

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

Химический факультет

На правах рукописи
УДК 547.258.2 : 547.258.31 : 547.514.72

Ляо Луньйой

廖允丽

**Имидазол- и
имидаэолинфункционализированные
циклопентадиенильные лиганды и
комплексы титана и циркония на их основе**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в лаборатории координационных металлоорганических соединений кафедры органической химии Химического факультета Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Леменовский Дмитрий Анатольевич
(Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова)

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Калинин Валерий Николаевич
(Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова РАН)

д.х.н., зав. лаб. координационных металлоорганических
соединений, в.н.с. Трифонов Александр Анатольевич
(Институт металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева, Нижний Новгород)

Ведущая организация:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится "25" октября 2006 г. в 11.00 ч. 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, ауд. 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан "25" сентября 2006 г.

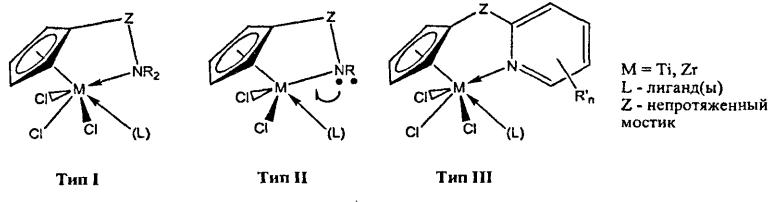
Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Т.В. Магдесиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Комплексы переходных металлов 4 группы с циклопентадиенильными лигандами, несущими в боковой цепи азотсодержащую *n*-допорную функцию (типы I-III на Схеме), достаточно широко изучались в прошедшие годы (см. обзоры Jutzi P. and Siemeling U. J. *Organometal. Chem.*, 500, 175 (1995), Jutzi P. and Redeker T. Eur. J. *Inorg. Chem.*, 663 (1998); Müller C. et al J. *Organometal. Chem.*, 600, 127 (2000); Qian Y. et al *Chem. Rev.*, 103, 2633 (2003)) и продолжают оставаться объектами пристального внимания. Такой неослабевающий с годами интерес вызван, прежде всего, практической значимостью этих соединений как компонентов катализитических систем для гомогенной полимеризации и/или сополимеризации олефинов. По способу связывания с атомом азота известные комплексы распадаются на три типа. В комплексах типа I атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии и реализует координационную связь $N \rightarrow M$. В комплексах типа II sp^2 -гибридный азот образует ковалентную связь $N-M$, дополнительно упрочненную донированием неподеленной пары на атом металла (именно эти комплексы получили название "комплексов с жесткой геометрией"). И, наконец, в комплексах типа III мы имеем sp^2 -гибридный азот (в составе ароматического гетероциклического фрагмента), связанный с металлом координационной связью $N \rightarrow M$. В сравнении с I и II, комплексы типа III – это на сегодняшний день относительно малочисленный класс соединений, в основном, с пиридиновыми и хинолиновыми хелатно связанными системами.

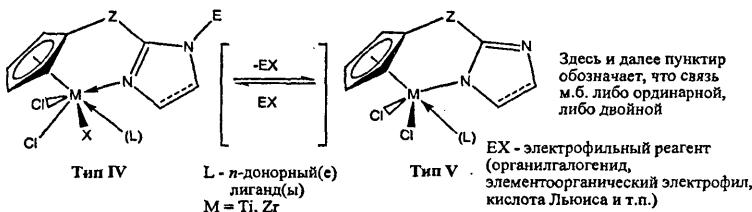


Настоящая работа имела целью распространить круг соединений типа III на системы, содержащие два атома азота в гетероцикле. Это позволило бы не только осуществлять "тонкую подстройку" геометрии и электронных свойств металлического центра, но и ввести дополнительный "элемент удаленного влияния" на атом металла, получить возможность управлять его свойствами и "переключать" их, непосредственно не затрагивая металлический центр. На сегодняшний день подобные комплексы, фактически, неизвестны, и разработки в этом направлении, если ведутся, находятся еще в "зачаточной" стадии.

В свете сказанного, чрезвычайно заманчивым и актуальным представлялось найти синтетические подходы к полусэндвичевым комплексам Ti(IV) и Zr(IV), в которых роль боковой

азотсодержащей функции выполняли бы имидазольный или имидазолиновый фрагменты (типы IV и V). Именно на решение этой задачи и была направлена настоящая работа.

Следует отметить, что в металлоорганической химии металлов 4-ой группы имидазольные (-олиновые) лиганда – редчайшие "гости", и исследование их поведения в координационной сфере комплексов типов IV и V само по себе представляет существенный фундаментальный интерес.



Цель работы состояла в решении следующих взаимосвязанных задач:

1. Разработка препаративных методов синтеза [2-(имидацол-2-ил)этил]цикlopентадиенильных и [2-(имидацолин-2-ил)этил]цикlopентадиенильных лигандов (либо их замещенных аналогов) как в виде СН-кислот, так и их литиевых солей.
 2. Разработка методов превращения названных лигандов в их триметилсилил и/или триметилстапнил производные (цикlopентадиенилирующие агенты).
 3. Синтез первых представителей комплексов Ti и Zr типов IV и V, производных от вышеизвестных лигандов.
 4. Изучение структуры полученных полусэндвичевых комплексов титана и циркония в кристаллическом состоянии и в растворах (динамическое поведение).

Научная новизна и практическая значимость работы. В ходе работы впервые найден синтетический путь к [2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]- и [2-(1-метилимидазолин-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиенам и их литиевым солям. Изучена возможность их превращения в силилированные и/или станинилованные по Ср-кольцу производные. Разработан прямой синтетический подход к дилитиевой соли [2-(имидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиена. При этом впервые была доказана и практически использована возможность двойного металлизирования 2-метилимидазола (по 2-CH₃-группе и атому азота) с образованием 2-(литионометил)имидазолида лития и установлен факт его медленной самопропизвольной перегруппировки в 1,4(5)-дилитио-2-метилимидазол.

На основе [2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]- и [2-(1-метилимидазолин-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиенов получены и охарактеризованы четыре новых полусэндвичевых комплекса титана(IV) и циркония(IV), изучено их динамическое поведение в сольватации.

рующих и несольватирующих растворителях. Кристаллическая структура двух из них установлена методом РСА.

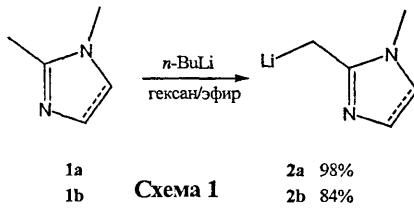
Публикации и апробация работы. Основное содержание работы изложено в одной статье и трех тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на XXII Международной Конференции по Металлоорганической химии ICOMC-2006 (Сарагоса, Испания, 23-28 июля 2006 г.) (2 тезиса) и Объединенной V Конференции по координационной химии и VIII Конференции по бионеорганической химии (Гуанчжоу, КНР, 18-22 ноября 2005 г.).

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, посвященного комплексам металлов 4 группы с *N*-функционализированными лигандами, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

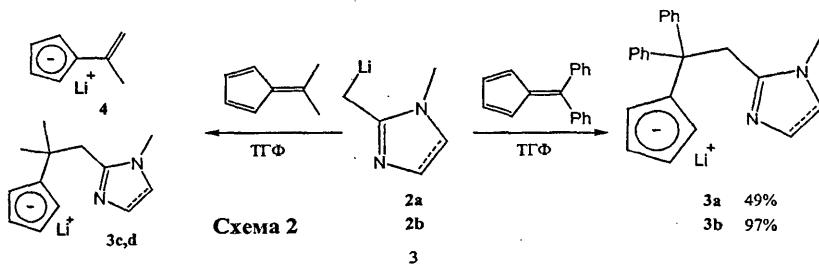
Синтез (1-метилимидазол(олин)-2-ил)функционализированных циклопентадиенильных лигандов.

Первой целью настоящей работы являлся синтез неописанных ранее (1-метилимидазол(олин)-2-ил)функционализированных циклопентадиенильных лигандов. Двухуглеродный мостик между Ср-кольцом и гетероциклом по соображениям геометрии является оптимальным для эффективной координации гетероатома по металлическому центру и, вместе с тем, обеспечивает известную "гибкость" получающейся "каркасной" структуры.



Тактика синтеза основывалась, во-первых, на легкости и однозначности металирования 1,2-диметилимидазола **1a** и 1,2-диметилимидазолина **1b** по метильному заместителю во втором положении и, во-вторых, на доступности 6-положения фульвенов к нуклеофильным атакам. При этом целевые лиганды общего типа **3** предполагалось выделять и очищать сразу в виде высокореакционноспособных литиевых производных.

Металлизированные 1,2-диметилимидазол (**2a**) и 1,2-диметилимидазолин (**2b**) были вы-



делены нами в кристаллическом виде и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (см. Схему 1). На этом этапе исследований особую значимость приобрел вопрос о выборе фульвена. Так, было найдено, что взаимодействие литийорганических производных **2a** и **2b** с легкодоступным 6,6-диметилфульвеном дает смеси продуктов. Образуются как целевые лиганды **3c** и **3d** (продукты нуклеофильной атаки по 6-положению), так и (1-метилэтиленил)цикlopентадиенид лития **4** (продукт депротонирования 6-метильной группы фульвена) (Схема 2, левая часть). К сожалению, отделение продуктов **3c** и **3d** от **4** не представлялось возможным. Напротив, использование 6,6-дифенилфульвена, не содержащего кислых протонов, гладко и с хорошими выходами дало соли **3a** и **3b** (Схема 2, правая часть), которые были выделены в кристаллическом виде, охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и использованы в дальнейших синтезах.

Проведение протонирования небольших порций цикlopентадиенидов **3a** и **3b** действием метанола – стандартная и, казалось бы, тривиальная процедура, связанная с необходимостью охарактеризовать новые лиганды в их CH-форме – привело к не-

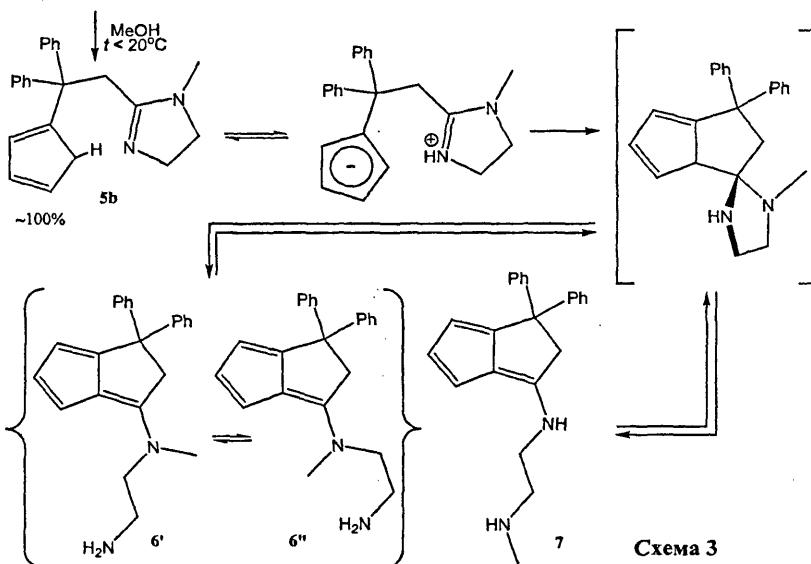
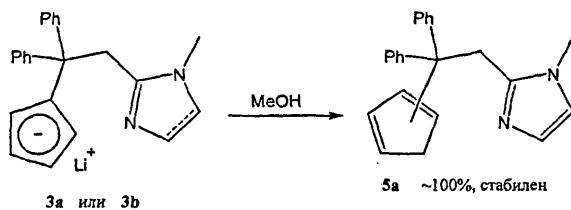


Схема 3

ожиданным результатам. Так, если в случае соли **3a** соответствующий циклопентадиен **5a** получается с практически количественным выходом, его имидазолиновый аналог **5b** оказался, в принципе, термодинамически метастабильным соединением, выделить и охарактеризовать которое удалось лишь выполняя протонирование и выделение (экстракции гексаном) при возможно более низких (не выше 20 °C) температурах (Схема 3). Нагревание выше комнатной температуры (40–80 °C) приводит к образованию равновесной смеси продуктов дигидропенталенового строения **6** и **7** (имидазолиновый цикл при этом раскрывается). По данным спектроскопии ЯМР вращение вокруг связи =C–N< в **6** затруднено, и это соединение представлено смесью ротамеров **6'** и **6''**. Для **7** подобная ротамерия не установлена. Интересно, что **7** представлен исключительно енаминной формой, что, по-видимому, обусловлено выгодностью со-пряженной системы фульвенового типа. Все соединения **6'**, **6''** и **7** равновесно переходят друг в друга. Предполагаемый механизм этих процессов также представлен на Схеме 3. Резкое отличие химического поведения **5a** и **5b**, очевидно, является следствием несравнимо более высокой основности имидазолинового фрагмента по сравнению с имидазольным.

Таким образом, на данном этапе работы был найден синтетический путь к [2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]- (3a) и [2-(1-метилимидазолин-2-ил)-1,1-дифенилэтил]циклопентадиенидам лития (3b) и соответствующим циклопентадиенам (**5a** и **5b**), а также установлена термическая нестабильность **5b** и строение продуктов его перегруппировки.

Кристаллическая структура соединения 7.

Рентгеноструктурное исследование соединения **7** выполнено на автоматическом дифрактометре Bruker-SMART 6K при 120 К. Кристаллы **7** моноклинные, пр. гр. *P2₁/c*. Подробное обсуждение молекулярной и кристаллической структуры дигидропенталенового продукта перегруппировки **7**, по понятным причинам, не может быть представлено в настоящем автореферате (см. Работу). Здесь даны лишь самые примечательные особенности.

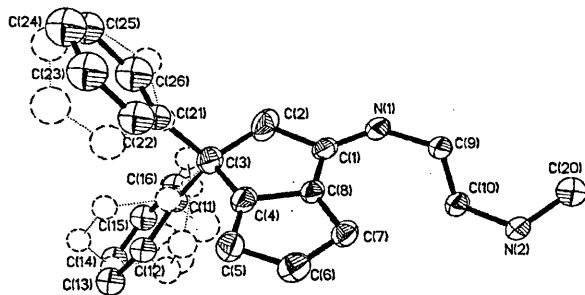


Рис.1. Молекулярная структура соединения 7. Молекула сольватного мананола и атомы водорода не показаны для упрощения.

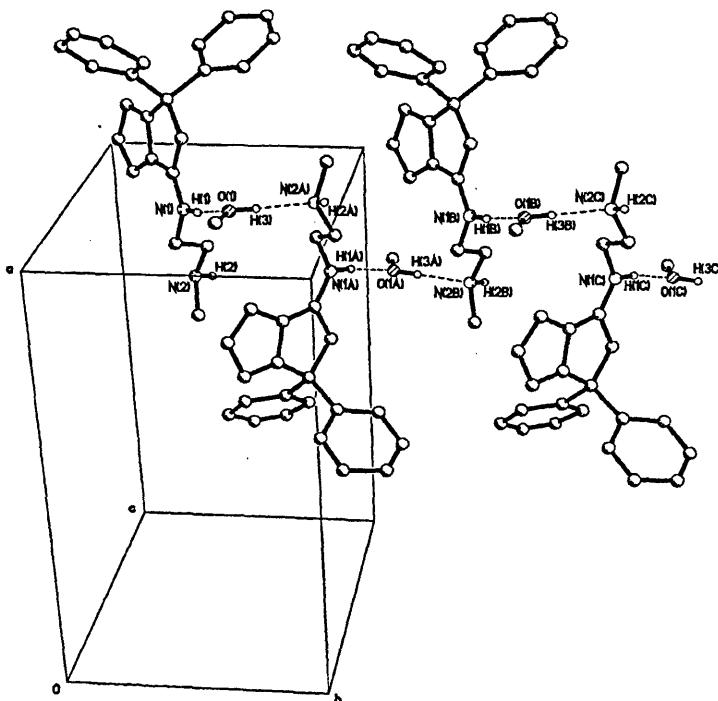


Рис.2. Кристаллическая структура аддукта 7 с одной молекулой метанола. Водородные связи показаны пунктиром.

Таблица 1. Избранные длины связей (\AA) и углы ($^\circ$) в соединении 7.

N(1)-C(1)	1.321(5)	C(1)-N(1)-C(9)	123.5(3)
N(1)-C(9)	1.461(4)	C(1)-N(1)-H(1)	116(2)
N(1)-H(1)	0.91(4)	C(9)-N(1)-H(1)	121(2)
N(2)-C(20)	1.468(5)	C(20)-N(2)-C(10)	113.2(3)
N(2)-C(10)	1.470(4)	C(20)-N(2)-H(2)	104(2)
N(2)-H(2)	0.91(4)	C(10)-N(2)-H(2)	111(2)
C(1)-C(8)	1.379(5)	N(1)-C(1)-C(8)	130.9(3)
C(1)-C(2)	1.507(5)	N(1)-C(1)-C(2)	119.7(3)
C(2)-C(3)	1.555(6)	C(8)-C(1)-C(2)	109.4(3)
C(3)-C(4)	1.506(5)	C(41)-C(3)-C(31)	93.2(8)
C(4)-C(5)	1.377(6)	C(5)-C(4)-C(8)	107.6(3)
C(4)-C(8)	1.434(5)	C(5)-C(4)-C(3)	140.1(3)
C(5)-C(6)	1.430(5)	C(8)-C(4)-C(3)	112.3(3)
C(6)-C(7)	1.367(5)	C(1)-C(8)-C(7)	142.1(3)
C(7)-C(8)	1.431(5)	C(1)-C(8)-C(4)	109.5(3)
C(9)-C(10)	1.517(5)	C(7)-C(8)-C(4)	108.3(3)
		N(1)-C(9)-C(10)	111.7(3)

Соединение 7 кристаллизуется из содержащего метанол гексанового раствора его равновесной смеси с 6 и 6' в виде аддукта с одной молекулой метанола. Молекулярная структура

7 представлена на Рис.1, его кристаллическая структура – на Рис.2. Избранные длины связей и углы сведены в Таблицу 1.

Из Рис.1 видно, что фенильные кольца разупорядочены по некоторым положениям. Циклопентадиенильный фрагмент C(4)–C(8) плоский в пределах 0.005 Å, а фульвеновый фрагмент C(1),C(4)–C(8) – в пределах 0.006 Å. Атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии (сумма валентных углов при атоме N(1) – 360(4) $^\circ$). Длины связей C(1)–C(8) и C(1)–N(1) (1.379(5) и 1.321(5) Å, соответственно) указывают на енаминную природу 7, что полностью отвечает выводам, сделанным из экспериментов ЯМР.

Как явствует из Рис.2 и данных Таблицы 1, в кристаллической решетке молекулы 7 и метанола объединяются в цепочки за счет образования водородных связей H(1)-O(1) и H(3)-NN(2A). По-видимому, именно присутствие метанола обеспечивает предпочтительность на- блюдаемого в PCA-эксперименте конформера 7.

Исследование липирирования 2-метилимидазола и получение имидазол-2-илфункционализированного циклопентадиенильного лиганда.

На первом этапе синтеза новых хелатных лигандов (см. выше) в качестве исходных соединений нами были использованы 1-метилзамещенные имидазол и имидазолин. По начальному замыслу, мы считали необходимым блокировать, таким образом, один из атомов азота гетероцикла, с тем чтобы упростить синтез лигандов и с наименьшими трудностями выйти на целевые комплексы металлов (см. далее). Однако более сложная и более заманчивая задача – получить лиганды, в которых оба атома азота гетероцикла были бы незамещены – все же была поставлена.

Для проведения синтеза по схеме, аналогичной примененной для солей *За* и *Зб*, необходимо было (а) доказать саму возможность двойного (по атому азота и по 2-метильной группе) литиирования 2-метилимидазола и (б) подобрать условия и реагенты, позволившие бы провести такое диметаллирование с приемлемым выходом. Целесообразным, в этой связи,

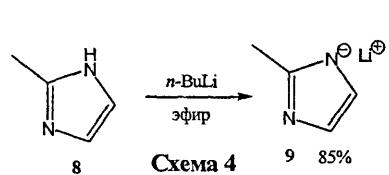


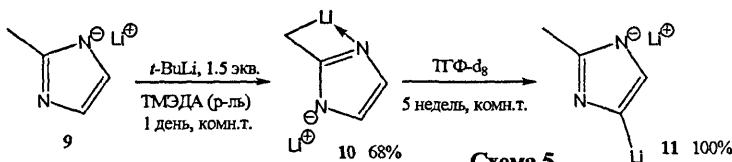
Схема 4 9 85%

представлялось постадийное депротонирование.

Действительно, монолитиевое производное 2-метилимидазола (**9**) – хорошо известное вещество – оказалось удобным промежуточным соединением, легко и с высоким выходом полученным действием *n*-BuLi на 2-метилимидазол (**8**) в среде диэтилового эфира (Схема 4). Однако вторичное

металлизование соли 9, как мы установили, связано с большими трудностями. Первая и основная проблема связана с практической полной нерастворимостью 9 в алифатических растворителях даже в присутствии нескольких эквивалентов тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА).

После многочисленных попыток мы, наконец, выяснили, что металлирование **9** в чистом ТМЭДА (использовался как растворитель) 1,5-кратным избытком *t*-BuLi позволяет довести литирирование по второй стадии до конца (Схема 5). Дилитиевое производное **10** было вы-

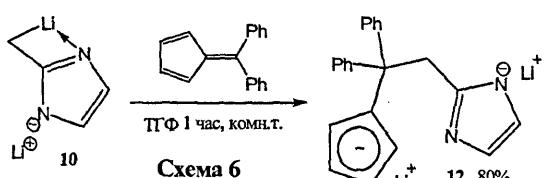


делено в чистом виде и охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР ^1H в ТГФ- d_8 (к сожалению, картина осложняется уширением сигналов, свидетельствующим о протекании в растворе обменных процессов, связанных с миграциями литиевых катионов).

Интересно, что при хранении соединения **10** в ТГФ- d_8 (раствор и осадок нерастворенного **10**) при комнатной температуре в течение пяти недель происходят разительные изменения. Изначально практически бесцветный раствор становится интенсивно малиновым, осадок постепенно растворяется. В спектре ЯМР ^1H возникают новые сигналы, динамическая картина исчезает. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в олефиновой и алифатической областях спектра изменяется от 2:2 к 1:3, соответственно. С большой долей уверенности можно предположить, что **10** постепенно перегруппированывается в изомерный 1,4(5)-дилитио-2-метилимидазол (**11**), являющийся термодинамически более стабильным продуктом (Схема 5).

Синтетически важным моментом является относительная стабильность кинетического продукта литирирования **10** (в

твердом виде сохраняется при комнатной температуре без изменений в течение месяцев). Это позволило получить с хорошим выходом лиганд **12** в виде дилитиевой соли (Схема 6).



6). Таким образом, принципиальную реализуемость "прямого" синтеза лигандов типа **12** из дилитиевых производных 2-метилимидазола и фульвенов, не содержащих CH-кислотных протонов, можно считать доказанной. К сожалению, достичь этого результата нам удалось лишь в последние месяцы, что не позволило "развить успех" в этом направлении.

Реакции силилирования и станинилирования циклопентадиенидов 3а и 3в.

Превращение циклопентадиенидов щелочных металлов в триалкилсилильные и/или –станильные производные является на сегодняшний день процедурой, типичной в синтезе комплексов переходных металлов, в особенности, металлов подгруппы титана. Эта "лишняя", казалось бы, стадия обеспечивает практически исключительное образование моноцикlopентадиенильных (полусэндвичевых) комплексов Ti, Zr и Hf, исключает реакции восстановления металла (актуально для титана), методически облегчает как проведение, так и выделение целевых комплексов переходных металлов.

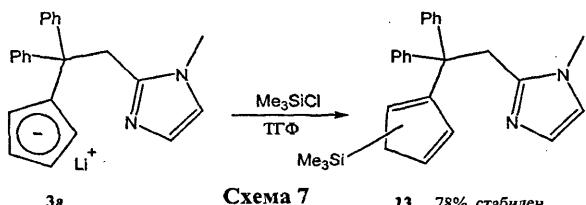


Схема 7

 В случае силилирования соли За каких-либо проблем не возникло, и цевовой силан 13 был получен в виде смеси изомеров по расположению триметилсилильной группы (Схема 7).

Неожиданные результаты дало силилирование 1-метилимидазолин-2-илфункционализированного циклопентадиенамида 3b. Подобно тому, что наблюдалось при протонировании этой соли,

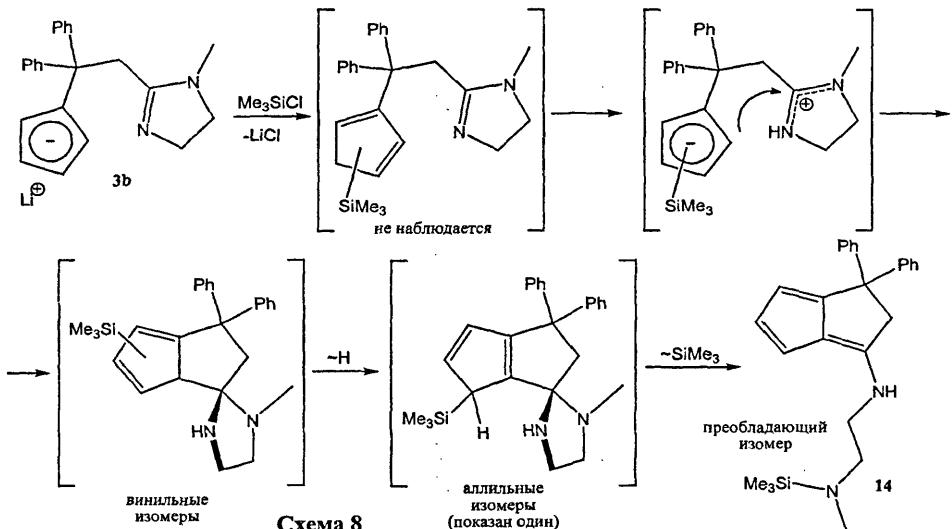


Схема 8

доминирующим продуктом реакции с Me_2SiCl оказался замещенный дигидропентален 14 (Схема 8). Предположительный механизм образования 14 дан на той же схеме.

Как выяснилось, станилирование **3b** также идет нетривиально. Наряду с желаемым станинаном **15** (выход ~50 моль.%, данные спектроскопии ЯМР ^1H) в смеси продуктов присутствуют дистанильное (!) производное **16** и эквимольное ему количество CH-формы лиганда **5b** (Схема 9). Продуктов дигидропенталенового типа, аналогичных **6**, **7** и **14**, не зафиксировано. Целевой станинан **15** выделили в смеси с дистанином **16** и лигандом **5b** в виде желтого масла и использовали в последующих синтезах без разделения и дополнительной очистки.

Образование дистанилированного продукта **16**, тем более в столь значительных количествах, удивительно по ряду причин. Во-первых, бросается в глаза его стерическая перегру-

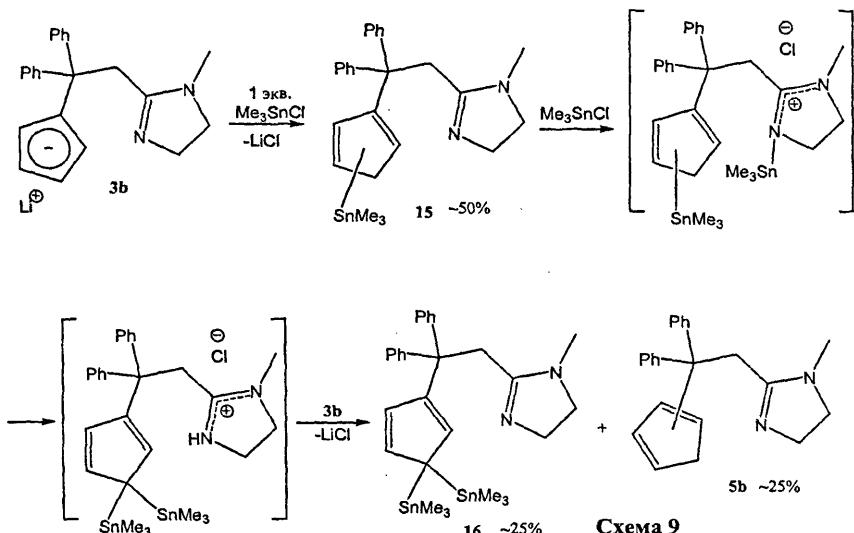


Схема 9

женность. Во-вторых, путь образования **16** совершенно неочевиден. Так, из литературы неизвестны примеры успешного депротонирования станилированных циклопентадиенов (во всех описанных случаях связь Cp-Sn разрывается с образованием циклопентадиенид-аниона, т.е. результатом взаимодействия соли **3b** и моностанинана **15** должен был бы быть "вырожденный" перенос Me_3Sn -группы с кольца на кольцо). Напротив, получение ди- и олигостанилированных циклопентадиенов, как известно, возможно из CH-кислотных циклопентадиенов и станиламидов $R_3\text{Sn-NR}'_2$.

Сопоставление всех этих фактов позволяет предложить для станилирования механизм, представленный на Схеме 9. Решающее значение для направления реакций силирирования и станилирования **3b** имеет, с одной стороны, термодинамическая невыгодность депро-

тонирования станилированного кольца и меньшая прочность Sn–N связи по сравнению с Si–N, с другой.

Уместно сказать, что соединения **6**, **7** и **14** сами по себе могут служить предшественниками новых интересных бидентатных дианионных лигандов для металлоорганической химии, однако изучение их в этой роли выходит за рамки, очерченные для данной работы.

Синтез моноцикlopентадиенильных комплексов титана(IV) и циркония(IV), производных от цикlopентадиенов **5a и **5b**.**

Получение полусэндвичевых комплексов титана(IV) и циркония(IV), производных от 1-метилимидазолфункционализированного лиганда, $[\eta^5:\eta^1\text{-}κ\text{N-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{--}(1\text{-метилимидазол-2-ил})]\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**17a**), Zr (**18a**)) было проведено исходя из силана **13** и соответствующего тетрахлорида переходного металла в толуоле (Схема 10). Соединения **17a** и **18a** были выделены с хорошими выходами и очищены перекристаллизацией из дихлорметана.

Следует особо отметить, что для успеха на этой стадии принципиальное значение име-

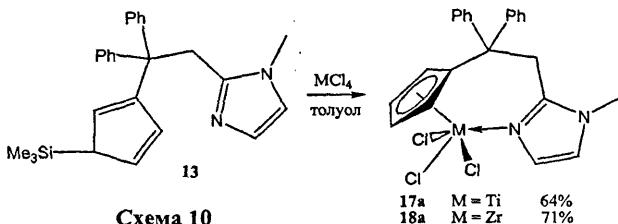


Схема 10

ет тщательная подготовка исходных тетрахлоридов титана и циркония (TiCl_4 – кипячение со свежевосстановленной медью с последующей фасовкой на вакуумной линии; ZrCl_4 – возгонка в токе сухого водорода). Коммерчески доступные галогениды, к сожалению, обладают неудовлетворительным качеством.

Синтез имидазолиновых комплексов **17b** и **18b** представлял некоторые трудности из-за недоступности соответствующего силана. Тем не менее, эту проблему удалось решить, используя для получения циркониевого комплекса **18b** непосредственно цикlopентадиений лигия **3b**, а для титанового полусэндвича **17b** – смесь станилированных цикlopентадиенов **15**, **16** и лиганда **5b**, содержащую ~50% по массе нужного монооловянного производного **15** (Схема 11). Выходы **17b** и **18b**, как и следовало ожидать, оказались существенно ниже, чем комплексов **17a** и **18a**, что лишний раз иллюстрирует эффективность применения силированных цикlopентадиенов в синтезе моноцикlopентадиенильных производных титана и циркония.

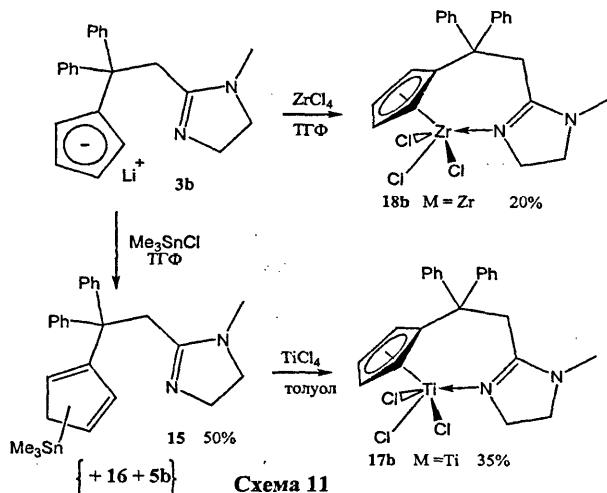


Схема 11

Все соединения 17 a , 18 a , 17 b и 18 b представляют собой твердые кристаллические вещества. Титановые комплексы окрашены в красный цвет, циркониевые – практически бесцветны. Образования стабильных (выделяющихся при кристаллизации и устойчивых при высушивании в высоком вакууме при комнатной температуре) аддуктов с ТГФ не выявлено ни для одного из четырех рассматриваемых комплексов. Интересно, что подобное, вообще, нехарактерно для полусэндвичевых комплексов циркония(IV), которые при кристаллизации из ТГФ чрезвычайно склонны давать прочные аддукты с этим растворителем.

Кристаллическая структура комплексов 17 a и 18 b .

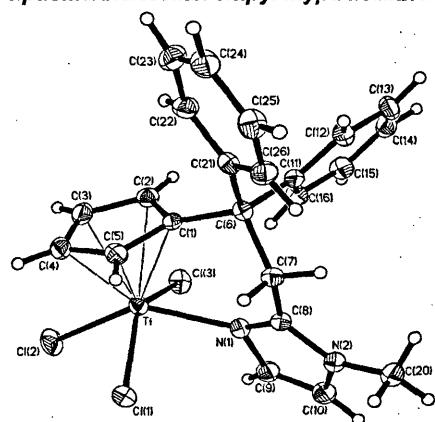


Рис 3. Молекулярная структура комплекса 17 a .

Рентгеноструктурное исследование соединений 17 a и 18 b выполнено на автоматическом дифрактометре Bruker-SMART 6K при 120 К. Кристаллы 17 a моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$. Кристаллы 18 b моноклинные, пр.гр. $P2_1/n$.

Конфигурация комплекса 17 a представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду (“four-legs piano stool”) с вершиной на Ср-кольце (Рис. 3). Избранные длины связей и валентные углы приведены в Таблице 2. В целом, геометриче-

ские параметры **17a** близки к найденным ранее для других комплексов титана с функционально-замещенными хелатирующими циклопентадиенильными лигандами. Длина связи Ti-N(1) – 2.163(2) Å, согласно данным Кэмбриджского Банка Структурных Данных (январь 2006 г.), лежит в интервале, определенном для имидазольных комплексов титана (2.131 – 2.246 Å). Имидазольный цикл плоский в пределах 0.004(2) Å.

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (°) в структуре **17a**

Ti-N(1)	2.163(2)	N(1)-Ti-Cl(3)	81.19(6)
Ti-Cl(3)	2.3340(8)	N(1)-Ti-Cl(2)	140.05(6)
Ti-Cl(2)	2.3486(8)	Cl(3)-Ti-Cl(2)	86.01(3)
Ti-Cl(1)	2.3513(8)	N(1)-Ti-Cl(1)	79.24(6)
Ti-PI*	2.034(1)	Cl(3)-Ti-Cl(1)	138.52(3)
N(1)-C(8)	1.329(3)	Cl(2)-Ti-Cl(1)	86.06(3)
N(1)-C(9)	1.388(3)	C(8)-N(1)-C(9)	106.2(2)
N(2)-C(8)	1.351(3)	C(8)-N(1)-Ti	131.1(2)
N(2)-C(10)	1.380(3)	C(9)-N(1)-Ti	119.4(2)
N(2)-C(20)	1.472(4)	C(8)-N(2)-C(10)	107.8(2)
C(9)-C(10)	1.338(4)	C(8)-N(2)-C(20)	126.7(2)
		C(10)-N(2)-C(20)	125.3(2)
		N(1)-C(8)-N(2)	110.0(2)
		N(1)-C(8)-C(7)	127.3(2)
		N(2)-C(8)-C(7)	122.7(2)
		C(10)-C(9)-N(1)	109.6(2)
		C(9)-C(10)-N(2)	106.5(2)

* PI – среднеквадратичная плоскость циклопентадиенильного кольца

Комплекс **18b**

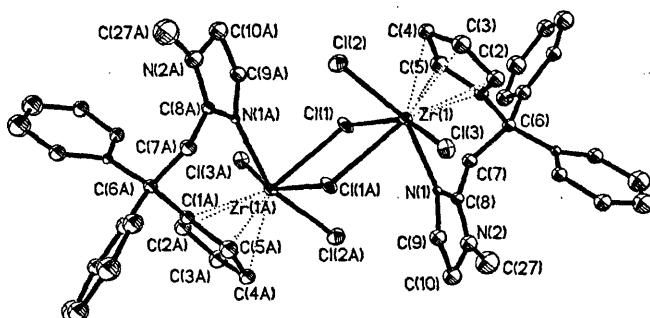


Рис 4. Молекулярная структура комплекса **18b**.

представляет из себя центросимметрический димер, в котором циркониевые центры связаны друг с другом через два мостиковых атома хлора. Молекулярная структура комплекса **18b** представлена на Рис.4, избранные длины связей и углы

сведены в Таблицу 3.

Координационный полиздр циркониевого центра является искаженным октаэдром (считая, что циклопентадиенильный лиганд занимает одно координационное место). Атомы хлора и неметилированный атом азота занимают экваториальные положения, тогда как циклопентадиенильный лиганд и один из атомов хлора, связанных с другим соседним центром, – аксиальные. Этот структурный мотив очень типичен для полу sandwichевых циклопентадиениль-

ных комплексов циркония сходного строения, не содержащих сольватного донорного растворителя. Каких-либо качественных либо количественных особенностей в структуре **18b** не выявлено.

Таблица 3. Основные длины связей (\AA) и валентные углы ($^\circ$) в структуре **18b**

Zr(1)-N(1)	2.281(10)	N(1)-Zr(1)-Cl(3)	84.4(3)
Zr(1)-Cl(3)	2.466(4)	N(1)-Zr(1)-Cl(2)	154.6(3)
Zr(1)-Cl(2)	2.520(3)	N(1)-Zr(1)-Cl(1)	83.2(3)
Zr(1)-Cl(1)	2.592(4)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(1)	153.76(13)
Zr(1)-Cl(1A)	2.724(4)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	90.78(13)
N(1)-C(8)	1.278(15)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(2)	90.58(13)
N(2)-C(8)	1.334(17)	N(1)-Zr(1)-Cl(1A)	78.6(3)
Zr(1)-PL	2.205(6)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(1A)	80.78(12)
		Cl(2)-Zr(1)-Cl(1A)	76.09(12)
		Cl(1)-Zr(1)-Cl(1A)	74.14(13)
		Zr(1)-Cl(1)-Zr(1A)	105.86(13)
		C(8)-N(1)-C(9)	105.8(11)
		C(8)-N(1)-Zr(1)	131.8(9)
		C(9)-N(1)-Zr(1)	122.4(8)
		N(1)-C(8)-N(2)	117.0(12)

PL – средневзвешенная плоскость Ср-кольца

*Изучение динамического поведения комплексов **17a,b** и **18a,b** в растворах методом спектроскопии ЯМР.*

Динамические процессы, происходящие в растворах полусэндвичей **17a,b** и **18a,b**, были исследованы нами методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР. Температурная зависимость спектров ПМР раствора циркониевого комплекса **18a** в ТГФ- d_8 представлена на Рис. 5.

При 55°C комплекс обладает псевдосимметрией C_s , которая исчезает при понижении температуры вследствие замедления инверсии шестичленного металлацикла $-Zr-\text{Cp}-\text{CPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-(\text{Zr})$. Аналогичные процессы наблюдались нами ранее для комплексов $(\eta^5:\eta^1-\kappa S-\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})\text{ZrCl}_3$ (Крутко Д.П. и comp. Изв. АН Сер. хим., 984 (1996)) и $(\eta^5:\eta^1-\kappa N-\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{ZrCl}_3$ (Krut'ko D.P. et al. J. Organometal. Chem., 689, 595 (2004)). При -60°C (предел медленного обмена) сигналы протонов цикlopентадиенильного кольца становятся попарно неэквивалентными, так же, как обе фенильные группы и протоны метиленового фрагмента. В спектре ^{13}C при этой температуре проявляется неэквивалентность атомов углерода C(2,5) и C(3,4) (здесь и далее нумерация атомов соответствует данной на Рис. 1) и двух фенильных заместителей. Барьер инверсии металлацикла, оцененный по температурам коалесценции метиленовых протонов и *ортого*-протонов фенильных колец составляет величину: $\Delta G^\ddagger = 52.6 (\pm 0.9)$ (кДж/моль) = 12.6 (± 0.2) (ккал/моль), что примерно на 2 ккал/моль выше, чем в полусэндвичах $(\eta^5:\eta^1-\kappa S-\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})\text{ZrCl}_3$ и $(\eta^5:\eta^1-\kappa N-\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{ZrCl}_3$. Это, очевидно, связано с большей стерической затрудненностью комплекса **18a**.

Изменение значений хим. сдвигов в спектрах ^{13}C раствора комплекса в ТГФ при понижении температуры от +55°C до -60°C для всех сигналов не превышает 0.5 м.д. Этот факт од-

нозначно указывает на сохранение координации имидазольного лиганда по атому Zr во всем изученном диапазоне температур даже в сольватирующем растворителе.

Динамическое поведение титанового комплекса **17a** в растворе ТГФ-*d*₈ принципиально отличается от его циркониевого аналога **18a**. При понижении температуры вплоть до -85°C в спектре ПМР **17a** все сигналы, включая сигналы метильной группы и имидазольных протонов, сильно уширяются, причем, чем ниже температура, тем больше уширение. Этот факт может

быть объяснен только замедлением обратимого процесса координации-диссоциации имидазольной функции к атому титана.

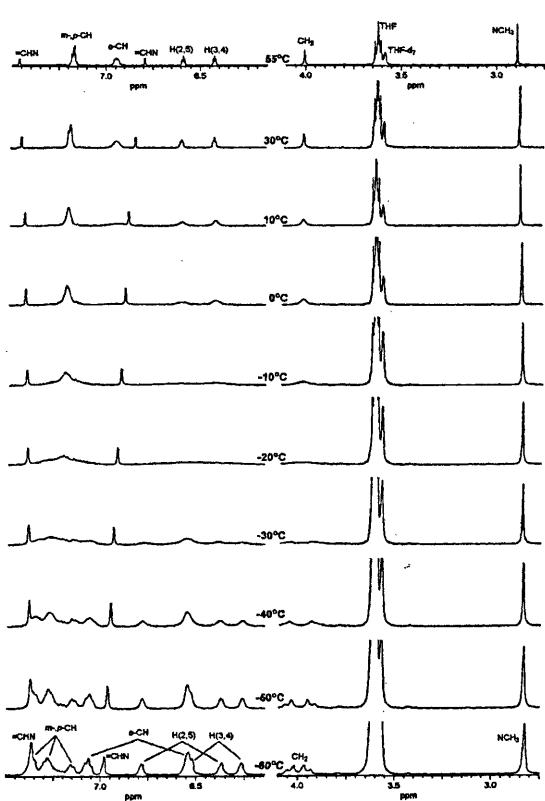


Рис 5. Температурная зависимость спектров ПМР раствора комплекса **18a** в ТГФ-*d*₈.

Напротив, в несольватирующем растворителе (CD₂Cl₂) титановый полусэндвич **17a** проявляет динамическое поведение, аналогичное циркониевому комплексу **18a** в ТГФ-*d*₈. Однако, даже при -85°C предел медленного обмена для всех сигналов не достигается, что объясняется двумя причинами. Первой причиной является меньшая разница в хим. сдвигах между соответствующими парами незэквивалентных протонов при замедлении инверсии металлацикла. Так, для метиленовой группы (AB-система) в **17a** эта разница не превышает 10 Гц (в **18a** она составляет 32 Гц). Вторая причина состоит в том, что величина барьера инверсии для **17a** ($\Delta G^{\ddagger} = 45.2 (\pm 1.3)$ (кДж/моль) = 10.8 (± 0.3) (ккал/моль)), оценен-

ного по температурам коалесценции протонов H(2,5) Ср-кольца и *ортого*-протонов фенильных колец оказалась почти на 2 ккал/моль ниже, чем в полусэндвиче **18a**.

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что в комплексе 18a координация имидазольной функции к атому Zr даже в сольватирующем растворителе сохраняется во всем изученном температурном диапазоне. Для титанового полусэндвича 17a такая координация имеет место только в несольватирующем CD_2Cl_2 . В растворе ТГФ наблюдается обратимый процесс координации-диссоциации азотной функции к металлу, сопровождающийся, очевидно, замещением имидазольного фрагмента молекулой растворителя. Для обоих полусэндвичей зафиксирован процесс замедления инверсии шестичленного металлацикла $-\text{M}-\text{Cp}-\text{CPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-(\text{M})$, причем в случае $\text{M} = \text{Ti}$ барьер инверсии почти на 2 ккал/моль ниже, чем для Zr.

Циркониевый комплекс 18b в растворе ТГФ- d_8 проявляет динамическое поведение, аналогичное имидазольному комплексу 18a. С понижением температуры наблюдается затормаживание инверсии шестичленного псевдо-металлацикла $-\text{Zr}-\text{Cp}-\text{CPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-(\text{Zr})$. В диапазоне температур от 55°C до -60°C изменение значений хим. сдвигов в спектрах ^{13}C для всех сигналов не превышает 0.5 м.д. Исключение составляют сигналы углеродов CH(2,5), для которых это изменение составляет ~ 1 м.д., что также укладывается в обычный температурный сдвиг. Это согласуется с сохранением координации имидазолинового лиганда по атому Zr во всем изученном диапазоне температур. Барьер инверсии металлацикла в данном случае составляет величину: $\Delta G^* = 49.8 (\pm 0.9)$ (кДж/моль) = 11.9 (± 0.2) (ккал/моль).

В отличие от имидазольного аналога для 17b в сольватирующем растворителе не наблюдается обратимого процесса координации-диссоциации имидазолиновой функции к атому металла. Его динамическое поведение в ТГФ полностью аналогично таковому для 18b. Барьер инверсии металлацикла в 17b составляет величину: $\Delta G^* = 46.5 (\pm 0.9)$ (кДж/моль) = 11.1 (± 0.2) (ккал/моль).

Таким образом, данные динамической низкотемпературной спектроскопии ЯМР однозначно показали, что во всех случаях, кроме случая комплекса 17a в ТГФ- d_8 , атом азота гетероциклического фрагмента прочно координирует по атому металла. Единственным процессом, общим для всех комплексов 17a,b и 18a,b, является вырожденная инверсия псевдошестичленного металлацикла $-\text{M}-\text{Cp}-\text{CPh}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-(\text{M})$.

ВЫВОДЫ

1. Впервые найден синтетический путь к [2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]- и [2-(1-метилимидазолин-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиенидам лития и соответствующим цикlopентадиенам. Установлена термическая нестабильность [2-(1-метилимидазолин-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиена и строение продуктов его перегруппировки в соединения дигидропенталенового типа.
2. Изучено взаимодействие названных выше литиевых солей с Me_3SiCl и/или Me_3SnCl . Показано, что
 - a) силилирование имидазолфункционализированной соли проходит ожидаемым образом, причем образуется триметилсилил[2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиен, который был выделен и охарактеризован.
 - b) силилирование имидазолинфункционализированной соли проходит неожиданным образом и приводит к продукту дигидропенталенового строения – 3-{ N -метил- N -[2-(N -триметилсилиламино)этил]амино}-1,1-дифенил-1,2-дигидропенталену.
 - c) при реакции имидазолинфункционализированной соли с триметилхлорстаннаном наряду с ожидаемым триметилстаннил[2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиеном образуется стерически перегруженный бис(триметилстаннил)[2-(1-метилимидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиен.
3. Впервые доказана возможность двойного литиирования 2-метилимидазола с образованием 2-(литиометил)имидазолида лития и установлен факт его медленной самопроизвольной перегруппировки в 1,4(5)-дилитио-2-метилимидазол. Разработан прямой синтетический подход к дилитиевой соли [2-(имидазол-2-ил)-1,1-дифенилэтил]цикlopентадиена.
4. Получены и охарактеризованы четыре новых полусэндвичевых комплекса титана(IV) и циркония(IV): $[\eta^5:\eta^1\text{-}\kappa N\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{-(Imid-2-yl)}]\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; Imid = 1-метилимидазол-, 1-метилимидазолин-).
5. Кристаллические структуры $[\eta^5:\eta^1\text{-}\kappa N\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{-(1-метилимидазол-2-ил)}]\text{TiCl}_3$ и $[\eta^5:\eta^1\text{-}\kappa N\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{-(1-метилимидазолин-2-ил)}]\text{ZrCl}_3$ установлены методом РСА. Найдено, что атом азота гетероциклического фрагмента координирует по атому металлов.
6. Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР установлено, что в растворах всех полученных комплексов гетероциклический фрагмент координируется незамещенным атомом азота по металлическому центру. Обратная внутримолекулярная диссоциация-координация установлена только для $[\eta^5:\eta^1\text{-}\kappa N\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{-(1-метилимидазол-2-ил)}]\text{TiCl}_3$ в ТГФ-д₈. Процессом, общим для всех комплексов, является вырожденная инверсия псевдо-шестичленного металлапицкля -M-Cp-CPh₂-CH₂-C-N-(M).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Д. П. Крутъко, М. В. Борзов, Луньюй Ляо, Ваньли Нé, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, Д. А. Леменовский. 1-Метилимидазол-2-ил-функционализированные циклопентадиенильные комплексы титана и циркония. Кристаллическая структура $[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{-(1-MeC}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{)}]\text{TiCl}_3$. Изв. АН, Сер. хим., (9), 1521-1527 (2006).
2. Borzov M. V., Liao Longyu, Krut'ko D. P., Lemenovskii D. A., Churakov A. V., Nie Wanli, Shi Zhen. Imidazolyl Side-Chain Functionalized Cyclopentadienyl Ligands along with Zr(IV) and Ti(IV) Half-Sandwich Complexes Derived from Them. Book of abstracts of the “5th National Conference on Coordination Chemistry” and the “8th National Conference on Bioinorganic Chemistry”. Guangzhou, China, November 18 – 22, 2005, p. 346.
3. L.-Y. Liao, M. V. Borzov, D. P. Krut'ko, W.-L. Nie, Z. Shi. New imidazole- and imidazoline side-chain functionalized cyclopentadienyl ligands for organometallic syntheses. Book of abstracts of the “XXII International Conference on Organometallic Chemistry”. Zaragoza, Spain, July 23 – 28, 2006, p. P106.
4. M. V. Borzov, D. P. Krut'ko, L.-Y. Liao, W.-L. Nie, Z. Shi, A. V. Churakov. New half-sandwich complexes of titanium and zirconium imidazole side-chain functionalized cyclopentadienyl ligand. Book of abstracts of the “XXII International Conference on Organometallic Chemistry”. Zaragoza, Spain, July 23 – 28, 2006, p. P163.

Принято к исполнению 21/09/2006
Исполнено 22/09/2006

Заказ № 648
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56

www.autoreferat.ru

