

На правах рукописи

Крупеня
Дмитрий Викторович



**Кластеры переходных металлов,
содержащие функционализированные фосфины,
структура и динамическое поведение.**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2005 г.

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного факультета.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Тунник Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, доцент
Беляев Александр Николаевич

доктор химических наук, профессор
Суглобов Дмитрий Николаевич

Ведущая организация:

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

Защита состоится 16 февраля 2006 г. в 15⁰⁰ на заседании
Диссертационного совета Д-212.232 41 по защите диссертаций на соискание
ученой степени доктора химических наук при Санкт-Петербургском
государственном университете по адресу:
199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В. О., д. 41.

С диссертаций можно ознакомиться в библиотеке имени А. М. Горького
Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан 14 февраля 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета

(М. Д. Бальмаков)

2006 А
1340

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Катализ комплексами переходных металлов является важным направлением современной химии и широко используется во многих областях химической промышленности, таких как фармацевтика, парфюмерия, пищевая промышленность и сельское хозяйство. Более 80% (в стоимостном выражении) продуктов химического производства сейчас получаются при помощи разнообразных каталитических процессов. Повышение эффективности уже существующих каталитических систем и разработка новых типов катализаторов, в том числе и для проведения асимметрического катализа, представляет собой одну из наиболее актуальных задач академической науки в этой области химии.

В числе гомогенно-каталитических систем в настоящее время большинство составляют катализаторы на основе моноядерных комплексов переходных металлов. Последние разработки каталитических систем тонкого органического синтеза показали, что эффективность катализаторов может быть существенно повышена при использовании комплексов содержащих хемилабильные лиганды. Такие лиганды, одна из донорных функций которых в мягких условиях способна обратимо декоординироваться, генерируя на атоме металла координационную вакансию, позволяют в мягких условиях получить активную форму катализатора, тем самым понижая энергоёмкость процесса и повышая его селективность (стереоселективность). Еще одним перспективным классом соединений, которые уже находят применение в гомогенном катализе, являются кластеры переходных металлов (КПМ). Координация субстратов на *по.иметаллическом* остове кластера открывает принципиально новые возможности в трансформации органических соединений в каталитических реакциях. Кроме того, в отличие от моноядерных координационных соединений, асимметрическая индукция КПМ может быть обусловлена не только влиянием хиральных лигандов, но и асимметрией кластерного ядра, имеющего собственную структуру. Однако до настоящего времени попытки использования хиральных кластеров в асимметрическом катализе ограничивались изучением каталитической активности тетраэдрических гетерометаллических комплексов, а кластеры переходных металлов, содержащие хемилабильные лиганды не были исследованы вовсе. Поэтому синтез кластеров, содержащих хемилабильные лиганды, исследование их структуры, динамических свойств, хемилабильного поведения и каталитической активности несомненно является актуальной задачей современной координационной химии.

Цель работы.

Целью настоящей работы является (а) синтез кластерных соединений содержащих функционализированные фосфины (в том числе и хиральные), в состав которых входят такие дополнительные координирующие функции как двойная углерод-углеродная связь, меркаптановая группа, атомы серы и азота в гетероциклах; (б) исследование способов координации этих лигандов на полиядерном металлоостове и определение структуры полученных соединений в твердой фазе; (в) изучение

РОСНАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
08 305 акт 54

хемилабильного поведения дополнительных координируемых функций этих тигандов в полученных кластерных комплексах.

Научная новизна. Детально исследовано динамическое поведение алкенилфосфиновых лигандов в замещенных производных кластера $Rh_6(CO)_{16}$. Установлена структура образующихся при координации изомеров и механизм процесса изомеризации. Доказано хемилабильное поведение координированных тигандов. Измерены кинетические характеристики процесса изомеризации и установлено, что появление заместителей при двойной связи алкенилфосфинового лиганда приводит к значительной лабилизации этой донорной функции. Обнаружено, что полученные кластеры с координированными алкенилфосфиновыми лигандами являются катализаторами реакции изомеризации аллилового спирта в пропаналь.

Установлен первый пример хелатной координации функционализированного фосфинового лиганда (2-метилтиофенил)дифенилфосфина на кластере $Rh_6(CO)_{16}$. Обнаружено хемилабильное поведение фосфинооксазолиновых лигандов при координации на кластерах $Rh_6(CO)_{12}NCMe$ и $H_4Ru_4(CO)_{12}$, при этом показано, что координация хирального оксазолинового лиганда ((S)-/4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфин) на кластере $H_4Ru_4(CO)_{12}$ идет со 100% диастереоселективностью.

Практическая ценность. Полученные результаты могут быть использованы для разработки нового класса катализаторов на основе кластеров переходных металлов, содержащих хемилабильные функционализированные фосфиновые лиганды, в том числе и каталитических систем асимметрического синтеза.

Положения, выносимые на защиту:

- внутримолекулярная миграция двойной связи при координации алкенилфосфинов на ядре кластера $Rh_6(CO)_{16}$
- структура изомеров и механизм процесса изомеризации кластеров $Rh_6(CO)_{14}(\mu_2, \kappa^3-PPh_2PCN_2CH=CHR)$, влияние заместителей при двойной связи в координированных алкенилфосфинах на скорость процесса изомеризации
- каталитическая активность соединений $Rh_6(CO)_{14}(\mu_2, \kappa^3-PPh_2PCN_2CH=CHR)$ в реакции изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид
- хемилабильное поведение оксазолинофосфиновых лигандов при координации на кластерах $Rh_6(CO)_{16}$ и $H_4Ru_4(CO)_{12}$
- 100% диастереоселективность координации ((S)-/4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина на кластере $H_4Ru_4(CO)_{12}$.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлялись на IV Всероссийская конференция по химии кластеров в Иваново (2004 г), а также на III научной сессии УНЦХ СПбГУ в Санкт-Петербурге (2004 г).

Работа выполнена при поддержке грантов: Конкурсного Центра Фундаментальных Естественных Наук (2004 г), Министерства образования Российской Федерации (2004-2005 г), РФФИ 05-03-33266, The Royal Society Grant for International Projects (University of Liverpool-SPbGU)

Объём и структура диссертации. Материалы диссертации изложены на 178 страницах. Работа иллюстрирована 92 рисунками, содержит 11 таблиц. Список литературы включает 172 наименования.

Основное содержание работы

Введение

Показана научная новизна и практическое значение проводимых исследований для современной химии карбонильных кластеров. Определены направления исследований.

1. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен катализу комплексами переходных металлов и, в частности, асимметрическому катализу. Во втором разделе рассмотрены кластеры с центром планарной хиральности. Третий раздел посвящен концепции хемилабильности.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть содержит следующие основные разделы:

- взаимодействие кластера с алкилфосфинами;
- синтез кластеров с функционализированными фосфинами, содержащими атомы серы и атомы азота в качестве дополнительной донорной функции;
- определение активационных параметров динамических процессов в алкилфосфиновых производных кластера $Rh_6(CO)_{16}$.

Приводится подробное описание всех процедур по синтезу и выделению впервые полученных соединений. Для структурной характеристики и идентификации полученных комплексов использовались рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, СНН-анализ, методы поляризованной ЯМР-спектроскопии (1H , ^{31}P , ^{13}C , COSY, NOESY, EXSY), ИК-спектроскопия.

3. Основные результаты

3.1. Взаимодействие кластера $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ с алкилфосфинами

3.1.1 Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$ с аллил-, бутенил- и пентенилдифенилфосфином.

Исследование взаимодействия алкилфосфинов $(Ph_2P(CH_2)_nCH_2-C^*H_2)$ с стабильными кластерами $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$ показало, что протекающие в системе реакции можно представить в виде общей **схемы 1**.

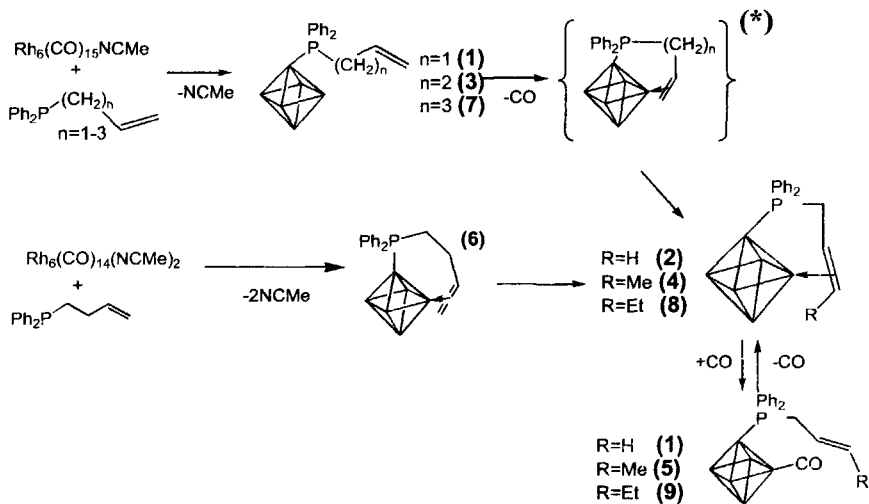


Схема 1. Взаимодействие γ-гастеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16-x}(\text{NCMe})_x$ с алкилфосфинами

Взаимодействие кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_x\text{NCMe}$ с алкилфосфинами протекает в две стадии, при этом на первой стадии происходит монодентатная координация лиганда с образованием комплексов (1,3,7), нагревание которых приводит к отщеплению молекулы CO и образованию продуктов (2,4,8), в которых лиганд координирован в мостиковой позиции через атомы фосфора и двойную связь аллильной функции. Важной особенностью исследования этих реакций является то, что взаимодействие $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}\text{NCMe}$ с 3-бутенилдифенилфосфином и 4-пентенилдифенилфосфином дает нестабильные мостиковые интермедиаты (*), содержащие координированную концевую двойную связь. В условиях реакции эти интермедиаты быстро изомеризуются со сдвигом двойной связи в аллильное положение, давая таким образом устойчивый шестичленный диметаллоцикл. В случае 3-бутенилдифенилфосфина этот интермедиат (6) был выделен и спектрально (ИК, ^1H , ^{31}P спектроскопия ЯМР) охарактеризован при проведении реакции лиганда с кластером $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{NCMe})_2$ при пониженной температуре. Как и ожидалось, кластер (6) является кинетическим продуктом реакции и при стоянии в растворе претерпевает изомеризацию и превращаясь в термодинамически стабильное соединение (4). Движущей силой такого процесса является образование менее стерически напряженного шестичленного диметаллоцикла.

Структуры соединений (4) и (8) в твёрдой фазе были определены методом РСА (Рис. 1). Они совпадают со структурой описанного ранее* соединения (2) с точностью до наличия метильного и этильного заместителей у двойной связи в транс-положении, соответственно.

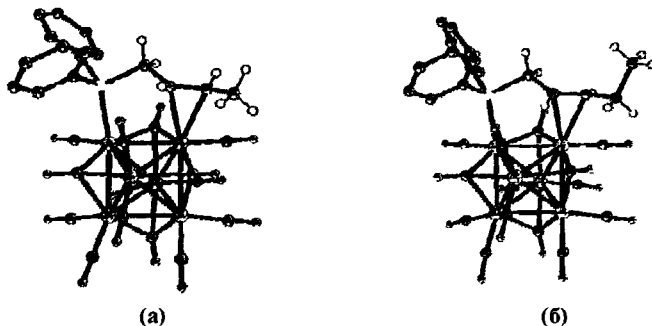


Рисунок 1. ORTEP диаграммы кластеров $Rh_6(CO)_{14}(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5)$ (а) и $Rh_6(CO)_{14}(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5)$ (б).

Было показано, что алкенилфосфиновые лиганды при координации на ядре Rh_6 проявляют хемилабильное поведение, то есть две донорные функции этих лигандов обладают существенно разными свойствами одна (атом фосфора) прочно связана с атомом металла, а вторая (двойная связь аллильной группы) является лабильной и в присутствии в растворе свободных двухэлектронных лигандов способна обратимо замещаться. Пасыщение растворов соединений (2), (4) и (8) моноокисью углерода приводит к образованию продуктов (1), (5), (9), в которых лиганд координирован только через атом фосфора. Незначительное нагревание в отсутствие CO возвращает систему к продуктам бидентатной мостиковой координации через атом фосфора и двойную связь.

3.1.2. Динамическое поведение (2), (4) и (8) в растворе.

Нами было установлено, что соединение (2) существует в растворе в виде двух изомеров, находящихся в равновесии. Эти изомеры различаются ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера, как это показано на схеме 2.

Методом ^1H - ^1H COSY ЯМР (рис. 2i) спектроскопии было проведено отнесение всех сигналов в ^1H ЯМР спектре смеси изомеров соединения (2), а ^1H EXSY (рис. 2ii)

* Помогайло С. И., Чуев И. И., Джардималиева Г. И., Ярмоленко А. В., Макаев В. Д., Алдошин С. М., Помогайло А. Д. "Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 51. Синтез и молекулярная структура кластеросодержащего комплекса $Rh_6(CO)_{14}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PPH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ " *Изв. Ак. Наук, сер. хим.*, 6 (1999) 1185-88.

эксперимент показат, что в ходе процесса изомеризации не происходит внутримолекулярной миграции атомов водорода в аллильном фрагменте

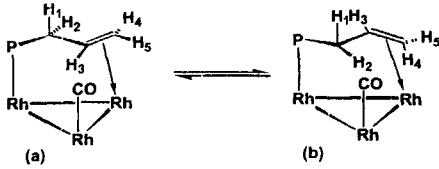


Схема 2 Способы координации аллилфосфина на одной из граней кластера $Rh_6(CO)_4(\mu_2, \kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

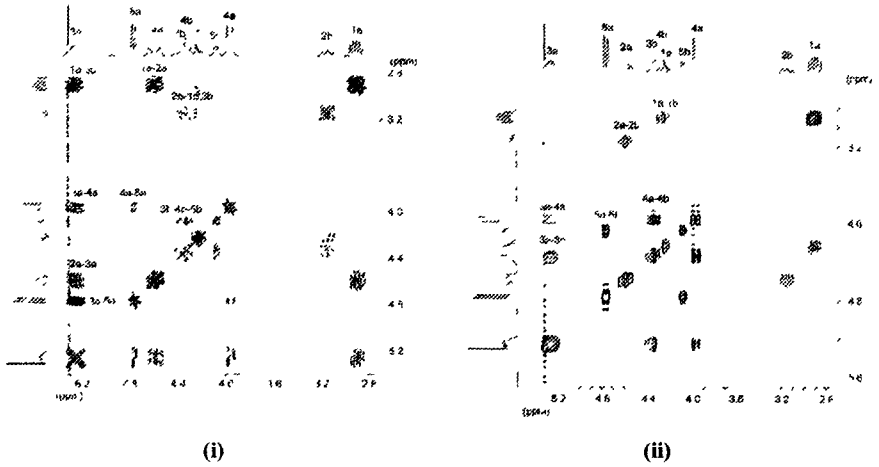


Рисунок 2. $^2\text{H } ^1\text{H COSY}$ (i) и $^1\text{H } ^1\text{H XSY}$ (ii) ЯМР спектры $Rh_6(CO)_4(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, нумерация сигналов соответствует нумерации протонов в изомерах (a) и (b), схема 2

На основании полученных данных было предложено два возможных механизма изомеризации (схема 3): диссоциативный (D) и согласованный (Con).

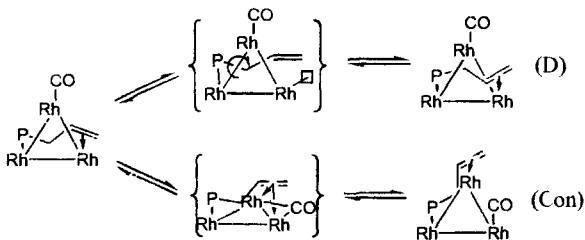


Схема 3. Возможные механизмы изомеризации $Rh_6(CO)_4(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

Диссоциативный механизм предполагает на промежуточном этапе декоординацию двойной связи аллильного фрагмента с образованием на атоме родия координационной вакансии, вращение вокруг связи Р-С и координацию двойной связи на том же атоме родия. Согласованный механизм заключается в одновременной миграции координированной двойной связи и карбонильной группы между двумя соседними атомами родия, через промежуточное состояние с мостиковой координацией двойной связи и карбонильной группы.

На основе анализа ^{31}P ЯМР спектра было установлено, что соединение (4) в растворе существует в виде смеси 3-х изомеров. Изучение температурной зависимости ^{31}P спектра ЯМР этого кластера показало, что два изомера быстро обмениваются между собой, а скорость их обмена с третьим изомером гораздо ниже. Полное отнесение сигналов в ^1H ЯМР спектре соединения, сделанное на основе анализа COSY спектра ЯМР, а также использование NOESY спектроскопии ЯМР позволили установить, что два мажорных изомера (а и б), как и в случае изомеров соединения (2), различаются ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера (схема 4). Заместители при двойной связи в мажорных изомерах находятся в транс-положении, тогда как в минорном изомере (с) они образуют цис-конфигурацию. Изомеру (с) может быть приписана структура изображенная на схеме 4.

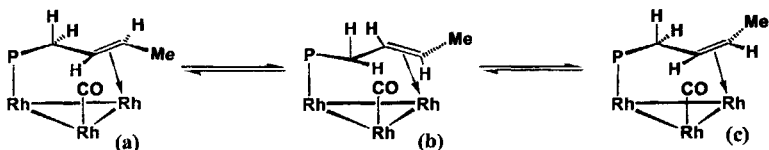


Схема 4. Способы координации аллильного фрагмента над треугольной гранью кластера $\text{Rh}_3(\text{CO})_4(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3)$

Соединение (8) в растворе также существует в виде смеси трёх изомеров. По данным спектроскопии ЯМР (^1H , ^{31}P) их структура полностью аналогична структуре изомеров, показанных на схеме 4, и динамическое поведение принципиально не отличается от динамики обнаруженной в кластере (4).

В структуре кластеров (4) и (8), найденной в твёрдой фазе (рис. 1), заместители при двойной связи находятся в транс-положении, а ориентация двойной связи соответствует изомеру (а) (схема 4). По-видимому, такая ориентация лиганда над треугольной гранью кластера позволяет минимизировать невалентные контакты между CH_2 -группой аллильного фрагмента лиганда и карбонильной группой у третьего атома родия, что делает изомер (а) более стабильным чем изомер (б) в растворе, и данная конформация существует преимущественно в твердой фазе.

3 1.3. Влияние структуры алкенилфосфинового лиганда на скорость изомеризации.

Ранее* для кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$ было установлено, что в нем также присутствует равновесие между двумя изомерами, различающимися ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера. Полученные факты указывают на то, что равновесия такого типа являются общим свойством алкенилфосфиновых лигандов при координации на ядре Rh_6 . Анализ температурной зависимости ^{31}P спектров ЯМР соединений (2), (4), (8) и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$ дал возможность определить константы скорости изомеризации (а) \leftrightarrow (б) и активационные параметры соответствующих реакций (таблица 1).

Таблица 1. Константа скорости и активационные параметры процесса изомеризации (а) \leftrightarrow (б) для соединений $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PАлкенил})$ В круглых скобках приведены погрешности определения активационных параметров

	Алкенильные заместители			
	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-C}_2\text{H}_5$
k (с^{-1}) 298К	18	18	286	206
ΔH^\ddagger (кДж/моль)	80(5)	80(5)	91(7)	88(2)
ΔS^\ddagger (Дж/моль*К)	43(17)	41(18)	110(27)	93(9)
R (коэфф корреляции)	0.988	0.993	0.984	0.998

Энтальпия активации для всех соединений совпадает в пределах погрешности измерений, что вполне согласуется с неизменностью энергии взаимодействия двойная связь-родиевый центр в этих соединениях. Неизменность энтальпии активации при переходе от винильного заместителя к аллильному указывает на то, что в обоих случаях образующиеся диметаллоциклы являются ненапряженными. Значения энтропии активации во всех случаях существенно положительны. Это свидетельствует о том, что в ходе процесса изомеризации реализуется диссоциативный механизм (схема 3, D), так как в этом случае декоординация алкенильного заместителя в переходном состоянии приводит к увеличению числа степеней свободы молекулы в целом. В случае согласованного механизма изомеризации обычно наблюдается нулевая или даже

* Grachov I. V., Haukka M., Heaton B. T., Nordlander F., Pakkanen T. A., Podkorytov I. S., Tunik S. P. "The Structure and Dynamic Behaviour of Disubstituted Derivatives of $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ Containing Heterobidentate Bridging Phosphine Ligands" *Dalton Transactions*, 2003, 2468-2473

отрицательная энтропия активации. Энтропийные параметры изомеризации винил- и аллилфосфинового кластеров более чем в два раза ниже соответствующих значений для бутенил- и пентенилфосфинового аналогов. Такое различие вполне объяснимо, если принять во внимание, что во второй группе соединений метильный и этильный заместители при координированной двойной связи (в основном состоянии) испытывают заторможенное вращение из-за взаимодействия с соседними карбонильными группами. В переходном состоянии с декоординированной двойной связью стерические помехи снимаются, что приводит к увеличению числа степеней свободы и, соответственно, существенному росту энтропии активации. Именно энтропийный фактор определяет значительное увеличение скорости изомеризации в случае соединений (4) и (8) по сравнению с (2) и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)$.

3.1.4. Механизм реакции изомеризации.

Исследование кинетики изомеризации (a) \leftrightarrow (b) для соединений (2), (4), (8) и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)$ показало, что во всех случаях реализуется диссоциативный механизм (схема 3, D), однако известно, что для карбонильных кластеров переходных металлов характерны процессы миграции карбонильного окружения по кластерному ядру, особенно, если в координационной сфере кластера присутствует координационная вакансия. Следует отметить, что мостиковая координация алкенилфосфинов на треугольной грани кластера дает планарно-хиральный $\text{Rh}_3(\text{P-аллил})$ фрагмент (схема 5), конфигурация которого определяется местом координации аллильного фрагмента по отношению к атому фосфора лиганда.

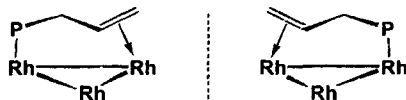


Схема 5. Центр и планарной хиральности в $\text{Rh}_3(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2)$

Очевидно, что вопрос миграции координационной вакансии от одного атома родия к другому в ходе диссоциативной изомеризации (схема 6, I) является принципиально важным для стереохимии этих комплексов, причем такая миграция автоматически ведет к рацемизации центра планарной хиральности. Если же процесс декоординации-координации алкенильного заместителя идет на одном родиевом центре (схема 3, D), то стереоконфигурация кластера будет сохраняться.

Для выяснения, какой из механизмов изомеризации реализуется в действительности, была изучена температурная зависимость ^{13}C ЯМР спектра соединения $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)$. Эксперимент показал, что при температуре 45 °C наблюдается уширение сигналов карбонильных групп C(40)O-C(50)O, C(71)-C(81) и C(60)O, что можно объяснить как локальные обмены карбонильных лигандов у

соответствующих атомов родия. В то же время, если бы изомеризация (идущая с высокой скоростью при этой температуре) происходила с миграцией координационной вакансии по механизму I, карбонильные группы C(40)-C(61), C(80)-C(90), C(70)-C(91) становились бы симметрично-эквивалентными, и должно было бы наблюдаться уширение их линий в ЯМР спектре. Отсутствие такого уширения однозначно свидетельствует в пользу того, что в изомеризация протекает по механизму II (схема 6) с сохранением стереоконфигурации алкенилфосфиновых производных $Rh_6(CO)_{16}$.

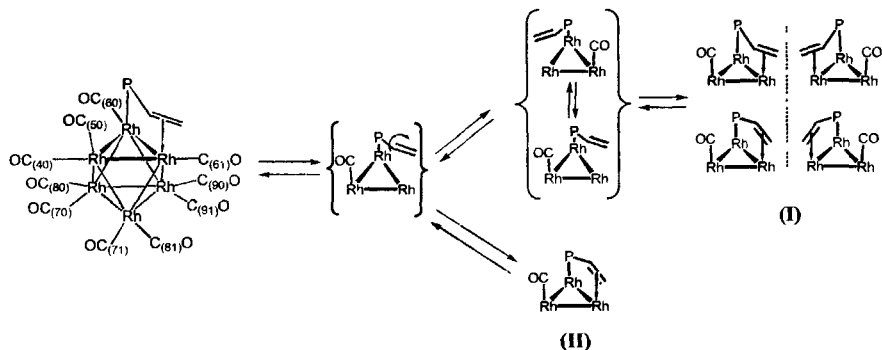


Схема 6.

3.1.5. Каталитическая изомеризация аллилового спирта

Проведенные ранее исследования* показали, что кластер $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ является катализатором изомеризации аллилового спирта в пропаналь, причем активной формой катализатора является координационно ненасыщенная частица $\{Rh_6(CO)_{15}\}$, образующаяся при диссоциации ацетонитрильного лиганда. Однако стабильность катализатора невысока и после 100 каталитических циклов наблюдается полная потеря каталитической активности вследствие конверсии $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ в инертный кластер $Rh_6(CO)_{16}$. Было установлено, что соединения (2), (4) и (8) также являются катализаторами изомеризации аллилового спирта. Совершенно естественным является предположение, что в случае алкенилфосфиновых производных активной формой катализатора является частица с декоординированной двойной связью (схема 7). Обратимость процесса декоординации делает такой катализатор значительно более устойчивым, и даже после 300 каталитических циклов в системе, содержащей кластер $Rh_6(CO)_{14}(Ph_2PAllyl)$, не наблюдается разложения катализатора и потери каталитической активности.

* Гунки С П., Власов А В., Никольский А Б., Кривых В В., Рыбницкая М И., "Каталитическая изомеризация ненасыщенных соединений на родиевых кластерах $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh_6(CO)_{15}(CH_3CN)$, и образование кластера $Rh_6(CO)_{15}(\eta^2\text{-Алкен})$ " *Метацклоорг. Хим.*, 4, (1991) 586-594

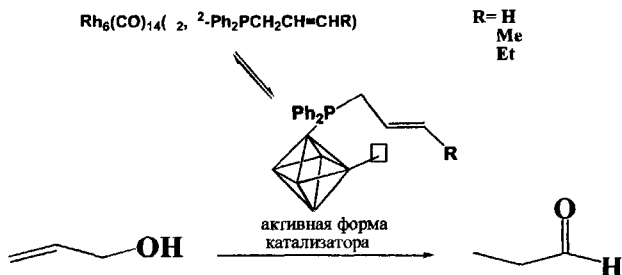
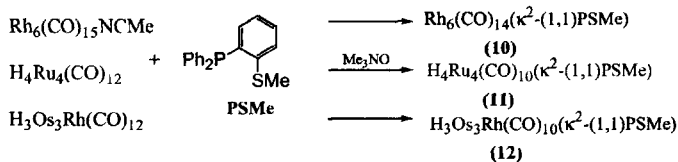


Схема 7. Каталитическая изомеризация аллилового спирта

3.2. Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{15}NCMe$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ с серосодержащими функционализированными фосфинами ((P,S) лиганды).

В моноядерных соединениях на ряду с алкилфосфиновыми лигандами хемилабильное поведение проявляют функционализированные фосфины с другими донорными группами, в частности, заместители, содержащие атом серы. Два таких лиганда, а именно (2-метилтиофенил)дифенилфосфин и (2-тиенил)дифенилфосфин, были выбраны для исследования их координации и динамического поведения на кластерном скелете. Выбор кластеров определялся тем, что все они являются катализаторами таких важных процессов органического синтеза как гидрирование и гидроформилирование. Введение в координационную сферу кластера функционализированного фосфина является одним из способов влияния на каталитическую активность этих соединений.

3.2.1. Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{15}NCMe$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ с (2-метилтиофенил)дифенилфосфином.



Кластеры $Rh_6(CO)_{15}NCMe$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ реагируют с (2-метилтиофенил)дифенилфосфином (PSMe), давая продукты замещения CO на P,S-координирующие функции лиганда. Реакции с кластерами $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ идут при комнатной температуре, тогда как реакция с кластером $H_4Ru_4(CO)_{12}$ требует окисления двух карбонильных групп N-окисью триметилamina. Структуры соединений (10) и (11) были установлены методом PCA (рис. 3), строение молекулы кластера (12) было предложено на основе анализа спектральных (ИК, 1H и ^{31}P ЯМР) данных.

Во всех исследованных кластерах лиганд **PSMe** дает хелатную координацию на одном из атомов металла кластерного ядра. Для гетерометаллического кластера (**12**) наблюдается только один изомер, с лигандом координированным по атому родия, что хорошо согласуется с общей тенденцией координации гетеролигандов на родиевом центре тетраэдрического металлоостова в этом кластере. Координированный лиганд в соединениях (**10**), (**11**), (**12**) не проявляет динамического поведения в шкале времени ЯМР спектроскопии. Насыщение раствора этих соединений газообразным CO не приводит к декоординации атома серы, что говорит об отсутствии хемилабильности **PSMe** лиганда в этих кластерах.

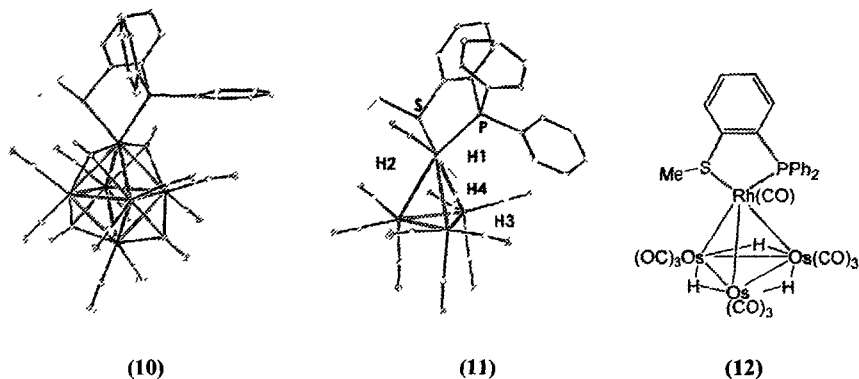


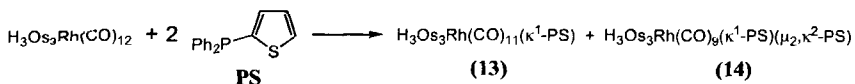
Рисунок 3 ORTEP диаграммы к кластерам (**10**) (**11**) и схематическая структура кластера (**12**)

Соединение (**10**) является первым примером хелатной координации фосфинового лиганда на кластере $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, что, вместе с остальными примерами хелатной координации, указывает на то, что стереохимия донорных орбиталей координирующих функций лиганда не благоприятствует его координации в мостиковое положение.

3.2.2. Взаимодействие кластера $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ с (2-тиенил)дифенилфосфином.

Отличие от **PSMe** лиганда (2-тиенил)дифенилфосфин (**PS**) проявляет явную тенденцию к координации в мостиковое положение, что было ранее продемонстрировано* на примере замещенных производных кластеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ и $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$. Полученные в этих случаях соединения не проявляли в растворе динамического или хемилабильного поведения. Нами было установлено, что взаимодействие лиганда **PS** с кластером $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ дает два продукта (**13**) и (**14**).

* Tunik S P., Koshevoy I O., Poo A J., Farrar D H., Nordlander F., Haukka M., and Pakkanen T A. "Chiral Hexarhodium Carbonyl Clusters Containing Heterobidentate Phosphine Ligands, a Structural and Reactivity Study" *Dalton Trans.* (2003) 2457-2467



В кластере (13) присутствует только одна молекула лиганда, терминально координированная через атом фосфора на атоме родия. Структура этого соединения была определена на основе анализа данных ИК, ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии. Структура (14) в твердой фазе была установлена методом РСА (рис. 4), а данные ЯМР спектроскопии подтвердили, что структура, найденная в твердой фазе, сохраняется и в растворе. В соединении (14) присутствуют две молекулы лиганда, одна из которых координирована только через атом фосфора к атому родия, тогда как вторая занимает мостиковую позицию над связью Rh-Os.

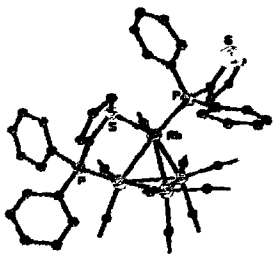
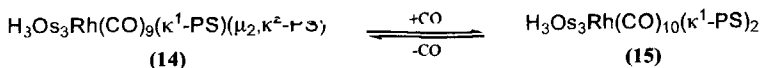


Рисунок 4. ORTEP диаграмма кластера $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_9(\kappa^1\text{-PS})(\mu_2, \kappa^2\text{-PS})$

Было установлено, что удаление раствора кластера (14) моноокисью углерода приводит к декоординации атома серы мостиковой позицией, что сопровождается образованием соединения (15), а нагревание (15) в отсутствие CO обратимо регенерирует (14).



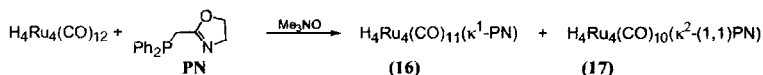
Такое поведение указывает на то, что в отличие от замещенных производных кластеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ и $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ лиганд PS проявляет хемилабильные свойства при координации на кластере $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, что обусловлено меньшей прочностью связи Rh-S по сравнению с другими соединениями.

3.3. Взаимодействие кластеров с P-N лигандами.

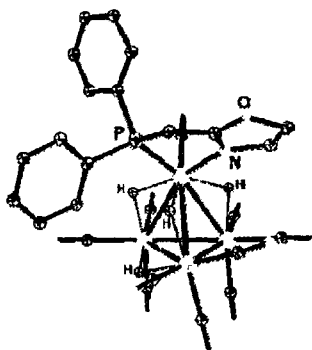
Среди функционализированных фосфинов с N-донорной функцией особое место занимают оксазолинофосфины. Причиной повышенного и постоянно растущего интереса к этому классу лигандов является легкость синтеза хиральных оксазолиновых фрагментов в оптически чистой форме из относительно недорогих исходных реагентов. Поэтому в последние годы координационная химия оксазолинофосфинов получила широкое развитие, и моноядерные комплексы с этими лигандами широко применяются в качестве катализаторов асимметрического органического синтеза. Координационная химия фосфинооксазолинов в кластерных соединениях ранее не исследовалась, и любые аспекты поведения этих лигандов в координационной сфере кластеров представляют несомненный академический интерес.

3.3.1 Взаимодействие кластера $H_4Ru_4(CO)_{12}$ с (2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфином.

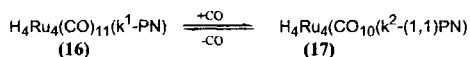
Кластер $H_4Ru_4(CO)_{12}$ реагирует с лигандом (2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфином (PN) в присутствии одного эквивалента N-оксида триметиламина,



давая два продукта (16) и (17). В кластере (16) лиганд координирован только через атом фосфора, а в соединении (17) - хелатно через атомы фосфора и азота. Структура (17) была установлена методом РСА (рис. 5).



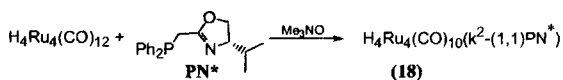
Соединение (16) является кинетическим интермедиатом реакции замещения и при стоянии в растворе теряет молекулу CO, превращаясь в (17).



Насыщение раствора (17) оксидом углерода возвращает монодентатную координацию (16), что свидетельствует о хемилабильности лиганда.

Рисунок 5. ORTEP диаграмма кластера $H_4Ru_4(CO)_{10}(\kappa^2\text{-}(1,1)\text{PN})$ (17)

3.3.2. Взаимодействие кластера $H_4Ru_4(CO)_{12}$ с
(*S*)-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфином.



Кластер $H_4Ru_4(CO)_{12}$ реагирует с хиральным аналогом PN лиганда - (*S*)-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфином (PN^*) в присутствии одного эквивалента N-оксида триметиламина, давая единственный продукт (18), в котором хиральный лиганд координирован хелатно через атомы фосфора и азота. Выводы о структуре соединения в целом и способе координации хирального лиганда были сделаны на основе сравнительного анализа ИК и 1H спектров ЯМР кластеров (17) и (18). Следует отметить, что координация гетеробидентатного (в данном случае PN) лиганда на тетраэдрическом кластере в хелатной позиции приводит к асимметрии молекулы, которая ассоциируется с атомом Ru^* (схема 9, I), поэтому координация оптически чистого асимметрического лиганда *S*- PN^* может, в принципе, приводить к образованию двух диастереомеров (*S,S*) и (*S,R*), (Схема 9, II), различающихся ориентацией ("к" или "от" базальной плоскости кластера) изопропильного заместителя. В ^{31}P ЯМР спектре выделенного соединения (18) присутствует только один сигнал, что говорит о том, что в результате реакции со 100% диастереоселективностью образуется лишь один из возможных диастереомеров.

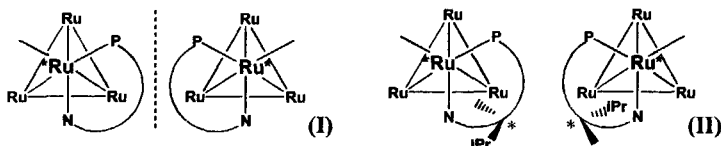


Схема 9. Образование энантиомеров (I) и диастереомеров (II) при хелатной координации PN и PN^* лигандов на кластере $H_4Ru_4(CO)_{12}$

Объяснение этому факту было дано при помощи молекулярного моделирования невалентных взаимодействий в кластере (18). При моделировании за основу была взята структура кластера $H_4Ru_4(CO)_{10}(k^2-PN)$, полученная методом PCA, (рис. 5). В этой структуре один из атомов водорода оксазолинового кольца был заменен на изопропильную группу так, чтобы получить два диастереомера кластера $H_4Ru_4(CO)_{10}(k^2-(1,1)PN^*)$ (рис. 6). Структура изопропильных групп (и только их) была оптимизирована методом молекулярной механики.

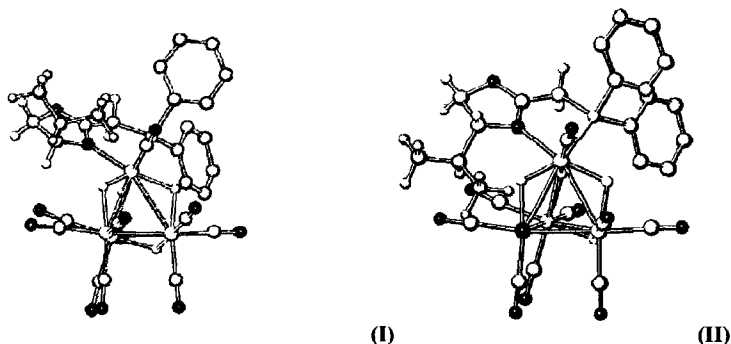
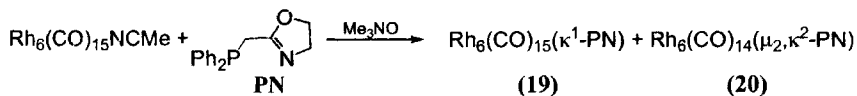


Рисунок 6. Возможные диастереомеры соединения $H_3Rh_4(CO)_{10}(\kappa^2-(1,1)PN^*)$

В том случае если изопропильный заместитель направлен в сторону базальной плоскости кластера (*SR*-диастереомер, **рис. 6, II**), в молекуле наблюдаются короткие невалентные контакты между атомами водорода изопропильной группы и экваториальными карбонильными лигандами кластера. Расстояние между взаимодействующими атомами составляет около $0,5 \text{ \AA}$, что говорит о сильном отталкивании и, как следствие, невозможности существования такой структуры. В структуре **I** (*SS*-диастереомер) изопропильный фрагмент ориентирован таким образом, что его контакты с соседними атомами значительно превышают суммы соответствующих Ван-дер-Вальсовских радиусов. Результаты даже такой упрощенной оптимизации структуры диастереомерной молекулы показывают, что асимметрия лиганда служит мощным инструментом селекции конфигураций образующегося при координации хирального центра оксазолинового фрагмента.

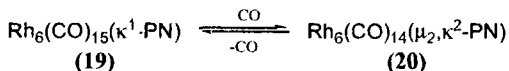
3.3.3. Взаимодействие кластера $Rh_6(CO)_{15}(NCMe)$ с (2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфином.

Кластер $Rh_6(CO)_{15}(NCMe)$ взаимодействует с лигандом (PN) характерным для этого типа реакций способом,



давая кинетический продукт (19), содержащий координированный только через атом фосфора лиганд, и термодинамически стабильный кластер с гетеролигандом в мостиковой позиции над связью Rh-Rh. Структура соединения (20) была установлена методом РСА (**рис. 7**).

Интермедиат (19) при стоянии в растворе теряет молекулу CO превращаясь в кластер (20)



Насыщение раствора (20) оксидом углерода приводит к декоординации оксазолинового кольца, что говорит о хемилабильности фосфинооксазолинового лиганда и при координации на кластерном ядре Rh_6 .

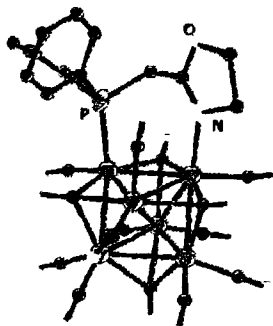
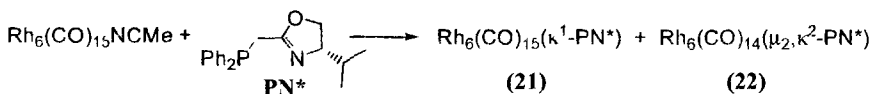


Рисунок 7. ORTEP диаграмма кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^2\text{-PN})$

3.3.4. Взаимодействие кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$ с (S)-4-изопропил-2-оксазолин-2-илметилдифенилфосфином

Ожидалось, что при взаимодействии хирального лиганда PN^* с кластером $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$, как и в случае с координацией нехирального аналога, удастся получить продукт мостиковой координации оксазолинфосфина. Действительно, в результате реакции



образуются два кластера (21) и (22). Анализ ЯМР спектров соединений показывает, что в соединении (21) лиганд координирован только через атом фосфора, а в продукте (22), по-видимому, через атомы фосфора и азота. При стоянии в растворе (21) конвертируется в (22), однако вещество (22) оказывается внутренне нестабильно и быстро и необратимо разлагается. Причиной такой нестабильности, вероятно, являются сильные внутримолекулярные невалентные взаимодействия изопропилового заместителя оксазолинового кольца с соседними карбонильными лигандами. В отличие от координации хирального фосфина на кластере $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ в данном случае не существует конфигураций минимизирующих стерическое отталкивание изопропиловых заместителей, что ведет к дестабилизации замещенного кластера.

Основные результаты и выводы

1. Исследовано взаимодействие кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$ с алкенилфосфиновыми лигандами: **аллилдифенилфосфином, 4-бутилдифенилфосфином и 5-пентилдифенилфосфином**. Обнаружено, что процесс координации протекает ступенчато. На первой стадии происходит координация лигандов через атом фосфора, на второй стадии координируется двойная связь алкенильного фрагмента лиганда с образованием шестичленного диметаллоцикла, причем при координации двух последних лигандов наблюдается миграция двойной связи с образованием координированного аллильного фрагмента.

2. Найдено, что в растворе алкенилфосфиновые производные $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ существуют в виде смеси изомеров, различающихся ориентацией координированной двойной связи над гранью кластера. Показано, что процесс изомеризации проходит через стадию диссоциации двойной связи. Исследование кинетики этих динамических процессов показало, что природа заместителей при координированной двойной связи не оказывает влияния на энтальпию активации, однако метильный и этильный заместители аллильного фрагмента значительно увеличивают энтропию активации, что способствует стабилизации этой донорной функции.

3. Обнаружено, что координированные на кластерном ядре Rh_6 алкенилфосфины проявляют хемилабильное поведение, а именно - способны обратимо присоединять CO и другие двухэлектронные лиганды за счет диссоциации алкенильной донорной группы. Следствием такого хемилабильного поведения является каталитическая активность этих кластеров в реакциях сдвига двойной связи, например, в изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид.

4. Исследована координация (2-метилтиофенил)дифенилфосфина (PSMe) на кластерах $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$. Обнаружено, что во всех этих кластерах лиганд координируется хелатно через атомы фосфора и серы. Лиганд не проявляет хемилабильных свойств и его координация в исследованных соединениях является стереохимически жесткой.

5. Изучено взаимодействие 2-тионилдифенилфосфина (PS) с кластером $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$. Найдено, что в ходе реакции образуются два продукта состава $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\kappa^1\text{-PS})$ и $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\kappa^1\text{-PS})(\mu_2, \kappa^2\text{-PS})$. Мостиковый лиганд во втором кластере демонстрирует в растворе хемилабильное поведение, проявляющееся в обратимой декоординации S-функции под действием CO .

6. Исследованы реакции (2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина (Ph_2PN) и (S) (4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина (Ph_2PN^*) с кластерами

$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$ Обнаружено, что при взаимодействии с четырехядерным кластером рутения, оба лиганда координируются хелатно через атом фосфора и атом азота оксазолинового кольца, причем азотная функция лиганда хемилабильна. Было обнаружено, что при координации хирального лиганда Ph_2PN^* образуется только один из возможных диастереомеров, это свидетельствует о высокой стереоселективности процесса координации, и может быть объяснено сильным стерическим взаимодействием изопропильного заместителя лиганда и соседних карбонильных групп кластера. В реакции с шестиядерным кластером родия лиганд Ph_2PN координируется в мостиковое положение. Как и в кластере рутения, азот оксазолинового цикла хемилабилен, и кластер способен присоединять CO при координации азотной функции лиганда. Хиральный лиганд Ph_2PN^* не дает устойчивых производных $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ вследствие сильных невалентных взаимодействий изопропильного заместителя оксазолинового фрагмента с соседними карбонильными лигандами.

7. В ходе выполнения работы было синтезировано 20 новых координационных соединений кластеров с функционализированными фосфинами. Структура 7 из них в твердой фазе была определена методом РСА. Структура всех соединений в растворе была установлена на основании анализа данных ИК спектроскопии, ГВБ-масс спектрометрии, ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ГХSY спектроскопии ЯМР. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее перспективными объектами для использования в катализе (в том числе и асимметрическом) являются алкенилфосфиновые и фосфиноксазолиновые производные исследованных кластеров.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

- 1) D V Krupenya, S I Selivanov, S P Tunik, M Paukka, T A Pakkanen The synthesis, structure and dynamic behaviour of disubstituted alkenylphosphine derivatives of $Rh_6(CO)_{16}$ // *Dalton Transactions* 2004. С. 2541
- 2) Д. В. Крупеня, С. П. Туник, С.И. Селиванов, М. Хаукка Синтез, структура и динамическое поведение алкенилфосфинзамещенных производных кластера $Rh_6(CO)_{16}$ // Тезисы докладов *IV Всероссийская конференция по химии кластеров* Иваново 2004 С 127.
- 3) Д В Крупеня, С П Туник, I Kinoshita, T Nishioka Исследование взаимодействия карборнильных кластеров с гетеробидентатными лигандами Синтез и структурная характеристика кластеров $H_2Ru_3Se(CO)_7(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{Pthienyl})_2$ и $H_3Os_3Rh(CO)_9(\mu^2, \kappa^2\text{-Ph}_2\text{Pthienyl})(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{Pthienyl})$ // Тезисы докладов *III научная сессия УНЦХ СПбГУ* Санкт-Петербург. 2004. С. 162
- 4) Е В Грачева, Т С Пилюгина, Д В. Крупеня, С П. Туник, М Хау кка, Т Пакканен Исследование взаимодействия карборнильных кластеров с гетеробидентатными лигандами Синтез и структурная характеристика кластеров $H_4Ru_4(CO)_{10}(1,1\text{-Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})$ и $Rh_6(CO)_{14}(1,1\text{-Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})$ // Тезисы докладов *III научная сессия УНЦХ СПбГУ* Санкт-Петербург. 2004. С. 353.

ЛР № 040815 от 22.05.97

Подписано к печати 28.12.2005 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п. л. Тираж 100 экз Заказ 3618.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ

с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

2006A
1340

- 1340