

На правах рукописи

КУЗЯЕВ ДМИТРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ
ДИИОДИДАМИ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2008

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бочкарев Михаил Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Брегадзе Владимир Иосифович
доктор химических наук, профессор
Гущин Алексей Владимирович

Ведущая организация:
Институт нефтехимии и катализа РАН

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 200 года в ____ 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 " ____ " _____ 200 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Захарова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время для восстановления органических и элементоорганических галогенидов чаще всего применяют щелочные металлы. Хорошо известно, что литий и натрий реагируют с галогенпроизводными углеводородов RX , давая металлоорганические производные RM или продукты реакции Вюрца-Виттига $R-R$. Однако галогенпроизводные арилов и третичных алкилов не реагируют с чистым литием или натрием; в этих случаях используют более активные восстановители – сплавы Li/Na или Na/K . Применение щелочных металлов имеет и другие недостатки: пожароопасность и гетерогенные условия синтезов, которые в некоторых случаях обуславливают пониженный выход продуктов и необходимость применения жестких условий. Исследования реакционной способности SmI_2 , выполненные в 1980-1990 годах, показали, что его можно успешно применять для восстановления ряда органических и элементоорганических галогенидов. Однако использование дииодида самария тоже имеет ограничения, обусловленные недостаточно высоким окислительно-восстановительным потенциалом этой соли ($E^\circ Sm(II)/Sm(III) -1.55$ В): реакции с иод- и бромбензолом, хлористыми алкилами, галогенидами третичных алкилов проходят только в присутствии ГМФА, который, как известно, является очень токсичным соединением.

Поэтому исследования реакционной способности дииодидов неодима и диспрозия, относящихся к числу сильных восстановителей, по отношению к органическим и элементоорганическим галогенидам являются актуальными. С одной стороны, восстановительные потенциалы $E^\circ Nd(II)/Nd(III) -2.66$ В и $E^\circ Dy(II)/Dy(III) -2.56$ В близки к потенциалу натрия (-2.7 В), что позволяет сравнивать восстановительную способность этих двухвалентных лантаноидов и щелочных металлов. С другой стороны, растворимость LnI_2 в полярных органических растворителях позволяет проводить реакции с их участием в гомогенных условиях, а значит – с большей эффективностью. Все это, а также

относительная доступность диiodидов неодима и диспрозия дает основание рассматривать их как один из наиболее перспективных классов восстанавливающих реагентов в органической и элементорганической химии.

Цель работы

Основными задачами работы являлись:

- исследование реакционной способности диiodида неодима(II) по отношению к органическим галогенидам в среде бензола и тетрагидрофурана;
- изучение реакций диiodидов неодима(II) и диспрозия(II) с органическими галогенпроизводными кремния, германия и олова;
- исследование реакций DyI_2 с пентафторфенильными производными германия;
- изучение взаимодействия NdI_2 с метанолом в растворе ацетонитрила;
- исследование поведения диiodида иттербия в среде изопропиламина.

Объекты исследования

Диiodиды двухвалентных неодима, диспрозия и иттербия (NdI_2 , DyI_2 , YbI_2), арил- и алкилгалогениды, органические галогенпроизводные кремния, германия и олова, аминный комплекс двухвалентного иттербия $YbI_2(Pr^iNH_2)_4$, четырехъядерный кластер неодима $[Nd_4(\mu_2-I)_{1.1}(\mu_3-I)(\mu_2-OMe)_{4.9}(\mu_4-O)(MeCN)_{12}]I_3$.

Методы исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии), хроматографического анализа (ГЖХ и ВЖХ), РСА и элементного анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы

- Впервые исследована реакционная способность диiodидов неодима(II) и диспрозия(II) по отношению к алкил- и арилгалогенидам, а также

органическим галогенпроизводным кремния, германия и олова в различных средах. Установлено, что NdI_2 и DyI_2 в этих реакциях ведут себя как сильные восстановители.

- Найден одностадийный метод получения триэтилгермана Et_3GeH из Et_3GeBr с использованием DyI_2 .
- Синтезирован и впервые охарактеризован методом РСА комплекс неодима(III) состава $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_{1.1}(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_{4.9}(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$, содержащий мостиковые метоксигруппы и эндоэдральный анион кислорода.
- Установлено, что в реакциях диiodида диспрозия(II) с пентафторфенильными производными германия образуется дендритный полимер – перфторированный полифениленгерман.
- Впервые синтезирован и охарактеризован молекулярный комплекс иттербия(II) с координированными на атоме двухвалентного иттербия изопропиламиновыми лигандами - $\text{YbI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$.

На защиту выносятся следующие положения:

- Реакции диiodида неодима(II) с алкил- и арилгалогенидами.
- Взаимодействие NdI_2 и DyI_2 с органическими галогенпроизводными кремния, германия и олова.
- Реакции диiodида диспрозия(II) с пентафторфенильными производными германия.
- Образование $\text{YbI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ при взаимодействии YbI_2 с изопропиламином.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на IX, X, XI, XII

Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2004-2007 гг.), Международной конференции «Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry» (Москва, 2004 г.), Международной конференции «From Molecules towards Materials» (Нижний Новгород, 2005 г.), V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных комплексов «КЛАСТЕРЫ-2006».

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 14 работ: 6 статей и 8 тезисов докладов.

Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №04-03-32093), программы поддержки ведущих научных школ (Н.Ш.58.2003.3), американского фонда гражданских исследований CRDF (RCI 2322-NN-02), DFG (№ 436 RUS 17/4/05) по программам Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных соединений на их основе» и ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 129 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 8 таблиц и 3 рисунка. Библиографический список насчитывает 189 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены работы, посвященные восстановлению органических, а также кремний-, германий- и оловоорганических соединений лантаноидами и их производными. Большое внимание уделено реакциям с участием металлических лантаноидов, диодидов SmI_2 и YbI_2 , циклопентадиенильных производных самария, иттербия и европия.

Экспериментальная часть

Приведены методики синтезов с участием диодидов LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$), способы подготовки растворителей и основные характеристики используемых в работе реагентов. Приведены методы физико-химических исследований (элементный анализ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, РСА, хроматографический анализ, магнитные измерения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

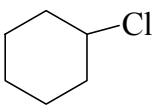
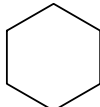
Восстановление диодидом неодима галогенпроизводных углеводов.

С целью изучения реакционной способности NdI_2 по отношению к органическим галогенпроизводным, а также для оценки возможностей NdI_2 как восстановителя в сравнении с SmI_2 и щелочными металлами, нами исследованы реакции диодида неодима с некоторыми органическими галогенидами.

Найдено, что в реакции NdI_2 с иодбензолом в ТГФ, легко протекающей при комнатной температуре, главным продуктом является бензол, выход которого достигает 84 %. Большая часть бензола образуется непосредственно в ходе реакции и может быть выделена вместе с растворителем конденсацией в вакууме. Кроме того, бензол образуется при гидролизе нелетучего твердого остатка, что свидетельствует о наличии в реакционной смеси производных неодима типа PhNdI_2 . При взаимодействии NdI_2 с бромбензолом выход бензола, образующегося непосредственно в ходе реакции, оказался существенно ниже

(56 %). В случае PhCl выход бензола после гидролиза нелетучего остатка составил 21 %, в то время как непосредственно в ходе взаимодействия хлорбензола с NdI_2 бензол образовался с выходом 35 %. Во всех трех реакциях наблюдается также образование небольших количеств бифенила.

Таблица 1. Продукты восстановления алкил- и арилгалогенидов диодидом неодима при 20 °С в среде ТГФ.

RX	Время реакции (ч)	Продукт	Выход (%) ^a
PhI	10	C_6H_6	84 ^c
		Ph-Ph	<1 ^c
PhBr	10	C_6H_6	59 ^c
		Ph-Ph	<1 ^c
PhCl	10	C_6H_6	56 ^c
		Ph-Ph	<1 ^c
PhCH ₂ Cl	1	PhCH ₃	16 ^c
		PhCH ₂ CH ₂ Ph	82 ^c
		PhCH ₂ I	23 ^c
C ₇ H ₁₅ Br	1	C ₇ H ₁₆	22 ^b
	1		23 ^b
Bu ^t Cl	1	CH ₃ -CH(CH ₃) ₂	28 ^c
		CH ₂ =C(CH ₃) ₂	65 ^c

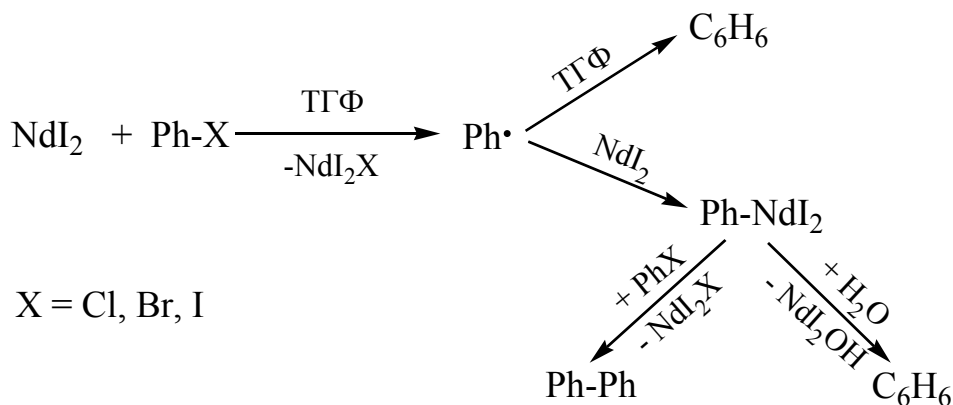
^a определено методом ГЖХ или ВЖХ.

^b в расчете на исходный RX.

^c в расчете на NdI_2 .

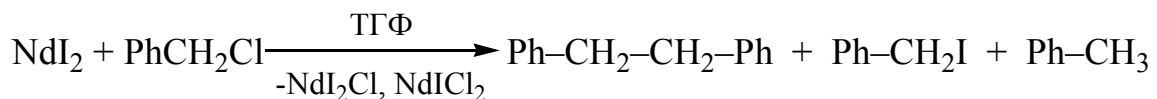
Мы полагаем, что эти процессы, подобно реакциям с участием SmI_2 , включают стадию переноса электрона от диодида на PhX , образование тригалогенида NdI_2X и фенильного радикала, который отщепляет водород от ТГФ, превращаясь в бензол, либо реагирует с исходным NdI_2 , давая σ -комплекс PhNdI_2 . Последний может реагировать с PhX и давать бифенил. Гидролиз оставшегося в реакционной смеси σ -комплекса приводит к образованию дополнительных количеств бензола.

Схема 1.



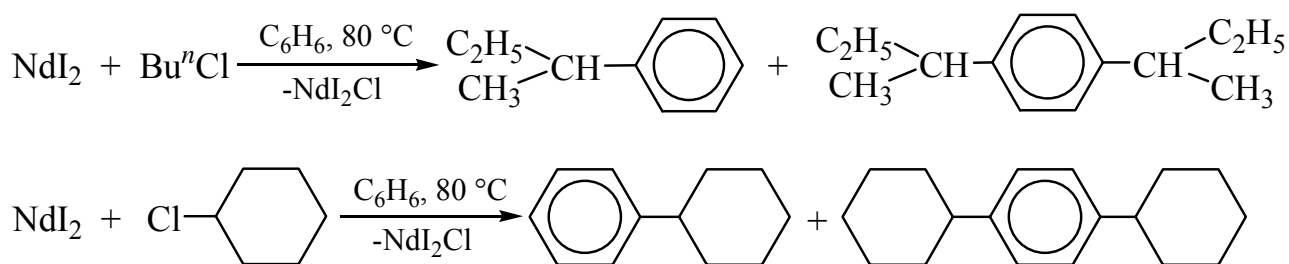
Следует отметить, что при взаимодействии NdI_2 с PhX , так же как и во всех реакциях диодидов неодима и диспрозия, проведенных в сольватирующей среде, параллельно с основным процессом протекает окисление соли растворителем, что снижает количество диодида, вступающего во взаимодействие с субстратом. Как следствие, в реакционной смеси остается исходный органический галогенид, а выходы продуктов его восстановления снижаются.

В отличие от PhX реакция с хлористым бензилом приводит преимущественно к образованию продукта сочетания $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, выход которого составляет 82 %. Кроме того, среди летучих продуктов были найдены толуол и PhCH_2I . Присутствие последнего указывает на протекание процессов обмена атома галогена в PhCH_2Cl .



Анализ летучих продуктов реакций NdI_2 с 1-бромгептаном и хлористым циклогексилом показал наличие соответственно гептана и циклогексана, которые образуются в этих реакциях с выходом 22-23 %. Взаимодействие с Bu^iCl приводит к образованию смеси изобутана и изобутилена. Продуктов реакции сочетания не было найдено ни в одном из этих случаев.

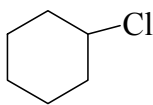
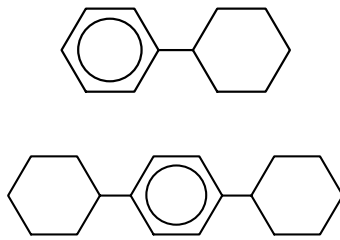
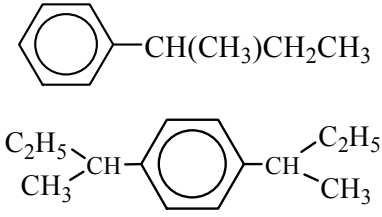
Все приведенные выше реакции NdI_2 проводились в тетрагидрофуране, в котором эта соль растворима. Но недавно на примере реакции LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) с ванадоцемом в среде бензола было показано, что диiodиды редкоземельных металлов способны проявлять высокую реакционную способность и в гетерогенных условиях. Это свойство диiodидов лантаноидов также проявилось в реакциях NdI_2 с *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, Bu^nCl и PhCH_2Cl в бензоле, но процессы в этом случае имеют иное направление. Во всех реакциях вместо восстановления RX до углеводородов происходит алкилирование растворителя, т. е. реакции протекают подобно процессам Фриделя-Крафтса. Главным продуктом взаимодействия NdI_2 с PhCH_2Cl является дифенилметан, выход которого составляет 71 %. Реакции с *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ и Bu^nCl приводят к образованию соответствующих моно- и 1,4-диалкильных производных бензола. Взаимодействие с Bu^nCl сопровождается изомеризацией н-бутильного радикала во втор-бутильный, что является характерным для алкилирования по Фриделю-Крафтсу.



Набор продуктов в рассмотренных выше реакциях показывает, что взаимодействие диiodида неодима с органическими галогенидами в бензоле протекает подобно реакции Фриделя-Крафтса. Однако в случае NdI_2 реакция включает еще одну стадию – окисление неодима до трехвалентного состояния. Скорее всего, именно образующийся NdI_2Cl играет роль катализатора

дальнейшего алкилирования, поскольку известно, что тригалогениды лантаноидов, подобно другим кислотам Льюиса, катализируют алкилирование и ацилирование ароматических углеводородов. Каталитические превращения с участием диодида неодима(II) менее вероятны из-за высокого восстановительного потенциала этой соли.

Таблица 2. Продукты взаимодействия NdI_2 с галогенпроизводными углеводородов при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в несольватирующей среде.

Растворитель	RX	Время реакции (ч)	Продукт	Выход(%) ^a
Бензол	PhCH_2Cl	8	PhCH_2Ph	71 ^b
Бензол		8		60 ^c 63 ^c
Бензол	Bu^nCl	36		40 ^c 90 ^c
PhCH_2Cl	PhCH_2Cl	3.5	$\text{PhCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_{29}\text{Cl}$ PhCH_3	111 ^c 10 ^c

^a определено методом ГЖХ или ВЖХ.

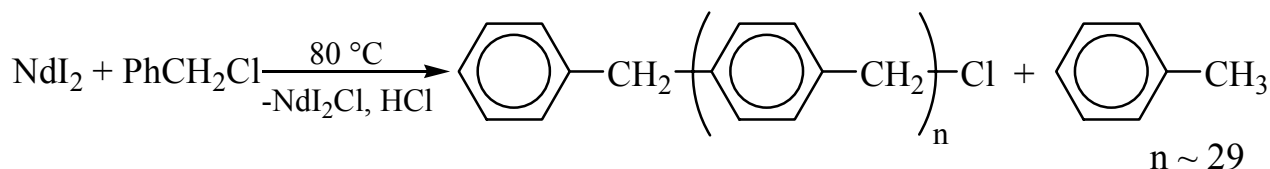
^b в расчете на исходный RX.

^c в расчете на NdI_2 .

Нужно отметить, что во всех вышеприведенных реакциях NdI_2 с RX в бензоле из-за плохой растворимости диодида в этой среде во взаимодействие вступала лишь часть соли. Однако (за исключением PhCH_2Cl) суммарные выходы продуктов в расчете на взятый в реакцию диодид превысили 100 %,

что свидетельствует о том, что эти реакции в действительности – каталитические.

Подтверждает это и реакция NdI_2 с PhCH_2Cl в отсутствие растворителя, в результате которой образуется олигомер $\text{PhCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ ($n \sim 29$), выделенный в виде маслообразного вещества. Методом ЯМР-спектроскопии было установлено, что олигомер имеет линейное строение и содержит как пара-, так и мета-дизамещенные фенильные фрагменты. Конверсия PhCH_2Cl при нагревании реакционной смеси до 80°C в течение 3.5 ч составила 59 %, а выход олигомера в расчете на диодид превысил 110 %. Методом ГЖХ в реакционной смеси было обнаружено также небольшое количество толуола (10 %).



Взаимодействие NdI_2 с кремний-, германий- и оловоорганическими галогенидами.

Недавно было показано, что SmI_2 , используемый в синтетической химии как мягкий одноэлектронный восстановитель, с успехом может быть использован в синтезе соединений, содержащих группировки Si-Si, Ge-Ge, и Sn-Sn. При взаимодействии SmI_2 с хлорпроизводными органосиланов R_3SiCl в среде ТГФ соответствующие дисиланы были получены с выходами 75-90 % за исключением $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$, который был выделен с выходом менее 5 % [Завин Б. Г. и др. Докл. Акад. Наук, 336 (1994) с. 365]. В связи с этим представлялось интересным, во-первых, изучить реакционную способность диодида неодима по отношению к органическим галогенидам кремния, германия и олова; и, во-вторых, сравнить возможности использования NdI_2 и SmI_2 в синтезе соединений со связями E-E (E = Si, Ge, Sn).

В отличие от SmI_2 диодид неодима энергично реагирует с триметилхлорсиланом. Реакция идет при комнатной температуре с выделением

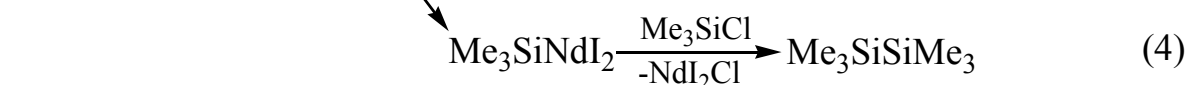
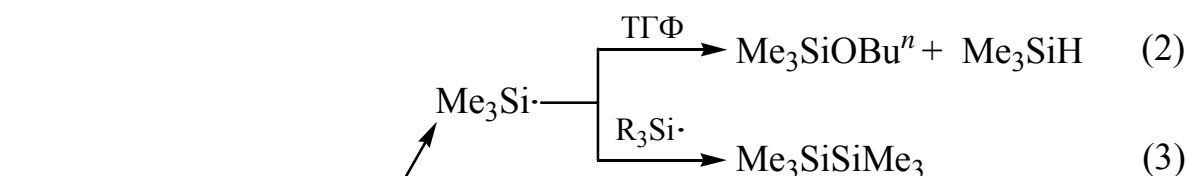
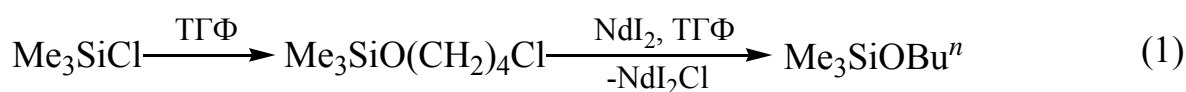
газообразного триметилсилана и завершается через 30 мин. Среди продуктов, кроме Me_3SiH (10 %), были найдены гексаметилдисилан и бутокситриметилсилан с выходами 8 и 31 % соответственно. При проведении реакции при $-60\text{ }^\circ\text{C}$ выходы триметилсилана и гексаметилдисилана понизились до 1 и 3 % соответственно, в то время как количество образующегося бутоксисилана увеличилось до 88 %.



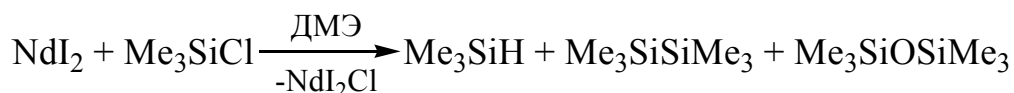
Образование групп Si-OBu^n в этой реакции может происходить несколькими путями: 1) хорошо известный процесс расщепления тетрагидрофурана под действием галогенпроизводных органосиланов (схема 2, уравнение 1); 2) атака C-O связи растворителя $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ радикалом, образующимся в результате взаимодействия NdI_2 с Me_3SiCl (уравнение 2); 3) реакция метатезиса исходного Me_3SiCl с Bu^nONdI_2 , образующимся в результате восстановления растворителя диодидом неодима (уравнение 5).

Отрыв протона от растворителя триметилсилильными радикалами и их димеризация приводит к образованию триметилсилана и гексаметилдисилана (уравнения 2 и 3). Другой вероятный путь образования дисилана включает генерацию соединений со связью кремний-неодим и их последующие реакции с галогенпроизводными органосиланов (уравнение 4).

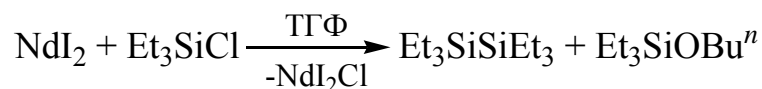
Схема 2.



При взаимодействии NdI_2 с Me_3SiCl в среде ДМЭ также происходит расщепление растворителя, приводящее к образованию гексаметилдисилоксана, выход которого составил 19 %. Кроме того, в этой реакции также было отмечено образование Me_3SiH и $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$. Хроматографический анализ показал присутствие в реакционной смеси значительной части исходного хлорсилана, что можно объяснить дополнительным расходом дииодида на реакцию с растворителем.



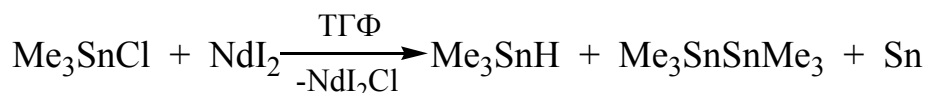
Триэтилбромсилан реагирует с NdI_2 в ТГФ при комнатной температуре как с Me_3SiCl , но без образования соответствующего гидрида Et_3SiH . Среди летучих продуктов были обнаружены только дисилан и бутоксисилан с выходами 16 % и 34 % соответственно.



Для галогенидов органогерманов расщепление С-О связей эфиров не является характерным, поэтому в реакции дииодида неодима с триметилбромгерманом основным продуктом является гексаметилдигерман, выделяющийся с выходом 44 %.



В случае Me_3SnCl восстановление дииодидом протекает значительно глубже: в реакции участвуют не только связь Sn-Cl, но и группировки Me-Sn. В мягких условиях более 70 % оловоорганического производного восстанавливается до металлического олова. Кроме того, среди продуктов были обнаружены небольшие количества Me_3SnH и $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$.

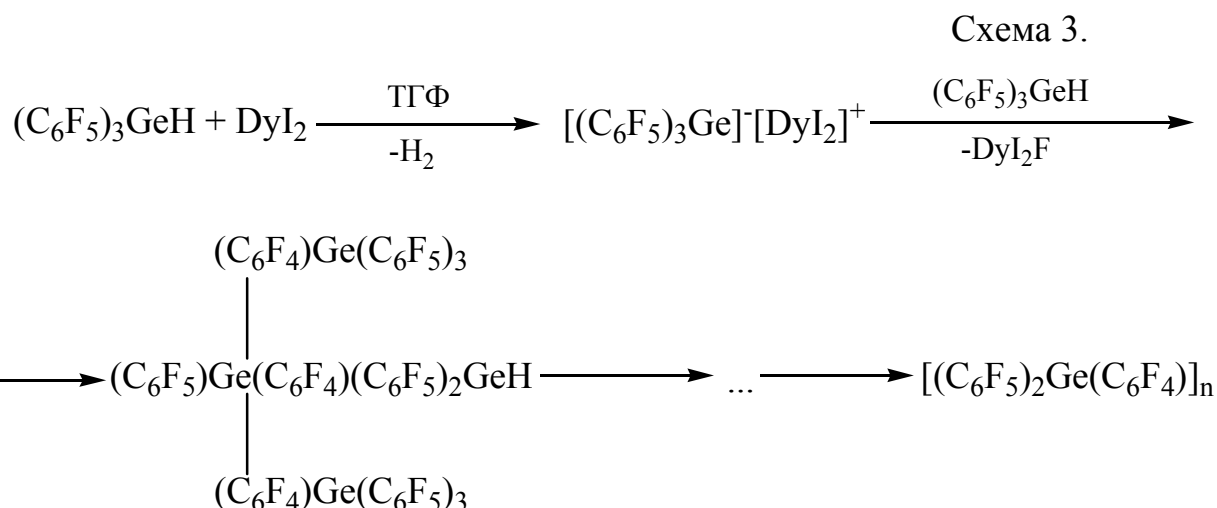


Реакции дииодида диспрозия с пентафторфенильными соединениями германия.

Предпосылкой для выбора арильных производных германия в качестве субстрата в реакциях с DyI_2 послужили сделанные ранее наблюдения об образовании дендритного полимера – перфторированного полифениленгермана (ПФГ) в реакциях органогерманов $(C_6F_5)_3GeX$ с электроположительными металлами и аминами. Было установлено также, что ПФГ образуется при взаимодействии $(C_6F_5)_3GeH$ с некоторыми соединениями редкоземельных металлов такими, как $C_{10}H_8Ln(THF)_3$ ($Ln=Eu, Yb$), $(C_3H_7^iO)_3Ln$, $Ln(acac)_3$, ($Ln=La, Gd$), $(PhC\equiv C)_2Eu$, $La(bipy)_4$ ($bipy = 2,2\text{-bipyridyl}$), $(Bu^iO)_2Eu$. Это давало нам основание ожидать образования этого полимера в реакциях дииодида диспрозия с пентафторфенильными производными германия. Дииодид диспрозия был выбран для более удобного разделения продуктов.

Взаимодействие DyI_2 с $(C_6F_5)_3GeH$ протекает со скоростью смешивания реагентов, о чем легко судить по исчезновению окраски дииодида в растворе. После отделения образовавшегося осадка DyI_2F из раствора был выделен ПФГ с выходом 65 %.

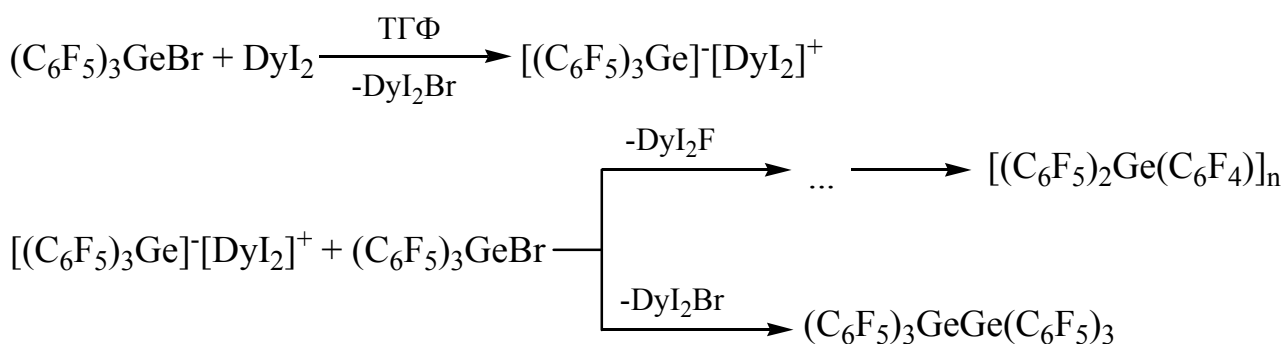
Образование ПФГ в этой реакции можно объяснить сильным электроноакцепторным эффектом групп C_6F_5 , который обуславливает кислотный характер группировки Ge-H в гидриде и, как следствие, облегчает вытеснение водорода дииодидом диспрозия. Генерируемые анионы $[(C_6F_5)_3Ge]^-$ замещают фтор в пентафторфенильных группах соседних молекул трис(пентафторфенил)германа, образуя сверхразветвленный полимер.



Молекулярная масса полученного полимера (1.5×10^4 , $M_w/M_n = 1.37$) и его свойства подобны соответствующим характеристикам ПФГ, синтезированного ранее при взаимодействии $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ с Et_3N , $(\text{Pr}^i\text{O})_3\text{Ln}$ или $\text{Ln}(\text{acac})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$): устойчивый на воздухе белый порошок, растворимый в большинстве органических растворителей за исключением спиртов и алканов. ИК-спектр полимера содержит набор полос, характерных для фрагментов $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ge}$ и $\text{C}_6\text{F}_4\text{Ge}$.

Взаимодействие DyI_2 с $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeBr}$ при тех же условиях протекает тоже очень быстро, но основным продуктом в этом случае является не полимер, выход которого не превышает 7 %, а дигерман, выделяющийся с выходом 61 %.

Схема 4.



Естественно предположить, что на первой стадии в этой реакции образуются тригалогенид DyI_2Br и тот же ионный интермедиат $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]^-\text{[DyI}_2\text{]}^+$, что и в приведенной выше реакции с $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$. Однако в случае $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeBr}$ на второй стадии могут протекать две конкурирующие реакции: нуклеофильное замещение фтора в группах C_6F_5 анионами $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]^-$ и взаимодействие интермедиата $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]^-\text{[DyI}_2\text{]}^+$ со второй молекулой

$(C_6F_5)_3GeBr$ по связи Ge-Br с образованием дигермана. Судя по выходу продуктов, второе направление является преобладающим.

В реакции с бромгерманом возможно еще одно направление – расщепление связи Ge-Ge в образующемся дигермане под действием DyI_2 . Как было установлено ранее, дигерманы, содержащие пентафторфенильные заместители, отличаются высокой реакционной способностью группировки Ge-Ge. Мы обнаружили, что взаимодействие диiodида диспрозия с перфторированным гексафенилдигерманом действительно протекает, но в значительно более жестких условиях, чем реакция с бромгерманом. При нагревании смеси DyI_2 и $(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$ в ТГФ при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч только 8 % исходного дигермана трансформировалось в полимер.

Неожиданный результат был получен в реакции DyI_2 с дибромгерманом $(C_6F_5)_2GeBr_2$. Присутствие двух связей Ge-Br в молекуле дибромида давало основание ожидать образования гермилена $(C_6F_5)_2Ge$: (или его производного $[(C_6F_5)_2Ge]_n$) либо сшитого сетчатого полифениленгермана $[(C_6F_4)_2Ge]_n$. Такой полимер был получен ранее в виде нерастворимого светло-желтого твердого вещества при обработке дигидрида $(C_6F_5)_2GeH_2$ триэтиламино́м.

Взаимодействие DyI_2 с дибромидом действительно дает наряду с тригалогенидом диспрозия полимерный продукт. Однако этот полимер оказался хорошо растворимым в ТГФ и большинстве других органических растворителей подобно несшитому полимеру. Данные анализа молекулярной массы и ИК-спектр продукта тоже совпадали с характеристиками ПФГ, полученного в реакциях с $(C_6F_5)_3GeH$, $(C_6F_5)_3GeBr$, $(C_6F_5)_6Ge_2$. Механизм формирования полимера в этой реакции остается неясным, но его относительно невысокий выход (22 %) и появление в реакционном растворе до и после гидролиза значительных количеств пентафторбензола (19 % от общего количества C_6F_5 групп) свидетельствует о расщеплении связи Ge- C_6F_5 диiodидом диспрозия. Вероятные продукты такого расщепления – неустойчивые интермедиаты типа $C_6F_5-DyI_2$ – реагируют далее с группами Ge-

Br в исходном дибромиде или в растущем полимере, блокируя сшивку макромолекул.

По-другому протекают реакции DyI_2 с $(C_6F_5)_4Ge$, а также с нефторированными органогерманиями Ph_3GeH , $Ph_3GeGePh_3$, $Ph_3GeOGePh_3$. Добавление этих соединений к зеленому раствору диоксида в ТГФ при комнатной температуре вызывает через несколько минут появление коричневой окраски и образование осадка $DyI_3(THF)_3$. Подобные превращения наблюдались ранее при добавлении к растворам NdI_2 или DyI_2 в ТГФ или ДМЭ ароматических соединений, Ph_4Sn или Ph_2Hg . Предполагается, что эти добавки вызывают диспропорционирование LnI_2 на LnI_3 и очень активный одновалентный иодид LnI , который атакует растворитель, давая смесь комплексов типа $LnIRR'$, где R и R' – водород и фрагменты молекул расщепленного растворителя. Реакции с указанными органогерманиями нами подробно не исследовались, но образование типичных коричневых растворов и триоксида DyI_3 , а также выделение в неизменной форме исходных германийорганических соединений позволяет заключить, что все эти реакции сводятся к взаимодействию диоксида диспрозия с растворителем.

Реакционная способность диоксидов лантаноидов в изопропиламин. Взаимодействие NdI_2 и DyI_2 с элементоорганическими галогенидами в Pr^iNH_2 .

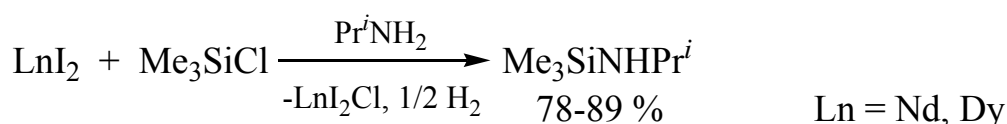
Ранее при исследовании реакционной способности диоксидов лантаноидов в различных средах было обнаружено, что изопропиламин, несмотря на наличие активных групп N-H, образует устойчивые комплексы с этими солями. При растворении диоксидов в амине образуются окрашенные растворы, из которых при удалении растворителя выделяются комплексы $LnI_2(Pr^iNH_2)_x$ в виде кристаллических порошков. При этом в случае DyI_2 и NdI_2 наблюдалось медленное окисление лантаноида до трехвалентного состояния.

Нами было установлено, что, в отличие от солей диспрозия и неодима, диоксид иттербия устойчив в растворе изопропиламина неопределенно долгое

время. Такая стабильность изопропиламинного комплекса иттербия обусловлена, очевидно, его невысоким восстановительным потенциалом. Комплекс $\text{YbI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ был выделен в виде зеленовато-желтого мелкокристаллического порошка. Строение этого соединения было установлено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Диамагнитность комплекса иттербия указывает на двухвалентное состояние металла в этом соединении. При нагревании комплекса $\text{YbI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ в течение 1 ч при 90 °С происходит частичное окисление иттербия до трехвалентного состояния, о чем свидетельствует появление магнитного момента.

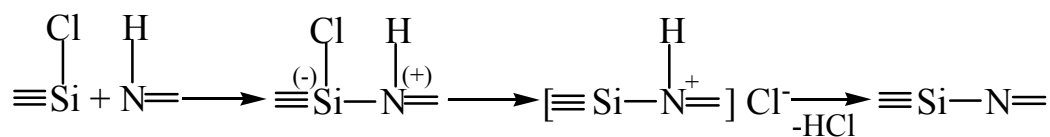
В продолжение проводимых нами исследований по изучению реакционной способности дииодидов лантаноидов по отношению к галогенпроизводным представлялось интересным проследить, как изменится химическое поведение этих солей по отношению к тем же субстратам в нетрадиционной для органолантаноидной химии среде – изопропилаmine.

В среде изопропиламина реакция NdI_2 и DyI_2 с триметилхлорсиланом протекает с выделением водорода. Подобно аналогичной реакции в ТГФ, в изопропилаmine также наблюдалось образование продукта взаимодействия хлорсилана с растворителем – триметил(изопропиламино)силана с выходом 78-89 %.



С общепринятой точки зрения механизм образования связи кремний-азот при взаимодействии хлорсиланов с амином включает образование силилзамещенной аммонийной соли и отрыв амином протона от этой соли.

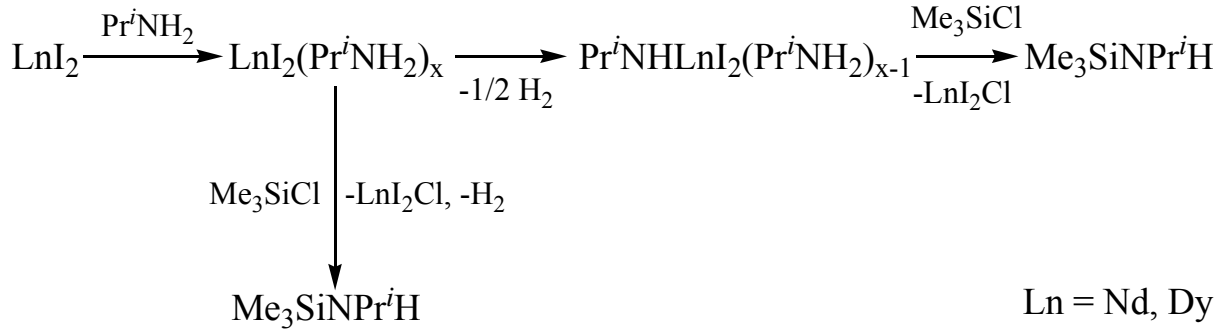
Схема 5.



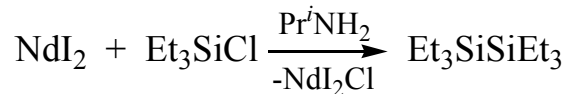
Предполагается, что подобные превращения протекают и в реакциях с участием дииодидов неодима и диспрозия. Возможны два варианта участия

соли в этом процессе. В первом случае в реакции с триметилхлорсиланом участвует амин, координированный на неодимовой соли. Вторым путем протекания реакции – окисление лантаноида до трехвалентного состояния с образованием амида и последующее взаимодействие последнего с Me_3SiCl .

Схема 6.

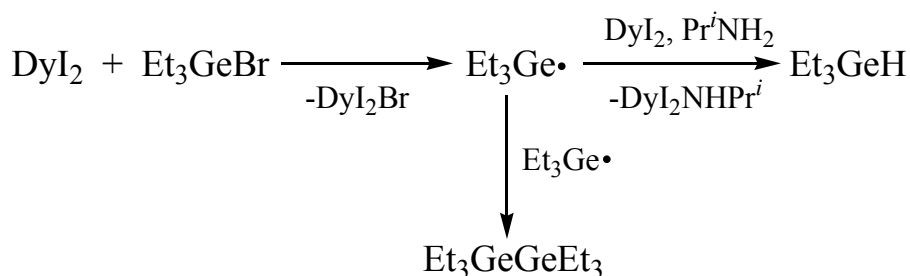


Взаимодействие NdI_2 с Et_3SiCl в растворе изопропиламина протекает при комнатной температуре. Методом ГЖХ среди продуктов этой реакции был найден дисилан – $\text{Et}_3\text{SiSiEt}_3$, выход которого составил 16 %.



При взаимодействии DyI_2 с Et_3GeBr не было отмечено образования амидов германия. В этой реакции, как и в случае Et_3SiCl , образовывался продукт сочетания – гексаэтилдигерман, но его выход не превышал 8 %. Основным же продуктом этой реакции является триэтилгерман (37 %). Мы полагаем, что на первой стадии под действием DyI_2 происходит отщепление галогена от германийорганического соединения с образованием радикалов $\text{Et}_3\text{Ge}\cdot$, которые далее рекомбинируют, образуя дигерман, либо отрывают водород от растворителя, что дает Et_3GeH .

Схема 7.

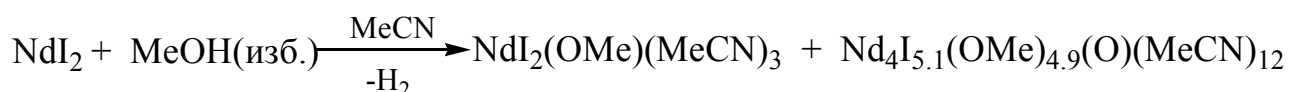


Как известно, традиционный метод синтеза германийорганических гидридов из галогенидов органогерманов включает несколько стадий и связан с применением небезопасных реагентов. В приведенной реакции Et_3GeH получается в одну стадию, при этом продолжительность процесса не превышает 30 мин. Выход триэтилгермана недостаточно высок, однако следует отметить, что поставленная задача не включала подбор оптимальных условий для его синтеза.

Взаимодействие NdI_2 с метанолом в ацетонитриле.

Ранее при изучении реакционной способности двухвалентных лантаноидов было обнаружено, что они легко взаимодействуют с ацетонитрилом и бензонитрилом, давая продукты C-C и C-N сочетания. Те же реакции в присутствии первичных и вторичных аминов приводят к образованию моно- и дизамещенных амидинов и амидиновых комплексов лантаноидов. С другой стороны, было установлено, что NdI_2 в среде ТГФ депротонирует Bu^tOH , давая соответствующий бутоксид. В продолжение этих исследований нам представлялось интересным исследовать реакцию NdI_2 с метанолом в ацетонитриле, в которой предполагалось образование иминоэфира или его комплексов с неодимом.

Диiodид неодима при комнатной температуре энергично реагирует с избытком метанола в среде ацетонитрила, взаимодействие сопровождается выделением водорода. При перекристаллизации твердого остатка, полученного после удаления летучих компонентов реакционной смеси, были выделены два продукта – $\text{NdI}_2(\text{OMe})(\text{MeCN})_3$ и бесцветные кристаллы состава $\text{Nd}_4\text{I}_{5.1}(\text{OMe})_{4.9}(\text{O})(\text{MeCN})_{12}$ с выходом 62 и 17 % соответственно.



Первый из них был идентифицирован по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Рентгеноструктурное исследование второго продукта

показало, что соединение представляет собой четырехъядерный неодимовый кластер, описываемый формулой $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_{1.1}(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_{4.9}(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$.

В кристалле этого соединения обнаружено изоморфное замещение одной μ_2 -мостиковой метокси-группы на анион иода, что позволяет рассматривать неодимовый кластер как суперпозицию двух кластеров: $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_5(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ и $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_4(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ в соотношении 9:1 (Рис. 1).

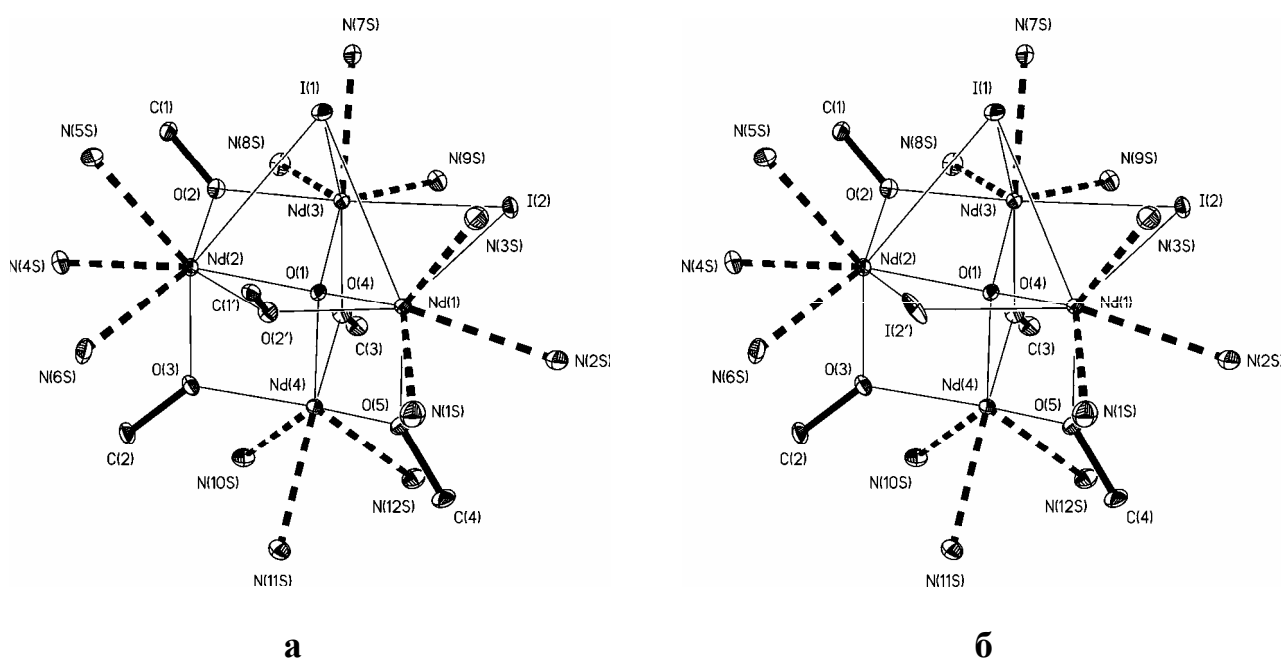


Рис. 1. Молекулярное строение $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_5(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ (а) и $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_4(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ (б) (тепловые эллипсоиды атомов приведены с 30 % вероятностью). Атомы водорода в группах ОМе, фрагменты СМе ацетонитрильных лигандов и анионы Γ , расположенные вне координационной сферы Nd, не приведены.

Катионы Nd^{3+} в кластере расположены в вершинах искаженного тетраэдра и связаны между собой посредством мостиковых метокси-групп и анионов Γ . Расстояния $\text{Nd-O}(\mu_2\text{-OMe})$ составляют 2.296(2)-2.341(2) Å. Величины углов NdO(1)Nd лежат в интервале значений 106.97(10) - 120.51(9)°. Межатомные расстояния $\text{Nd}\dots\text{Nd}$ составляют 3.7301(3) - 4.0094(3) Å. Каждый из катионов Nd координирован тремя молекулами ацетонитрила. Длины связей Nd-N (2.600-

2.681 Å) сопоставимы с расстояниями между атомом неодима и атомом азота координированного на неодиме ацетонитрильного лиганда в комплексах $\text{Nd}(\text{tpza})(\text{MeCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tpza = трис[(2-пиразинил)метил]амин, $[\text{Nd}(\text{tren})_2(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_3$ (tren = $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), $\text{NdTr}_2(\text{MeCN})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ (Tr = трис(3,5-диметилпиразолил)гидроборат).

Координационное окружение атомов Nd(1-3) можно представить в виде искаженных двухшапочных тригональных призм (КЧ=8), тогда как координационное окружение атома Nd(4) является искаженным пентагонально-бипирамидальным (КЧ=7). Три аниона иода в кластере находятся вне координационной сферы катионов неодима.

Отличительной особенностью кластера $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_{1.1}(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_{4.9}(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ является присутствие внутри каркаса, образованного атомами Nd, мостиковыми атомами иода и атомами кислорода групп MeO, четырехкоординационного аниона O^{2-} . Расстояния Nd-($\mu_4\text{-O}(1)$) лежат в интервале значений 2.304(3)-2.344(2) Å и сопоставимы с длинами связей Nd-($\mu_2\text{-OMe}$).

Принимая во внимание наиболее очевидное направление реакции – вытеснение водорода OH группы метанола диодидом NdI_2 , появление атома кислорода в молекуле продукта представляется неожиданным и может быть объяснено двумя причинами: случайным попаданием воды в реакционную смесь или расщеплением связи C-O метанола сильным восстановителем NdI_2 . Следует отметить, что в литературе неоднократно отмечалось образование подобных комплексов, содержащих дианион O^{2-} , при взаимодействии производных редкоземельных металлов со спиртами или алкоксидами. Предполагалось, что причина образования таких комплексов – побочная реакция субстратов со случайно попавшей в реакционную систему водой. Однако дополнительные исследования показали, что в ряде случаев наличие аниона кислорода в продуктах объясняется расщеплением C-O связей в растворителе. Принимая все эти данные во внимание, мы полагаем, что появление атома $\mu_4\text{-O}$ в комплексах $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_5(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$

и $[\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_4(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}]\text{I}_3$ тоже обусловлено частичным разрывом связей С-О метанола.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что NdI_2 в реакциях с алкил- и арилгалогенидами RX проявляет себя как сильный восстановитель. При проведении реакций в среде ТГФ продуктами являются соответствующие углеводороды RH и RR . В бензоле взаимодействие проходит подобно реакциям Фриделя-Крафтса с образованием соответствующих алкил- и арилзамещенных производных бензола. Реакция NdI_2 с хлористым бензилом в отсутствие растворителя дает олигомер $\text{PhCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_{28}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$.
2. Установлено, что реакции NdI_2 с кремнийорганическими галогенидами R_3SiX в среде ТГФ сопровождаются расщеплением растворителя и приводят к образованию соответствующих бутоксисиланов R_3SiOBu^n , дисиланов R_3SiSiR_3 и триалкилсиланов R_3SiH . Продуктами взаимодействия дииодида неодима с Me_3GeBr являются Me_3GeI , Me_3GeH и дигерман $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$. Триметилхлорстаннан в реакции с NdI_2 восстанавливается до металлического олова, $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ и Me_3SnH .
3. Реакции DyI_2 с пентафторфенильными производными германия $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeBr}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeBr}_2$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в среде ТГФ приводят к образованию перфторированного полифениленгермана. В случае $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeBr}$ кроме полимера образуется также дигерман $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ и нефторированные германы Ph_3GeH , $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ и $\text{Ph}_3\text{GeOGePh}_3$ с DyI_2 не реагируют, но вызывают диспропорционирование соли.
4. Растворением YbI_2 в изопропилаmine получен новый молекулярный комплекс иттербия(II) $\text{YbI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$.
5. Установлено, что взаимодействие NdI_2 и DyI_2 с Me_3SiCl в среде изопропиламина приводит к образованию аminosилана $\text{Me}_3\text{SiNHPr}^i$, тогда как в реакции с Et_3SiCl образуется дисилан $\text{Et}_3\text{SiSiEt}_3$.

6. Реакцией Et_3GeBr с DyI_2 в среде изопропиламина в одну стадию синтезирован триэтилгерман Et_3GeH .
7. При взаимодействии NdI_2 с метанолом в ацетонитриле получены четырехъядерные кластеры неодима – метокси-окси-иодиды $\text{Nd}_4\text{I}_6(\text{OMe})_4\text{O}(\text{MeCN})_{12}$ и $\text{Nd}_4\text{I}_5(\text{OMe})_5\text{O}(\text{MeCN})_{12}$, строение которых установлено методом РСА.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кузьяев, Д. М. Реакции диодида диспрозия с пентафторфенильными соединениями германия / Т. В. Балашова, Д. М. Кузьяев, Ю. Д. Семчиков, М. Н. Бочкарев // Изв. АН Сер. хим. - 2005. - № 11. - С. 2428-2432.
2. Бочкарев, М. Н. Комплексы диодидов двухвалентных лантаноидов с изопропиламино / М. Н. Бочкарев, Г. В. Хорошеньков, М. Е. Бурин, Д. М. Кузьяев, А. А. Фагин, А. А. Малеев, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов // Изв. АН Сер. хим. - 2006. - № 3. - С. 567-569.
3. Кузьяев, Д. М. Взаимодействие диодида неодима с метанолом в ацетонитриле. Строение кластера $\text{Nd}_4(\mu_2\text{-I})_{1.1}(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-OMe})_{4.9}(\mu_4\text{-O})(\text{MeCN})_{12}\text{I}_3$ / Д. М. Кузьяев, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, М. Н. Бочкарев // Изв. АН Сер. хим. - 2007. - № 10. - С. 1894-1897.
4. Fagin, A. A. Reactions of neodymium(II) iodide with organohalides / A. A. Fagin, T. V. Balashova, D. M. Kuzyaev, T. I. Kulikova, T. A. Glukhova, N. P. Makarenko, Y. A. Kurskii, W. J. Evans, M. N. Bochkarev // Polyhedron. - 2005. - Vol. 25. - P. 1105-1110.
5. Bochkarev, M. N. Synthesis and characterization of isopropilamine complexes of lanthanide(II) diiodides: Molecular structure of $\text{TmI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ and $\text{EuI}_2(\text{Pr}^i\text{NH}_2)_4$ / M. N. Bochkarev, G. V. Khoroshenkov, D. M. Kuzyaev, A. A. Fagin, M. E. Burin, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. A. Maleev // Inorg. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 359, № 10. - P. 3315-3320.
6. Balashova, T. V. Use of Neodymium Diiodide in the Synthesis of Organosilicon, -Germanium and -Tin Compounds / T. V. Balashova, D. M.

- Kuzyaev, T. I. Kulikova, O. V. Kuznetsova, F. T. Edelman, S. Gießmann, M. N. Bochkarev // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2007. - Vol. 633. - P. 256-260.
7. Кузяев, Д. М. Реакции диодида диспрозия с германийорганическими соединениями / Д. М. Кузяев, Т. В. Балашова, М. Н. Бочкарев // IX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины, Россия, Дзержинск, 25-30 апреля, 2004. – Нижний Новгород, 2004. - С. 27.
 8. Кузяев, Д. М. Взаимодействие диодида неодима с хлористым бензилом и триметилхлорсиланом / Д. М. Кузяев, Т. В. Балашова, М. Н. Бочкарев // X Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины, Россия, Дзержинск, 17-22 апреля, 2005. – Нижний Новгород, 2005. - С. 186.
 9. Кузяев, Д. М. Диидиды неодима и диспрозия в синтезе кремний-, олово- и германийорганических соединений / Д. М. Кузяев, Т. В. Балашова, М. Н. Бочкарев // XI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины, Россия, Нижний Новгород, 16-21 апреля, 2006. - Нижний Новгород, 2006. - С. 144.
 10. Кузяев, Д. М. Взаимодействие диодида неодима с метанолом и ацетонитрилом / Д. М. Кузяев, М. Н. Бочкарев, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов // XII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины, Россия, Нижний Новгород, 16-21 апреля, 2007. - Нижний Новгород, 2007. - С. 158.
 11. Balashova, T. V. Reactions of DyI_2 with organogermanium compounds / T. V. Balashova, D. M. Kuzyaev, M. N. Bochkarev // Modern trends in organoelement and polymer chemistry. International Conference Dedicated to 50th anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow, May 30-June 4, 2004. – Moscow, 2004. - P 26.
 12. Balashova, T. V. Synthesis of organosilicon, -germanium and -tin compounds with neodimium(II) iodide / T. V. Balashova, D. M. Kuzyaev, M. N. Bochkarev

// IV Razuvaev lectures "From molecules towards materials", Russia, Volga and Kama rivers, Nizhny Novgorod - Perm - Nizhny Novgorod, September 3-11, 2005. - Nizhny Novgorod, 2005. - P 6.

13. Fagin, A. A. Reactions of neodimium(II) iodide with organohalides / A. A. Fagin, T.V. Balashova, D. M. Kuzyaev, T. I. Kulikova, T. A. Glukhova, N. P. Makarenko, Y. A. Kurskii, W. J. Evans, M. N. Bochkarev // IV Razuvaev lectures "From molecules towards materials", Russia, Volga and Kama rivers, Nizhny Novgorod - Perm - Nizhny Novgorod, September 3-11, 2005. - Nizhny Novgorod, 2005. - P 24.
14. Balashova, T. V. Reduction of organosilicon, -germanium and -tin halides by NdI_2 and DyI_2 / T. V. Balashova, D. M. Kuzyaev, M. N. Bochkarev // Vth Conference on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds, Russia, Astrakhan, September 4-8, 2006. – Astrakhan, 2006. - P 54.