис.9. Строение комплекса **13**.

счет двух тридентатных мостиковых гидроксильных групп ($\text{Co}\dots\text{Co}$ $3.752(2)\text{ \AA}$, $\text{Co}(1)\text{-O}(7)$ $2.035(3)$, $\text{Co}(2)\text{-O}(7)$ $2.068(3)$, $\text{Co}(2\text{A})\text{-O}(7)$ $2.109(3)\text{ \AA}$). В каждом из

димерных фрагментов один атом кобальта координирован с молекулой EtOH (Co-O 2.145(3)Å) и η^2 -карбоксилатной группой (Co-O 2.157(3), 2.234(3)Å), а другой - с двумя молекулами этанола (Co-O 2.105(3)-2.163(3)Å). В итоге, с учетом двух мостиковых карбоксилатных лигандов, каждый атом кобальта димерного фрагмента оказывается в октаэдрическом окружении (Co-O 2.028(3)-2.099(3)Å).

Оказалось, что при комнатной температуре в толуоле в присутствии кислорода воздуха взаимодействие 12 или 13 с QH_2 ведет к возникновению черного синего диамагнитного ионного комплекса Co^{III} - $[\text{Co}\{\eta^2\text{-N(Ph)C}_6\text{H}_4\text{N(H)}\}_2(\eta^1\text{-N(H}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{N(Ph)(H)})\text{]}^+(\text{Me}_3\text{CCOO...H...OOCMe}_3)^-$ (14):



По данным РСА в 14 (рис.10), центральный атом Co^{III} имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение из пяти атомов азота, четыре из которых входят в состав двух хелатно-связанных *o*-семихинондиминовых лигандов, расположенных под углом 153.7° друг по отношению к другу (Co(1)-N(1) 1.906(6), Co(1)-N(2) 1.854(7), Co(1)-N(3) 1.914(7), Co(1)-N(4) 1.856(7)Å), а пятый относится к η^1 - QH_2 лиганду, связанному с атомом кобальта за счет неподеленной пары NH_2 -группы (Co(1)-N(5) 2.005(8)Å), в котором сохраняются расстояния N-C и C-C обычные для неокисленной бензoidной структуры (N(5)-C(25) 1.428(10), C(25)-C(30) 1.425(10), C(30)-N(6) 1.404(10)Å). Характер распределения длин связей в двух фрагментах Q соответствует *o*-семихинондиминовым лигандам с укороченными связями в пятичленном азотсодержащем металлоцикле (N(1)-C(1) 1.349(10), C(1)-C(6) 1.405(11), C(6)-N(2) 1.346(11); N(3)-C(13) 1.350(10), C(13)-C(18) 1.464(11), C(18)-N(4) 1.322(10)Å) и чередованием коротких и длинных связей в фениленовом цикле (C(1)-C(2) 1.44(1), C(2)-C(3) 1.36(1), C(3)-C(4) 1.43(1), C(4)-C(5) 1.38(1), C(5)-C(6) 1.44(1); C(13)-C(14) 1.42(1), C(14)-C(15) 1.33(1), C(15)-C(16) 1.44(1), C(16)-C(17) 1.35(1), C(17)-C(18) 1.41(1)Å). Как

в случае комплексов Ni, Pd, Pt, фенильные заместители находятся в *транс*-положении. В анионе, представляющем собой ассоциат $\text{Me}_3\text{CCOONHOOCMe}_3^-$ атом водорода находится на практически одинаковом расстоянии от двух кислотных остатков $\text{O}(4s)\dots\text{H}(4s)$ 1.18(2), $\text{O}(2s)\dots\text{H}(4s)$ 1.4(2) Å, а два оставшихся

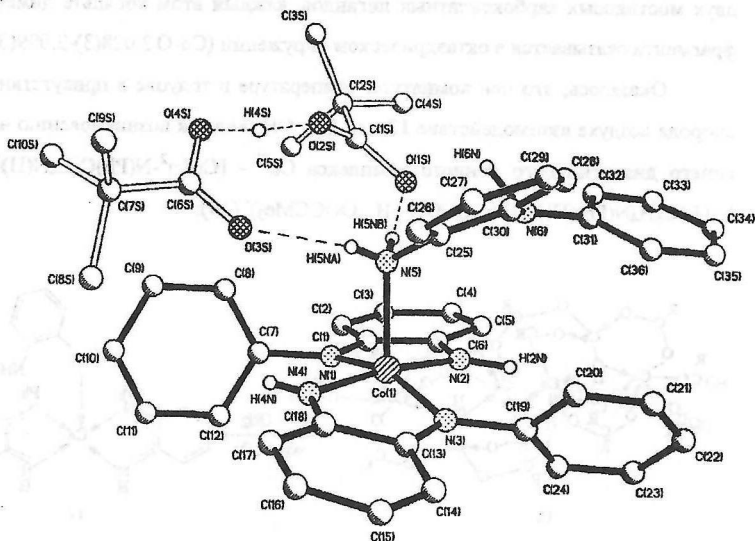


рис. 10. Кристаллическая структура комплекса 14.

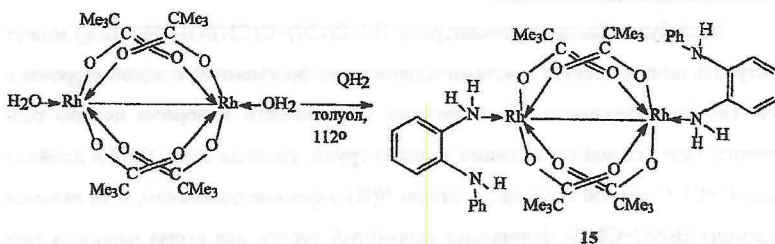
атома кислорода связаны с атомами водорода координированной на атоме кобальта аминогруппы, входящей в состав лиганда QH_2 $\text{O}(3s)\dots\text{H}(5na)$ 2.19(1); $\text{O}(1s)\dots\text{H}(5nb)$ 1.87(1) Å, за счет коротких водородных связей.

Как и в случае реакции QH_2 с $\text{Ni}_9(\text{HOOCMe}_3)_4(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_{12}$ при взаимодействии лиганда с комплексом 12 (соотношение QH_2 : Co 1:2) в инертной атмосфере удается зафиксировать нестабильные на воздухе комплексы, которые легко окисляются с образованием 14 и в карбоксилатной области ИК-спектров содержат полосы аналогичные, полосам в спектре тетрамера 13.

Это позволяет предположить возникновение в реакции триметилацетатов кобальта с QH_2 интермедиатов, возможно, имеющих тетраядерный металлоосстов.

В отличие от триметилацетатов кобальта и никеля, известные триметилацетаты родия, содержат фрагмент $\text{Rh}_2(\text{OOCMe}_3)_4$, в котором атомы родия свя-

заны прямой связью металл-металл, а аксиальную позицию обычно занимает донорный лиганд. Мы обнаружили, что при взаимодействии комплекса $Rh_2(\mu-OOSSMe_3)_4(H_2O)_2$ с QH_2 даже в очень жестких условиях (кипящий толуол), реакция окислительного дегидрирования не идет, а приводит лишь к обмену аксиальных лигандов с образованием диамагнитного розового комплекса $Rh_2(\mu-OOSSMe_3)_4[\eta^1-N(H_2)C_6H_4N(H)Ph]_2$ (**15**, выход 98%):



По данным РСА в **15** (рис.11) сохраняется димерный фрагмент со структурой «фонарика» ($Rh(1)-O$ 2.034(2)-2.037(2)Å) с короткой связью Rh-Rh 2.389(1)Å, в аксиальном положении к которой расположена NH_2 -группа ($Rh(1)-$

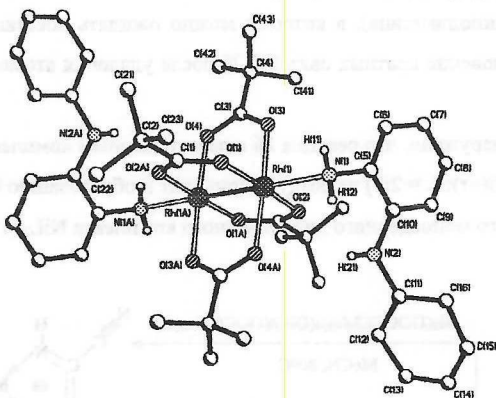


рис.11. Строение комплекса **15**.

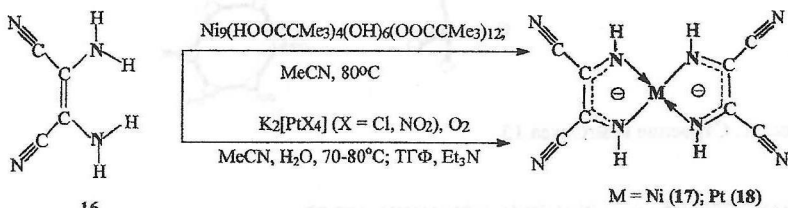
$N(1)$ 2.279(3)Å угол $Rh(1)Rh(1a)/Rh(1)N(1)$ 178.8°, входящая в состав лиганда QH_2 , имеющего обычную для бензойной формы геометрию ($N(1)-C(5)$ 1.430(3), $C(5)-C(10)$ 1.395(5), $C(10)-N(2)$ 1.406(2), $N(2)-C(11)$ 1.402(2)Å).

Вероятно, наличие в триметилацетатных комплексах Rh(II) устойчивого димерного фрагмента со структурой «фонарика», содержащего прочные связи металл-металл препятствует взаимодействию окислителя O₂ с металлоцентром и, как результат, последующему окислению лиганда.

Окислительное дегидрирование координированного диаминалеонитрила в комплексах никеля и платины.

Молекула диаминалеонитрила H₂NC(CN)=C(CN)NH₂ (**16**) (LH₂) может выступать по отношению к металлосодержащим фрагментам, с одной стороны в качестве полифункционального лиганда, содержащего донорные центры различного типа (атомы азота амина и циано групп, тройная связь C≡N и двойная связь C=C). С другой стороны, подобно *N*(R)-*o*-фенилендиаминам, в **16** имеется фрагмент H₂NC=CNH₂, формально способный терять два атома водорода при окислении. Однако, в отличие от QH₂, **16** не содержит шестичленного цикла облегчающего перераспределение электронной плотности при депротонировании и окислении, но имеет две акцепторные CN группы, способствующие возможному образованию анион-радикалов (как, например, в случае тетрацианэтилена или тетрацианхинодиметана), в которых можно ожидать восстановление C=C связи и возникновение кратных связей C-N после удаления атомов водорода от амина групп.

Было обнаружено, что реакция **16** с девятиядерным комплексом никеля **5** (соотношение Ni(ar): L = 2:1) на воздухе приводит к образованию бис-хелатного семидиминного моноядерного диамагнитного комплекса NiL₂ (**17**):



При использовании в этой реакции K₂[PtX₄] (X = Cl, NO₂) был выделен аналогичный комплекс платины PtL₂ (**18**, выход 5-6%). Необходимо отметить, что окислительное дегидрирование LH₂ протекает в более мягких условиях по сравнению с реакциями QH₂. Хотя строение комплексов **17** и **18** было установ-

лено ранее [S.-M. Peng et. al., *Acta Crystallogr.* 1984, C40, 1547; W. Lauher et. al., *Inorg. Chem.* 1975, 14, 640], выделенные нами кристаллы этих соединений имели другие кристаллографические параметры и оказались сольватами с ацетонитрилом. Кроме того, использование девятиядерного комплекса никеля **5** в качестве исходного соединения для синтеза в неводной среде позволило существенно увеличить выход продукта (до 40%).

По данным PCA (рис.12), **17** и **18** имеют близкое строение и содержат в элементарной ячейке по две сольватных молекулы ацетонитрила. В молекулах комплексов атом M^{II} связан с четырьмя атомами азота в двух фрагментах $L(N(1)-H(1) 0.79(4), N(1)-C(1) 1.331(3), C(1)-C(3) 1.414(4), C(3)-N(2) 1.328(3)\text{\AA}$ (для **17**); $N(1)-C(1) 1.28(6), C(1)-C(3) 1.40(5), C(3)-N(2) 1.32(4)\text{\AA}$ (для **18**)), причем противоположные расстояния $M-N$ в обоих комплексах ($Ni-N$ $2 \times 1.829(2)$ и $2 \times 1.830(2)\text{\AA}$ в **17**; $Pt-N$ $2 \times 1.95(2)$ и $2 \times 1.94(2)\text{\AA}$ в **18**) оказываются практически одинаковыми. Следует отметить, что величины связей $C-N$ в пятичленных металлациклах заметно укорочены по сравнению с величинами стандартных ординарных связей $C(sp^2)-N$ (1.416\AA) и скорее соответствуют двойным, а $C-C$ укороченной ординарной (стандартная величина связи $C(sp^2)-C(sp^2)$ равна 1.460\AA , а связи $C(sp^2)=C(sp^2) - 1.317-1.331\text{\AA}$).

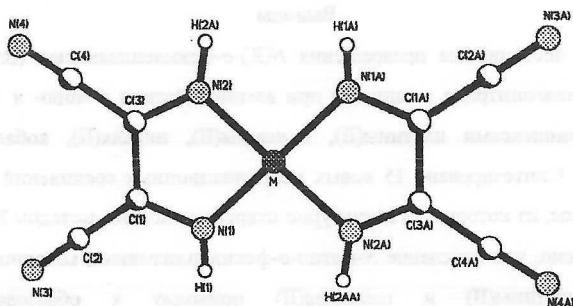


рис. 12. Строение комплексов **17**,**18**.

Однако, учитывая специфику лиганда, содержащего как донорные, так и акцепторные фрагменты с возможным перераспределением электронной плотности в органическом фрагменте за счет электронных эффектов, необходимо было сопоставить величины длин связей $C-N$ и $C-C$ в комплексах с аналогичными расстояниями в исходном лиганде **16** для этого мы определили структуру исходного LH_2 (рис 13). Оказалось, что в отличие от упомянутых выше расстояний ($C-N$

ний (C-N и C-C), наблюдаемых в дегидрированных и окисленных лигандах в **17** и **18**, практически плоский **16** содержит связи C-N и C=C, близкие к стандартным (N(1)-C(1) 1.373(2), C(1)-C(3) 1.353(2), C(3)-N(2) 1.393(2)Å).

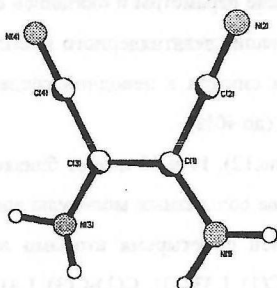


рис. 13. Строение **16**.

Отметим, что в этой ситуации длины связей концевых нитрильных группировок C≡N оказываются одинаковыми для всех трех молекул. Таким образом, окисление диаминолеонитрила, связанного с атомами Ni(II) и Pt(II), приводит к образованию плоских бис-хелатных *o*-семиидиминовых фрагментов и перераспределению электронной плотности в возникающих пятичленных металлациклах, но практически не затрагивает периферийные CN-группы.

Выводы

1. Изучены постадийные превращения *N*(R)-*o*-фенилендиаминов (R=Me, Ph), диаминолеонитрила и анилина при взаимодействии с моно- и полиядерными комплексами платины(II), палладия(II), никеля(II), кобальта(II) и родия(II). Синтезировано 15 новых координационных соединений металлов VIII группы, из которых 13 структурно охарактеризованы методом РСА.
2. Установлено, что окисление *N*-метил-*o*-фенилендиамина в координационной сфере платины(II) и палладия(II) приводит к образованию *o*-семихинондиминовых лигандов.
3. Предложен новый эффективный метод синтеза *N*-фенил-*o*-семихинондиминового комплекса никеля(II) в неводных средах исходя из девятиядерного кластера Ni₉(HOOCMe₃)₄(μ₄-OH)₃(μ₃-OH)₃(μ_n-OOCMe₃)₁₂.
4. Показано, что превращение *N*-фенил-*o*-фенилендиамина при взаимодействии с кластером Ni₉(HOOCMe₃)₄(μ₄-OH)₃(μ₃-OH)₃(μ_n-OOCMe₃)₁₂ включает стадии образования тетраядерных интермедиатов [QH₂]₂Ni₄(μ₃-OH)₂

- (HOCCMe₃)₄(μ-OCCMe₃)₆ и [QH₂]₂Ni₄(μ₃-OH)₂(MeCN)₂(OCCMe₃)₂(μ-OCCMe₃)₄. Способ связывания диамина в выделенных тетрамерах [QH₂]₂Ni₄(μ₃-OH)₂(HOCCMe₃)₄(μ-OCCMe₃)₆ и [QH₂]₂Ni₄(μ₃-OH)₂(MeCN)₂(OCCMe₃)₂(μ-OCCMe₃)₄ зависит от полярности растворителя и условий реакции. При добавлении избытка QH₂ в присутствии кислорода воздуха и щелочи оба комплекса независимо от характера координации диамина легко подвергаются окислительному дегидрированию, переходя в моноядерные *o*-семихинондииминовые комплексы Q₂Ni.
- Обнаружено, что в отличие от диаминов, анилин на первой стадии образует только четырехъядерный (PhNH₂)₂Ni₄(μ₃-OH)₂(HOCCMe₃)₄(μ-OCCMe₃)₆, который при избытке анилина легко переходит в тетрааминовый комплекс (PhNH₂)₄Ni(η¹-OCCMe₃)₂, не вступающий в реакции окислительного дегидрирования, даже в жестких условиях (O₂, KOH, кипящий ксилол).
 - Установлено, что в отличие от комплексов Ni^{II}, реакция гекса- и тетраядерных триметилацетов Co₆(μ₃-OH)₂(OCCMe₃)₁₀(HOCCMe₃)₄ и Co₄(μ₃-OH)₂(OCCMe₃)₆(η¹-O(H)Et)₆ с QH₂ в присутствии кислорода ведет к моноядерному ионному комплексу Co^{III} [Co{η²-N(Ph)C₆H₄N(H)}₂(η¹-N(Ph)(H)C₆H₄N(H₂))}]⁺(Me₃CCOO...H...OCCMe₃)⁻.
 - Обнаружено, что при взаимодействии QH₂ с биядерным триметилацетатом Rh^{II} окислительного дегидрирования лиганда не происходит даже в очень жестких условиях (кипячение в толуоле), образуется только комплекс [η¹-N(H₂)C₆H₄N(H)(Ph)]Rh₂(OCCMe₃)₄ со структурой «фонарика».
 - Показано, что окислительное дегидрирование диаминоалеонитрила под действием Ni₉(HOCCMe₃)₄(μ₄-OH)₃(μ₃-OH)₃(μ_n-OCCMe₃)₁₂ позволяет осуществить синтез семидииминового комплекса Ni(II) с высоким выходом (40%).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

- А.А. Сидоров, П.В. Данилов, С.Е. Нефедов, М.А. Голубничая, И.Г. Фомина, О.Г. Эллерт, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. «Формирование бисхелатного мономера Ni(II) из девятиядерного гидроксокарбоксилата под действием *N*-фенилзамещенного *орто*-фенилендиамин». *Журн. неорган. химии*, 1998, 43, 6, 930.

2. А.А. Сидоров, С.А. Деомидов, С.Е. Нефедов, И.Г. Фомина, П.В. Данилов, В.М. Новоторцев, О.Г. Волков, В.Н. Икорский, И.Л. Еременко. «Триметилацетатные комплексы Ni(II) с *N*-фенил-*o*-фенилендиамином, пропаргиламином и анилином» *Журн. неорган. химии*, 1999, 44, 3, 399.
3. А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, В.В. Нестеров, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко, И.И. Моисеев. «Окислительное дегидрирование диаминамалеонитрила, координированного при атомах никеля и платины. Синтез и строение $M[\text{HN}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}(\text{CN})=\text{NH}]_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$)». *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, 3, 578.
4. М.А. Голубничая, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, М.О. Понина, С.А. Деомидов, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко, И.И. Моисеев. «Новые полиядерные триметилацетатные комплексы кобальта: синтез и строение. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, 9, 1773.
5. М.А. Голубничая, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, Л.Т. Еременко, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко, И.И. Моисеев. «Биядерные триметилацетатные комплексы кобальта (II). Синтез и строение $\text{Co}_2\text{ru}_4(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\text{OOCMe}_3)_2$ и $\text{Co}_2\text{ru}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$ ». *Журн. неорган. химии*, 1999, 44, 9, 1479.
6. А.А. Сидоров, М.О. Понина, С.А. Деомидов, И.Г. Фомина, М.А. Голубничая, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко, И.И. Моисеев. «Окислительное депротонирование $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ и $1,2\text{-(NH}_2\text{)(NHRh)C}_6\text{H}_4$ на атомах кобальта». *VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Тезисы докладов*, Москва, 1999, II, 187.
7. А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, Л.Б. Кириллова, Ю.А. Устынко, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко. «Окислительное дегидрирование производных *орто*-фенилендиамина на атомах платины и палладия». *VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Тезисы докладов*, Москва, 1999, II, 197.

Фомина

Издательство АО "Диалог-МГУ".

ЛР N 063999 от 04.04.95

Подписано к печати 27.10.99 г.

Усл.печ.л. 1,5. Тираж 140 экз. Заказ 1025.

Тел. 939-3890, 939-3891, 928-1042. Тел./Факс 939-3891.

119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ.