

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. Ломоносова

на правах рукописи

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии



Осипов Александр Леонидович

Полусэндвичевые фосфиновые комплексы рутения с гидридными
и силильными лигандами.

02.00.08 - ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва-2005

Работа выполнена в лаборатории координационных металлоорганических соединений кафедр органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Никонов Георгий Игоревич

Официальные оппоненты: чл.-корр. РАН, проф. Антипин Михаил Ювенальевич. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН)
д.х.н., гл.н.с. Ковалев Владимир Васильевич (Химический факультет МГУ)

Ведущая организация: Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород.

Защита состоится "27" апреля 2005 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д.501.001.69 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан "26" марта 2005 года.

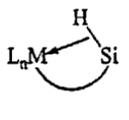
Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
доктор химических наук



Т. В. Магдесиева

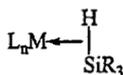
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время в большом числе гидридных комплексов переходных металлов с кремнийорганическими лигандами были обнаружены неклассические межлигандные взаимодействия между кремниевыми и гидридными центрами. В целом, такие неклассические комплексы силанов характеризуются удлинненными связями M-Si, короткими контактами H-Si и увеличенными константами спин-спинового взаимодействия ДН-Si) (обычно > 20 Гц), по сравнению с классическими силилгидридными комплексами. Такие взаимодействия реализуются прежде всего в виде электронно-дефицитных агостических взаимодействий (А) и связывания в а-комплексах (В). Взаимодействие Н-М в А и В возникает при *делокализации а-электронов* связи Si-H на свободную орбиталь металла с образованием трехцентровой-двухэлектронной связи (3с-2е). В таких соединениях металл выступает в качестве электрофила, а связь Н-Si следует рассматривать как нуклеофил. Однако только этого взаимодействия недостаточно. Стабильные аддукты образуются при наличии дополнительного взаимодействия: либо *частичного обратного донирования* с металла на разрыхляющую σ^* -орбиталь связи Si-H и/или при наличии мостика, как в агостических системах (А). Обратное донирование вызывает ослабление связи Si-H и усиливает связь M-Si, поскольку разрыхляющая орбиталь $\sigma^*(\text{Si-H})$ несимметрична и сильно локализована на кремнии. В σ -комплексах с кремниевым и гидридными центрами электронодонорные заместители при кремнии способствуют сохранению сильного взаимодействия Si-H. И напротив, акцепторные группы, понижая энергию $\sigma^*(\text{Si-H})$, способствуют ослаблению связи Si-H и одновременно усиливают взаимодействие M-Si. При этом конформация группы SiR_3 относительно металлического центра не имеет сколько-нибудь важного значения.

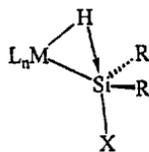


— мостик

А



В



С

В 1995-2004 году в нашей лаборатории на примере соединений ранних переходных металлов Nb, Ta, Ti был открыт еще один тип неклассического взаимодействия (С), получивший название "межлигандное гипервалентное взаимодействие" (МГВ). В этом взаимодействии донором электронной плотности выступает электронно-богатая связь М-Н, нахо-

* В английской аббревиатуре IHI – Interligand Hypervalent Interaction, основное содержание этой концепции изложено в следующих публикациях: Nikonov G. I. et al// *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2903, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10133; *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 642; *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 2947.

дящаяся в цис-положении к функционализованному силильному лиганду (см. С, где X – электроноакцепторный заместитель, например, атом галогена). А акцептором электронной плотности является разрыхляющая орбиталь $\sigma^*(\text{Si-X})$ силильного лиганда, локализованная, в основном, на атоме кремния. При этом эффекты заместителей, а также структурные и спектральные особенности МТВ диаметрально противоположны наблюдаемым в σ -комплексах А. Для осуществления МТВ необходимо, чтобы металл был электронно-богатым и обладал сильно-основным гидридом, и кроме того, требуется наличие сильно-акцепторного заместителя X на кремнии. При этом принципиальное значение имеет ориентация силильного лиганда относительно связи М-Н, а именно: электроноакцепторный заместитель X должен находиться в транс-положении к гидриду, что обеспечивает максимальное перекрытие $\sigma^*(\text{Si-X})$ с орбиталью связи М-Н. В таких соединениях наблюдают укороченную связь М-Si, удлиненную связь Si-X и короткие контакты Si-H. В отличие от σ -комплекс в системах с МГВ наблюдается *увеличение* константы $J(\text{H-Si})$ *при ослаблении* межлигандной связи, что связано с изменением гибридизации атома кремния. Таким образом, и природа связывания и свойства МГВ существенно отличаются от σ -комплекс. Взаимоотношения классических силилгидридных комплексов, σ -комплекс силанов и комплексов с МГВ схематически представлено на Рисунке 1.

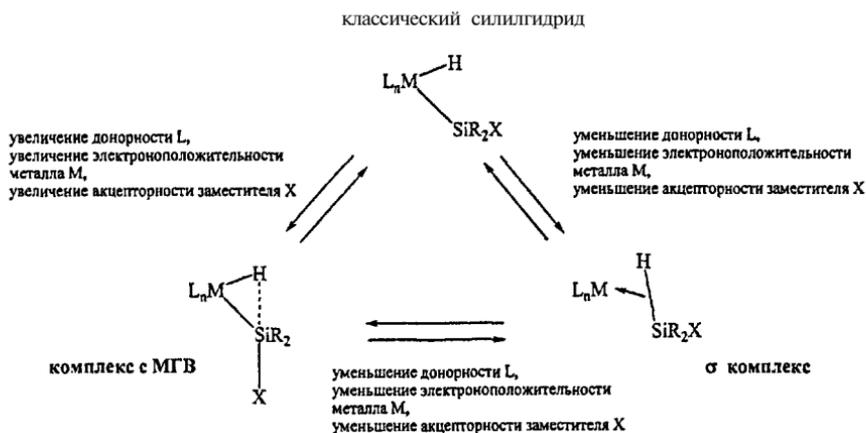
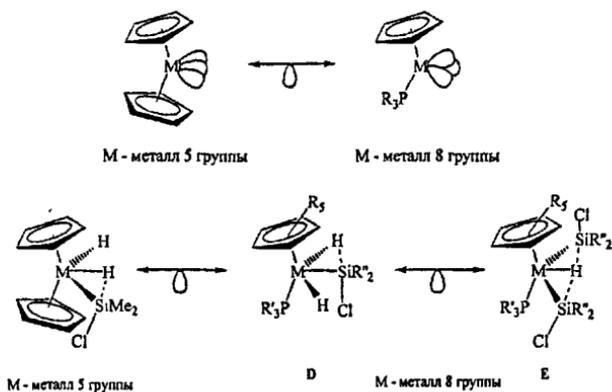


Рисунок 1. Взаимоотношения для комплексов с силильными и гидридными лигандами между классическим комплексом, σ -комплексом и комплексов с МГВ

Распространение изучения МГВ на поздние переходные металлы и другие типы комплексов представляется весьма актуальным и именно это стало основной задачей нашего исследования. По своему смыслу эта задача предполагает синтез строго определенных в струк-

турном отношении комплексов и получение их детальных структурных и спектральных характеристик, позволяющих зафиксировать это неклассическое взаимодействие, если оно будет реализовываться, и оценить количественно такое взаимодействие. При такой постановке задачи а priori было не ясно, какой металл конца переходных рядов и какой тип комплекса следует предпочесть для фиксации первых примеров МГВ в комплексах переходных металлов. Кроме того, необходимо было учитывать, что в силу возрастающей электроотрицательности атомов металлов донорная способность связи М-Н убывает к концу переходных рядов. В силу этого успех предпринятого нами исследования был совершенно негарантированным.

Мы остановили наш выбор на комплексах рутения типа $Cp'(PR'_3)RuH_2(SiR''_2Cl)$ (D) и $Cp'(PR'_3)RuH(SiR''_2Cl)_2$ (E) (где Cp' - циклопентадиенильный или замещенный циклопентадиенильный лиганд), поскольку схожие топологические и энергетические характеристики граничных орбиталей фрагментов Cp_2M (где M - металл 5 группы) и $Cp(PR_3)M$ (где M - металл 8 группы) позволяют рассматривать эти фрагменты как изолобальные аналоги. В силу этого мы считали возможным ожидать, что в комплексах типа D и E будет реализовываться интересующий нас МГВ $RuH \cdots Si-Cl$. Выбор рутения был вызван тем, что для этого металла описаны методы получения множества разнообразных стартовых веществ. Следует также отметить, что рутений менее токсичен и существенно дешевле, чем осмий, а в отношении железа, к сожалению, приходится констатировать, что стартовые комплексы требуемого типа в настоящее время вообще недоступны.



Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза полусэндвичевых силилгидридных комплексов рутения типа D и E и поиск взаимосвязи между строением их лигандной оболочки и возможным наличием межлигандного гипервалентного взаимодействия (МГВ) между атомами кремния и гидридом.

Научная новизна и практическая ценность работы. Разработаны удобные методы синтеза полусэндвичевых тригидридов рутения с незамещенным циклопентаденильным лигандом и их сильных производных. Показано, что реакция полусэндвичевых тригидридных комплексов с хлорсиланами $\text{HSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) не только протекает через окислительное присоединение фрагмента Si-H, но и сопровождается необычными процессами перестройки валентной оболочки атома кремния и хлорированием связи Ru-H.

Анализ структурных данных для серии моносилилдигидридных производных показал наличие МГВ типа $\text{RuH}\cdots\text{SiCl}$ в комплексах с одним хлоридом при атоме кремния, и *новое двойное* МГВ типа $\text{RuH}_2\cdots\text{SiCl}_2$ в дихлорзамещенных комплексах.

При исследовании структуры комплекса $\text{Cp}^*(\text{PPt}'_3)\text{RuH}(\text{Cl})(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ впервые обнаружена одновременная реализация *двух типов неклассических взаимодействий различной природы*: а-взаимодействие Si-H и гипервалентное взаимодействие $\text{RuCl}\cdots\text{SiCl}$, возникающее за счет донирования неподеленной пары хлора на разрыхляющую орбиталь связи Si-Cl.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены в виде сообщений на 15th Конференции Европейских химических обществ по металлоорганической химии "XVth FECHEM" (Цюрих, 2003), на Международной Конференции "Вольпинские чтения" (Москва, 2003) и на 20th Международной Конференции по металлоорганической химии ICOMC-20 (Корфу, 2002).

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32850).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 публикациях: 1 статье и 3-х тезисах докладов.

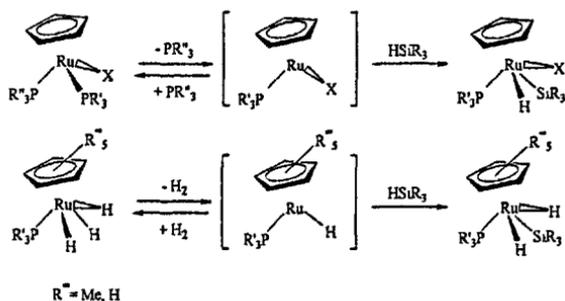
Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный методам синтеза силилдигидридных комплексов рутения и рассмотрению основных характеристик комплексов с неклассическими межлигандными взаимодействиями. Во второй главе представлено обсуждение результатов, полученных в настоящей работе, а в третьей приведено описание проведенных экспериментов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Стратегия синтеза силилгидридных комплексов рутения

Основываясь на анализе литературы и накопленном нами опыте в химии ранних переходных металлов мы изучили окислительное присоединение хлорсиланов $\text{HSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) к координационно- и электроннонасыщенным комплексам $\text{Cp}'(\text{PR}_3)_2\text{RuX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$ или алкил; $\text{Cp}' = \text{Cp}$ или Cp^*). Эти стартовые вещества генерировались *in situ* из соединений $\text{Cp}'(\text{PR}'_3)(\text{L})\text{RuX}$ при отщеплении лиганда L (см. схема 1, где L = либо фосфин PR'_3 , либо молекула водорода H_2 , образующаяся при отщеплении двух гидридных лигандов). В качестве соединений $\text{Cp}'(\text{PR}'_3)(\text{L})\text{RuX}$ нами были изучены дифосфиновые комплексы вида $\text{Cp}(\text{PR}_3)_2\text{RuX}$ и тригидридные комплексы $\text{Cp}'(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$. Параллельное исследование комплексов как с незамещенным циклопентадиенильным (Cp , $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), так и с перметилзамещенным циклопентадиенильным (Cp^* , $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) лигандами позволило оценить влияние стерических факторов на силу межлигандного взаимодействия.

Схема 1

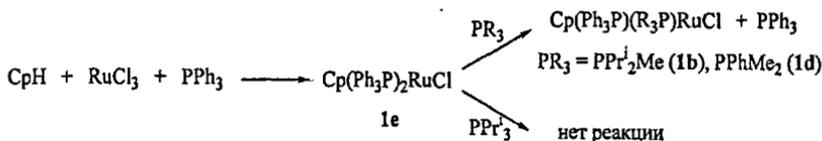


2. Реакции дифосфиновых комплексов $\text{Cp}(\text{PR}_3)_2\text{RuX}$ с HSiMe_2Cl

Основным требованием к стартовым комплексам $\text{Cp}(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}''_3\text{P})\text{RuX}$ является наличие двух фосфинов с существенно различной основностью, так чтобы слабодонорный фосфин служил хорошей уходящей группы L в реакциях с хлорсиланами, а сильнодонорный увеличивал основность гидрида в целевом гидридном комплексе и таким образом способствовал бы реализации МТБ. К началу данной работы соединения с двумя различными фосфиновыми лигандами были неизвестны и, следовательно, нам пришлось решать и эту синтетическую задачу. Нами был предложен синтетический подход, основанный на селективном замещении PPh_3 в легко доступном комплексе $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ (**1e**) на более донорный фосфин PR_3 (схема 2). Соединения **1b** и **1d** были получены с высоким выходом и охарактеризованы методом ЯМР спектроскопии. Интересно, что при использовании очень объемного фосфина

PPr'_3 , несмотря на его на высокую основность, замещение не идет в силу стерического фактора.

Схема 2

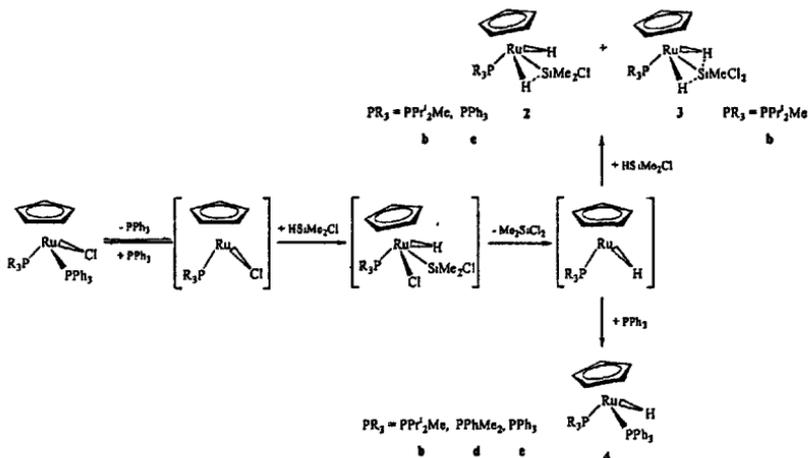


Полученные смешаннолигандные дифосфиновые комплексы рутения 1b и 1c являются ценными стартовыми веществами в синтезе целевых силилгидридных производных, однако, в действительности, ход почти каждой конкретной химической реакции был много сложнее, чем мы предполагали изначально. Так, мы установили, что результат реакций $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3)\text{RuCl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PPr}'_2\text{Me}, \text{PPhMe}_2$) с HSiMe_2Cl в значительной степени зависит от объема фосфина PR_3 . В случае объемных фосфинов PPh_3 и $\text{PPr}'_2\text{Me}$ основным продуктом является дигидридсилильное производное $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (2), образующееся, вероятнее всего, через серию реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования согласно Схеме 3.* Движущей силой реакции является взаимное отталкивание объемных фосфинов в комплексе $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{R}_3\text{P})\text{RuCl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_2\text{Me}$ (1b), PPh_3 (1e)). При этом в случае $\text{PR}_3 = \text{PPr}'_2\text{Me}$ помимо желаемого продукта $\text{Cp}(\text{PPr}'_2\text{Me})\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (2b) в ходе реакции также образуется значительное количество продукта перераспределения заместителей на кремниевом центре - соединение $\text{Cp}(\text{PPr}'_2\text{Me})\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ (3b).

Комплекс $\text{Cp}(\text{PPhMe}_2)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (2d) с небольшим по размеру лигандом PPhMe_2 был получен с выходом 60 % при добавлении в реакционную смесь дополнительного комплексообразователя VMe_3 (10 эквивалентов), позволяющего связывать фосфин PPh_3 . В отсутствие VMe_3 реакция направляется по другому пути и приводит к комплексу 4d, не содержащему синильного лиганда. При попытке использовать соединение 4 в синтезе силилгидридных комплексов нам удалось получить только производное $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (2e) со слабодонорным фосфином ($\text{R}_3\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}$). В остальных случаях, к сожалению, оказалось, что присоединение хлорсилана менее выгодно, чем координация фосфина к рутению.

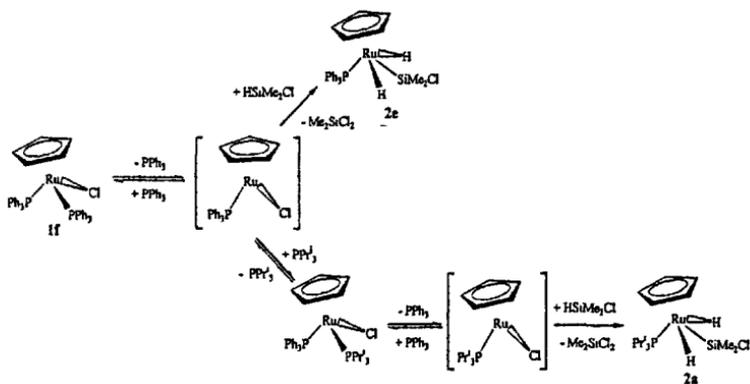
* Начиная с этого момента, структуры комплексов изображаются по-разному. Наличие пунктирной линии между гидридом и кремнием подразумевает неклассическое взаимодействие, определенное на основе совокупности структурных и спектральных данных. Во всех остальных случаях дается классический способ изображения, поскольку в этих соединениях на сегодняшний момент наличие неклассического взаимодействия не установлено.

Схема 3



С целью получения силилгидридных производных, содержащих объемистый фосфин PPr'_3 , была осуществлена реакция $\text{Cr}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ с HSiMe_2Cl в присутствии трехкратного избытка PPr'_3 (схема 4). В результате была получена смесь синильных комплексов $\text{Cr}(\text{Ph}_3\text{P})\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2e**) и $\text{Cr}(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2a**) с содержанием **2a** около 60 %. Реакция предположительно идет в соответствии со схемой 4 через интермедиат $\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$, который далее реагирует с хлорсиланом. Комплексы $\text{Cr}(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2e**) и $\text{Cr}(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2a**) были охарактеризованы спектрами ЯМР, а для **2e** также было выполнено и рентгеноструктурное исследование.

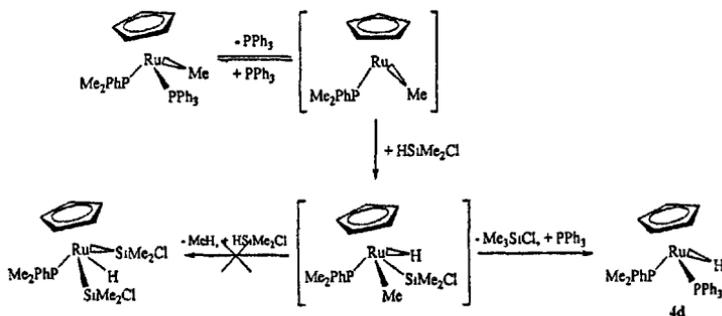
Схема 4



В целом, представленные выше реакции позволили нам получить целую серию моно-силилгидридных комплексов **2a-d**. Однако требуемые дисилилмоногидридные соединения

$\text{Cp}^*(\text{PR}'_3)\text{RuH}(\text{SiR}''_2\text{Cl})_2$ оставались недоступными. Мы предположили, что использование дифосфиновых комплексов рутения с алкильным (в частности, металльным) заместителем позволит продвинуться по пути синтеза таких соединений. Мы рассчитывали реализовать превращение, представленное на Схеме 5. Мы полагали, что после образования гидридсилильного производного $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{SiR}'_3)(\text{H})(\text{CH}_3)$ произойдет отщепление метана и затем произойдет присоединение второй молекулы хлорсилана. Однако реакция металльного производного $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{PPhMe}_2)\text{RuMe}$ с HSiMe_2Cl вместо ожидаемого биссилильного комплекса $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ неожиданно привела к моногидриду $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{PPhMe}_2)\text{RuH}$ (**4d**). По-видимому, в предполагаемом интермедиате $\text{Cp}(\text{PPhMe}_2)\text{Ru}(\text{Me})(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{H})$, аналогично описываемым ниже комплексам $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n})$, объемистые фосфиновые и силильные лиганды (и, следовательно, также гидрид и метил) занимают стерически выгодные транс-положения, при этом единственным возможным направлением реакции становится отщепление фрагмента C-Si с образованием ClSiMe_3 , а не метана. Это очень редкий случай, когда системе наиболее выгодно образовывать связь C-Si, нежели связь C-H. (схема 5).

Схема 5



3. Синтез тригидридов $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})\text{RuH}_3$

В качестве второго типа соединений, привлекательных с нашей точки зрения для синтеза силлигидридных производных, мы рассматривали тригидридные комплексы вида $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$. К началу нашей работы общий метод получения таких тригидридов отсутствовал, а единственный описанный в литературе синтез соединения $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{RuH}_3$ через реакцию $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ с LiAlH_4 оказался невоспроизводимым. Пытаясь использовать этот метод, мы обнаружили, что взаимодействие комплексов $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3)\text{RuCl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (**1b**), PPhMe_2 (**1d**), PPh_3 (**1e**)) с LiAlH_4 дает моногидриды $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3)\text{RuH}$ (схема 6), которые были выделены и охарактеризованы методами ЯМР и Ж спектроскопии. В результате син-

тез тригидридов $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ превратился в самостоятельную важную задачу. Решение этой проблемы было найдено нами при гидрировании алюмогидридом лития комплексов $[\text{Cp}(\text{PR}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Ru}][\text{BF}_4]$ (**7**), получающихся *in situ* замещением ацетонитрильного лиганда на фосфин в соединении $[\text{Cp}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Ru}][\text{BF}_4]$ (схема 7). Новые комплексы **8a,e** были охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии.

Схема 6

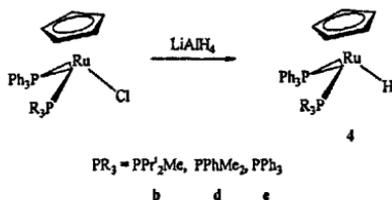
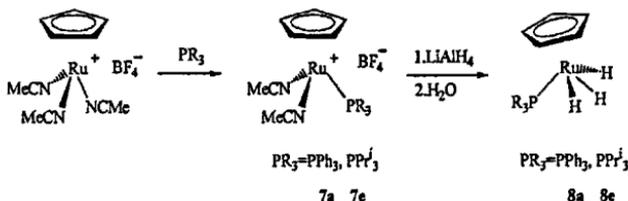


Схема 7

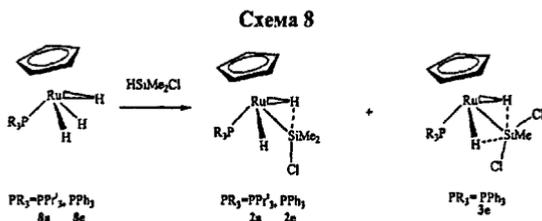


4. Реакция тригидридов $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с HSiMe_2Cl

Далее представлены результаты наших исследований реакции тригидридов $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_2\text{Me}, \text{PPh}_3$) с монохлорсиланом HSiMe_2Cl . В обоих случаях продуктами реакции являлись силилгидридные комплексы, что подтверждает правильность выбранного синтетического подхода. Однако при $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ мы нашли, что кроме реакции образования целевого продукта в системе протекали побочные процессы. Выше (см. схему 3) мы уже сталкивались с такими процессами перераспределения заместителей при атоме кремния. К счастью, в результате этих параллельных или вторичных реакций образуется соединение $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**3e**), хотя и отличающееся несколько от целевого комплекса $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2e**), но принадлежащее к исследуемому классу веществ (силилгидридам рутения), что вполне удовлетворяло целям нашего исследования. В то же время, важно подчеркнуть, что к настоящему времени сведений о данных вторичных процессах явно недостаточно для того, чтобы понять их природу и начать ими управлять.

Реакция тригидридов $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_2\text{Me}, \text{PPh}_3$) с HSiMe_2Cl при $90 \pm 100^\circ \text{C}$ приводит к образованию комплексов $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (**2a** и **2e**, схема 8), выделенных с

выходами около 40 % и охарактеризованных методами ЯМР и ИК спектроскопии. Структура комплекса 2e было определено в ходе рентгеноструктурного исследования.



Как будет обсуждаться ниже, целевые соединения 2a и 2e обладают МГВ.

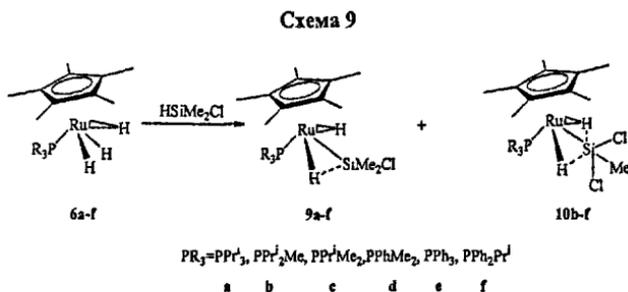
5. Реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с HSiMe_2Cl

Этот и последующие разделы 6 и 7 посвящены синтезу гидридсилильных комплексов рутения с перметилированным циклопентадиенильным лигандом ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). В отличие от незамещенного лиганда C_5H_5 , перметилированный лиганд $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, присоединенный к рутению, заметно сужает всю оставшуюся координационную сферу металла, стерически сближая все остальные лиганды, что должно способствовать возникновению неклассических межлигандных взаимодействий. К нашему удивлению, стартовые тригидридные комплексы рутения с перметилированным кольцом, $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$, оказались легко доступны для широкого набора различных фосфиновых лигандов. Это позволило существенно шире использовать комплексы $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ в синтезе силилгидридных производных по сравнению с аналогичными комплексами $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$, где очень большое время было затрачено нами на разработку синтеза самих исходных соединений.

Нами были изучены реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с хлорсиланами HSiMe_2Cl , HSiMeCl_2 и HSiCl_3 . Так же, как и в предыдущих экспериментах, все эти реакции проводились с использованием больших избытков (несколько эквивалентов) хлорсиланов. Это было сделано для того, чтобы избежать проблем по дозированию и добавлению небольших количеств (0.01-0.03 мл) легко летучих и легко гидролизующихся хлорсиланов. Для всех случаев было установлено, что комплексы $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ реагируют со всеми перечисленными хлорсиланами, образуя силилгидридные комплексы. Также, как это было установлено для похожих реакций тригидридов с незамещенным Cp-лигандом, кроме образования целевого продукта почти всегда в системе протекали побочные процессы.

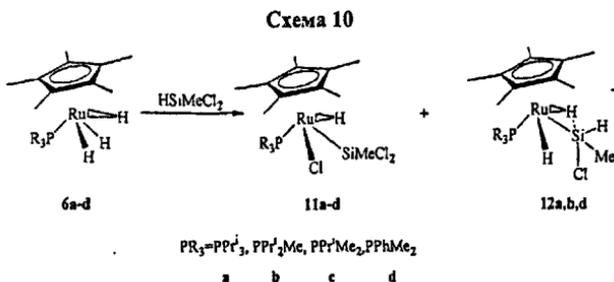
Мы нашли, что взаимодействие известных тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с HSiMe_2Cl при 90-100 °С приводит к двум продуктам: целевому дигидридсилильному комплексу $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (9) и продукту перераспределения заместителей при атоме кремния -

$\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl}_2)$ (10) (схема 10). Выход продуктов 10 значительно увеличивается с уменьшением объема фосфина: так, для $\text{PR}_3 = \text{PPr}'_2\text{Me}$ или $\text{PPr}'\text{Ph}_2$ в процессе реакции образуется не более 10 % комплекса типа 10, а для $\text{PR}_3 = \text{PPr}'\text{Me}_2$ или PPhMe_2 такие соединения образуются в эквимольном количестве с целевым продуктом $\text{Cp}^*(\text{R}_3\text{P})\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$. Напротив, комплекс $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl}_2)$ (10a) вообще не образуется в данных условиях. Ни концентрация $\text{HSiMe}_2\text{Cl}_2$, ни длительность проведения эксперимента не оказывают влияния на соотношение этих продуктов. Все новые комплексы 9 и 10 были охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, а для 9a,b и 10 b,d был проведен рентгеноструктурный анализ.



6. Реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{R}_3\text{P})\text{RuH}_3$ с $\text{HSiMe}_2\text{Cl}_2$

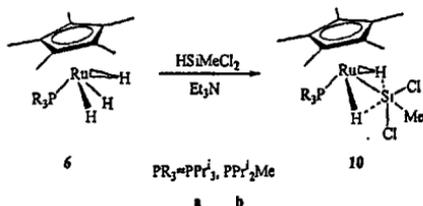
Результат реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_3, \text{PPr}'_2\text{Me}, \text{PPr}'\text{Me}_2$) с дихлорсиланом $\text{HSiMe}_2\text{Cl}_2$ сильно зависит от условий проведения эксперимента. Реакция начинает идти уже при комнатной температуре с образованием смеси двух продуктов: $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}(\text{Cl})(\text{SiMe}_2\text{Cl}_2)$ (11) и $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeHCl})$ (12). Таким образом, в ходе реакции опять происходило незапланированное нами перераспределение галогенидного лиганда. Комплексы 11 были выделены в аналитически чистом виде с выходом 40 % и были охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, а комплексы 12 - ЯМР спектроскопией на ядрах ^1H , ^{31}P , а также ЯМР COSY.



При повышении температуры до 60 °С время реакции уменьшается, однако в этих условиях открывается новый канал реакции и начинают образовываться комплексы типа $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ (10), получение которых и являлось целью данной части исследования.

Добавление амина к смеси $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ и HSiMeCl_2 полностью останавливает образование 11 и 12, и при температуре 90 °С реакция идет с селективным образованием целевого продукта $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ (10; $\text{PR}_3 = \text{PPr}'_3$ (a), $\text{PPr}'_2\text{Me}$ (b)). Таким способом в аналитически чистом виде были получены комплексы 10a и 10b, которые были охарактеризованы методами ЯМР, ИК спектроскопии, а для соединения 10a также был проведен рентгеноструктурный анализ.

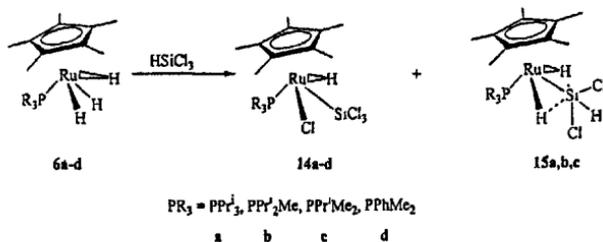
Схема 11



7. Реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с HSiCl_3

Реакции тригидридов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_3, \text{PPr}'_2\text{Me}, \text{PPr}'\text{Me}_2, \text{PPhMe}_2$) с трихлорсиланом HSiCl_3 идут уже при комнатной температуре и как в случае HSiMeCl_2 приводят к образованию продуктов двух типов: комплексов $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ (14) и $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiHCl}_2)$ (15), схема 12. Комплексы 14 были получены с выходом около 50 % и охарактеризованы методами ЯМР, ИК спектроскопии, а для соединений 14b,c,d также был проведен рентгеноструктурный анализ. Соединение $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}(\text{Cl})(\text{SiCl}_3)$ (14a) было независимо получено путем присоединения хлорсилана HSiCl_3 к 16-электронному комплексу $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$.

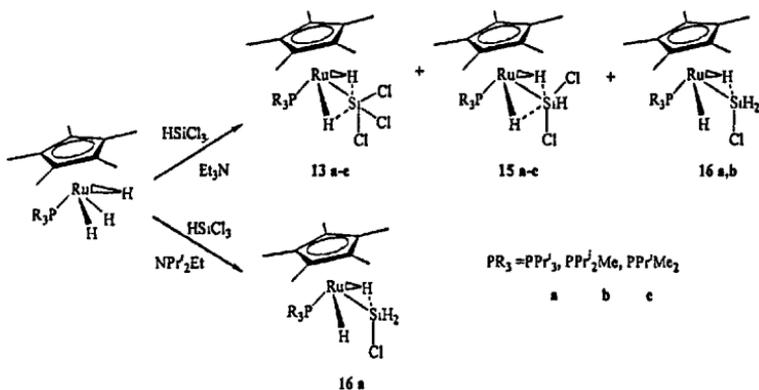
Схема 12



При повышении температуры до 60 °С время реакции уменьшается, однако в этих условиях также начинает образовываться третий продукт - соединение $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiCl}_3)$ (13).

В отличие от случая с HSiMeCl_2 добавление амина к смеси $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2$ и HSiCl_3 не останавливает реакцию обмена, однако увеличивается выход продукта типа $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiHCl}_2)$ (15), при этом в качестве побочного продукта образуются новые комплексы типа $\text{Cp}^*(\text{R}_3\text{P})\text{RuH}_2(\text{SiH}_2\text{Cl})$ (16) (схема 13). При проведении реакции $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2$ с HSiCb в присутствии EtNPr'_2 единственным продуктом был комплекс $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiH}_2\text{Cl})$ (16a). Структура этих продуктов была установлена по данным спектров ИК и ЯМР, при этом последний был выделен в аналитически чистом виде.

Схема 13



8. Структурные исследования дигидридсилильных комплексов

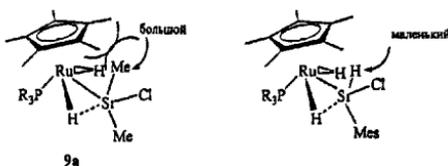
$\text{Cp}'(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}^*, \text{Cp}$) и $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$

Как уже отмечалось, конечной целью данного исследования является поиск взаимосвязи между строением лигандной оболочки атома рутения и возможным МГВ между атомом кремния и гидридом. На это вопрос можно ответить, проанализировав структурные параметры исследуемых комплексов. МГВ основано на переносе электронной плотности с высокоэнергетичной связи М-Н на разрыхляющую орбиталь связи Si-X. Этот перенос приводит к увеличению длины связей Si-X и М-Н и к уменьшению расстояний Si-H и М-SL. Таким образом, анализируя отклонения этих параметров от обычно наблюдаемых величин, можно получить доказательства присутствия этого взаимодействия.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла комплекса $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ (9a) показал, что он разупорядочен по положению металлического и хлорного заместителей при ато-

ме кремния, что влияет на длину связи Si-Cl, но не влияет на длину связи **Ru-Si (2.332(1) Å)**. В структуре родственного комплекса 9b (рисунок 2) атом хлора а металльная группа при атоме кремния занимают строго определенные положения, а длина связей **Ru-Si (2.3352(8)Å)** близка к наблюдаемой для 9a (**2.332(1)Å**). Оба значения больше, чем соответствующий параметр в комплексе **Cp*(PPr^t)RuH₂(SiHClMes) (19, 2.302(3)Å, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)**, описанном в литературе, но значительно меньше, чем длина связи Ru-Si в классических комплексах **Cp*(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl) (2.364(2) Å)** и **Cp*(Ppyl₃)RuH₂(SiMe₂Ph)** (pyl= пирролил) (2.4213 (7) Å) Различия в длине связи Ru-Si в 9a, b и 19 связаны с тем, что в **Cp*(PPr^t)RuH₂(SiHClMes) (19)** меньшие стерические требования силильного лиганда способствуют приближению атома кремния к рутению (атом водорода на кремнии в 19 ориентирован к циклопентадиенильному кольцу и занимает меньший объем, чем металльная группа в 9a и 9b в аналогичной позиции, см. рисунок 2). Длина связи Si-Cl в 9b (2.170(1) Å) равна аналогичной величине в 19 (2.170(1) Å), что свидетельствует о похожем распределении электронной плотности вокруг атома кремния в этих комплексах. Приведенные значения длин связей Si-Cl значительно больше, чем в классических силилгидридных комплексах (связь Si-Cl: 2.094-2.149 Å), при этом они сопоставимы со значениями удлинённых связей Si-Cl в комплексах с МГВ (2.163-2.222 (2) Å)). Все эти данные согласуются с тем, что в 9a и 9b реализуется межлигандное взаимодействие по гипервалентному типу. При этом короткие расстояния между атомом кремния и гидридом, полученные из рентгеноструктурного анализа, не являются надежным критерием для определения комплексов с МГВ в силу низкой точности определения положения гидрида этим методом.

Рисунок 2. Различие в строении комплексов 9a (слева) и 19 (справа).



Строение комплекса **Cp(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl) (2e)**, представленное на рисунке 3, на первый взгляд напоминает аналогичный классический Cp-замещенный комплекс **Cp*(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl)**, ранее изученный в нашей группе; однако в случае соединения 2e наблюдается целый ряд структурных особенностей. Так, расстояние Ru-Si в 2e (2.276(1) Å) меньше аналогичного расстояния в **Cp*(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl) (2.364(2) Å)**, а длина связи Si-Cl больше (2.152 (2) Å против 2.143(2) Å). Такое поведение можно объяснить уменьшением отталкивания метильных групп на атоме кремния от циклопентадиенильного кольца в комплексе 2e, что позволяет силильному лиганду взаимодействовать с гидридом и приводит к

появлению слабого МГВ. Ослабление стерического препятствия в 2e также способствует развороту силильной группы таким образом, чтобы торсионный угол H1-Ru1-Si1-C11 и угол H1-Si1-C11 были максимально близки к 180°. В комплексе 2e торсионный угол H1-Ru1-Si1-CU и угол H1-Si1-C11 составляют 163(1)° и 145(1)°, соответственно, в то время как в $\text{Cp}^*(\text{Ph}_3\text{P})\text{RuH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ эти углы равны 141(1)° и 137(1)°.

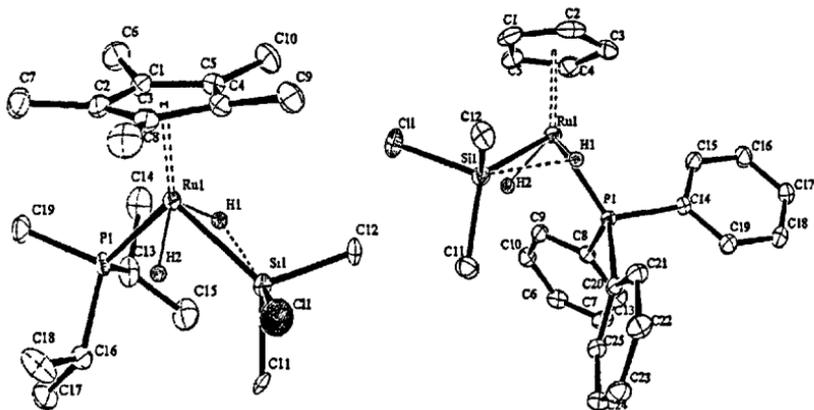


Рисунок 3. Молекулярные структуры комплексов 9b (слева) и 2e (справа).

Строение молекул комплексов $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ (10a) и $\text{Cp}^*(\text{PPr}'\text{Me}_2)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ (10c) показано на рисунке 4. Наличие двух электроноакцепторных заместителей атомов хлора в соответствии с правилом Бенга приводит к укорочению связей Ru-Si (2.2950(5)Å) и Si-Cl (2.127(7) и 2.1170 (7)Å) в 10a по сравнению с соответствующей связью в монохлорсилильном комплексе 9a. Молекулярная структура комплекса Юс в целом похожа на структуру комплекса 10a, однако присутствуют некоторые отличия в длинах связей Ru-Si и Si-Cl. В Юс длина связи Ru-Si (2.3099(9) Å) несколько больше, чем в 10a (2.2950(5) Å), а длины связей Si-Cl (2.108(2) и 2.109(2) Å) меньше (в 10a они равны 2.1170(7) и 2.1271(7) Å). Эту тенденцию можно объяснить в терминах МГВ. Наличие более донорного фосфина в комплексе 10a приводит к повышению энергии связывающей орбитали связи М-Н, что, в свою очередь, увеличивает ее перекрытие с разрыхляющей орбиталью Si-Cl. В комплексе 10a, в принципе, могут присутствовать два гипервалентного взаимодействия между атомом кремния и двумя атомами водорода. Для наибольшего перекрытия связи Ru-H и разрыхляющей орбитали Si-Cl нужно, чтобы обе связи лежали в одной плоскости, а также желательно, чтобы угол Cl-Si-H был близок к 180°. Так как рутений в комплексах 10 формально имеет координационное число 5, а кремний 4, то геометрически очень сложно добиться того, чтобы каждая из двух пар связей (C11-Si, Ru-H1) и (C12-Si, Ru-H2) ле-

жала в соответствующей плоскости. Та из двух связей Cl-Si, которая образует торсионный угол Cl-Si-Ru-H, максимально близкий к 180° , будет сильнее взаимодействовать с гидридом и, соответственно, больше удлиниться. В комплексе **10a** более длинная связь Si1-C11 ($2.1271(7) \text{ \AA}$) отвечает большому торсионному углу C11-Si1-Ru1-H1 $170(1)^\circ$, а меньшая (связь Si1-C12, равная $2.1170(7) \text{ \AA}$) - торсионному углу $163(1)^\circ$ (C12-Si1-Ru1-H2).

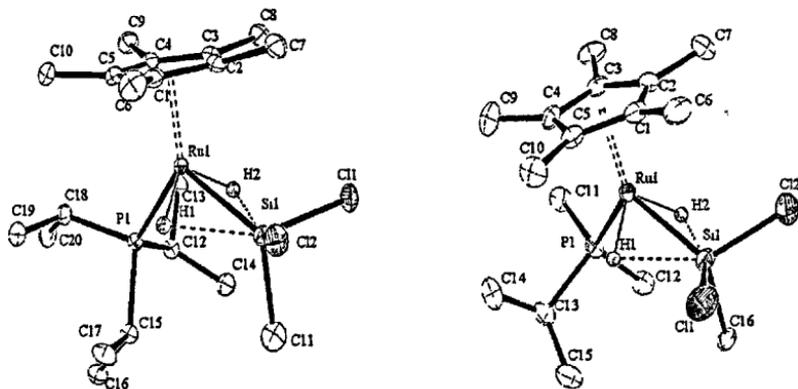


Рисунок 4. Молекулярные структуры комплексов **10a** (слева) и **Юс** (справа)

Все вышеперечисленные структурные особенности комплексов **10a** и **10b** свидетельствуют о присутствии в соединении $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$ двух межлигандных гипервалентных взаимодействий $\text{RuH}\cdots\text{SiCl}$.

Напротив, структурные параметры моногидридных комплексов **14b,c,d** типа $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiCl}_3)(\text{Cl})$ (рисунок 5 и рисунок 6 (правый)) не отличаются в сколько-либо значимой степени от наблюдаемых в классических комплексах, что согласуется с отсутствием существенного межлигандного взаимодействия в этих соединениях.

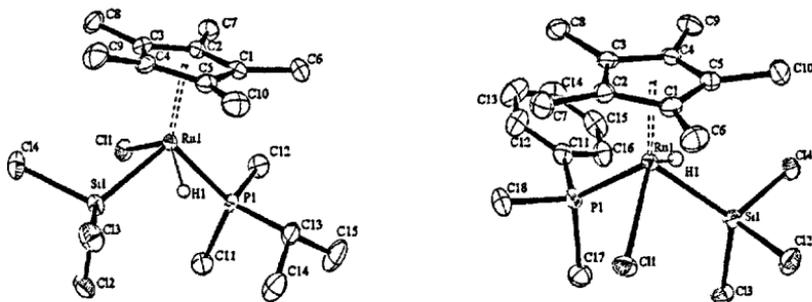


Рисунок 5. Молекулярные структуры комплексов **14d** (слева) и **14c** (справа).

9. Исследование о-комплексов $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)$

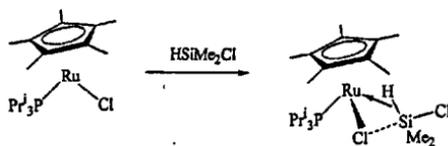
Из предыдущего изложения видно, что реакции полусэндвичевых тригидридов рутения с хлорсиланами дают наряду целевыми дигидридсилильными производными также моногидридсилильные комплексы типа 11 и 14, содержащие объемистые и электроноакцепторные хлоридные лиганды при атоме рутения. Можно предположить, что введение таких групп в координационную сферу металла будет приводить к качественно отличной электронной и стерической ситуации по сравнению с той, что рассматривалась ранее. А именно, усиление электронодефицитности рутениевого центра и рост общей стерической нагруженности может привести к возникновению взаимодействия между кремнием и гидридом по сигма типу. В пользу этого предположения говорит то, что структурно похожие изоэлектронные комплексы $[\text{Cp}(\text{PMe}_2)_2\text{Ru}(\eta^2\text{-H-SiCl}_3)]^+$ и $\text{Cp}^*(\text{PPhPr}'_2)(\text{Cl})\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)$ являются а-комплексами силанов. Образование такого типа неклассического взаимодействия Si-H, отличающегося от описанного выше МГВ, связано с повышенной электронодефицитностью металла под действием положительного заряда и акцепторного хлоридного заместителя, соответственно, что препятствует эффективному донированию электронной плотности с металла с разрыхляющей орбитали на разрыхляющую орбиталь $\sigma^*(\text{Si-H})$ и, таким образом, сохранению некоторого остаточного с-взаимодействия Si-H.

С учетом этого обстоятельства мы предположили, что в серии комплексов вида $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}(\text{Cl})(\text{SiR}_3)$ также может наблюдаться остаточное а-взаимодействие $\text{Si}\cdots\text{H}$. Описанные выше комплексы 14, принадлежащие к этому типу, термически вполне стабильны, что позволяет отнести 14 к классическим силилгидридам, тогда как 11а легко отщепляет силан при уменьшенном давлении, что может быть связано с наличием взаимодействия Si-H. Поскольку донорные группы при кремнии способствуют более сильному взаимодействию $\text{Si}\cdots\text{H}$ в σ -комплексах силана, было решено изучить реакцию между $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ и силанами HSiMe_2Cl , HSiMe_2Ph и H_3SiPh с различной электронными и стерическими свойствами. Такое исследование, подсказанное самим ходом выполнения настоящей диссертации, конечно, является дополнительным к ее основной цели.

Образование аддукта между $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ и силаном HSiMe_2Cl идет только при низкой температуре. Так, при добавлении к раствору $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ силана HSiMe_2Cl при комнатной температуре в ^1H ЯМР спектре не наблюдаются сигналы комплекса $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})(\text{Cl})$, при этом $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ в течение 3 часов полностью переходит в комплекс $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (9а). Однако при понижении температуры до -40°C в качестве единственного продукта, наблюдаемого в спектрах ЯМР, образуется комплекс $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})(\text{Cl})$ (схема 14). Измерение константы спин-спинового взаимодействия дало $J(\text{Si-}$

H) = 33.5 Гц. Выше мы указывали, что величины константы спин-спинового взаимодействия больше 20 Гц свидетельствуют о наличии значительного остаточного связывания между гидридом и силильным лигандом в σ -комплексах силана.

Схема 14



18а

Образование аддукта $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Ph})(\text{Cl})$ между $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ и более донорным силаном HSiMe_2Ph происходит только при очень низкой температуре (-90°C). Его константа $J(\text{Si-H}) = 32$ Гц также согласуется с образованием σ -комплекса. Напротив, менее затрудненный силан H_3SiPh дает аддукт $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_3\text{SiPh})(\text{Cl})$ и при комнатной температуре, но измерение константы спин-спинового взаимодействия оказалось невозможным из-за значительной уширенности гидридного сигнала. Однако, при -10°C мы смогли определить увеличенную константу $J(\text{Si-H}) = 30$ Гц.

В ряду комплексов $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Ph})(\text{Cl})$, $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})(\text{Cl})$, $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiMeCl}_2)(\text{Cl})$ (11а) и $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiCl}_3)(\text{Cl})$ (14а) прослеживается четкая закономерность: чем больше донорных металльных (и арильных) групп на атоме кремния, тем менее стабильным является комплекс, тем меньше константа спин-спинового взаимодействия между гидридом и фосфором и тем больше константа спин-спинового взаимодействия между гидридом и кремнием (Таблица 1). Такое поведение констант спин-спинового взаимодействия $J(\text{Si-H})$ и $J(\text{P-H})$ в комплексах $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{Cl})$ хорошо объясняется с позиции теории σ -комплексов. Замена металльных групп при кремнии на атомы хлора приводит к понижению энергии разрыхляющей орбитали связи Si-H, что приводит к усилению обратного донирования с металла на $\sigma^*(\text{Si-H})$ и, как следствие, к ослаблению взаимодействия между атомами кремния и гидроида. Комплекс 14а проявляет свойства классического гидридсилильного комплекса, тогда как соединения $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiR}_3)(\text{Cl})$ ($\text{R}_3 = \text{H}_2\text{Ph}, \text{Me}_2\text{Ph}, \text{Me}_2\text{Cl}$) можно назвать σ -комплексами силанов. Образование 9а в реакции $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}$ с HSiMe_2Cl можно объяснить через отщепление связи Si-Cl от исходного аддукта $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})(\text{Cl})$ с образованием 16-электронного моногидридного комплекса $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuH}$. Последний, в свою очередь, присоединяет вторую молекулу силана, давая 9а.

Таблица 1. Избранные данные ^1H ЯМР (C_6D_6) (сдвиги в м.д., значения констант в Гц)

Комплекс	RuH	J(P-H)	J(Si-H)	Комплекс	RuH ₂	J(P-H)	J(Si-H)
[Ru](H)(SiMe ₂ Cl)(Cl)*	-9.64	31.3	33.5	[Ru]H ₂ SiMe ₂ Cl	-12.23	28.0	11.7
[Ru](H)(SiMeCl ₂)(Cl)**	-9.51	33.6	19.6	[Ru]H ₂ SiMeCl ₂	-11.58	27.9	12.5
[Ru](H)(SiCl ₃)(Cl)	-9.47	34.5	менее 6	[Ru]RuH ₂ SiCl ₃	-10.73	27.3	

[Ru] = Cp*(PPR'₃)Ru

• спектр регистрировался в толуоле-d₆ при температуре -40 °C

** спектр регистрировался в толуоле-dg

Монокристаллы комплекса Cp*(PPR'₃)Ru(Cl)(η²-H-SiMe₂Cl), пригодные для РСА, были

получены при медленной концентрации эфирного раствора смеси Cp*(PPR'₃)RuCl и HSiMe₂Cl при температуре -30°C. Молекулярная структура комплекса Cp*(PPR'₃)Ru(Cl)(η²-H-SiMe₂Cl), представленная слева на рисунке 6, в целом, очень похожа на структуру комплекса Cp*(PPR'₃Me)RuH(Cl)(SiCl₃) (14b) (рисунок 6, справа), однако также имеется ряд существенных отличий. Во-первых, длина связи Ru-Si в комплексе Cp*(PPR'₃)Ru(Cl)(η²-H-SiMe₂Cl) (2.3982(7) Å) значительно больше длины аналогичной связи в 14b (2.3152(8) Å) и других изученных нами хлорсилильных комплексов рутения (диапазон длин: 2.2950(5)-2.364 Å), и лишь немного короче связи Ru-Si в классическом комплексе Cp*(Ppyl₃)RuH₂(SiPhMe₂) (2.4213(7) Å). Это можно связать как с влиянием электронно-донорных заместителей (согласно правилу Бента), так и с наличием с-взаимодействия между атомом кремния и атомом водорода. Во-вторых, наблюдается короткий контакт Si...Cl (3.014 Å) между хлоридом на рутении и атомом кремния (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов равна 3.81 Å), при этом торсионный угол Cl-Ru-Si-Cl, равный 179.5°, близок к 180°, а угол Cl-Si-Cl равен 165.61°. Таким образом, оба хлорида находятся в транс-положении друг к другу, что обеспечивает возможность донирования неподеленной пары хлорида на рутении на разрыхляющую орбиталь связи (Si-Cl)* хлорсилана с образованием гипервалентного кремниевого центра с двумя апикулярными атомами хлора. Такое взаимодействие приводит к удлинению связи Si-Cl до 2.155(1) Å, тогда как в классических хлорсилильных комплексах эта связь наблюдается в диапазоне 2.094 - 2.149 Å. Длина связи Si-Cl(2) в комплексе Cp*(PPR'₃)Ru(Cl)(η²-H-SiMe₂Cl) очень близка к связи Si-Cl (2.1518(5)Å) в Cp(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl) (22), в котором присутствует слабое МГВ между гидридом и атомом кремния. Для сравнения, более короткие связи Si-Cl (2.143(2) Å) и Si-Ru (2.364(2) Å) были найдены в классическом комплексе Cp*(PPh₃)RuH₂(SiMe₂Cl). И последнее, в комплексе Cp*(PPR'₃)Ru(Cl)(η²-H-SiMe₂Cl) наблюдается укороченный контакт Si-H (2.05 Å), однако надо учитывать, что положение гидрида, найденное из РСА, может быть весьма неточным.

Интересно, что МГВ типа $\text{Ru-H}\cdots\text{Si-Cl}$ в комплексе $\text{Cp}^*(\text{PPt}'_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{Cl})$ отсутствует, поскольку хлорид на кремнии и гидрид не находятся в транс-положении.

Таким образом, на основании структурных и спектральных данных можно сделать вывод о присутствии в комплексе $\text{Cp}^*(\text{PPt}'_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{Cl})$ сразу двух неклассических взаимодействий. Одно взаимодействие (между гидридом и атомом кремния) осуществляется по с-типу, другое - представляет собой межлигандное гипервалентное взаимодействие между атомом хлора при атоме рутения и атомом кремния. Комплекс $\text{Cp}^*(\text{PPt}'_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{Cl})$ - первый представитель неклассического соединения, где при одном центре осуществляются два неклассических взаимодействия различной природы.

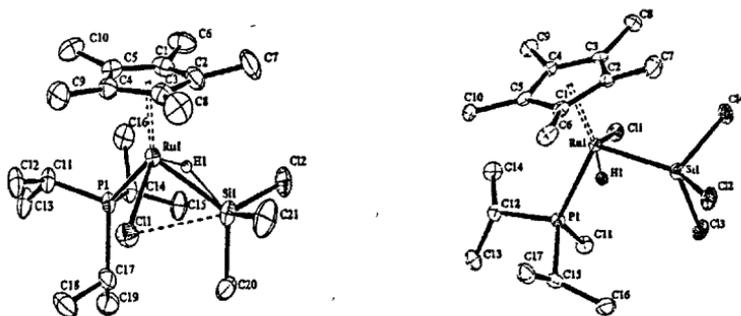


Рисунок 6. Молекулярные структуры комплексов $\text{Cp}^*(\text{PPt}'_3)\text{Ru}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{Cl})$ (слева) и 13b (справа)

ВЫВОДЫ

1. Разработан удобный способ получения ранее недоступных тригидридных полусэндвичевых комплексов рутения с незамещенным цикlopентадиенильным лигандом.
2. Разработаны методы синтеза полусэндвичевых силильных комплексов рутения, основанные на реакциях дифосфиновых комплексов $\text{Cp}(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)\text{RuX}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_3$, $\text{PPr}'_2\text{Me}$, PPhMe_2 , PPh_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Me) силанами HSiMe_2Cl и HSiMeCl_2 . Показано, что дихлорсилан HSiMeCl_2 дает дифосфиновое силильное производное $\text{Cp}(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)\text{RuSiMeCl}_2$, а монохлорсилан дигидридсилильное производное $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$, выход которого увеличивается с ростом объема фосфинового лиганда PR_3 .
3. Разработан общий метод получения полусэндвичевых силилгидридных комплексов рутения типа $\text{Cp}'(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiR}'_3)$ и $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}(\text{Cl})(\text{SiR}'_3)$, основанный на реакциях тригидридных комплексов $\text{Cp}'(\text{PR}_3)\text{RuH}_3$ с хлорсиланами.
4. Показано, что в обоих предложенных методах синтеза (выводы 2 и 3) образование силилгидридных комплексов рутения сопровождается вторичными процессами обмена заместителей при атоме кремния (хлоралкилирование и гидрирование) и обмена гидрида на хлорид при атоме рутения. Состав продуктов был объяснен протеканием реакции по нескольким конкурирующим механизмам, включающим окислительное присоединение фрагмента Si-H к металлу и прямое взаимодействие связи Si-Cl со связью Ru-H.
5. В ходе работы было синтезировано и однозначно охарактеризовано методами ЯМР спектроскопией на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ИК спектроскопией и элементным анализом 28 новых полусэндвичевых фосфиновых комплексов рутения. Среди них 17 соединений являются комплексами рутения с силильными и гидридными лигандами, 10 из которых были исследованы рентгеноструктурным анализом.
6. Методом РСА обнаружено межлигандное гипервалентное взаимодействие Si-H в дигидридсилильных комплексах $\text{Cp}^*(\text{PR}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ ($\text{PR}_3 = \text{PPr}'_3$, $\text{PPr}'_2\text{Me}$), $\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ и $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_2\text{Me})\text{RuH}_2(\text{SiMeCl}_2)$. На основании рентгеноструктурных данных показано, что сила межлигандного взаимодействия напрямую зависит от основности фосфинового лиганда и стерической нагруженности комплекса.
7. Впервые был получен неклассический комплекс силана $\text{Cp}^*(\text{PPr}'_3)\text{RuCl}(\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{Cl})$, в котором осуществляются сразу два неклассических взаимодействия различной природы: с-взаимодействие кремния и гидрида и гипервалентное взаимодействие силильного лиганда с хлоридной группой на рутении.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Osipov A. L., Gerdov S. M., Kuzmina L. G., Howard J. A. K., Nikonov G.I. "Syntheses and X-Ray diffraction studies of half-sandwich hydrosilyl complexes of ruthenium", *Organometallics*, 2005, 24, 587.
2. Osipov A. L., Nikonov G. I. "Half-sandwich ruthenium silylhydrides with Si-H interligand hypervalent interaction", Abstracts of the *XVth FECEM Conference on Organometallic Chemistry*, 10-15 August 2003, Zurich, Switzerland, PO255.
3. Osipov A. L., Nikonov G. I. "Ruthenium hydride complexes with chlorosilyl ligands", Abstracts of *Mark Vol'pin Memorial International Symposium: Modern Trends in Organometallic Chemistry*, 18-23 May 2003, Moscow, Russia, P25.
4. Osipov A. L., Nikonov G. I. "Half-sandwich silylhydride complexes of ruthenium", Abstracts of the *XX International Conference on Organometallic Chemistry*, 7-12 July 2002, Corfu, Greece, P200.

Подписано в печать *24.03.* 2005 года. Заказ № *13* .

Формат 60x90/₁₆. Усл. печ. л. *1,5* . Тираж *100* экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.

02.00



22 APR 2005