

На правах рукописи



003450825

ШАПОВАЛОВ Сергей Сергеевич

**ПЛАТИНА- И РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ
С МЕТИЛАРСИНОВЫМ, ХАЛЬКОГЕНИДНЫМИ
И СТАННИЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

3 0 ОКТ 2008

Москва - 2008 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пасынский Александр Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Новиков Юрий Николаевич
доктор химических наук, профессор
Сергиенко Владимир Семенович

Ведущая организация: Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова
Химический факультет

Защита диссертации состоится «26» ноября 2008 г. в 13 часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической
химии им. Н.С Курнакова РАН.

Автореферат разослан «24» октября 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.Б.Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Стремительное развитие химии кластеров в последние 30 лет основано на взаимопроникновении металлоорганической и координационной химии, использовании органических растворителей и инертной атмосферы, а также развитии физических методов изучения строения кластеров, прежде всего, рентгеноструктурного анализа. Это позволило по-новому подойти к созданию платиносодержащих катализаторов для топливных элементов, важных для развития энергетики.

В частности, проблемой использования перспективных метанол-воздушных топливных элементов является отравление платинового катализатора восстановления кислорода метанолом, проникающим из анодного в катодное пространство через мембрану, поэтому необходимо создание катодных катализаторов, толерантных к метанолу. Заменить платину другими металлами, например, молибденом или рутением, невозможно из-за их низкой эффективности. Однако перспективными оказались катализаторы, полученные пиролизом на саже гетерометаллических платино-железо-халькогенидных кластеров. Эти катализаторы сочетали высокую эффективность и толерантность к метанолу (совместная работа Сектора химии обменных кластеров ИОНХ РАН с Институтом физической химии и электрохимии РАН и фирмой Дюпон, патент США 20070111084).

С другой стороны, для процессов электроокисления спиртов в анодном пространстве оказалось перспективным использование платина-рутений-олово-содержащих катализаторов на саже. При этом обычные методы приготовления прекурсоров (восстановление смесей солей металлов в водных растворах) не позволяют получать воспроизводимые результаты.

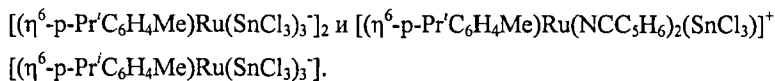
Поэтому актуален поиск прекурсоров, которые, во-первых, содержали бы все необходимые элементы в одной молекуле, состав и строение которой можно было бы надежно установить, в частности, методом рентгеноструктурного

анализа. Во-вторых, эти соединения должны легко растворяться в инертных органических растворителях, чтобы такие прекурсоры можно было бы наносить на сажу пропиткой с легким удалением растворителей. В-третьих, прекурсоры должны легко терять органические фрагменты при термоллизе на саже, сохраняя свой неорганический остов.

Этим трем требованиям соответствуют гетерометаллоорганические кластеры, содержащие платину в сочетании с другими переходными элементами, а также с пниктоген-, халькоген- или станиленсодержащими лигандами и органическими группировками, отщепляющимися при термоллизе.

Цель работы – поиск методов синтеза гетерометаллических комплексов, содержащих переходные металлы (Co, Cr, Fe, Ru и Pt) и непременные элементы (Sn, As, S, Se, Te); изучение закономерностей их образования с целью регулирования их состава и строения. При этом стояла задача выделения комплексов в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, а также изучение особенностей их термораспада.

Объектами исследования являлись теллурифенильные тетраметилциклобутаденовые комплексы кобальта $(C_4Me_4)Co(CO)_2TePh$, $(C_4Me_4)Co(CO)(TePh)_2$ и $(C_4Me_4)Co(CO)_2TePh[W(CO)_5]$, гетерометаллические гетерохалькоген-метиларсенидные кластеры $Fe_3(\mu_3-Se)(\mu_3-AsCH_3)(CO)_8(\mu_3-S)Cr_2(C_5H_5)_2(\mu-S^tBu)_2$, $Fe_3(\mu_3-Te)(\mu_3-AsCH_3)(CO)_8(\mu_3-S)Cr_2(C_5H_5)_2(\mu-S^tBu)_2$, $(PPh_3)_2Pt(\mu_3-Se)(\mu_3-AsCH_3)Fe_2(CO)_6$ и $(PPh_3)_2Pt(\mu_3-Te)(\mu_3-AsCH_3)Fe_2(CO)_6$, гетерометаллический тиолатный комплекс $(\eta^5-C_5H_4Me)Cr(CO)_2(\mu-SBu)Pt(PPh_3)_2$, бутиндиольный комплекс платины $(\eta^2-HOCH_2C\equiv CCH_2OH)Pt(PPh_3)_2$, дифенилацетиленовый комплекс $(\eta^5-C_5H_4Me)Mo(CO)_2(\mu_3-PhC\equiv CPh)Pt_2(PPh_3)_2(CO)Cl$, трихлорстаниленовые производные дифосфин-платины (II) $[\eta^3-(CH_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2OCH_3)SnCl][(\text{dppm})Pt(SnCl_3)]$, $[Pt(\text{dppe})_2]_3[Pt(SnCl_3)_5]_2$ и арен-рутения (II) $[(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)Ru(P(OEt)_3)(SnCl_3)_2]$, $[(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)Ru(PPh_3)(SnCl_3)Cl]$, $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(PPh_3)(SnCl_3)_2]$, $[(C_{12}H_{24}O_6)SnCl]^+$ $[(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)Ru(SnCl_3)_2Cl]$, $[Ph_4As][(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)-Ru(SnCl_3)_2Cl]$, $[(CH_2)_6N_4H][(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)Ru(SnCl_3)_2Cl]$, $[(\eta^6-p-Pr^tC_6H_4Me)Ru(NCCH_3)_3]^{2+}$



Научная новизна. В данной работе впервые синтезированы 18 новых комплексов, содержащих комбинации переходных металлов (Co, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Pt) и непереходных элементов (Sn, As, S, Se, Te), из них 16 охарактеризованы методом РСА. Обнаружена значительная укороченность связей М-Те, М-As и М-Sn по сравнению с суммой ковалентных радиусов. Установлено, что соотношение рутений-олово в арен-фосфиновых комплексах можно регулировать стерическими эффектами лигандов, а в анионных арен-галогенидных производных – растворимостью комплексов с большими катионами. Показано, что при термораспаде в инертной атмосфере карбонилхалькогенидов переходных металлов введение прочно связанных лигандов (трифенилфосфин, метиларсенид, тетраметилциклобутadiен), связанных прочнее, чем СО, предотвращает образование карбидов и оксидов металлов в продуктах термоллиза.

Практическое значение работы. Полученные в данной работе гетерометаллические комплексы являются интересными прекурсорами для получения неорганических материалов заданного сложного состава. Платиносодержащие комплексы перспективны для получения гетерогенных катализаторов, толерантных к метанолу при восстановлении кислорода в топливных элементах. Полученные результаты по синтезу и строению комплексов с укороченными связями М-Те, М-As и М-Sn важны для прогнозирования прочности этих связей и дальнейшего получения гетерометаллических кластеров с остовами Pt-Sn-M и Ru-Sn-M.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Установление закономерностей образования и строения гетерометаллических карбонильных теллурофенильных и халькоген-метиларсенидных кластеров, а также предотвращение образования карбидов и оксидов металлов при термораспаде кластеров с сохранением состава неорганических остовов.

2. Возможность регулирования соотношения рутений-олово в арен-рутений(II) станилиновых кластерах за счет стерических эффектов лигандов.
3. Обнаружение и трактовка существенного (на 0.2-0.3 Å) укорочения связей М-Те, М-As и М-Sn по сравнению с суммой их ковалентных радиусов.

Апробация работы. Материалы исследований докладывались на Международной конференции «From molecules towards materials» (Н. Новгород, 2005 г.), V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных комплексов (Астрахань, 2006 г.), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Н. Новгород, 2008 г.), «International Workshop on Transition Metal Clusters» (Ренн, Франция, 2008 г.) и конкурсе-конференции научных работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН в 2008 г. (вторая премия). Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№03-03-32730 и №06-03-32891) и грантом Отделения химии и наук о материалах РАН (ОХ 1.5).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 2 научные статьи в российских журналах, определенных требованиями ВАК, а также 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Текст диссертации состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии (89 наименований). Общий объем диссертации 85 страниц, в том числе 18 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, выбор объектов исследований, а также сформулированы цели и задачи работы.

1. Обзор литературы

Литературный обзор состоит из 2 глав. В первой главе обсуждены особенности синтеза и строения трихлорстанилиновых комплексов переходных металлов, в частности, рутения и платины. Вторая глава посвящена описанию

реакций присоединения фрагмента $Pt(PR_3)_2$ к различным элементоорганическим соединениям и структурных особенностей возникающих комплексов.

2. Экспериментальная часть. В этой главе описаны синтезы 18 новых комплексов, охарактеризованных данными элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), данными ИК- и ЯМР-спектров, а для 16 комплексов – методом рентгеноструктурного анализа¹.

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплексов, проводились в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (CHNS-анализатор фирмы “Carlo Erba”), дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (на модулях DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler»)², ИК-спектроскопии («Specord IR 75»), ЯМР («Bruker» 400 МГц), рентгеноструктурного анализа (Bruker Smart 1000 CCD)³.

3. Обсуждение результатов.

Особенностью термоллиза ранее изученных платина-железо-халькогенидных кластеров с η^4 -координированным циклооктадиеновым лигандом, который отщепляется раньше СО-групп, было образование примесей карбидов и оксидов, [А.А.Пасынский; Ж.В.Доброхотова, Ю.В.Торубаев и др.// Изв. АН, Сер. хим. 2003, С. 103].

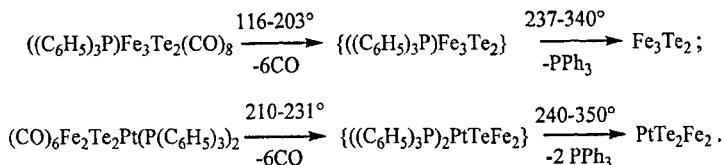
То же характерно для карбонил-халькогенидов железа, если соотношение металл-халькоген было больше единицы. Это объяснялось возникновением электронного дефицита при отщеплении циклооктадиена или части СО-групп, в результате чего оставшиеся СО становятся σ - π -связанными, ослабляя связь СО и облегчая ее разрыв с образованием карбидов и оксидов.

¹ Автор благодарен Конченко С.Н. и Пушкаревскому Н.А. (ИНХ СО РАН) за предоставление образцов $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-X)(\mu_3-AsMe)]$, Кудинову А.Р. – образца $(\eta^4-C_4Me_4)Co(CO)_2I$ (ИНЭОС), М. Scheer, В. Therrien, G. Süß-Fink – за возможность стажировки в университетах Регенсбурга (Германия) и Невшателя (Швейцария).

² Термохимические исследования выполнены д.х.н. Доброхотовой Ж.В. в ИОНХ РАН.

³ Рентгеноструктурные исследования выполнили д.х.н. К.А. Лысенко и к.х.н. Ю.В. Торубаевым. (Центр рентгеноструктурных исследований, ИНЭОС РАН), В. Therrien (Université de Neuchâtel).

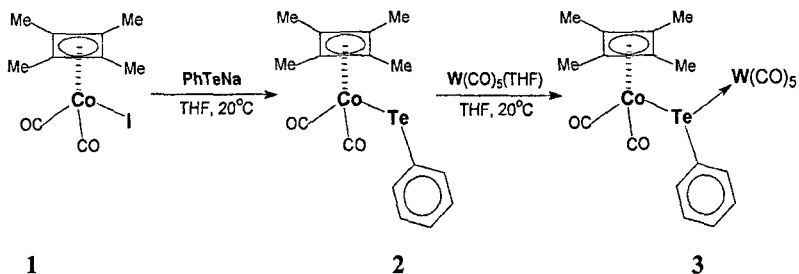
Мы нашли, что образование карбидов и оксидов железа предотвращается введением в молекулу кластера прочносвязанного трифенилфосфина, который при термоллизе комплексов $(PPh_3)Fe_3(\mu_3-Te)_2(CO)_8$ и $(PPh_3)_2Pt(\mu_3-Te)_2Fe_2(CO)_6$ [полученных по методике D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss // *Organometallics*, 1982, 1, p. 499] отщепляется только после полной потери всех карбонильных групп:



Рентгенофазовый анализ твердого продукта разложения $(PPh_3)Fe_3(\mu_3-Te)_2(CO)_8$ показал присутствие дителлурида железа и металлического железа, а в продукте разложения $(PPh_3)_2Pt(\mu_3-Te)_2Fe_2(CO)_6$ наблюдаются монотеллурид железа и металлическая платина.

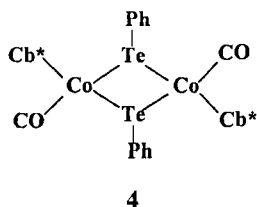
3.1. Синтез тетраметилциклобутadiеновых комплексов кобальта

Аналогичный эффект достигается в замещенных фенилтеллуридных производных тетраметилциклобутadiен-дикарбонила кобальта, полученных из соответствующего иодида $Cb^*Co(CO)_2I$ ($Cb^* = \eta^4-C_4Me_4$) (1).



При обработке **1** фенилтеллуридом натрия в ТГФ был получен неустойчивый моноядерный дикарбонильный комплекс $Cb^*Co(CO)_2TePh$ в виде монокристаллов (**2**), который по данным РСА содержит ординарную связь Co-Te (2.585(1) Å), заметно укороченную по сравнению с суммой ковалентных радиусов Co и Te ($R_{Co} + R_{Te} = 1.26 + 1.38 = 2.64$ Å) [B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats

et al. // Dalton. Trans., 2008, p. 2832]. Кроме того, в той же реакции получен продукт его частичного декарбонилирования, который по данным элементного анализа и ИК-спектра (полоса валентных колебаний концевой CO, $\nu_{\text{CO}} = 1960 \text{ см}^{-1}$) соответствует комплексу (4).



В свою очередь, реакция комплекса 2 с $\text{W}(\text{CO})_5(\text{TGF})$ в ТГФ приводит к образованию оранжевых кристаллов гетерометаллокластера $\text{Cб}^*\text{Co}(\text{CO})_2\text{TePh}[\text{W}(\text{CO})_5]$ (3), который по данным РСА содержит группировку Co-Te-W с укороченными и формально ординарными связями Co-Te и W-Te ($2.558(8)$ и $2.8467(6)$ Å, соответственно; сумма ковалентных радиусов $R_{\text{W}} + R_{\text{Te}} = 1.62 + 1.38 = 2.90$ Å). Следует подчеркнуть, что присоединение электроноакцепторного фрагмента $\text{W}(\text{CO})_5$ к неподеленной электронной паре (НЭП) мостикового атома теллура в 2 не ослабляет, но даже несколько упрочняет связь Co-Te в 3 при неизменности длины связи Te-C ($2.112(7)$ и $2.133(4)$ Å, соответственно). Вероятно, укорочение связей M-Te происходит за счет дополнительного дативного взаимодействия НЭП при атомах металлов с вакантными d-орбиталями теллура.

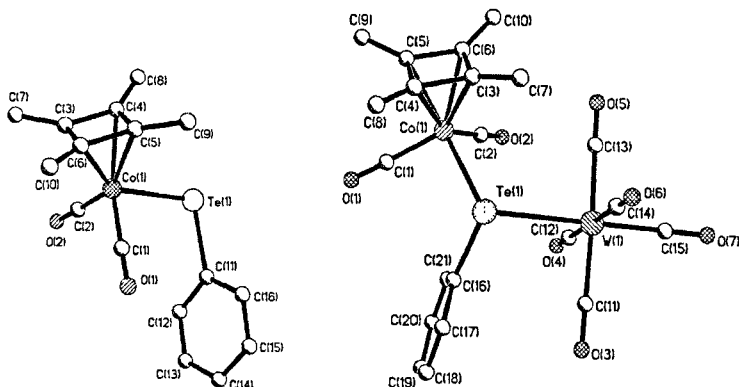
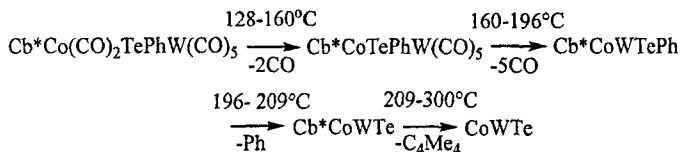


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов 2 и 3.

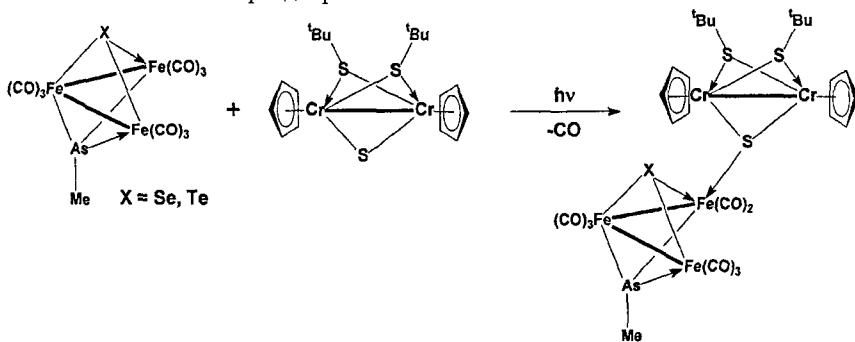
Изучение термораспада гетерометаллического комплекса **3** в атмосфере аргона показало, что фенильная группа и тетраметилциклобутadiеновый лиганд отщепляются после полного удаления CO, и что в продуктах пиролиза нет карбидов и оксидов.



Вероятно, электронный дефицит, возникающий при декарбонилировании, компенсируется за счет дополнительной π -координации ароматических циклов.

3.2. Синтез, молекулярные структуры и термораспад гетерометаллических халькоген-метиларсенидных кластеров

Фотохимические реакции карбонильных халькоген-метиларсенидных кластеров $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-AsCH}_3)(\text{CO})_9]$, где $\text{X} = \text{Se}$ (**5a**) или Te (**5b**), с димерным комплексом хрома $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCMe}_3)_2$ в бензоле приводят к образованию гетерометаллических гетерохалькогенидных кластеров **6** и **7**, являющихся продуктами замещения только одной CO-группы у концевого атома железа мостиковым атомом серы дихромового комплекса:



$\text{X} = \text{Se}$ (**5a**), $\text{X} = \text{Te}$ (**5b**)

$\text{X} = \text{Se}$ (**6**), $\text{X} = \text{Te}$ (**7**)

Кластеры **6** и **7** выделили в виде черных кристаллов, устойчивых на воздухе в твердом виде, но разлагающихся в растворах. Соединения изоструктурны, их строение (**6** C₆H₁₄ и **7**) было установлено методом РСА.

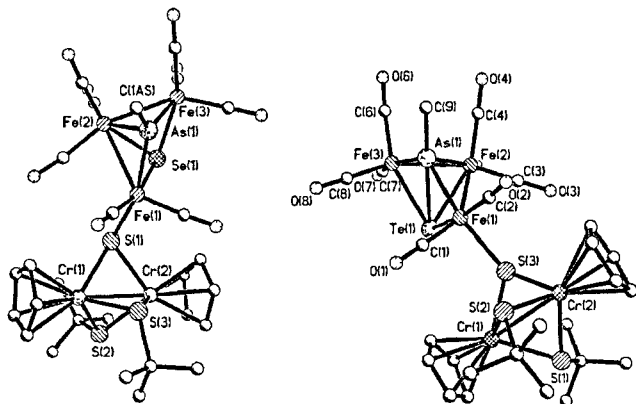
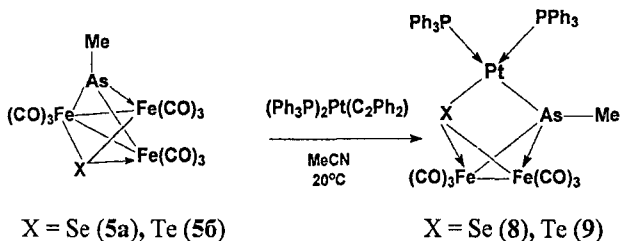


Рис.2 Молекулярные структуры хром-железных кластеров **6** и **7**.

Геометрия трижелезных фрагментов мало изменяется по сравнению с исходными комплексами **5**(а и б). Однако, в дихромовом комплексе при малом удлинении связи Cr-Cr (от 2.689 в Cr₂Cr₂(μ-S)(μ-SCMe₃)₂ до 2.7004(4) и 2.724(7) Å, в **6** и **7**, соответственно), связи атомов хрома с сульфидным мостиком удлиняются значительно – от 2.230 до 2.3200(6) и 2.313(21) Å, соответственно – в результате дополнительной координации этого мостика с концевым атомом железа в цепочке Fe-Fe-Fe (S-Fe 2.3624(6) и 2.346(19) Å, соответственно). Существенно, что замена акцепторной группы CO на НЭП атома серы приводит к существенному укорочению связи данного атома железа с метиларсиновым мостиком (Fe(1)-As(1) 2.2568(4) и 2.255(7) Å в **6** и **7**, соответственно) по сравнению с двумя другими связями (Fe(2)-As(1) 2.3541(4) и 2.358(20), Fe(3)-As(1) 2.2947(4) и 2.299(20) Å в **6** и **7**, соответственно), тогда как связи Fe-Se в **6** и Fe-Te в **7** различаются между собой довольно мало (в пределах 2.3730(4) - 2.4129(4) Å и 2.5494(16) - 2.5771(17) Å). Однако отметим, что все связи Fe-Se, Fe-Te и Fe-As в **6** и **7** резко укорочены по сравнению с суммами ковалентных радиусов элементов ($R_{Fe} + R_{Se} = 1.32 + 1.20 = 2.52$ Å; $R_{Fe} + R_{Te} = 1.32 + 1.38 = 2.70$

\AA ; $R_{\text{Fe}} + R_{\text{As}} = 1.32 + 1.19 = 2.51 \text{ \AA}$), возможно, благодаря дополнительному дативному взаимодействию d-электронов железа с вакантными d-орбиталями тяжелых непереходных элементов. Вероятно, для связывания Fe-As вклад такого взаимодействия особенно велик для атома железа, координированного с мостиковым атомом серы, что и приводит к наибольшему укорочению связей Fe-As.

Кластеры **5a** и **5б**, в отличие от дихалькогенидных аналогов [А.А. Пасынский, Н.И. Семенова, Ю.В. Торубаев и др.// Изв. РАН, Сер. Хим., (2001), Т.50, №11, С. 2115], не взаимодействуют с $(\text{DCPD})\text{PtCl}_2$ при кипячении в ТГФ в присутствии триэтиламина. Однако мы нашли, что в ацетонитриле они реагируют с $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ уже при комнатной температуре с образованием кластеров **8** и **9**, изоструктурных бис-халькогенидным аналогам. Они были выделены в виде устойчивых красных кристаллов, растворимых в диэтиловом эфире, CH_2Cl_2 и ТГФ и нерастворимых в углеводородах, и охарактеризованы ИК-спектроскопией, элементным анализом и данными РСА.



В **8** атом Pt имеет плоско-квадратную координацию с двумя атомами P (Pt-P 2.2741(10) и 2.3075(10) \AA), а также мостиками $\mu_3\text{-Se}$ и $\mu_3\text{-AsCH}_3$ (Pt-Se 2.4912(4) \AA , Pt-As 2.4138(4) \AA), расположенными над и под плоскостью атомов платины и железа. При этом сохраняется связь Fe-Fe (2.5992(10) \AA), но отсутствует связывание между атомами железа и платины (Pt...Fe > 3.5 \AA).

Различие в реакционной способности **5a** и **5б** по сравнению с их дихалькогенидными аналогами объясняется большей термостойкостью арсенидных кластеров, что подтверждается при исследовании их термораспада.

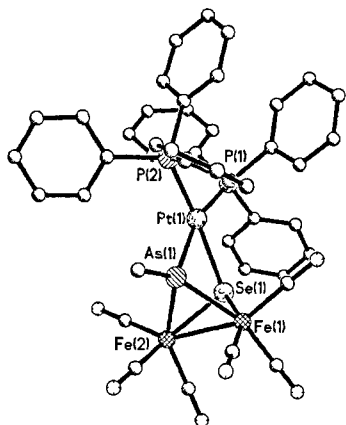
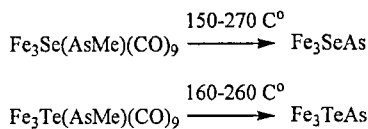


Рис.3. Строение комплекса 8.

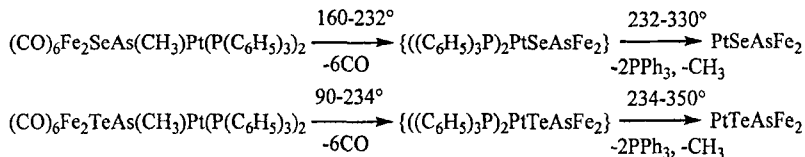
Если ранее изученные бис-халькогенидные кластеры $Fe_3(\mu_3-X_2)(CO)_9$, где $X = S, Se$ и Te , декарбонируются почти полностью в интервале $90-160^\circ C$, то термораспад **5a** и **5b** только начинается при $150^\circ C$ и $160^\circ C$, соответственно, и заканчивается при $270^\circ C$ и $260^\circ C$ без образования обычных карбидов или оксидов железа. К сожалению, из-за рентгеноаморфности образующихся соединений нельзя установить их фазовый состав. Ранее [А.А.Пасынский; Ж.В.Доброхотова, Ю.В.Торубаев и др. //

Изв. РАН, Сер. Хим. 2003, Т. 52, №1, С. 103] было высказано предположение о том, что образование карбидов и оксидов железа – это электронокомпенсирующий процесс, в котором возникновение электронного дефицита при последовательном декарбонировании компенсируется σ, π -координацией оставшихся CO групп с ослаблением и последующим разрывом связей C—O. Однако способные к π -связыванию ароматические группировки (циклопентадиенил, тетраметилциклобутadiен, фенил) обеспечивают в комплексах компенсацию электронного дефицита вплоть до потери всех CO-групп, поэтому при термораспаде таких кластеров карбиды и оксиды металлов не возникают.

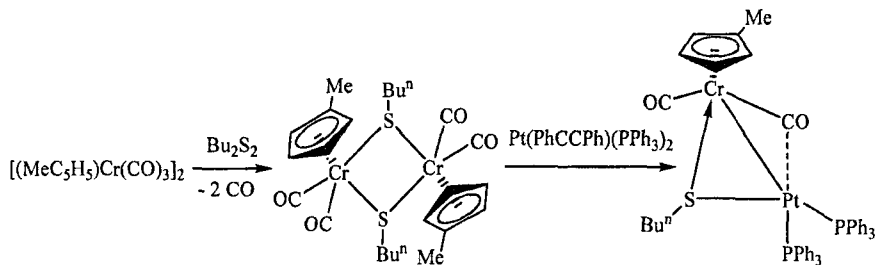
Вероятно, в случае кластеров **5a** и **5b** таким стабилизирующим лигандом может быть арсениден $As=CH_2$, из которого углеводородный фрагмент удаляется лишь в конце термораспада:



Изучение термораспада кластеров **8** и **9**, содержащих как трифенилфосфин, так и метиларсениден также показало, что происходит последовательное отщепление CO, PPh₃ и CH₃ (или CH₂) с образованием неорганических составов PtXAsFe₂ (X = Se, Te), вероятно, по схеме:



3.3. Синтез и молекулярная структура гетерометаллического тиолатного комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_2(\mu\text{-SBu})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$.



Димерный комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_2(\mu\text{-SBu})_2]$ (Cr-S 2.447 Å), который ранее был получен реакцией $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ с дибутилдисульфидом, взаимодействует с

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$, замещая координированный дифенилацетилен на мономерный хром-тиолатный фрагмент с образованием комплекса

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_2(\mu\text{-SBu})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (**10**).

По данным РСА, координация хром-тиолатного фрагмента происходит с образованием обычных связей Cr-Pt

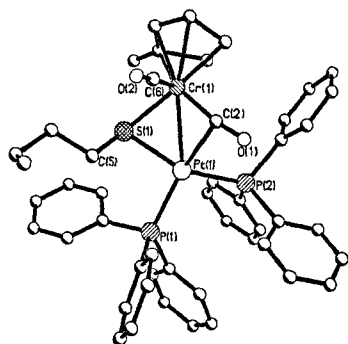


Рис.4. Строение комплекса **10**.

(2.754(1) Å) и Pt-S (2.295(2) Å). Кроме того, одна из CO групп при атоме хрома становится частично мостиковой над связью Cr-Pt (Pt-C 2.63(1) Å, Cr-C-O 74.3(4)°, ν_{CO} 1770 cm^{-1}). Интересно, что расстояние Cr-S (2.275(3) Å) принимает при этом промежуточное значение между расстоянием 2.447 Å, характерным для ординарных связей Cr-S, и длиной двойной связи Cr-S (2.136(1) Å) в стабильном мономере $\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SC}_5\text{H}_4\text{FeCr}$ [А.А. Пасынский, И.В. Скабицкий, Ю.В. Торубаев и др.// Журнал. Неорг. Хим., 2005, Т. 50, С. 1293]. Таким образом, комплекс (10) может рассматриваться как π -комплекс двойной связи Cr-S с атомом нульвалентной платины.

3.4. Внедрение нульвалентной платины в связь Mo-Cl и присоединение трифенилфосфин-дифенилацетиленового комплекса платины

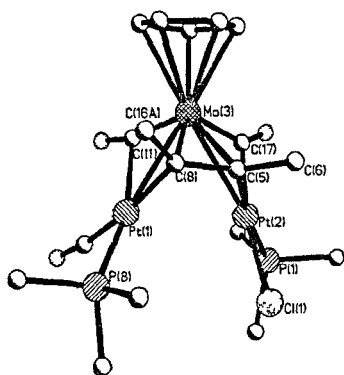
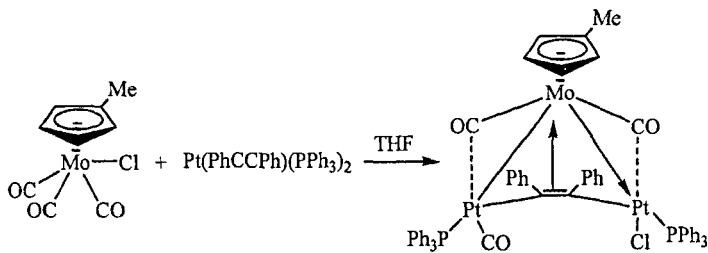


Рис. 5. Строение комплекса 11.

ТСХ и ИК-спектроскопии.

С аналогичного присоединения атома платины к связи Mo-Cl может начинаться внедрение платины по этой связи с конечным образованием нового гетерометаллического комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-PhC}\equiv\text{CPh})\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ (11). Он был получен в реакции $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2]$ с $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ в кипящем ТГФ в качестве единственного продукта, наблюдаемого в реакционной смеси методами

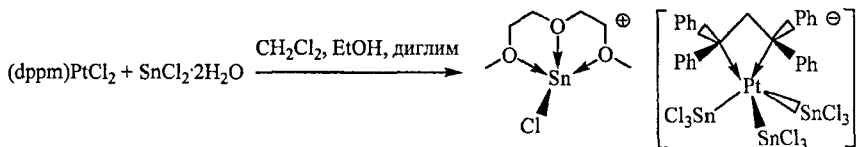


При кристаллизации из смеси CH_2Cl_2 /гексан комплекс кристаллизуется с одной молекулой CH_2Cl_2 , что установлено элементным анализом. Кристаллы для РСА получены из смеси CHCl_3 -гексан при охлаждении.

Ординарные связи Mo-Pt (2.766 и 2.778 Å) в треугольном металлоостове MoPt_2 кластера **11** сопоставимы с соответствующими значениями в известном кластере $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pt}_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})_3(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ [C. Archambault, R. Bender, P. Braunstein et al. // Chem. Commun., 2001, p. 849] (Pt-Mo 2.796 и 2.814 Å, Pt-Pt 2.605 Å). При этом остов **11** содержит на 2 электрона больше и расстояние Pt-Pt (2.965 Å) оказывается несвязывающим. Два атома платины находятся в искаженном плоскоквадратном лигандном окружении. Ацетиленовый лиганд выступает в качестве донора четырех электронов, образуя две σ -связи с атомами платины (Pt-C 2.038 и 2.035 Å) и одну π -связь с атомом молибдена (Mo-C 2.252 и 2.271 Å), что приводит к удлинению ацетиленовой связи (C-C 1.450 Å) и уменьшению углов C-C-Ph до 131.3° и 131.9° .

3.5. Синтез и молекулярная структура трихлорстанниленовых комплексов Pt(II)

Дифосфиновый комплекс $(\text{dppm})\text{PtCl}_2$ (dppm – бис(дифенилфосфино)метан) реагирует со $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси CH_2Cl_2 :этанол = 1:1 в присутствии диглима с образованием ионного комплекса $[\eta^3\text{-CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]\text{SnCl}_3][(\eta^2\text{-dppm})\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2]^-$ (**12**), содержащего электрононасыщенный 18-ти электронный анион $(\text{dppm})\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2^-$ (искаженная тригональная бипирамида), в котором, в отличие от ординарных связей Pt-P (2.3147(5)-2.3150(5) Å), сильно укорочены связи Pt-Sn (2.5576(2)-2.6448(2) Å по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($R_{\text{Pt}} + R_{\text{Sn}} = 1.36 + 1.39 = 2.75$ Å).



Атом олова (II) в катионе $[\eta^3\text{-CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]\text{SnCl}^+$ лежит в плоскости координированных атомов кислорода диглима (Sn-O 2.3757(17), 2.4304(17) и 2.525(2) Å), практически перпендикулярно которой располагается атом хлора (угол Cl-Sn-O 82.86, 90.26 90.48°). В кристалле катионы образуют димерный каркас Sn_2Cl_2 , содержащий связь Sn-Cl (2.4586(7) Å) и длинные межмолекулярные контакты Sn-Cl (3.236 Å) под углом в 135.82° к центральной связи Sn-O. Симметрично (135.82°) располагается длинный контакт со SnCl_3^- -группой аниона (3.356 Å).

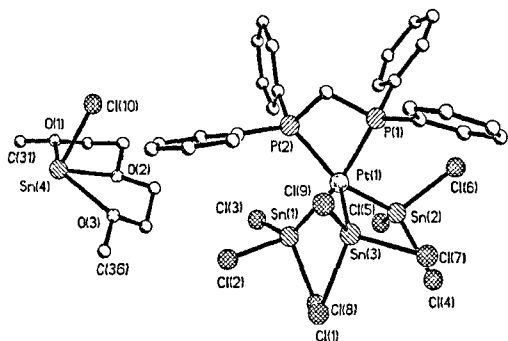
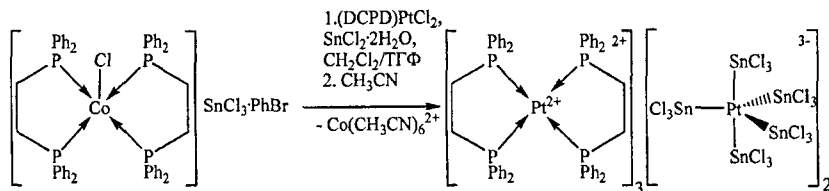


Рис.5. Строение аниона и катиона комплекса 12.

Отметим, что наличие в катионе атома олова, координированного с диглимом, приводит к суммарному соотношению Pt:Sn = 1:4.

С другой стороны, суммарное соотношение Pt:Sn = 1:2 возникает в кластере $[\text{Pt}(\text{dppe})_2]_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2]$ (13), образующемся в реакции $(\text{DCPD})\text{PtCl}_2$ с $[(\text{dppe})_2\text{CoCl}][\text{SnCl}_3]\text{-PhBr}$ в присутствии SnCl_2 . Отметим, что происходит переметаллирование катиона с удалением ионов $\text{Co}(\text{II})$:



Соль состоит из трех плоских 16-электронных дикатионов $\text{Pt}(\text{dppe})_2^{2+}$ (Pt-P – 2.327(5) - 2.344(5) Å) и двух электрононасыщенных 18-ти электронных

трианионов $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5^{3-}$ (тригональная бипирамида). Каждый из ионов был описан ранее, но такое сочетание получено впервые. Длина укороченной связи Pt-Sn составляет 2.5421(17) - 2.5655(17) Å.

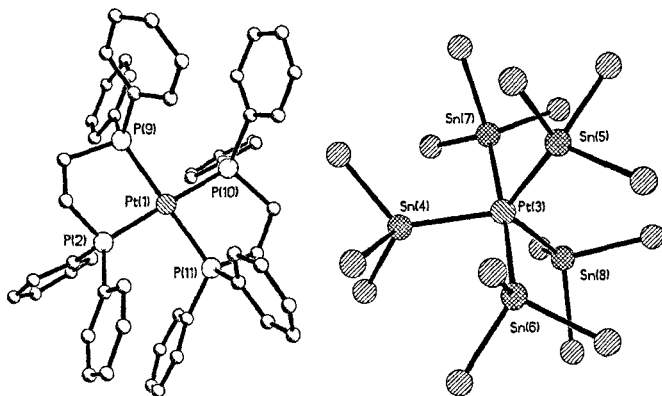
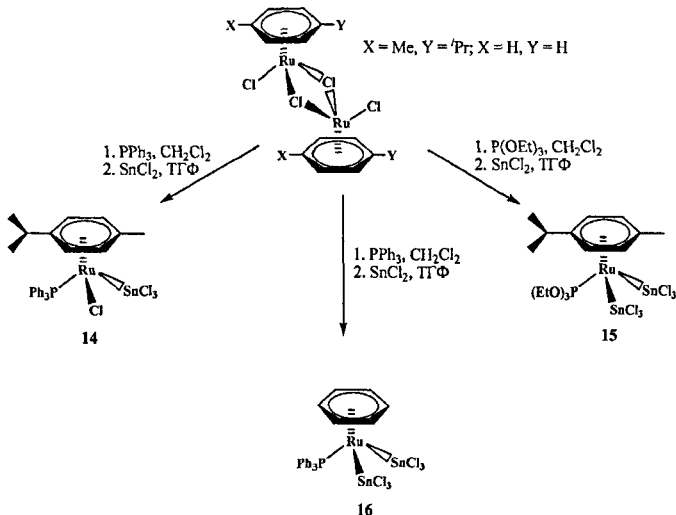


Рис.6. Строение катиона и аниона комплекса 13.

3.5. Синтез и молекулярная структура трихлостанниленовых комплексов арен-рутения (II)

3.5.1. Нейтральные комплексы

Синтезы нейтральных арен-станниленовых комплексов представлены на схеме:



Комплекс $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$ (**14**), содержащий только одну связь Ru-Sn, был синтезирован по методике [E. Hodson, S.J. Simpson // *Polyhedron*, 2004, 23, 2695] реакцией $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ с избытком SnCl_2 в тетрагидрофуране. Методом РСА нами было установлено его строение со структурой «фортепианной табуретки», которая образована плоским η^6 -координированным пара-цименовым кольцом (Ru-C 2.214(9)-2.303(12) Å), трифенилфосфином (Ru-P 2.346(4) Å), хлором (Ru-Cl 2.392(3) Å) и SnCl_3 -группой. Вероятно, сочетание двух объемистых заместителей (PPh_3 и пара-цимена) не оставляет в координационной сфере достаточно места для координации второй SnCl_3 -группы. При этом расстояние Ru-Sn сильно укорочено до 2.5793(11) Å по сравнению с суммой ковалентных радиусов Ru и Sn ($R_{\text{Ru}} + R_{\text{Sn}} = 1.46 + 1.39 = 2.85$ Å), но связи Sn-Cl не удлиняются, оставаясь одинарными (2.356(3)-2.386(4) Å). Поэтому укорочение связи Ru-Sn может быть объяснено дативным взаимодействием рутения с вакантными d-орбиталями олова.

Триэтилфосфит занимает меньший объем в координационной сфере, чем трифенилфосфин, поэтому в реакции $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{Cl}_2]$ с избытком безводного SnCl_2 в тетрагидрофуране образуется комплекс

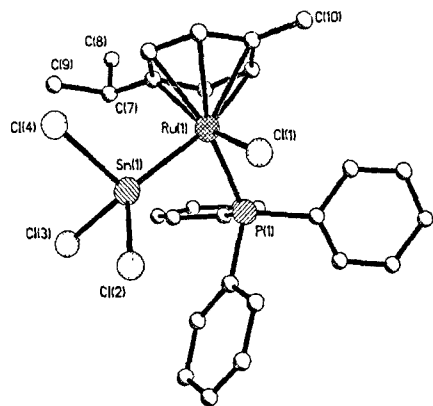


Рис.7. Молекулярная структура комплекса **14**.

так же, как и в **14**. Это первый пример структурно охарактеризованного рутениевого кластера, содержащего две трихлостанниленовые группы. Также связь Ru-P оказывается резко укороченной

в тетрагидрофуране образуется комплекс

$[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{P}(\text{OEt})_3)(\text{SnCl}_3)_2]$ (**15**), в котором происходит замещение обоих атомов хлора трихлоростаннильными группами. Отметим, что при этом длина связей Ru-SnCl₃ (Ru-Sn 2.5664(3) и 2.5614(3) Å) оказалась укорочена

так же, как и в **14**. Это первый

(2.2591(9) Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($R_{Ru} + R_P = 1.46 + 1.07 = 2.53$ Å) и соответствующим расстоянием в **14** (2.346(4) Å), что, вероятно, объясняется большей электроотрицательностью групп OEt, способствующей дативному взаимодействию M-P за счет НЭП у рутения и вакантных d-орбиталей атома фосфора. В ^{31}P ЯМР спектре **15** наблюдается синглет в области 127.04 м.д. с двумя сателлитами от атома олова (129.28 и 124.78 м.д.), $^2J(^{119}Sn-^{31}P)$ составляет около 710 Гц.

Другой подход к проблеме стерических эффектов лигандов заключается в уменьшении размера арена, в частности, при использовании бензольного лиганда. Трифенилфосфиновое производное $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$ реагирует со $SnCl_2$ с образованием бис-трихлорстанниленового комплекса $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(PPh_3)(SnCl_3)_2]$ (**16**), который был выделен при кристаллизации из хлороформа с этанолом и с несколькими каплями DMSO. Структура **16** содержит плоский ареновый лиганд (Ru-C 2.223(7)-2.266(7) Å), один трифенилфосфин (Ru-P 2.3630(17) Å) и две группировки $SnCl_3$, причем оба расстояния Ru-Sn укорочены, как в **14** и **15** (2.5721(7) и 2.5729(8) Å).

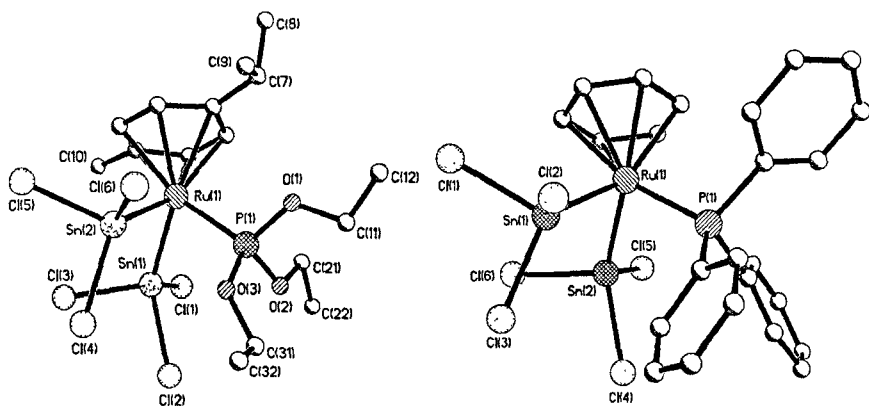


Рис.7. Молекулярная структура комплексов **15** и **16**..

3.5.2. Анионные комплексы с соотношением Ru:Sn = 1:2.

Взаимодействие димера $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ со SnCl_2 в этаноле в присутствии 18-краун-6 приводит к формированию необычного ионного комплекса $[(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{SnCl}^+][(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}^-]$ (17), содержащего известный катион хлоро(1,4,7,10,13,16-гексаоксацикло-октадекан)олово(II) [R.F. Herber, A.E. Smelkinson // *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1023] и новый бис-трихлоростанниленовый анион $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)_2]$. По данным РСА в структуре аниона расстояния Ru-C, Ru-Cl, Ru-Sn и Sn-Cl (в среднем, 2.224, 2.390, 2.564 и 2.376 Å, соответственно) близки к расстояниям в комплексах 15 и 16. В спектре ^{119}Sn ЯМР наблюдаются два синглета: 167.04 м.д. (SnCl_3 в анионе) и -786.49 м.д. (SnCl в катионе). Обе SnCl_3 группы в анионе эквивалентны и в растворе и в кристалле, и не испытывают влияния асимметрии пара-цименового лиганда. Образование только бис-трихлоростанниленового анионного комплекса может быть объяснено низкой растворимостью соли в этаноле из-за наличия двух больших ионов.

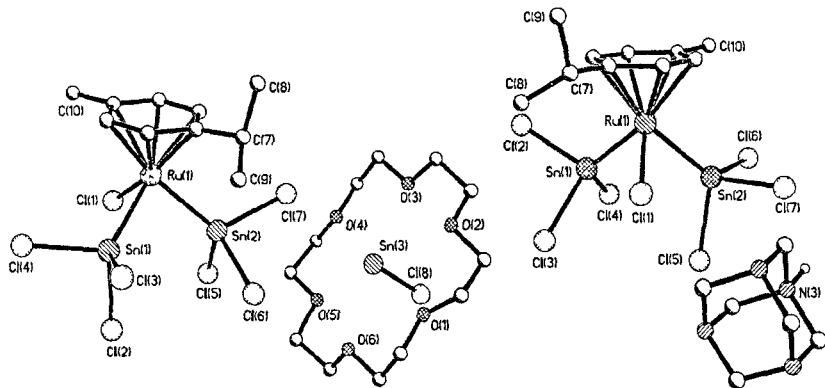
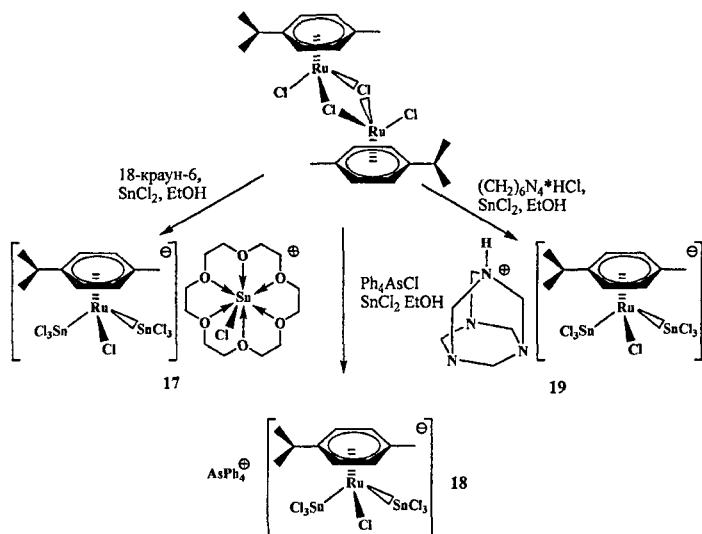
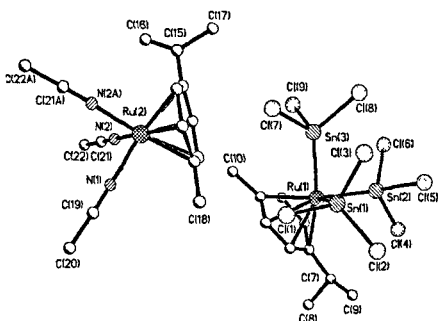
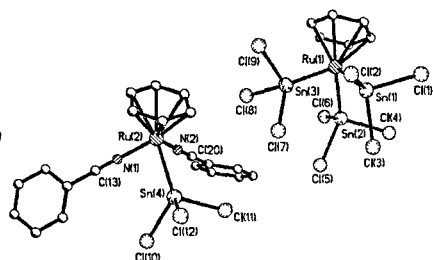


Рис. 8. Строение аниона и катиона в комплексах 17 и 19.

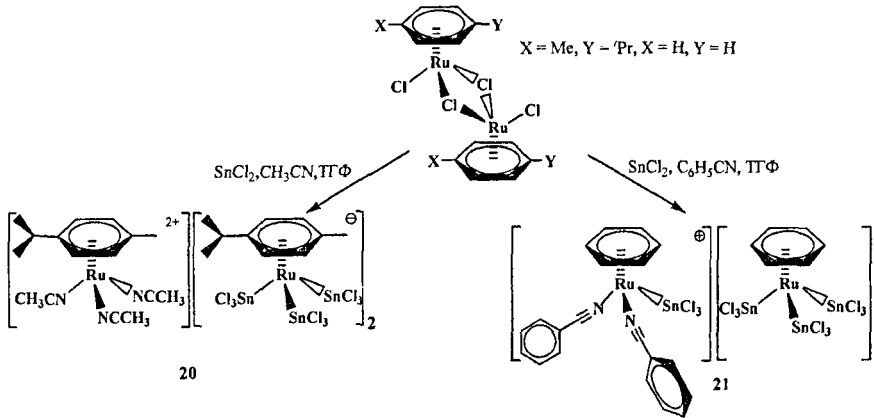
Аналогичным образом, реакция димера $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ в спирте в присутствии SnCl_2 с крупными катионами, такими, как AsPh_4Cl и $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4]\text{Cl}$, приводит к образованию комплексов $[\text{AsPh}_4][(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)_2]$ (18) и $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4][(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)_2]$ (19), структура аниона в которых подобна 17.



Если реакции димера $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ со SnCl_2 проводить в ТГФ в присутствии нитрилов ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$), то получаются ионные комплексы $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]^{2+} [(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_3]^{2-}$ (**20**) и $[(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2(\text{SnCl}_3)]^+ [(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_3]^-$ (**21**), в которых анионы представляют собой арен-тристанниленовые комплексы (Ru-Sn 2.5628(7)-2.5568(6) Å). Составы катионов различаются: в случае пара-цимена и более электронодонорного ацетонитрила возникает дикатион без связей рутений-

Рис. 9. Строение комплекса **20**.Рис. 10. Строение комплекса **21**.

олово; в случае бензольного лиганда и менее электронодонорного бензонитрила получается монокатион, содержащий одну связь рутений-олово (2.6020(13) Å).



Отметим, что в катионе эта связь не короче, а даже несколько длиннее, чем в анионе с тремя связями рутений-олово. Связи олово-хлор вновь не удлиняются (2.333(3)-2.381(3) Å), и, по-видимому, укорочение связей рутений-олово, как и в случае с платиной, вызывается дативным взаимодействием неподеленных электронных пар рутения с вакантными d-орбиталями атомов олова.

4. Выводы.

1. Разработаны новые подходы к синтезу платинасодержащих гетерометаллхалькогенидных кластеров, перспективных в качестве прекурсоров толерантных к метанолу катализаторов восстановления кислорода в топливных элементах:

а) переметаллирование метиларсенид-халькогенидных карбонильных кластеров железа;

б) π-координация комплексов нульвалентной платины с халькогенатами хрома, генерирующими двойную связь хром-тиолат.

2. Разработаны новые способы получения платинасодержащих гетерометаллических кластеров, перспективных в качестве прекурсоров окисления спиртов в топливных элементах:

- а) треугольник с остовом MoPt_2 и дифенилацетиленовым мостиком;
- б) анионные комплексы с тремя и пятью связями платина-олово.

3. Установлено, что в арен-станиленовых кластерах рутения можно регулировать число связей рутений-олово от одной до трех за счет стерических эффектов лигандов или за счет осаждения соответствующих анионных комплексов большими катионами.

4. Найдено, что для рассмотренных кластеров характерно сильное (на 0.2-0.3 Å) укорочение связей M-Sn, M-As и M-Te без заметного удлинения других связей в молекулах. Предполагается, что это объясняется донорным взаимодействием НЭП при атомах металлов с вакантными d-орбиталями переходных элементов.

5. Показано, что образование карбидов и оксидов при термоллизе карбонилхалькогенидных кластеров можно избежать путем введения прочносвязанных фосфиновых, метиларсенидных или циклобутadiensовых лигандов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Пасынский А.А., Скабицкий И.В., Шаповалов С.С., Галустян А.Р., Торубаев Ю. В., Гринберг В.А., Муценек Е.В., Кудинов А.Р. // Синтез, молекулярные структуры и электрохимия тетраметил-циклобутadiensовых комплексов кобальта, $(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2\text{TePh}$, $(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2\text{TePhW}(\text{CO})_5$ и $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\text{S})_2\text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4)$, Изв. РАН, Сер. хим., 2007, №9, С. 1669.
2. А. А.Пасынский; А. И. Блохин, С. С. Шаповалов, Ю. В.Торубаев // Синтез и молекулярная структура циклопентадиенил-нитрозил-карбонил-тиолатного комплекса $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{SPh})_3$ со связью марганец-олово Журнал. Неорг. Хим., 2007, Т.52, №6, С. 939.
3. S. S. Shapovalov, A. R. Galustyan, I. V. Skabitskiy, Yu. V. Torubaev, A. A. Pasynskii, "The Syntheses and Structures of Tetramethylcyclobutadiene Carbonyl Chalcogenide Complexes of Cobalt." // Abstracts. International Conference "From Molecules towards Materials", Nizhny Novgorod, 2005, p. P99.

4. S. S. Shapovalov, Yu. V. Torubaev, A. A. Pasynskii, S.N. Konchenko, "The Syntheses and Structures of Pt-Containing Mixed-Metal Clusters as Precursors of Fuel Cell Catalysts" // Тезисы докладов. V Всероссийская конференция по химии кластеров и полиядерных комплексов, Астрахань, 2006, С. 85.
5. Alexandr A.Pasynskii, Sergey S. Shapovalov, Anton I. Blokhin, Bruno Therrien, Georg Süß-Fink, Manfred Scheer "Shortened Sn-M Bonds in Organometallic Clusters" // Abstracts. International Workshop on Transition Metal Clusters, 2008, Rennes, France, p. 5.2.
6. S.S. Shapovalov, A.A. Pasynskii, B.Therrien, G.Suess-Fink, Manfred Scheer "Trichlorostannyl Organometallic Clusters of Ruthenium and Platinum" // Abstracts. International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry Conference, Nizhny Novgorod, 2008, p. 132.

Подписано в печать 22.10.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1022

Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru