

На правах рукописи

ПУШКАРЕВСКИЙ Николай Анатольевич

**РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ
[Fe₃Q(CO)₉]²⁻ И [Fe₃Q(AsMe)(CO)₉] (Q = Se, Te)
С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ Rh, Ir, Pt
И ЭЛЕМЕНТОВ 15 ГРУППЫ КАК МЕТОД СИНТЕЗА
ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ КЛАСТЕРОВ**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2004'

Работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

кандидат химических наук
Конченко Сергей Николаевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Фёдоров Владимир Ефимович

кандидат химических наук, доцент
Туник Сергей Павлович

Ведущая организация

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Защита состоится « 17 » июня 2004 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан « 17 » мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л. М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия кластеров переходных металлов является одной из бурно развивающихся областей современной неорганической химии. Большое внимание к кластерам обусловлено тем, что они находят все большее применение в смежных областях химии и физики (например, катализ, материаловедение), медицины (разработка новых терапевтических препаратов), биохимии (моделирование ферментативных процессов) и др. Для применения в различных областях требуются материалы, свойства которых обусловлены сочетанием нескольких элементов. Следовательно, в плане получения таких материалов наибольший интерес вызывают кластерные комплексы, содержащие атомы различных элементов в кластерном остове, причем как переходных, так и непереходных. Этот интерес удачно сочетается с высоким синтетическим потенциалом таких кластеров. Атомы непереходных элементов играют роль связующего звена в кластерном остове, во многом определяют его геометрию и дают возможность получения функционализированных производных. Важной задачей химии является направленное получение рядов кластеров, отдельные представители которых мало отличаются друг от друга своим составом или строением, и, как следствие, своими свойствами. Такие ряды дают возможность подбирать наиболее подходящие соединения для их практического применения в отдельных областях. Изучение закономерностей изменения свойств от изменения состава и строения в таких рядах дает основу для их теоретического описания, что позволяет прогнозировать свойства еще неизвестных кластеров и направленно подходить к получению соединений с необходимыми свойствами. Поэтому важной задачей является разработка универсальных методов синтеза кластеров с заранее планируемым составом и строением остова. В настоящее время в области карбонильных кластеров наиболее исследованы соединения, содержащие легкие непереходные элементы (например, P, S). Химия-кластерных комплексов, содержащих более тяжелые их аналоги, развита в значительно меньшей степени. Этот факт определяет актуальность накопления общих знаний о реакциях кластеров, содержащих такие элементы. В данной работе изучались методы получения халькогенидных полиэлементных кластеров — то есть таких, каркас которых содержит атомы более двух различных элементов. Остовы полученных соединений содержат переходные металлы (Fe, Rh, Ir, Pt), непереходные элементы 16-й (Se, Te) и 15-й групп (P, As, Sb, Bi). Исследования подобных кластеров должны привести к разработке общих подходов к их синтезу.



Цель работы состояла 1) в экспериментальном установлении состава и строения наборов продуктов, получающихся в результате реакций анионных и нейтральных кластерных комплексов железа $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]^{2-}$ и $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) с электрофильными реагентами — производными элементов 15-й группы и комплексами металлов Rh, Ir, Pt; 2) в разработке методов направленного синтеза гетероэлементных кластеров.

Научная новизна. Изучено взаимодействие солей кластерных анионов $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) с органическими производными галогенидов элементов 15-й группы и электрофильными комплексами ряда переходных металлов. Впервые были получены комплексы $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-ER})(\text{CO})_9]$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), содержащие различные функциональные заместители у атома элемента 15-й группы ($\text{R} =$ органический или металлоорганический радикал). Для кластеров с остовом $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Se})]$ показана возможность внедрения атома элемента 15-й группы по связи $\text{Fe}-\text{Se}$ с образованием новых лигандов (типа RSbSe и R_2PSe). Впервые получены продукты присоединения электрофильных частиц, содержащих Rh, Ir, Pt, к кластерному остову по грани Fe_2Q исходного кластера. Синтезированы уникальные кубановые кластеры, ядро которых включает одновременно атомы элементов 15-й и 16-й групп. Синтезированы 32 новых кластерных комплекса. Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te , масс-спектрометрии и элементного анализа на С и Н. Строение 23 соединений доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость. В работе получена новая фундаментальная информации о синтезе, строении и свойствах гетероядерных полиэлементных кластеров. Разработанные методы могут быть использованы для получения широкого круга практически важных объектов — предшественников новых катализаторов и композиционных материалов с прецизионно заданным составом.

На защиту выносятся:

- Результаты изучения реакций $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) с органическими производными галогенидов элементов 15-й группы (REHal_2 и $^*\text{Pr}_2\text{PCl}$; $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{R} = \text{Cp}^*, \text{Fp}^*, \text{Mes}$) и электрофильными комплексами родия, иридия и платины ($[\text{Cp}^*\text{M}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$); $[(\text{dppm})\text{PtC}_2]$): установление наборов продуктов и их строения.
- Результаты изучения реакций $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) с $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$: установление наборов продуктов, их строения, а также маршрута протекания реакции.

- Методика получения и данные о строении • продукта реакции $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$ с $[\text{Cr}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$.
- Методики • синтеза и данные о строении кубановых кластеров $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-Q})_2(\mu_3\text{-AsMe})_2(\text{CO})_{12}]$ (Q = Se, Te).
- Данные об исследовании полученных полиэлементных кластерных комплексов методами РСА, ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se и ^{125}Te) и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа на С и Н.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XIII Конференции им. академика А. В. Николаева (Новосибирск, Россия, 2002) и XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, Украина, 2003).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях и тезисах 2 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 131 странице, содержит 23 рисунка, 9 таблиц и 38 схем. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (142 наименования).

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск) при поддержке фондов РФФИ и DAAD.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности работы, поставленные цели, положения, выносимые на защиту, и определяет фундаментальные задачи подобных исследований:

Первая глава — обзор литературы. В ней рассмотрены и систематизированы литературные данные: а) по методам получения кластерных комплексов с остовом $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})]$ (Q = Se, Te); б) по известным реакциям кластерных комплексов такого строения с электрофильными агентами; в) по примерам использования кластеров с остовом $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-E})]$ (E = элемент 15-й или 16-й группы) для синтеза более сложных кластерных комплексов.

Вторая глава содержит методики проведенных синтетических экспериментов и данные исследований полученных кластерных комплексов с помощью набора физико-химических методов. Изученные в работе карбонильные кластеры неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, поэтому все синтезы проводились в инертных условиях (техника Шлепка). Исследовались продукты реакций, растворимые

в органических растворителях. Нерастворимые фазы побочных продуктов, вследствие сложности и малоинформативности их исследований, отбрасывались. Компоненты раствора во всех случаях выделялись в виде твердых кристаллических фаз, строение которых доказывалось методом РСА и подтверждалось с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. При исследовании и описании полученных соединений основное внимание уделялось строению кластерного остова. Замечено, что кластеры одинакового строения, содержащие Se и Te, часто ведут себя в реакциях практически одинаково. В номерах соединений буквой «а» обозначен Se-, «б» — Te-содержащий аналог.

Третья глава содержит описание результатов экспериментов и их обсуждение.

Реакции кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]^{2-}$ с органическими производными галогенных элементов **15-й** группы. Кластерные анионы с остовом $[\text{Fe}_3\text{Q}]$ (Q = элемент **16-й** группы) привлекательны для получения комплексов большей нуклеарности и более сложного строения, так как способны присоединять различные типы электрофильных частиц. Ранее было показано, что в реакциях анионных кластеров $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9]^{2-}$ и $[\text{Fe}_3(\text{PR})(\text{CO})_9]^{2-}$ с соединениями типа $\text{R}'\text{EHal}_2$ (E = P; As) происходит присоединение фрагмента $(\text{R}'\text{E})^{2+}$ к кластерному остову. Этот способ оказался удобным для получения с высоким выходом продуктов присоединения; но возможность получения наборов подобных кластеров таким путем была исследована только для соединений, содержащих S или P, а присоединяемые фрагменты содержали P или As и простые органические заместители.

В данной работе было показано, что подобные реакции могут быть успешно применены для синтеза кластеров с более тяжелыми элементами 15-й (Sb, Bi) и 16-й (Se, Te) групп, а также с различными функциональными заместителями у атома элемента 15-й группы, как органическими, так и металлоорганическими (схема 1).

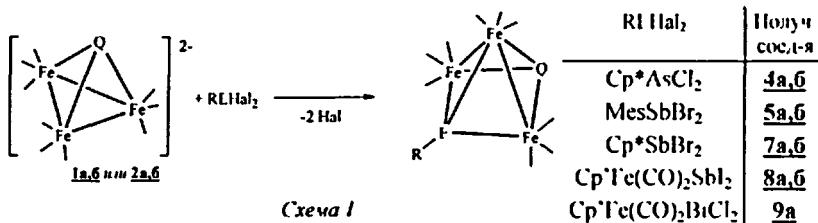


Схема 1

Реакция $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]$ (**1a,б**) с MesSbBr_2 в ТГФ в соотношении

1:1 при температуре -70°C и последующем нагревании реакционной смеси до 20°C приводит (с выходом около 40 %) к получению продуктов присоединения фрагмента $[\text{MesSb}]^{2+}$ к исходным кластерам: $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{SbMes})(\text{CO})_9]$ (**5a,б**), которые были отделены от побочных продуктов хроматографически (рис. 1).

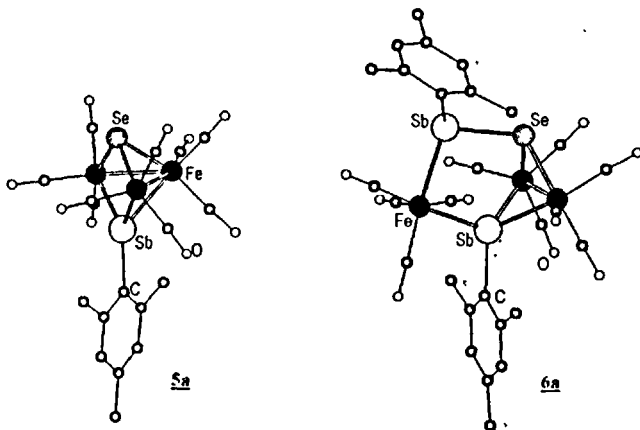


Рис. 1. Строение кластерных комплексов **5a** и **6a** в кристалле

Обнаружено, что в случае селена в условиях высокой концентрации MesSbBr_2 кластер **5a** не образуется. Из реакционной смеси с небольшим выходом был выделен другой продукт: $[\text{Fe}_3(\text{SbMes})(\text{SeSbMes})(\text{CO})_{10}]$ (**6a**, рис. 1). В этом кластере две группировки (SbMes) присоединены к исходному кластерному остову; одна из них входит в состав неизвестного ранее фрагмента ($\mu_3\text{-SeSbMes}$). В последующих реакциях были использованы калиевые соли исходных кластерных анионов: $\text{K}_2[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]$ (**2a,б**), в качестве растворителя — CH_2Cl_2 . Это привело к увеличению выхода целевых продуктов присоединения до 80—90%, что позволило обойтись при их выделении из реакционной смеси без применения хроматографии. Таким образом были получены продукты с различными функциональными заместителями у атома элемента 15-й группы, **4a,б**, **7a,б**, **8a,б** и **9a** (схема 1). Реакции, приводящие к образованию этих соединений, могут применяться для синтеза кластеров большей нуклеарности: Cr^* -заместитель в **4a,б** и **7a,б** потенциально может быть использован для внедрения координационно-ненасыщенного металлофрагмента по связи $\text{E}-\text{Cr}^*$; в **8a,б** и **9a** заместитель уже содержит атом металла. Соединение **9a** является первым примером кластерных

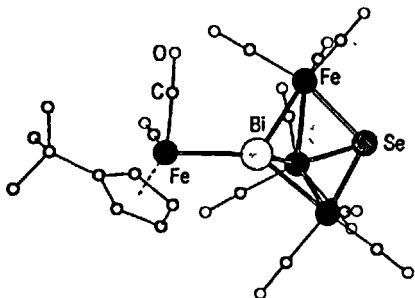


Рис 2. Строение кластера 9а в кристалле

комплексов, остов которых, содержит одновременно атомы селена и висмута (рис. 2). Интересной особенностью полученных кластеров, содержащих элементы 15-й и, 16-й групп, является то, что расстояния Q—E мало зависят от природы этих, двух атомов и определяются, по-видимому, жесткостью геометрии кластерного остова. Эти "расстояния во всех случаях меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответ-

ствующих элементов и сравнимы с расстояниями, которым в некоторых соединениях приписывается связь между этими элементами (по данным Кембриджского банка структурных данных).

В реакции двухзарядных кластерных анионов с моногалогенпроизводными R_2EHal в соотношении 1:2 можно ожидать присоединения к кластерному остову двух фрагментов (ЯГЕ) \ Действительно, обнаружено, что в реакции 2а,б с Pr_2PCl в ТГФ образуются такие продукты присоединения — кластеры $[Fe_3(\mu_3-Q)(\mu_3-R'Pr_2)(CO)_7]$ (11а,б) (рис. 3) с выходом -50 %. В процессе присоединения двух фосфановых лигандов происходит элиминирование двух CO-групп и кластер сохраняет клозо-строение.

Обнаружено, что наряду с соединениями 11а,б с выходом -30 % образуются кластеры $[(Fe_2(\mu-P'Pr_2)(CO)_6(\mu_4,\eta^2-Se_2))]$ (10а,б) (рис. 3). Уникальной особенностью последних является фрагмент O,—Q, координированный к четырем атомам металла, что не встречается в известных на сегодняшний день структурах.

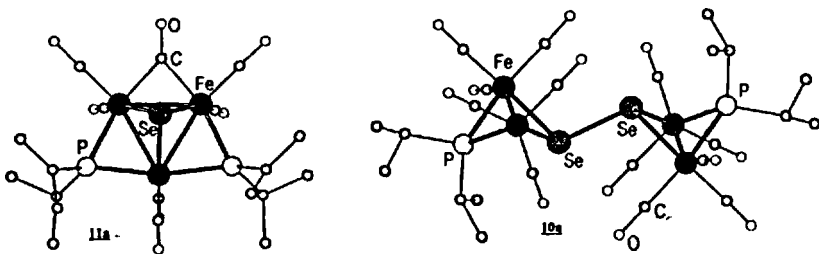


Рис. 3. Строение кластерных комплексов 11а и 10а в кристалле

При использовании другого растворителя — CH_2Cl_2 — в этой реакции образуются меньшие количества кластеров 10a,б и 11a,б, но в растворе присутствует также третий продукт, охарактеризованный для случая селена — кластер $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\mu_1, \eta_2\text{-SeP}(\text{Pr})_2)(\text{CO})_9]$ (12a, рис. 4). При проведении реакции при низкой температуре этот кластер является практически единственным компонентом реакционного раствора. Остов 12a симметричен относительно плоскости, проходящей через атомы P, Se и середину связи Fe1—Fe2. В кристаллической структуре обнаружен мостиковый атом водорода, разупорядоченный по двум положениям симметрично относительно этой плоскости.

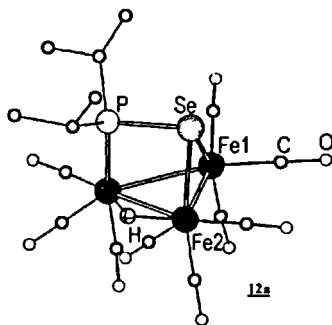


Рис 4 Структура кластера .12a в кристалле

Реакции кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]^{2-}$ с металлсодержащими электрофильными частицами. Комплексные катионы металлов также способны вступать в реакции электрофильного присоединения к анионам с остовом $[\text{Fe}_3\text{E}]$, приводя к образованию кластеров большей нуклеарности. Такие реакции были ранее изучены на примере $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CO})_9]^{2-}$ и $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9]^{2-}$, при этом было обнаружено, что электрофилы на основе Cr, W, Mn, Re имеют тенденцию к образованию связей с атомом O или S; металлы Си, Ag, Au, Zn, Hg не образуют такие связи, даже если несколько их атомов присоединяется к кластерному остову. Для анионов $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]^{2-}$ с $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ были известны только реакции с электрофилами, содержащими металлы 11 и 12 групп. Во всех известных примерах атом гетерометалла всегда присоединяется по ребру Fe-Fe либо по грани Fe_3 исходного каркаса.

В данной работе были исследованы реакции Se- и Te-содержащих анионов с комплексами $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) и $[(\text{dppm})\text{PtCl}_2]$, и все они, напротив, приводят только к продуктам присоединения частиц $[\text{Cr}^*\text{M}]^{2+}$ и $[(\text{dppm})\text{Pt}]^{2+}$ по грани Fe_2Q (схема 2).

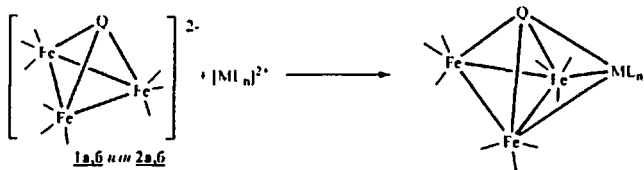


Схема 2

В реакциях $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]$ с $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ в CH_2Cl_2 образуются продукты присоединения $[\text{Fe}_3\text{M}(\text{Cr}^*)(\mu_4\text{-Q})(\text{CO})_9]$ (M = Rh: выход ~75 % (**14a,б**), M = Ir: ~45 % (**16a,б**)). Кластерные продукты с Rh и Ir имеют аналогичное строение (рис. 5, *справа*).

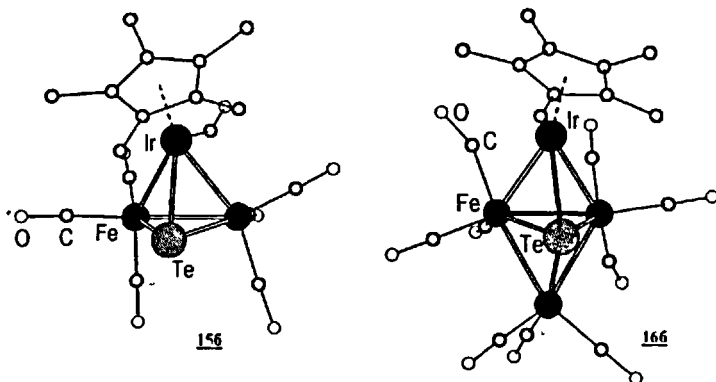


Рис. 5 Структуры кластеров **156** и **166** в кристалле

Интересно, что только в случае иридия с меньшим выходом образуется второй продукт: $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Cr}^*)(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_7]$ (~10 %, **14a,б**, рис. 5, *слева*). Этот кластер формально образуется в результате замещения одной вершины $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ в исходном кластере на изолобальный фрагмент $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})]$.

Единственными компонентами реакционных растворов после взаимодействия $\text{K}_2[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]$ с $[(\text{dppm})\text{PtCl}_2]$ в CH_2Cl_2 являются изомерные кластеры $[\text{Fe}_3\text{Pt}(\text{dppm})(\mu_4\text{-Q})(\text{CO})_9]$ (**17a,б** и **18a,б**, рис. 6).

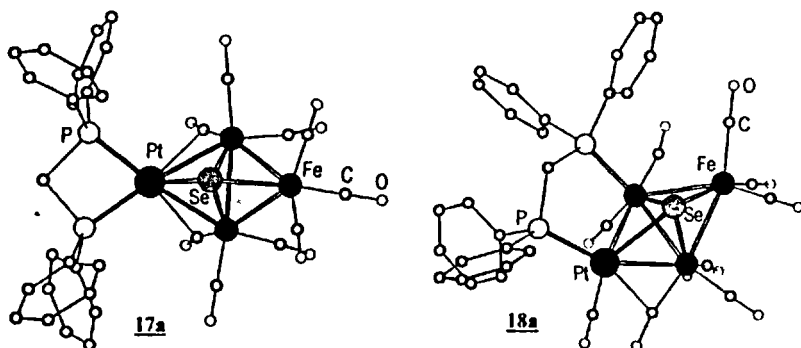


Рис. 6 Структуры кластеров **17a** и **18a** в кристалле

Они отличаются способом координации дифосфинового лиганда: в **17a.б** оба атома фосфора координированы к атому платины, как и в исходном комплексе; в **18a.б** — один атом фосфора координирует атом платины, второй — железа, при этом платина координирована также карбонильной группой. Эти соединения удалось разделить хроматографически. Спектры Se- и Te-содержащих кластеров различаются незначительно. Для **17a.б** наблюдается синглет (-14 м. д.) с сателлитами, обусловленными расщеплением на атомах ^{195}Pt ($J_{\text{PtP}} = 3089$ Гц (Se), 3017 Гц (Te)). В спектрах **18a.б** присутствуют два сигнала: дублет (~50 м. д.), обусловленный расщеплением на неэквивалентном атоме ^{31}P , соответствует атому фосфора, связанному с железом; второй дублет (-18 м. д.) с сателлитами соответствует атому фосфора, связанному с платиной ($J_{\text{PtP}} = 3711$ Гц (Se), 3651 Гц (Te)). При повторной записи спектров этих растворов через некоторое время в них появляются сигналы второго изомера. После выдерживания в течение двух месяцев при комнатной температуре спектры обоих растворов выглядят одинаково (рис. 7), что говорит об образовании одинаковых смесей изомеров. Таким образом, установлен факт существования динамического равновесия с изменением типа координации лиганда dppm . В равновесной смеси концентрация изомеров **18a.б** примерно втрое больше, чем **17a.б**.

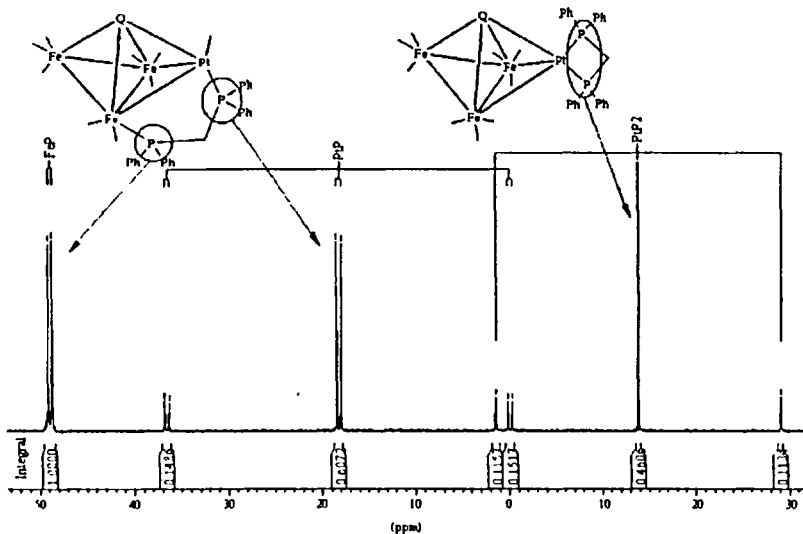


Рис. 7 Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ равновесной смеси изомеров **17a** и **18a**. Показано расщепление сигналов на атомах платины-195 (сателлиты) и на неэквивалентных атомах фосфора.

Реакции нейтральных кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsCH}_3)(\text{CO})_9]$. В предыдущих разделах было показано, что соединения с остовами $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-ER})]$ (Q = элемент 16-й группы, E = элемент 15-й группы) могут быть легко получены из соответствующих анионных кластеров $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]^{2-}$. Реакции таких соединений мало изучены. Некоторые

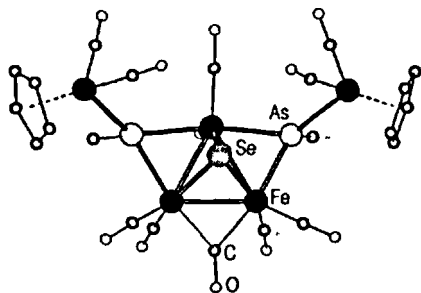


Рис. 8 Строение кластера 13а в кристалле

известные на сегодняшний день примеры показывают, что эти соединения ведут себя так же, как и их аналоги $[\text{Fe}_3\text{QQ}']$. В настоящей работе были исследованы реакции кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsMe})(\text{CO})_9]$ (3а,б). Реакция 3а с $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ в диглиме при температуре 140 °С приводит за три часа к исчезновению исходного кластера. Из реакционного раствора с небольшим выходом был выделен продукт сложной фрагментации кластерного каркаса: $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-AsMe}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\})_2]$ (13а, рис. 8). Интересно, что это соединение не содержит кобальта и $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ в этой реакции служит только источником- Cr-лиганда.

Радикально отличаются реакции с аналогичным комплексом иридия. Взаимодействие 3а,б с $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ в толуоле при температуре 110 °С при пропускании слабого тока аргона приводит через сутки к исчезновению реагентов и образованию продуктов изолобального замещения одной железокарбонильной вершины на фрагмент Cp^*Ir : кластерам $[\text{Fe}_2\text{Ir}(\text{Cp})^*(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_6]$ (19а,б, рис. 9, слева). При проведении той же реакции в закрытом сосуде при тех же условиях, за то же время в растворе образуются два продукта: 19а,б и продукты присоединения одного иридийсодержащего фрагмента к исходному кластеру, соединения $[\text{Fe}_3\text{Ir}(\text{Cp})^*(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-AsMe})(\text{CO})_8]$ (20а,б, рис. 9, справа).

Строение обоих кластеров отличается на одну группировку $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, которая «дополняет» строение кластерного остова в 20а,б до октаэдра по сравнению с квадратной пирамидой в 19а,б. Исходя из подобия в строении и факта исчезновения 20а,б в случае проведения реакции в токе аргона, можно предположить, что кластеры 19а,б образуются в процессе реакции из 20а,б (схема 3). Согласно этому предположению, на первой стадии к кластерному остову присоединяется частица $[\text{Cp}^*\text{Ir}]$; при этом происходит элиминирование трех CO-групп и образование

соединений 20a.б. На второй стадии происходит отрыв одной железо-карбонильной группировки от этого кластера, что приводит к образованию соединения 19a.б.

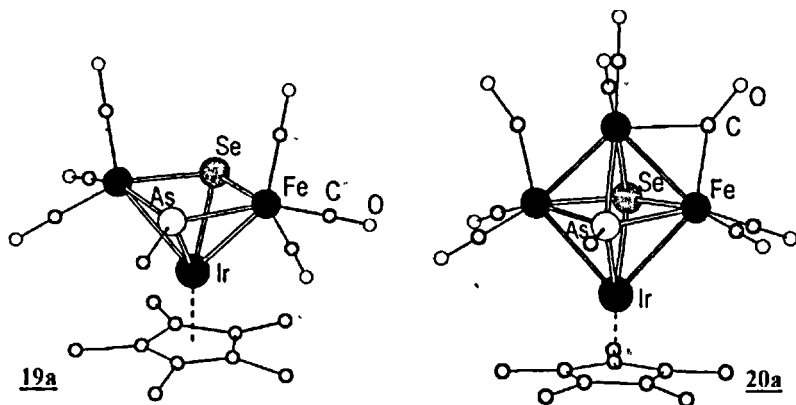


Рис. 9. Структура кластеров 19a и 20a в кристалле

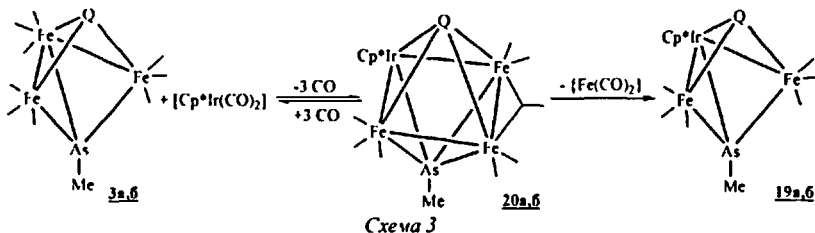


Схема 3

Для проверки предложенной схемы соединения 20a.б были выделены, в кристаллическом виде и с ними были проделаны следующие эксперименты. В первом опыте через раствор кластера 20a.б в толуоле при комнатной температуре пропусклся постоянный ток CO. Через три часа после начала эксперимента в растворе наряду с кластером 20a.б присутствует соединение 3a.б в сравнимых количествах. Наличие этого соединения было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Во втором опыте раствор кластера 20a.б нагревался в толуоле при температуре кипения; реакционный сосуд сообщался с атмосферой через масляный затвор. В течение суток в реакционной смеси исчезает кластер 20a.б, образуется нерастворимый осадок, а в растворе присутствует только соединение 19a.б, выход практически количественный. Это было также подтверждено сравнением ИК-спектров и ТСХ полученного раствора

с данными для охарактеризованного ранее соединения **19a,б**. Проведенные эксперименты позволяют однозначно утверждать, что предполагаемый маршрут действительно имеет место в этих превращениях, причем первая стадия является обратимой. Такой путь реакции замещения металлов в кластерном остове, протекающий через присоединение новых вершин, не был описан в литературе до настоящего времени.

• В отличие от реакций в малополярном растворителе — толуоле, протекающих с присоединением иридийсодержащего фрагмента, в полярном ацетонитриле наблюдается фрагментация исходного кластера. Нагревание **3a,б** в CH_3CN приводит к продуктам фрагментации исходного кластера — кубановым кластерам $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-AsMe})_2(\mu_3\text{-Q})_2(\text{CO})_{12}]$ (**21a,б**, рис. 10). Молекулы этих кластеров содержат два одинаковых структурных фрагмента, «половинки куба», $\{[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-Q})(\mu\text{-AsMe})\}$.

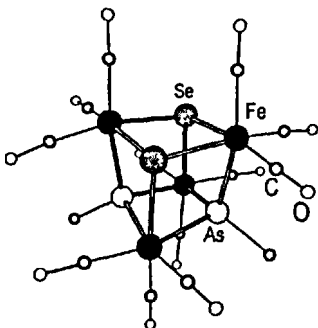


Рис. 10 Структура кластера **21a,б**

Это первые примеры кубановых кластеров, содержащих в качестве неметаллических лигандов одновременно элементы 15-й и 16-й групп.

Характеризация полученных кластерных комплексов. В данной работе были получены 32 новых полиэлементных кластера. Строение 23 соединений доказано с помощью метода РСА. Для подтверждения строения полученных соединений использованы методы элементного анализа (С, Н), ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te) и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (EI). Для пар соединений, различающихся только атомом халькогена, как правило, методом РСА исследовалась кристаллическая структура только одного из подобных кластеров. Данные, полученные при исследовании остальными методами, для каждой пары подобны, что позволяет предполагать одинаковое строение для обоих аналогов.

Спектры ЯМР ^{41}P , ^{13}C и ^{31}P содержат сигналы, характерные соответствующим функциональным группам. Спектры ЯМР ^{77}Se и ^{125}Te тех соединений, для которых их удалось записать, содержат только один синглет, что свидетельствует о единственности халькогенсодержащих кластерных форм в растворах.

В ИК-спектрах для аналогичных селенидных и теллуридных кластеров наблюдаются одинаковые наборы полос поглощения. Полосы для теллурсодержащих кластеров систематически сдвинуты в область более низких волновых чисел на величину 1–10 см⁻¹.

В масс-спектрах соединений присутствуют пики, соответствующие молекулярным ионам и продуктам их распада с отщеплением карбонильных лигандов и деградацией органических заместителей.

Данные элементного анализа полученных соединений хорошо согласуются с расчетными значениями.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что взаимодействие солей кластерных анионов $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]^{2-}$ (Q = Se, Te) с органическими производными галогенидов элементов 15-й группы протекает, в основном, по типу присоединения соответствующих электрофильных фрагментов по грани Fe_3 .
2. Обнаружено, что в некоторых случаях изменение условий проведения реакций $[\text{Fe}_3\text{Se}(\text{CO})_9]^{2-}$ с органическими производными галогенидов элементов 15-й группы приводит к продуктам внедрения соответствующих электрофильных фрагментов по связи Fe—Se.
3. Установлено, что присоединение электрофильных комплексов родия, иридия и платины к кластерным анионам $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]^{2-}$ (Q = Se, Te) происходит по грани Fe_2Q .
4. Методом ЯМР ^{31}P показано, что в растворе полученных Pt-содержащих кластеров медленно устанавливается равновесие между изомерными формами, отличающимися способом координации дифосфинового лиганда.
5. Установлено, что изолобальное замещение железокарбонильных фрагментов в кластерах $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsCH}_3)(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te) на иридийсодержащие протекает через промежуточное обратимое присоединение последних к исходному кластерному комплексу.
6. Установлено, что термолиз кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsCH}_3)(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te) в ацетонитриле приводит к образованию смешанных кубановых кластеров, содержащих элементы 15-й и 16-й групп.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. *Konchenko S.N., Virovets A.V., Pushkarevsky N.A.* Unexpected fragmentation of the $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-AsCH}_3)$ cluster core in the reaction with $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: synthesis and structure of $\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu_1\text{-Se})(\mu\text{-AsCH}_3\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\})_2(\mu\text{-CO})$ // *Inorg. Chem. Commun.* 1999. V. 2, No. 1. P. 552—554.
2. *Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Scheer M.* Synthesis and structure of the novel mixed Sb/Se and Sb/Te containing iron carbonyl clusters $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Y})(\mu_3\text{-SbMes})(\text{CO})_9]$ (Y = Se, Te) and $[\text{Fe}_3(\mu_1, \eta^2: \eta^1\text{-SeSbMes})(\mu_3\text{-SbMes})(\text{CO})_{10}]$ // *J. Organomet. Chem.* 2002, V. 658, No. 1—2. P. 204—209.
3. *Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Virovets A.V., Scheer M.* Reactions of $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9]^{2-}$ (Q = Se, Te) with organic and organometallic dihalides of group 15 elements — an approach to functionalised clusters // *Dalton Trans.* 2003. No. 4. P. 581—585.
4. *Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Scheer M.* First examples of electrophilic addition to a Fe_2Q face of $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\text{CO})_9^{2-}$ (Q = Se, Te) — synthesis and characterisation of $[\text{MFe}_3(\mu_4\text{-Q})(\text{CO})_9\text{Cp}^*]$ and $[\text{IrFe}_3(\text{ui-Q})(\text{CO})_7\text{Cp}^*]$ (M = Rh, Ir; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) // *J. Clust. Sci.* 2003. V. 14, No. 3. P. 299—312.
5. *Конченко С.Н., Пушкаревский И.А., Баширов Д.А.* Химия кластерных комплексов $[\text{Fe}_3\text{X}(\text{CO})_9]^{2-}$ (X = Se, Te) и их производных: реакции электрофильного присоединения и замещения металлов // Тез. докл. 13-й Конференции имени академика А.В. Николаева. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002. С. 81.
6. *Конченко С.Н., Пушкаревский И.А., Баширов Д.А.* Химия кластерных комплексов $[\text{Fe}_3\text{X}(\text{CO})_9]^{2-}$ (X = Se, Te) и их производных: реакции электрофильного присоединения и замещения металлов // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев: Изд-во Киевского университета, 2003. С. 83

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 28.04.2004

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100. Заказ № 58

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Проект Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

3

#11200

448