

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

Физико-химического института им. А. В. Богатского

На правах рукописи

СТАДНИЧЕНКО РАИСА АЛЕКСАНДРОВНА

УДК 542.91:548.737:541.49:241

ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ

РЕНИСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

02.00.03 - органическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Одесса - 1993

№ 26.560

Робота виконана в відділі каталізу Фізико-хімічного інституту ім. А.В. Богатського Академії Наук України

Научні керівники:

доктор хімічних наук,
професор Г.Д. Камалов

кандидат хімічних наук
А.Д. Шапошникова

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,
професор А.Г. Юрченко

доктор хімічних наук,
Г-К.И. Магомедов

Ведущая организация:

Институт Элементоорганических соединений им. А.И. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится "16" февраля 1993 г. в 13 часов на заседании Специализированного совета Д 016.58.02 по химическим наукам в Физико-химическом институте им. А.В. Богатского АН Украины (270020, г. Одесса, Черноморская дорога, 86).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-химического института им. А.В. Богатского АН Украины.

Автореферат разослан "15" января 1993г.

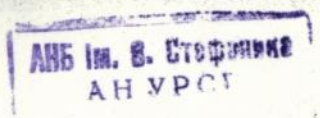
Ученый секретарь Специализированного совета, кандидат химических наук

Литвинова Л.А. - Литвинова Л.А.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00825748 (Y)



Актуальность темы. В последнее время наблюдается интенсивный поток публикаций, посвященных вопросам взаимодействия непредельных органических молекул с комплексами переходных металлов. При этом особое внимание уделяется изучению путей и закономерностей преобразования координированных на полиметаллическом центре субстратов с кратными связями и трансформации кратной связи, вплоть до ее полного разрыва. Последнее обусловлено известной аналогией между молекулярными кластерами и металлической поверхностью гетерогенных катализаторов.

В этой связи определенный интерес представляют кластерные комплексы алкинов, в которых, в зависимости от состава и ядерности металлоостова, а также природы алкина, реализуется широкая гамма форм координации последнего. Подобные соединения можно рассматривать в качестве моделей интермедиатов процессов координации и активации малых молекул (в частности, ацетилена, этилена, оксида углерода, азота и др.) протекающих на металлическом центре. Многообразие превращений ацетиленового лиганда в координационной сфере гетерометаллических кластеров наиболее ярко выражено для монозамещенных алкинов, вследствие возможности миграции метинового атома водорода как на металлоостов (ацетиленид-гидриды), так и к β -углеродному атому лиганда (винилиденные комплексы).

В то же время, в контексте аналогии между кластером и каталитическим центром, определенный интерес могут представлять алкинсодержащие гетерометаллические кластеры рения, поскольку ренийсодержащие катализаторы эффективно проводят такие важные реакции непредельных соединений как метатезис, гидрирование, окисление и др. Вместе с тем, до настоящей работы сведения о подобного рода соединениях в литературе практически отсутствовали.

Изложенное и обусловило цель данной работы, которая заключалась в выявлении основных типов и факторов превращений фенилацетилена в координационной сфере гетерометаллических кластеров, образующихся при взаимодействии ацетиленид-гидридного комплекса рения с ка-бонильными и циклопентадиенильными комплексами переходных металлов VI-VIII групп.

Научная новизна и практическая ценность работы. Показано, что окислительное присоединение фенилацетилена к карбонилу рения приводит к ацетиленид-гидриднему комплексу $Re_2(CO)_8(\mu-H)(\mu-C\equiv CPh)$, при замещении в котором двух CO-лигандов на ацетонитрил либо азобензол геометрия координационного узла и способ координации алкина

остаются неизменными.

Взаимодействием $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ с карбонильными (Fe, Co) и циклопентадиенильными (Ni, Mo) комплексами, получены 10 новых гетерометаллических кластеров с металлоостовами FeRe_2 , Fe_2Re_2 , Mo_2Re , Mo_2Re_2 , Ni_2Re_2 , Co_2Re , в координационной сфере которых фенилацетилен трансформируется в ацетиленид, винилиден, металлоинден (Fe, Mo), либо димеризуется (Ni) до 1,4-дифенил-1-ен-3-ина.

Высказано предположение, что винилиденовые комплексы являются интермедиатами разнообразных превращений монозамещенных алкинов в координационной сфере гетерометаллических кластеров рения.

Обнаружено легкое расщепление связи Re-Re в исходном ацетиленид-гидридном комплексе рения при взаимодействии его с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Мягкое окисление кислородом воздуха образующегося при этом комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CO})_5\text{ReC}\equiv\text{CPh}]$ и переметаллирование его димером $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ приводят, соответственно, к кластерам $\text{Co}_2\text{Re}(\text{CO})_{10}(\mu^3\text{-CPh})$ и $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}(\text{CO})_7(\mu^3\text{-C}\equiv\text{CPh})$ с треугольным металлоостовом.

Показано, что в зависимости от способа координации фенилацетилена, природы металла, ядерности, строения и геометрии металлоостова длина связи C≡C изменяется от 1,23 Å до 1,48 Å, т.е. порядок этой связи уменьшается практически до первого.

Специфика строения и превращений полученных соединений удачно интерпретируется с позиций принципа электронной компенсации (Паслунский с сотр.), что позволяет разрабатывать методы направленного синтеза металлоорганических соединений с алкиновыми и алкеновыми лигандами.

Результаты работы расширяют представления о природе активации и свойствах ацетиленов, ацетиленидов и винилиденов, координированных металлическим остовом кластера, что может быть использовано для создания моделей каталитических процессов, протекающих на металлическом центре.

Апробация работы и публикации. Отдельные разделы работы докладывались на III и IV Всесоюзных конференциях по химии кластеров (Одесса 1987, Душанбе 1989), XIII и XV Международных конференциях по металлоорганической химии (Турин, 1988; Варшава, 1992), VI и VII Международных симпозиумах по связи между гомогенным и гетерогенным катализом (Пиза, 1989; Токио, 1992); V Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Рига, 1991), V Конференции по химии карбенов (Москва 1992). I и II Областной научной-практической конференции молодых ученых-химиков (Донецк 1989, 1990),

отмечены премиями на региональном смотре-конкурсе работ молодых ученых им. А. В. Богатского (Одесса 1987 и 1989). XXIV Региональной конференции молодых ученых (Киев 1987).

Основное содержание диссертации отражено в 16 публикациях - 7 статьях и 9 тезисах докладов.

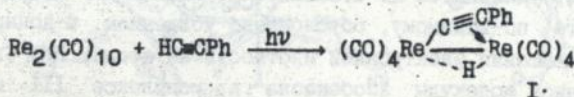
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, посвященного превращениям монозамещенных алкинов в координационной сфере моно- и полиметаллических комплексов, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Диссертация изложена на 95 страницах машинописного текста, иллюстрирована 5 таблицами и 13 рисунками. Библиография включает 112 наименований.

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность научным руководителям и профессору А. А. Пасынскому (ИОНХ РАН) за научные консультации. Рентгеноструктурные исследования проведены под руководством члена-корреспондента РАН Ю. Т. Стручкова (ИНЭОС РАН), совместно с д. х. н. И. Л. Еременко, к. х. н. С. Е. Нефедовым (ИОНХ РАН) и к. х. н. А. И. Яновским (ИНЭОС РАН). Масс-спектры сняты к. х. н. Д. В. Загоревским, спектры ЯМР - к. х. н. П. В. Яновским (ИНЭОС РАН). Автор сердечно признателен всем коллегам, оказавшим ей неоценимую помощь, проявившим доброе внимание и участие при выполнении данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Окислительное присоединение фенилacetилена к карбонилу рения происходит при УФ-облучении смеси реагентов (2:1) в эфире :

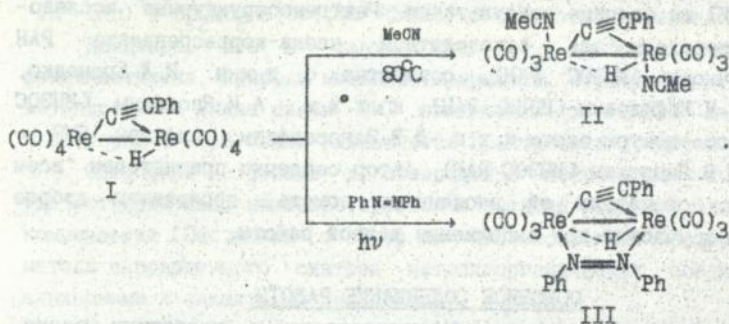


В масс-спектре $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ (I) наблюдается пик молекулярного иона M^+ ($m/z=698$), а частота валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ацетиленидного лиганда (2125 см^{-1}) соответствует $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ монозамещенных ацетиленов ($2140\text{-}2100 \text{ см}^{-1}$). По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 1) в I, наряду со связью Re-Re ($3,089 \text{ \AA}$) имеются мостики, образованные σ, π -координированным фенилacetиленидным ($\text{Re-C}_O = 2,102 \text{ \AA}$; $\text{Re-C}_\pi = 2,362 \text{ \AA}$, $2,473 \text{ \AA}$) и гидридным (Re-H $1,614 \text{ \AA}$, $2,140 \text{ \AA}$) лигандами. Связь $\text{C}\equiv\text{C}$ незначительно удлинена

(1,232Å), что указывает на слабое π -связывание R₃-алкин, а несимметричный мостиковый гидридный лиганд связан с двумя атомами Re по типу трехцентрового двухэлектронного взаимодействия. Такая трансформация фенилацетилена позволяет компенсировать четырехэлектронный дефицит, возникающий при отщеплении двух CO лигандов от исходного комплекса Re₂(CO)₁₀.

Известно, что в зависимости от донорно-акцепторных свойств реагентов, замещающих карбонильные лиганды в ацетиленид-гидридных комплексах, может происходить изменение способа координации алкина в последних.

Мы обнаружили, что при замещении двух CO-лигандов в комплексе I на монодентатный ацетонитрил (рис. 2) либо на бидентатный азобензол (рис. 3), существенных изменений в структуре координационного узла не наблюдается.



В соответствии с данными РСА, связь $\text{C}\equiv\text{C}$ в комплексе II, по сравнению с I, удлиняется до 1,252Å ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ bathochромно смещается на 100 cm^{-1}), что, по-видимому, обусловлено усилением π -донирования, вследствие повышения электронной плотности на атомах Re. Связь $\text{N}=\text{N}$ координированной молекулы азобензола в комплексе III остается двойной (1,266Å), и ориентирована параллельно связи Re-Re, незначительное укорочение которой до 2,993Å вызвано, очевидно, "стягивающим" эффектом мостикового азобензольного лиганда. Таким образом, электронокомпенсированное замещение CO-лигандов в комплексе I на N-содержащие π -доноры практически не изменяет геометрии исходного динерий-фенилацетиленидного фрагмента ($\mu\text{-HRe}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$).

Кардинально иная картина наблюдается в продуктах реакции этого комплекса с металлоорганическими соединениями, способными генерировать в условиях реакции координационноненасыщенные

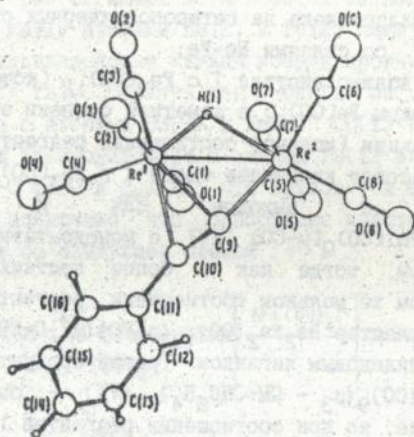


Fig. 1. Molecular structure $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})_8$ (I)

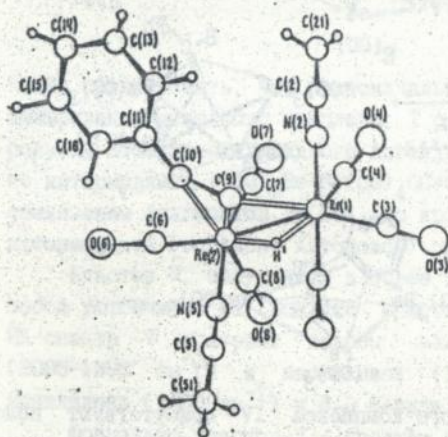


Fig. 2. Molecular structure
 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{MeCN})_2(\text{CO})_6$
 (II)

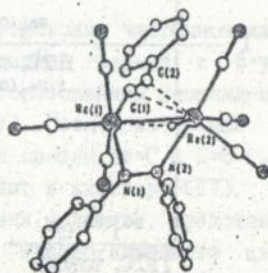
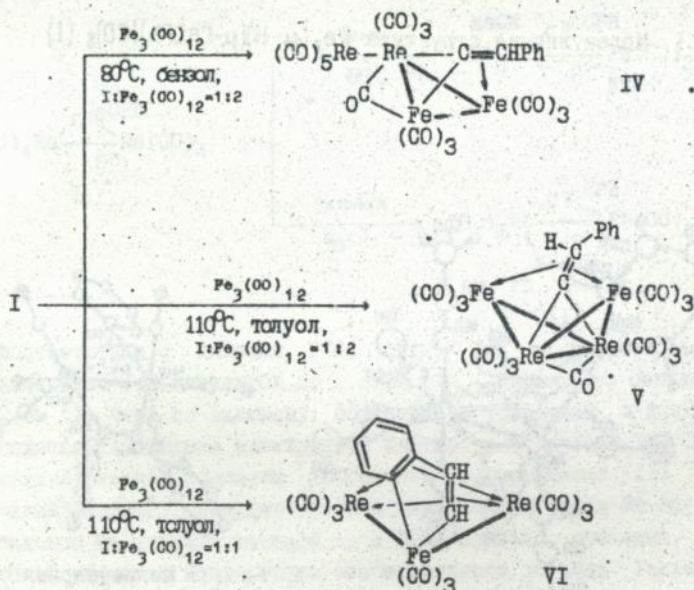


Fig. 3. Molecular structure
 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{Ph}_2\text{N}_2)(\text{CO})_6$
 (III)

1. Превращения фенилацетилена на гетерополиядерных системах со связями Re-Fe.

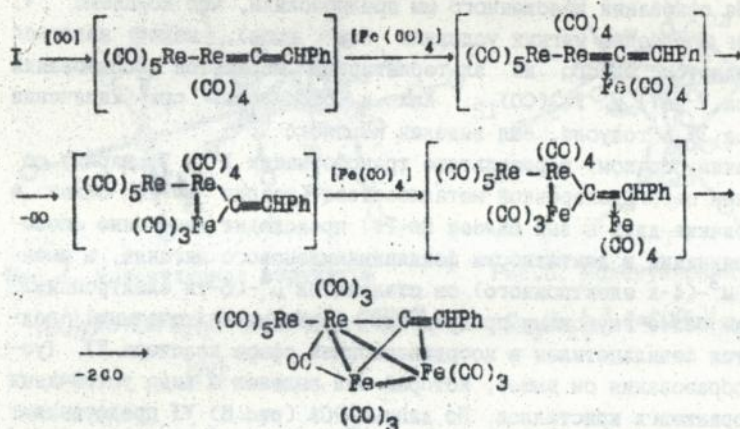
Состав продуктов взаимодействия I с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (который служит "поставщиком" частицы $\text{Fe}(\text{CO})_4$) в заметной степени зависит от условий проведения реакции (мольное соотношение реагентов, температура). Так, десятичасовое кипячение смеси I и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1:2) в бензоле приводит с выходом 23% к кластеру $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{ReFe}_2(\mu^3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_9(\mu-\text{CO})$ (IV), с монодентатным фенилвинилиденовым лигандом, тогда как в более жестких условиях (110°C , толуол) при том же мольном соотношении реагентов образуется четырехядерный кластер $\text{Re}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}(\mu-\text{CO})(\mu^4-\text{C}=\text{CHPh})$ (V), с бидентатным фенилвинилиденовым лигандом. Третий продукт - трехядерный кластер $\text{Re}_2\text{Fe}(\text{CO})_9(\mu_3-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ (VI) - был получен также в кипящем толуоле, но при соотношении реагентов 1:1.



В ИК-спектре коричневого комплекса IV присутствуют полосы ν_{CO} в интервале $2120-1910\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ винилиденового лиганда при 1420 см^{-1} и δ_{CH} фенила в области $800-680\text{ см}^{-1}$. Кластер IV по дан-

ным PCA (рис. 4) имеет металлоостов Re-ReFe₂ типа "треульника с шипом". Между атомами Re(2) и Fe(2) имеется карбонильный мостик, а фег винилиденный лиганд координирован с треугольником Fe₂Re по μ^3, η^2 -типу, образуя две σ -связи за счет карбенового атома углерода с атомами Re(2) и Fe(2) (C(1)-Re(2) 2,21Å, C(1)-Fe(2) 1,95Å) и взаимодействуя с атомом Fe(1) за счет π -орбиталей связи C=C (Fe-C 1,99 и 2,27Å), что приводит к ее удлинению до 1,26Å.

Не исключено, что образование кластера IV протекает в соответствии со следующей схемой :



Можно предположить, что первоначально происходит частичное карбонилирование исходного комплекса I с миграцией гидрогена к β -углеродному атому ацетиленидного лиганда и образованием винилиденного интермедиата $((\text{CO})_5\text{Re}-\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}=\text{CHPh}))$. Последовательное присоединение фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_4$ по кратким связям $\text{Re}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ того же интермедиата (согласно Антоновой) приводит к кластеру (IV).

Кластер V, полученный в более жестких условиях, представляет собой устойчивые на воздухе кристаллы красно-вишневого цвета. ИК-спектр V содержит полосы валентных колебаний концевых ($2085-1895 \text{ см}^{-1}$) и мостиковой (1810 см^{-1}) CO групп, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ винилидена (1450 см^{-1}) и δ_{CH} фенила ($868-670 \text{ см}^{-1}$).

Формально кластер V - продукт отщепления двух молекул CO от группировки $\text{Re}(\text{CO})_5$ кластера IV. Возникающий при этом электронный дефицит компенсируется, во-первых, образованием двух новых связей Re-Fe (Re(1)-Fe в среднем 2,87Å; Re(2)-Fe в среднем 2,82Å) и раз-

рывом связи Fe-Fe, что приводит к изменению геометрии металлоостова из "треугольника с шипом" (IV) в "бабочку" (V). Во-вторых, изменяется характер координации винилиденового лиганда, который образует карбеновый мостик при связи Re-Re (C(1)-Re(1) 2,06Å и C(1)-Re(2) 2,16Å) и осуществляет бидентатное донирование на оба атома железа за счет двухэлектронного взаимодействия их со связью C=C. Это приводит к ее удлинению до 1,45Å. Кроме того, связь Re-Re дополнена карбонильным мостиком, в результате каждый атом металла в кластере V имеет электронную конфигурацию инертного газа. На основании изложенного мы предположили, что комплекс V, выделенный в более мягких условиях (см. выше), может являться интермедиатом одного из альтернативных маршрутов образования кластера V из I и $Fe_3(CO)_{12}$. Как и ожидалось, при кипячении кластера IV в толуоле, был выделен комплекс V.

Таким образом, в результате трансформации IV в V, наряду со скелетной перегруппировкой металлоостова (разрыв Fe-Fe связи и формирование двух новых связей Re-Fe) происходит изменение способа координации и дентатности фенилвинилиденового лиганда, а именно: из μ^3 -(4-х электронного) он становится μ^4 -(6-ти электронным).

Еще более глубокому превращению (орто-металлированию) подвергается фенилацетилен в координационной сфере кластера VI (условия образования см. выше), который был выделен в виде устойчивых темно-оранжевых кристаллов. По данным PCA (рис. 6) VI представляет собой металлоцепь ReFeRe со связями Fe-Re (2,671Å) и несвязывающим расстоянием Re...Re (3,993Å). Комплекс содержит планарный феррациклопентадиен $FeC(8a)C(1a)C(2a)C(7a)$ с σ -связями Fe-C(7a) и Fe-C(8a) (2,03Å и 2,01Å, соответственно), который расположен перпендикулярно плоскости треугольника ReFeRe. Обе связи C=C этого металлоцикла координированы с обоими атомами Re. В результате бидентатного донирования "ацетиленовая" связь C(8a)-C(1a), составляющая ферраинденовый цикл, удлиняется до 1,43Å, а "ареновая" связь C(7a)-C(2a) - до 1,51Å. Такой двухэлектронный четырехцентровый тип взаимодействия лиганд-металл обеспечивает каждому атому металла кластера VI 18-ти электронную насыщенную оболочку. Можно предположить, что образованию ферраинденовой системы в этом кластере предшествует ацетилен-винилиденовая перегруппировка лиганда с последующим орто-металлированием фенила и включением атома железа в цикл. Отщепившийся при этом протон присоединяется к C_4 атому винилидена, на котором имеется слабый отрицательный заряд.

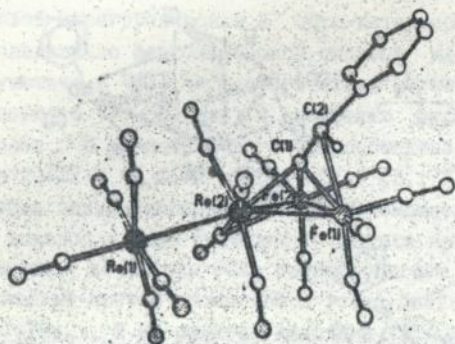


Рис. 4. Молекулярная структура
 $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{ReFe}_2(\mu^3-\text{C}=\text{CHPh})(\mu-\text{CO})(\text{CO})_9$
 (IV)

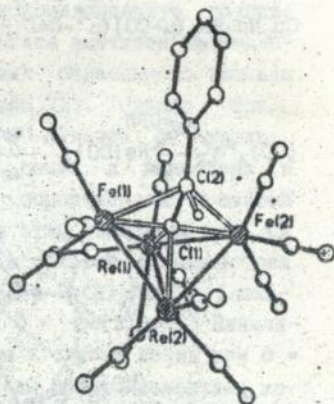


Рис. 5. Молекулярная структура
 $\text{Re}_2\text{Fe}_2(\mu^4-\text{C}=\text{CHPh})(\mu-\text{CO})(\text{CO})_{12}$ (V)

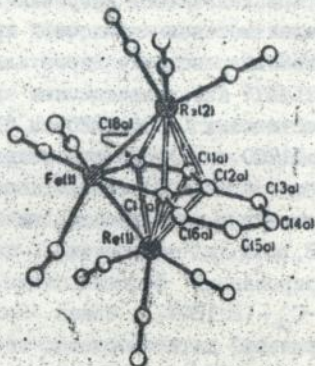
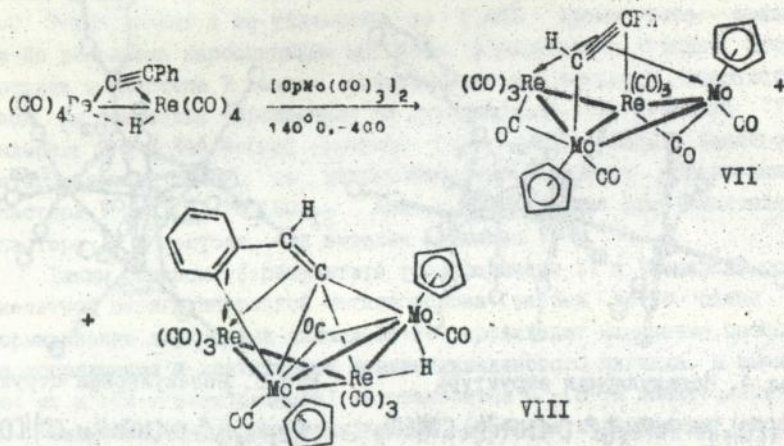


Рис. 6. Молекулярная структура.
 $\text{Re}_2\text{Fe}(\mu^3-\text{CH}=\text{CHPh})(\text{CO})_9$ (VI)

2. Координация фенилацетилена с металлоостовом Re_2Mo_2 .

При взаимодействии в кипящем о-ксилоле комплекса I с димером $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ (генерирующим $(\text{CO})_2\text{CrMo}(\text{CO})_2$) образуются два комплекса: $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}_2(\mu^4, \eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_8$ (VII) и $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-C}\equiv\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-H})(\text{CO})_7$ (VIII)



В первые 5 часов реакции преимущественно образуется кластер VII, (выпадает при охлаждении из раствора в виде черных кубических кристаллов), который при дальнейшем нагревании декарбонируется в комплекс VIII (выделен методом колоночной хроматографии в виде черно-зеленых устойчивых на воздухе кристаллов). В ИК-спектре кластера VII присутствуют характерные полосы терминальных ($2035\text{-}1985\text{ см}^{-1}$) и мостиковых ($1860, 1825\text{ см}^{-1}$) CO-групп, координированной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (1760 см^{-1}), цикlopentadiенильного (1010 и 830 см^{-1}) и бензольного ($760, 695\text{ см}^{-1}$) колец. По данным PCA (рис. 7) кластер VII содержит металлоостов типа "сабочка" с короткой связью Re-Mo $3,105\text{ \AA}$ в основании, параллельно которой ориентирован "регенерированный" фенилацетилен, образующий σ -связи Re-C_β ($2,155\text{ \AA}$) и Mo-C_α ($2,169\text{ \AA}$). Связь $\text{C}\equiv\text{C}$ координирована с атомами Re и Mo в "крыльях" металлоостова, вследствие чего сильно удлинена ($1,471\text{ \AA}$) за счет μ^4, η^2 -взаимодействия. При таком способе координации фенилацетиленовый лиганд формально доминирует в систему кластера VII секстет электронов, что (наряду с образованием трех новых связей Re-Mo) обеспечивает электронную насыщенность каждого атома металла, компенсируя электронный дефицит,

возникающий в результате потери четырех CO-лигандов.

Отщепление двух молекул CO от кластера VII приводит к глубокой трансформации фенилацетиленового лиганда в координационной сфере металлоостова Re_2Mo_2 . Согласно данным PCA (рис. 2) в кластере VIII фенилацетилен изомеризуется в молибдоинденильный группировку (σ -связи Mo-C 2,10 и 2,12Å) в результате ацетилен-винилиденной перегруппировки и орто-металлирования бензольного кольца (аналогично ферроиндененовой системе кластера VI). Однако, присутствие в VIII четвертого атома металла, в отличие от трехядерного VI, приводит к внедрению атомов вольфрама и молибдена в связь C-H промежуточного молибдоиндена с образованием σ -связей $\text{Re}(2)-\text{C}(1)$ (2,01Å) и $\text{Mo}(2)-\text{C}(1)$ (2,17Å), а атом водорода от C_d атома винилиденного лиганда перемещается в область металлоостова и выявлен в виде гидридного мостика при связи $\text{Re}(2)-\text{Mo}(2)$ (локализован по данным PCA, острый синглет при $\delta = -13,31$ м.д.) Винилиденный протон проявляется узким синглетом в слабых полях при $\delta = -7,78$ м.д. В ИК-спектре кластера VIII найдены полосы валентных колебаний концевых ($2075-1880 \text{ см}^{-1}$) и мостиковой (1805 см^{-1}) групп CO, а также π -винилиденной связи C=C при 1450 см^{-1} . В отличие от ферроиндененового цикла в VI, молибдоинденильный цикл в VIII координирован за счет кратных связей ацетиленового (C(3)-C(8)) и олефинового (C(1)-C(2)) фрагментов только с одним атомом $\text{Re}(1)$, при этом удлиняясь до 1,51Å и 1,48Å, соответственно. Следует отметить структурную близость ферроиндененового и молибдоинденильного лигандов, включенных в металлотреугольник ReMRe (M = Fe, Mo).

Т. образом, в ходе изомеризации VII-VIII, сопровождающейся потерей двух молекул CO, наблюдается глубокая перестройка лиганда, вызванная необходимостью компенсировать возникший на металлоостове дефицит электронной плотности - мостиковый фенилацетилен, формально 6-ти электронный донор превращается в μ -орто-металлированный фенилвинилиденный и μ -гидридный мостиковый лиганды, донирующие в сумме 8 электронов.

3. Димеризация фенилацетилена на металлоостове Re_2Ni_2 .

Из продуктов реакции I с никелеценом в кипящем о-ксидоле были выделены два тетраядерных комплекса состава $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6$: $(\mu^4-\text{C}=\text{CPh})(\mu-\text{CO})$ (IX) и $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu^4-\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh})$ (X)

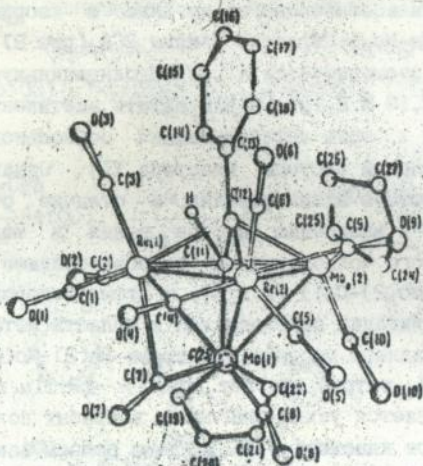


Рис.7. Молекулярная структура

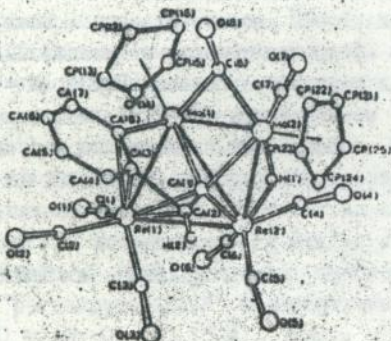
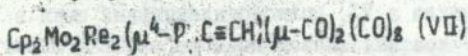
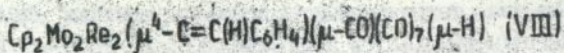
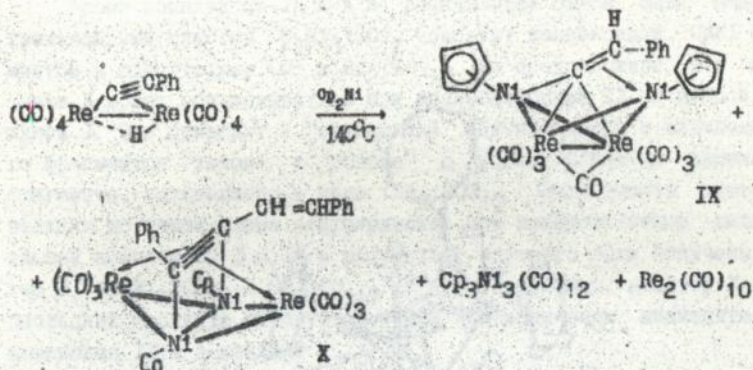
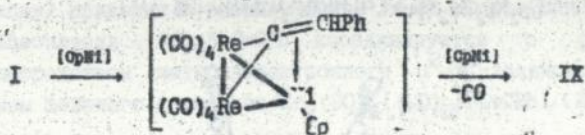


Рис.8. Молекулярная структура





Подобно V кластер IX (рис. 9) содержит в основании металлоостова "бабочки" связь Re-Re, дополненную карбонильным мостиком, но карбеновый атом C(1) μ^4 -фенилвинилиденового лиганда образует три σ -связи с треугольником Re_2Ni , а связь C=C координирована со вторым атомом Ni, удлиняясь при этом до 1,43Å, что характерно для μ^4 -связанных винилиденовых лигандов. Предположительный путь образования кластера IX из I и Cp_2Ni можно представить в виде схемы:



Отметим, что при проведении реакции в бензоле выход комплекса IX значительно увеличивается. В кластере X, который является основным продуктом реакции, по данным РСА (рис. 10) строение металлоостова таково, что в основании "бабочки" располагается связь Ni-Ni а "крылья" образованы фрагментами $\text{Re}(\text{CO})_3$. В качестве органического лиганда кластер X содержит молекулу $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHPh}$, координированную со всеми 4-мя атомами металлов за счет тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ по μ^4, η^2 -типу. При этом образуются две короткие σ -связи Ni-C (1,88Å и 1,95Å), которые неэквивалентны из-за различия заместителей при ацетиленовой группировке, а атомы Re осуществляют дативное взаимодействие с π -орбиталями ацетиленовой связи (Re-C в среднем - 2,25Å). В результате чего связь $\text{C}\equiv\text{C}$ удлиняется до 1,48Å и у каждого атома металла возникает формально заполненная электронная оболочка. Координация такого типа наблюдалась для вышеописанного кластера VII.

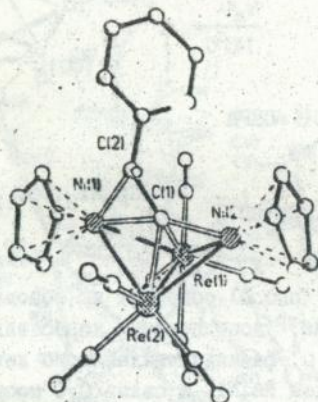


Рис.9. Молекулярная структура
 $\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\mu^4\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6$ (IX)

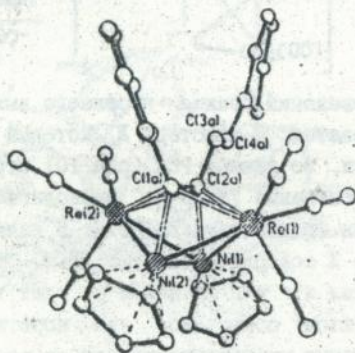
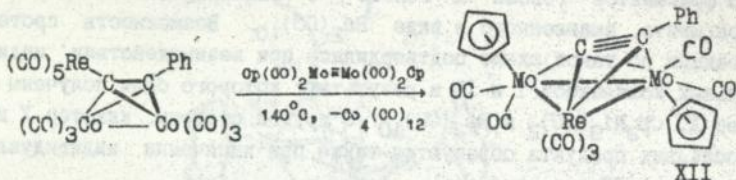


Рис.10. Молекулярная структура
 $\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\mu^4\text{-PhC}\equiv\text{C-CH=CHPh})(\text{CO})_6$ (X)

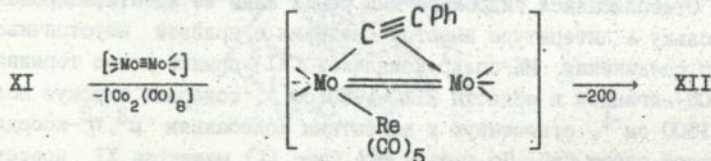
Попытка нарастить металлоостов комплекса XI путем присоединения к нему электронодефицитного $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$, привела к переметаллированию с заменой групп $\text{Co}(\text{CO})_3$ на изолобальные $\text{CrMo}(\text{CO})_2$ - основным продуктом реакции в кипящем о-ксилоле является трехъядерный кластер $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}(\text{CO})_7(\mu^3, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$ (XII).



В ИК-спектре комплекса XII (устойчивые на воздухе кристаллы темно-коричневого цвета) помимо полос ν_{CO} в области $2040\text{--}1920\text{см}^{-1}$ имеется полоса при 1840см^{-1} , отнесенная к μ^3, η^2 -координированной связи $\text{C}\equiv\text{C}$.

Согласно PCA (рис. 12) кластер XII содержит металлоостов Mo_2Re ($\text{Re-Mo}(1)$ $3,064\text{\AA}$, $\text{Re-Mo}(2)$ $2,878\text{\AA}$, $\text{Mo}(1)\text{--Mo}(2)$ $3,113\text{\AA}$), причем ацетиленидная группа $\text{-C}\equiv\text{CPh}$ образует σ -связь не с атомом Re , а с атомом $\text{Mo}(1)$ ($2,01\text{\AA}$) и слабо координирована с атомами Re и $\text{Mo}(2)$, на что указывает ее укорочение по сравнению с кластером XI до $1,29\text{\AA}$.

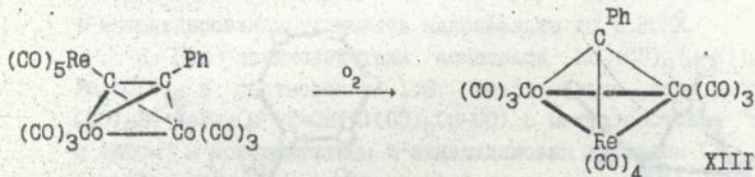
Учитывая, что протон изолобален фрагменту $\text{Re}(\text{CO})_5$, образование кластера XII из XI с большой осторожностью можно представить как переметаллирование XI, сопровождающееся окислительным присоединением ацетиленда $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{CPh}$ к молибдену (аналогично взаимодействию $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) с последующим декарбонилированием группировки $\text{Re}(\text{CO})_5$ до $\text{Re}(\text{CO})_3$ и внедрением рения по связи Mo-Mo .



На основании такого предположения становится понятной структурная близость комплекса I ("короткая" связь $\text{C}\equiv\text{C}$ и несимметричный гидридный мостик) и кластера XII (длина $\text{C}\equiv\text{C}$ $1,29\text{\AA}$ и неодинаковость длин связей Re-Mo).

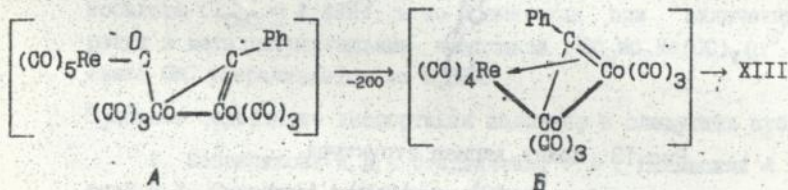
Мы обнаружили, что выдерживание гексанового раствора класте-

ра XI на воздухе при комнатной температуре в течение 2 суток приводит к образованию нового комплекса $\text{Co}_2\text{Re}(\text{CO})_{10}(\mu^3\text{CPh})$ (XIII)



Соединение XIII представляет собой кристаллы вишнево-коричневого цвета, устойчивые на воздухе. ИК-спектр комплекса XIII содержит полосы ν_{CO} в области $2090-1940 \text{ см}^{-1}$, ν_{CPh} фенила при 685 и 665 см^{-1} . Геометрия комплекса установлена методом PCA (рис. 13). Кластер XIII представляет собой пирамиду, в основании которой располагается металлотреугольник ReCo_2 со связями Co-Co ($2,526 \text{ \AA}$) и Re-Co ($2,694 \text{ \AA}$ и $2,701 \text{ \AA}$). Вершину пирамиды образует апикальный атом углерода, связанный посредством σ -связей со всеми тремя атомами металлов: Re-C ($2,141 \text{ \AA}$), Co-C ($1,78$ и $2,030 \text{ \AA}$).

Преобразование XI \rightarrow XIII, по-видимому, происходит путем окисления ацетиленидного лиганда кислородом воздуха аналогично окислению ацетиленид-содержащих дикобальтовых комплексов состава $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) в μ^3 -карбиновые кластеры $\text{Co}_2\text{M}(\text{CO})_7(\mu^3\text{-CPh})$, описанному в работах Варенкампа с сотр. По аналогии с предложенной ими схемой, можно предположить, что окисление C_α -атома комплекса XI сопровождается разрывом связей $\text{C}\equiv\text{C}$, Re-C и Co-C , а фрагмент $\text{Re}(\text{CO})_5$ мигрирует в область металлоостова с образованием связи Re-Co . Отщепление возникшей CO группы и дехарбонилирование группировки $\text{Re}(\text{CO})_5$ в интермедиате А до $\text{Re}(\text{CO})_4$ с последующей координацией связи Co-CPh с атомом Re приводит к интермедиату Б, близкому по геометрии к кластеру XIII.



АНБ им. В. Стефанки
АН УРСР

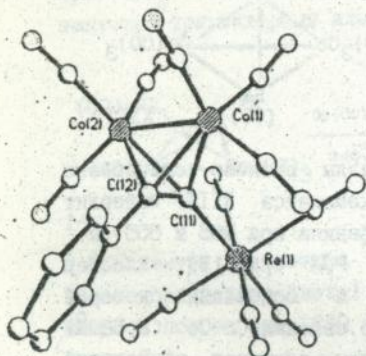


Рис. II. Молекулярная структура
 $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CO})_5\text{ReC}\equiv\text{CPh}]$ (XI)

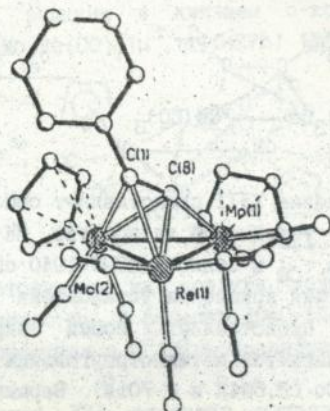


Рис. I2. Молекулярная структура
 $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Re}(\mu^3\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})_7$ (XII)

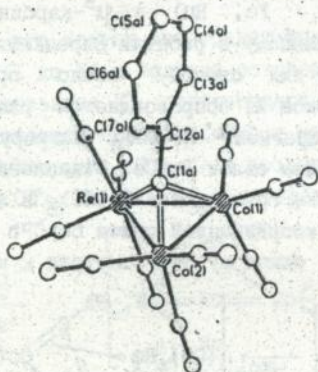


Рис. I3. Молекулярная структура
 $\text{Co}_2\text{Re}(\mu^3\text{-CPh})(\text{CO})_{10}$ (XIII)

ВЫВОДЫ

4. Связь $\text{C}\equiv\text{C}$ в ацетилендигидридных комплексах $(\text{CO})_6\text{Re}_2\text{L}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{MeCN}, \text{PhN}$) слабо π -координирована, удлиняясь максимально до $1,252\text{\AA}$.

2. При взаимодействии комплекса $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в соотношении 1:2, первоначально образуется кластер $(\text{CO})_9\text{Re-FeFe}_2(\mu^3\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})$ с металлоостовом "треугольник с шипом" и монодентатным π -винилиденовым лигандом ($l_{\text{C}=\text{C}} = 1,29\text{\AA}$), трансформирующимся в бидентатный винилиденовый ($l_{\text{C}=\text{C}} = 1,45\text{\AA}$) в координационной сфере "металлобабочки" кластера $\text{Re}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-C}\equiv\text{CPh})$; соотношение реагентов 1:1 приводит к кластеру $\text{Re}_2\text{Fe}(\text{CO})_9(\mu^3\text{-CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4)$ с металлоцепью ReFeRe и ферраинденовым фрагментом, "олефиновая" ($1,43\text{\AA}$) и "ареновая" ($1,51\text{\AA}$) $\text{C}=\text{C}$ -связи которого координированы с обоими атомами рения.

3. Присоединение комплекса $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})$ по тройной связи $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ димера $(\text{CrMo}(\text{CO})_3)_2$ приводит к "регенерации" фенилацетилена в координационной сфере кластера $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu^4, \eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C})(\text{CO})_8$ со связью Re-Mo в основании остова "металлобабочки", который сохраняется при декарбонилировании этого кластера, сопровождающемся глубокой трансформацией ацетиленового лиганда в молибдоинденила, структурно подобного ферраиндену.

4. Основным продуктом взаимодействия фенилацетилендигидридного дирениевого комплекса с никелеценом является кластер $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-PhC}\equiv\text{C-CH}=\text{CPh})$ образовавшийся из кластера $\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-CO})$ превращение которого сопровождается перегруппировкой "металлобабочки" с основанием Re-Re в аналогичный металлоостов с основанием Ni-Ni .

5. Ацетилендигидридный лиганд сильно активирован в комплексе $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CO})_5\text{ReC}\equiv\text{CPh}$, за счет μ^2, η^2 -координации с атомами кобальта ($l_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,43\text{\AA}$), в то время как при "включении" атома рения в металлотреугольник комплекса $\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Re}(\text{CO})_7(\mu^3, \eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$ связь $\text{C}\equiv\text{C}$ укорачивается до $1,29\text{\AA}$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Шапошникова А. Д., Сгадниченко Р. А., Пасынский А. А., Бельский В. К. Синтез и строение молибденренийсодержащих кластеров с мостиковым фенилацетиленом // XVI Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск. 1987. С. 67.

2. Shaposhnikova A.D., Stadnichenko R.A., Belsky V.K., Ere-
menko I.L., Pasyanskiy A.A. Activation of phenylacetylene in com-
plexes with Re_2 and Re_2Mo_2 framework//XIII Intern. Conference of
Organometallic Chemistry. Abstracts. Torino (Italy). 1988. P. 37.

3. Шапошникова А.Д., Стадниченко Р.А., Бельский В.К.,
Пасынский А.А. Синтез и молекулярная структура гетерометалли-
ческого кластера с остовом "бабочки" Re_2Mo_2 и фенилацетиленовым
мостиком// Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987. N 8. С. 913-914.

4. Шапошникова А.Д., Стадниченко Р.А., Бельский В.К.,
Еременко И.Л., Пасынский А.А. Превращения фенилацетиленов в
комплексах с остовами Re_2 и Re_2Mo_2 , как модели каталитических
реакций алкинов в присутствии катализаторов// IV Всесоюзная
конференция по металлоорг. химии. Тез. докл. Казань. 1988. С. 275.

5. Шапошникова А.Д., Стадниченко Р.А., Бельский В.К.,
Пасынский А.А. Синтез и молекулярные структуры биядерных
ацетиленид-гидридных комплексов рения и тетраядерного
молибден-ренийсодержащего кластера с мостиковым фенилацетиленом//
Металлоорг. химия. 1988. Т:1, N 4. С. 945-951.

6. Стадниченко Р.А., Траб М.В. Необычные превращения алкинов
в гетерометаллических кластерах с остовами Re_2Mo_2 и Ni_2Mo_2 //
Обл. научно-практическая конф. мол. хим. ученых-химиков. Тез. докл.
Донецк. 1989. С. 68.

7. Шапошникова А.Д., Стадниченко Р.А., Пасынский А.А., Ере-
менко И.Л., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. Превращение фенилацети-
лена в координационной сфере гетерометаллического кластера
 $Cr_2Mo_2Re_2(CO)_7$ ($\mu-CO$)($\mu^4-C-C(H)C_6H_5$)($\mu-H$)// Металлоорг. химия.
1989. T. 2, N 4. С. 932-933.

8. Shaposhnikova A.D., Kamalov G.L., Stadnichenko R.A.,
Pasyanskiy A.A., Eremanko I.L., Struchkov Yu.T., Yanovsky A.I.,
Petrovsky P.V.// Transformation of phenylacetylene in to
ortho-metallated phenylvinylidene cluster having a Re_2Mo_2 core;
molecular structure of $Cr_2Mo_2Re_2(\mu^4-C-C(H)C_6H_5)(\mu-H)(\mu-CO)(CO)_7$ //
J. Organometal. Chem. 1989. V. 378. P. 67-72.

9. Shaposhnikova A.D., Kamalov G.L., Stadnichenko R.A.,
Pasyanskiy A.A., Eremanko I.L., Nefedov S.E., Struchkov Yu.T.,
Yanovsky A.I. Phenylacetylene transformations in clusters with
 Re_2Fe and Re_2Ni_2 core. Synthesis and molecular structure of Re_2Fe
 $(CO)_9(\mu^3, \mu^4-CH=CH-C_6H_5)$ and $Cr_2Ni_2Re_2(CO)_6(\mu^4-PhC\equiv C-CH=CHPh)$ //
J. Organometal. Chem. 1991. V. 405. P. 111-120.

10. Шапошникова А. Д., Стадниченко Р. А., Камалов Г. Л., Пасынский А. А., Еременко И. Л. Применение ^1H ЯМР и масс-спектрологии при идентификации структур гетерометаллических кластеров с остовом Re_2Mo_2 // X Всесоюзное совещание физические методы в металлоорганической химии. Тез. докл. Кишинев. 1990. С. 238.

11. Шапошникова А. Д., Стадниченко Р. А., Камалов Г. Л., Пасынский А. А., Еременко И. Л., Нефедов С. Е. Превращение фенилацетилен в гетерометаллических кластерах с остовом Re_2Fe , Re_2Fe_2 и Re_2Ni_2 . // V Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Тез. докл. Рига. 1991. С. 334.

12. Еременко И. Л., Пасынский А. А., Нефедов С. Е., Катугоч А. С., Колобков Б. И., Шапошникова А. Д., Стадниченко Р. А., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Синтез и молекулярные структуры биядерных карбонильных комплексов рения, содержащих мостиковый азобензол в сочетании с тиолатными, ацетилендигридными или фениламидными мостиковыми лигандами // Журн. неорг. хим. 1992. Т. 37, № 3. С. 574-582.

13. Шапошникова А. Д., Стадниченко Р. А., Камалов Г. Л., Пасынский А. А., Еременко И. Л., Нефедов С. Е., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Образование и превращения фенилвинкилиленовых гетерометаллических кластеров // V Всесоюзная конференция по химии карбенов. Тез. докл. Москва. 1992. С. 62.

14. Shaposhnikova A.D., Stadnichenko R.A., Drab M.V., Kamalov G.L., Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Nefedov S.E., Struchkov Yu.T. Transformation of alkynes in heterometallic clusters with Re_2Fe , Re_2Ni_2 and Mo_2Ni_2 core // XV-th Intern. Conference on Organometallic Chemistry. Abstracts. Warsaw (Poland). 1992. P. 241

15. Shaposhnikova A.D., Stadnichenko R.A., Drab M.V., Kamalov G.L. Activation of alkynes in heterometallic clusters with Re_2Fe , Re_2Ni_2 and Mo_2Ni_2 core // VII-th Intern. Symposium on Homogeneous Catalysis. Abstr. Amsterdam (Netherlands). 1992. P. 263.

16. Shaposhnikova A.D., Stadnichenko R.A., Drab M.V., Kamalov G.L. Transformation of alkynes in heterometallic clusters with Re_2Fe , Re_2Fe_2 and Re_2Ni_2 core // VII-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Abstracts. Tokyo. (Japan). 1992. P. 196.

521
470207

Ав 26.560

Полп.к.печ. и 14.01.92г. Формат 60x841/16.
Об"ем I, Суч. изл. л. I, 5п. л. Заказ № 53. Тираж 100 экз.
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.
Ленина 49.