

УДК 546.18 : 546.96 : 547.1.13

Д. Н. АКБАЕВА

НОВЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ RU-RU КОМПЛЕКСЫ [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(m,h¹:h³-P₄{Ru(h^5 -C₅Me₅)})]Y: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ *цис/транс* ПЕРЕГРУППИРОВКА ФРАГМЕНТА Ru(h^5 -C₅Me₅)

Реакцией h¹-тетрафосфорных комплексов рутения(II) [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(h¹-P₄)]Y с электрофильными соединениями Ru(II) ([Ru(h^5 -C₅Me₅)(COD)Cl] (COD = 1,5-циклооктадиен), [Ru(h^5 -C₅Me₅)(m₃-Cl)]₄, [Ru(h^5 -C₅Me₅)(PCy₃)Cl] (PCy₃ = трициклогексил- фосфин), [Ru(h^5 -C₅Me₅)(MeCN)₃]PF₆] синтезированы новые биметаллические Ru-Ru комплексы [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(m,h¹:h³-P₄{Ru(h^5 -C₅Me₅)})]Y [Y = BPh₄, PF₆]. Состав и строение новых комплексов определены элементным анализом, методами ЯМР ³¹P (1М), корреляционной ЯМР ³¹P-³¹P COSY (2М), ¹H-спектроскопии. Спектроскопическими исследованиями установлено, что образование биметаллических Ru-Ru комплексов является результатом разрыва трех P-P связей в h¹-P₄ молекуле с последующей внутримолекулярной *цис/транс* перегруппировкой h³-координированного 12e рутениевого фрагмента Ru(h^5 -C₅Me₅).

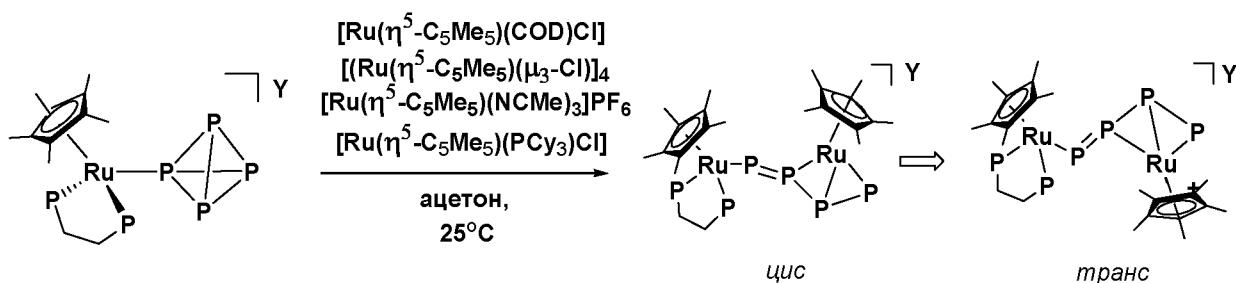
Изучение реакционной способности координированной за вершину молекулы белого фосфора h¹-P₄ по отношению к комплексам переходных металлов играет ключевую роль в понимании механизма селективного разрыва P-P-связей. Однако в литературе работы, посвященные таким исследованиям, встречаются крайне редко [1, 2].

В настоящей работе сообщается о синтезе и строении новых биметаллических Ru-Ru комплексных соединений [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(m,h¹:h³-P₄{Ru(h^5 -C₅Me₅)})]Y [Y = BPh₄ (**1a**), PF₆ (**1b**)], полученных реакцией h¹-тетрафосфорных комплексов рутения(II) [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(h¹-P₄)]Y с электрофильными соединениями Ru(II) ([Ru(h^5 -C₅Me₅)(COD)Cl] (COD = 1,5-циклооктадиен), [Ru(h^5 -C₅Me₅)(m₃-Cl)]₄, [Ru(h^5 -C₅Me₅)(PCy₃)Cl] (PCy₃ = трициклогексилфосфин), [Ru(h^5 -C₅Me₅)(MeCN)₃]PF₆. Состав и строение новых комплексов определены элементным анализом, методами ЯМР ³¹P (1М), корреляционной ЯМР ³¹P-³¹P COSY (2М), ¹H-спектроскопии. Спектроскопически установлено, что взаимодействие

комплексов [Ru(h^5 -C₅Me₅)(dppe)(h¹-P₄)]Y с рядом электрофильных комплексов Ru(II) сопровождается разрывом трех P-P-связей в h¹-P₄ молекуле с образованием биметаллических Ru-Ru комплексов с последующей внутримолекулярной *цис/транс* перегруппировкой h³-координированного 12e рутениевого фрагмента Ru(h^5 -C₅Me₅) [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в атмосфере сухого аргона в колбах Шленка и ЯМР ампулах. Растворители сушили и дезаэрировали согласно стандартным методикам [5]. Комpleксы [{Ru(z^5 -C₅Me₅)(dppe)(z^1 -P₄)}]BPh₄ и [{Ru(z^5 -C₅Me₅)(dppe)(z^1 -P₄)}]PF₆ синтезировали согласно работе [2]. Комплексы [Ru(z^5 -C₅Me₅)(COD)Cl], [Ru(z^5 -C₅Me₅)(m₃-Cl)]₄, [Ru(h^5 -C₅Me₅)(PCy₃)Cl] и [Ru(z^5 -C₅Me₅)(MeCN)₃]PF₆ синтезировали согласно работам [6-9]. ЯМР ³¹P{¹H}, ³¹P-³¹P COSY и ¹H спектры комплексов **1a** и **1b** регистрировали на приборах Bruker AC 200 и Varian Gemini g300bb. Элементный анализ



(С, Н) выполняли в лаборатории микроанализов химического факультета университета г. Флоренции.

[Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(m,h¹:h³-P₄{Ru(h⁵-C₅Me₅)})]BPh₄ (**1a**).

a) К раствору [Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(z¹-P₄)]BPh₄ (0,4 г, 0,37 ммоля) в 50 мл ацетона добавляли [Ru(η^5 -C₅Me₅)(CODCl)] (0,14 г, 0,37 ммоля) при комнатной температуре. Оранжевый раствор мгновенно окрашивался в коричневый цвет и перемешивался в течение 1 ч. После этого растворитель удаляли под вакуумом. Полученный кристаллический продукт **1a** коричневого цвета промывали этиловым спиртом. Выход 0,46 г (93,9%). Найдено, %: С 64,93; Н 5,68. Для C₇₀H₇₄BP₆Ru₂ вычислено, %: С 64,0; Н 5,63.

б) К раствору [Ru(η^5 -C₅Me₅)(m₃-Cl)]₄ (0,0076 г, 0,007 ммоля) в 1,5 мл ТГФ добавляли [Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(z¹-P₄)]BPh₄ (0,03 г, 0,028 ммоля).

в) К раствору [Ru(η^5 -C₅Me₅)(PCy₃)Cl] (0,007 г, 0,01 ммоля) синего цвета в смеси C₆D₆/ТГФ (0,5/0,5 мл) добавляли [Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(z¹-P₄)]BPh₄ (0,011 г, 0,01 ммоля).

[Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(m,h¹:h³-P₄{Ru(h⁵-C₅Me₅)})]PF₆ (**16**).

а) К раствору [Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(z¹-P₄)]PF₆ (0,28 г, 0,32 ммоля) в 50 мл ацетона добавляли [Ru(η^5 -C₅Me₅)(CODCl)] (0,12 г, 0,32 ммоля) при комнатной температуре. Оранжевый раствор мгновенно окрашивался в коричневый цвет и перемешивался в течение 1 ч. После этого растворитель удаляли под вакуумом. Полученный кристаллический продукт **16** коричневого цвета промывали этиловым спиртом. Выход 0,35 г (92,1%). Найдено, %: С 48,72; Н, 4,91. Для C₄₆H₅₄F₆P₇Ru₂ вычислено, %: С 48,51; Н 4,74.

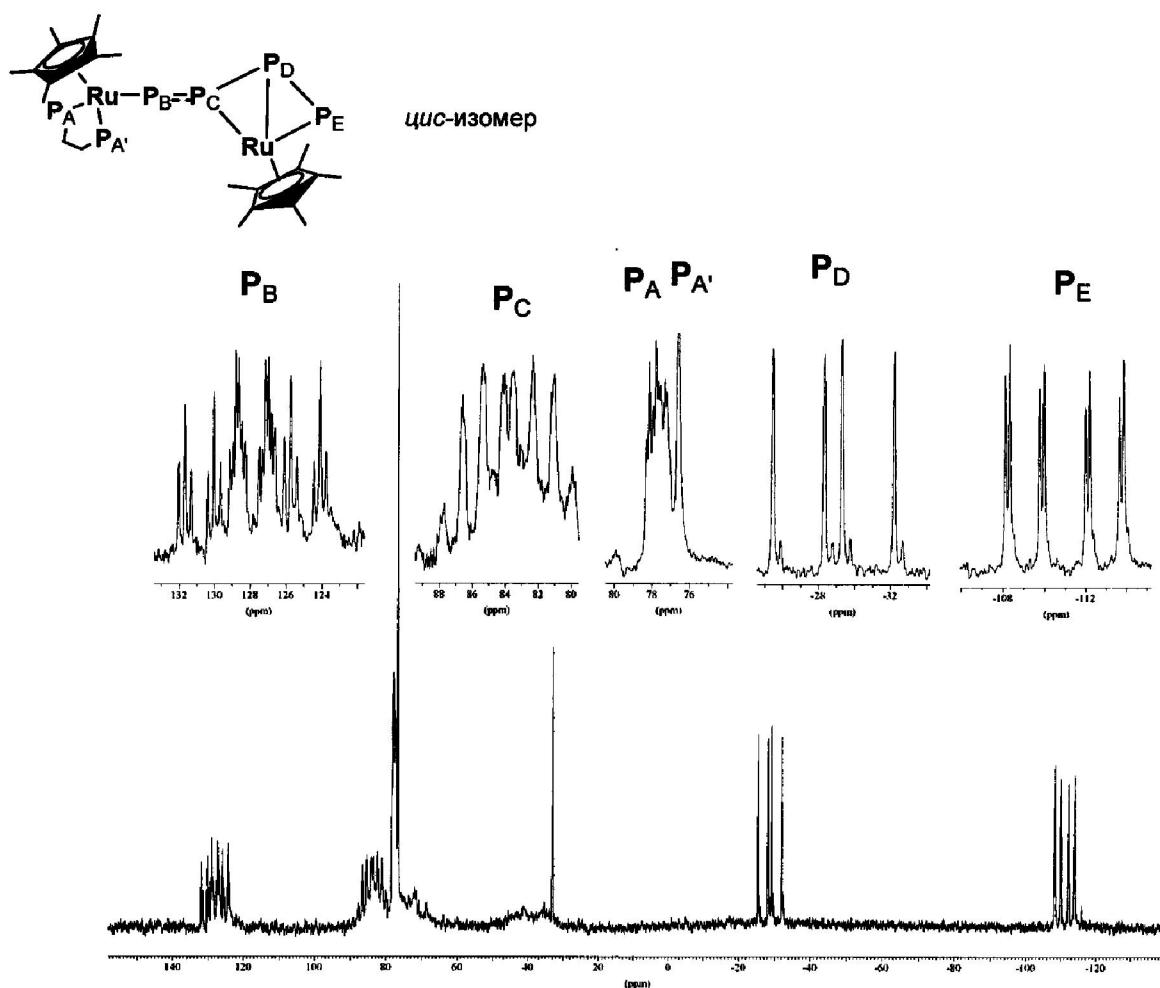


Рис. 1. ЯМР ³¹P{¹H} спектр *cis*-изомера [Ru(η^5 -C₅Me₅)(dppe)(μ , η^1 : η^3 -P₄{Ru(η^5 -C₅Me₅)})] BPh₄ (**1a**) в ацетоне-d₆ при комнатной температуре

б) К раствору $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})(\text{z}^1\text{-P}_4)]\text{BPh}_4$ (0,03 г, 0,028 ммоля) в 0,5 мл ацетона- d_6 в ЯМР ампуле добавляли $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ (0,014 г, 0,028 ммоля).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы **1а** и **1б** были выделены в твердом состоянии с выходами > 90%. Они стабильны в сухой инертной атмосфере и растворе при комнатной температуре, хорошо растворимы в ацетоне и дихлорометане, хуже в тетрагидрофuranе, спиртах и нерастворимы в диэтиловом эфире и гексане. Состав и структура комплексов **1а** и **1б** установлены на основе данных элементного анализа, ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, ЯМР ^{31}P - ^{31}P COSY (2М), ^1H спектроскопии (рис. 1–3). По данным элементного анализа соединения **1а** и **1б** имеют состав $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})(\text{m}, \text{h}^1:\text{h}^3\text{-P}_4\{\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\})]\text{Y}$. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ этих комплексов в ацетоне- d_6 при комнатной температуре показали наличие шести сигналов с соотношениями интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1 (см. рис. 1). Согласно фосфорным спектрам они относятся к AA'BCDE спиновой системе.

Фосфорные атомы координированного $\text{m}, \text{h}^1:\text{h}^3\text{-P}_4$ тетрафосфорного лиганда составляют BCDE часть спиновой системы. Дуплет дуплета дуплетов при -11,99 м. д. в области сильного поля отвечает фосфорному атому P_E с константой спин-спинового взаимодействия $^1J(P_E\text{-P}_D)=312,71$ Гц, с константой геминального взаимодействия $^2J(P_E\text{-P}_C)=133,67$ Гц и с малой константой вицинального взаимодействия $^3J(P_E\text{-P}_B)=17,2$ Гц. Дуплет дуплетов при -28,87 м. д. соответствует атому P_D , связанному с атомами P_C и P_E , с константой спин-спинового взаимодействия $^1J(P_D\text{-P}_{C,E})=313,5$ Гц, с константой геминального взаимодействия $^2J(P_D\text{-P}_E)=234,6$ Гц и с маленькой константой вицинального взаимодействия $^4J(P_D\text{-P}_A)=3,8$ Гц. Мультиплеты при 127,58 м. д. и 77,63 м. д. соответствуют атомам P_C и P_B спиновой системы AA'BCDE. В области слабого поля также имеются сигналы, характерные для P-атомов лиганда dppe. Синглет при 76,5 м. д. и мультиплет при 83,69 м. д. отвечают двум магнитно-неэквивалентным фосфорным атомам P_A и $P_{A'}$, бидентатного dppe лиганда. Сепстет при -143,1 м. д. отвечает P-атому внешнесферного аниона PF_6^- ($^1J(\text{PF})=714$ Гц) и характерен только для комплекса **1б**. Природа контриона не влияет на вид

фосфорных спектров данных комплексных соединений.

В спектрах ПМР комплексов **1а** и **1б** присутствуют химические сигналы, отвечающие водородным атомам циклопентадиенильного кольца и dppe лиганда. Синглет при 1,6 м. д. отвечает 15 протонам метильных заместителей пентаметилциклопентадиенильного кольца комплексов **1а** и **1б**, соответственно. В области слабого поля наблюдается широкий мультиплет при 6,99–7,5 м. д., который отвечает 20 протонам бидентатного dppe лиганда. Мультиплет в сильном поле спектра при 2,33–2,53 м. д. соответствует четырем метиленовым протонам лиганда dppe.

Поскольку комплексы **1а** и **1б** не удалось зафиксировать методом «медленной» диффузии из смеси ацетон/пентан, то для подтверждения предложенной структуры этих соединений были сняты двухмерные COSY спектры на ядре ^{31}P комплекса **1б** (см. рис. 2, 3).

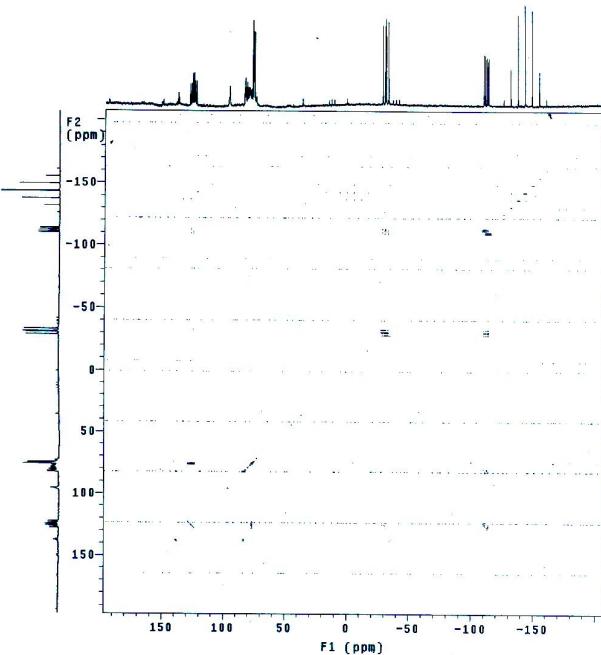


Рис. 2. Полный ЯМР ^{31}P - ^{31}P COSY спектр *цис*-изомера $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})(\mu, \eta^1:\eta^3\text{-P}_4\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\})]\text{PF}_6$ (**1б**) в ацетоне- d_6

Синглет, три мультиплета, дуплет дуплетов и дуплет дуплета дуплетов на одномерном ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ и двухмерном ^{31}P - ^{31}P COSY спектрах позволяют отнести комплекс **1б** к AA'BCDE спиновой системе, в которой имеются шесть разных атомов фосфора (P_A , $P_{A'}$, P_B , P_C , P_D и P_E) (см. рис. 2).

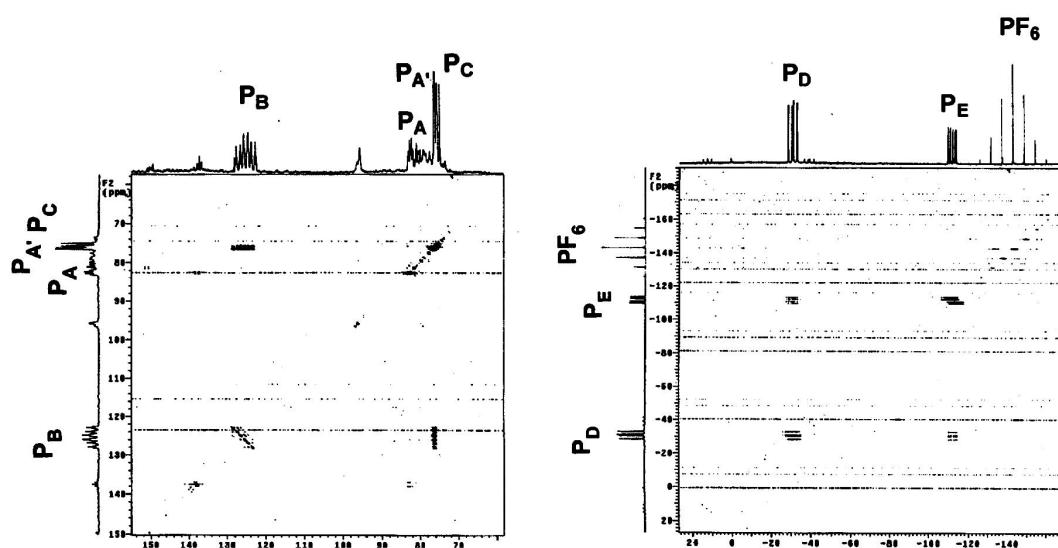


Рис. 3. Слабо- и сильнопольная части ЯМР ^{31}P - ^{31}P COSY спектра $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})(\mu,\eta^1:\eta^3\text{-P}_4\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\})]\text{PF}_6$ (**16**) в ацетоне- d_6

Наблюдаемые кросс-пики в слабо- и сильнопольной частях спектра соответствуют сигналам пар фосфорных атомов P_B и P_C , P_D и P_E лиганда $m,h^1:h^3\text{-P}_4$ в биметаллическом Ru-Ru комплексе **16** (см. рис. 3).

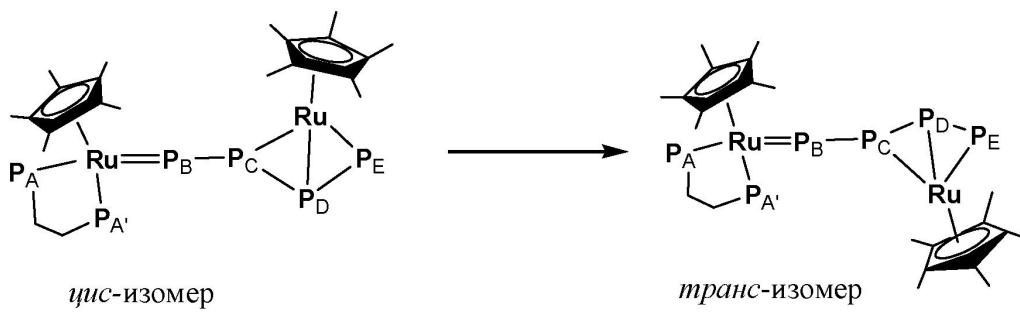
Наличие кросс-пиков свидетельствует о прямой связи между фосфорными атомами P_D и P_E , P_B и P_C соответственно. Эксперимент COSY позволил определить группы ядер в молекуле, связанные спин-спиновым взаимодействием [10, 11]. Подтверждение спин-спинового взаимодействия с помощью этого эксперимента можно принять за доказательство типа предложенной структуры.

Полученные спектроскопические данные указывают на то, что соединения **1a** и **16** являются продуктами взаимодействия комплексов рутения(II) $[\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})(h^1\text{-P}_4)]\text{Y}$ с генерированным 12e фрагментом $\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$. Установлено, что в ацетоновых растворах комплек-

сов **1a** и **16** при комнатной температуре наблюдается медленная изомеризация, вызванная *цис/транс* перегруппировкой h³-координированного 12e фрагмента $\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$.

Как уже упоминалось, спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *цис*-изомера (**I**) комплексов **1a** и **16** содержали шесть сигналов с соотношениями интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1 (см. рис. 1). После 24 ч выдерживания ацетонового раствора **I** при комнатной температуре в области сильного поля появлялись дополнительные сигналы рядом с резонансами P_D и P_E атомов. Это свидетельствует о начале превращения *цис*- (**I**) в *транс*-изомер (**II**) (рис. 4).

После 7 дней выдерживания ацетонового раствора с *цис*-изомером переход **I** в **II** полностью завершался и фосфорный спектр содержал набор из шести сигналов с соотношениями интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1, характерный для *транс*-изомера. Если химические сдвиги для атомов P_A ,



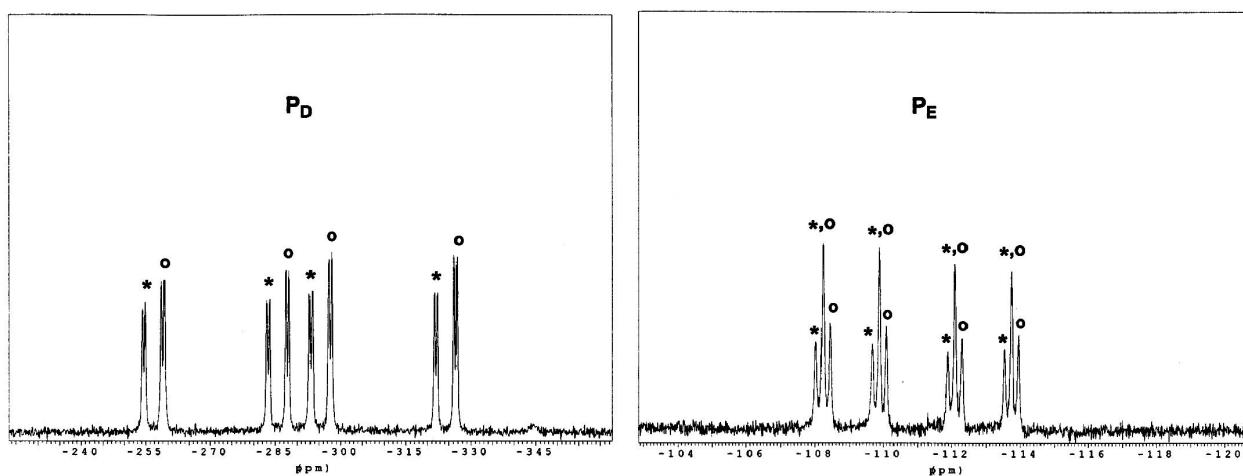


Рис. 4. Фрагменты ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сильнопольной части спектра смеси *цис*- (I) и *транс*-изомеров (II) после 2 дней выдерживания в ацетоне- d_6 при комнатной температуре. (*) и (°) – химические сдвиги для I и II соответственно

P_A , P_B и P_C лиганда $m\text{h}^1\text{:h}^3\text{-P}_4$ обоих изомеров I и II совпадают, то сигналы для атомов P_D и P_E изомера II в отличие от I сдвинуты в область сильного поля на небольшую величину: D = 0,25 (P_D) и D = 0,49 (P_E) соответственно. Рассчитанные константы спин-спинового взаимодействия $^1\text{J}(P_E\text{-}P_D)$, $^2\text{J}(P_E\text{-}P_C)$, $^3\text{J}(P_E\text{-}P_B)$ и $^4\text{J}(P_D\text{-}P_A)$ для *транс*-изомера практически не отличались от значений, полученных для *цис*-изомера. Исходное соединение I и продукт изомеризации II полностью идентичны по химическим и физическим свойствам.

Таким образом, спектроскопически установлены состав и строение новых биметаллических Ru-Ru комплексов, формирование которых является результатом разрыва трех P-P-связей в $\text{h}^1\text{-P}_4$ молекуле исходного комплекса с последующей внутримолекулярной *цис/транс* перегруппировкой h^3 -координированного 12e рутениевого фрагмента $\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$. Проведенные исследования вносят определенный вклад в прогнозирование реакционной способности координированного тетрафосфора и играют существенную роль в понимании механистических аспектов активации P-P-связей $\text{h}^1\text{-P}_4$ молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке химического концерна Thermphos (Нидерланды). Автор выражает глубокую благодарность д-ру М. Перузини (ICCOM CNR, Флоренция, Италия) и проф. П. Стонтони из университета г. Флоренции (Италия) за плодотворное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ehses M., Romerosa A., Peruzzini M. Aggregation and degradation of white phosphorus // Top. Curr. Chem. 2000. V. 220. P.108-140.
2. de los Rios I., Hamon J. R., Hamon P., Lapinte C., Toupet L., Romerosa A., Peruzzini M. Synthesis of exceptionally stable iron and ruthenium h^1 -tetrahedro-tetraphosphorus complexes: evidence for a strong temperature dependence of M-P₄ p back donation // Angew. Chem. 2001. V.113, N 20. P. 4028-4030.
3. Peruzzini M., Akbayeva D. N., Manas Carpio S., de los Rios I., Lapinte C., Romerosa A. New insights into the reactivity of z^1 -coordinated tetrahedro-tetraphosphorus P₄ ligand // Proceedings of the Vth Congresso del Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica of the Societa Chimica Italiana, Italy. 2002. P. 100-102.
4. Akbayeva D. N., de los Rios I., Lapinte C., Manas S., Peruzzini M., Romerosa A. White phosphorus coordination and functionalization // Proceedings of the international conference "New approaches in organometallic and coordination chemistry, Look from 21th Century". Nizhny Novgorod, Russia, 2002. C. 133.
5. Perrin D. D., Armarego W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon, New York, 3rd edn., 1988. 391 pp.
6. Fagan P. J., Mahoney W. S., Calabrese J. C., Williams I. D. Structure and chemistry of the complex tetrakis(m^3 -chloro)-tetraruthenium(II): a useful precursor to (h^5 -pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium(0), -(II), and -(IV) complexes // Organometallics. 1990. V. 9, N 6. P.1843-1852.
7. Fagan P. J., Ward M. D., Calabrese J. C. Molecular engineering of solid-state materials: organometallic building blocks // J. Am. Chem. Soc. 1989. V.111, N 5. P. 1698-1719.
8. Campion B. K., Heyn R. H., Tilley T. D. Preparation and reactivity of 16-electron "half-sandwich" ruthenium complexes; X-ray crystal structure of ($\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Ru}(\text{PPr}_3^i)\text{Cl}$ // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1988. N 4. P. 278-280.
9. Steinmetz B., Schenk W. A. Convenient synthesis of

$[(h^5-C_5Me_5)Ru(NCMe)_3]PF_6$ and the phosphine derivatives $[(h^5-C_5Me_5)Ru(PR_3)_2NCMe]PF_6$ // Organometallics. 1999. V. 18, N 5. P. 943-946.

10. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 403 с.

11. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.

Резюме

Рутенийдін h^1 -тетрафосфорлы кешендерінің реакциясы арқылы $[Ru(h^5-C_5Fe_5)(dppe)_2(h^1-P_4)]Y$ және электрофильті кешендерінің қосылыштары Ru(II) ($[Ru(h^5-C_5Me_5)(COD)Cl]$) (COD = 1,5-циклооктадиен), $[Ru(h^5-$

$C_5Me_5)(m_3-Cl)]_4$, $[Ru(h^5-C_5Me_5)(PCy_3)Cl]$ (PCy_3 = трициклогексилфосфин), $\{Ru(h^5-C_5Me_5)(MeCN)_3\}PF_6$ жаңа биметалды Ru-Ru кешендері синтезделген. Жаңа кешендердің кұрамы мен құрылымы элементтік анализben, ЯМР ^{31}P (1M), корреляциялық ЯМР ^{31}P - ^{31}P COSY (2M), 1H -спектроскопиялық әдістермен анықталған. Спектроскопиялық зерттеулері арқылы биметалды Ru-Ru кешендерінің пайда болуы үш Р-Р байланыстарының h^1 -молекуласының ішінде ажырап содан кейін h^3 -үйлестірілген 12e рутенийлік $Ru(h^5-C_5Me_5)$ фрагменттерінің ішкімолекуларлық *cis/trans* қайта топталуының нәтижесі екені анықталған.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК,*

г. Алматы

Поступила 04.04.2006 г.