



На правах рукописи

БУРИН МИХАИЛ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ
ДИИОДИДОВ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2006

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
в лаборатории Полиядерных металлоорганических соединений.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Бочкирев Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук.
Семенов Владимир Викторович
доктор химических наук
Масленников Станислав Владимирович

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им А. Н. Несмиянова РАН

Защита диссертации состоится "12" декабря 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан "1"ноября 2006 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



Степовик Л.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Производные редкоземельных элементов в необычных степенях окисления всегда привлекали большое внимание не только как объекты для фундаментальных исследований, но и как синтоны в препартивной химии. Ярким примером может служить дииодид самария SmI_2 – уникальный одноэлектронный восстановитель, позволяющий осуществить многие реакции, недоступные для других реагентов. Широкое применение в органическом синтезе нашли также производные двухвалентного иттербия, преимущества которого перед магний- и литийорганическими соединениями было неоднократно продемонстрировано. Новый этап развития химии двухвалентных лантаноидов ознаменовался получением и исследованием свойств дииодидов двухвалентных неодима, диспрозия и туния. Уже сейчас можно с уверенностью заявлять, что иодиды LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Tm}$) во многих процессах проявляют более высокую реакционную способность, чем широко использующийся дииодид самария. По восстановительной способности эти соли приближаются к щелочным металлам. Поэтому актуальность проведения исследований, направленных на продолжение изучения реакционной способности дииодидов двухвалентных неодима, диспрозия и туния вполне очевидна.

Изучение нетривиальных валентных состояний химических элементов – одна из наиболее фундаментальных и неисчерпаемых проблем химической науки. Можно утверждать, что эта проблема и в будущем будет привлекать большое внимание исследователей, поскольку накопление новых знаний о свойствах соединений, содержащих элементы в нехарактерных степенях окисления, обеспечивает дальнейшее развитие науки, получение новых знаний о строении атома и природе химической связи.

Цель работы

Основными задачами работы являлись:

- изучение химического поведения дииодидов неодима и диспрозия в не сольватирующей среде;
- поиск новых методов синтеза металлоорганических соединений переходных металлов с использованием LnI_2 ;
- исследование реакционной способности NdI_2 и DyI_2 по отношению к циклопентадиенильным комплексам переходных металлов и лантаноидов в среде ароматических углеводородов;
- поиск новых растворителей и координирующих лигандов для дииодидов неодима и диспрозия, исследование растворимости LnI_2 в первичных аминах и устойчивости образующихся комплексов.

Объекты исследования

Дииодиды двухвалентных неодима и диспрозия (NdI_2 , DyI_2), аминный комплекс двузвалентного неодима $\text{NdI}_2(\text{Pr}^4\text{NH}_2)_5$, гетеробиметаллический комплекс диспрозия $\{[\text{CpDy}(\mu\text{-I})_2]\text{Cp}_2\text{V}(\mu\text{-I})\}$, циклопентадиенил-иодные комплексы хрома, диспрозия и тулия: $[\text{CpCr}(\mu\text{-I})]_2$, $\{[\text{Cp}_2\text{DyI}_2]\text{Cp}_2\text{Cr}^+\}$, $[\text{Cp}_2\text{Tm}(\mu\text{-I})]_2$.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК, ЭПР, УФ спектроскопия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Впервые установлено, что иодиды двухвалентных неодима и диспрозия способны вступать в реакции не только в сольватирующих растворителях, но и в среде ароматических углеводородов.
- Обнаружено, что восстановлением ванадоцена дииодидами NdI_2 и DyI_2 в среде ароматических углеводородов можно получать бисареновые комплексы ванадия.
- Разработан удобный метод синтеза металлоценовых комплексов ванадия

и кобальта с использованием дииодидов двухвалентных неодима и диспрозия. Метод заключается в прямой реакции дииодида LnI_2 , хлорида переходного металла и циклопентадиена в растворе тетрагидрофурана и осуществляется без выделения промежуточных продуктов.

- Установлено, что изопропиламин, несмотря на наличие активной аминогруппы, можно с успехом использовать в качестве растворителя для NdI_2 . Синтезирован новый молекулярный комплекс двухвалентного неодима с координированным на атоме двухвалентного неодима изопропиламиновым лигандом - $\text{NdI}_2(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_5$.

На защиту выносятся следующие положения:

- Реакции не сольватированных дииодидов двухвалентных неодима и диспрозия в среде ароматических углеводородов.
- Образование ареновых комплексов ванадия(0) в результате реакции ванадоцена с иодидами LnI_2 в ароматических углеводородах.
- Новый метод синтеза ванадоцена и кобальтоцена с использованием дииодидов двухвалентных неодима и диспрозия.
- Поиск новых растворителей для LnI_2 . Исследование поведения диодидов неодима и диспрозия в растворах аминов.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на VIII и IX Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2003 и 2004 г.), Международном симпозиуме «Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry» (Москва, 2003 г.), Международной конференции «Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry» (Москва, 2004 г.), Международной конференции «From Molecules towards Materials» (Нижний Новгород, 2005 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи и 6

тезисов докладов.

Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 97-03-32112, 00-03-32875), Программы поддержки ведущих научных школ (Н.Ш.58.2003.03), Американского фонда гражданских исследований CRDF (RCI 2322-NN-02), Президиума РАН по программе «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных соединений на их основе» и ОХНМ РАН по программе «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 114 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 8 таблиц и 23 рисунка. Библиографический список насчитывает 115 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние исследований в области химии иодидов двухвалентных неодима, диспрозия и тулия. Рассмотрены основные методы синтеза иодидов двухвалентных лантаноидов, свойства дииодидов LnI_2 ($Ln = Nd, Dy, Tm, Sm$), их реакционная способность по отношению к органическим и металлоорганическим реагентам, способы получения органических производных двухвалентных неодима, диспрозия и тулия.

Экспериментальная часть

Приведены методики синтезов с участием дииодидов LnI_2 ($Ln = Nd, Dy$), способы подготовки растворителей и основные характеристики используемых в работе реагентов. Приведены методы физико-химических исследований

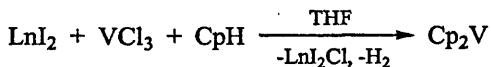
(элементный анализ, ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, магнитные измерения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диодиды неодима и диспрозия в синтезе ванадоцена и кобальтоцена.

Ранее было установлено, что диодиды двухвалентных неодима и диспрозия, благодаря своему высокому восстановительному потенциалу, способны, как и щелочные металлы, взаимодействовать с циклопентадиеном в среде тетрагидрофурана с образованием соответствующих моноцикlopентадиенильных комплексов лантаноидов типа $CpLnI_2(THF)_x$ с хорошим выходом. Также известно, что ввиду высокой степени ионности связи $Ln-Cp$, циклопентадиениды лантаноидов способны вступать в реакции обмена лиганда с солями переходных металлов. Эти уникальные способности, а также недавно разработанный простой метод синтеза диодидов LnI_2 , позволили разработать новый метод синтеза некоторых металлоорганических соединений с использованием иодидов NdI_2 и DyI_2 в качестве восстановителей.

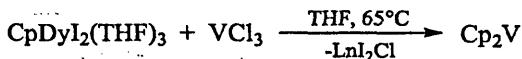
Найдено, что эти соли могут быть применены в синтезе ванадоцена без выделения промежуточных продуктов.



Синтез осуществляли в растворе тетрагидрофурана при одновременном смешивании всех реагентов. Реакция включает две стадии. На первой стадии, при добавлении избытка циклопентадиена к смеси LnI_2 и VCl_3 , взятых в соотношении 3:1, наблюдается бурная реакция с выделением газа, приводящая к образованию моноцикlopентадиенильного комплекса $CpLnI_2(THF)_x$ в результате взаимодействия циклопентадиена с LnI_2 . При последующем нагревании смеси до 60 - 65°C в течение 2 ч. происходит постепенное

растворение фиолетового осадка хлорида ванадия, выпадение осадка LnI_2Cl и образование сине-фиолетового раствора Cp_2V . Ванадоцен выделяется возгонкой в вакууме из смеси твердых продуктов, остающейся после удаления растворителя, избытка CpH и летучих продуктов. Выход Cp_2V составляет 55% и 68% при использовании NdI_2 и DyI_2 , соответственно.

Образование Cp_2V на второй стадии процесса является, очевидно, результатом реакции метатезиса между $\text{CpLnI}_2(\text{THF})_x$ и трихлоридом ванадия, как и в синтезе через циклопентадиенииды щелочных и щелочноземельных металлов. Для подтверждения этого предположения проведена отдельная реакция $\text{CpDyI}_2(\text{THF})_3$ с VCl_3 . При нагревании смеси трихлорида ванадия и моноцикlopентадиенилдиодида диспрозия в тетрагидрофуране также наблюдается растворение VCl_3 и образование зеленого раствора. Из смеси твердых продуктов возгонкой был выделен ванадоцен с выходом 17%.



Принимая во внимание величину восстановительных потенциалов ванадия ($E^\circ \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+} - 0.255 \text{ V}$), неодима ($E^\circ \text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+} - 2.6 \text{ V}$) и диспрозия ($E^\circ \text{Dy}^{3+}/\text{Dy}^{2+} - 2.5 \text{ V}$), можно предполагать, что образование ванадоцена в указанной системе включает еще одну стадию: восстановление иодидами NdI_2 и DyI_2 трихлорида ванадия до VCl_2 . Такой процесс должен приводить к увеличению выход Cp_2V в "одногоршковом" синтезе по сравнению с реакцией VCl_3 с $\text{CpDyI}_2(\text{THF})_3$ – аналогом реакции VCl_3 с CpM ($\text{M} = \text{Na, K}$). Действительно, было найдено, что DyI_2 взаимодействует с VCl_3 в ТГФ даже при -30°C , однако, вместо ожидаемого $\text{VCl}_2(\text{THF})_2$, в этом случае был получен темно-коричневый раствор нескольких диспрозийорганических продуктов, из которого не удалось выделить индивидуальные соединения, кроме DyI_2Cl . Ранее подобные изменения уже наблюдались при добавлении к растворам дииодидов неодима и диспрозия в ТГФ или ДМЭ ароматических соединений. Для объяснения обнаруженного эффекта было сделано предположение о

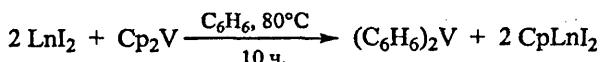
диспропорционировании LnI_2 в сольварирующей среде в присутствии ароматических соединений на триодид и чрезвычайно активные частицы LnI . По-видимому, хлорид ванадия подобно бензолу промотирует диспропорционирование LnI_2 на LnI_3 и моноиодид LnI . Взаимодействие последнего с растворителем приводит к образованию смеси коричневых σ-комплексов типа $[\text{LnI}(\text{H}_2)(\text{THF})_x]$, $[\text{LnI}(\text{H})\text{R}(\text{THF})_x]$, $[\text{LnI}(\text{R})\text{R}'(\text{THF})_x]$ ($\text{R}, \text{R}' =$ фрагменты молекул растворителя). Было установлено, что такое же действие на растворы дииодидов неодима и диспрозия оказывают соли LiI , ScI_3 и YI_3 . Вместе с тем, образование интермедиатов $\text{RR}'\text{LnI}$ в синтезе Cp_2V не может существенно повлиять на выход целевого продукта, поскольку последующее неизбежное в условиях синтеза замещение R и R' более кислыми циклопентадиенильными группами должно приводить к циклопентадиенильным производным типа Cp_2LnI . Более того, соединения типа $[\text{LnI}(\text{H}_2)(\text{THF})_x]$, $[\text{LnI}(\text{H})\text{R}(\text{THF})_x]$, $[\text{LnI}(\text{R})\text{R}'(\text{THF})_x]$, как и LiAlH_4 , способны восстанавливать трихлорид ванадия до дихлорида, что должно повышать выход продукта. Следует отметить, что комплексы Cp_2LnI могут также образовываться в результате прямой реакции LnI с циклопентадиеном. Взаимодействие этих продуктов с VCl_3 , подобно реакции с CpLnI_2 , даст ванадоцен. В синтезе Cp_2V , по-видимому, реализуются оба маршрута: через CpLnI_2 и Cp_2LnI .

В продолжение этих исследований найдено, что реакция NdI_2 с дихлоридом кобальта и CpH в ТГФ при 20°C дает зеленый раствор, из которого сублимацией было выделено незначительное количество Cp_2Co . Увеличение температуры реакции до $50\text{-}60^\circ\text{C}$ не приводит к повышению выхода продукта. Напротив, использование в тех же условиях DyI_2 позволяет получить кобальтоцен с выходом 38%. Коричневато-зеленый цвет раствора, образующегося на первой стадии, говорит в пользу того, что в данном случае реакция протекает в основном по маршруту: $\text{LnI}_2 \rightarrow \text{LnI} \rightarrow \text{RR}'\text{LnI} \rightarrow \text{Cp}_2\text{LnI} \rightarrow \text{Cp}_2\text{Co}$.

Меньший выход ванадоценов и кобальтоценов при использовании NdI_2 можно объяснить более высоким значением восстановительного потенциала дииодида неодима(II) ($E^\circ \text{ Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ -2.6 V), по сравнению с его диспрозиевым аналогом ($E^\circ \text{ Dy}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$ -2.5 V), и, как следствие, его большей реакционной способностью. В результате при использовании NdI_2 ускоряется не только основная реакция, но и существенно увеличивается вклад побочных процессов, снижающих выход целевого продукта.

Реакции NdI_2 и DyI_2 с циклопентадиенильными комплексами d- и f-переходных металлов.

Не сольватированные иодиды LnI_2 не растворяются в бензоле и толуоле и не взаимодействуют с ними. Однако было найдено, что в среде ароматических углеводородов эти соли способны реагировать с некоторыми металлоорганическими и неорганическими соединениями. Обнаружено, что реакции взятых в избытке дииодидов NdI_2 или DyI_2 с ванадоценом в бензоле приводят к образованию бисбензолванадия.

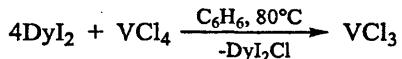


$\text{Ln} = \text{Nd, Dy}$

Реакции осуществляли при температуре 80-90°C и интенсивном перемешивании. Через 2-3 часа после смещивания реагентов фиолетовая окраска раствора постепенно переходит в красно-коричневую. Продукт легко выделяется из реакционной смеси сублимацией в вакууме твердого остатка, который остается после удаления растворителя из красно-коричневого раствора. Выход $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}$ составляет 10% и 15%, соответственно при использовании в реакции NdI_2 и DyI_2 . Кроме того, возгоняется не вступивший в реакцию ванадоцен (~50% от взятого в реакцию количества). Образование бисбензолванадия подтверждено методом ЭПР спектроскопии. Лантаноид

содержащие продукты были выделены из реакционной смеси в виде бесцветных аморфных порошков, нерастворимых в гексане и бензole. После перекристаллизации из тетрагидрофурана соединения были идентифицированы по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и температурам плавления как моноцикlopентадиенилиодиды $\text{CpNdI}_2(\text{THF})_3$ и $\text{CpDyI}_2(\text{THF})_3$. Низкий выход этих продуктов реакции обусловлен очень плохой растворимостью соединений в бензole.

С целью поиска путей увеличения выхода бисбензолванадия проведены синтезы при различных условиях. Установлено, что увеличение продолжительности синтеза не влияет на выход продукта и на конверсию исходного Cp_2V . В то же время изменение мольного соотношения исходных DyI_2 и Cp_2V с 2:1 до 4:1 позволило повысить выход с 15 до 24%. Невысокий выход дубензолванадия и не полная конверсия ванадоцена может быть объяснена гетерогенными условиями синтеза. В процессе реакции образуется труднорастворимый CpLnI_2 , который, по-видимому, пассивирует поверхность дииодида, в результате чего реакция останавливается. Это предположение подтверждается реакцией дииодида двухвалентного диспрозия с тетрахлоридом ванадия. Обнаружено, что DyI_2 восстанавливает VCl_4 в среде бензола, однако реакция прекращается на стадии формирования нерастворимого в бензole трихлорида ванадия.

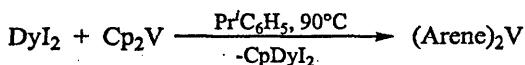


В отличие от реакции в среде бензола взаимодействие Cp_2V с DyI_2 в мезитилене не дает ожидаемый бисмезитиленванадий. В этом случае, даже после длительного кипячения реакционной смеси, был количественно выделен исходный ванадоцен.

До настоящего времени практически единственным препаративным способом синтеза ареновых комплексов d-переходных металлов остается метод

Фишера, заключающийся в кипячении смеси галогенида d-металла, трихлорида алюминия и порошкообразного алюминия в соответствующем ароматическом углеводороде. Таким способом можно получать ареновые комплексы с бензолом, мезитиленом, гексаметилензолом. При синтезе соединений, содержащих в кольце алкильные заместители (Me-, Et-, Pr^t-), реакция сопровождается переалкилированием, что приводит к образованию неразделимой смеси изомеров, представляющую собой, как правило, коричневую маслянистую жидкость. Это связано с присутствием в реакционной смеси AlCl₃, который является катализатором известной реакции Фриделя-Крафтса. Предполагалось, что реакция DyI₂ с Cp₂V в ароматических углеводородах, содержащих в ароматическом кольце заместители, позволит избежать переалкилирования и получить индивидуальные ареновые комплексы нульвалентного ванадия.

Установлено, что реакция между DyI₂ и ванадоценом в изопропилбензоле протекает при 80-90°C, также, как и в среде бензола. После отделения образовавшегося коричневого раствора от осадка и удаления из него изопропилбензола, остается красно-коричневое масло. Согласно данным ЭПР спектроскопии коричневое масло содержит соединения нульвалентного ванадия, и, по-видимому, представляет собой смесь ареновых комплексов (Arene)₂V.



При нагревании темно-коричневого масла в вакууме, возгоняется небольшое количество желтых игольчатых кристаллов. Однако данные ЭПР спектроскопии выделенного соединения не позволили надежно идентифицировать его как бис(изопропилбензол)ванадий.

С целью определения препаративных возможностей метода были предприняты попытки получения бис(нафталин)ванадия реакцией диодида диспрозия с ванадоценом в расплавленном нафталине при температуре 100°C с образованием черного раствора. Однако, несмотря на почти полную конверсию взятого в реакцию ванадоценена, реакция не приводит к образованию целевого $(C_{10}H_8)_2V$. Единственным идентифицированным продуктом в этом случае оказался гетеробиметаллический кластер $\{[CpDy(\mu-I)_2]_7Cp_2V(\mu-I)\}$ (рис. 1). Соединение было выделено с выходом 5% в виде бледно-фиолетовых призматических кристаллов путем медленного охлаждения экстракта, полученного обработкой реакционной смеси бензолом.

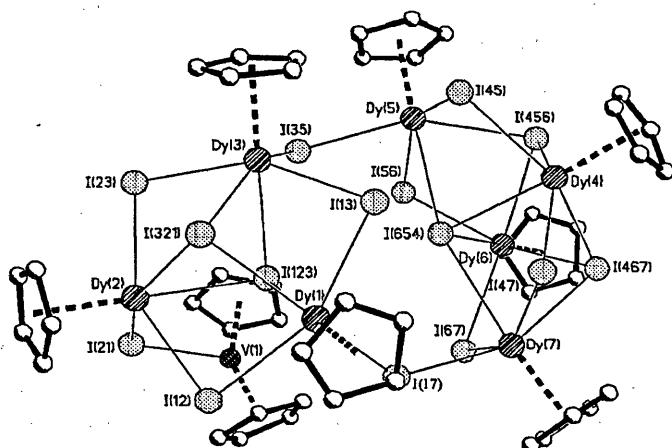
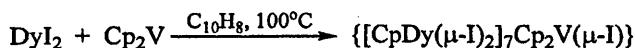


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $\{[CpDy(\mu-I)_2]_7Cp_2V(\mu-I)\}$.

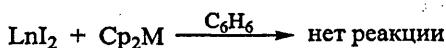
Молекула $\{[CpDy(\mu-I)_2]_7Cp_2V(\mu-I)\}$ представляет собой биметаллический полиядерный комплекс. Атомы металлов [Dy(1-3), V(1), Dy(4-7)] расположены

в вершинах искаженных тетраэдров и связаны друг с другом мостиковыми атомами йода, которые образуют искаженный октаэдр вокруг каждого атома диспрозия. Атомы йода занимают экваториальные позиции, и еще один атом находится в апикальном положении внутри кластера. Апикальные позиции с наружной стороны кластера заняты циклопентадиенильными лигандами. Атом I(654) в молекуле образует мостиковую четырех – координационную связь. В результате расстояния Dy(5,7)-μ₄-I(654) (3.3609(4) Å и 3.3381(5) Å) и Dy(4,6)-μ₄-I(654) (3.2191(4) Å и 3.2406(4) Å) значительно длиннее, чем расстояния Dy(4,7)-μ₂-I (3.0407(4)-3.1261(5) Å) и Dy(4,7)-μ₃-I (3.1420(4)-3.1816(5) Å). Длины связей в Dy···Ср_{центр} и V···Ср_{центр} варьируют в переделах 2.309(6)-2.331(6) Å и 1.934(6) – 1.939(6) Å соответственно и являются типичными для подобных фрагментов ([Cp₂DyBr]₂, 2.327-2.326 Å; Cp₂V, 1.918 Å; Cp₂VCl, 1.944, 1.946 Å).

Черный нерастворимый пирофорный твердый осадок, остающийся после отделения реакционного раствора, согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии содержит ванадий, диспрозий, циклопентадиенильные и ароматические группы.

Известно, что нафталиниды двухвалентных самария, европия и иттербия (C₁₀H₈Ln(THF)_x, Ln = Sm, Eu, Yb), являющиеся сильными восстанавливающими агентами, взаимодействуют с ванадоценом в среде ТГФ с образованием биметаллических комплексов типа {CpLn(THF)(μ-C₁₀H₈)VCp}_n, {Ln(THF)}_n{(μ-C₁₀H₈)VCp}₂. Ванадий в этих соединениях формально нульвалентен, а нафталиновый лиганд играет роль мостика между атомом лантаноида и атомом ванадия. Можно предположить, что восстановление ванадоцена диодидами LnI₂ в среде бензола, нафталина и других ароматических углеводородов, протекает через стадию подобных интермедиатов типа CpV(μ-Ar)LnI₂, образующихся на поверхности DyI₂. Следует заметить, что нафталиновые гетеробиметаллические комплексы самария, европия и иттербия, также как и нафталиниды C₁₀H₈Ln(THF)_x, пирофорны. Таким же свойством обладает нерастворимый остаток в реакции ванадоцена с DyI₂ в нафталине.

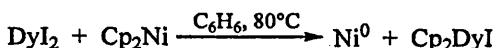
Обнаружено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал дииодидов неодима и диспрозия, эти соли в среде бензола не вступают в реакцию с ферроценом и кобальтоценом. После продолжительного нагревания смеси при 80°C взятые в реакцию металлоцены были выделены в неизмененном виде.



Ln = Nd, Dy

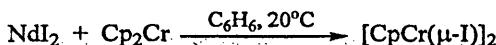
M = Fe, Co

Такое поведение можно объяснить высокой устойчивостью ферроцена и кобальтоцена по отношению к восстановителям. Напротив, никелоцен в растворе бензола легко восстанавливается дииодидом диспрозия до металлического никеля, который в виде металлического зеркала осаждается на стенах реакционного сосуда.



Продукт окисления дииодида диспрозия Cp_2DyI с т. пл. $\sim 180^\circ\text{C}$ (разл.) был выделен перекристаллизацией из бензола в виде бледно-желтых октаэдрических кристаллов и идентифицирован элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Установлено, что NdI_2 реагирует с хромоценом в бензоле при комнатной температуре, однако восстановление Cr^{2+} до Cr^0 в этих условиях не происходит. Из реакционной смеси в этом случае с выходом 39% были выделены темно-вишневые кристаллы циклопентадиенил-иодного комплекса двухвалентного хрома – продукта реакции обмена.



Рентгеноструктурный анализ показал, что центросимметричная молекула $[\text{CpCr}(\mu\text{-I})]_2$ состоит из двух фрагментов CpCrI связанных мостиковыми атомами иода (рис. 2). Четырехчленный цикл $\text{Cr}(1)\text{I}(1)\text{Cr}(1\text{A})\text{I}(1\text{A})$ имеет форму "бабочки" характерную для подобных соединений. Короткое расстояние Cr-Cr (2.4921(7) Å) в молекуле указывает на существование связи между атомами хрома.

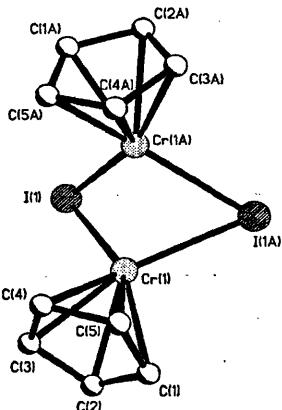
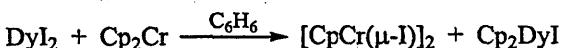


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса $[\text{CpCr}(\mu\text{-I})]_2$.

Увеличение температуры реакции до 80°C также не привело к целевому $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$. В этом случае образуется бледно-зеленый раствор, в котором бисбензольхром не обнаруживается.

Диийодид диспрозия DyI_2 взаимодействует с хромоценоем при комнатной температуре подобно своему неодимовому аналогу. Однако в этой реакции наряду с циклопентадиенилиодидом хрома(II), был выделен продукт окисления диспрозия - Cp_2DyI с выходом 26%.



Данные элементного анализа, ИК спектроскопии и температура плавления вещества полностью соответствуют тем данным, которые были получены

для бисцикlopентадиенилиодида диспрозия, выделенного из реакции DyI_2 с никелоценом.

При проведении той же реакции при $80^{\circ}C$ димер $[CpCr(\mu-I)]_2$ не образуется, как и бисбензолхром, однако, выход диспрозиевого комплекса Cp_2DyI увеличивается до 34%. Несмотря на то, что факт формирования его был надежно подтверждён физико-химическими методами, кристалл, выбранный для проведения рентгеноструктурного исследования, оказался кристаллом *ate*-комплекса $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ (рис. 3), который можно рассматривать, как комбинированный продукт двух соединений Cp_2DyI и Cp_2CrI .

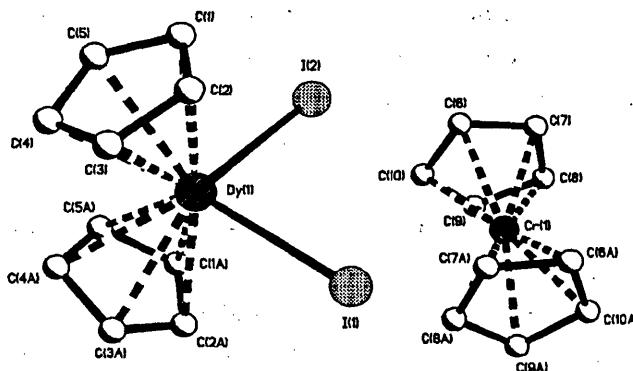


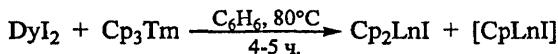
Рис. 3. Молекулярное строение комплекса $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа молекула $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ состоит из двух ионов $[Cp_2DyI_2]^+$ и $[Cp_2Cr]^+$. Атомы диспрозия в молекуле $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ расположены на оси C_2 , атомы хрома - в зеркальной плоскости. Расстояние $Dy(1)-C(Cp)$ в комплексе $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ близко длине соответствующей связи в комплексе $\{[CpDy(\mu-I)_2]_2Cp_2V(\mu-I)\}$ (2.566(6)-2.637(6) Å), но расстояния $Dy-I$ (2.9818(5) и 2.9926(5) Å) несколько короче, чем аналогичный контакт, наблюдаемый в кластере $\{[CpDy(\mu-I)_2]_2Cp_2V(\mu-I)\}$. Причиной укорачивания длины связей Dy-I в $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ является то, что в комплексе $\{[Cp_2DyI_2][Cp_2Cr]^+\}$ атомы диспрозия находятся в окружении четырёх атомов хрома, в то время как в кластере $\{[CpDy(\mu-I)_2]_2Cp_2V(\mu-I)\}$ атомы диспрозия находятся в окружении четырёх атомов ванадия.

$[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$ возможно является различный тип координации атомов йода в этих соединениях. Атомы йода в ионном комплексе терминальные, тогда как в кластере, все атомы йода мостиковые. Анион $[\text{Cp}_2\text{DyI}_2]$ имеет геометрию углового сэндвича. Следует заметить, что ранее была известна структура только для одного лантаноидного комплекса, содержащий подобный анион $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbI}_2]$.

Одним из способов получения соединений двухвалентных лантаноидов является восстановление их трехвалентных производных активным щелочным металлом или другим сильным восстановителем. Ранее были проведены попытки синтеза Cp_2Tm восстановлением трисцикlopентадиенида тулия дииодидом диспрозия в среде тетрагидрофурана. Однако выделить продукт восстановления не удалось ввиду протекающих в присутствии ТГФ процессов окисления и диспропорционирования двухвалентных частиц. Чтобы избежать нежелательных реакций соединений двухвалентных лантаноидов с молекулами растворителя, было проведено восстановление Cp_3Tm дииодидом диспрозия в среде бензола.

Установлено, что такая реакция протекает при температуре 70-80°C (4-5 ч.) и приводит к образованию темно-бордового раствора. При этом характерный фиолетовый цвет осадка дииодида диспрозия меняется на черный. Следует отметить, что такие же изменения наблюдаются, если проводить реакцию при комнатной температуре, но в этом случае для ее завершения требуется существенно больше времени.



Из бензольного раствора было выделено бледно-желтое кристаллическое вещество. Данные элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии указывают на то, что выделенное вещество представляет собой смесь кристаллов двух

соединений Cp_2TmI и Cp_2DyI . Рентгеноструктурный анализ одного из кристаллов позволил идентифицировать его как комплекс тулия Cp_2TmI (рис. 4).

Комплекс $[\text{Cp}_2\text{Tm}(\mu\text{-I})_2]$ кристаллизуется в пространственной группе симметрии $\text{P}4(2)/\text{mm}$ с двумя молекулами в элементарной ячейке. Соединение имеет характерное для аналогичных комплексов (Cp_2DyBr , Cp_2ErBr) димерное строение. Два Cp_2Tm -фрагмента соединены двумя мостиковыми атомами I. Центральный фрагмент $\text{Tm}_2(\mu\text{-I})_2$ плоский. Длины связей $\text{Tm}-\text{I}$ практически одинаковы. Координация атомов Tm – искаженный тетраэдр.

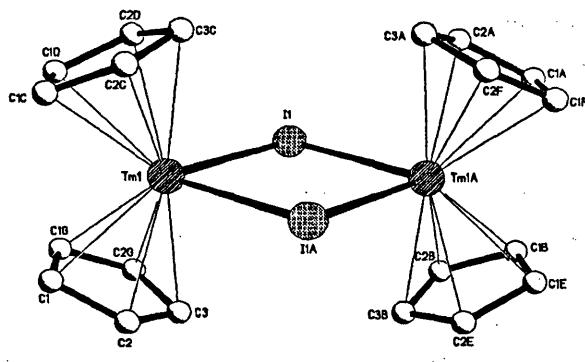


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса $[\text{Cp}_2\text{Tm}(\mu\text{-I})_2]$.

Из реакционной смеси, после отделения кристаллов Cp_2LnI , был выделен черный пирофорный нерастворимый осадок. УФ спектроскопия позволила установить, что в состав вещества входят соединения тулия и диспрозия. Согласно данным элементного анализа в веществе присутствует в незначительном количестве органическая часть, однако его ИК-спектр содержит только очень слабые сигналы, не поддающиеся интерпретации. При добавлении к черному осадку тетрагидрофурана или диметоксизетана, наблюдается мгновенная реакция, приводящая к образованию темно-коричневого раствора, что свидетельствует о присутствии в веществе

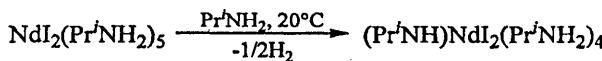
высоко активных частиц. На основании этих данных можно сделать заключение о том, что черный нерастворимый порошок, выделенный из реакции, не является исходным DyI_2 , а представляет собой, смесь соединений предположительного состава $CpLnI$ ($Ln = Tm, Dy$). В пользу такого предположения свидетельствует и пирофорность вещества. Известно, что дииодиды двухвалентных неодима, диспрозия и туния не пирофорны.

Исследование свойств иодидов NdI_2 и DyI_2 в растворах изопропиламина и N,N -диметилтриметилендиамина.

В ходе исследований было установлено, что изопропиламин $Pr^{\prime}NH_2$ может являться эффективным растворителем для дииодида неодима NdI_2 . При добавлении к порошку NdI_2 изопропиламина при температуре $-10^{\circ}C$ на первой стадии наблюдается выделение водорода, которое прекращается через 2-3 мин. Постепенно осадок дииодида растворяется и образуется темно-фиолетовый раствор. Растворимость NdI_2 в изопропиламине несколько ниже (0.02-0.03 моль/л), чем в ТГФ. Раствор устойчив при комнатной температуре в течение 30 мин., что сопоставимо с устойчивостью тетрагидрофуранового раствора NdI_2 . При комнатной температуре фиолетовая окраска постепенно исчезает, и раствор становится голубым. Медленным концентрированием фиолетового раствора были получены темно-фиолетовые кристаллы нового соединения двухвалентного неодима $NdI_2(Pr^{\prime}NH_2)_5$. Выход комплекса составляет 42%. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии подтверждают состав выделенного соединения. Величина магнитного момента $NdI_2(Pr^{\prime}NH_2)_5$ - $2.7 \mu_B$ близка к значению, вычисленному для $Nd(II)$ с конфигурацией $4f^4$ ($2.83 \mu_B$), и заметно отличается от μ_{eff} для $Nd(III)$ ($3.68 \mu_B$). Соединение $NdI_2(Pr^{\prime}NH_2)_5$ крайне чувствительно к кислороду и влаге воздуха. Нагревание кристаллов $NdI_2(Pr^{\prime}NH_2)_5$ в запаянном капиляре при температуре $68-74^{\circ}C$ приводит к их быстрому разложению. В отсутствии свободного изопропиламина кристаллы комплекса на свету при комнатной температуре не меняют цвет более суток. Магнитные измерения указывают на то, что только 10% двухвалентного

неодима в этом случае переходит в трехвалентное состояние. Стоит отметить, что тетрагидрофурановый комплекс $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ в тех же условиях полностью разрушается в течение 2-3 часов, т.е. несмотря на наличие в лиганде активной -NH₂ группы аминный комплекс проявляет большую стабильность, по сравнению с его тетрагидрофурановым аналогом. Этот факт можно объяснить с одной стороны, наличием разветвленного изопропильного радикала, повышающего кинетическую устойчивость комплекса, и, с другой стороны, более низкой донирующей способностью аминогруппы изопропиламина, что снижает восстановительный потенциал иона неодима.

Растворенный в изопропиламине дииодид неодима окисляется в результате взаимодействия последнего с молекулами растворителя. О протекающем окислении NdI_2 можно легко судить по изменению цвета раствора, который меняется с фиолетового на голубой, что указывает на исчезновение в растворе ионов Nd²⁺ и образование соединения трехвалентного неодима. Можно полагать, что окисление происходит в результате взаимодействия NdI_2 с изопропиламином по N-H связям аминогрупп, как и в случае реакций дииодидов с C-H и O-H кислотами - циклопентадиеном и спиртами, которые приводят к образованию соответствующих алcoxидов и циклопентадиенидов.



Из раствора был выделен моноамидный комплекс неодима $(\text{Pr}^i\text{NH})\text{NdI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ в виде аморфного порошка. Выход комплекса составляет 73%. Перекристаллизация выделенного продукта из изопропиламина и смеси изопропиламин/толуол сопровождается его диспропорционированием, которое дает трииодиды неодима сольватированные 4 и 5 молекулами изопропиламина (рис. 5) в виде бледно-голубых кристаллов.

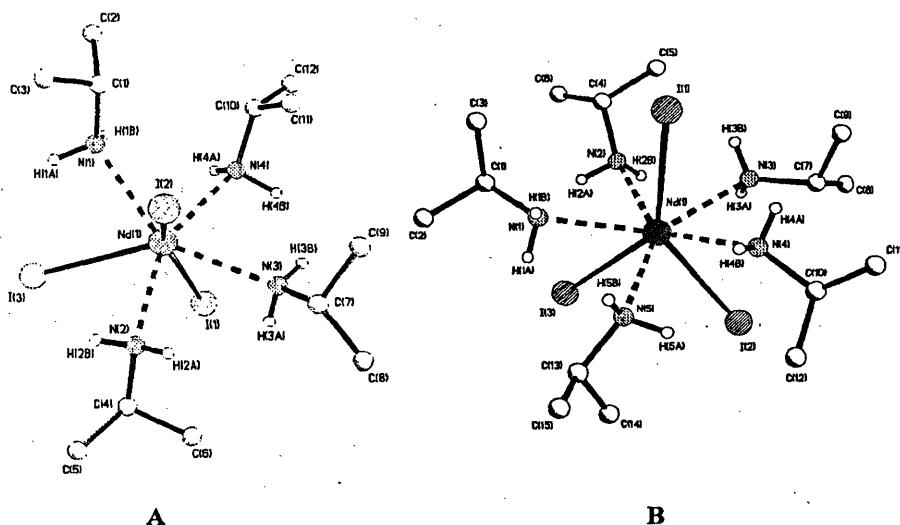
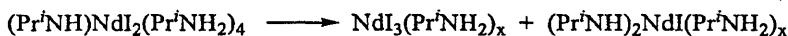


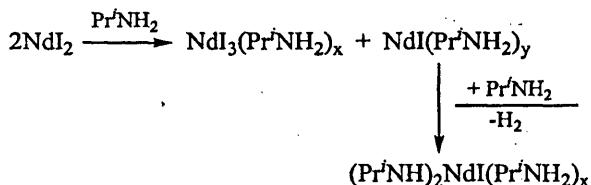
Рис. 5. Строение комплексов $\text{NdI}_3(\text{Pr}'\text{NH}_2)_4$ (A) и $\text{NdI}_3(\text{Pr}'\text{NH}_2)_5$ (B).

Комплекс $\text{NdI}_3(\text{Pr}'\text{NH}_2)_4$ имеет строение пентагональной бипирамиды с двумя атомами иода (I(1) и I(2)) в аксиальных позициях. Величина угла I(1) – Nd – I(2) составляет 155.349° , что сильно отличается от значения, характерного для комплексов с пентагонально-бипирамидальным строением (178.1° для $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$). В комплексе $\text{NdI}_3(\text{Pr}'\text{NH}_2)_5$ атом неодима обладает координацией квадратной антипризмы, что достаточно редко встречается в подобных соединениях.

Отмеченное выше диспропорционирование в системе $\text{NdI}_2/\text{Pr}'\text{NH}_2$ может протекать на различных стадиях превращений. В первом варианте образование трииода происходит в результате диспропорционирования моноамидного комплекса $(\text{Pr}'\text{NH})\text{NdI}_2(\text{Pr}'\text{NH}_2)_4$, образующегося при окислении NdI_2 изопропиламином.



Вторая схема, более вероятная, предполагает диспропорционирование молекулярного комплекса дииодида $\text{NdI}_2(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_5$. Подобный процесс протекает в тетрагидрофурановых растворах иодида NdI_2 .



К сожалению, в системе $\text{NdI}_2/\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2$ второй продукт — моноиод-диамид $(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_2\text{NdI}(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_x$ выделить в индивидуальном виде не удалось.

Установлено, что DyI_2 растворяется в N,N-диметилтритилемилендиамине с образованием неустойчивого фиолетового раствора. Фиолетовая окраска раствора, указывающая на присутствие в нем комплекса двухвалентного диспрозия, при комнатной температуре исчезает уже в течение 3-5 мин. После удаления растворителя из раствора были выделены бесцветные кристаллы, трииодида диспрозия сольватированного молекулами диамида $[\text{Dy}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_8]\text{I}_3$ (рис. 6).

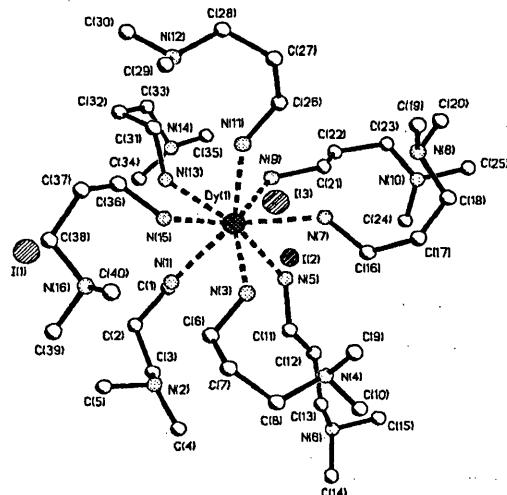


Рис. 6. Молекулярное строение комплекса $[\text{Dy}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_8]\text{I}_3$.

Причина более низкой устойчивости диаминного комплекса дииодида диспрозия(II), по-видимому, заключается в меньшей разветвленности алкильного радикала и, как следствие, большей открытости металлического центра к атакам растворителя.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что иодиды LnI_2 способны вступать в реакции не только в сольватирующих растворителях, но и в среде ароматических углеводородов.
2. Разработан новый удобный метод синтеза ванадоцена и кобальтоцена с использованием дииодидов двухвалентных неодима и диспрозия. Метод заключается в прямой реакции дииодида лантаноида, хлорида переходного металла и циклопентадиена в тетрагидрофуране и осуществляется без выделения промежуточных продуктов.
3. Впервые обнаружено, что бисареновые комплексы ванадия можно получать восстановлением ванадоцена дииодидами NdI_2 и DyI_2 в среде ароматических углеводородов.
4. Найдено, что в среде бензола NdI_2 и DyI_2 реагируют с хромоценом с образованием продукта реакции обмена - комплекса двухвалентного хрома $[\text{CpCr}(\mu\text{-I})]_2$. Никелоцен восстанавливается дииодидом диспрозия до металлического никеля. Ферроцен и кобальтоцен с LnI_2 в среде бензола не реагируют.
5. Обнаружено, что в расплаве нафтилина реакция DyI_2 с ванадоценом приводит к образованию кластера $\{[\text{CpDy}(\mu\text{-I})_2]_7\text{Cp}_2\text{V}(\mu\text{-I})\}$.
6. Найдено, что реакция DyI_2 с Cp_3Tm в среде бензола дает продукты обмена $[\text{Cp}_2\text{Tm}(\mu\text{-I})]_2$ и, предположительно, двухвалентные циклопентадиенил-иодиды CpLnI ($\text{Ln} = \text{Dy, Tm}$).
7. Установлено, что изопропиламин несмотря на наличие активной аминогруппы можно с успехом использовать в качестве растворителя

NdI_2 . Синтезирован новый молекулярный комплекс двухвалентного неодима - $\text{NdI}_2(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_5$.

8. DyI_2 растворяется в N,N-диметилтристимилендиамине с образованием соединения двухвалентного диспрозия, однако его быстрое окисление и диспропорционирование в растворе приводит к комплексу $[\text{Dy}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2]\text{I}_3$.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бочкарев М. Н., Бурин М. Е. Диодиды неодима и диспрозия в синтезе ванадоцена и кобальтоцена // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 10. С. 2086-2088.
2. Бочкарев М. Н., Бурин М. Е. Образование дифензолванадия в результате реакции диодида диспрозия с ванадоценом // Изв. АН Сер. хим. 2004. № 2. С. 459-460.
3. Burin M. E., Smirnova M. V., Fukin G. K., Baranov E. V., Bochkarev M. N. Neodimium(II) and Dysprosium(II) Iodides in the Reactions with Metallocenes of d-Transition Metals // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 2. P. 351-356.
4. Bochkarev M. N., Khoroshenkov G. V., Kuzyaev D. M., Fagin A. A., Burin M. E., Fukin G. K., Baranov E. V., Maleev A. A. Synthesis and characterization of isopropylamine complexes of lanthanide(II) diiodides: Molecular structure of $\text{TmI}_2(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_4$ and $\text{EuI}_2(\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2)_4$ // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 10. P. 3315-3320.
5. Burin M. E., Bochkarev M. N. NdI_2 and DyI_2 in the synthesis of cyclopentadienyl vanadium compounds // International symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry". Moscow. Russia. 2003. P 42.
6. Bochkarev M. N., Balashova T. V., Khoroshenkov G. V., Burin M. E., Fagin A. A. NdI_2 , DyI_2 and TmI_2 as alternative of alkali metals in organic and organometallic synthesis // International symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry". Moscow. Russia. 2003. О 23.
7. Burin M. E., Fukin G. K., Bochkarev M. N. Synthesis of bisbenzenevanadium by the reaction of dysprosium diiodide with vanadocene // International

- conference “Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry”. Moscow. Russia. 2004. P 72.
8. Burin M. E., Smirnova M. V., Fukin G. K., Bochkarev M. N. Dysprosium(II) iodide in the reactions with metallocenes // International Conference “From molecules towards materials”. Russia. Nizhny. Novgorod. 2005. P 15.
9. Бурина М. Е., Бочкарёв М. Н. Синтез циклопентадиенильных комплексов ванадия с использованием иодидов двухвалентных диспрозия и неодима // VIII Нижегородская сессия молодых ученых. Дзержинск. 2003. С. 141.
10. Бурина М. Е., Бочкарёв М. Н. Синтез бисбензольванадия реакцией дииодидов диспрозия и неодима с ванадоценом // IX Нижегородская сессия молодых ученых. Дзержинск. 2004. С. 8.

Тираж 100 экз. Объем 1 пл. Заказ 314
Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия.
603107, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 97.
Типография НГСХА.

