

3-22
Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии

им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546.971-973

Залманович Владимир Романович

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДОСТИКОВЫЕ

КЛАСТЕРЫ РОДИЯ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва - 1988

Работа выполнена в Срдена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Академии наук СССР.

Научный руководитель доктор химических наук

А.А.Пасынский

Официальные оппоненты доктор химических наук

А.А.Коридзе

доктор химических наук

М.Н.Варгафтик

Ведущая организация

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений

Защита диссертации состоится "____" декабря 1988 г.

в ____ час. на заседании Специализированного Совета по присуждению учёной степени кандидата наук К 002.37.01 в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 117907, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект 31.

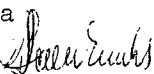
С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан "____" _____ 1988 г.

Учёный секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук



И.Ф.Аленчикова

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Металлоорганические комплексы родия являются эффективными катализаторами ряда процессов, например, гидроформилирования олефинов, причём наличие в таких комплексах мостиковых атомов серы не только не снижает, но наоборот повышает их каталитическую активность в реакции Фишера – Тропша [Escaffre P., Thores A., Kalck Ph., J. Organomet. Chem., 1986, v. 302, p. 17].

С другой стороны, селективность процессов увеличивается в случае биметаллических катализаторов, содержащих, наряду с атомами родия, обеднённые электронами атомы металлов левой половины периодической системы. Представлялось интересным скомбинировать эти подходы, используя в качестве лигандов при атомах родия сульфидные комплексы других металлов, в частности, хрома и железа. В свою очередь, такие комплексы моделируют поверхность сульфидов металлов, поэтому изучение гетерометаллических сульфидмостиковых кластеров родия важно с точки зрения возможности получения родиевых катализаторов, нанесённых не на окислы металлов, а на сульфиды металлов.

Цель работы состояла в поиске методов направленного синтеза гетероядерных сульфидмостиковых кластеров Rh и в изучении зависимости между электронным строением и геометрией таких кластеров в сопоставлении с соответствующими комплексами кобальта и иридия. При этом сложность кластеров требовала исключительной ориентации на получение их в виде монокристаллов, характеризующихся методом рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна. На основе использования антиферромагнитного фрагмента $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2(Q)$ в качестве металлсуль-

фидного лиганда впервые направленно синтезирован и структурно охарактеризован ряд треугольных гетерометаллических кластеров $QRh(CO)_2$; $QRh(C_8H_{12})$ и $QIr(CO)(PPh_3)$ с остовами Cr_2Rh и Cr_2Ir , содержащими впервые наблюдаемые разрыхленные связи $Cr \dots Rh$ и $Cr \dots Ir$. Показано, что геометрия кластеров в значительной степени определяется характерным для $Rh(I)$ и $Ir(I)$ плоско-квадратным лигандным окружением, в отличие от тетраэдрического окружения, характерного для $Co(I)$. Показана возможность дальнейшего наращивания остова Cr_2Rh с образованием рентгеноструктурно охарактеризованного металлоспиранового пентаядерного кластера $QRhS_2Fe_2(CO)_6$, в котором образуются короткие связи $Cr-Cr$, $Rh-Cr$ и $Fe-Rh$, но разрывается связь $Fe-Fe$. За счёт использования комплекса $[ClRh(C_2H_4)_2]_2$ с легко отщепляющимися этиленовыми лигандами впервые осуществлён направленный синтез восьмиядерного кластера $QRh(Cp_2Cr_2S_3)RhQ$, в остове которого возникает "металлоорнамент" сочетанием двух треугольников Cr_2Rh с центральной "бабочкой" Cr_2Rh_2 через общие атомы $Rh(II)$, образующие короткие связи $Rh-Cr$ при неплоском лигандном окружении атомов $Rh(II)$.

Показано, что комплекс $Fe_2S_2(CO)_6$ в реакциях с комплексами Rh является сульфидирующим и карбонилирующим агентом, а также источником фрагментов $Fe(CO)_3$.

Впервые установлена способность промышленного катализатора $[(C_8H_{12})RhCl]_2$ присоединять две группировки $Fe(CO)_3$ с образованием рентгеноструктурно охарактеризованного кластера $(C_8H_{12})_2Rh_2(\mu^4-Cl)_2Fe_2(CO)_6$ с квадратным остовом Rh_2Fe_2 .

что приводит к обратимому ингибированию процесса гидроформилирования аллилового спирта.

Практическая полезность. Предложены препаративные методы направленного синтеза гетероядерных сульфидмостиковых кластеров родия. Установление зависимости геометрии и магнитных свойств от состава и электронного строения кластеров важно для моделирования магнитных материалов и катализаторов, нанесенных на поверхность сульфидов металлов. Обратимое ингибирование реакций $[(C_8H_{12})RhCl]_2$ в присутствии фрагментов $Fe(CO)_3$ может быть полезно для регулирования процесса гидроформилирования олефинов.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 6 работ. Результаты, описанные в диссертации, докладывались на II Всесоюзной конференции по химии кластеров (Одесса, 1987), I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988 г.), XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987 г.), Всесоюзной конференции "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988 г.), молодежном конкурсе научных работ ИОНХ АН СССР в 1987 г.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка литературы (наименований). Общий объём стр., в том числе рис., табл.

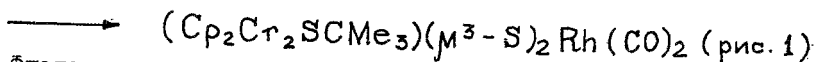
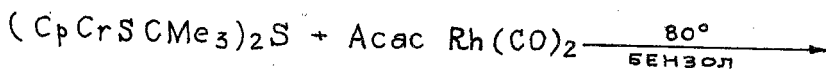
Основное содержание работы.

В связи с хорошо известным отличием в каталитических свойствах комплексов кобальта и родия, представлялось интересным

получить родийсодержащие гетерометаллические аналоги антиферромагнитных кластеров кобальта, в частности, $QCo(CO)_2$ и $QCoS_2Fe_2(CO)_6$, где $Q = (Cp_2Cr_2SCMe_3)(S)_2$, ранее синтезированных в нашей лаборатории, чтобы сопоставить их геометрию, электронное строение и магнитные свойства.

I. Синтез, строение и свойства сульфидмостиковых хром - родий - и хром - иридий - содержащих кластеров с металлотреугольным остовом.

В качестве источника антиферромагнитного дихромдисульфидного лиганда $Cp_2Cr_2(SCMe_3)(S)_2 (Q)$ мы использовали биядерный антиферромагнитный ($-2J = 430 \text{ см}^{-1}$) комплекс $Cp_2Cr_2(\mu-SCMe_3)_2(\mu-S)$, содержащий короткую связь Cr-Cr ($2,689 \text{ \AA}$), введя его в реакцию с моноядерным плоско-квадратным комплексом Rh (I), $AcacRh(CO)_2$, в кипящем бензоле.



Фиолетовые монокристаллы $QRh(CO)_2$ (I) выделяли хроматографией на Al_2O_3 (элюент бензол) и кристаллизацией из CH_2Cl_2 , покрытого слоем гептана. Кристаллы I охарактеризованы полным рентгеноструктурным анализом. При образовании I происходит отщепление ацидного лиганда $Acac$ от атома Rh, а также одной из трет-бутильных групп от $Cp_2Cr_2(SCMe_3)_2(S)$ с образованием лиганда Q. В результате формально сохраняется степень окисления Rh (I), что согласуется с его плоско-квад-

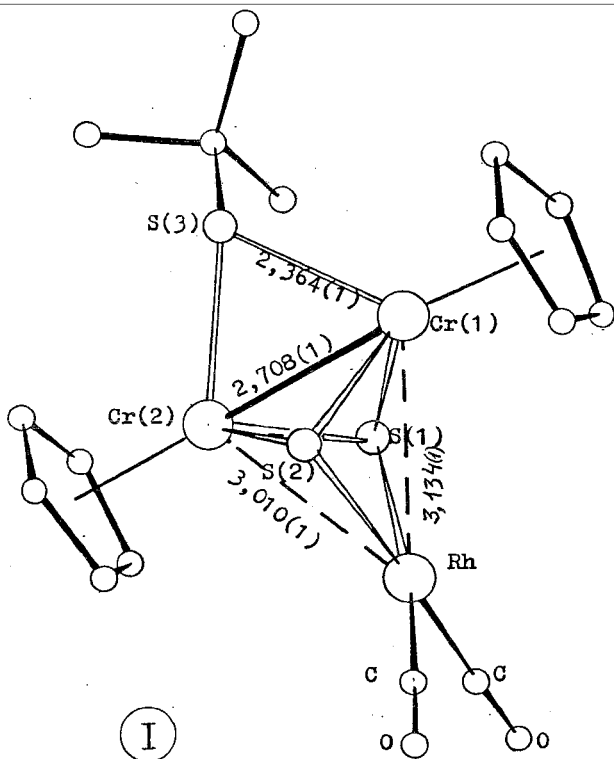
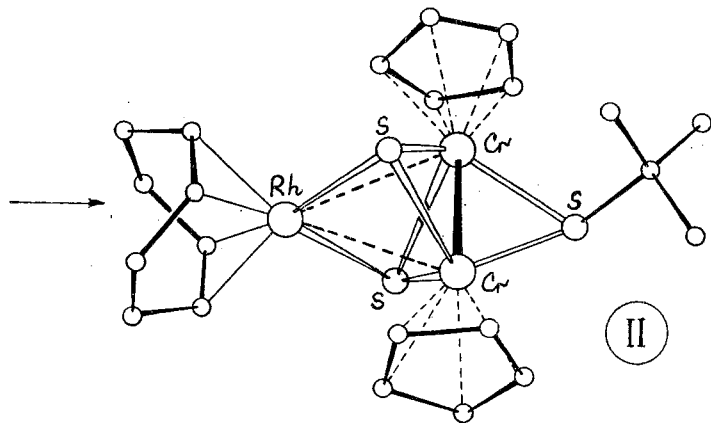
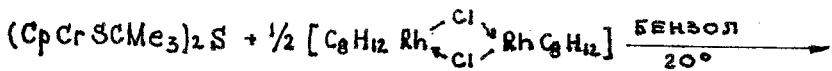


Рис. I. Молекулярная структура кластера
 $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-SMe_3)(\mu_3-S)_2Rh(CO)_2$

ратным лигандным окружением $S_2 Rh(CO)_2$ ($S-Rh$ 2,363 и 2,381(1) Å, $S Rh S$ 84,34(3)°; $C-Rh$ 1,860(5) и 1,845(4) Å, $CRhC$ 94,8(2)°). Оно дополнено образованием впервые наблюдаемых длинных связей $Rh \dots Cr$ 3,010(1) и 3,134(1) Å. При этом длина связи $Cr-Cr$ во фрагменте Q (2,708(1) Å) практически не изменилась по сравнению с исходным комплексом $(CpCrScMe_3)_2S$. Также практически неизменной остаётся геометрия фрагмента $Cp_2Cr_2S_3$. Отметим, что в ранее полученном в нашей лаборатории кластере $QCo(CO)_2$, аналогичном (I), ион $Co(I)$ имеет тетраэдрическое окружение и образует короткие связи $Co-Cr$ (2,579 Å и 2,592 Å), причем заметно укороченной оказывается связь $Cr-Cr$ (2,617 Å). Несмотря на относительную разрыхленность связей $Cr-Cr$ и $Rh-Cr$ в $QRh(CO)_2$ (I) по сравнению с $QCo(CO)_2$, для I наблюдается заметное усиление антиферромагнитных обменных взаимодействий: для (I) $\mu_{эфф.}$ падает от 0,78 до 0,58 М.Б. в интервале температур 295 - 80 К, чему соответствует обменный параметр $-2J = 592 \text{ см}^{-1}$, вместо 530 см^{-1} в случае $QCo(CO)_2$.

Для проверки вывода об определяющем влиянии природы атома $Rh(I)$ на геометрию и магнитные свойства гетерометаллических кластеров мы, исходя из $(C_8H_{12}RhCl)_2$, синтезировали аналогичный I кластер $QRh(C_8H_{12})$ (II), в котором две карбонильные группы у атома Rh заменены на двойные связи координированного 1,5-циклооктадиена:

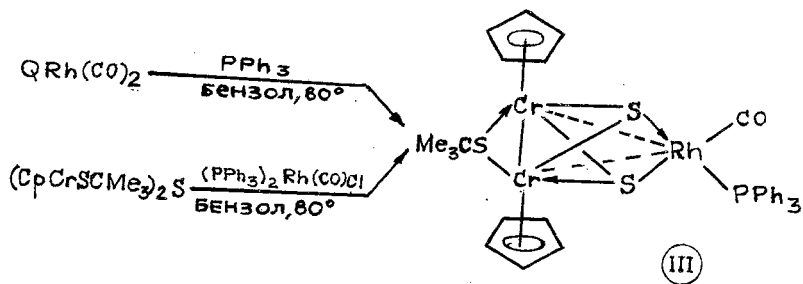


II

Чёрно-зелёные кристаллы II выделены с выходом 64 % кристаллизацией из раствора в CH_2Cl_2 , покрытого слоем пентана. Геометрия фрагмента QRh , по данным рентгеноструктурного анализа, оказалась такой же, как в I (длины связей $\text{Cr} - \text{Cr}$ 2,687 Å, $\text{Rh} \dots \text{Cr}$ 3,009 и 3,064 Å). При этом атом Rh(I) также имеет типичное плоско-квадратное лигандное окружение из двух μ^3 -сульфидных мостиков ($\text{Rh} - \text{S}$ 2,359 и 2,356 Å) и середин координированных связей $\text{C} = \text{C}$ в C_8H_{12} ($\text{C} = \text{C}$ 1,391 и 1,372 Å, $\text{Rh} - \text{C}$ (в среднем) 2,136 Å). Параметр антиферромагнетизма, $M_{\text{эф}}$, уменьшается от 1,17 до 0,89 М.Б. в интервале температур 295–80 К, что соответствует обменному параметру $-2J = 568 \text{ см}^{-1}$, также увеличенному по сравнению с 530 см^{-1} для $\text{QCo}(\text{CO})_2$. Молекула C_8H_{12} в II связана довольно слабо и легко замещается на окись углерода в атмосфере CO (при 20°)

с образованием I.

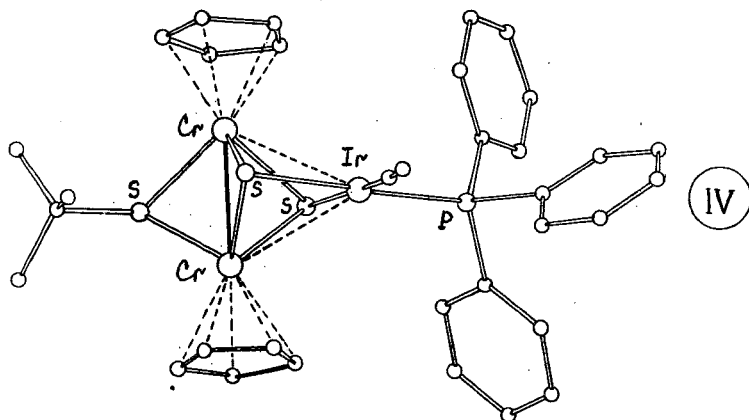
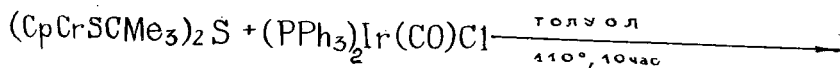
В свою очередь, I при нагревании с эквивалентным количеством PPh_3 в кипящем бензоле превращается в моно-замещённый кластер $QRh(CO)PPh_3$ (III), полученный с выходом 62 % в виде чёрно-коричневых кристаллов. Этот же продукт получается с выходом 81 % непосредственно в реакции $(CpCrSCMe_3)_2S$ с моноядерным комплексом $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$:



III охарактеризован элементным анализом и ИК-спектром, который, кроме интенсивной полосы ν_{CO} 1940 см^{-1} , содержит полосы, характерные для фрагмента Q и для координированной молекулы PPh_3 . Кроме того, ИК-спектр III практически совпадает со спектром кластера $QIr(CO)PPh_3$ (IV), который был синтезирован, во-первых, чтобы выяснить, есть ли аналогия в поведении родия и иридия, когда они связаны с Q. Во-вторых, представлялось интересным выяснить, каково в таких кластерах проявление транс-влияния фосфинового лиганда по сравнению с CO, обычно наблюдаемое в плоско-квадратных моноядерных комплексах.

Кластер IV был получен длительным кипячением толуольного

раствора $(CpCrSCMe_3)_2S$ с эквимолярным количеством $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$ с последующей перекристаллизацией из ацетона (выход 41 %):



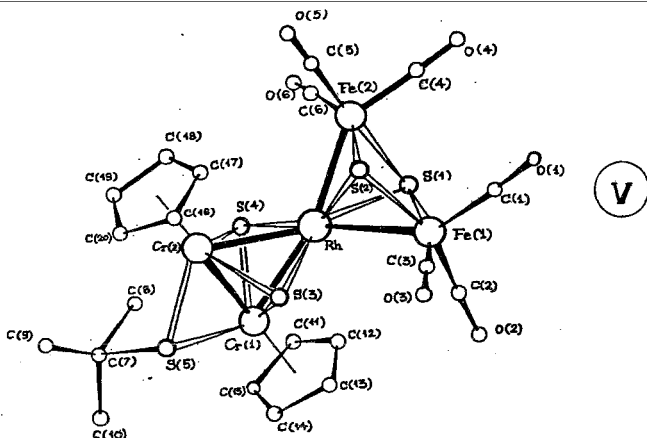
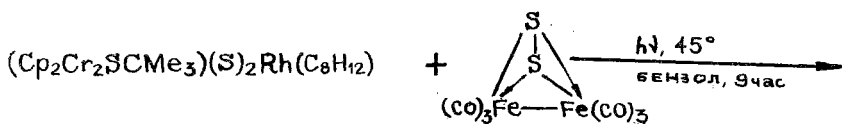
IV представляет собой чёрно-коричневые кристаллы, ИК-спектре присутствует лишь одна интенсивная полоса ν_{CO} при 1935 см^{-1} . По данным рентгеноструктурного анализа, IV содержит фрагмент Q, геометрия которого ($Cr-Cr \ 2,714 \text{ \AA}$) весьма близка к найденной для кластеров I и II. Атом Ir (I) имеет типичное плоско-квадратное окружение из двух μ^3 -сульфидных мостиков ($Ir-S \ 2,408$ и $2,385 \text{ \AA}$), атома углерода в CO ($Ir-C \ 1,844 \text{ \AA}$) и атома фосфора в PPh_3 ($Ir-P \ 2,268 \text{ \AA}$). Видно, что различия в длинах связей $Ir-S$ очень малы и

составляют лишь ($\sim 0,02 \text{ \AA}$), т.е. почти такие же, как в дикар-
 бонильном кластере I. Таким образом, в кластерах
 $QM(CO)(PPh_3)$ транс - влияние CO и PPh_3 на связи
 M - S оказывается практически одинаковым, хотя атомы M (I)
 имеют плоско-квадратные конфигурации лигандного окружения.
 Отметим, что этим конфигурациям соответствуют удлинённые рас-
 стояния Cr ...M, которые при M = Ir ($3,034$ и $3,229 \text{ \AA}$)
 заметно различаются ($\Delta \approx 0,2 \text{ \AA}$) по сравнению с $\Delta = 0,12 \text{ \AA}$
 для I и $\Delta = 0,05 \text{ \AA}$ для II.

II. Синтез, строение и свойства гетерометаллического пентаядер-
ного кластера $(Cr_2Cr_2SCMe_3)(S)_2Rh(S)_2Fe_2(CO)_6$.

Сочетание в QRh - содержащих кластерах плоско-квадратного
 лигандного окружения Rh (I) и сильно разрыхленных связей
 Rh ...Cr поставило вопрос о влиянии изменения степени окисле-
 ния родия на геометрию кластера. Учитывая лёгкость вытеснения
 лиганда C_8H_{12} в $QRhC_8H_{12}$ (II), мы провели фотохими-
 ческую реакцию II с неорганическим дисульфидом $Fe_2S_2(CO)_6$,
 который заместил циклооктадиен с образованием пентаядерного
 кластера $QRh(S)_2Fe_2(CO)_6$ (V) с выходом 44 % (кроме
 того, образуются небольшие количества $QRh(CO)_2$ (I)):

*Рентгеноструктурные исследования для I, II, IV-VI проведены
 д.х.н. И.Л.Ерёменко, к.х.н. А.И.Яновским и проф.Ю.Т.Стручковым
 (ИНЭОС АН СССР). Для VII-VIII - м.н.с.С.Б.Капером, к.х.н. А.С.
 Андрышкиной и чл.-корр.АН СССР М.А.Порай-Кошицем.



V получен в виде крупных тёмно-коричневых призм перекристаллизацией из смеси ТГФ - Гептан, охарактеризован рентгеноструктурным анализом. В V, как и в I - IV, содержится фрагмент Q, общая геометрия которого относительно мало изменена по сравнению с I, II и IV, однако связь Cr - Cr укорочена до 2,608 Å и резко усилилось связывание Q Rh: укорочены до 2,272 и 2,294 Å связи Rh - S и, главное, сильно укоротились эквивалентные связи Rh - Cr (2,720 и 2,724 Å). Что касается фрагмента Fe₂S₂(CO)₆, то в нём при связывании с Rh разорвалась связь S - S (образовались связи Rh - S_{Fe}) и связь Fe - Fe (Fe...Fe 3,344 Å), однако образовались короткие связи Rh - Fe (2,650 Å). При этом лигандное окружение атома Rh стало промежуточным между плоско-квадратным и тетраэдрическим (так, угол между плоскостями Cr₂Rh и RhFe₂ равен 129°).

Поскольку произошёл восстановительный разрыв связи S - S ($2,01 \text{ \AA}$) в $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$, то было бы естественным предположить окисление Rh (I) до Rh (III), по аналогии с тем, что наблюдалось в недавно синтезированном в нашей лаборатории кластере $\text{QFe}(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. В нем содержится также прочный треугольный фрагмент $\text{QFe}(\text{Cr}-\text{Cr } 2,610 \text{ \AA}, \text{Cr}-\text{Fe } 2,717 \text{ и } 2,727 \text{ \AA})$. Однако в отличие от \bar{Y} , во фрагменте $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ при разрыве связи S - S сохранилась связь Fe - Fe ($2,503 \text{ \AA}$), но связи Fe центр. - Fe периф. оказались очень удлиненными (до $3,018$ и $3,032 \text{ \AA}$) и, вероятно, имеют порядок 0,5.

Согласно термомагнитным данным, в $\text{QFe}(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ центральный атом Fe имеет высокоспиновую электронную конфигурацию d^5 , что соответствует Fe (III). Периферийные же атомы железа, образующие связь Fe - Fe, соответствуют Fe (I).

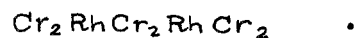
По-видимому, различие в характере превращений $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ при координации с QFe и QRh определяется тем, что в кластере \bar{Y} при разрыве S - S окисляется не центральный атом Rh (I) до Rh (III), а два периферийных атома Fe (I) — до Fe (II) с разрывом связи Fe - Fe и образованием двух донорно-акцепторных связей Rh (I) \rightarrow Fe (II). Это обстоятельство, наряду с образованием двух коротких связей Rh - Cr, вероятно, компенсирует невыгодное искажение плоско-квадратной конфигурации лигандного окружения атома Rh (I). По термомагнитным данным, этот атом является диамагнитным и антиферромагнитный обмен осуществляется только в дихромовом фрагменте Q ($\mu_{\text{эфф.}}/\text{ат. Cr}$ уменьшается от 1,25 до 0,86 М.Б. в интервале температур 295-80 К, что

соответствует величине $-2J = 472 \text{ см}^{-1}$).

Отметим, что \bar{Y} является первым структурно охарактеризованным гетерометаллическим кластером, в котором фрагмент $\text{Fe}_2 \text{S}_2 (\text{CO})_6$ является донором не двух, а четырёх электронов. Своеобразным аналогом \bar{Y} , в котором Q заменён на Cr, является кластер $\text{CrRhS}_2 \text{Fe}_2 (\text{CO})_6$, полученный ранее в виде смеси изомеров и охарактеризованный методом ЯМР.

[P. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, J. P. Fackler, A. M. Masany, J. Organomet. Chem., 1981, 213, C21-C23]

2. Синтез и строение гетерометаллического кластера с остовом



При исследовании кластеров I-III обращает на себя внимание прочность связывания атомов Rh с фрагментом $(\text{Cr}_2 \text{Cr}_2 \text{SMe}_3 / \text{S})_2$ (Q) практически только за счёт сульфидных мостиков, причём сохраняется лабильность остальных лигандов при атоме Rh ($\text{C}_5 \text{H}_4$ или CO). Это позволяет рассматривать кластеры I-III, как модели родийсодержащих катализаторов, имеющих сероорганические мостики или привитых к поверхности сульфидов металлов.

Поэтому представлялось интересным синтезировать треугольный гетерометаллокластер, в котором у атома Rh были бы максимально подвижные этиленовые лиганды, чтобы в дальнейшем изучать его каталитические свойства. Однако реакция $(\text{CrCrSMe}_3)_2 \text{S}$ с димером $[(\text{C}_2 \text{H}_4)_2 \text{RhCl}]_2$ (при соотношении Cr/Rh 2:1), проведенная в бензоле на границе растворов, привела к образованию чёрных призм октаэдрического гетерометаллического кластера

$QRh(Cp_2Cr_2S_3)RhQ$ (VI) с выходом 14 % :

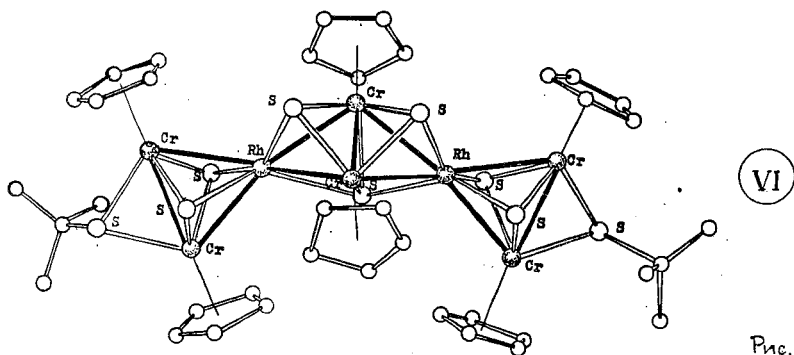
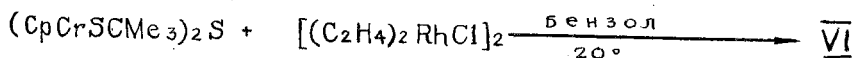


Рис. 2

Строение кластера VI установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Кластер содержит центральный остов - "бабочку" Cr_2Rh_2 , в котором короткие связи $Cr-Cr$ (2,560 Å) и $Cr-Rh$ (2,757 и 2,267 Å) дополнены μ⁴-сульфидным мостиком между "крыльями" и двумя μ³-сульфидными мостиками под "крыльями" бабочки ($Cr-\mu^3-S$ 2,265 Å, $Cr-\mu^4-S$ 2,360 Å, угол между "крыльями" 129,80°). Кроме того, каждый атом Rh прочно связан с фрагментом Q через сульфидные мостики и прямые связи $Cr-Rh$ ($Cr-Cr$ 2,560 Å, $Cr-Rh$ 2,762 Å, $Rh-S$ 2,323 Å). Отметим, что если в металлотреугольниках I - III плоско-квадратная геометрия лигандного окружения была типична для

Rh(I) , то в данном случае присутствие Rh(II) ведёт к искажению плоско-квадратного лигандного окружения у Rh , двугранные углы между плоскостями RhS_2 в каждой части молекулы равны $120,86^\circ$ (ср.). Это сопровождается появлением четырёх прочных ординарных связей Rh - Cr при каждом атоме Rh.

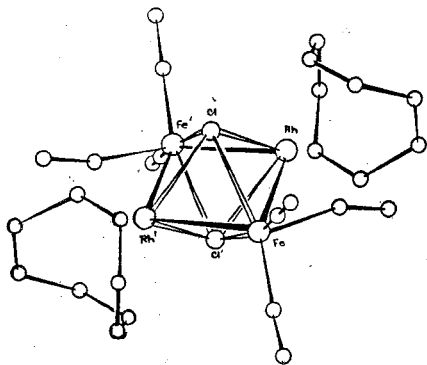
Учитывая отмеченную выше аналогию между фрагментом Q и углеводородным лигандом $\eta-C_5H_5$, можно предположить аналогию между кластером VI и ранее полученным в нашей лаборатории кластером $CrCo(Cp_2Cr_2S_3)CoCr$, имеющим металлоостов - "бабочку" , в котором каждый кобальтсодержащий фрагмент подобен кобальтоцену [I. L. Eremenko, A. A. Pasyanskii, A. S. Katugin, B. Orazsakhator, B. L. Shirokii et al. J. Organomet. Chem., 345 (1988), 177 - 186].

Механизм образования кластера VI неизвестен. Отметим, что наряду с кристаллами VI , в реакционной смеси присутствуют твёрдые нерастворимые аморфные вещества, ИК-спектр которых очень похож на спектр VI. Вероятно, VI и эти полимерные вещества возникают в процессе своеобразной ступенчатой поликонденсации исходных реагентов, одна из стадий которой зафиксирована благодаря хорошей кристаллизруемости VI . Таким образом, кластер VI можно рассматривать, как фрагмент гетерометаллополимера, своеобразного "треугольного металлоорнамента", который наращивается последовательным присоединением атома Rh и фрагмента $Cp_2Cr_2S_3$, причём на концах цепи должны оказываться фрагменты $Rh(C_2H_4)_2$ или Q . Реакционная способность этих фрагментов делает перспективным вклю-

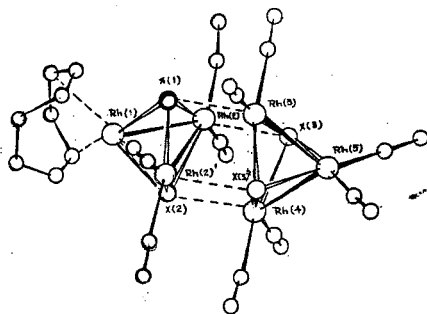
чение в гетерометаллоостов других атомов переходных элементов.

4. Синтез и строение родий - железо - содержащих кластеров с хлоридными и сульфидными мостиками.

Биядерный комплекс $[\pi-C_8H_{12}RhCl]_2$, имеющий хлоридные мостики, является катализатором гидроформилирования олефинов. С целью моделирования его нанесения на сульфиды металлов, мы изучили реакцию этого комплекса с эквивалентным количеством $Fe_2S_2(CO)_6$, предполагая, что произойдет частичное замещение C_8H_{12} .



VII



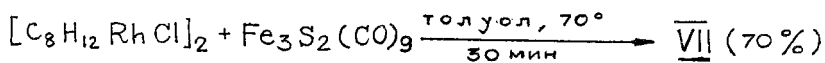
VIII

Взаимодействие реагентов проходило в очень мягких условиях при 20° на границе бензольного раствора $[C_8H_{12}RhCl]_2$ и

гептанового раствора $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$. Оказалось, что состав монокристаллических продуктов, образующихся наряду с неидентифицированными осадками, зависит от концентрации используемых растворов. В случае более концентрированного бензолного раствора и разбавленного гептанового раствора за 4 дня выделяются серебристо-чёрные призмы кластера

$(\mu\text{-C}_8\text{H}_{12})_2\text{Rh}_2(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (VII) в виде сольвата с молекулой C_6H_6 с выходом 25 %, при обратном соотношении концентраций выделяются мелкие чёрные кристаллы кластера состава $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}_6(\text{CO})_{10}\text{X}_4$ (VIII), где $\text{X} = \text{S}$ или Cl .

Таким образом, в первом случае $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ выступает, как источник фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_3$, координирующихся с исходным димерным комплексом родия. Аналогичную функцию выполняет трёхядерный кластер $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$, однако при этом требуется нагревание до 70° в толуоле :



По данным рентгеноструктурного анализа, в VII произошло не наблюдавшееся ранее присоединение двух группировок $\text{Fe}(\text{CO})_3$ к четырёхугольнику RhClRhCl с образованием связей $\text{Rh}-\text{Fe}$. Металлоостов кластера представляет собой несколько искаженный квадрат (угол RhFeRh $92,5^\circ$) с чередующимися атомами RhFeRhFe и расстояниями металл-металл (2,628 - 2,666 Å), отвечающими одинарным связям $\text{Rh}-\text{Fe}$. По разные стороны от плоскости квадрата расположены атомы Cl , выполняющие нехарактерную для себя функцию μ^4 -лигандов и образующие связи со всеми атомами Rh и Fe . Два атома Cl и центры связей $\text{C}=\text{C}$ образуют вокруг

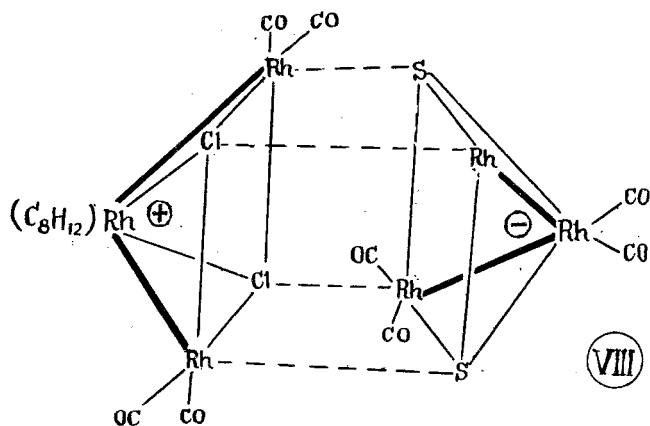
каждого атома Rh плоский квадрат (Rh - C 2,166 - 2,182 Å, угол (центр C=C) - Rh - (центр C=C) 86,9°, Cl - Rh - Cl 75,1°). Кроме того, одна из карбонильных групп при каждом атоме Fe приближена к соседнему атому Rh до расстояния Rh - C_{co} 2,306 Å. Эти "полумостиковые" карбонильные группы дополняют относительно укороченные (на 0,043 Å) связи Rh-Fe.

Что касается образования кластера VIII, то в этом случае железосодержащий комплекс Fe₂S₂(CO)₆ выступает в роли карбонилирующего, сульфидирующего и, вероятно, дегалоидирующего агента. По данным рентгеноструктурного анализа, гексаядерный родиевый кластер (VIII) состоит из двух близких по строению фрагментов Rh₃(CO)₆(μ³-X)₂ и (C₈H₁₂)Rh₃(CO)₄(μ³-X)₂, в которых атомы X = S и Cl структурно неразличимы, однако в каждом из фрагментов два атома X кристаллографически эквивалентны и, следовательно, одинаковы по природе.

Остов каждого фрагмента представляет собой угловую металлоцепь с длинными связями Rh - Rh 2,815 - 2,902 Å и углами Rh - Rh - Rh 73,6 - 74,3°. В центре одной цепи находится группировка Rh(CO)₂, в центре другой цепи - группировка π-C₈H₁₂Rh. Лигандное окружение каждого атома родия (без учёта связей металл-металл) является типичным для Rh(I) несколько искаженным плоским квадратом с расстояниями Rh-C_{co} 1,86 - 1,91 Å, Rh-C₈H₁₂ 2,16 Å. Фрагменты Rh₃(CO)₆X₂ и Rh₃(CO)₄(C₈H₁₂)X₂ расположены так, что плоскости Rh₃ в них перпендикулярны друг другу и соединены между собой удлинёнными контактами Rh - X 2,699 - 2,860 Å.

Геометрия фрагмента Rh₃(CO)₆(μ³-X)₂ близка к найденной для

известного аниона $[\text{Rh}_3(\text{CO})_6(\text{M}^3\text{-S})_2]^-$ [D. Galli, L. Garlaschelli et. al., J. Chem. Soc., Dalton, 1984, p. 55]. Поскольку наличие в VIII атомов хлора доказано масс-спектрометрически, то фрагмент $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}_3(\text{CO})_4(\text{M}^3\text{-X})_2$, по-видимому, представляет собой катион $[(\text{C}-\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}_3(\text{CO})_4(\text{M}^3\text{-Cl})_2]^+$, которым анион $[\text{Rh}_3(\text{CO})_6(\text{M}^3\text{-S})_2]^-$ образует тесную ионную пару. В этом случае становится понятной увеличенность межфрагментных расстояний Rh-X, превышающих длины обычных ковалентных связей Rh-Cl и Rh-S:



Отметим, что проведение фотохимической реакции $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$ с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в бензоле, т.е. в отсутствие источника атомов серы, привело лишь к образованию рентгеноструктурно идентифицированного известного кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ [E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1202], но не возникает остов типа VIII.

Кроме того, с такой трактовкой состава кластера УШ согласуется аналогия граничных орбиталей в $\text{Tl-C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{CO})_3$, одинаково связывающихся с фрагментом $[\text{L}_2\text{RhCl}]_2$, где $\text{L} = \frac{1}{2}\text{C}_8\text{H}_{12}$ или CO . Вероятно, катион в УШ можно рассматривать, как модель интермедиата при образовании диродий-дизелезного кластера УП, а оба эти кластера указывают на ранее неизвестную способность фрагментов Rh_2Cl_2 координировать атомы переходных металлов.

Это важно, в частности, в связи с известной каталитической активностью димера $[\text{Tl-C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ в реакциях гидроформилирования олефинов. Так, при изучении каталитической активности кластера (УП) в реакции гидроформилирования аллилового спирта в соответствующий оксиальдегид^{жж} было установлено, что при давлении CO в 10 атм конверсия в 2 раза меньше, чем для известного катализатора $[\text{ClRh}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$, а при повышенных давлениях CO до 50 атм скорости гидроформилирования выравниваются. Это может объясняться тем, что при высоком давлении CO отщепляются слабо связанные группировки $\text{Fe}(\text{CO})_3$ в виде карбонила железа с регенерацией исходного комплекса $[\text{ClRh}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$. Таким образом, координация группировок $\text{Fe}(\text{CO})_3$ приводит к обратимому ингибированию процесса гидроформилирования олефинов, что может использоваться для регулирования каталитической активности.

^{жж} Изучение каталитической активности проводилось к.х.н. А.А.

Цой совместно с к.х.н. В.В.Кавериным во ВНИПИМ МХП СССР.

Выводы

1. Направленным синтезом получены трёхъядерные гетерометаллические сульфидмостиковые кластеры $QRhL_2$ с остовом Cr_2Rh , где антиферромагнитный лиганд $Q = (Cp_2Cr_2SCMe_3)(S)_2$. Показано, что, независимо от природы лигандов при атоме $Rh(I)$, он имеет типичное плоско-квадратное лигандное окружение и расстояния $Rh...Cr$ удлинены до $\sim 3 \text{ \AA}$.
2. Синтезирован аналогичный иридий-содержащий кластер, $QIr(CO)PPH_3$, имеющий те же геометрические особенности, что кластеры $QRhL_2$. Отмечено отсутствие заметного транс-эффекта PPH_3 по сравнению с CO .
3. Проведен направленный синтез антиферромагнитного спирального кластера $QRh(\mu^3-S)_2[Fe(CO)_5]_2$, остов которого содержит три разных металла в соотношении Cr_2RhFe_2 . Показано, что кластер имеет короткие связи $Cr-Cr$, $Cr-Rh$ и $Rh-Fe$, но отсутствует связь $Fe-Fe$. Предполагается, что происходит окисление $Fe(I)$ в $Fe(II)$, а атом $Rh(I)$ искажает свое плоско-квадратное лигандное окружение RhS_4 благодаря образованию прямых связей $Rh-Fe$ и $Rh-Cr$.
4. В условиях ступенчатой поликонденсации на границе растворов $(CpCrSCMe_3)_2Si$ и $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ синтезирован уникальный восьмидесятиядерный кластер $QRh(Cp_2Cr_2S_3)RhQ$, остов которого $(Cr_2RhCr_2RhCr_2)$ представляет фрагмент гетерометаллополимера $(Cr_2Rh)_n$ со структурой "треугольного металлоорнамента".
5. Синтезированы необычные кластеры $[C_8H_{12}RhCl]_2[Fe(CO)_5]_2$ и $C_8H_{12}Rh_3(CO)_4(Cl)_2^+ Rh_3(CO)_6S_2^-$, имеющие μ^4 -мостиковые атомы хлора, а также прямые связи $Rh-Fe$ и $Rh-Rh$,

соответственно. Сделан вывод о ранее неизвестной способности фрагмента Rh_2Cl_2 координировать атомы переходных металлов.

6. Установлено, что координация каталитически активного комплекса $(C_8H_{12}RhCl)_2$ с двумя группировками $Fe(CO)_3$ обратимо ингибирует реакцию каталитического гидроформилирования аллилового спирта, что может использоваться для регулирования активности катализатора.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах :

1. В.Р.Залманович, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Ю.Т.Стручков, "Синтез и геометрия кластеров с гетерометаллическим остовом Cr_2Rh ". Тезисы докладов XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Красноярск, июнь 1987 г., стр. 412.

2. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, В.Р.Залманович, Б.Оразсахатов, В.М.Новоторцев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков "Синтез и молекулярные структуры антиферромагнитных кластеров $(Cr_2Cr_2SCMe_3) - (M^3-S)_2RhL_2$ с впервые наблюдаемыми связями $Cr-Rh$ ". Изв. АН СССР (сер. хим.), 1988, №2, 474-477.

3. В.Р.Залманович, А.А.Пасынский, С.Б.Кацер, А.С.Анцышкина, М.А.Порай-Кошиц "Синтез и строение карбонильных и циклооктадиеновых гетерометаллических кластеров родия с сульфидными и галогенидными мостиками". Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Казань, июнь 1988 г., стр.411.

4. И.Л.Ерёменко, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, В.Р.Залманович, Ю.Т.Стручков, С.А.Слепцова, А.И.Нехаев "Тетерометаллоспиранные циклопентаденил-сульфидкарбонильные кластеры с остонами Cr_2Fe_3 , Cr_2CoFe_2 , Cr_2RhFe_2 : синтез, молекулярные структуры и магнитные свойства". Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Казань, июнь 1988 г., стр.418.

5. С.Б.Кацер, А.С.Анцышкина, В.Р.Залманович, А.А.Пасынский "Синтез и структура двух карбонильных и циклооктадиеновых родийсодержащих кластеров с сульфидными и хлоридными мостиками". Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Дифракционные методы в химии", Суздаль, декабрь 1988 г.

6. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, V.R.Zalmanovitch, V.V.Kaverin, B.Orazsakhator, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XVII. Synthesis and molecular structure of the antiferromagnetic clusters $(Cr_2Cr_2SCMe_3)(\mu_3-S)_2RhL_2$ ($L_2 = \eta^5-C_8H_{12}$ or $(CO)_2$) with long Cr-Rh bonds". J.Organomet.Chem., 00(1988)000.

Подписано к печати 2.11.88. Т-19111
Объем 1,5 п.л. Тир.150 экз. Зак.800

Офсетное производство типографии №3
издательства "Наука"

Москва, ул. Жданова, д. 12/1