

Авт.
1-95

ОХИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Орден на Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ЛЫСЯК ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА

УДК 541.49:546.264-31 (043.3)

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ
С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА**

(02.00.01 — Неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1982

Работа выполнена в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **Ю. Я. Харитонов**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **И. С. Колосников**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **В. Н. Бочкарев**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Г. С. Мухомуровская**.

Ведущее предприятие — Ленинградский технологический институт им. Ленсовета.

Защита диссертации состоится 13/х

1982 г. в 10⁰⁰ час. на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, т. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 10/х 1982 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность работы. За последнее десятилетие значительно возрос интерес к химии двуокиси углерода. Это связано, в частности, с успехами, достигнутыми в координационной и металлоорганической химии, позволившими решать проблемы активации малых молекул для вовлечения их в каталитические процессы. Проблема утилизации двуокиси углерода является достаточно актуальной в связи с возможностью использования ее в качестве источника углерода в органическом синтезе. Запасы углерода в природе в виде CO_2 или карбонатов намного превышают запасы углерода в виде нефти, угля и других полезных ископаемых. Исследование процессов фиксации углекислого газа непосредственно связано с проблемой активации молекулы CO_2 . Это может быть достигнуто с помощью соединений переходных металлов. До последнего времени основным способом получения комплексов с углекислым газом было замещение лигандов молекулой CO_2 . Однако следует отметить, что одним из принципиальных путей ее активации может быть координирование этой молекулы в парамагнитных соединениях переходных металлов. В этом случае активация двуокиси углерода может осуществляться за счет частичного или полного переноса электрона с атома металла на молекулу CO_2 с образованием парамагнитных комплексов с двуокисью углерода.

Помимо стабильных комплексов с углекислым газом в различных процессах имеет место образование нестабильных комплексов металлов с CO_2 . Такие процессы могут протекать в твердой, жидкой и газообразной фазах. Хотя число таких известных реакций достаточно велико, до настоящего времени практически не уделялось внимания выяснению способов координации молекулы CO_2 с атомом металла.

В связи с вышеизложенным получение, изучение свойств, строения комплексов металлов с двуокисью углерода является актуальной проблемой как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Цель работы. В работе была поставлена задача показать возможность получения комплексов с двуокисью углерода при ее активации в реакциях с соединениями переходных металлов, исследовать химические и физико-химические свойства, строение образующихся соединений. В задачу работы входило также изучение ионов $\text{M} \cdot \text{CO}_2^+$ в газовой фазе и расчет стабильности аддуктов такого типа.

Научная новизна. Впервые синтезирован парамагнитный комплекс родия $(\text{Rh}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{C}^\ominus)_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$. приливом действием двуокиси уг-

лерода на индивидуальные парамагнитные соединения родия. Природа полученного комплекса подтверждена с помощью химических реакций, а также различными физико-химическими методами. Осуществлен изотопный обмен $^{12}\text{CO}_2$ на $^{13}\text{CO}_2$, что подтвердило выводы о наличии координированной CO_2 в комплексе. На примере соединения родия показана принципиальная возможность получения комплекса с двуокисью углерода через металл-карбоную кислоту.

Синтезирован новый комплекс рения с двуокисью углерода $(\text{CO})_3\text{ReCOONa}$.

Исследован масс-спектрометрически и термогравиметрически ряд карбоксилатов одновалентного таллия. Для проведения этих исследований синтезировано более тридцати новых карбоксилатов одновалентного таллия.

Впервые селективно получен нестабильный комплекс TlCO_2^+ в газовой фазе при фрагментации карбоксилатов одновалентного таллия под электронным ударом. На основании проведенных исследований и расчетов стабильности различных структур аддуктов CuCO_2^+ и TlCO_2^+ сделан вывод о наличии в этих нестабильных соединениях связи металл-углерод.

Практическая ценность. Разработанные методы синтезов могут быть использованы для получения других комплексов переходных металлов с двуокисью углерода.

Решение вопроса по активации молекулы CO_2 парамагнитными комплексами родия позволило получить соединения типа иридий-, родий-полифенилен с парамагнитными металлами, способными эффективно катализировать процесс получения диметилформамида из CO_2 , H_2 и диметиламина. Способность молекулы CO_2 быть акцептором электрона использована для осуществления реакции восстановления CO_2 в воде в присутствии соединений переходных металлов с образованием оксикислот; показано, что в ряде случаев этот процесс протекает селективно.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на I-ой и 2-ой Всесоюзных школах-семинарах (г. Шушенское) и на XIV Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе обзорная статья.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, двух частей, заключения, основных выводов и списка цитированной

литературы (IЗI наименование). Часть первая является литературным обзором, часть вторая, состоящая из трех глав, включает основные оригинальные результаты, их обсуждение и описание экспериментальных данных. Диссертация напечатана на 143 страницах, содержит 12 таблиц и 23 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

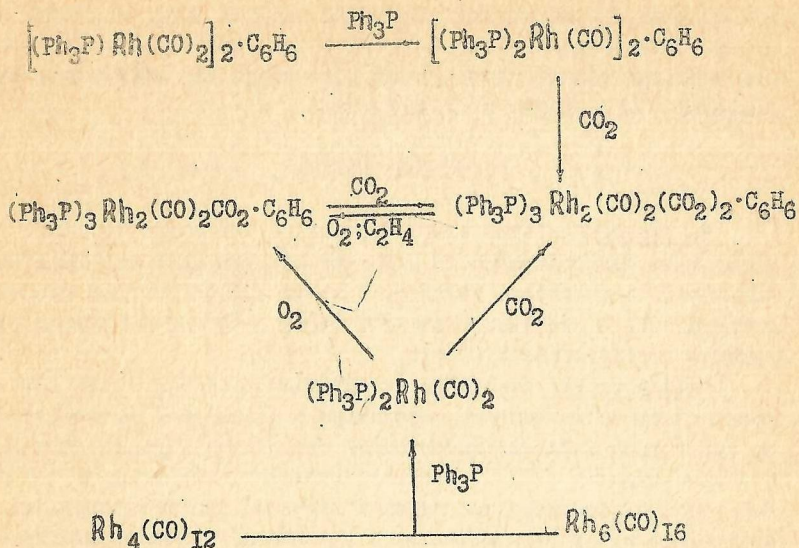
Во введении кратко охарактеризовано состояние проблемы, обоснована целесообразность изучения стабильных и нестабильных комплексов с двуокисью углерода в связи с возможностью активации молекулы CO_2 в различных каталитических процессах. Сформулированы задачи, поставленные в работе.

Первая часть посвящена литературному обзору, в котором подробно рассмотрены вопросы, связанные с активацией молекулы CO_2 , со структурой и физико-химическими свойствами двуокиси углерода и анион-радикала $\cdot\text{CO}_2^-$. Проанализированы также те немногие работы, которые посвящены получению и изучению свойств некоторых комплексов переходных металлов с двуокисью углерода. Оказалось, что до настоящего времени не было хорошо разработанных путей синтеза таких соединений; при этом некоторые из комплексов изучены недостаточно, что не позволяет делать выводы о характере координации молекулы CO_2 . В связи с этим возникла необходимость в поисках доступных путей направленного синтеза комплексов металлов с CO_2 , изучить их свойства и использовать эти данные для того, чтобы выяснить характер координации двуокиси углерода в комплексах металлов.

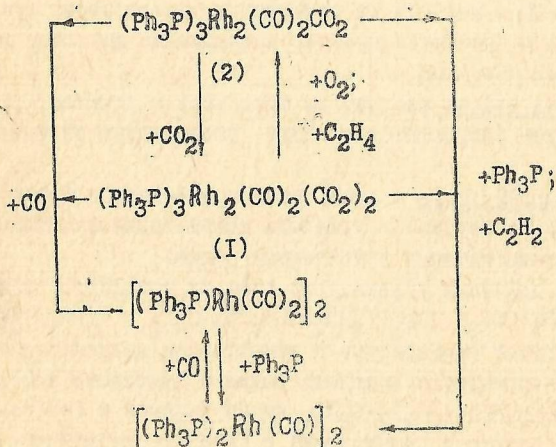
Часть вторая состоит из трех глав и включает две главы с обсуждением результатов и главу, посвященную описанию эксперимента.

В первой главе второй части предлагается метод синтеза комплексов с двуокисью углерода путем взаимодействия молекулы CO_2 с парамагнитными комплексами родия.

При действии углекислого газа на комплексы родия $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ при комнатной температуре и атмосферном давлении в бензольном растворе образуется комплекс родия с двуокисью углерода $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, нерастворимый в гексане, эфире, ацетоне, спирте и растворимый в бензоле, хлороформе, хлористом метиле. Приведенная ниже схема указывает пути, использованные в работе для синтеза соединения:



Ниже приводится схема, которая характеризует некоторые химические свойства полученного соединения:



Как видно из схемы, одним из путей синтеза комплекса родия $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ является взаимодействие углекислого газа с комплексом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Комплекс родия с двумя молекулами CO_2 в твердом состоянии устойчив на воздухе и не теряет CO_2 в течение нескольких дней; в атмосфере углекислого газа он остается неизменным неограниченное время. При пиролизе и действии H_2SO_4 количественно выделена двуокись углерода. Из схемы видно, что при действии окиси углерода на комплексы $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ * и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ образуется комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{CO})_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, а при действии трифенилфосфина - комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. При пропускании этилена через бензольный раствор комплекса (I) при комнатной температуре и атмосферном давлении легко вытесняется одна молекула CO_2 с образованием комплекса (2), а при действии ацетилена на раствор комплексов (I) и (2) двуокись углерода вытесняется полностью и образуется комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. При действии на комплекс (I) иодистого метила в продуктах реакции был обнаружен метиловый эфир уксусной кислоты, что подтверждает наличие в комплексе координированной CO_2 .

Были проведены ряд физико-химических исследований нового комплекса родия с двумя молекулами CO_2 . Измерение молекулярной массы криоскопическим методом в бензольном растворе показало, что в ходе измерений из комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ эдимирует одна молекула CO_2 и в растворе образуется комплекс с одной молекулой CO_2 - $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, который по данным измерений является димерным в растворе.

Для исследования магнитных свойств нового комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ использован метод Фарадея в температурном интервале 77-295 К. Оказалось, что полученный комплекс парамагнитен. В табл. I приведены значения эффективного магнитного момента в расчете на один атом родия для комплексов родия с одной и двумя молекулами CO_2 при различных температурах.

Из табл. I видно, что для комплекса родия с двумя молекулами CO_2 при комнатной температуре $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 3,87 м.Б., что соответствует приблизительно трем неспаренным электронам, а для комплекса с одной молекулой CO_2 - 2,83 м.Б., т.е. имеются приблизительно два неспаренных электрона на атом металла. Про-

* Синтез был начат совместно с Т.С. Белопотаповой

Таблица I

Значения $M_{эфф}$ в расчете на один атом родия в интервале 77-295 К

$(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2CO_2 \cdot C_6H_6$		$(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$	
T, K	M, м.Б.	T, K	M, м.Б.
295	2,83	295	3,87
260	2,48	268	3,65
232	2,36	230	3,44
193	2,18	181	3,10
157	1,98	141	2,79
110	1,68	109	2,50
77	1,42	78	2,14

веденные исследования позволяют в известном приближении оценить состояние окисления родия в каждом из комплексов. Так, в случае комплекса с одной молекулой CO_2 степень окисления родия можно считать близкой к единице, а в комплексе с двумя молекулами CO_2 близкой к двум. Падение значения $M_{эфф}$ при снижении температуры в температурном интервале 295-77 К, по вашему мнению, может быть связано со спин-спиновым взаимодействием между атомами металла. На рис. I приводятся сравнительные кривые экспериментальных величин $M_{эфф}$ и теоретических для димерных молекул (з рамках модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека). Отличие экспериментальных кривых от теоретических обусловлено, по-видимому, существованием обмена между димерными фрагментами, приводящими к образованию сложных полиядерных комплексов.

Были изучены также магнитные свойства ряда карбоксилатных и фосфин-карбоксилатных комплексов родия. В табл. 2 приведены значения $M_{эфф}$ и некоторые колебательные частоты, найденные в ИК спектрах этих соединений.

Из табл. 2 видно, что если комплексы двухвалентного родия I и II диамагнитны, то при введении фосфиновых лигандов образуются парамагнитные комплексы III и IV с одним неспаренным электроном на атом родия. Диамагнетизм комплексов V-IX обычен для одновалентного родия. При добавлении же к диамагнитному комплексу у примерно 0,5 моля трифенилфосфина образуется парамагнитный

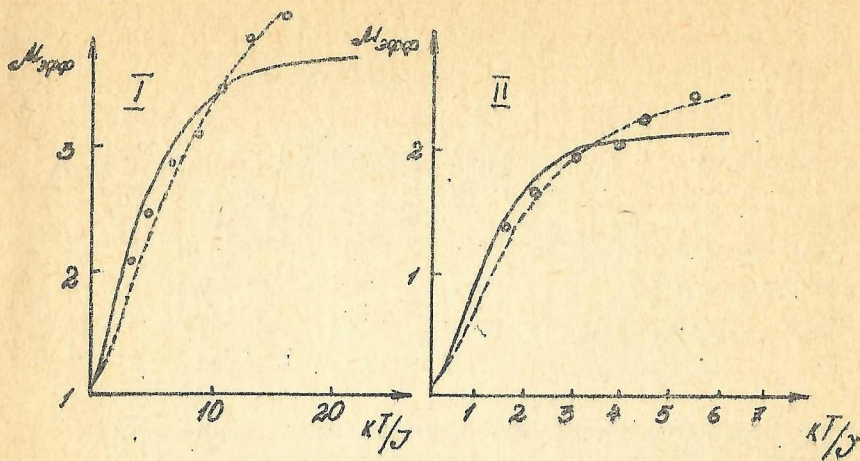


Рис. 1. Температурная зависимость $M_{\text{эфф}}$ для комплексов $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (II) и $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (I)

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) карбоксилатной группы и $M_{\text{эфф}}$ (м.б.) карбоксилатных комплексов родия и комплексов родия с углекислым газом

Комплекс.	$\nu_{\text{ас}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{с}}(\text{OCO})$	$\Delta \nu$	$M_{\text{эфф}}$	
				77 K	295 K
I $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2]_2$	1587	1430	157	диамагнитен	
II $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2]_2$	1588	1433	155	диамагнитен	
III $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2$	1610	1370 1350(c)	240	0,93	1,63
IV $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2$	1590	1410(c) 1350	180	0,93	1,70
V $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_3)]_2$	1560	1351	209	диамагнитен	
VI $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_3)]_2$	1570	1386	190	диамагнитен	
VII $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{OOCCH}_3)$	1604	1376	228	диамагнитен	
VIII $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)$	1598	1373	225	диамагнитен	
IX $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2$	1608(c) 1570(ср)	1360(c)	248	диамагнитен	

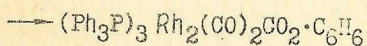
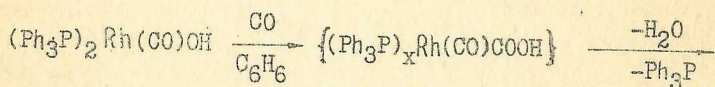
Окончание таблицы 2

Комплекс	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\nu_s(\text{OCO})$	$\Delta \nu$	M эфф	
				77 К	295 К
X $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}_2(\text{CO})_3(\text{OCCCH}_3)_2$	1580	1440	140	0,57	1,19
XI $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2$	1498	1368	130	1,42	2,83
XII $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2$	1600	1355	245	2,41	3,87

комплекс родия X несимметричного строения. Здесь, как и в случае комплексов III и IV, существенное влияние на появление парамагнетизма оказывает, вероятно, природа трифенилфосфинового лиганда. По-видимому, комбинация фосфиновых лигандов и карбоксилатных или мостиковых групп CO_2 позволяет стабилизировать несимметричные координационно-ненасыщенные комплексы. Это, в свою очередь, создает возможность образования сложных полиядерных структур с переносом электрона, что, по всей вероятности, и происходит в комплексах XI и XII.

При изучении ИК спектров поглощения комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ было обнаружено, что кроме полос поглощения фенильных групп фосфиновых лигандов имеются полосы концевых карбонильных групп $\nu(\text{CO})$ 1970; 1980 cm^{-1} , а также полосы $\nu_{as}(\text{OCO})$ 1600, $\nu_s(\text{OCO})$ 1355 и $\delta(\text{OCO})$ 825 cm^{-1} . При замене в этом комплексе $^{12}\text{CO}_2$ на $^{13}\text{CO}_2$ наблюдался сдвиг частот до $\nu_{as}(\text{OCO})$ 1580, $\nu_s(\text{OCO})$ 1340 и $\delta(\text{OCO})$ 800 cm^{-1} . Тем самым подтвержден вывод о том, что получен именно комплекс с двуокисью углерода. Подобное замещение с введением молекулы $^{13}\text{CO}_2$ было проведено впервые в химии комплексов переходных металлов с двуокисью углерода. На основании того, что в ИК спектре полученного комплекса имеются три характеристические полосы колебаний OCO -фрагмента, был сделан вывод о нелинейности координированной молекулы CO_2 . С использованием результатов изучения ИК спектров, магнитной восприимчивости, молекулярной массы в растворе и реакционной способности впервые полученного комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, а также известного ранее, но полученного нами новыми способами комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, предложены структуры димерных фрагментов для каждого из них, в

которых изогнутая молекула CO_2 играет роль мостикового лиганда. Если представить рассматриваемые комплексы с двуокисью углерода как производные родий-карбонной кислоты со сложной металлоорганической природой радикала, то можно было бы предположить, что получение комплексов подобного рода возможно через родий-карбонную кислоту. Нами было обнаружено, что при действии окиси углерода на комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{OH}$ в определенных условиях образуется уже полученный ранее другими путями комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. По-видимому, реакция протекает через внедрение CO по связи $\text{Rh}-\text{OH}$ с образованием нестабильной родий-карбонной кислоты, которая взаимодействует с исходным комплексом с образованием соли родий-карбонной кислоты по схеме:



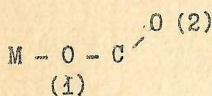
Проведенные исследования подтверждают вывод о том, что комплексы с двуокисью углерода, действительно, можно рассматривать как производные родий-карбонной кислоты, причем молекула CO_2 играет роль мостикового лиганда.

Синтезирован и исследован комплекс рения с двуокисью углерода - натриевая соль рений-карбонной кислоты $(\text{CO})_3\text{ReCOONa}$. Необходимо отметить, что при синтезе комплексов переходных металлов с двуокисью углерода возможно протекание различных побочных процессов, поэтому в настоящее время известно сравнительно небольшое число таких комплексов.

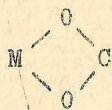
Синтезирован бензоатный комплекс родия $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhO}_2\text{CC}_6\text{H}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6$ путем внедрения молекулы CO_2 по связи $\text{Rh}-\text{C}$ соединений $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhC}_6\text{H}_5$. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура карбоксилатного комплекса родия. Найдено, что карбоксилатный лиганд присоединяется к атому металла по монодентатному типу.

Вторая глава второй части посвящена описанию результатов изучения нестабильных комплексов металлов с двуокисью углерода типа $\text{M} \cdot \text{CO}_2$. Такие комплексы могут выступать в роли промежуточных продуктов в каталитических процессах, электрохимических реакциях с участием CO_2 , а также при фрагментации карбоксилатов металлов

под электронным ударом. Так, например, ранее наблюдалось образование аддуктов типа CuCO_2^+ , $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CR})\text{CO}_2^+$, TlCO_2^+ и т.д. в газовой фазе при масс-спектрометрических исследованиях карбоксилатов соответствующих металлов. Однако, до сих пор остается нерешенным вопрос о способе координации молекулы CO_2 в этих комплексах. Для выяснения способа координации молекулы двуокиси углерода в указанных нестабильных комплексах таких металлов, как медь и таллий, был проведен расчет теплот образования Q для предполагаемых структур аддукта $\text{M}\cdot\text{CO}_2$ вириально-статистическим методом (ВСМ). Рассматривались следующие структуры:



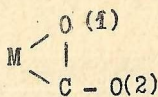
I



II



III



IV

Для расчетов использовали геометрические параметры (длины связей, величину угла OCO), определенные методом рентгеноструктурного анализа для родственных соединений (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, устойчивыми для аддукта CuCO_2 являются структуры IV и III; при этом устойчивость структур убывает в ряду $\text{IV} > \text{III} > \text{I} > \text{II}$. Теплота комплексообразования по нашим данным для структуры IV составляет $\sim 33,4$ ккал/моль. Полученные данные были использованы для интерпретации результатов масс-спектрометрических исследований карбоксилатов меди, проведенных ранее.* Из экспериментальных данных следует, что характер фрагментации карбоксилатов меди вследствие электронного удара в газовой фазе зависит от природы радикала карбоксилатной группы. Так, в случае $\text{R} =$ арил в масс-спектре наблюдались частицы типа CuR^+ и отсутствовали ионы CuCO_2^+ . В случае же $\text{R} =$ алкил, как

* Результаты по расчетам вириально-статистическим методом существующего иона CuCO_2^+ оказались близки к данным расчетов для аддукта CuCO_2 .



Из схемы видно, что при фрагментации происходит расщепление углерод-углеродной связи с отрывом радикала и образованием новой металл-углеродной связи с атомом углерода молекулы CO_2 . Превращение карбоксилатов меди в комплексы типа IV и III является реакцией образования соединения со связью металл-углерод. Был проведен также расчет стабильности структур для аддукта TlCO_2^{\ddagger} . Как видно из данных табл. 3, наиболее вероятными структурами для такого аддукта являются структуры III и IV; теплоты образования их практически одинаковы. Реально существующая связь Tl-C (2,1-2,15 Å) на 0,5 Å короче по сравнению с суммой атомных радиусов (2,67 Å), чего не наблюдается в случае связи Tl-O. Именно из-за этого отличия реальных длин связей Tl-O и Tl-C структуру IV можно считать идентичной структуре III, что подтверждается близостью значений теплот образования для этих структур:



Стабильность связи Tl-C определяет большую вероятность существования комплекса TlCO_2 в форме структуры III по сравнению с аналогичным комплексом меди, для которого реальные длины связей Cu-O и Cu-C практически одинаковы (табл. 4).

В работе синтезировано более тридцати новых карбоксилатов одновалентного таллия (табл. 5).

Проведены масс-спектрометрические исследования карбоксилатов одновалентного таллия. При фрагментации вследствие электронного удара карбоксилатов таллия с алкильными радикалами ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , CCl_3 , CF_3 , C_2H_5) в масс-спектрах наблюдали единственный пик, соответствующий иону TlCO_2^+ , в то время как для аналогичных

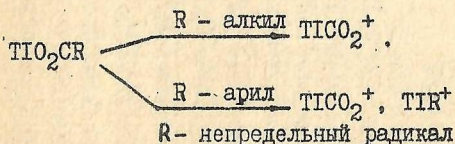
* Результаты по расчетам методом ВМ реально существующего иона TlCO_2^+ близки данным по расчетам аддукта TlCO_2 .

Таблица 4

Разница Δ между суммой атомных радиусов^ж и экспериментальными значениями длин связей М-С и М-О

Ме-галл	Длина связи М-С, Å			Длина связи М-О, Å		
	Сумма радиусов	Экспериментальные значения	Δ Å	Сумма радиусов	Экспериментальные значения	Δ Å
Ni	2,12	1,9 - 2,0 (1,95)	0,17	2,01	2,0 - 2,05 (2,02)	0,01
См	2,12	1,95 - 2,0 (1,97)	0,15	2,01	2,0	0,01
Tl	2,67	2,10 - 2,15 (2,12)	0,55	2,56	2,6 - 2,7 (2,65)	0,09

карбоксилатов меди в подобных условиях наблюдалось большее число осколков. При масс-спектрометрических исследованиях бензоата таллия $TlO_2CC_6H_5$, акрилата таллия $TlO_2CCH=CH_2$ и циннамата таллия $TlO_2CCH=CHC_6H_5$ в газовой фазе образуются два иона $TlCO_2^+$ и TlR^+ ; при этом выход ионов $TlCO_2^+$ составил 39%; 12,2%; 3%, а ионов TlR^+ : 89%; 1,2%; 8,7% соответственно. Для карбоксилатов меди при R - арил или непредельный радикал ион $CuCO_2^+$ практически отсутствовал. Эти результаты свидетельствуют о том, что вследствие заметной прочности связи TI-C в аддукте таллия с двуокисью углерода молекула CO_2 способна конкурировать за координационное место около металла не только с алкильным, но и с арильным и непредельным радикалами, чего не наблюдается в случае меди:



Из проведенных исследований можно сделать вывод о стабильности иона $TlCO_2^+$ по сравнению с $CuCO_2^+$, что, очевидно, объясняется

^ж Использованы следующие значения атомных радиусов (Å): Ni - 1,35; Си - 1,35; TI - 1,90; С - 0,77; О - 0,66.

Таблица 5

Карбоксилаты таллин(І) и некоторые их характеристики

Соединение	Данные элементного анализа										Частота, см ⁻¹		Т _{пл} °С
	Найдено, %					Вычислено, %					ν _{с-с} (COO)	ν _{с-с} (COO)	
	С	Н	Тl	С	Н	Тl	Н	Тl	Тl				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
C ₅ CO ₂ TE	7,4	-	63,97	7,57	-	64,36	1635	1434	107-109				
CCl ₃ CO ₂ TE	7,21	-	54,31	6,55	-	55,78	1630	1327	212-215				
C ₂ H ₅ CO ₂ TE	12,88	2,29	72,9	13,0	1,81	78,1	1520-1560	1412	185-187				
C ₂ H ₅ CO ₂ TE	26,11	1,65	61,7	25,85	1,54	62,8	1520	1385	332-334				
CH ₂ =CHCO ₂ TE	12,12	1,12	74,56	13,09	1,09	74,18	1530-1570	1420	161-163				
C ₆ H ₅ CH=CHCO ₂ TE	32,63	2,56	59,7	30,77	1,99	58,2	1520	1395	188-185*				
n-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	22,93	1,06	55,12	22,67	1,08	55,18	1560	1390	196-197				
m-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	23,62	1,39	55,44	22,67	1,08	55,18	1545	1380	147-149				
O-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	22,05	1,38	54,34	22,67	1,08	55,18	1551	1380	109-110				
n-CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	28,14	2,01	59,26	28,28	2,06	60,22	1525	1397	318-320*				
m-CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	28,94	2,00	61,31	28,28	2,06	60,22	1525	1383	157-159				
n-NH ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	24,84	1,92	59,36	24,70	1,76	60,06	1500	1365	243-246*				
m-NH ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	24,71	2,06	59,71	24,70	1,76	60,06	1540	1388	237-239				
O-NH ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	24,21	1,90	61,10	24,70	1,76	60,06	1515	1385	190-192*				
n-OC ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	27,85	1,82	56,26	27,01	1,06	57,50	1515, 1540	1390	305-307				
m-OC ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CO ₂ TE	27,65	1,72	58,03	27,01	1,96	57,50	1522, 1540	1390	125-127				

Окончание таблицы 5

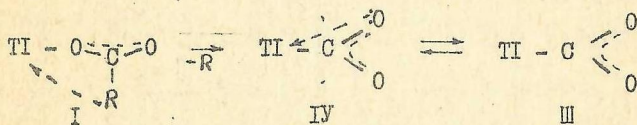
I.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>o</i> - <i>OC</i> H ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	27,13	I, 87	59, 11	27, 01	I, 96	57, 50	I542, I565	I380	I38-I40.
<i>n</i> - <i>ce</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	23, 80	I, 16	56, 43	23, 33	I, 11	56, 79	I545	I390	221-223
<i>m</i> - <i>ce</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	23, 79	I, 08	57, 63	23, 33	I, 11	56, 79	I515	I395	300-301
<i>o</i> - <i>ce</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	23, 20	0, 87	57, 30	23, 33	I, 11	56, 79	I535	I380	I03-I05*
<i>n</i> - <i>Br</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	19, 53	0, 89	49, 71	20, 77	0, 98	50, 55	I510	I390	278-280
<i>m</i> - <i>Br</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	21, 31	0, 93	50, 94	20, 77	0, 98	50, 55	I525	I375	I44-I46
<i>o</i> - <i>Br</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	20, 26	I, 07	51, 91	20, 77	0, 98	50, 55	I545	I460	210-212
<i>n</i> - <i>FC</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	25, 12	I, 30	59, 04	24, 46	I, 16	59, 51	I520	I395	347-349
<i>m</i> - <i>FC</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl.	23, 93	I, 12	58, 81	24, 46	I, 16	59, 51	I525	I375	273-275
<i>n</i> - <i>YC</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	19, 31	I, 04	46, 18	18, 58	0, 88	45, 35	I510	I390	317-320*
<i>m</i> - <i>YC</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	18, 03	0, 96	44, 81	18, 58	0, 88	45, 35	I525	I373	141-143
<i>o</i> - <i>YC</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	19, 61	0, 81	45, 15	18, 58	0, 88	45, 35	I540	I390	I35-I37
<i>C</i> ₆ <i>F</i> ₅ CO ₂ Tl	19, 47	-	48, 85	20, 19	-	49, 27	I535	I395	219-221
<i>n</i> - <i>OH</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	25, 38	I, 37	60, 45	24, 60	I, 46	59, 86	I525	I377	211-213*
<i>m</i> - <i>OH</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	24, 37	I, 81	59, 11	24, 60	I, 46	59, 86	I520	I370	230*
<i>o</i> - <i>OH</i> C ₆ H ₄ CO ₂ Tl	24, 85	I, 69	58, 90	24, 60	I, 46	59, 86	I570	I390	308-309*

* Ставится с разложением.

большой прочностью связи TI-C по сравнению со связью Си - С.

На характер фрагментации карбоксилатов таллия оказывает влияние как природа заместителя в ароматическом кольце карбоксилатного радикала, так и положение этого заместителя в ароматическом ядре. В случае такого электроноакценторного заместителя, как NO_2 в пара-положении, интенсивность пика, соответствующего TlCO_2^+ , составляет 22,9%, а для иона $\text{TlC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$ - 7,1%. Для мета-замещенного нитробензоата таллия интенсивность пиков равна 6,0% и 25,0% соответственно, в то время как в случае орто-замещенного карбоксилата образование иона TlCO_2^+ вообще не наблюдалось. При замене NO_2 -группы в пара-положении кольца на CH_3 , NH_2 , OCH_3 интенсивность пиков, соответствующих иону TlCO_2^+ , равнялась 3,7%; 3,1%; 2,1% соответственно. Так, при наличии в пара-положении таких заместителей как F, Cl, Br, I выход ионов TlCO_2^+ составил 26%, 20%; 13,1%; ~1%, а ионов TlR^+ 23%; 13,5%; 5,8%; 7,1% соответственно.

Проведенные термографические и термогравиметрические исследования в принципе согласуются с результатами масс-спектрометрических исследований карбоксилатов одновалентного таллия. При термоллизе $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Tl}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Tl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Tl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Tl}$, $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Tl}$ был выявлен сложный характер термораспада. Характер термоллиза и проведенные нами исследования методом ИК спектроскопии продуктов распада на каждой ступени потери массы, действительно, свидетельствуют о сложных внутримолекулярных превращениях в ходе деструкции карбоксилатного фрагмента. Наличие в ИК спектрах остатков термоллиза ацетата, бензоата и циннамата таллия полос поглощения, соответствующих карбонату таллия ($1320\text{-}1340\text{ см}^{-1}$), а также ход кривой ДТГ указывает на образование аддукта TlCO_2 в процессе термоллиза карбоксилатов с последующим превращением его в карбонат таллия, поскольку термоллиз проводился на воздухе. На основании проведенных исследований (масс-спектрометрия, термоллиз, расчеты) предложена схема фрагментации карбоксилатов одновалентного таллия в случае R-алкил при электронном ударе:



В приведенной схеме отражен механизм превращения карбоксилата таллия в комплекс TlCO_2^+ со связью металл-углерод.

Обобщая результаты проведенных масс-спектрометрических и термогравиметрических исследований карбоксилатов одновалентного галлия, литературные данные по исследованию карбоксилатов меди, проведенные нами расчеты теплот образования различных структур аддуктов типа $M \cdot CO_2$ и $M \cdot CO_2^+$ для меди и галлия, можно сделать вывод о том, что в нестабильных аддуктах $TiCO_2^+$ и $SmCO_2^+$ молекула CO_2 координируется с атомом металла с образованием связи металл-углерод.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован в мягких условиях парамагнитный комплекс родия с двуокисью углерода состава $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$ прямым действием CO_2 на индивидуальные комплексы $(Ph_3P)_2Rh(CO)_2$, $[(Ph_3P)_2Rh(CO)]_2 \cdot C_6H_6$ и $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2CO_2 \cdot C_6H_6$.

Охарактеризованы реакционная способность и физико-химические свойства этого комплекса.

2. Получены ИК спектры поглощения комплекса $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$. Дано отнесение частот колебаний координированной молекулы CO_2 : $\nu_{as}(OCO) = 1600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(OCO) = 1355 \text{ см}^{-1}$, $\delta(OCO) = 825 \text{ см}^{-1}$. Впервые в химии комплексов переходных металлов с двуокисью углерода проведено изотопное замещение $^{12}CO_2$ на $^{13}CO_2$, чем подтверждено присутствие в комплексе координированной молекулы CO_2 . На основании изучения ИК спектров сделан вывод о нелинейности молекулы CO_2 в изученном комплексе родия.

3. Изучены магнитные свойства комплексов родия с CO_2 : $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$ и $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2CO_2 \cdot C_6H_6$.

Установлено, что в комплексе родия с двумя молекулами CO_2 имеются три неспаренных электрона на один атом родия, а в комплексе с одной молекулой CO_2 — два неспаренных электрона на атом родия. Сделан вывод о сложной полиядерной природе этих комплексов в кристаллическом состоянии.

4. На основании изучения магнитных свойств ряда карбоксилатных и фосфинзамещенных карбоксилатных комплексов родия найдено, что комбинация фосфиновых и карбоксилатных лигандов или мостиковых групп CO_2 позволяет стабилизировать парамагнитные комплексы родия несимметричного строения.

5. На основании проведенных исследований комплексов родия с CO_2 и карбоксилатов родия, в том числе и впервые синтезированного нами бензоата родия $(Ph_3P)_3RhO_2CC_6H_5 \cdot 0,5C_6H_6$, предложены

структуры для комплексов $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2CO_2 \cdot C_6H_6$ и $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2(CO_2)_2 \cdot C_6H_6$.

6. Впервые показано на примере соединения родия, что комплекс металла с двуокисью углерода $(Ph_3P)_3Rh_2(CO)_2CO_2 \cdot C_6H_6$ может быть получен через образование нестабильной металл-карбоновой кислоты.

7. Синтезирован новый комплекс рения с двуокисью углерода состава $(CO)_3ReCOONa$ действием двуокси углерода на $(CO)_5ReNa$. Изучены некоторые химические реакции этого соединения.

8. Синтезированы и исследованы три новых полиядерных комплекса $(Ph_3P)Ir(CO)_3Cu(Ph_3P)$; $(Ph_3P)_2Rh(CO)_2Au(Ph_3P)$; $Hg [(CO)_2Rh(Ph_3P)_2]_2$. Исследованы реакции этих соединений с двуокисью углерода.

9. Синтезированы тридцать два новых карбоксилата одновалентного таллия.

Впервые проведены масс-спектрометрические исследования этих соединений. Показано, что в случае R-алкил в газовой фазе селективно образуется ион $TiCO_2^+$. В случае, когда радикал имеет ароматическую или непредельную природу, образуются ионы $TiCO_2^+$ и TiR^+ . Сделан вывод о том, что молекула CO_2 способна конкурировать с ароматическим или непредельным радикалами за координационное место около атома металла. Показано, что на соотношение ионов $TiCO_2^+$ и TiR^+ оказывают существенное влияние природа и положение заместителя в ароматическом кольце карбоксилатного лиганда.

10. На основании термогравиметрических и термографических исследований ряда карбоксилатов одновалентного таллия и ИК спектров поглощения продуктов их термораспада показано, что термоллиз карбоксилатов сопровождается образованием аддукта $TiCO_2$.

11. Количественно оценены вириально-статистическим методом теплоты образования различных структур для аддуктов $CuCO_2$ и $TiCO_2$. Показано, что наиболее стабильными являются структуры, содержащие связь металл-углерод.

12. На основании расчетных данных, масс-спектрометрических и термогравиметрических исследований сделан вывод о том, что аддукты CO_2 с медью и таллием являются соединениями, содержащими связь металл-углерод.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

1. Станкевич И.В., Лысяк Т.В., Александров Г.Г., Коломников И.С. Основные физико-химические свойства и структура двуокиси углерода и ее производных. - Ж. структурн. химии, 1979, т. 19, № 5, с. 908-933.
2. Калинин В.Т., Ларин Г.М., Новоторцев В.М., Белопоталова Т.С., Лысяк Т.В., Коломников И.С. Полиядерные парамагнитные комплексы родия. - ДАН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1345-1346.
3. Коломников И.С., Новоторцев В.М., Лысяк Т.В., Григорян М.Х., Калинин В.Т., Лоджевский В.Л. Карбоксилатные комплексы переходных металлов и комплексы с углекислым газом. - Коорд. химия, 1979, т. 5, вып. 12, с. 1759-1764.
4. Лысяк Т.В., Григорян М.Х., Меликян Р.А., Коломников И.С. Взаимодействие углекислого газа с натриевыми солями карбонатов марганца и рения. - Коорд. химия, 1977, т. 3, вып. 9, с. 1436-1437.
5. Коломников И.С., Некрасов Ю.С., Лысяк Т.В., Борисов Ю.А., Харитонов Ю.Я. Расчет стабильности комплексов CO_2 с медью. - Коорд. химия, 1978, т. 4, вып. 9, с. 1318-1323.
6. Борисов Ю.А., Некрасов Ю.С., Лысяк Т.В., Коломников И.С., Харитонов Ю.Я. Расчет стабильности комплексов CO_2 с ртутью и таллием. - Коорд. химия, 1978, т. 4, вып. 10, с. 1512-1516.
7. Лысяк Т.В., Харитонов Ю.Я., Коломников И.С. Восстановление CO_2 в водных растворах в присутствии соединений переходных металлов. - Ж. неорган. химии, 1980, № 9, с. 2562-2563.
8. Лысяк Т.В., Джауед Я., Русаков С.Л., Коломников И.С., Харитонов Ю.Я. Образование металл-карбонных кислот и комплексов переходных металлов с двуокисью углерода. - XIV Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов, М.; Наука, 1981, с. 464.
9. Некрасов Ю.С., Сильвестрова С.Ю., Лысяк Т.В., Алаудинова З.М., Харитонов Ю.Я., Коломников И.С. Масс-спектрометрические исследования карбоксилатов одновалентного таллия. - Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 8, с. 1270.
10. Лысяк Т.В., Коломников И.С., Харитонов Ю.Я. Получение комплексов родия с двуокисью углерода. - Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 2, с. 183-187.

Т 13730 от 21/VII-82 г. Заказ 828 Тираж 100 Обьем 1,5 п. л.

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева