



Высшая школа экономики

Факультет химии

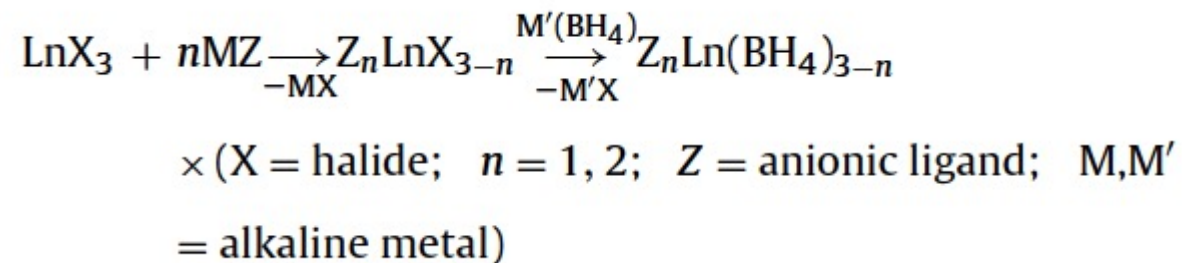
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Лаборатория металлоорганического катализа (№ 8)

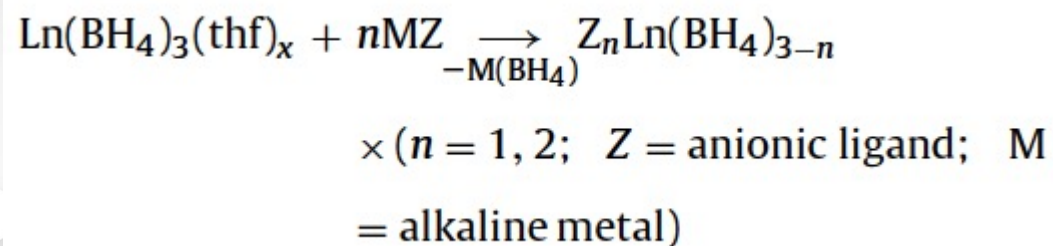
Боргидридные комплексы редкоземельных элементов с органическими лигандами

Аракелов Сергей Теймуразович

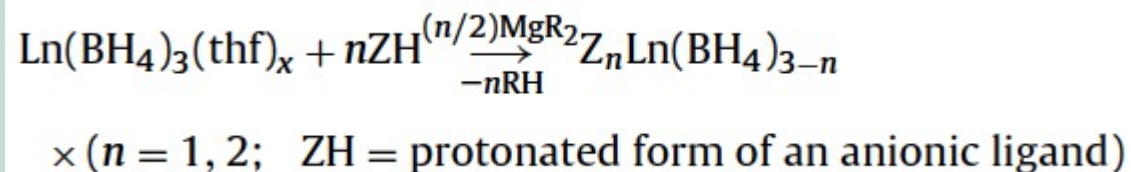
Основные методы получения металлоорганических производных



Прямая замена лигандов (как правило, галогенидов) на боргидриды

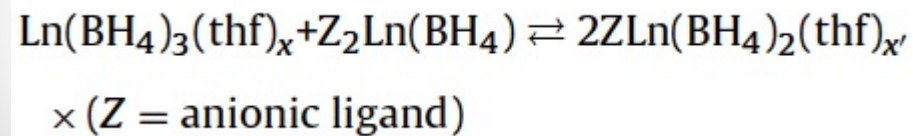


Использование сольватированных ТГФ боргидридов

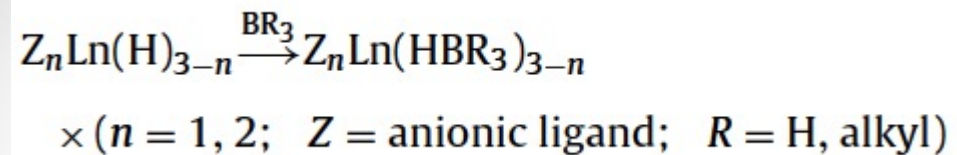


‘Боргидрид-алькильный путь’

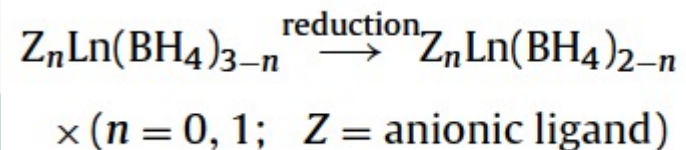
Основные методы получения металлоорганических производных



Сопропорционирование



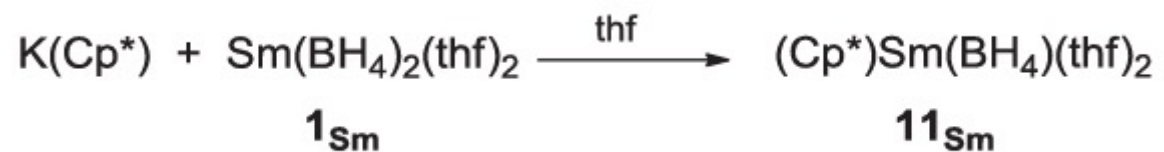
Реакция гидрида с боранами



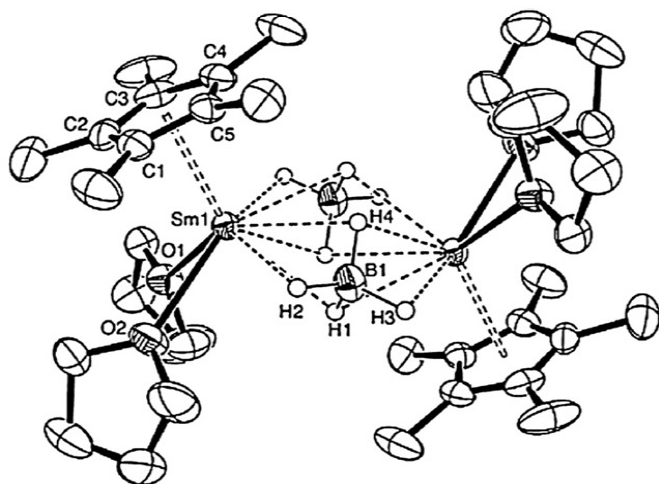
Восстановление (для двухвалентных лантанидов)

Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Известен комплекс самария (II) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)



- Структура димерная, каждый боргидрид тридентатный для одного атома самария и монодентатный для другого:

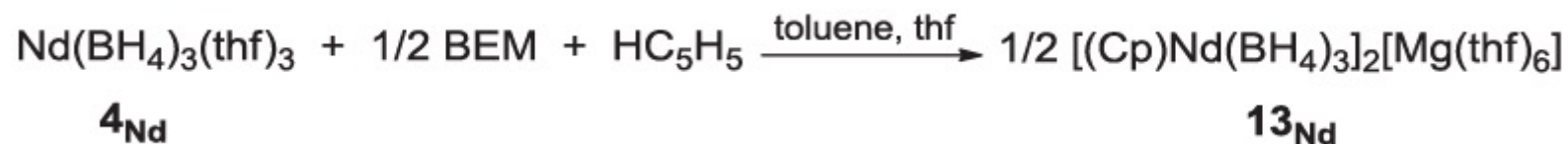


Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

Трёхвалентных производных гораздо больше

- Ионный комплекс $[(\text{Cp})\text{Nd}(\text{BH}_4)_3]_2[\text{Mg}(\text{thf})_6]$ (BEM = (n-Bu)Mg(Et))

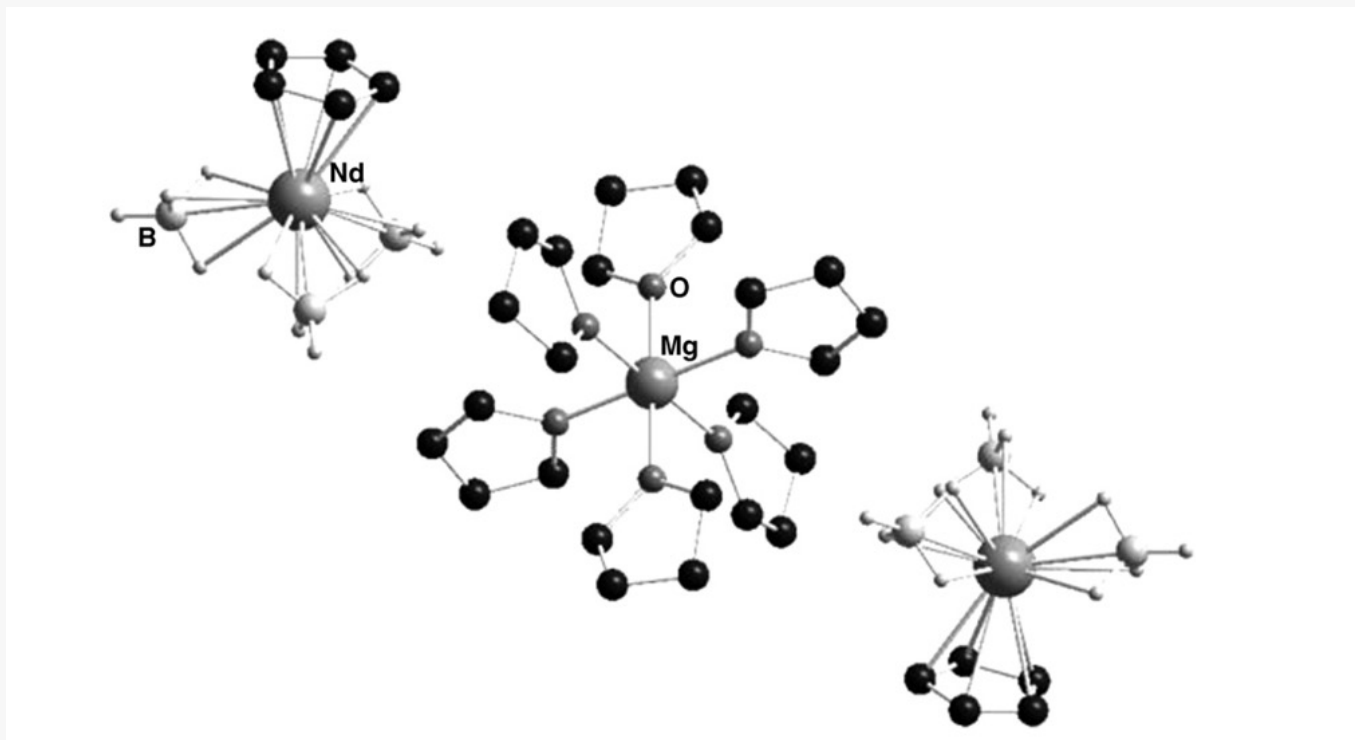
Аналогичный комплекс с Ph_3Cp также был получен и описан



- Прямой связи 'анион-катион' нет, все 3 боргидрида тридентатны, а ион $\text{Mg}(\text{II})$ сольватирует 6 молекул ТГФ, демонстрируя своё сродство к кислороду

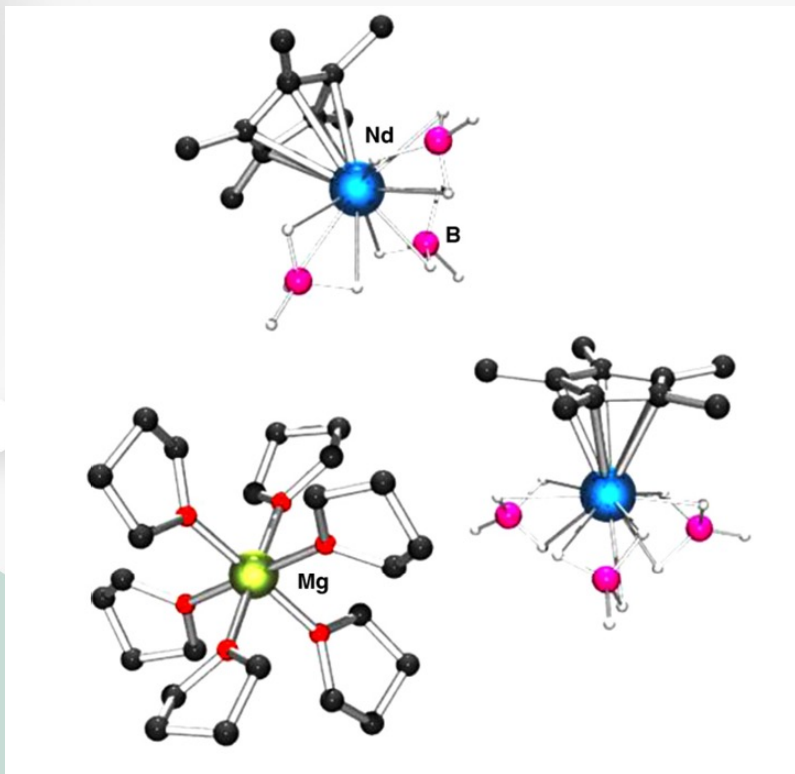
Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Структура комплекса $[(\text{Cp})\text{Nd}(\text{BH}_4)_3]_2[\text{Mg}(\text{thf})_6]$



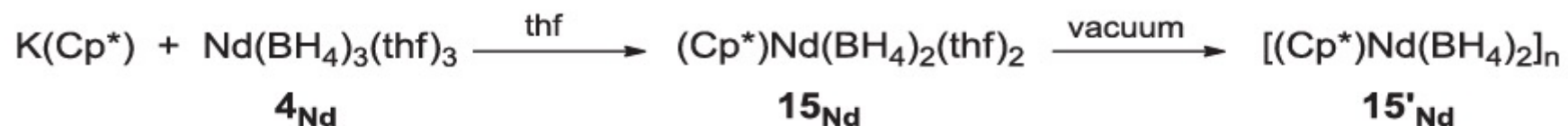
Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Схожие комплексы с более объёмным цикlopентадиенилом также были выделены: $[(\text{Cp}^*)\text{Ln}(\text{BH}_4)_3]_2[\text{Mg}(\text{thf})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$)



Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Нейтральные комплексы Nd

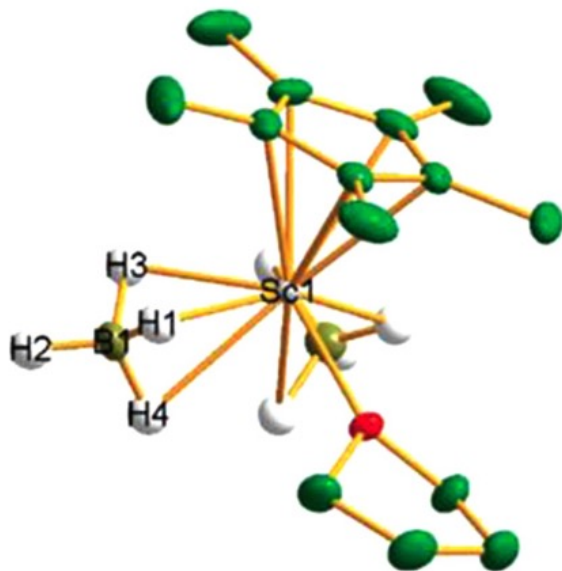


В сольвате боргидрид-анионы координируются по-разному (бидентатно и тридентатно). При удалении ТГФ происходит полимеризация.

- Метатезисом были получены аналогичные комплексы для La, Sc (в комплексе $(\text{Cp}^*)\text{Sc(BH}_4)_2(\text{thf})$ захватывается 1 молекула ТГФ из-за небольших размеров скандия).
- Полимерные соединения типа $[(\text{Cp}^*)\text{Ln(BH}_4)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Dy, Yb}$) были получены при реакции $\text{LnCl(BH}_4)_2$ и KCp^* (1:1)

Монозамещённые циклопентадиенильные комплексы

- Структура комплекса $(\text{Cp}^*)\text{Sc}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})$. Стоит отметить, что здесь, в отличие, от комплексов Nd и La оба боргидрида тридентатные.

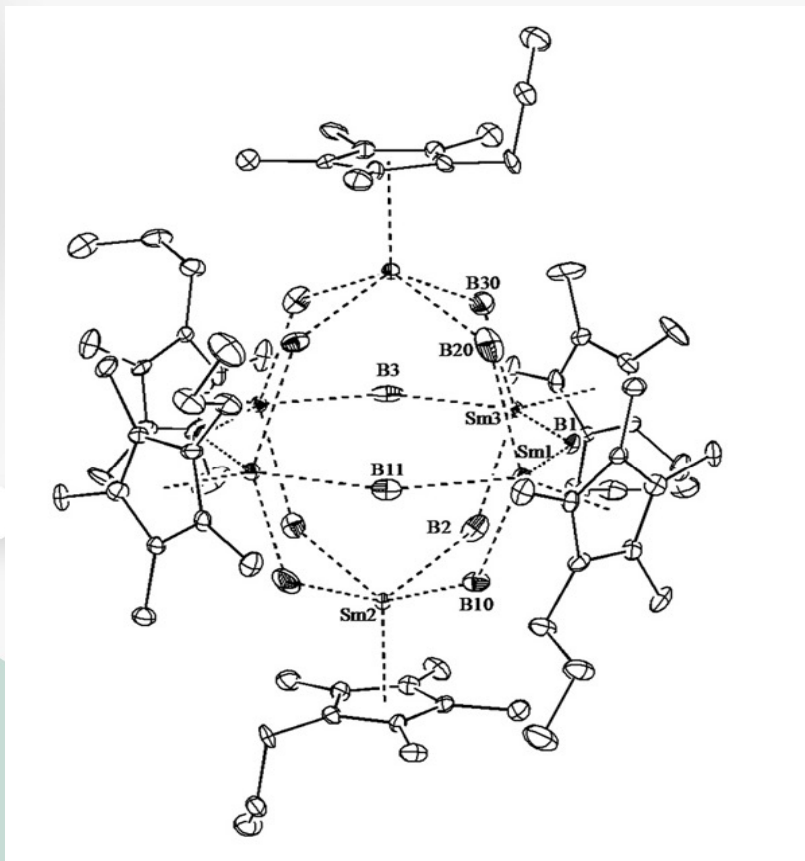


Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Серия комплексов $(\text{Cp}^{*'})\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_n$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$, $n=1$; $\text{Ln}=\text{Nd}$, $n=2$; $\text{Cp}^{*'} = \text{C}_5\text{Me}_4(n\text{-Pr})$) была получена реакциями метатезиса. При попытке перекристаллизации из толуола были получены гексамеры $[(\text{Cp}^{*'})\text{Ln}(\text{BH}_4)_2]_6$. Их структуру можно описать так: 2 катиона $[(\text{Cp}^{*'})_3\text{Ln}_3(\text{BH}_4)_5]$ связаны 2 боргидрид-анионами. От схожих комплексов, например $[(\text{Cp}^*)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]$ можно ожидать такого же поведения.

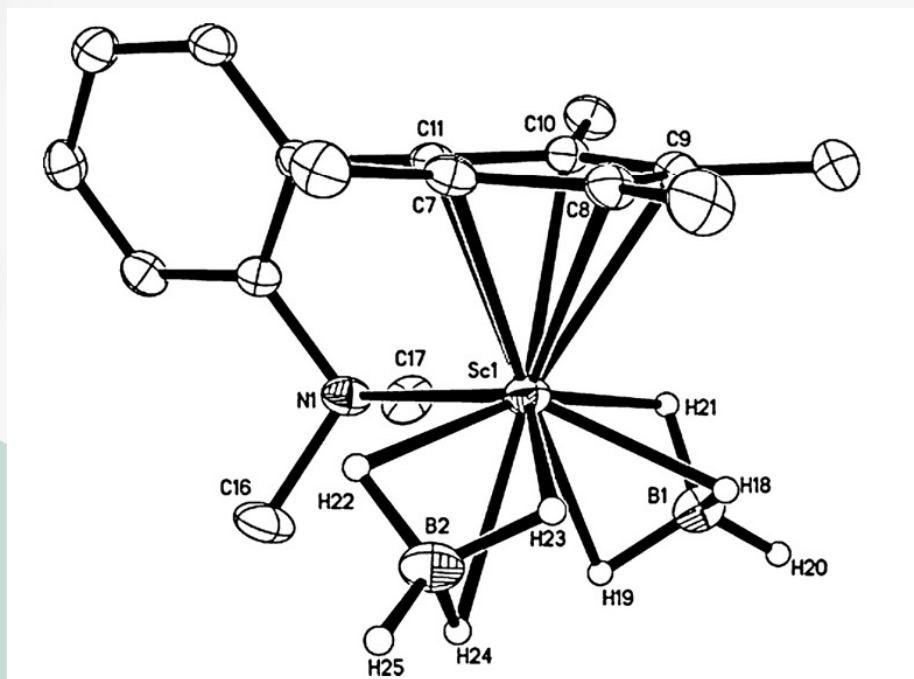
Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- Структура комплекса $[(\text{Cp}^{*'})\text{Sm}(\text{BH}_4)_2]_6$



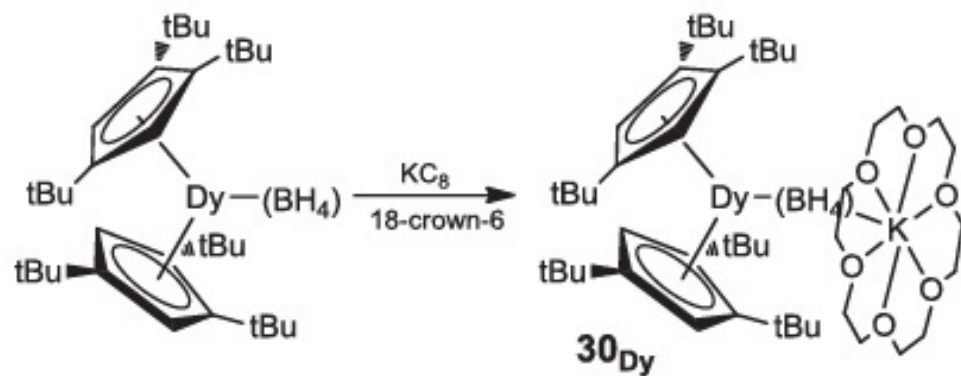
Монозамещённые цикlopентадиенильные комплексы

- 2 комплекса $(C_5Me_4-C_6H_4-o-NMe_2)Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Sc, Sm$), полученные реакцией метатезиса, являются одновременно нейтральными и несольватированными, так как атом азота хелатируется:



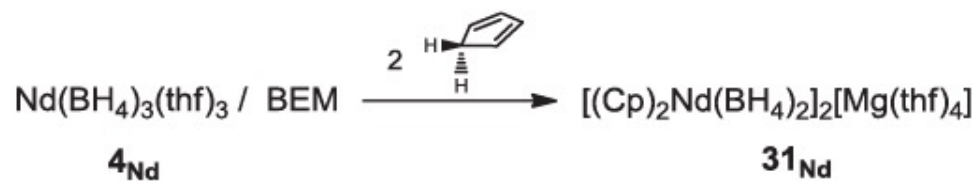
Бис циклопентадиенильные комплексы

- Известен комплекс $(1,2,4\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{Cp})_2\text{Dy}(\text{BH}_4)$, один из немногих представителей двухвалентных бис Ср-комплексов. Получают его довольно специфически:

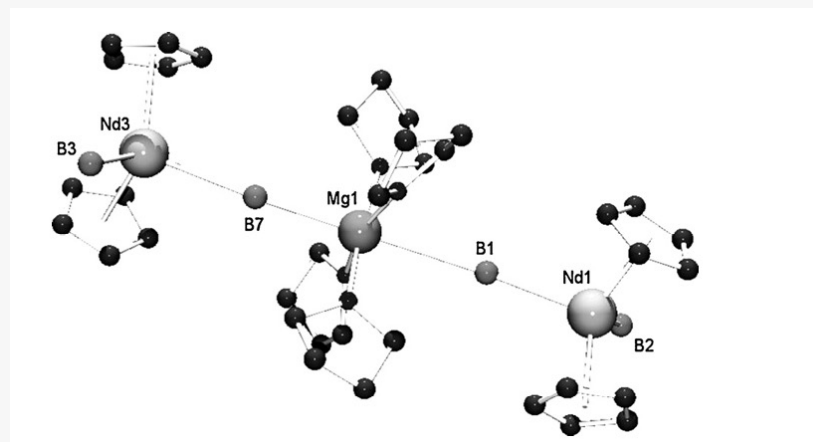


Бис циклопентадиенильные комплексы

- По аналогии с моноциклопентадиенильным комплексом получают дизамещённый анионный комплекс Nd:

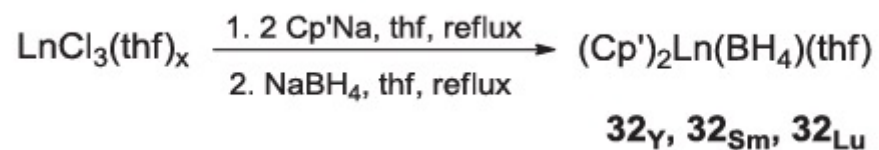


- Его структура отличается от монозамещённого комплекса, есть связь между анионами и катионом, боргидридные мостики биндетнатные для обоих металлов:

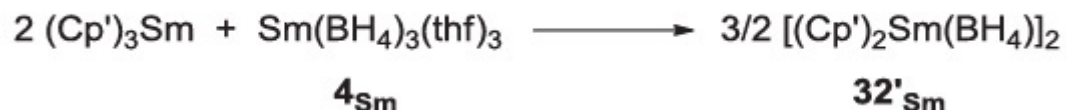


Бис циклопентадиенильные комплексы

- Из хлоридов в 2 стадии можно получить сольватированные металлоцены ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4(\text{t-Bu})$):



Для производного самария описан способ получения несольватированного комплекса реакцией сопропорционирования:



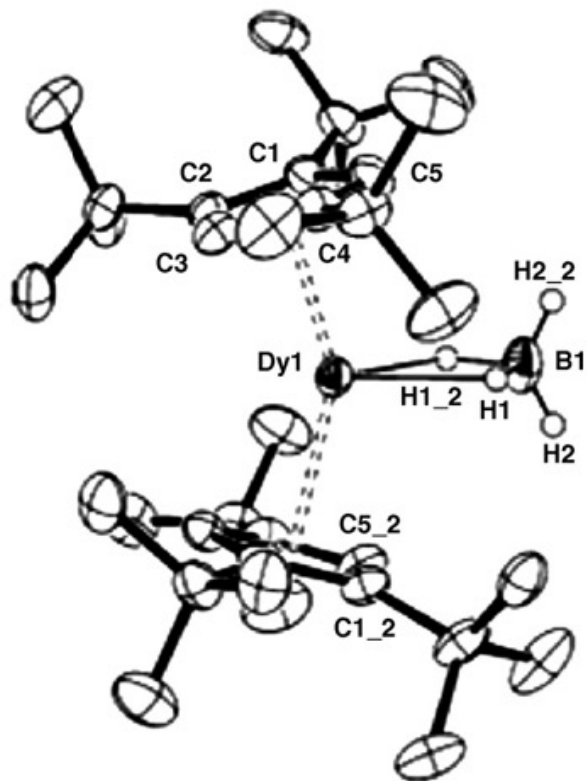
Бис циклопентадиенильные комплексы

- Неодимоцен $(\text{Cp}^{\text{Q}})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)$ ($\text{Cp}^{\text{Q}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) мономерен, так как кислород координируется металлом. Получают комплекс реакцией метатезиса.
- Стерически нагруженный $(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Dy}$; $\text{Cp}^{\text{ttt}} = \text{C}_5\text{H}_2\text{-t-Bu}_3\text{-1,2,4}$) также мономерный, получается реакцией метатезиса.

Оба типа комплексов интересны не только тем, что они являются одними из немногих представителей несольватированных производных, но интересно и то, что боргидрид-анионы в них бидентатные.

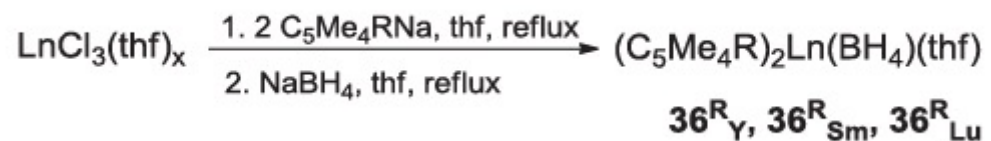
Бис циклопентадиенильные комплексы

Строение комплекса $(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Dy}(\text{BH}_4)$



Бис циклопентадиенильные комплексы

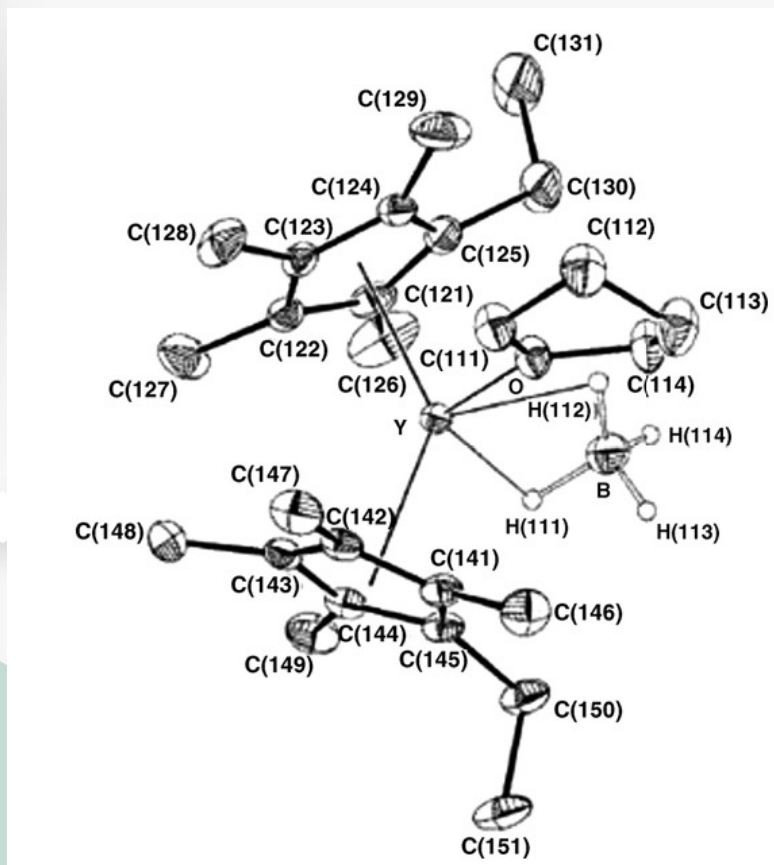
- Получено и описано целое семейство алкилированных производных металлоценов боргидридов $(C_5Me_4R)_2Ln(BH_4)(thf)$ ($Ln = Y, Sm, Lu$; $R = H, Me, Et, Pri$), получены комплексы из хлоридов:



- От размеров атома зависит координация боргидрида: при $R = Et$, $Lm = Y$ – бидентатный; $R = Me$, $Lm = Sm$ - тридентатный

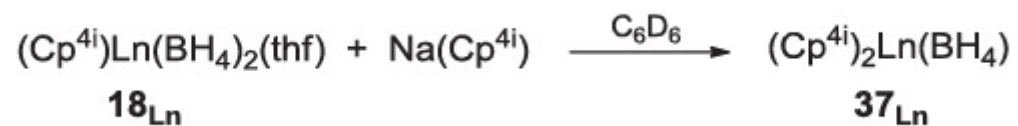
Бис циклопентадиенильные комплексы

- Строение комплекса $(C_5Me_4R)_2Ln(BH_4)(thf)$



Бис циклопентадиенильные комплексы

- Металлоцены ранних лантаноидов (Nd, Sm) могут образовывать несольватированные мономерные комплексы, например, $(Cp^{4i})_2Ln(BH_4)$ ($Ln = Nd, Sm$).
- Получают из полусэндвичевых соединений:



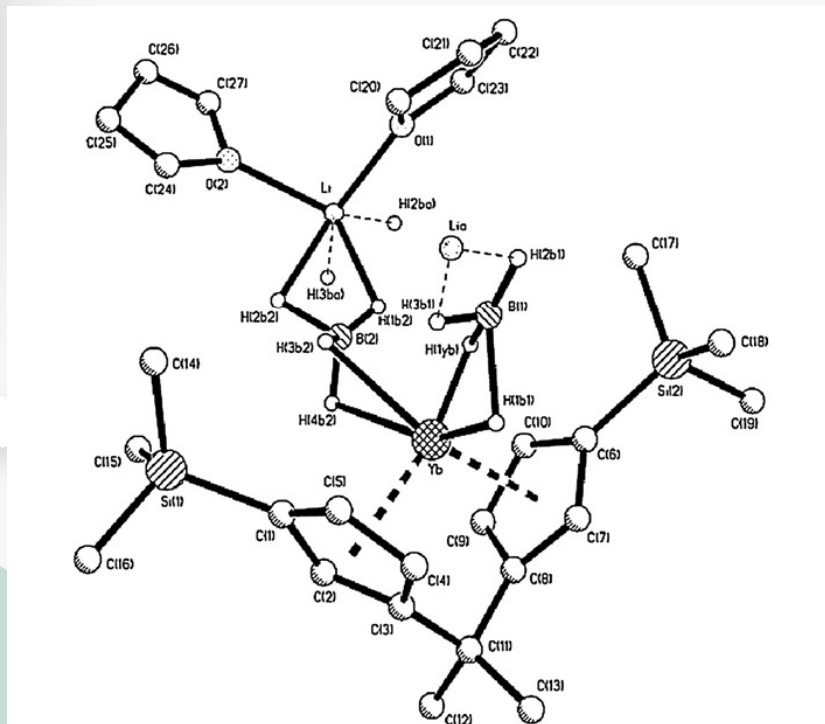
- Боргидридный лиганд тридентатный

Анса-циклопентадиенильные комплексы

- Анса-иттербоцен $[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3)_2\text{Yb}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{thf})_2]$
- Получают реакцией YbCl_3 сначала с $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3)_2\text{Li}_2$, а затем с избытком LiBH_4
- Полимерная структура
- Боргидрид-анионы бидентатны по отношению к Li и Yb

Анса-циклопентадиенильные комплексы

- Структура $[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3)_2\text{Yb}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{thf})_2]$,
- угол (Cp–Yb–Cp)= 111.0°

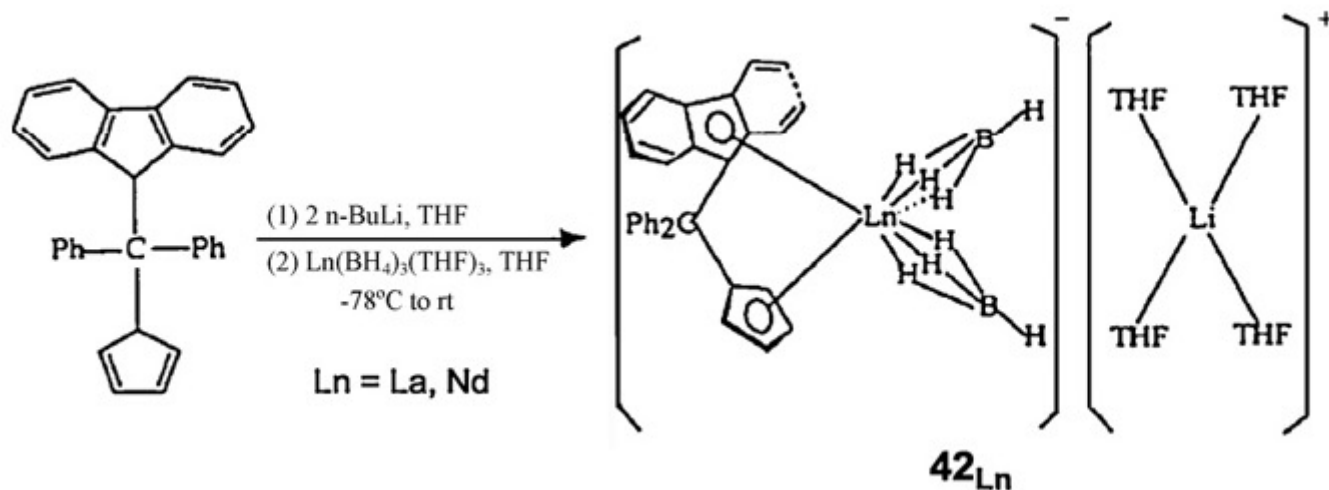


Анса-циклопентадиенильные комплексы

- Мономерный $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_3-3\text{-SiMe}_3)_2\text{Yb}(\text{BH}_4)(\text{thf})$ был получен реакцией хлор-иттербоцена с $\text{Li}(\text{BH}_4)$ в Et_2O
- Угол $(\text{Cr}-\text{Yb}-\text{Cr}) = 121.5(2)^\circ$ - силиловый мостик более гибкий
- Боргидрид тридентатный
- Был получен аналогичный комплекс Nd , но уже реакцией метатезиса.

Флуоренильные комплексы

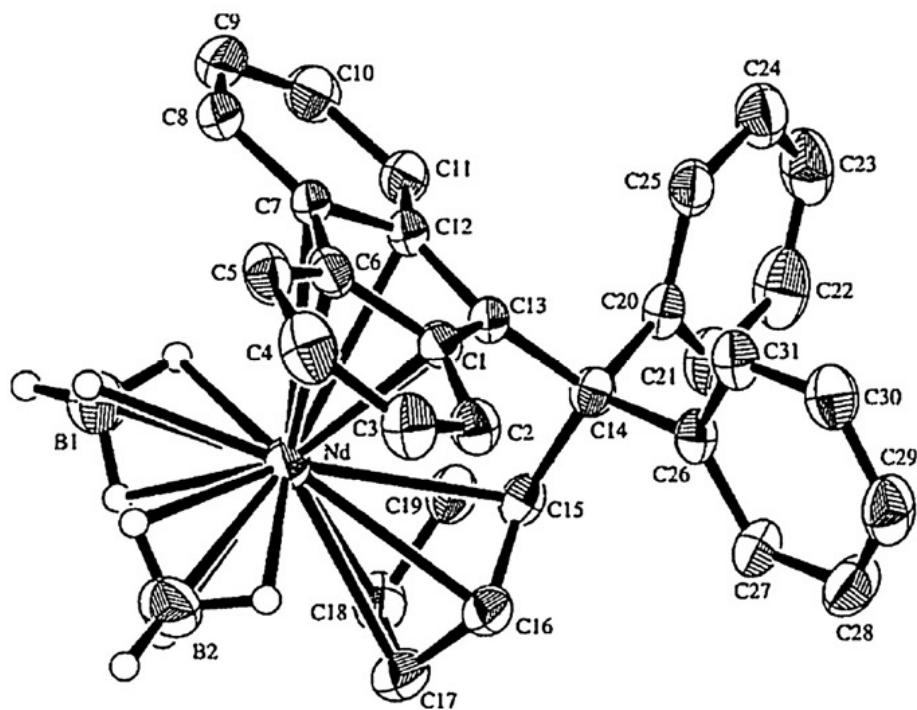
- Комплекс, содержащий флуоренильный лиганд:



- Является разновидностью анса-циклопентадиенильных комплексов

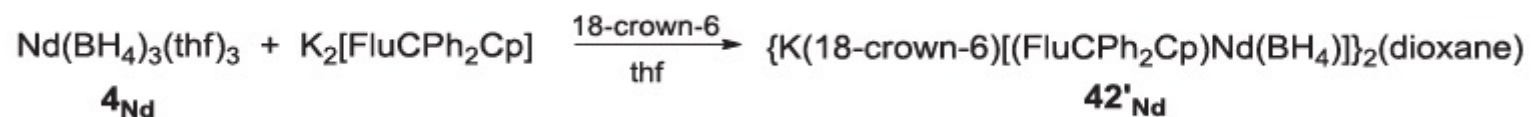
Флуоренильные комплексы

- Строение аниона $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)]^-$
- Оба боргидрида тридентатные

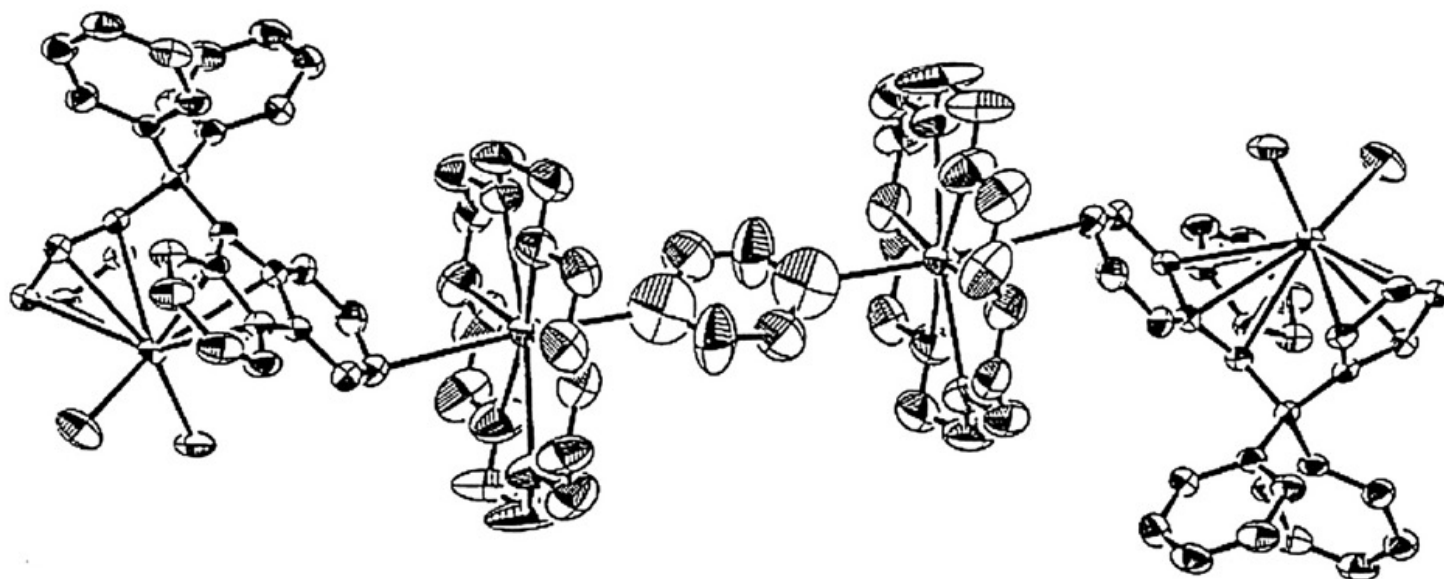


Флуоренильные комплексы

При добавлении краун-эфира образуется анионный комплекс:

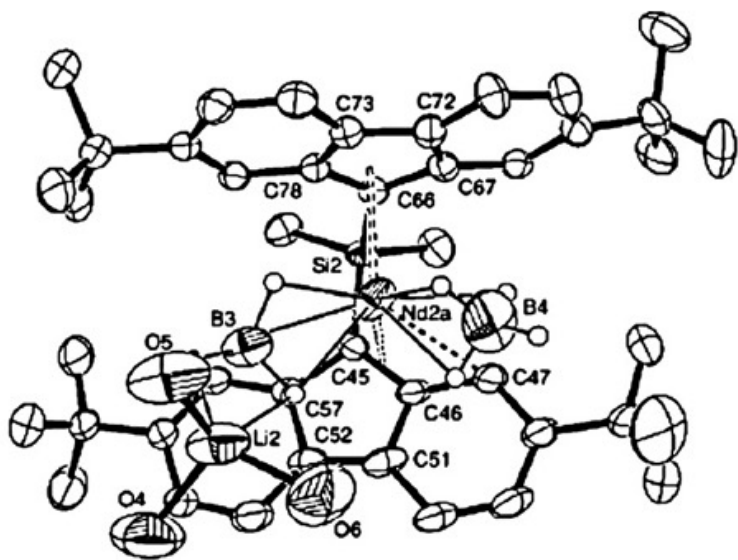


- Очень необычное строение (связь K^+ с Flu^-)



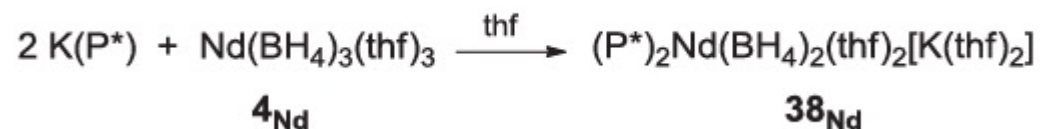
Анса-флуоренильные комплексы

- Анса-флуоренильный комплекс $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2[\text{Li}(\text{thf})] \cdot 0.5\text{LiBH}_4$ был получен реакцией соли $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Li}_2(\text{thf})_2$ с $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3$
- Стерически стабилизированный анса-флуоренильный комплекс $[\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-Bu}^t_2\text{C}_{13}\text{H}_6)_2]\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{BH}_4)\text{Li}(\text{ether})_3$:



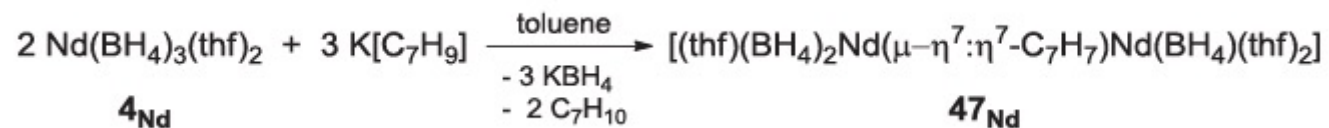
Бис фосфолиловые комплексы

- Схожи с бис циклопентадиенильными комплексами
- $[\text{K}(\text{thf})_2][(\text{P}^*)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ ($\text{P}^* = \text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$), этот лиганд намного менее донорный, чем обычный Cp^*

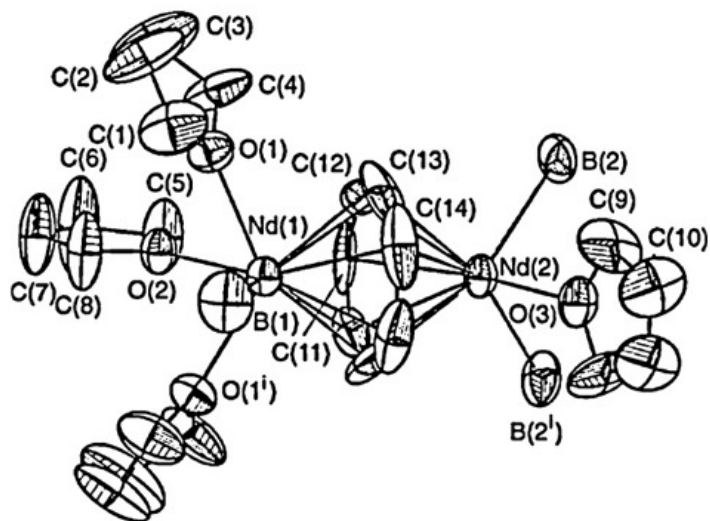


Циклогептатриенильные комплексы

- Получается при взаимодействии соли и боргидрида:

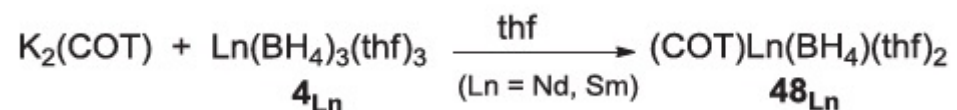


- Структурная особенность: металлы окружают лиганд, а не наоборот

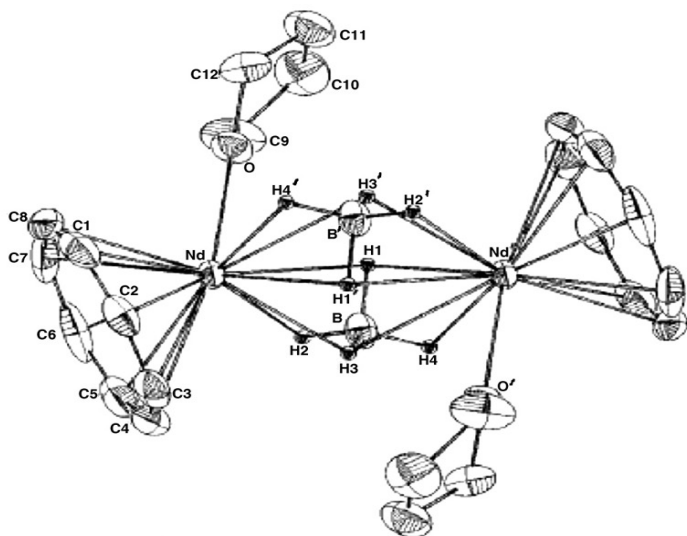


Циклооктатетраенильные комплексы

Получение по реакции обмена (COT = C₈H₈):

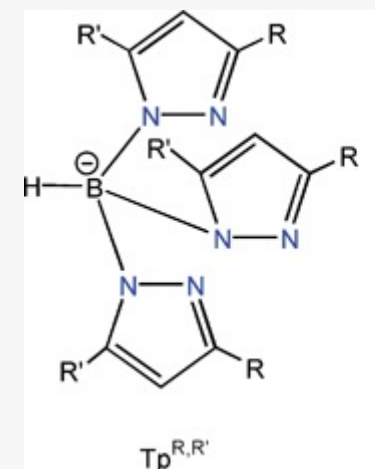
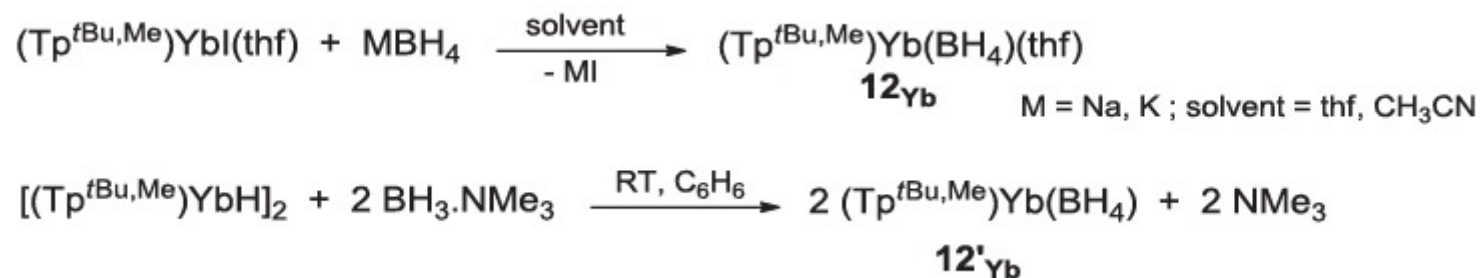


- Есть так же самариевый аналог
- При перекристаллизации получается димер $[(\text{COT})\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{thf})]_2$



Пиразолилборатные комплексы

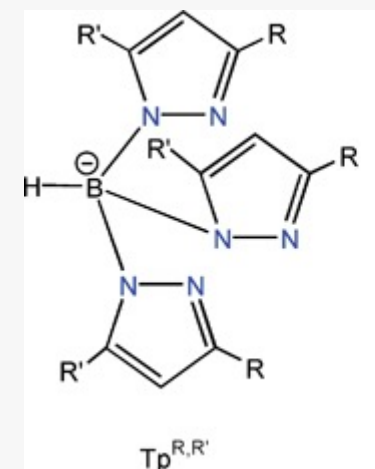
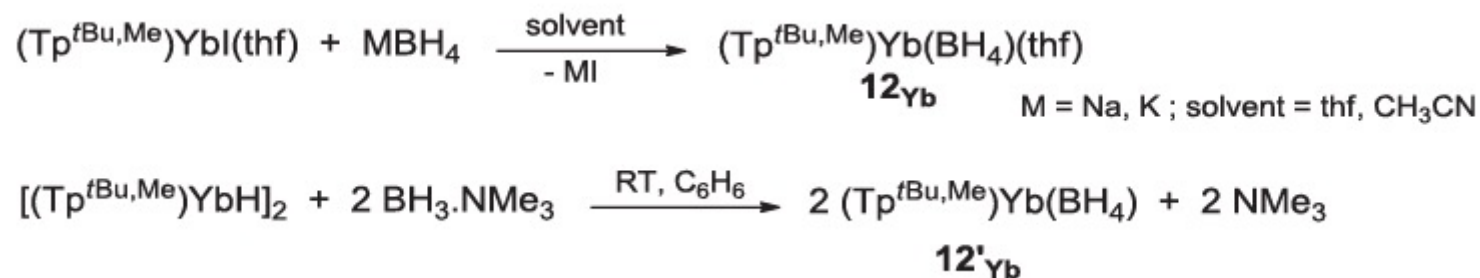
- Синтез сольватированного и несольватированного комплексов Yb(II):



- R = t-Bu; R' = Me
- Сольватированный комплекс является стабильным мономером

Пиразолилборатные комплексы

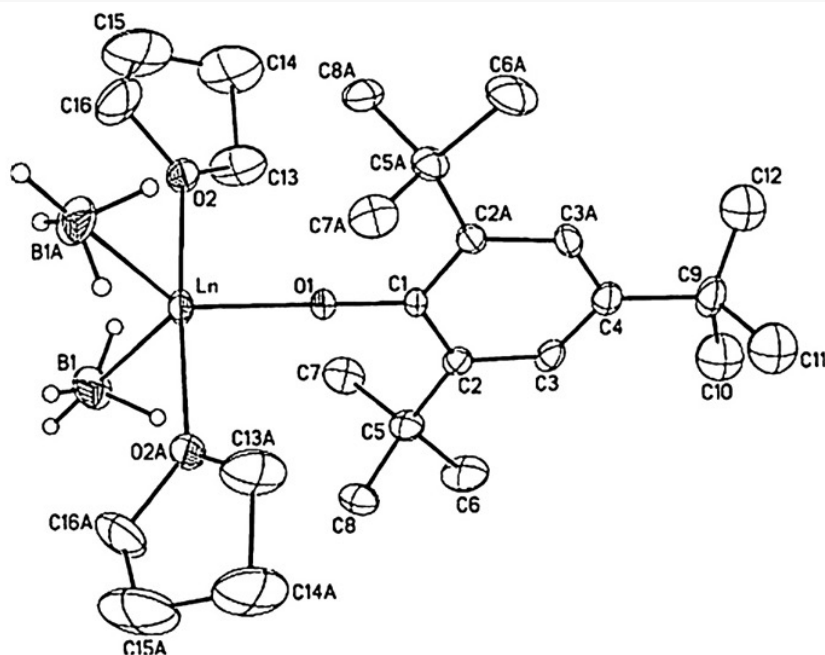
- Синтез сольватированного и несольватированного комплексов Yb(II):



- R = t-Bu; R' = Me
- Сольватированный комплекс является стабильным мономером

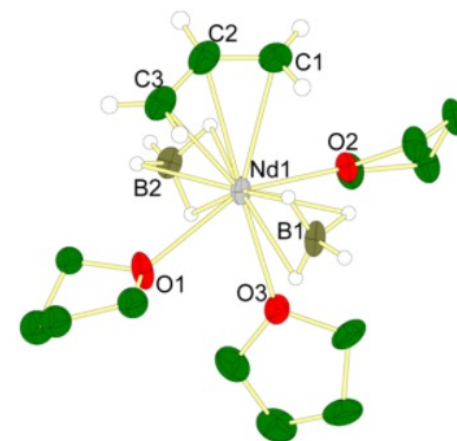
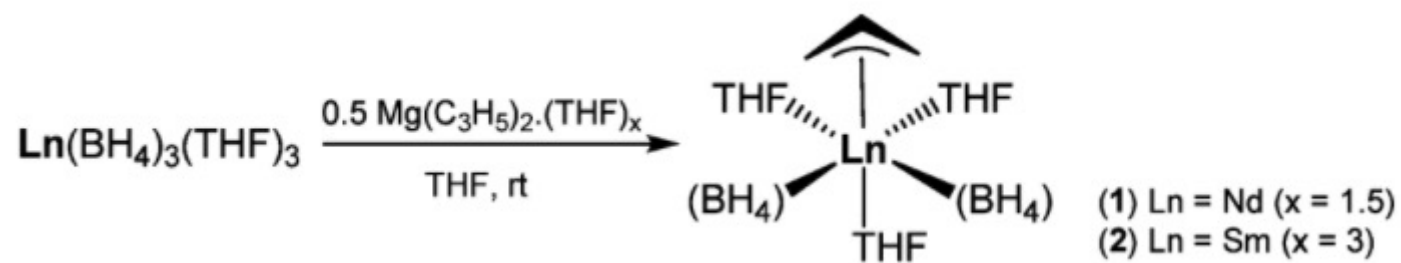
Алкоксидные комплексы

- При смешении LnCl_3 , NaBH_4 and $\text{Ar}^{\text{ttt}}\text{ONa}$ ($\text{Ar}^{\text{ttt}} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-But}_3\text{-2,4,6}$) в отношении 1:3:1 образуются алкоксидные комплексы $(\text{Ar}^{\text{ttt}}\text{O})\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Er}$)



Аллильные комплексы

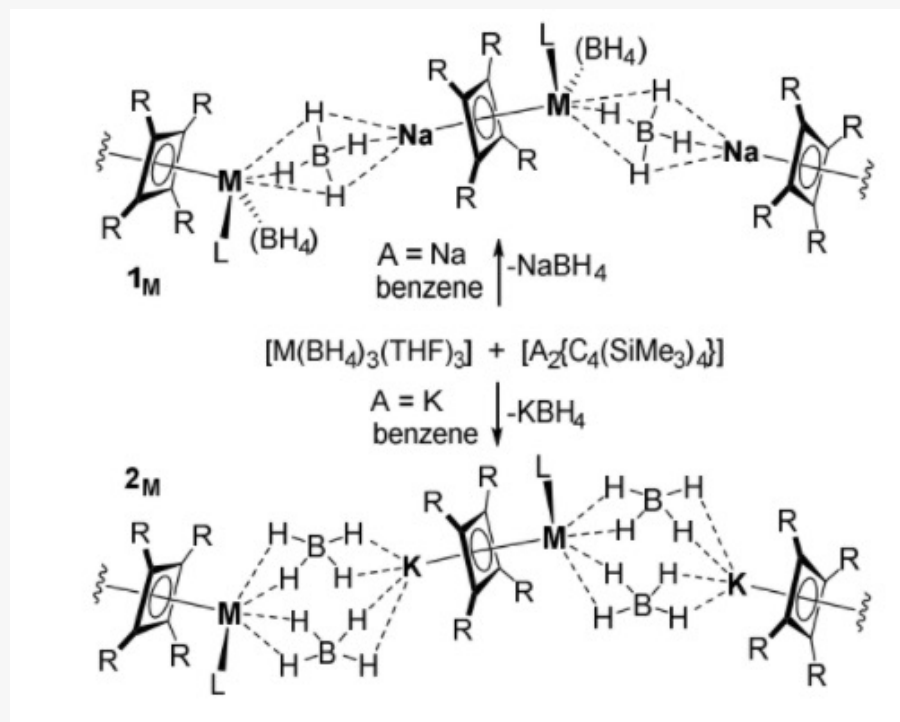
- Известны смешенные аллильные боргидридные комплексы для Sm, Nd, синтезирующиеся реакцией обмена с 0.5 эквивалента диаллилмагния в тетрагидрофуране:



- Оба комплекса мономерны, в них боргидрид тридентатный

Циклобутадиенильные комплексы

- При синтезе циклобутадиенильных комплексов иттрия и диспрозия образуются полимерные соединения, причём характер щелочного металла влияет на структуру полимера:



Циклобутадиенильные комплексы

- Рассмотрим образовавшиеся соединения на примере солей диспрозия
- $[\text{Dy}\{\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4\}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})\text{Na}]$, боргидридный мостик бидентатный, один атом водорода связывает Dy, другой – Na, другой боргидрид тридентатный, связывает только Dy
- $[\text{Dy}\{\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4\}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})\text{K}]$, здесь боргидридных мостиков два, по 2 атома водорода идут на калий и диспрозий.