

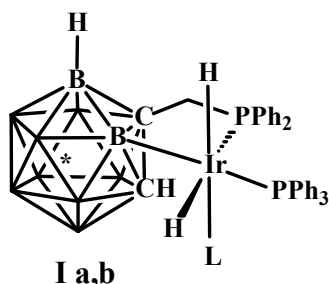
ORGANOMETALLIC COMPLEXES OF FULLERENE WITH CARBORANE AND MONOCARBOLLID LIGANDS

Usatov A.V., Martynova E.V.¹, Lebedev V.N., Dolgushin F.M. and Novikov Yu.N.

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

A large number of metal complexes of fullerene have been synthesized to date. Most of them are known to possess a η^2 -coordination of fullerene to the metal atom. A salient feature of such complexes is the presence of only one polyhedral ligand (fullerene) among other ligands in the coordination sphere of the metal atom. It was of interest to elucidate the possibility of formation of complexes containing not only fullerene but yet another polyhedral ligand of different nature and structure in the coordination sphere of the same metal atom.

We present here the results of our investigations of the reactions of C_{60} fullerene with the dihydride metallacyclic iridium complexes $[\text{Ir}(\text{H})_2(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2\text{-}B,P)(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (L = CO (**Ia**) or PPh_3 (**Ib**)) containing the carboranyl fragment. The structures of complexes **Ia,b** are shown below.

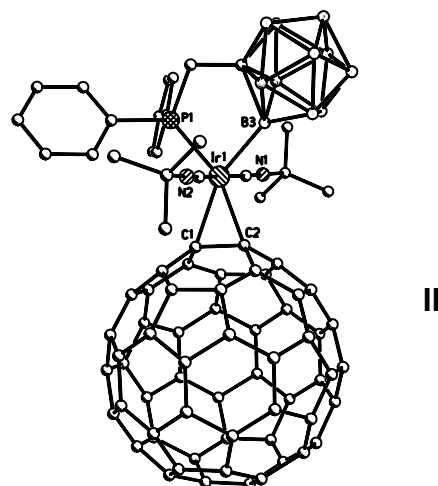


We found that **Ia,b** do not react with fullerene upon reflux in toluene or chlorobenzene. This indicates that (i) in contrast to other ligands fullerene is incapable of displacing L from **Ia,b** and (ii) no reductive elimination of dihydrogen occurs under the reaction conditions. The latter process can be promoted by introducing a strong electron-acceptor ligand into the coordination sphere of the metal atom. To this end, we used $t\text{-BuNC}$, which possesses the properties of both a strong π -acceptor and a σ -donor ligand, which would be useful for stabilization of the newly formed complex.

Our experiments showed that complexes **Ia,b** react smoothly with C_{60} fullerene in the

presence of $t\text{-BuNC}$ upon reflux in toluene *via* replacement of the carbonyl (**Ia**) or triphenylphosphine (**Ib**) ligand, respectively, by isonitrile to give the $(\eta^2\text{-}C_{60})\text{-Ir}$ complex containing the B- σ -carboranyl group incorporated into the chelate metallacycle, namely, $[(\eta^2\text{-}C_{60})\text{Ir}(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2\text{-}B,P)(\text{CNBu}^t)_2]$ (**II**). The process is also accompanied by elimination of a H_2 molecule.

The structure of complex **II** (see below) was determined by single-crystal X-ray diffraction

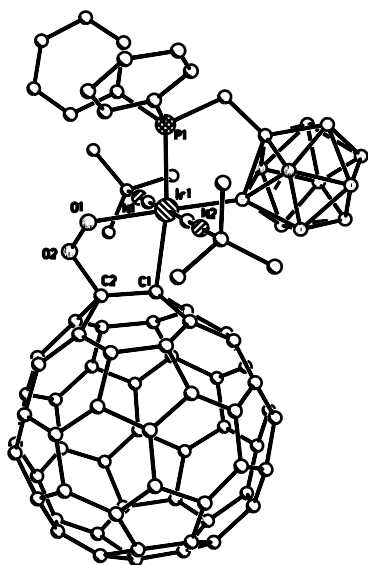


analysis and confirmed by multinuclear NMR spectroscopy and IR spectroscopy.

A peculiar structural feature of complex **II** is that the Ir–C1 and Ir–C2 bond lengths are different (*cf.* 2.228 and 2.162 Å, respectively), which causes a significant distortion of the metallacyclopropane fragment C1–Ir–C2 due to the strong *trans*-influence of the B- σ -carboranyl fragment. This could provide the possibility of insertion of unsaturated small molecules into the longest Ir–C bond. Indeed, we found that the reaction of **II** with O_2 involves selective insertion of dioxygen into the Ir–C bond and results in a stable complex $[\sigma\text{-}C_{60}\text{OO-Ir}(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2\text{-}B,P)(t\text{-BuNC})_2]$ (**III**). The

¹ e-mail usa@ineos.ac.ru, Fax 7-(095)-1355085

structure of **III** was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and is shown below.



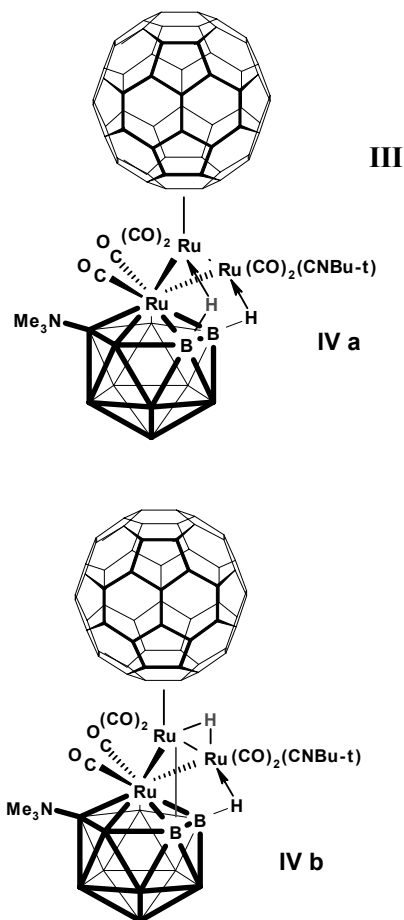
As can be seen in the Figure, the structure of **III** contains a five-membered peroxide cycle with a σ -bond between the Ir atom and the

metallacyclic complex with σ -coordinated fullerene molecule.

Thus, we have first shown the possibility of formation of the complexes containing a fullerene and a cluster ligand of different nature in the coordination sphere of the same metal atom.

The possibility of formation of monocarbollid-cluster metal complexes of fullerene was shown taking the reaction of C_{60} fullerene with the monocarbollid ruthenium cluster complex $Ru_3(CO)_8(\eta^5-7-NMe_3-7-CB_{10}H_{10})$ in the presence of $tBuNC$ and with the complex $Ru_3(CO)_7(CNBu^t)(\eta^5-7-NMe_3-7-CB_{10}H_{10})$ as examples. The reaction was found to result in two isomeric products (**IVa,b**) whose structures (see below) were proposed on the basis of the 1H and ^{11}B NMR, as well as IR and UV spectroscopic measurements.

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).



fullerene cage. Complex **III** is the first

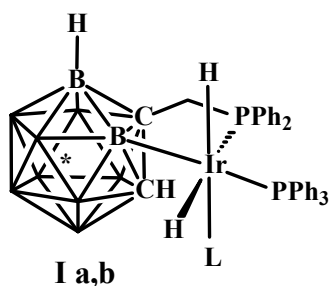
ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛА, СОДЕРЖАЩИЕ КАРБОРАНОВЫЙ ИЛИ МОНОКАРБОЛЛИДНЫЙ ЛИГАНДЫ

Усатов А.В., Мартынова Е.В.*, Лебедев В.Н., Долгушин Ф.М.,
Новиков Ю.Н.

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

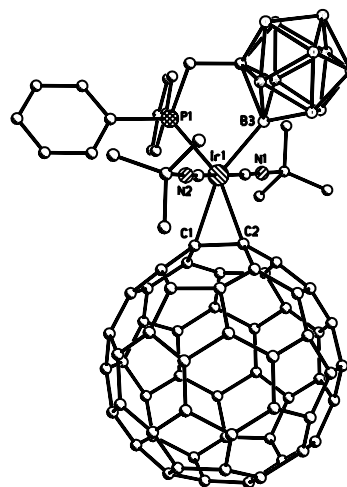
В настоящее время известно значительное число металлокомплексов фуллерена, преимущественно с η^2 -координацией фуллерена по атому металла. Отличительной особенностью этих комплексов является то, что в координационной сфере металла (наряду с другими лигандами) находится только один полиэдрический лиганд – фуллерен. Представляло интерес выяснить возможность образования комплексов, содержащих в координационной сфере металла наряду с фуллереном другой полиэдрический лиганд, отличающийся от фуллерена по химической природе и строению.

В настоящем сообщении мы представляем результаты изучения реакции фуллерена C_{60} с металлоциклическим дигидридкарборанильным комплексом иридия $[\text{Ir}(\text{H})_2(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2\text{-}B,P)(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{CO}$ (**Ia**) или PPh_3 (**Ib**)], строение которых показано ниже.



Было найдено, что **Ia,b** непосредственно не реагируют с фуллереном C_{60} при кипячении в толуоле или хлорбензоле. Это указывает, во-первых, что фуллерен, в отличие от других комплексов, не способен вытеснять L из **Ia,b** и, во-вторых, что в условиях реакции не происходит восстановительное элиминирование водорода. Для промотирования последней реакции необходимо ввести в координационную сферу

металла электроноакцепторный лиганд. С этой целью мы использовали $t\text{BuNC}$, который, как известно, сочетает свойства сильного π -акцепторного и σ -донорного лиганда.



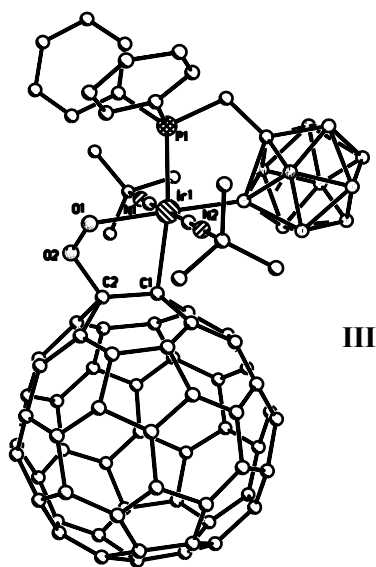
Последнее свойство могло оказаться полезным для стабилизации образующегося комплекса.

Действительно, комплексы **Ia,b** в присутствии $t\text{BuNC}$ реагируют с C_{60} при кипячении в толуоле, при этом происходит элиминирование молекулы водорода и замещение трифенилфосфиновых и карбонильного лигандов на фуллерен и изонитрил с образованием $(\eta^2\text{-}C_{60})\text{-Ir}$ комплекса, содержащего хелатный металлоциклический фрагмент с $\text{B}-\sigma$ -связанным o -карбораном $(\eta^2\text{-}C_{60})\text{Ir}(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2\text{-}B,P)(\text{CNBu})_2$ (**II**).

Строение полученного комплекса, определенное на основании данных мультядерной ЯМР спектроскопии, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного исследования монокристалла представлено ниже.

* e-mail usa@ineos.ac.ru, Fax 7-(095)-1355085

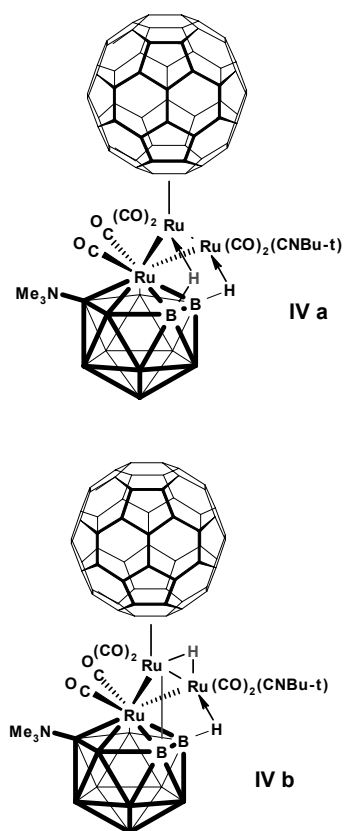
Отличительной особенностью данного комплекса является неравнозначность расстояний от атома иридия до атомов углерода фуллера (C1 и C2) с которыми связан атом иридия. Если длина связи Ir-C1 составляет 2,228 Å, то длина связи Ir-C2 – 2,162 Å. Это приводит к существенному искажению металлоциклопропанового фрагмента C1-Ir-C2 и вызвано сильным транс-влиянием σ -В-карборанильной группы. Неравноценность связей могла бы способствовать реакциям внедрения ненасыщенных малых молекул по наиболее удлиненной связи Ir-C1. Действительно, мы нашли, что при реакции II с молекулярным кислородом происходит внедрение молекулы кислорода по связи Ir-C и образуется стабильный комплекс $(\eta^1\text{-C}_{60}\text{OO})\text{Ir}(o\text{-HCB}_{10}\text{H}_9\text{CCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CNBu}^t)_2$ (III), структура которого, определенная на основании монокристаллического рентгеноструктурного анализа, представлена ниже.



Как видно из рисунка в структуре III присутствует пятичленный пероксидный цикл с σ -связью Ir-C_{фуллерен}. Полученное соединение является первым пероксидным σ -комплексом фуллера.

Таким образом, впервые показана возможность образования комплексов, содержащих в координационной сфере металла фуллерен и кластерный лиганд иной природы.

Возможность образования карборанил-кластерных металлокомплексов фуллера была показана нами как на примере реакции фуллера C₆₀ с кластерным комплексом рутения Ru₃(CO)₈(η^5 -7-NMe₃-7-CB₁₀H₁₀) в присутствии ^tBuNC, так и с комплексом Ru₃(CO)₇(CNBu^t)(η^5 -7-NMe₃-7-CB₁₀H₁₀). Что в этой реакции образуются два изомерных комплекса (IVa,b), которым на основании данных ЯМР (¹H и ¹¹B), ИК и УФ спектроскопий была приписана структура, показанная ниже.



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)