

УДК 541.49+547.514.72+547.298.5+548.737:541.63

Синтез и структура стабильных хиральных циклопентадиенильных лигандных систем с N-донорной боковой цепью и их металлокомплексов

И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин

ИГОРЬ ЕВГЕНЬЕВИЧ МИХАЙЛОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий отделом физической и органической химии Южного научного центра РАН. Область научных интересов: хиральные металлокомплексы, молекулярные перегруппировки, химия циклополиенов и амидинов, механизмы органических реакций, динамический ЯМР.

ГАЛИНА АНАТОЛЬЕВНА ДУШЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела физической и органической химии Южного научного центра РАН. Область научных интересов: химия циклопентадиена, стереохимическая нежесткость органических и координационных соединений, хиральные металлокомплексы.

344006 Ростов-на-Дону, ул. Чехова, д. 41, Южный научный центр РАН, факс (8632)665-677, E-mail ssc-ras@mmbi.krinc.ru

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, д. 194/2, НИИ ФОХ РГУ, факс (8632)434-667, E-mail mikhail@ipoc.rsu.ru

Введение

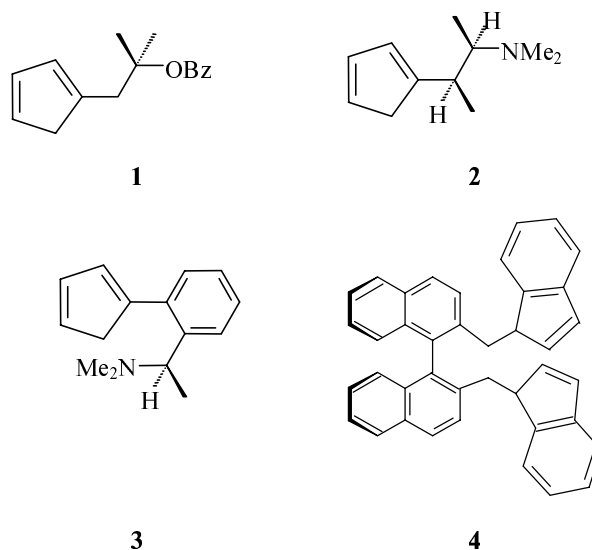
Циклопентадиен является одним из наиболее важных лигандов в металлоорганической химии. О его ключевой роли в этой области можно судить по обширному числу циклопентадиенильных комплексов, в которых реализуется σ - или π -связывание этого лиганда с центральным атомом металла. Циклопентадиен относится к полностью углеродным лигандам, поэтому образует химические связи практически со всеми элементами Периодической системы, особенно с металлами. Более чем 80% известных металлокомплексов переходных металлов содержат циклопентадиенильный (Ср) лиганд в той или иной форме [1, 2]. Он стабилизирует металлы как в высшем, так и в низшем валентных состояниях, при этом в связывании с центральным атомом металла могут участвовать от 1-го до 5-ти углеродных атомов Ср-кольца. Легко меняющаяся гаптосвязываемость (η^{1-3} , η^5) делает возможным гибкое приспособление Ср-лиганда к электронным и стерическим требованиям центрального атома металла, результатом чего является обширная химия его комплексов [1–8].

Развитие химии этого лиганда происходит по нескольким направлениям.

1. Введение в Ср-кольцо различных заместителей (от 1 до 5). Так получены циклопентадиены с Me, Et, *iso*-Pr, CH₂Ph, Ph, CN, CO₂Me, Hal во всех пяти положениях кольца, а также дизамещенные циклопентадиены с *tert*-Bu- и SiMe₃-группами [4, 6, 8–15]. Ср-Лиганд оказался чрезвычайно чувствителен к замещению водорода на другие группы, особенно, когда это замещение является полным. Такое замещение в сфере Ср-лиганда приводит к значительным изменениям химической активности, стабильности, чувствительности к окислению и многих других свойств ме-

таллокомплекса. Этот эффект обусловлен электронным и стерическим влиянием заместителей в кольце.

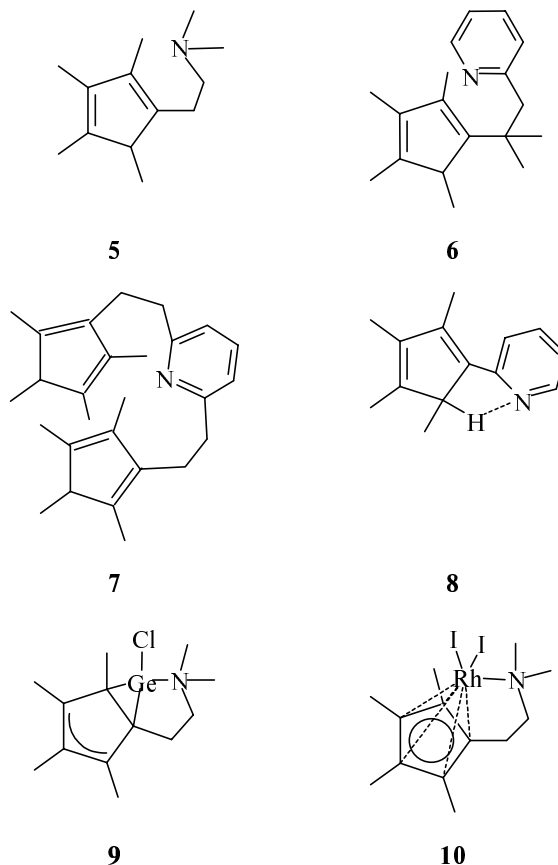
2. Синтез и использование металлокомплексов с хирально модифицированными Ср-лигандами в качестве катализаторов энантиоселективных реакций. При получении этих соединений ставится задача создания максимальных стерических затруднений в хиральных заместителях для увеличения асимметрической индукции вокруг центрального атома во время катализа. Синтезированы металлокомплексы, содержащие оптически активные Ср-лиганды **1–4**, которые широко используются в качестве катализаторов асимметрического гидрирования, алкеновой изомеризации, асимметрического восстановления кетонов, стереоселективной алкеновой полимеризации и др. [16–19].



3. Введение в Sr-кольцо боковой цепи с донорным заместителем на ее конце [20–27]. В этом случае образуется хелатный узел, состоящий из двух фрагментов: Sr-системы с «мягкой» донорной функцией и «жесткого» донора боковой цепи. При оптимальном расположении Sr-кольца и донора боковой цепи осуществляется внутримолекулярное взаимодействие центрального атома с этими двумя фрагментами лиганда, что приводит к необычному строению металлокомплексов и появлению у них ряда интересных свойств. Важное значение имеет размер боковой цепи. Этиленовая группа имеет подходящую длину и гибкость для внутримолекулярной координации металла с донором боковой цепи, в то время как метиленовая группа является слишком короткой, а пропиленовая, хотя и имеет подходящую длину, но является слишком подвижной, что может привести к межмолекулярным взаимодействиям. Примерами таких лигандных систем являются **5–8**, а металлокомплексов — структуры **9, 10**.

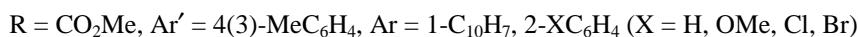
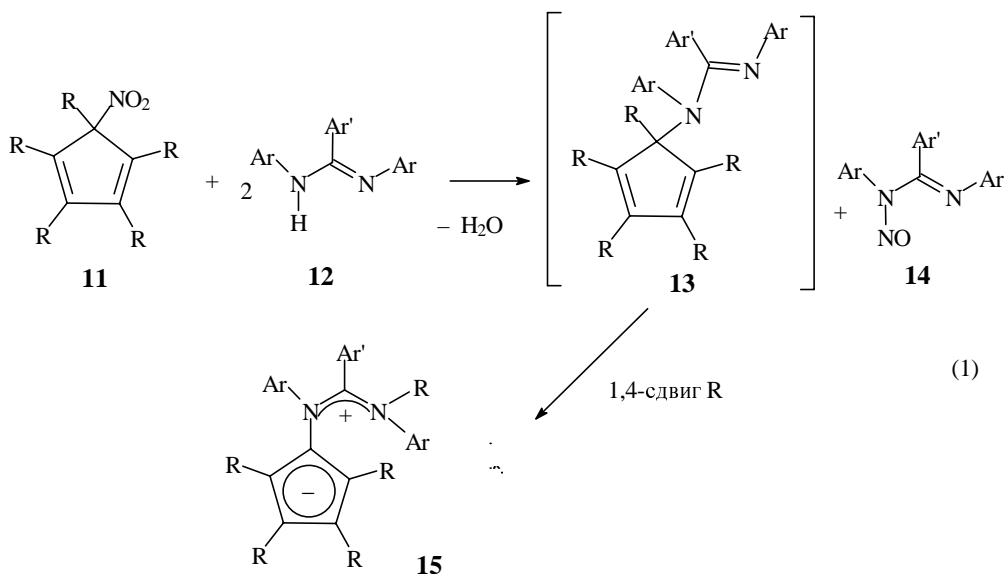
Кроме того, боковая цепь используется для закрепления металлокомплекса на поверхности, что привело к созданию эффективных гетерогенных катализаторов, и способствует повышению растворимости металлокомплексов, в том числе и в водных средах. И наконец, в случае хиральных Sr-металлокомплексов дополнительная внутримолекулярная координация донора боковой цепи создает более жесткий координированный узел вокруг металла, что приводит к увеличению асимметрической индукции во время катализа и открывает перспективу для создания эффективных катализаторов энантиоселективного синтеза.

Обнаруженные нами невырожденные перегруппировки производных циклопентадиена с N-донорной боковой цепью [схема (1)] [28–32] способны приводить к новым разновидностям хиральных Sr-лигандов, создающих дополнительную внутримолекулярную координацию металла при образовании комплексов.

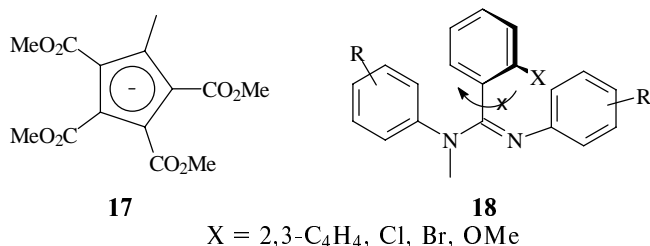


Подобные комплексы используют в качестве катализаторов в асимметрических синтезах; они также обладают нелинейными оптическими свойствами, что может найти применение в электронных устройствах нового поколения [1, 2, 16–27].

Осуществленный нами молекулярный дизайн лигандных систем **16a–f** и их металлокомплексов пред-



полагал наличие в молекуле прочного хелатного узла, отвечающего электронным и стерическим требованиям центрального атома и активно взаимодействующего с ним. В нашем случае этот узел состоит из двух фрагментов: Sr-системы **17**, обладающей «мягкой» донорной функцией, легко меняющей свой тип связывания (η^1 — η^3 , η^5) и тем самым гибко приспосабливающейся к металлу и «жесткого» N-донора боковой цепи **18**. В качестве заместителей, непосредственно связанных с Sr-кольцом, были использованы четыре объемные поляризованные метоксикарбонильные (CO₂Me) группы, которые повышают растворимость металлокомплексов в полярных и водных средах. Экранирование ими металлоцентра приводит к возрастанию стабильности данных соединений. Для осуществления оптимальной внутримолекулярной координации терминальной N-донорной группой хелатированного Sr-фрагментом металлоцентра были выбраны амидинильные группы (**18**), имеющие подходящую длину для внутримолекулярной координации с металлоцентром. Для лишения элементов симметрии этих соединений в амидиновую триаду к C-атому был введен объемный асимметричный арильный заместитель, который не способен свободно вращаться вокруг простой C—C-связи из-за пространственных затруднений.



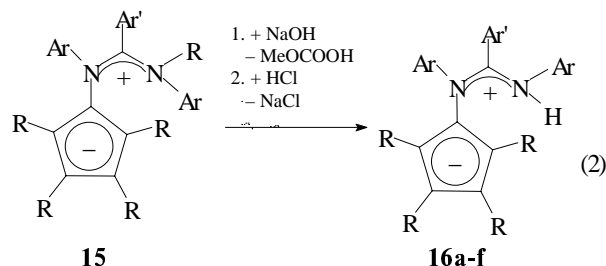
Важным моментом в молекулярном дизайне лигандных систем **16** и их металлокомплексов является выбор соответствующего металлоцентра, от которого существенно зависят строение, устойчивость и другие, в том числе полезные, свойства этих соединений. Например, производные *p*- и *d*-элементов потенциально могут быть использованы в качестве катализаторов энантиоселективных реакций и веществ с нелинейными оптическими свойствами.

Замещенные амидинийциклопентадиен-N-илиды — новые структурно жесткие хиральные лигандные системы

Реакция нуклеофильного замещения нитрогруппы в 5-нитро-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене (**11**) [33, 34] аминным атомом азота N,N'-диарил- α -нафт(бенз)амидинов (**12**) сопровождается 1,4-сдвигом CO₂Me группы в амидинилциклопентадиенах **13** и приводит к илидам **15** [28, 35].

Выделяющаяся в результате этой реакции азотистая кислота нитрозирует взятый в двойном избытке амидин **12** с образованием N-нитрозоамидина **14** [см. схему (1)]

[36]. Реакция илидов **15** с NaOH в метаноле приводит к элиминированию CO₂Me-группы и образованию натриевых солей, последующая обработка которых хлороводородной кислотой дает N,N'-диарил- α -нафт(бенз)амидиний-N'-(2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен-1-ил) илиды (**16a-f**) с 80–85%-ым выходом [схема (2)] [29, 37].



R = CO₂Me, Ar' = 1-C₁₀H₇, Ar = 4-MeC₆H₄ (a), 3-MeC₆H₄ (b);

R = CO₂Me, Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = Ph (c), 2-MeOC₆H₄ (d), 2-ClC₆H₄ (e), 2-BrC₆H₄ (f)

Цвиттер-ионная структура илида **16a** с локализацией водорода на атоме азота N(21) доказана рентгеноструктурным анализом (РСА) (рис. 1) [29].

Наблюдаемые в соединении **16a** близкие значения длин C—C-связей в Sr-кольце [1,38(2)—1,42(2) Å] характерны для замещенных циклопентадиенид-анионов, длины C—N-связей N(6)—C(14) и N(21)—C(14) в амидиниевом фрагменте тоже близки (1,25(2) и 1,32(2) Å), что типично для амидиниевых катионов.

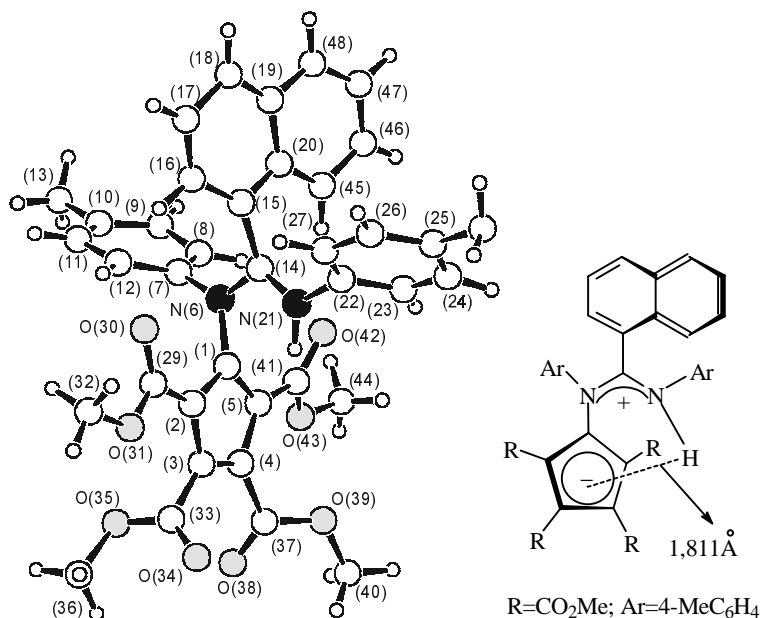


Рис. 1. Молекулярная структура илида **16a** по данным РСА.

Основные длины связей, Å: C(1)—C(2) 1,38(2), C(2)—C(3) 1,39(2), C(3)—C(4) 1,41(2), C(4)—C(5) 1,42(2), C(1)—C(5) 1,42(2), N(6)—C(14) 1,25(2), N(21)—C(14) 1,32(2), N(6)—C(1) 1,50(2). Основные углы, град: C(1)C(2)C(3) 111,1(13)°, C(2)C(3)C(4) 105,9(12)°, C(3)C(4)C(5) 109,1(13)°, C(4)C(5)C(1) 106,1(14)°, C(2)C(1)C(5) 107,6(12)°, N(6)C(14)N(21) 112(2)°, C(14)N(6)C(1) 115(2)°, N(6)C(14)C(15) 114(2)°, N(21)C(14)C(15) 129(2)°, C(2)C(1)N(6) 124,8(14)°, C(5)C(1)N(6) 125,9(14)°. Основные торсионные углы C(1)C(2)C(29)O(30) 5(3)°, C(2)C(3)C(33)O(35) 66(2)°, C(3)C(4)C(37)O(39) 127,2(16)°, C(1)C(5)C(41)O(42) 21(3)°

Отличительной чертой структуры **16a** является *Z,E*-конфигурация амидиниевого фрагмента с расположением атома водорода по одну сторону с *Sr*-кольцом и короткие расстояния между атомом водорода при N(21) и атомами углерода *Sr*-кольца: H(N21) — центр *Sr* 1,81(1), —C(1) 1,87(3), —C(2) 2,56(3), —C(3) 3,31(3), —C(4) 3,28(3), —C(5) 2,46(3) Å. При этом плоскость амидиниевого фрагмента практически ортогональна плоскости *Sr*-кольца (торсионный угол C(14)N(6)C(1)C(5) 93 3°) (см. рис. 1). Молекула **16a** является стерически перегруженной: две CO₂Me-группы значительно развернуты относительно плоскости *Sr*-кольца. Из-за стерических препятствий в структуре **16a** имеют место искажения углов при

*sp*²-гибризованном углероде амидиновой триады N(6)C(14)N(21) 112(2)°, N(6)C(14)C(15) 114(2)°, N(21)C(14)C(15) 129(2)°. В амидиниевом фрагменте обе толильные группы вывернуты из амидиновой плоскости [торсионные углы C(14)N(6)C(7)C(8) 72(3)°, C(14)N(21)C(22)C(23) 118(3)°]. Несмотря на такую конформацию *N*-толильных фрагментов, объемная аксиально асимметричная нафтильная группа не может разместиться в плоскости амидинового фрагмента и также выведена из нее (торсионный угол N(6)C(14)C(15)C(16) 63(4)°). Следствием этого является хиральность структуры илида **16a**.

Илид **16c** по данным РСА (см. рис. 2) существенно отличается по структуре от **16a**. Фенильная группа при C(14) в нем способна разместиться в плоскости амидинового фрагмента и к тому же является аксиально симметричной. Вследствие этого молекула **16c** обладает *C*₂-симметрией.

Предшественник илидов **16a** и **16c** — пентаметоксикарбонил-циклопентадиен [C₅(CO₂Me)₅H] существует в гидроксифульвеновой форме, в которой водородный атом расположен между карбонильными кислородами вицинальных CO₂Me-групп [8]. Важно отметить, что в структурно родственном илиде **15c** толильный и *Sr*-фрагменты расположены по одну сторону в амидиновой триаде по данным РСА [28] в отличие от илидов **16a** и **16c** (схема 3), причем π-взаимодействие между толильным и *Sr*-кольцами обуславливает наличие в УФ-спектре **15c** длинноволнового поглощения (бензол, 475 нм).

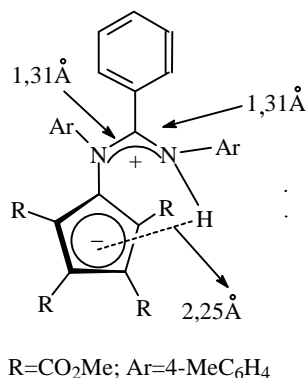
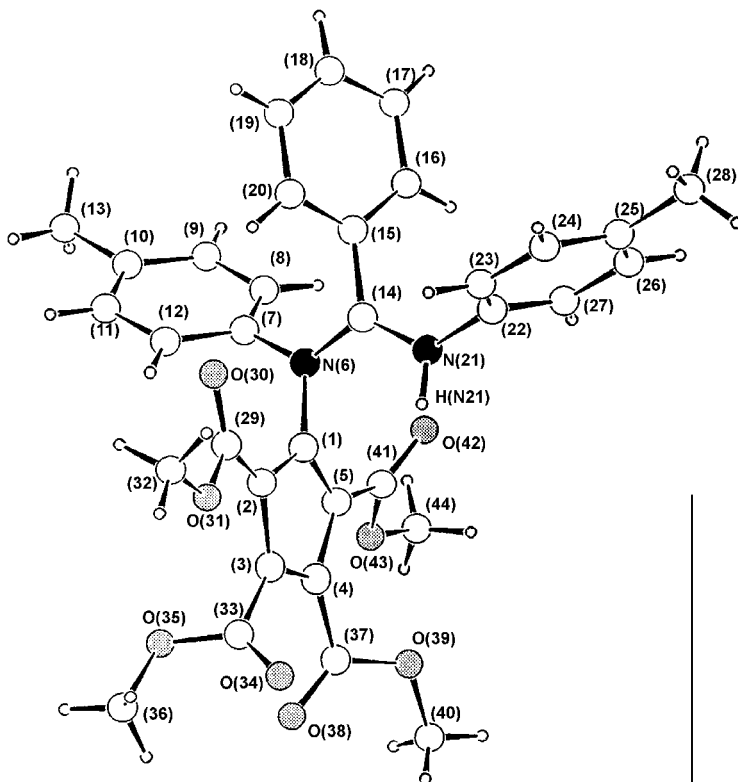
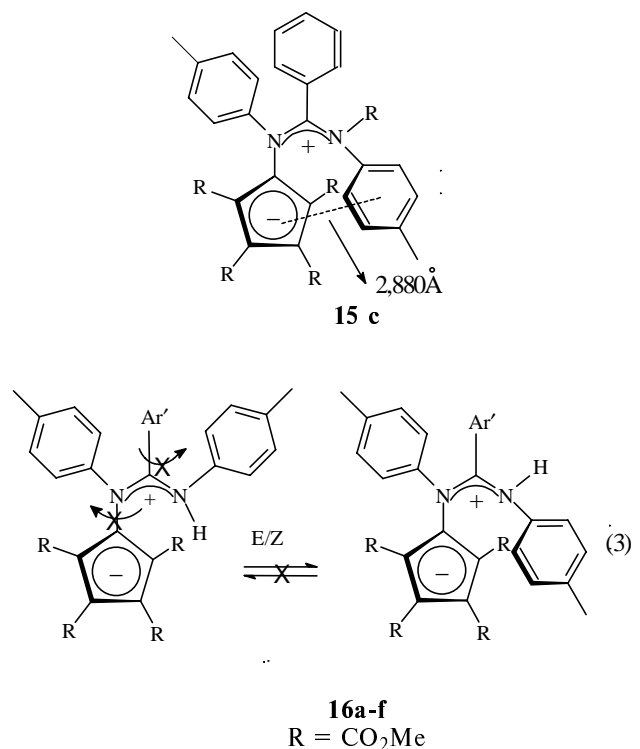


Рис. 2. Молекулярная структура илида **16c** по данным РСА.

Основные длины связей, Å: C(1)—C(2) 1,40(1), C(2)—C(3) 1,42(1), C(3)—C(4) 1,38(1), C(4)—C(5) 1,42(1), C(1)—C(5) 1,37(1), N(6)—C(14) 1,31(1), N(21)—C(14) 1,31(1), N(6)—C(1) 1,45(1). Основные углы: N(6)C(14)N(21) 119,8(8)°, C(14)N(6)C(1) 121,5(7)°, N(6)C(14)C(15) 119,6(7)°, N(21)C(14)C(15) 120,5(8)°



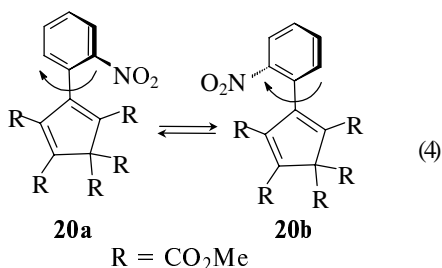
Напротив, *Z,E*-конфигурация NCN фрагмента илидов **16** с расположением по одну сторону атома водорода и Ср-фрагмента (схема 3) препятствует π -взаимодействию между арильным и циклопентадиеновым кольцами и сдвигает УФ-спектр соединений **16** в коротковолновую область [**16b**, CH₃OH, 260 нм (ϵ -30200), 290 нм (ϵ -16000)].

Из данных РСА (см. рис. 1, 2), ЯМР ¹H, ¹³C, ИК- и масс-спектроскопии следует, что соединения **16a–f**, как и их предшественники **15a–f**, имеют цвиттер-ионную структуру и в твердом состоянии, и в растворах. В их ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения С=N-связей и С=C-связей Ср-кольца. Карбонильные группы дают 4 полосы поглощения, поскольку СО₂Me-заместители выведены из плоскости Ср-кольца под разными углами и являются неэквивалентными. Наличие в масс-спектрах соединений **16a–f** пиков [M-NHC₆H₄Me]⁺, [M-ArCNHC₆H₄Me]⁺ и [ArCNHC₆H₄Me]⁺ также свидетельствует в пользу делокализации двойной связи С=N в NCN-триаде.

В спектрах ¹³C ЯМР соединений **15**, **16** все сигналы углеродных атомов Ср-кольца проявляются в области $\delta = 105\div 124$ м.д., что указывает на отсутствие в кольце *sp*³-гибридизованного центра. Сильнопольный сдвиг этих сигналов по сравнению с сигналами *sp*²-гибридизованных углеродных атомов Ср-кольца в С₅(СО₂Me)₅Me [38] ($\delta = 140,62; 145,46$ м.д.) свидетельствует о локализации отрицательного заряда в Ср-кольце. Сигналы углеродных атомов NCN N–H-производных **16** наблюдаются в области $\delta = 164\div 165$ м.д., которая является характерной для положительно заряженных С-атомов, что подтверждает илидную структуру. Сдвиг этих сигналов в область сильных полей ($\delta = 152\div 153$ м.д.) для N–СО₂Me-производных **15** связан с влиянием заместителя СО₂Me при атоме азота. Сигнал углерода С(1) Ср-кольца в N–H-производных **16** ($\delta = 123\div 124$ м.д.) сдвинут в область слабых полей по сравнению с таким сигналом в 1-[N,N'-ди(*n*-толил) α -нафтиламинидинил]-2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиениде натрия (**19**). В присутствии краун-эфира-5 этот сигнал в соответствующем анионе проявляется при $\delta = 118,42$ м.д. (С₆D₆).

Цвиттер-ионная структура соединений **16** сохраняется как в полярных, так и в неполярных растворителях. Данная структура с плоскостью амидиниевого фрагмента, ортогональной плоскости Ср-кольца вследствие наличия объемных заместителей указывает на отсутствие свободного вращения вокруг связи С_{Ср}–N в молекулах **16** [см. схему (3)].

Подобного рода затрудненное вращение объемных *орто*-замещенных арильных групп вокруг связи С–С с кольцом Ср в соединениях **20** [схема (4)] имеет высокий энергетический барьер ($\Delta G^{\ddagger}_{25^\circ\text{C}} = 21,3$ ккал/моль) по данным метода ДЯМР ¹H [39, 40].



Кроме того, для замещенных амидинов и амидиниевых ионов характерны достаточно высокие барьеры затрудненного амидного вращения [41, 42].

В спектре ¹H ЯМР соединения **16c**, содержащего фенильный заместитель при атоме С амидиновой триады и обладающего С₅-симметрией, наблюдаются два синглетных шестипротонных сигнала СО₂Me-групп (рис. 3а).

Аналогичным образом, спектры ¹³C ЯМР данных соединений содержат сигналы попарно эквивалентных углеродных атомов карбонильных и метоксигрупп так же, как и С(2),С(5) и С(3),С(4) атомов Ср-кольца. Напротив, протоны СО₂Me-групп (¹H ЯМР) и атомы углерода карбонильных и метоксигрупп (¹³C ЯМР) илидов **16a, b, d–f** с аксиально асимметричным α -нафтильным или *орто*-замещенным арильным заместителем при углероде амидиновой триады магнитно неэквивалентны и проявляются как 4 отдельных сигнала в каждом случае (см. рис. 3б). Подобным же образом атомы С(2)–С(5) Ср-кольца дают 4 различных сигнала. Эти факты указывают на отсутствие С₅-симметрии в спектрах ЯМР молекул **16, 15** с α -нафтильной или замещенными в *орто*-положении арильными группами в растворах, т.е. на их хиральную структуру. При нагревании растворов соединений **16a, b, d–f** в С₆D₅NO₂ до 180 °С или в С₆D₅CD₃ до 110 °С [в последнем случае даже в присутствии «протонной губки» — 1,8-бис(диметиламино)нафталина] не наблюдается изменений в спектрах ЯМР, что указывает на стабильность хиральной структуры этих соединений. Это свойство важно отметить, поскольку большинство соединений, чья хиральность вызвана затрудненным вращением объемных заместителей, нуждаются во введении жестких метиленовых мостиков для поддержания желаемой конформации [43]. Хотя соединения **16a, b, d–f** получены в виде рацемической смеси, стабильность их хиральной структуры указывает на возможность разделения смеси на энантиомеры.

Устойчивость хиральной структуры лигандов **16a, b, d–f** определяется высоким энергетическим барьером вращения аксиально асимметричных α -нафтильной или замещенной в *орто*-положении арильной группы вокруг связи С–С и амидиниевого фрагмента вокруг связи С_{Ср}–N, а также высоким барьером процесса *E* \rightleftharpoons *Z* изомеризации относительно полуторной связи CN ($\Delta G^{\ddagger}_{25^\circ\text{C}} > 25$ ккал/моль) [см. схему (3)]. По литературным данным известно, что барьер *E* \rightleftharpoons *Z* изомеризации в амидиниевых ионах достаточно высок [44]. Аксиально хиральные амидиниевые ионы с биарильными фрагментами были недавно предложены в качестве новых структур, применяемых при комплексообразовании типа хозяин–гость [43].

Подобно илидам **15g–k**, в которых ранее был обнаружен обратимый внутримолекулярный 1,4-сдвиг СО₂Me-группы ($G^{\ddagger}_{80^\circ\text{C}} = 27,6\div 28,8$ ккал/моль) между атомом азота амидиновой триады и Ср-кольцом [схема (5)] [28], у илидов **16** также можно было бы ожидать процесс подобного типа, связанный с обратимым переносом протона в этой системе [схема (6)] и приводящий к амидинилциклопентадиенам **22**.

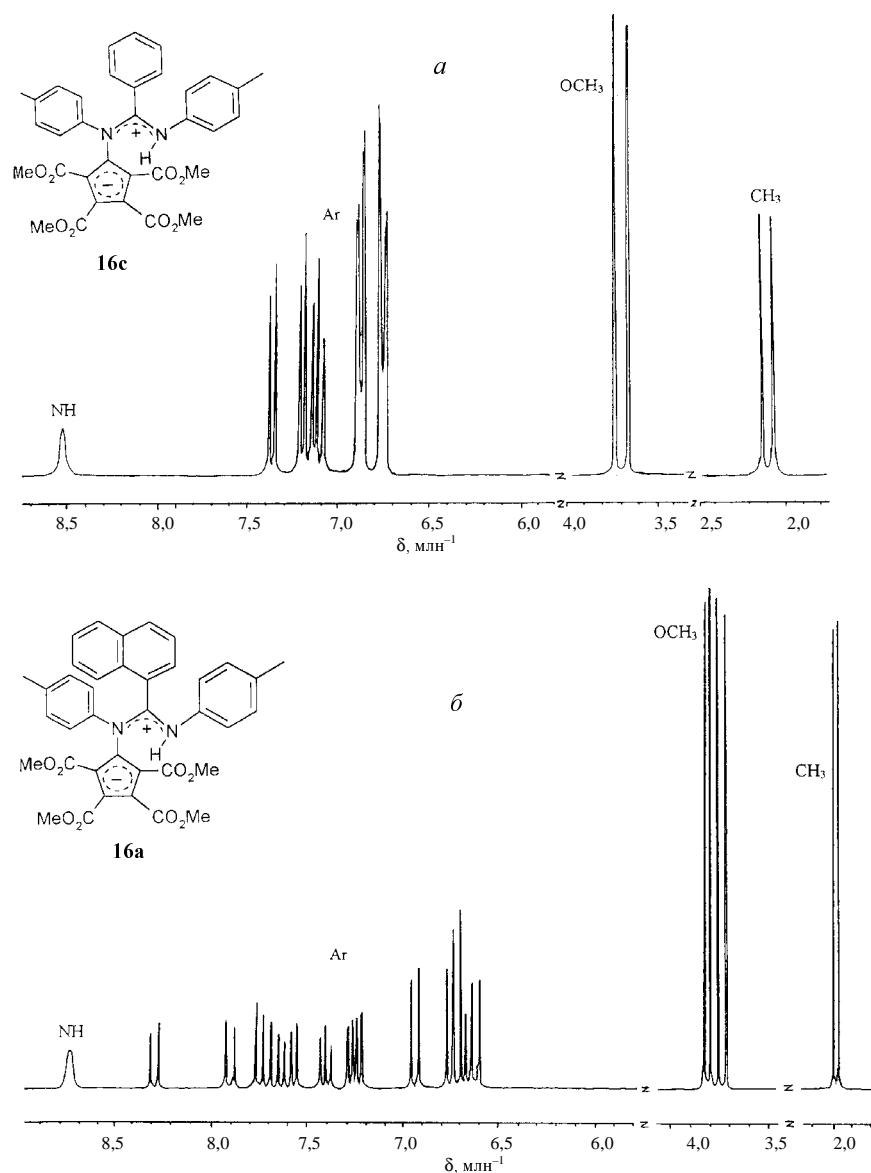
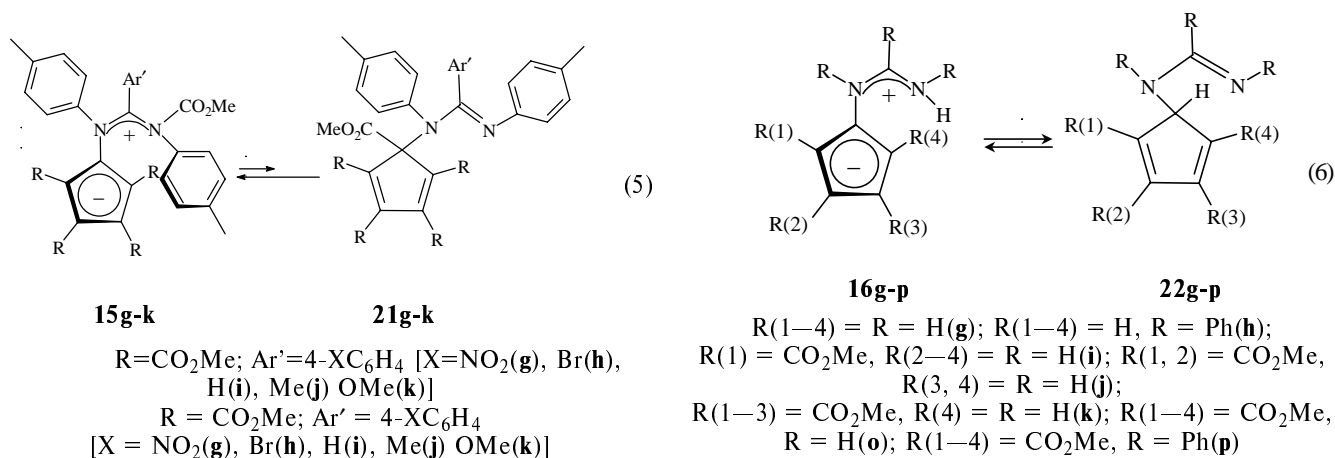


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР (300 МГц) соединений **16c** (а) и **16a** (б) в CDCl_3 при 22°C



Однако экспериментально соединения **22** не удалось зафиксировать. Очевидно, это обусловлено или/и более низкой энергией соединений **16** по сравнению

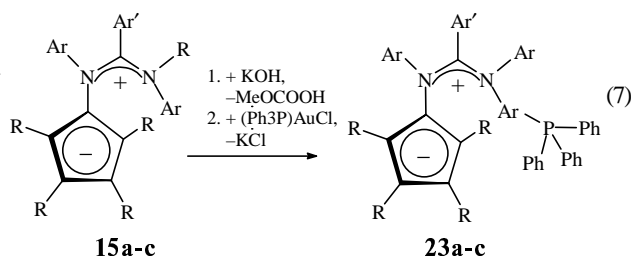
со своими изомерами **22**, или/и высоким энергетическим барьером (≥ 35 ккал/моль) перегруппировки (6), что подтверждается данными квантово-химических

расчетов, проведенных методом MNDO для модельных соединений **16g–p**, близких по строению к структурам **16a–f**. Согласно данным расчетов структура **22g** [R(1–4) = R = H] на 17,2 ккал/моль является более стабильной, чем изомер **11g**. Такая же ситуация сохраняется и для соединений **16h** и **22h** (R(1–4) = H, R = Ph): $E(16h) - E(22h) = 24,7$ ккал/моль.

Последовательное замещение водорода в Sr-кольце на CO₂Me-группы ведет к сближению энергетических уровней структур **16g–p** и **22g–p**, и при полной замене H на CO₂Me-группы происходит обращение уровней основных состояний молекул **16** и **22**, т.е. илиды **16o** [R(1–4) = CO₂Me, R = H] и **16p** (R(1–4) = CO₂Me, R = Ph) энергетически предпочтительнее, чем их изомеры **22o** и **22p** на 4,7 и 3,8 ккал/моль соответственно. В том же направлении уменьшается энергетический барьер процесса **22g–p** → **16g–p** (с 48,4 до 31,9 ккал/моль) и возрастает $E(16g–p) - E(22g–p)$ с 17,4 до 44,0 ккал/моль. Хотя наиболее близкое по строению к илидам **16a–f** соединение **16p** по данным расчета методом MNDO является всего на 3,8 ккал/моль стабильнее изомера **22p**, однако наблюдать последний экспериментально достаточно проблематично из-за высокого (35,7 ккал/моль) энергетического барьера его образования из илида **16p** в результате переноса протона с атома азота амидиновой триады в Sr-кольцо [29, 30].

Стабильные хиральные комплексы Au^I, Hg^{II}, Sn^{IV} и Ti с амидинилциклопентадиенильными лигандами

Соединения **23** были получены при обработке илидов **15** метанольным раствором KOH, ведущей к элиминированию CO₂Me-группы, с последующим добавлением Ph₃PAuCl в ацетонитриле [37, 45] [схема (7)].



R = CO₂Me, Ar' = 1-C₁₀H₇, Ar = 3-MeC₆H₄(a);
4-MeC₆H₄(b), Ar' = Ph, Ar = 4-MeC₆H₄(c)

Комплексы **23** представляют собой бесцветные кристаллы, устойчивые к кислороду воздуха и влаге и хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Структура комплекса Au^I **23a** в кристалле изображена на рис. 4.

Это соединение обладает цвиттер-ионной структурой, в которой атом золота связан с атомом N(21) амидинового фрагмента. Поляризация лиганда проявляется в эквивалентности длин связей Sr-кольца и длин связей амидинового фрагмента. Атом золота линейно связан с атомами P и N(21), при этом длины связей Au–P и Au–N(21) составляют 2,221(2) и 2,091(6) Å. Плоскость амидинового фрагмента повернута почти ортогонально плоскости к Sr-кольца, а атом Au несколько выведен из плоскости NCN, приближаясь к атомам C(1) и C(5) пятичленного цикла на расстояния 2,938 и 3,116 Å соответственно. Короткие

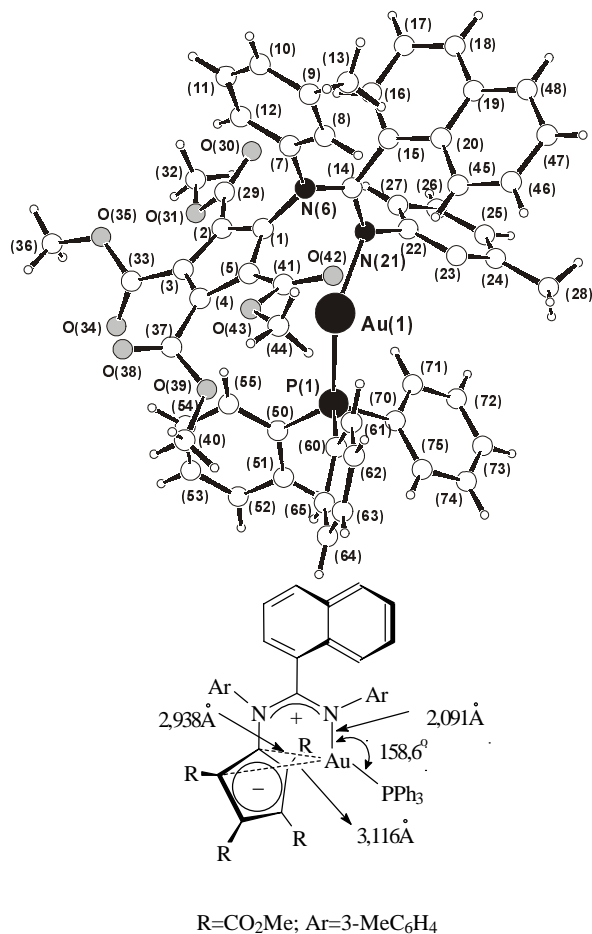


Рис. 4. Молекулярная структура Au^I-комплекса **23a** по данным РСА.

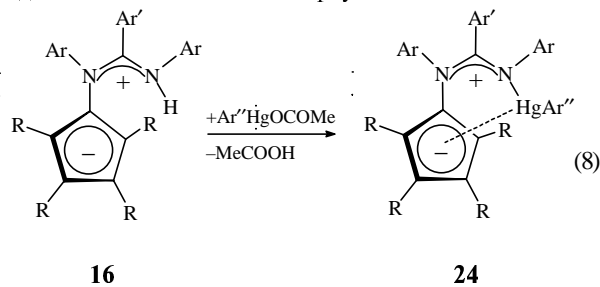
Основные длины связей, Å: C(1)–C(2) 1,399(14), C(2)–C(3) 1,387(12), C(3)–C(4) 1,398(12), C(4)–C(5) 1,381(12), C(1)–C(5) 1,455(11), N(6)–C(14) 1,335(12), N(21)–C(14) 1,322(10), N(6)–C(1) 1,403(11).
Торсионные углы: C(14)N(6)C(1)C(2) -81,9(13)°, N(6)C(14)N(21)Au -16,56(13)°, C(14)N(6)C(7)C(8) -58,8(9)°, C(14)N(21)C(22)C(27) -79,1(9)°

контакты Au...C(1) и Au...C(5), а также сильное отклонение угла P–Au–N [P–Au–N(21) 158,6(2)°] от 180° указывают на дополнительную координацию атома Au^I с π-связями Sr-кольца. Такое вторичное взаимодействие Au...π-система было обнаружено у соединений Au^I типа R–Au–L, где R – органический радикал, L – фосфиновый лиганд [46–48]. Нужно отметить, что ранее описанные Sr-комплексы Au^I имеют промежуточную структуру между η¹ и η³, в которой атом Au связан σ-связью с Sr-кольцом и двумя дополнительными координационными связями с соседними углеродами кольца; углы P–Au–C [178,6° в C₃Ph₄HAuPPh₃, 169,7° в C₅(CO₂Me)₅AuPPh₃ и 176,7° в C₃Bz₅AuPPh₃] отклонены от линейной бикоординации [8, 49, 50]. В тиоамидном комплексе (C₁₃H₁₁N₂OS)AuPPh₃ угол P–Au–S равен 172,1° а длина Au...N составляет 2,574 Å [46]. Для соединения **23a** отклонение угла P–Au–N(21) имеет максимальное значение, что обусловлено геометрией лиганда, обладающего жестким сопряженным NCN-остовом. В стерически перегруженном амидиновом фрагменте толильные группы почти ортогональны к плоскости NCN. Однако даже в

такой конформации объемная 1-нафтильная группа не может разместиться в этой плоскости и вывернута относительно нее [торсионный угол N(6)C(14)C(15)C(16) равен 76,0(8)°], обуславливая хиральность комплекса золота **23a**. Элементарная ячейка кристаллической решетки комплекса Au^I **23a** состоит из мономерных молекул и является асимметричной (пространственная группа R3).

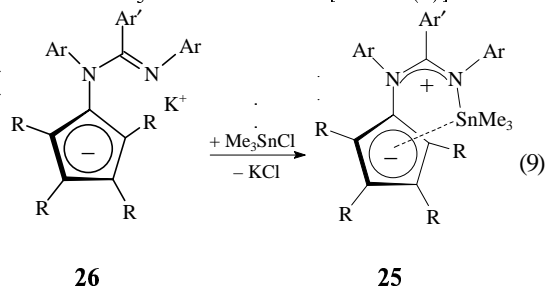
В противоположность большинству ранее описанных Sr-производных Au^I, проявляющих флуктуирующее поведение в растворах вследствие 1,5-сигматропных сдвигов группы AuPPh₃ по периметру Sr-кольца [8], комплексы **23** являются стереохимически жесткими вплоть до 110 °C (C₆D₅CD₃) по данным ¹H, ¹³C ЯМР. Цвиттер-ионное строение комплексов Au^I **23a—c** и их хиральная структура (**23a, b**) проявляются в спектрах. ¹H, ¹³C ЯМР-спектры этих соединений аналогичны, как и спектры лигандных систем **16**. Дополнительная координация атома Au с π-системой Sr-кольца в **23** проявляется в спектрах ¹³C ЯМР в слабopольном сдвиге сигнала C(1) Sr-кольца (**23a**, C₆D₆, δ = 123,43 м.д.) относительно сигнала в циклопентадиениде натрия **19**. Подобный критерий для доказательства π-координации металлов с Sr-кольцом в растворах был использован в работах [1, 22, 51]. Такая структура соединений **23** с Au—N-связью сохраняется как в полярных, так и в неполярных растворителях.

При взаимодействии лигандных систем **16** с 4-Me₂NC₆H₄HgOCOMe в метаноле при комнатной температуре в течении 6 ч были получены соответствующие металлокомплексы **24a, b** [схема (8)] [37]. Они устойчивы к кислороду воздуха и влаге. Подобная реакция C₅(CO₂Me)₅H с указанным ртутным реагентом ведет к неустойчивому комплексу не идентифицированного строения, который быстро разлагается с выделением металлической ртути.



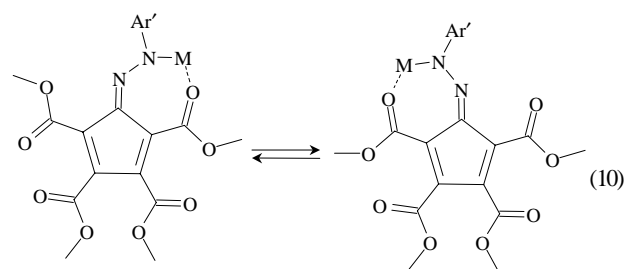
R = CO₂Me, Ar' = 1-C₁₀H₇, Ar = 3-MeC₆H₄,
Ar'' = 4-Me₂NC₆H₄ (**24a**),
Ar' = Ph, Ar = 4-MeC₆H₄, Ar'' = 4-Me₂NC₆H₄ (**24b**)

Триметилоловянный комплекс **25** получен при взаимодействии соответствующего калиевого производного **26** с Me₃SnCl в бензоле [схема (9)].



25: R = CO₂Me, Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = 1-C₁₀H₇

Методами ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрологии обнаружено, что структура металлокомплексов Hg^{II} **24a—c** и Sn^{IV} **25** в кристаллическом состоянии и в растворах подобна таковой для Au^I-комплексов **23**. Соединения **24** и **25** имеют цвиттер-ионное строение с делокализацией положительного заряда в NCN-триде, а отрицательного — в Sr-кольце. Атомы Hg и Sn в соединениях **24** и **25** ковалентно связаны с амидиновым азотом. У этих соединений реализуется Z,Z-конфигурация амидиниевого фрагмента, которая стабилизируется дополнительным взаимодействием атома Hg или Sn при азоте с Sr-кольцом. Координационные взаимодействия Hg и Sn в илидах **24** и **25** в растворах проявляются в их спектрах ¹³C ЯМР в сдвиге сигналов от углеродных атомов Sr-кольца в область слабых полей на 4—5 м.д. по сравнению с соответствующими сигналами аниона **19**. Химические сдвиги метильных групп заместителя SnMe₃ и их КССВ с магнитными изотопами Sn в спектрах ¹H ЯМР (C₆D₆, δ_{SnMe₃} = 0,21 м.д., ²J(¹¹⁷Sn—¹H) = 26,9 Гц, ²J(¹¹⁹Sn—¹H) = 28,2 Гц) и ¹³C (C₆D₆, δ_{SnMe₃} = -2,91 м.д., ¹J(¹¹⁷Sn—¹³C) = 209,4 Гц, ¹J(¹¹⁹Sn—¹³C) = 218,8 Гц) для комплекса **25** также свидетельствуют о координации Sn с Sr-кольцом.



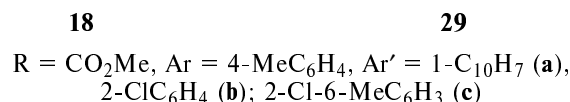
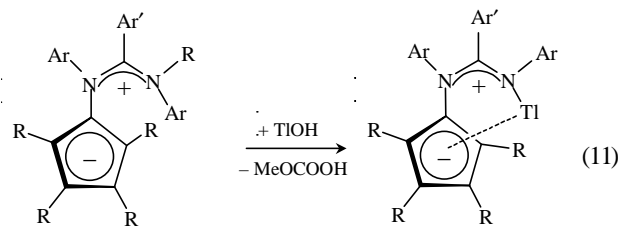
M = H (**27**), HgPh (**28**), Ar = Ph (**a**); 4-MeOC₆H₄ (**b**)

В отличие от лигандов **16** и их комплексов с Hg^{II} **24** в гидразонах **27** [39] и их Hg^{II}-производных **28** с иным координационным узлом атом металла (водорода) связан с атомом азота гидразонного фрагмента и внутримолекулярно координирован с карбонильным атомом кислорода CO₂Me-группы. С помощью методов ДЯМР ¹H, ¹³C изучена *син-анти*-изомеризация соединений **27** и **28** относительно двойной C=N-связи и сопровождающая ее перекоординация Hg (H) [схема (10)].

Энергия Гиббса активации ΔG[‡]_{25 °C} процесса **28** → **28'**, вычисленная из анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах ДЯМР ¹H, ¹³C для соединений **28a, b** составляет 17,9 и 17,6 ккал/моль соответственно, что ниже энергетического барьера для подобного процесса, связанного с *син-анти*-изомеризацией относительно двойной связи C=N и перекоординацией H в арилгидразонах **27a, b** (ΔG[‡]_{25 °C} = 23,7 и 23,9 ккал/моль соответственно) [39].

При обработке илидов **15** метанольным раствором ТЮН получены таллиевые комплексы **29** с выходами 85—87%, при этом происходило элиминирование CO₂Me-группы [схема (11)] [52].

Комплексы **29** представляют собой желтые кристаллы, устойчивые к кислороду воздуха и влаге и хорошо растворимые в большинстве органических растворителей.



Таллиевое производное **29c** в кристалле по данным РСА является цвиттер-ионом, что проявляется в близких значениях как длин C—C-связей в Cp-кольце, так и длин связей N—C(14) в NCN-фрагменте (рис. 5).

Отличительной чертой структуры **29c** является Z,Z-конфигурация амидиниевого фрагмента, координация атома таллия с атомом азота [N(21)—Tl 2,833(6) Å] и короткие расстояния между атомом таллия и углеродами Cp-кольца [расстояние между атомом Tl и центром Cp-кольца 2,887(4) Å], что указывает на π-связывание η⁵-типа таллия с отрицательно заряженным Cp-кольцом. Плоскость фрагмента NCN повернута почти перпендикулярно относительно плоскости Cp-кольца (торсионный угол C(5)C(1)N(6)C(14) 76,7°). Кроме того, в кристаллической решетке имеются дополнительные координационные взаимодействия атома Tl с карбонильными кислородами двух соседних молекул [Tl—O(38A) 3,092(8) Å и Tl—O(34B) 2,788(6) Å].

В отличие от соединений **29** в ранее описанных Tl-производных циклопентадиенов с N-функционализированными боковыми цепями [1, 22] типа C₅R₄Tl(CH₂CH₂NMe₂) (R = H, Me) и C₅H₄Tl[CH(Ph)CH(Me)NMe₂] атом Tl координирует только с π-системой Cp-кольца, тогда как атом азота не служит координационным центром. В C₅(CO₂Me)₅Tl атом таллия является пятикоординированным: с двумя вицинальными карбонильными кислородами от одного аниона и тремя от других анионов. В кристалле карбонильные кислороды каждого аниона координированы четырьмя различными атомами металла [8].

Молекула **29c** — стерически перегружена: две группы CO₂Me значительно развернуты относительно плоскости Cp-кольца [торсионные углы C(1)C(2)C(29)O(30) 22,9°, C(2)C(3)C(33)O(35) 72,7°, C(3)C(4)C(37)O(39) 15,2°, C(1)C(5)C(41)O(42) 45,6°]. Атом хлора и *ortho*-Me-группа в арильном заместителе при C(14) отогнуты вверх (валентные углы C(15)—C(20)—Cl 122,2°, C(19)—C(20)—Cl 115,4° и C(15)—C(16)—C(161) 130,3°, C(17)—C(16)—C(161) 107,5°). В амидиновом фрагменте обе толильные группы вывернуты из амидиновой плоскости [торсионные углы C(14)N(6)C(7)C(8) 50,9°, C(14)N(21)C(22)C(23) 53,5°]. Несмотря на такую конформацию N-толильных фрагментов, объемная 2,6-замещенная арильная группа при C(14) не может разместиться в плоскости амидинового фрагмента и также выведена из нее вследствие стерических препятствий [торсионный угол N(6)C(14)C(15)C(16) 63,3°], что приводит к хиральности структуры **29c**.

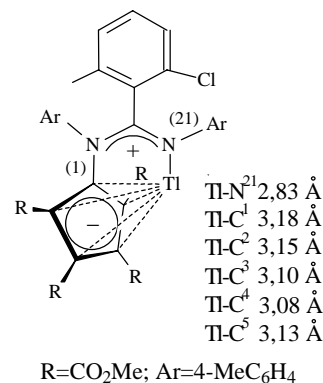
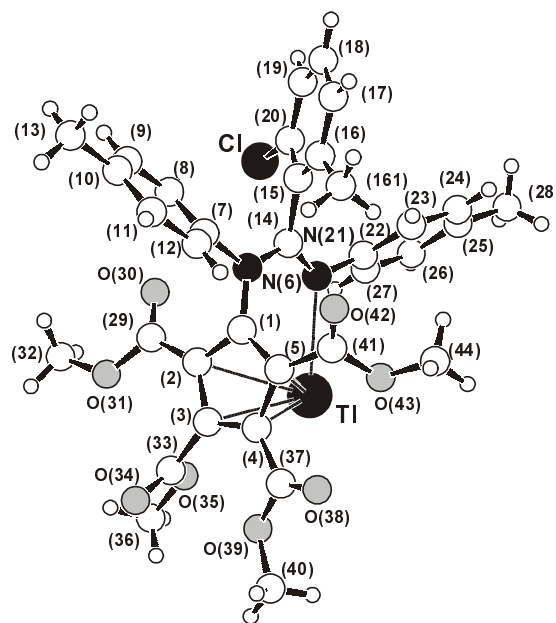


Рис. 5. Молекулярная структура Tl-комплекса **29c**.

Основные длины связей, Е: C(1)—C(2) 1,422(10), C(2)—C(3) 1,400(10), C(3)—C(4) 1,373(11), C(4)—C(5) 1,431(11), C(1)—C(5) 1,402(11), N(6)—C(14) 1,374(10), N(21)—C(14) 1,283(10), N(6)—C(1) 1,432(9). Основные углы: C(1)C(2)C(3) 106,1(6)°, C(2)C(3)C(4) 110,3(7)°, C(3)C(4)C(5) 107,9(7)°, C(4)C(5)C(1) 106,6(6)°, C(2)C(1)C(5) 109,0(6)°, N(6)C(14)N(21) 119,8(7)°, C(14)N(6)C(1) 119,1(6)°, N(6)C(14)C(15) 116,0(7)°, N(21)C(14)C(15) 124,1(7)°, C(2)C(1)N(6) 124,4(7)°, C(5)C(1)N(6) 126,6(7)°

Из данных РСА, ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии [53, 54] следует, что комплексы **29a—c** имеют цвиттер-ионную структуру как в твердом состоянии, так и в растворах. В ИК-спектрах соединений **29a—c** отсутствуют полосы поглощения C=N-связей и C=C-связей Cp-кольца. Карбонильные группы дают 4 полосы поглощения, поскольку заместители CO₂Me выведены из плоскости Cp-кольца под разными углами и являются неэквивалентными. Илдное строение и хиральная структура таллиевых комплексов **29a—c** проявляются в их спектрах ¹H, ¹³C ЯМР аналогично наблюдаемому для соединений **16** и **23**. Координация Tl с Cp-кольцом проявляется в сдвиге сигналов углеродов Cp-кольца в область слабых полей (δ = 105÷123 м.д.) по сравнению с такими же сигналами аниона **19**. После нагревания

раствора соединений **29a**—**c** в CD₃CN до 80 °C изменений в их спектрах ЯМР не наблюдается, что указывает на достаточно высокую стабильность хиральной структуры этих соединений.

Таким образом, хиральность структуры металлокомплексов Au^I, Hg^{II}, Sn^{IV} и Tl^I **23**—**25**, **29** обусловлена наличием аксиально асимметричных α-нафтильной или замещенной в *орто*-положении арильной группы в амидиниевом фрагменте. Устойчивость хиральной структуры определяется высоким энергетическим барьером вращения Ar'-групп ($\Delta G^{\ddagger}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} > 25$ ккал/моль) вокруг связи C—C, а также стабилизацией *Z,Z*-конфигурации амидиниевого фрагмента координационными связями. π-Связь с Cr-кольцом препятствует свободному вращению амидиниевого фрагмента вокруг связи C_{Cr}—N, а также процессу $Z \rightleftharpoons E$ -изомеризации относительно связи C—N.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-04-96806-р2004-юг), Минпромнауки РФ (грант НШ-945.2003.3) и фонда CRDF (грант RO-004-XI).

ЛИТЕРАТУРА

- Jutzi P., Dahlhaus J. *Coord. Chem. Rev.*, 1994, v. 137, p. 179—199.
- Janiak C., Schumann H. *Adv. Organomet. Chem.*, 1991, v. 33, p. 291—393.
- Spangler Ch.W. *Chem. Rev.*, 1976, v. 76, № 2, p. 187—217.
- Jutzi P. *Ibid.*, 1986, v. 86, № 6, p. 983—996.
- Jutzi P., Burford N. *Ibid.*, 1999, v. 99, p. 969—990.
- Jutzi P., Reumann G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, v. 14, p. 2237—2482.
- Avtonomov E.A., Megges K., Wocadlo S., Lorberth J. *J. Organomet. Chem.*, 1996, v. 524, p. 253—261.
- Bruce M.I. *Australian J. Chem.*, 1990, v. 43, p. 949—995.
- Jutzi P., Wegener D., Stammier H.-G. e. a. *Inorg. Chimica Acta*, 1992, Bd. 198—200, S. 369—375.
- Schumann H., Janiak C., Khani H. *J. Organomet. Chem.*, 1987, v. 330, № 3, p. 347—355.
- Sitzmann H., Zhou P., Wolmershauser G. *Chem. Ber.*, 1994, Bd. 127, № 1, S. 3—9.
- King R.B. *Coord. Chem. Rev.*, 1976, v. 20, p. 155—169.
- Giesbrecht G.R., Gordon J.C., Clark D.L., Scott B.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, p. 2658—2665.
- Field L.D., Ho K.M., Lindal C.M., Masters A.F. e. a. *Aust. J. Chem.*, 1990, v. 43, p. 281—291.
- Schmid G., Thewalt U. *J. Organomet. Chem.*, 1993, v. 453, p. 185.
- Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. *Ж. орган. химии*, т. 34, № 1, с. 9—38.
- Гаверилов К.Н., Полосухин А.И. *Успехи химии*, 2000, т. 69, № 8, с. 721—743.
- Chang T.H., Wang D. *Chem. Rev.*, 1992, v. 92, № 5, p. 955—1006.
- Halterman R.L. *Ibid.*, 1992, v. 92, № 5, p. 965—994.
- Müller C., Vos D., Jutzi P. *J. Org. Chem.*, 2000, v. 600, p. 127—143.
- Okuda J., Eberle T., Spaniol T.P., Piquet-Faure V. *J. Organomet. Chem.*, 1999, v. 591, p. 127—137.
- Zeijden A.A. *Ibid.*, 1996, v. 518, p. 147—153.
- Jutzi P., Siemeling U. *Ibid.*, 1995, v. 500, p. 175—185.
- Jutzi P., Redeker T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, p. 663—674.
- Müller C., Lilge D., Kristen M.O., Jutzi P. *Angew. Chem.*, 2000, v. 112, № 4, p. 800—803.
- Jutzi P., Redeker T., Neumann B., Stammier H.-G. *Organometallics*, 1996, v. 15, p. 4153—4161.
- Jutzi P., Müller C., Neumann B., Stammier H.-G. *J. Organomet. Chem.*, 2001, v. 625, p. 180—185.
- Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. *Mendeleev Commun.*, 1991, p. 121—122.
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е. и др. *Ж. орган. химии*, 2002, т. 38, № 7, с. 1024—1036.
- Харабаев Н.Н., Борисенко Р.Н., Душенко Г.А. и др. *Там же*, 2002, т. 38, № 2, с. 210—214.
- Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, № 17, p. 1181—1182.
- Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. *Успехи химии*, 2003, т. 72, № 10, с. 978—1010.
- Михайлов И.Е., Компан О.Е., Стручков Ю.Т. и др. *Ж. орган. химии*, 1987, т. 23, № 5, с. 1029—1038.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жоанов Ю.А. и др. *Докл. АН СССР*, 1984, т. 275, № 6, с. 1431—1434.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. *Ж. орган. химии*, 1987, т. 23, № 5, с. 1109—1110.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. и др. *Там же*, 1998, т. 34, № 8, с. 1181—1184.
- Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E. e. a. *Mendeleev Commun.*, 1997, p. 127—129.
- Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. e. a. *J. Phys. Org. Chem.*, 1991, v. 4, p. 31—47.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. *Ж. орган. химии*, 1987, т. 23, № 12, с. 2522—2531.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И., Олехнович Л.П. *Там же*, 1984, т. 20, № 5, с. 1019—1024.
- Minkin V.I., Mikhailov I.E. *Rearrangements in Amidines and Related Compounds*, In: *The Chemistry of Amidines and Imidates*. Ed. by S. Patai, Z. Rappoport. Chichester, J. Wiley, 1991, ch. 11, p. 525—621.
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. и др. *Ж. орган. химии*, 1998, т. 34, № 5, с. 709—711.
- Lehr S., Schulz K., Bauch M., Gobel M.W. *Angew. Chem.*, 1994, v. 106, p. 1041—1043.
- Perrin C. L. In [41], ch. 3, p. 147—229.
- Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A. e. a. *Mendeleev Commun.*, 1999, p. 67—70.
- Gimeno M C., Laguna A. *Chem. Rev.*, 1997, v. 97, № 3, p. 511—522.
- Baukova T.V., Kuz'mina L. G., Oleinikova N. A. e. a. *J. Organometal. Chem.*, 1997, v. 530, p. 27—38.
- Schmidbauer H. *Chem. Soc. Rev.*, 1995, p. 391—400.
- Baukova T.V., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu. T. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 220, p. 125—137.
- Schumann H., Gorlitz F. H. A. *Chem. Ber.*, 1989, Bd. 122, S. 1423—1426.
- Jutzi P., Dahlhaus J., Neumann B., Stammier H.-G. *Organometallics*, 1996, v. 15, p. 747—752.
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е. и др. *Изв. РАН, Сер. Хим.*, 2001, № 5, с. 852—856.
- Бумбер А.А., Душенко Г.А., Профатилова И.А. и др. *Электрохимия*, 2000, т. 36, № 5, с. 622—626.
- Бумбер А.А., Профатилова И.А., Душенко Г.А., Михайлов И.Е. *Там же*, 2003, т. 39, № 6, с. 774—778.