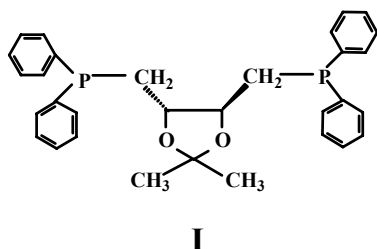


FULLERENE-METAL COMPLEXES WITH OPTICALLY ACTIVE LIGAND (+)DIOP

Tsikalova M.V., Filatov A.I., Bashilov V.V., Sokolov V.I., Novikov Yu.N.*

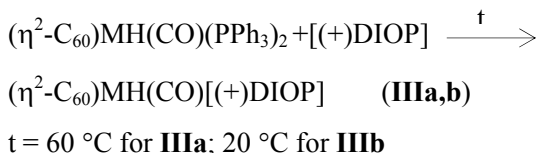
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, 28 Vavilov St., Moscow 119991, Russia

Recently many η^2 -bonded fullerene metal complexes have been synthesized. However, just few complexes with optically active ligands are known, metals being palladium¹ and platinum². Now we expanded this approach to the synthesis of analogous iridium and rhodium η^2 -bonded C₆₀ complexes with the same enantiomeric ligand 2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-ethane, (+)DIOP (**I**).



Synthesis of these compounds has been carried out by two methods. According to the first one (Scheme 1), the direct exchange of two PPh₃ ligands in complexes (η^2 -C₆₀)MH(CO)(PPh₃)₂ (**IIa,b**) for a molecule of (+)DIOP was performed to afford (η^2 -C₆₀)MH(CO)[(+DIOP)] (**IIIa,b**), M = Ir (**a**) or Rh (**b**).

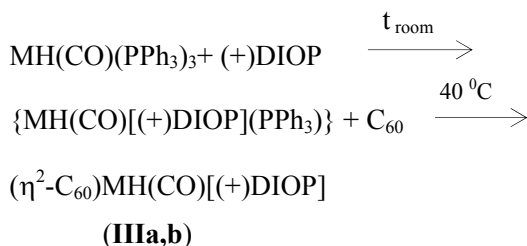
Scheme 1



The second method consists of the two steps (Scheme 2). Firstly, two PPh₃ ligands in

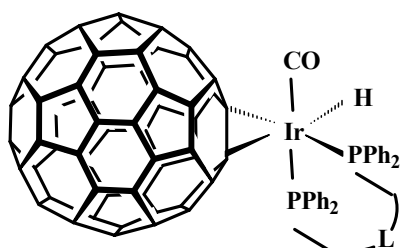
MH(CO)(PPh₃)₃ are exchanged for (+)DIOP and, secondly, solid fullerene is added to the solution.

Scheme 2



Both methods were shown to give complexes **IIIa,b** but the first one is preferable, being more selective and leading to one product only. Reaction of **I** with **IIa,b** gave green-colored complexes **IIIa,b** whose structure was established by IR and NMR (¹H, ³¹P) spectroscopy. Two non-equivalent phosphorus atoms were observed in ³¹P-{¹H} spectra. ¹H NMR reveal a H-signal of the hydride H. The observed multiplicity and magnitudes of spin-spin coupling constants evidence that hydride is in cis-position to both P atoms. That means that two fullerene C atoms, hydride H, one P atom, and the metal (Rh or Ir) are forming the equatorial plane of the molecule while CO and the second P atom are situated over and under this plane as shown on the Fig. 1. The second method gives **IIIa,b** as main product. However, another metal complex is also present as a by-product. Its structure is under investigation. Thus, substitution of monodentate PPh₃ in **IIa,b** for a bidentate (+)DIOP induces the change of configuration environment of the metal atom.

* e-mail novik@ineos.ac.ru; Fax 7(095)-1355085



IIIa

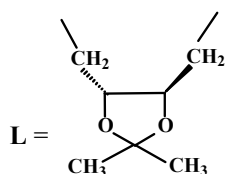


Fig. 1

Authors wish to acknowledge for financial support Ministry of Industry and Science (projects

40.01.1.1.1147 and 41.002.1.1.1405), Russian Academy of Sciences (Project "Kvant") and RFBR (grant 03-03-32695).

References

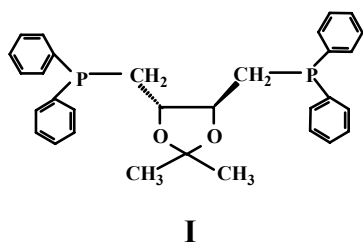
1. Bashilov V.V., Petrovskii P.V., Sokolov V.I. "Synthesis of the first optically active organometallic fullerene derivative by η^2 -functionalization of buckminsterfullerene by Pd(0) complexes" *Izv. RAN., Ser. Chem.*, 1993; (2): 428-429.
2. Bashilov V.V., Petrovskii P.V., Sokolov V. I., Dolgyshin F.M., Yanovskii A.I., Strychkov Yu.T. "Chiral derivatives of exo-metallofullerenes: synthesis and X-ray study of the solvate of the platinumfullerene cluster with cyclooctene, η^2 -C₆₀Pt(+)-DIOP]·C₈H₁₄" *Izv. RAN., Ser. Chem.*, 1996; (5): 1268-1273.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФУЛЛЕРЕНОВ С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ (+)DIOP

Цикалова М.В., Филатов А.И., Башилов В.В., Соколов В.И., Новиков Ю.Н.*

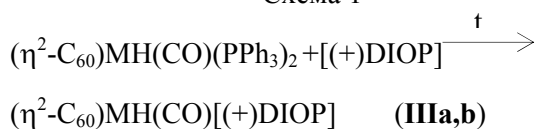
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, 28 ул. Вавилова, Москва 119991, Россия

В настоящее время известно немало металлокомплексов фуллеренов с η^2 -координацией фуллерена на атоме металла. Однако имеется лишь несколько примеров комплексов фуллерена с оптически активными лигандами, причем все эти примеры относятся к платиновым и палладиевым комплексам^{1,2}. В развитие химии металлокомплексов фуллеренов, содержащих в координационной сфере металла оптически активный лиганд была исследована возможность получения иридиевых и родиевых комплексов фуллерена C_{60} с оптически активным лигандом 2,3-О-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис-(дифенилфосфино)этаном, (+)DIOP (**I**).



Синтез комплексов осуществлялся двумя методами. По первому методу (схема 1) проводилась реакция прямого обмена двух трифенилфосфиновых лигандов в комплексах $(\eta^2-C_{60})Mn(CO)(PPh_3)_2$ (**IIa,b**), здесь и далее **a** $M=Ir$, **b** $M=Rh$) на молекулу (+)DIOP, которая приводила к образованию $(\eta^2-C_{60})Mn(CO)[(+)\text{DIOP}]$ (**IIIa,b**).

Схема 1

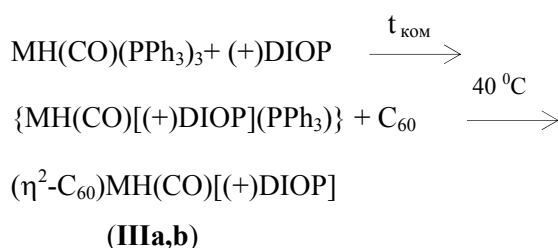


$t = 60^\circ\text{C}$ для **IIIa**; 20°C для **IIIb**

Второй метод состоит из двух стадий (схема 2). На первой стадии проводится реакция обмена двух трифенилфосфиновых

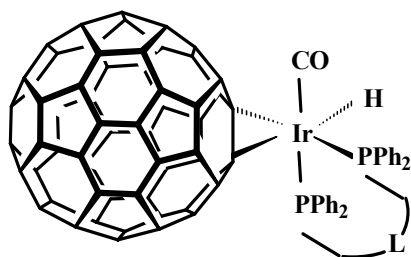
лигандов в комплексе $Mn(CO)(PPh_3)_3$ на (+)DIOP и на второй стадии к раствору образовавшегося комплекса добавляется твердый фуллерен.

Схема 2

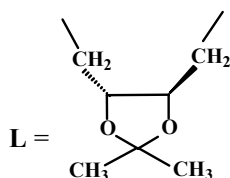


Было установлено, что оба метода приводят к образованию комплексов **IIIa,b**, однако первый метод более предпочтителен, поскольку он является более селективным и приводит только к одному продукту. Так, при реакции **I** с **IIa,b** были получены комплексы **IIIa,b** зеленого цвета, строение которых было установлено на основании данных ЯМР (^1H и ^{31}P) и ИК спектроскопии. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ наблюдаются сигналы, относящиеся к двум неэквивалентным атомам фосфора. По данным ЯМР ^1H спектроскопии имеется сигнал гидридного водорода. Наблюдаемая мультиплетность и величины констант расщепления свидетельствуют о том, что гидридный водород находится в цис-положении к обоим атомам фосфора. Это указывает, что в **IIIa,b** два атома углерода молекулы фуллерена, гидридный водород и один атом фосфора молекулы (+)DIOP образуют экваториальную плоскость, в которой расположен атом Rh или Ir, а CO-группа и второй атом фосфора молекулы (+)DIOP расположены над и под этой плоскостью, т.е. находятся в транс-положении друг к другу, как это показано ниже на рисунке.

* e-mail novik@ineos.ac.ru; Fax 7(095)-1355085



IIIa



При использовании второго метода основными продуктами также являются комплексы IIIa,b. Однако, наряду с ними, образуется еще один комплекс, строение которого в настоящее время устанавливается.

Таким образом, замещение монодентатных лигандов PPh₃ в комплексах IIIa,b на бидентатный лиганд (+)DIOP

сопровождается изменением конфигурационного окружения атома металла.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку данных исследований Минпромнауки РФ (контракты №№ 40.012.1.1.1147 и 41.002.1.1.1405), Российской Академии наук (проект "Квант") и РФФИ (грант № 03-03-32695).

Литература.

1. Башилов В.В., Петровский П.В., Соколов В.И. Синтез первого оптически активного металлоорганического фуллеренового производного η^2 -функционализацией бакминстерфуллерена комплексами Pd(0). Изв. АН, Сер.хим., 1993; (2): 428-429.
2. Башилов В.В., Петровский П.В., Соколов В.И., Долгушин Ф.М., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. Хиральные производные экзо-металлофуллеренов: синтез и рентгено-структурное исследование сольвата платинофуллеренового кластера с циклооктеном, η^2 -C₆₀Pt[(+)-DIOP]·C₈H₁₄. Изв. АН, Сер.хим., 1996; (5): 1268-1273.