

4

На правах рукописи



БЛОХИН Антон Игоревич

**СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ
НИТРОЗИЛКАРБОНИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ-ОЛОВО**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

14 ЯНВ 2010

Москва - 2009 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
Сергиенко Владимир Семенович

доктор химических наук, профессор
Кудинов Александр Рудольфович

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

Защита диссертации состоится «3» февраля 2010 г. в 11.00 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 «26» декабря 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Настоящее исследование относится к проблеме направленного синтеза координационных соединений заданного состава и строения, чем определяются их физические и химические свойства. На фоне традиционного интереса к гетерометаллическим карбонильным кластерам, имеющим в своём составе станиленовые группировки, практически не изученными являются оловосодержащие циклопентадиенил-нитрозил-карбонильные комплексы марганца. Они содержат биологически активную молекулу NO, которая является антиоксидантом, а также асимметрический атом марганца, который, в сочетании с легкостью введения заместителей к атому олова вместо атомов галонда, делает перспективным использование этих комплексов для асимметрического катализа. Наконец, лёгкость отщепления органических группировок в комплексах при пиролизе открывает путь к направленному получению неорганических гомо- и гетерометаллических марганец-олово-содержащих материалов сложного заданного состава, зачастую недоступного другими методами.

Цель работы – направленный синтез гомо- и гетерометаллических комплексов переходных металлов (Mo, W, Mn, Fe, Co) содержащих связи металл-олово. Установление особенностей их молекулярной структуры методом РСА, изучение спектральных свойств. Изучение возможности применения полученных комплексов в качестве прекурсоров неорганических материалов.

Объектами исследования являлись трихлор- и трифенилацетиленид-станиленовые комплексы марганца (η^5 - C_5H_5)Mn(CO)(NO)SnCl₃ и (η^5 - C_5H_5)Mn(CO)(NO)Sn(C≡CPh)₃, трихалькогенатные станиленовые комплексы (η^5 - C_5H_5)Mn(CO)(NO)Sn(SPh)₃ и (η^5 - C_5H_5)Mn(CO)(NO)Sn(SePh)₃, димарганцевые комплексы со станиленовыми группировками $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)(NO)]_2(\mu-SnCl_2)$ и $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn_2(\mu-NO)_2(NO)SnCl_3$, гетерометаллические комплексы с мостиковыми

станниленовыми группировками $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{W}(\text{CO})_3]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mo}(\text{CO})_3]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}^t_2)\text{Mo}(\text{CO})_3]$, гетерометаллический станниленовый комплекс с пятичленной металлоцепью $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\mu\text{-SnCl}_2)]_2(\mu\text{-Fe}(\text{CO})_4)$, трихлорстанниленовый комплекс молибдена $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}^t_2)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SnCl}_3$, димерный селенофенолятный комплекс карбонила вольфрама $\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-SePh})_4(\text{SePh})_2$, ионные комплексы с оловосодержащими анионами $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+\text{SnCl}_3^-$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NO})]^+\text{SnCl}_6^{2-}$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+\text{SnBr}_6^{2-}$, гетерометаллический тиолат-станниленовый комплекс марганца $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{SPh})_2(\mu\text{-SPh})\text{W}(\text{CO})_5$, а также ионный димарганцевый комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{NO})]^+\text{MnCl}_4^{2-}$.

Научная новизна. В данной работе впервые синтезированы 19 новых комплексов, содержащих комбинации переходных металлов (Mo, W, Mn, Fe, Co) и тяжелых непереходных элементов (Sn, S, Se), из них 18 охарактеризованы методом РСА. Обнаружена значительная укороченность формально ординарных связей M-Sn по сравнению с суммой ковалентных радиусов, вследствие дополнительных дативных M-Sn взаимодействий, зависящих от электронных свойств заместителей при атоме олова и лигандов при атомах переходных металлов, что позволяет регулировать геометрию комплексов заданного состава и строения.

Установлено, что состав металл-станнилен-халькогенидного остова изученных комплексов сохраняется при пиролизе, позволяя сочетать в возникающем неорганическом материале элементы с резкой разницей температур плавления (например, олово и вольфрам).

Практическое значение работы. Синтезированные в данной работе соединения являются перспективными исходными для получения неорганических материалов заданного сложного состава.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Установление закономерностей образования и строения гетерометаллических циклопентаденилнитрозилкарбонильных станилсеновых кластеров.
2. Обнаружение и трактовка существенного (на 0.2-0.3 Å) укорочения формально ординарных связей M-Sn по сравнению с суммой их ковалентных радиусов, которое зависит от электронного эффекта заместителей при атоме олова и лигандов при атоме переходного металла.
3. Установление факта сохранения атомов олова в продуктах пиролиза станиленовых кластеров, содержащих даже элементы тугоплавких металлов, например, вольфрама.

Апробация работы. Материалы исследований докладывались на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Н. Новгород, 2008 г.), «International Workshop on Transition Metal Clusters» (Ренн, Франция, 2008 г.), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Казань, 2009 г.), и конкурсе-конференции научных работ ИОНХ им. П.С.Курнакова РАН в 2006 г и 2007 г. Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№03-03-32730, 06-03-32891 и 09-03-00961) и грантом отделения химии и наук о материалах РАН (ОХ 1.3).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 научные статьи в российских журналах, определенных требованиями ВАК, а также 3 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 (131 наименование). Общий объем диссертации 103 страницы, 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, строения и реакционной способности циклопентаденилнитрозильных комплексов переходных металлов, в частности, марганца, хрома и вольфрама. Вторая глава посвящена описанию реакций получения мостиковых дихлоростанниленовых и концевых трихлоростанниленовых комплексов переходных металлов.

2. Экспериментальная часть. В этой главе описан синтез 22 комплексов, охарактеризованных данными элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), данными ИК- и ЯМР-спектров, а для 18 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”) ², дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (на модулях DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler») ³, ИК-спектроскопии («Specord 75IR»), ЯМР («Bruker» 400 МГц), рентгеноструктурного анализа (Bruker Smart 1000 CCD)⁴.

Автор благодарен:

¹ М. Scheer, P. Dixneuf – за возможность стажировки в университетах Регенсбурга (Германия) и Репи (Франция).

² К.х.н. Столярову И.П. и Столяровой В.П. за выполнение элементного анализа в ИОНХ РАН.

³ Д.х.н. Доброхотовой Ж.В. за термохимические исследования выполненные в ИОНХ РАН.

⁴ Д.х.н. К.А. Лысенко и Д.х.н. Ю.В. Торубасву (Центр рентгеноструктурных исследований, ИНЭОС РАН и ИОНХ РАН) за выполнение рентгеноструктурных исследований.

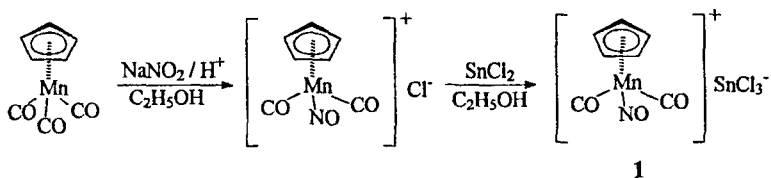
3. Обсуждение результатов.

Комплексы со связями переходный металл–олово известны почти для всех элементов Периодической системы, причём в большинстве случаев эти связи укорочены на 0.2-0.3 Å по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР)⁵, что объясняется дополнительным вкладом дативных взаимодействий $M \rightarrow Sn$ ⁶. Это характерно также для связей марганец–олово в анионных производных циклопентадиенилтрикарбонила марганца (ЦТМ).

В данной работе мы изучили образование и свойства станиленовых комплексов на основе циклопентадиенил-нитрозил-карбонила марганца.

3.1 Синтез циклопентадиенилнитрозилкарбонильных марганец-оловянных комплексов.

Действием дихлорида олова на катионный комплекс $[CrMn(CO)_2(NO)]^+Cl^-$ ⁷, были синтезированы жёлто-оранжевые игольчатые кристаллы комплекса $CrMn(CO)_2(NO)]^+SnCl_3^-$ (**1**):



Ионный комплекс **1** хорошо растворим только в полярных растворителях (C_2H_5OH , CH_2Cl_2), охарактеризован элементным анализом, ИК-спектром (полосы валентных колебаний CO при 2110, 2070 cm^{-1} и NO при 1840 cm^{-1}), а также рентгеноструктурным анализом (РСА). **1** не содержит связи Mn-Sn, так что анион $SnCl_3^-$ находится во внешней координационной сфере, причем расстояния Sn-Cl (в среднем 2.50 Å) заметно удлинены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) ($R_{Sn} 1.39 + R_{Cl} 1.02 = 2.41$ Å). Это удлинение

⁵ B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans., 2008. P. 2832.

⁶ M.S.Holt, W.L.Wilson, J.H.Nelson // Chem. Rev. 1989. V.89. P.11

⁷ King R.B., Bisnette M.B. // Inorg.Chem., 1964. V.3. P.791.

можно объяснить эффектом отталкивания электроотрицательных атомов галогена от неподелённой электронной пары (НЭП) у атома олова.

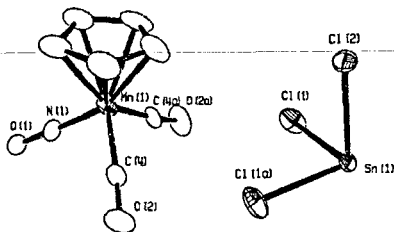
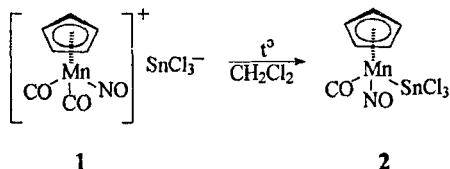


Рис.1. Строение комплекса 1

Для образования прямой связи Mn-Sn оказалось достаточным кипячение 1 в течение 20 ч в хлористом метиле ($t_{\text{кип.}} 40^\circ\text{C}$) (при более высокой температуре происходит разложение), в результате чего получается нейтральный комплекс 2:



При этом в ИК-спектре в хлористом метиле исчезает одна полоса валентных колебаний карбонильной группы, а оставшиеся полосы CO и NO смещаются в длинноволновую область (2025cm^{-1} и 1790cm^{-1} , соответственно). 2 представляет собой относительно устойчивые на воздухе тёмно-красные пластинчатые кристаллы. По данным РСА, комплекс содержит атом марганца в асимметрическом окружении четырех лигандов (Cp, CO, NO и SnCl_3). Хотя 2 является 18-ти электронным комплексом, в нём наблюдается резкое укорочение связи марганец-олово до $2.5178(5) \text{ \AA}$ по сравнению с СКР (2.78 \AA). В то же время не происходит удлинения связей Sn-Cl (эти расстояния, в среднем, равны 2.370 \AA , т.е. даже короче, чем СКР (2.39 \AA). Поэтому можно предположить, что укорочение формально ординарных связей Mn-Sn происходит за счет дополнительного дативного взаимодействия *d*-электронов марганца с вакантными *d*-орбиталями олова (II), а не с разрыхляющими орбиталями связей Sn-Cl.

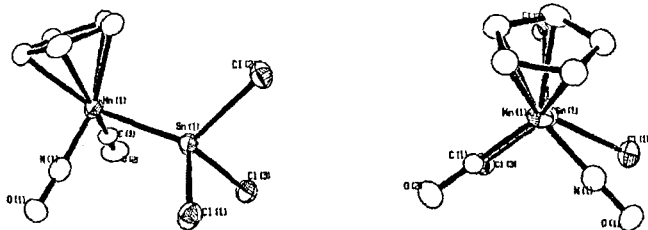
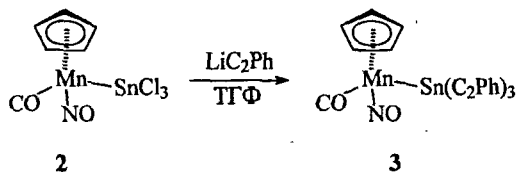


Рис.2. Структура комплекса 2

Из-за наличия частично кратной связи Mn-Sn связи Sn-Cl по-разному просцируются на соседние связи Mn-C и Mn-N (соответствующие торсионные углы Cl(3)-Sn(1)-Mn(1)-C(1) $-0.428(97)^\circ$ и Cl(1)-Sn(1)-Mn(1)-N(1) $-22.912(97)^\circ$), что приводит к возникновению в твердом виде двух изомеров, дающих в ИК-спектре 2 в KBr две пары полос, относимых к валентным колебаниям CO и NO изомеров (при 2030, 2020 и 1795, 1780 см^{-1} , соответственно); с другой стороны, в растворе хлористого метилена наблюдается по одной полосе CO и NO (2025 и 1785 см^{-1} , соответственно) при значениях, усредненных по отношению к спектру в KBr. Вероятно, это происходит в связи с вращением группы SnCl₃ частично кратной связи Mn-Sn в растворе. Наличие трёх атомов хлора позволяет с лёгкостью проводить реакции замещения галогена на различные органические и неорганические группировки.

Представлялось важным проследить закономерности влияния различных заместителей на связь на Mn-Sn, синтезировав комплексы типа $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnR}_3$.

В качестве функциональных групп, не содержащих НЭП, были использованы фенилацетиленидные фрагменты. При обработке 2 тремя эквивалентами $\text{Li}^+[\text{C}\equiv\text{CPh}]^-$ в ТГФ получается $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ в виде тёмно-жёлтых игольчатых кристаллов.



^1H ЯМР-спектр содержит острый синглет (δ 5.53 м.д.) от протонов C_5H_5 и мультиплет (δ 7.52-7.39 м.д.) от фенильных групп. В ИК-спектре присутствуют полосы валентных колебаний некоординированных тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ при атоме олова (2132 см^{-1}), а также карбонильной и нитрозильной групп при атоме марганца (2000 и 1765 см^{-1} , соответственно), которые смещены в низкочастотную область по сравнению с комплексом **2**. По данным РСА, окружение атома марганца группами Cr , CO , NO и атомом олова аналогично найденному для **2**. Расстояние Mn-Sn в **3** укорочено до $2.5436(12)\text{ \AA}$. Фрагмент $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ сохраняет линейную геометрию и не возникает удлинения связей Sn-C (в среднем, 2.105 \AA , что соответствует СКР (2.11 \AA)). Поэтому вероятной причиной укорочения связей Mn-Sn , как и в случае комплекса **2**, является дополнительное взаимодействие d -электронов марганца с вакантными d -орбиталями олова (II).

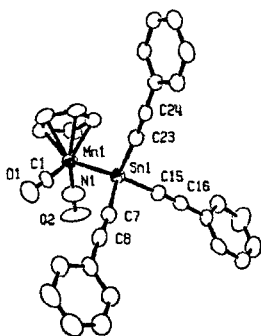


Рис.3. Строение комплекса 3

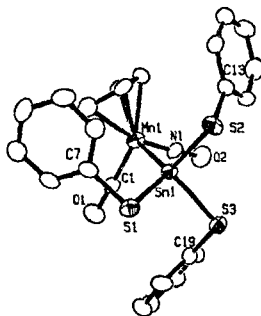
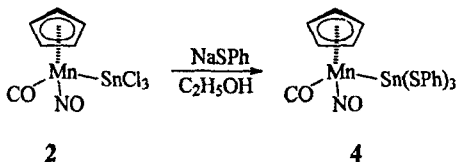


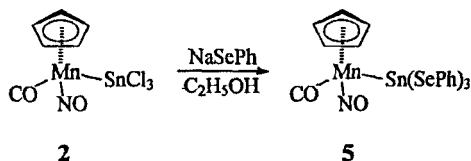
Рис.4. Строение комплекса 4

В качестве группировок, содержащих НЭП, были взяты халькогенатные фрагменты PhX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). При реакции **2** с тиофенолятом натрия в спирте был получен $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{SPh})_3$ (**4**) в виде оранжевых игольчатых кристаллов.



Комплекс **4** был охарактеризован элементарным анализом, ИК-спектром и РСА. Полосы валентных колебаний CO и NO (1995см^{-1} и 1765см^{-1} , соответственно) сдвинуты в низкочастотную область по сравнению с **2** и **3**. Таким образом, группировка $\text{Sn}(\text{SPh})_3$ в **4** является лишь чуть более сильным электронодонором, чем $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$, поэтому связь Mn-Sn в **4** ($2.5328(17) \text{ \AA}$) практически такая же, как в **3**. При этом также не наблюдается заметного удлинения связей Sn-S (в среднем $2,441 \text{ \AA}$) по сравнению с СКР (2.44 \AA).

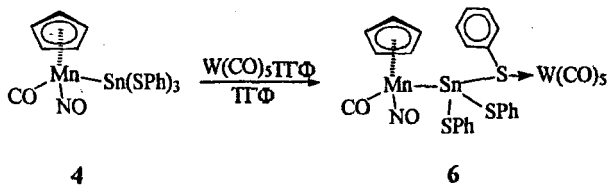
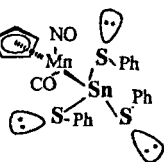
В аналогичной реакции $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_3$ с тремя эквивалентами $\text{Na}[\text{SePh}]$ в спирте был получен комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{SePh})_3$ (**5**) в виде оранжевых игольчатых кристаллов:



5 был охарактеризован элементарным анализом и ИК-спектром. Частоты валентных колебаний CO и NO (1995см^{-1} и 1765см^{-1} , соответственно) аналогичны найденным в **4**.

В реакции же **2** с тремя эквивалентами $\text{Na}[\text{TePh}]$ продукт выделить не удалось из-за его неустойчивости.

НЭП атомов серы в комплексе **4** расположены в виде пропеллера, поэтому можно ожидать координации электронодефицитных металлосодержащих фрагментов с атомами серы. В реакции **4** с $\text{W}(\text{CO})_5\text{TTФ}$, полученном фотохимической реакцией, происходит присоединение фрагмента $\text{W}(\text{CO})_5$ с образованием красного комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sn}(\text{SPh})_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**6**):



Комплекс **6** охарактеризован элементным анализом, ИК-спектром и РСА. Координация электроноакцепторного пентакарбонила вольфрама смещает пики CO и NO при атоме марганца в область более высокочастотных колебаний (2015 и 1780 см^{-1} , соответственно), по сравнению с **4**.

Связь Sn-S_{W(CO)₅} (2.5217(11) Å) удлинена по сравнению с двумя другими Sn-S (2.4413(12) Å и 2.4291(12) Å), но данная координация практически не ослабляет связь Mn-Sn (2.5479(9) Å). Также не происходит изменения связи S_{W(CO)₅} – C (1.784(4)Å), длина которой, как и двух других (1.782(4)Å, 1.777(4)Å), равна СКР (1.81Å). Расстояние W-S (2.5696(12) Å) несколько укорочено по сравнению с СКР (2.67 Å).

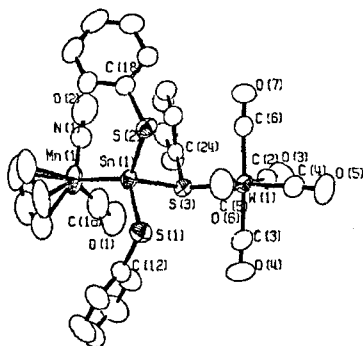
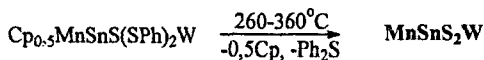
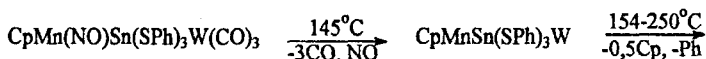
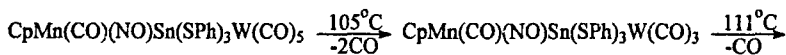


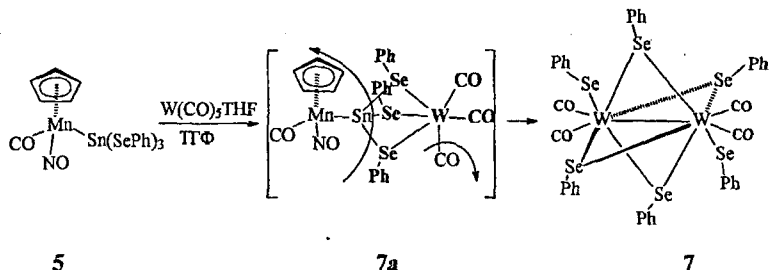
Рис.5. Строение комплекса **6**

Вероятно, благодаря прочности укороченных связей Mn-Sn и W-S в **6** состав продуктов термораспада остается почти таким же, как состав металлахалькогенидного остова, причем наблюдается поэтапное отщепление групп CO и NO. В конце концов, процесс заканчивается потерей всех органических

группировок и одного атома серы (вероятно, в виде дифенилсульфида из некоординированных тиофенолятных групп), давая, в итоге, состав MnSnS_2W , в котором соседствуют атомы олова и вольфрама, трудносовместимые в обычных методах химии твердого тела из-за огромной разницы температур плавления элементов:



В аналогичной реакции **5** с $W(CO)_5THF$ неожиданно происходит разрыв связей Sn-Se и образование димерного комплекса $W_2(CO)_4(\mu-SePh)_4(SePh)_2$ (**7**). По-видимому, реакция идет через интермедиат **7a**, в котором связи Se-Sn оказываются менее прочными по сравнению с S-Sn, что можно объяснить большим радиусом атома селена по сравнению с атомом серы.



7 был выделен в виде коричневых кристаллов, охарактеризованных методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и PCA. Колебания CO-групп проявляются при 1985 и 1935cm^{-1} . По данным PCA, молекула симметрична и содержит две перпендикулярных плоскости W_2Se_2 . Ординарная связь W-W сильно укорочена (до $2.8153(16)$ Å) по сравнению с СКР (3.24 Å), что в данном комплексе с 18-электронным окружением вольфрама может объясняться наличием коротких связей вольфрама с селенофенильными мостиками. Эти связи (в среднем $2.642(2)$ Å), хотя и длиннее, чем с концевыми SePh ($2.571(2)$ Å), но заметно короче СКР (2.82 Å), возможно, из-за из-за дополнительного дативного взаимодействия неподеленных электронных пар атомов вольфрама с вакантными *d*-орбиталями атомов селена.

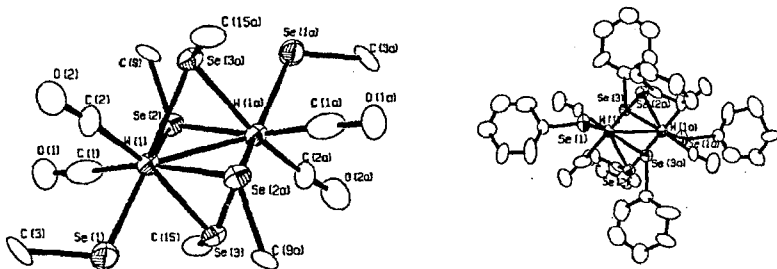
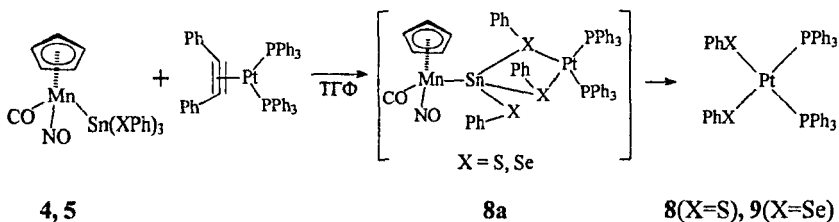


Рис.6. Структура комплекса **7**

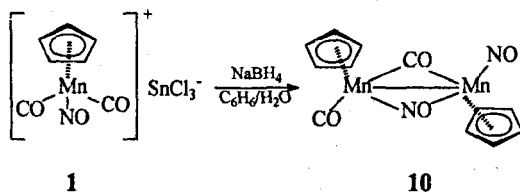
В реакции комплексов **4** и **5** с нульвалентной платиной происходит образование комплексов $(PPh_3)_2Pt(XPh)_2$ (**8**, $X=S$; **9**, $X=Se$). Как и в предыдущем случае, можно предположить, что реакция проходит через образование комплекса **8a**, но из-за большей прочности связей Pt-X происходит образование $(PPh_3)_2Pt(XPh)_2$:



Жёлтые комплексы **8** и **9**, устойчивые к воздействию влаги и кислорода воздуха, были охарактеризованы ИК-спектром (полосы колебаний фенильных групп 730 и 680см^{-1} одинаковы для обоих комплексов) и элементным анализом.

3.2 Синтез циклопентаденилнитрозилкарбонильных димарганец-станиленовых комплексов.

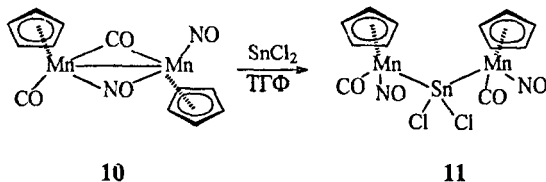
По аналогии с комплексами дихлорида олова $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2SnCl_2$, получаемые реакцией внедрения $SnCl_2$ по связи Fe-Fe в $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ и содержащие сильно укороченные связи Fe - Sn (2.504 \AA ⁸), мы получили его изоэлектронный марганецнитрозилкарбонильный аналог $[CpMn(CO)(NO)]_2SnCl_2$ на основе известного димера $[CpMn(CO)(NO)]_2$ ⁹, который был синтезирован путём обработки боргидридом натрия вышеописанного трихлорстанинта, $CpMn(CO)_2(NO)^+SnCl_3^-$ (**1**):



⁸ А.А. Пасынский, Ю.В. Торубаев, Ф.С. Денисов и др. // Изв. РАН серия химическая, 1999, №9, С. 1766.
⁹ King R.B., Bisnette M.B. // Inorg.Chem., 1964. V.3. P.791.

10 был охарактеризован ТСХ (красно-коричневое пятно с $R_f = 0.53$ в системе бензол/гептан 1:1), элементным анализом и ИК-спектром (1960, 1790, 1715, 1510 см^{-1}).

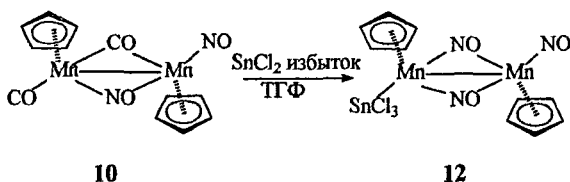
Обработка **10** одним эквивалентом безводного SnCl_2 в ТГФ привела к внедрению этой группировки в связь Mn-Mn с образованием комплекса $[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})]_2\text{SnCl}_2$ (**11**).



В отличие от получения изоэлектронного комплекса железа, $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{SnCl}_2$, требующего нескольких часов кипячения, реакция идёт уже при комнатной температуре. По данным ИК-спектра, присутствуют пары не эквивалентных концевых CO и NO (2010, 1985 см^{-1} и 1755, 1730 см^{-1} , соответственно (1997 и 1742 см^{-1} , в среднем)). По данным РСА, связи Mn-Sn (2.5570(2) Å и 2.5754(2) Å, (среднее 2.5662 Å)) сильно укорочены по сравнению с СКР (2.78 Å), тогда как расстояние Mn-Mn является несвязывающим (4.5208(3) Å). Поскольку расстояния Sn-Cl (в среднем 2.4180 Å) не удлинены по сравнению с СКР (2.44 Å), то укорочение связей Mn-Sn, также объясняется взаимодействием *d*-электронов Mn с вакантными *d*-орбиталями олова.

Вместо ожидаемого оловотригидридного производного, $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnH}_3$, при обработке $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_3$ (**2**) боргидридом натрия, получается комплекс **11**, причем одновременно наблюдается обильное выделение газа и образование чёрной суспензии с металлическим блеском, вероятно, металлического олова. Отметим преимущество этого «косвенного» метода получения комплекса **11**, поскольку $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_3$ гораздо стабильнее, чем димер **10**.

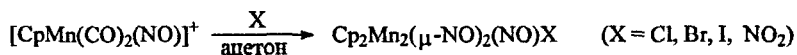
Неожиданным оказался результат взаимодействия **10** с избытком безводного SnCl_2 – возник тринитрозильный диамагнитный комплекс $\text{Cr}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-NO})_2(\text{NO})\text{SnCl}_3$ (**12**) в виде красно-коричневых призм:



Комплекс **12** был охарактеризован элементным анализом, ИК-спектром и РСА. В ИК-спектре кластера валентные колебания NO проявляются двумя пиками: 1730 см^{-1} (концевая NO) и 1515 см^{-1} (мостиковые NO). По данным РСА, мостиковый фрагмент Mn_2N_2 является плоским. Связь Mn-Mn ($2.5358(10)\text{ \AA}$) укорочена так же, как в **10**, что объясняется наличием коротких связей марганца с нитрозильными мостиками. Длина связи Mn-Sn в **12** ($2.5604(8)\text{ \AA}$) несколько длиннее, чем в $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_3$ ($2.5178(5)\text{ \AA}$) (**2**), но также сильно укорочено по сравнению с СКР (2.78 \AA), причем связи Sn-Cl (в среднем, 2.3756 \AA) близки к одинарным.

Такая структура аналогична известному комплексу $\text{Cr}_2\text{Mn}_2(\text{NO})(\mu\text{-NO})_2(\text{NO}_2)$ (Mn-Mn 2.526 \AA , Mn-(NO)_{конц} 1.652 \AA , Mn-(NO)_{мост} 1.78 и 1.94 \AA , N-O_{мост} 1.205 \AA), в котором вместо концевого трихлоростаннильного лиганда имеется концевая группировка NO_2 ¹⁰.

Образование тринитрозильного комплекса напоминает превращение ковалентных и катионных карбонилнитрозильных комплексов марганца под действием жестких оснований Льюиса (L), в том числе тетрагидрофурана и ацетона¹¹:



¹⁰ Calderon J. L., Cotton F. A., DeBoer B. G., Martinez N. // Chem. Commun., 1971. P.1476

¹¹ Hames B.W., Kolthammer B.W.S., Legzdins P. // Inorg.Chem. 1981. V.20.P.650.

К сожалению, истинная роль избытка безводного SnCl_2 пока неясна.

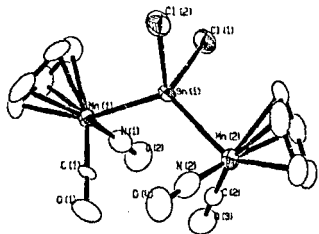


Рис.7. Структура комплекса 11

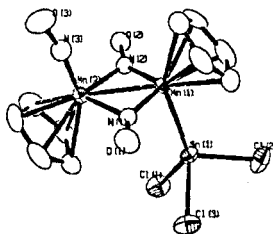


Рис.8. Структура комплекса 12

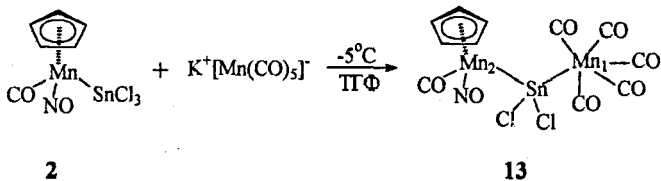
3.2 Синтез тригетерометаллических циклопентадиенилнитрозил-карбонильных комплексов с остовом Mn-Sn-M.

В химическом дизайне галоген-станиленовых комплексов переходных металлов широко распространено поэтапное наращивание кластерного остова за счёт замещения атомов галогена при атоме олова на различные металлоорганические группировки. По аналогии с известными реакциями замещения типа



мы провели взаимодействие комплекса **2** с анионными комплексами металлов $[\text{M}_n(\text{CO})_m]^{y-}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$, а также $\text{Cr}^x\text{M}(\text{CO})_3$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$.

В реакции **2** с анионом карбонила марганца были получены тёмно-жёлтые кристаллы, охарактеризованные ИК-спектром, элементным анализом и РСА.



Колебания CO и NO групп при Mn_2 составляют 2000cm^{-1} и 1755cm^{-1} , соответственно. Оказалось, что в **13** связь атома олова с фрагментом $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, имеющим электрооакцепторные карбонильные группировки (Mn₁-Sn $2.6285(5)\text{\AA}$), длиннее, чем с более электронодонорным фрагментом $[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ (Mn₂-Sn $2.5431(5)\text{\AA}$). Однако обе они укорочены по

сравнению с СКР, тогда как связи Sn-Cl (в среднем 2.4149 Å) остаются одинарными.

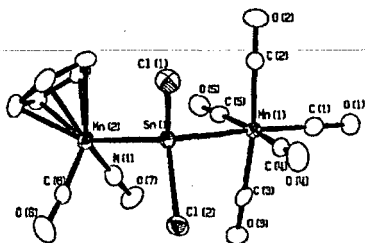


Рис.9. Строение комплекса 13

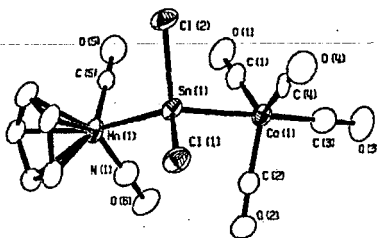
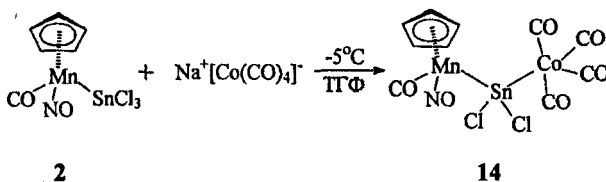


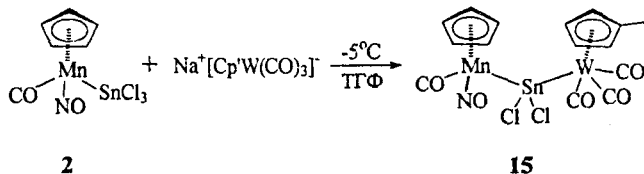
Рис.10. Строение комплекса 14

Красные кристаллы гетерометаллического комплекса 14 были получены в ходе реакции 2 с анионом карбонила кобальта.

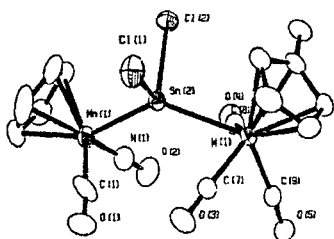
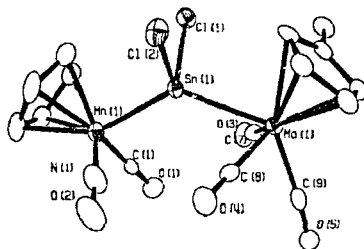


По данным РСА расстояние Mn – Sn (2.5353(15) Å) чуть меньше, чем в 13 (2.5431(5) Å). Связь Co-Sn 2.5632(14) Å укорочена по сравнению с СКР (2.69 Å), а расстояния Sn-Cl (в среднем 2.3998 Å), остаются одинарными. Колебания CO и NO (2010 см^{-1} , 1760 см^{-1} , соответственно) при атоме марганца сдвинуты в высокочастную область по сравнению с колебаниями в 13 (2000 см^{-1} , 1755 см^{-1}). Данные РСА и ИК-спектра показывают, что группировка $\text{Co}(\text{CO})_4$ более электроноакцепторна, чем $\text{Mn}(\text{CO})_5$. В свою очередь, в комплексах 12 и 13 группировка $[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ обладает электронодонорными свойствами.

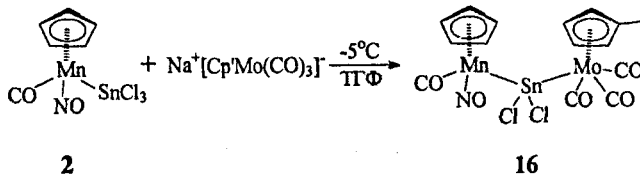
В последующих примерах происходило усиление электронодонорных свойств металлкарбонильных фрагментов, присоединяемых к $[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})](\mu\text{-SnCl}_2)$. С этой целью был синтезирован комплекс $[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{W}(\text{CO})_3](\mu\text{-SnCl}_2)[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ (15) взаимодействием 2 с $\text{Na}^+[\text{Cr}^+\text{W}(\text{CO})_3]^-$ в ТГФ. Алые кристаллы 15 были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и РСА.



Оба фрагмента $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ и $[\text{Cp}'\text{W}(\text{CO})_3]$ близки по электронодонорности, что согласуется с близостью частот валентных колебаний CO или NO при атоме марганца в ИК-спектрах **15** (1995 и 1735 cm^{-1} , соответственно) и **11** (1997 cm^{-1} и 1742 cm^{-1} , соответственно). Из рентгеноструктурных данных видно, что укороченными оказываются как связь Mn-Sn (2.5643(16)Å), так и связь W-Sn (2.7934(12)Å) по сравнению с СКР (2.78 Å, 2.92 Å, соответственно), причем величины укорочения обеих связей сопоставимы. Расстояния Sn-Cl в **15** (2.435 Å, в среднем) соответствуют одинарным связям.

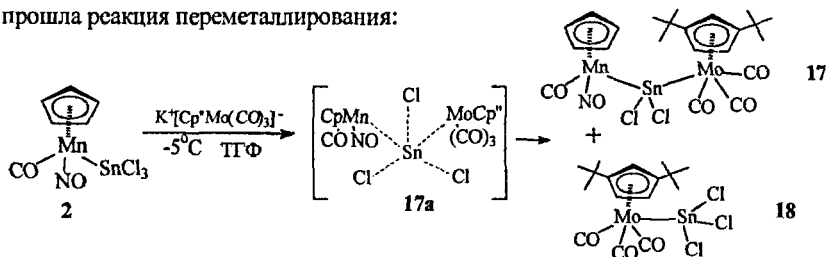
Рис.11. Строение комплекса **15**Рис.12. Строение комплекса **16**

Далее было прослежено влияние на характер связи Mn-Sn природы заместителей в циклопентадиенильном лиганде при атоме молибдена в комплексах $[\text{RR}'\text{C}_5\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3](\mu\text{-SnCl}_2)[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$ (**16**); $\text{R}=\text{R}'=\text{tert-Bu}$ (**17**)):



Оранжевые игольчатые кристаллы **16** были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектра и РСА. По данным ИК-спектра колебания CO и NO (2005см^{-1} и 1760см^{-1} , соответственно) при атоме марганца смещены в высокочастотную область по сравнению с комплексом **15**, т.е. группировка $\text{Cr}'\text{Mo}(\text{CO})_3$ менее электронодонорна, чем $\text{Cr}'\text{W}(\text{CO})_3$. По данным РСА расстояние Mn-Sn ($2.5496(9)\text{ \AA}$) в **16** чуть короче, чем в **15** ($2.5643(16)\text{ \AA}$). При этом связи Mn-Sn и Mo-Sn ($2.7650(6)\text{ \AA}$) укорочены по сравнению с СКР, тогда как связи Sn-Cl (2.4296 \AA , в среднем) являются одинарными.

При внедрении двух трет-бутильных лигандов в Cr-кольцо увеличивается электронодонорная способность и объёмистость молибденсодержащей группировки. Оказалось, что при добавлении аниона $[\text{Cr}''\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{Cr}'' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$) к комплексу **2**, наряду с реакцией замещения, неожиданно прошла реакция переметаллирования:



Этот процесс, по-видимому, идёт через образование комплекса **17a** с дальнейшим разрывом связей Sn-Cl или Mn-Sn и образованием двух кристаллических продуктов: красного $[\text{Cr}''\text{Mo}(\text{CO})_3](\mu\text{-SnCl}_2)[\text{CrMn}(\text{CO})(\text{NO})]$ (**17**) и жёлтого $\text{Cr}''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SnCl}_3$ (**18**). Оба продукта чувствительны к кислороду и влаге воздуха, их смесь не удалось разделить и кристаллы для РСА были отделены механически. По данным РСА **17** содержит связи Mn-Sn ($2.5764(10)\text{ \AA}$) и Mo-Sn ($2.7950(7)\text{ \AA}$), которые немного длиннее, чем в метилциклопентадиенильном аналоге **15** (Mn-Sn $2.5496(9)\text{ \AA}$ и Mo-Sn $2.7650(6)\text{ \AA}$). Это может объясняться действием большей электронодонорности молибденовой группировки и возрастанием стерических эффектов межлигандного отталкивания. По этой же причине, образуется **18**, в котором

связь резко Mo-Sn укорачивается до 2.6976(4) Å по сравнению с найденной в 17. Расстояния Sn-Cl (в среднем, 2.3466 Å) немного укорочены по сравнению с СКР (2.39 Å), как и в случае комплекса 2, поэтому укорочение связи Mo-Sn, можно объяснить также: дополнительное дативное взаимодействие НЭП при Mo с вакантными *d*-орбиталями олова.

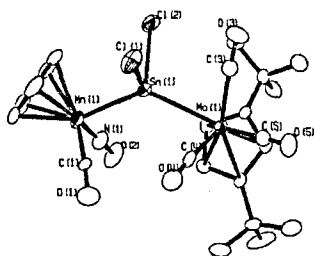


Рис.13. Структура комплекса 17

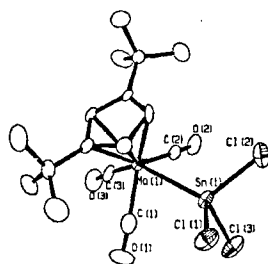
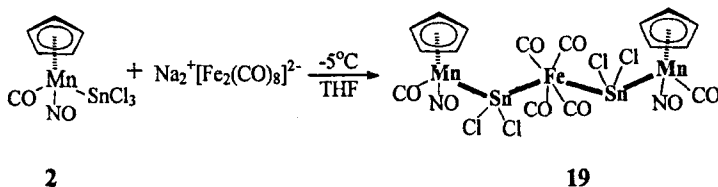


Рис.14. Структура комплекса 18

3.3 Синтез циклопентаденилнитрозилкарбонильного марганцево-оловянного комплекса с пятичленной тригетерометаллоцепью.

Реакция с дианионом карбонила железа $\text{Na}_2^+[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ прошла с хорошим выходом и неожиданным образованием красных пластинчатых кристаллов $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_2]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (19), охарактеризованных элементным анализом, ИК-спектром и РСА.



2

19

Данные ИК-спектра, как и в случае комплекса $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})]_2\text{SnCl}_2$ (10), указывают на присутствие пар не вполне эквивалентных концевых CO и NO при атоме марганца (2000, 1990 см^{-1} и 1770, 1765 см^{-1} , соответственно).

По данным РСА, дианион $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ является источником $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, соединяя два фрагмента $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{SnCl}_2]$ через один атом железа. При этом образовался необычный комплекс с пятичленной тригетерометаллоцепью – «металло-птичкой» Mn-Sn-Fe-Sn-Mn. Атом железа в 19 находится в

октаэдрическом окружении с цис-расположением атомов олова (Fe-Sn, в среднем, 2.6276 Å), в среднем. Отметим, что, несмотря на меньший ковалентный радиус атома железа (1.32 Å) по сравнению с марганцем (1.39 Å), участие атома железа в связывании с двумя атомами олова приводит к относительной удлинненности связей Fe-Sn (2.6276 Å, в среднем) по сравнению со связями Mn-Sn (2,5662 Å, в среднем). В то же время связи Fe-Sn существенно укорочены по сравнению с СКР (2.71 Å). Расстояния Sn-Cl (в среднем, 2.4230 Å) близки к СКР и являются одинарными.

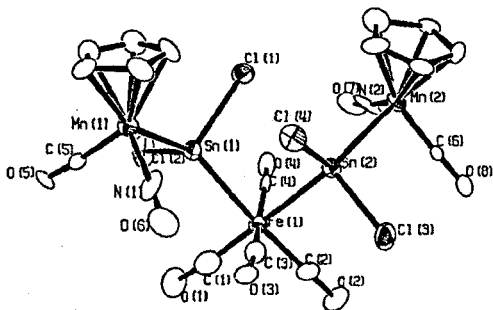
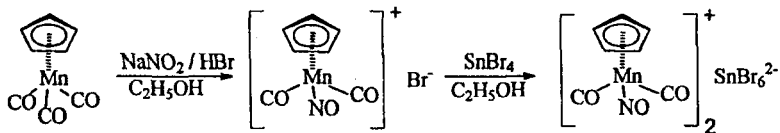


Рис. 15. Строение комплекса 19

3.4 Синтез ионных циклопентаденилнитрозилкарбонильных комплексов марганца с дианионами SnX_6^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и MnCl_4^{2-}

Если при синтезе катиона $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ использовать HBr вместо HCl, а для осаждения катиона применять SnBr_4 , то возникает ионный комплекс $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]_2\text{SnBr}_6$ (20), охарактеризованный элементным анализом, ИК-спектром и РСА. В ИК-спектре колебания CO и NO проявляются при 2105, 2060 и 1825 cm^{-1} , соответственно, и сопоставимы с колебаниями комплекса 1 (2110, 2070 и 1840 cm^{-1} , соответственно).



20

Геометрия катионов $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ аналогичны найденным в 1. Расстояния Sn-Br в октаэдрическом дианионе (2.5934 Å, в среднем) близки к ординарным по сравнению с СКР (2.54 Å).

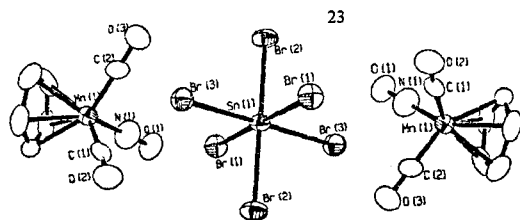
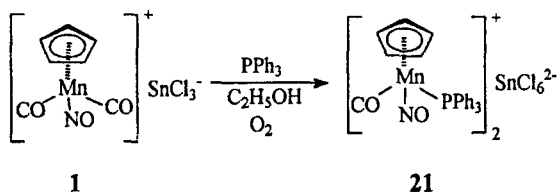


Рис.16. Структура катионов и дианиона в **20**

Вышерассмотренное варьирование лигандов при атоме олова показало, что укорочение связи Mn-Sn тем сильнее, чем более электроноакцепторный лиганд находится при атоме олова. С целью повышения электронодонорности марганцевого фрагмента мы попытались заменить CO в $\text{CpMn(CO)(NO)SnCl}_3$ (**2**) на трифенилфосфин, однако безуспешно. Поэтому было решено подействовать трифенилфосфином сначала на ионный комплекс **1**, а потом получить из него нейтральное соединение со связью Mn-Sn.

Однако при реакции в неабсолютированном спирте, кроме ожидаемого замещения одной CO, прошло окисление олова (Sn (II) \rightarrow Sn (IV)) с образованием ионного комплекса $[\text{CpMn(CO)(NO)(PPh}_3)_2]\text{SnCl}_6$ (**21**) в виде жёлтых игольчатых кристаллов.



В качестве окислителя в данной реакции, выступил кислород, присутствовавший в растворителе. По данным РСА, **21** содержит два симметричных катиона $[\text{CpMn(CO)(NO)(PPh}_3)_2]^+$, октаэдрический анион SnCl_6^{2-} и две сольватные молекулы хлористого метилена. Атом марганца находится в асимметрическом окружении лигандов Cp, CO, NO и PPh_3 . Расстояние Mn-P (2.3240(2) Å) в катионе укорочено по сравнению с СКР (2.48 Å). В анионе расстояния Sn-Cl, в среднем 2.4310 Å. По данным ИК-спектра, частоты валентных колебаний CO и NO (2025cm^{-1} 1790cm^{-1} , соответственно) совпадают с

аналогичными частотами в нейтральном комплексе **2**, это указывает на то, что электронные влияния PPh_3 и аниона SnCl_3^- эквивалентны.

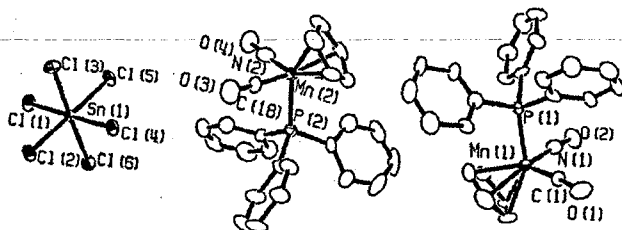
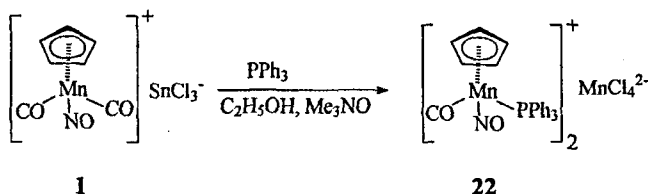


Рис.17. Строение катионов и дианиона в **21**.

Замена CO на PPh_3 в **1** в отсутствие воздуха не идет, а в присутствии эквимольного количества $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ замещение CO сопровождается окислением части марганца ($\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$) с образованием с малым выходом оранжевых пластинчатых кристаллов ионного комплекса **22**.



По данным РСА, в **22** расстояние Mn-P (2.3015(13) Å) в катионе укорочено, как и в **21**. Связи Mn – Cl в дианионе (в среднем, 2.6731 Å) являются ординарными для иона марганца в высокоспиновом состоянии (СКР (2.63Å)). Угол Cl-Mn-Cl близок к тетраэдрическому (в среднем 111.87°).

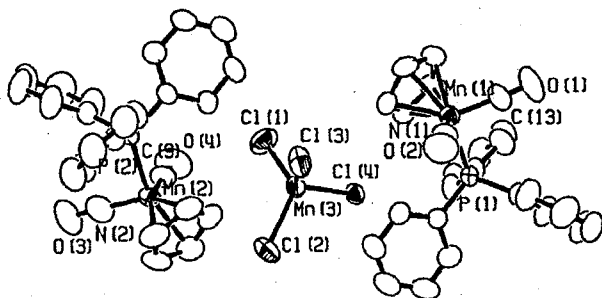


Рис.18. Строение катионов и дианиона в **22**

По данным ИК-спектра **22** в хлористом метиле, колебания CO и NO проявляются при 2040 и 1800 см^{-1} , соответственно. Отметим, что при съёмке в KBr, проходит реакция катиона с бромидом калия с образованием нейтрального $\text{CrMn(NO)(PPh}_3\text{)Br}$, в результате чего исчезает полоса CO и остаётся полоса NO, сдвинутая в область низких частот (1735 см^{-1}).

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы **19** и структурно охарактеризованы **18** гомо- и гетерометаллических ионных и ковалентных станиленовых циклопентаденилкарбонилнитрозильных комплекса, содержащих атомы марганца, а также их комбинации с атомами хрома, молибдена, вольфрама, кобальта и железа.
2. Установлена зависимость характера связей M-Sn от электронных свойств фрагментов, содержащих атомы переходных металлов, что позволяет регулировать геометрию комплексов, включая длины связей M-Sn.
3. Найдено, что для рассмотренных кластеров характерно сильное (на 0.2-0.3 Å) укорочение связей M-Sn без заметного удлинения других связей в молекулах. Предположено, что это объясняется дативным взаимодействием НЭП при атомах металлов с вакантными *d*-орбиталями атома олова.
4. Показано, что атомы хлора в координированной группе SnCl_3 можно замещать на функциональные группы (тиолаты и ацетилениды), способные присоединять металлсодержащие группировки (например, W(CO)_5) с образованием прекурсоров сложных заданных неорганических составов, включающих трудносочетаемые элементы (например, олово и вольфрам).

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Синтез и молекулярные структуры циклопентадиенил-нитрозил-сульфидных комплексов марганца CpMn(NO)S_5 , $[\text{CpMn(NO)S}_2]_2$ и $\text{CpMn(NO)S}_2\text{CNEt}_2$. А.И.Блохин, В.Н.Григорьев, Ю.В.Торубаев, А.А.Пасынский, К.А.Лысенко, В.В.Минин. Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. №9. С. 1450.
2. Синтез и молекулярная структура циклопентадиенил-нитрозил-карбонил-тиолатного комплекса $\text{CpMn(CO)(NO)Sn(SPh)}_3$ со связью марганец-олово. А.И.Блохин, С.С.Шаповалов, Ю.В.Торубаев, А.А.Пасынский. Журнал неорганической химии. 2007, Т.52, №6, С. 939.
3. Синтез и молекулярная структура трихлоро- и трис(фенилацетиленид)станнильных комплексов циклопентадиенил-карбонил-нитрозила марганца. А.И.Блохин, А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, M.Scheer. Координационная химия. 2010.Т.36.№ 00. С.000.
4. Синтез и молекулярные структуры хлорстаннильных производных циклопентадиенил-карбонил-нитрозила марганца. А.И.Блохин, А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев. Координационная химия. 2010.Т.36.№ 00. С.000.
5. Shortened Sn-M Bonds in Organometallic Clusters. Международная конференция «International Workshop on Transition Metal Clusters». 2008, Ренн, Франция, С.5.2. А.А.Пасынский, С.С. Шаповалов, А.И. Блохин, В. Therrien, G. Süss-Fink, M. Scheer.
6. Trichlorostannyl Derivatives of Mangan-Cyclopentadienyl-Carbonyl-Nitrosyl. А.И.Блохин, А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, M.Scheer. Международная конференция по металлоорганической и координационной химии, Нижний Новгород, 2008, С. P10.
7. Mixed-metal stannylene derivatives of Mangan-cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl. А.И.Блохин, А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев. Международная конференция по металлоорганической и координационной химии, Казань, 2009, С. P25.

Подписано в печать: 22.12.2009

Заказ № 3238 Тираж - 100 экз.

Печать графариетная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru