

На правах рукописи

Крупеня  
Дмитрий Викторович



**Кластеры переходных металлов,  
содержащие функционализированные фосфины,  
структура и динамическое поведение.**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2005 г.

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент  
Туник Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, доцент  
Беляев Александр Николаевич

доктор химических наук, профессор  
Суглобов Дмитрий Николаевич

Ведущая организация:

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

Защита состоится 16 февраля 2006 г. в 15<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета Д-212.232 41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:  
199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В. О., д. 41.

С диссертаций можно ознакомиться в библиотеке имени А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан 16 декабря 2006 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

(М. Д. Бальмаков)

10064  
1340

3

## Общая характеристика работы

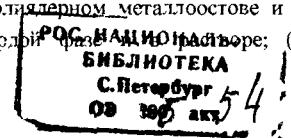
### Актуальность темы.

Катализ комплексами переходных металлов является важным направлением современной химии и широко используется во многих областях химической промышленности, таких как фармацевтика, парфюмерия, пищевая промышленность и сельское хозяйство. Более 80% (в стоимостном выражении) продуктов химического производства сейчас получаются при помощи разнообразных катализитических процессов. Повышение эффективности уже существующих катализитических систем и разработка новых типов катализаторов, в том числе и для проведения асимметрического катализа, представляет собой одну из наиболее актуальных задач академической науки в этой области химии.

В числе гомогенно-катализитических систем в настоящее время большинство составляют катализаторы на основе моноядерных коомплексов переходных металлов. Последние разработки катализитических систем тонкого органического синтеза показали, что эффективность катализаторов может быть существенно повышена при использовании комплексов содержащих хемилабильные лиганда. Такие лиганда, одна из донорных функций которых в мягких условиях способна обратимо декоординироваться, генерируя на атоме металла координационную вакансию, позволяют в мягких условиях получить активную форму катализатора, тем самым понижая энергоемкость процесса и повышая его селективность (стереоселективность). Еще одним перспективным классом соединений, которые уже находят применение в гомогенном катализе, являются кластеры переходных металлов (КПМ). Координация субстратов на полиметаллическом остове кластера открывает принципиально новые возможности в трансформации органических соединений в катализитических реакциях. Кроме того, в отличие от моноядерных координационных соединений, асимметрическая индукция КПМ может быть обусловлена не только в влиянием хиральных лигандов, но и асимметрией кластерного ядра, имеющего собственную структуру. Однако до настоящего времени попытки использования хиральных кластеров в асимметрическом катализе ограничивались изучением каталитической активности тетраэдрических гетерометаллических комплексов, а кластеры переходных металлов, содержащие хемилабильные лиганда не были исследованы вовсе. Поэтому синтез кластеров, содержащих хемилабильные лиганда, исследование их структуры, динамических свойств, хемилабильного поведения и каталитической активности несомненно является актуальной задачей современной координационной химии.

### Цель работы.

Целью настоящей работы является (а) синтез кластерных соединений содержащих функционализированные фосфины (в том числе и хиральные), в состав которых входят такие дополнительные координирующие функции как двойная углерод-углеродная связь, меркаптановая группа, атомы серы и азота в гетероциклах, (б) исследование способов координации этих лигандов на полигидраторганическом остове и определение структуры полученных соединений в твердой фазе; (в) изучение



хемилабильного поведения дополнительных координирующих функций этих тигандов в полученных кластерных комплексах.

**Научная новизна.** Детально исследовано динамическое поведение алкенилфосфиновых лигандов в замещенных производных кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ . Установлена структура образующихся при координации изомеров и механизм процесса изомеризации. Доказано хемилабильное поведение координированных тигандов. Измерены кинетические характеристики процесса изомеризации и установлено, что появление заместителей при двойной связи алкенилфосфинового лиганда приводит к значительной лабилизации этой донорной функции. Обнаружено, что полученные кластеры с координированными алкенилфосфиновыми лигандами являются катализаторами реакции изомеризации аллилового спирта в пропаналь

Установлен первый пример хелатной координации функционализированного фосфинового лиганда (2-метилтиофенил)дифенилфосфина на кластере  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ . Обнаружено хемилабильное поведение фосфинооксазолиновых лигандов при координации на кластерах  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  и  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ , при этом показано, что координация хирального оксазолинового лиганда (*(S)*-4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина на кластере  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  идет со 100% диастереоселективностью

**Практическая ценность.** Полученные результаты могут быть использованы для разработки нового класса катализаторов на основе кластеров переходных металлов, содержащих хемилабильные функционализированные фосфиновые лиганды, в том числе и каталитических систем асимметрического синтеза

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- внутримолекулярная миграция двойной связи при координации алкенилфосфинов на ядре кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
- структура изомеров и механизм процесса изомеризации кластеров  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CHR})$ , влияние заместителей при двойной связи в координированных алкенилфосфинах на скорость процесса изомеризации
- каталитическая активность соединений  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CNR})$  в реакции изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид
- хемилабильное поведение оксазолинфосфиновых лигандов при координации на кластерах  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$
- 100% диастереоселективность координации *(S)*-4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина на кластере  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})$ .

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлялись на IV Всероссийская конференция по химии кластеров в Иваново (2004 г), а также на III научной сессии УНДХ СПбГУ в Санкт-Петербурге (2004 г.)

**Работа выполнена при поддержке** грантов Конкурсного Центра Фундаментальных Естествознания (2004 г), Министерства образования Российской Федерации (2004-2005 г.), РФФИ 05-03-33266, The Royal Society Grant for International Projects (University of Liverpool-SPbGU)

**Объём и структура диссертации.** Материалы диссертации изложены на 178 страницах. Работа иллюстрирована 92 рисунками, содержит 11 таблиц Список литературы включает 172 наименования

## Основное содержание работы

### **Введение**

Показана научная новизна и практическое значение проводимых исследований для современной химии карбонильных кластеров. Определены направления исследований

### **1. Обзор литературы**

Обзор литературы состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен катализу комплексами переходных металлов и, в частности, асимметрическому катализу. Во втором разделе рассмотрены кластеры с центром планарной хиральности. Третий раздел посвящен концепции хемилабильности.

### **2. Экспериментальная часть**

Экспериментальная часть содержит следующие основные разделы:

- взаимодействие кластера с алкенилфосфинами;
- синтез кластеров с функционализированными фосфинами, содержащими атомы серы и атомы азота в качестве дополнительной донорной функции;
- определение активационных параметров динамических процессов в алкенилфосфиновых производных кластера  $Rh_6(CO)_{16}$ .

Приводится подробное описание всех процедур по синтезу и выделению впервые полученных соединений. Для структурной характеризации и идентификации полученных комплексов использовались рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, CHN-анализ, методы полидимерной ЯМР спектроскопии ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{13}C$ , COSY, NOESY, EXSY), ИК-спектроскопия.

### **3 Основные результаты**

#### **3.1. Взаимодействие кластера $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$ с алкенилфосфинами**

##### **3.1.1 Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$ с аллил-, бутенил- и пентенилдифенилфосфином.**

Исследование взаимодействия алкенилфосфинов ( $Ph_2P(CH_2)_nCH=C(H_2)$ ) с чабильными кластерами  $Rh_6(CO)_{16-x}(NCMe)_x$  показало, что протекающие в системе реакции можно представить в виде общей схемы 1.

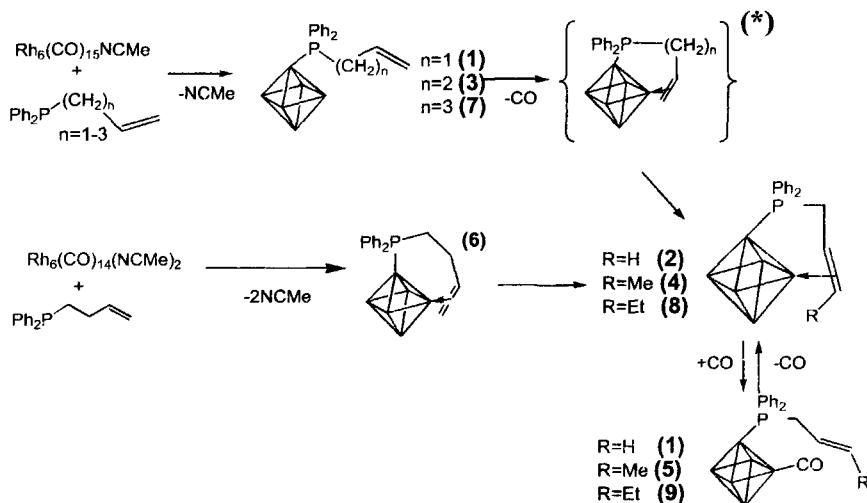


Схема 1. Взаимодействие кластеров  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16-x}(\text{NCMe})_x$  с аткенилфосфинами

Взаимодействие кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_6\text{NCMe}$  с аткенилфосфинами протекает в две стадии, при этом на первой стадии происходит монодентатная координация лиганда с образованием комплексов (**1,3,7**), нагревание которых приводит к отщеплению молекулы CO и образованию продуктов (**2,4,8**), в которых лиганд координирован в мостиковой позиции через атомы фосфора и двойную связь алтильной функции. Важной особенностью исследованных реакций является то, что взаимодействие  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  с 3-бутенилдифенилфосфином и 4-пентенилдифенилфосфином дает нестабильные мостиковые интермедиаты (\*), содержащие координированную концевую двойную связь. В условиях реакции эти интермедиаты быстро изомеризуются со сдвигом двойной связи в алтильное положение, давая таким образом устойчивый шестичленный диметаллоциклик. В случае 3-бутенилдифенилфосфина этот интермедиат (**6**) был выделен и спектрально (ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопия ЯМР) охарактеризован при проведении реакции лиганда с кластером  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{NCMe})_2$  при пониженной температуре. Как и ожидалось, кластер (**6**) является кинетическим продуктом реакции и при стоянии в растворе претерпевает изомеризацию и превращаясь в термодинамически стабильное соединение (**4**). Движущей силой такого процесса является образование менее стерически напряженного шестичленного диметаллоцикла.

Структуры соединений (4) и (8) в твёрдой фазе были определены методом РСА (Рис. 1). Они совпадают со структурой описанного ранее<sup>\*</sup> соединения (2) с точностью до наличия метильного и этильного заместителей у двойной связи в транс-положении, соответственно.

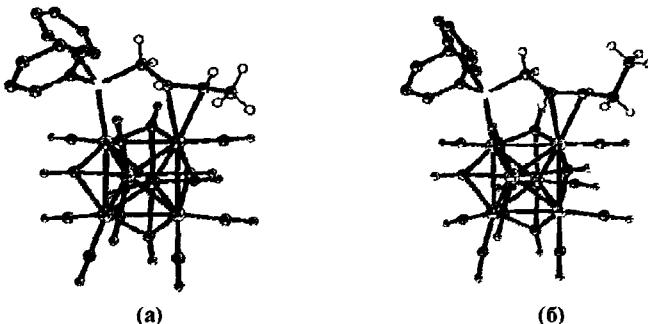


Рисунок 1. ORTEP диаграммы кластеров  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3)$  (а) и  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5)$  (б).

Было показано, что алкенилфосфиновые лиганда при координации на ядре  $\text{Rh}_6$  проявляют хемилабильное поведение, то есть две донорные функции этих лигандов обладают существенно разными свойствами одна (атом фосфора) прочно связана с атомом металла, а вторая (двойная связь алкильной группы) является лабильной и в присутствии в растворе свободных двухэлектронных лигандов способна обратимо замещаться. Насыщение растворов соединений (2), (4) и (8) моноокисью углерода приводит к образованию продуктов (1), (5), (9), в которых лиганд координирован только через атом фосфора. Незначительное нагревание в отсутствии СО возвращает систему к продуктам бидентатной мостиковой координации через атом фосфора и двойную связь.

### 3.1.2. Динамическое поведение (2), (4) и (8) в растворе.

Нами было установлено, что соединение (2) существует в растворе в виде двух изомеров, находящихся в равновесии. Эти изомеры различаются ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера, как это показано на схеме 2.

Методом  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY ЯМР (рис. 2i) спектроскопии было проведено отнесение всех сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре смеси изомеров соединения (2), а  $^1\text{H}$  EXSY (рис. 2ii)

\* Помогайло С. И., Чуев И. И., Джардимилиева Г. И., Ярмоленко А. В., Макаев В. Д., Алдошин С. М., Помогайло А. Д. "Получение и реакционная способность металлокомплексов мономеров. Сообщение 51. Синтез и молекулярная структура кластерсодержащего комплекса  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu,\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ " Изв. Ак. Наук, сер. хим., 6 (1999) 1185-88

эксперимент показал, что в ходе процесса изомеризации не происходит внутримолекулярной миграции атомов водорода в аллильном фрагменте

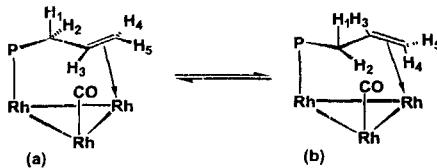


Схема 2. Способы координации алилфосфина на одной из граней кластера

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

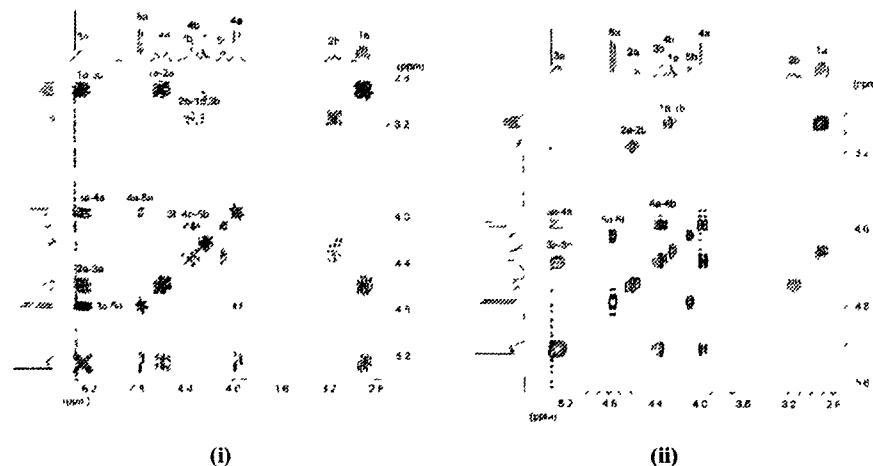


Рисунок 2.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (i) и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  XSY (ii) ЯМР спектры  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ , нумерация сигналов соответствует нумерации протонов в изомерах (a) и (b), схема 2

На основании полученных данных было предложено два возможных механизма изомеризации (схема 3): диссоциативный (D) и согласованный (Con).

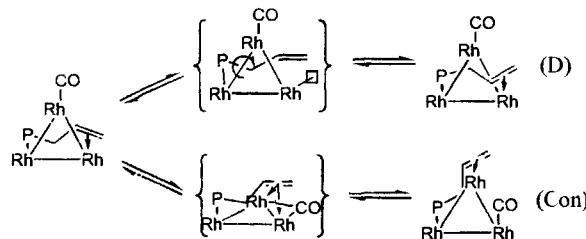
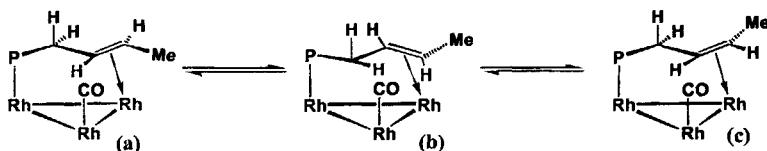


Схема 3. Возможные механизмы изомеризации  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

Диссоциативный механизм предполагает на промежуточном этапе декоординацию двойной связи аллильного фрагмента с образованием на атоме родия координационной вакансии, вращение вокруг связи Р-С и координацию двойной связи на том же атоме родия. Согласованный механизм заключается в одновременной чиргации координированной двойной связи и карбонильной группы между двумя соседними атомами родия, через промежуточное состояние с мостиковой координацией двойной связи и карбонильной группы.

На основе анализа  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектра было установлено, что соединение (4) в растворе существует в виде смеси 3-х изомеров. Изучение температурной зависимости  $^{31}\text{P}$  спектра ЯМР этого кластера показало, что два изомера быстро обмениваются между собой, а скорость их обмена с третьим изомером гораздо ниже. Полное отнесение сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре соединения, сделанное на основе анализа COSY спектра ЯМР, а также использование NOESY спектроскопии ЯМР позволили установить, что два мажорных изомера (а и б), как и в случае изомеров соединения (2), различаются ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера (**схема 4**). Заместители при двойной связи в мажорных изомерах находятся в транс-положении, тогда как в минорном изомере (с) они образуют цис-конфигурацию. Изомеру (с) может быть приписана структура изображенная на **схеме 4**.



**Схема 4.** Способы координации аллильного фрагмента над треугольной гранью кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3)$

Соединение (8) в растворе также существует в виде смеси трёх изомеров. По данным спектроскопии ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) их структура полностью аналогична структуре изомеров, показанных на **схеме 4**, и динамическое поведение принципиально не отличается от динамики обнаруженной в кластере (4).

В структуре кластеров (4) и (8), найденной в твёрдой фазе (**рис. 1**), заместители при двойной связи находятся в транс-положении, а ориентация двойной связи соответствует изомеру (а) (**схема 4**). По-видимому, такая ориентация лиганда над треугольной гранью кластера позволяет минимизировать невалентные контакты между  $\text{CH}_2$ -группой аллильного фрагмента лиганда и карбонильной группой у третьего атома родия, что делает изомер (а) более стабильным чем изомер (б) в растворе, и данная конформация существует преимущественно в твердой фазе.

### 3.1.3. Влияние структуры алкенилфосфинового лиганда на скорость изомеризации.

Ранее<sup>\*</sup> для кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$  было установлено, что в нем также присутствует равновесие между двумя изомерами, различающимися ориентацией координированной двойной связи над треугольной гранью кластера. Полученные факты указывают на то, что равновесия такого типа являются общим свойством алкенилфосфиновых лигандов при координации на ядре  $\text{Rh}_6$ . Анализ температурной зависимости  $^{31}\text{P}$  спектров ЯМР соединений (2), (4), (8) и  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$  дал возможность определить константы скорости изомеризации (a)  $\leftrightarrow$  (b) и активационные параметры соответствующих реакций (таблица 1).

**Таблица 1.** Константа скорости и активационные параметры процесса изомеризации (a)  $\leftrightarrow$  (b) для соединений  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2\text{PAlкенил})$ . В круглых скобках приведены погрешности определения активационных параметров

	Алкенильные заместители			
	-CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
k (с <sup>-1</sup> ) 298К	18	18	286	206
$\Delta H^\ddagger$ (кДж/моль)	80(5)	80(5)	91(7)	88(2)
$\Delta S^\ddagger$ (Дж/моль*К)	43(17)	41(18)	110(27)	93(9)
R (коэффициент корреляции)	0.988	0.993	0.984	0.998

Энタルпия активации для всех соединений совпадает в пределах погрешности измерений, что вполне согласуется с неизменностью энергии взаимодействия двойная связь-родиевый центр в этих соединениях. Неизменность энталпии активации при переходе от винильного заместителя к алильному указывает на то, что в обоих случаях образующиеся диметаллоциклы являются ненапряженными. Значения энтропии активации во всех случаях существенно положительны. Это свидетельствует о том, что в ходе процесса изомеризации реализуется диссоциативный механизм (схема 3, D), так как в этом случае декоординация алкенильного заместителя в переходном состоянии приводит к увеличению числа степеней свободы молекулы в целом. В случае согласованного механизма изомеризации обычно наблюдается нулевая или даже

\* Grachova F V, Haukka M , Heaton B T , Nordlander F , Pakkanen T A , Podkorytov I S , Tunik S P "The Structure and Dynamic Behaviour of Disubstituted Derivatives of [Rb<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>] Containing Heterobidentate Bridging Phosphine Ligands " Dalton Transactions , 2003, 2468-2473

отрицательная энтропия активации Энтропийные параметры изомеризации винил- и аллилфосфинового кластеров более чем в два раза ниже соответствующих значений для бутенил- и пентенилфосфинового аналогов. Такое различие вполне объяснимо, если принять во внимание, что во второй группе соединений метильный и этильный заместители при координированной двойной связи (в основном состоянии) испытывают заторможенное вращение из-за взаимодействия с соседними карбонильными группами. В переходном состоянии с декоординированной двойной связью стерические помехи снимаются, что приводит к увеличению числа степеней свободы и, соответственно, существенному росту энтропии активации. Именно энтропийный фактор определяет значительное увеличение скорости изомеризации в случае соединений (4) и (8) по сравнению с (2) и  $Rh_6(CO)_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2PCH=CH_2)$ .

### 3.1.4. Механизм реакции изомеризации.

Исследование кинетики изомеризации (a)  $\leftrightarrow$  (b) для соединений (2), (4), (8) и  $Rh_6(CO)_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2PCH=CH_2)$  показало, что во всех случаях реализуется диссоциативный механизм (схема 3, D), однако известно, что для карбонильных кластеров переходных металлов характерны процессы миграции карбонильного окружения по кластерному ядру, особенно, если в координационной сфере кластера присутствует координационная вакансия. Следует отметить, что мостиковая координация алкенилфосфинов на треугольной грани кластера дает планарно-хиральный  $Rh_3(P\text{-алили})$  фрагмент (схема 5), конфигурация которого определяется местом координации аллильного фрагмента по отношению к атому фосфора лиганда.

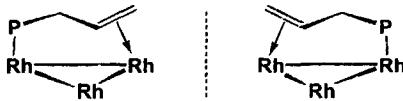


Схема 5. Центральная часть схемы 3, D, изображающая мостиковую координацию алкенилфосфина на грани Rh<sub>3</sub>-кластера.

Очевидно, что вопрос миграции координационной вакансии от одного атома родия к другому в ходе диссоциативной изомеризации (схема 6, I) является принципиально важным для стереохимии этих комплексов, причем такая миграция автоматически ведет к рацемизации центра планарной хиральности. Если же процесс декоординации-координации алкинильного заместителя идет на одном родиевом центре (схема 3, D), то стереоконфигурация кластера будет сохраняться.

Для выяснения, какой из механизмов изомеризации реализуется в действительности, была изучена температурная зависимость  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра соединения  $Rh_6(CO)_{14}(\mu_2,\kappa^3\text{-Ph}_2PCH=CH_2)$ . Эксперимент показал, что при температуре 45 °C наблюдается уширение сигналов карбонильных групп C(40)O-C(50)O-C(71)-C(81) и C(60)O, что можно объяснить как токальные обмены карбонильных лигандов у

соответствующих атомов родия. В то же время, если бы изомеризация (идущая с высокой скоростью при этой температуре) происходила с миграцией координационной вакансии по механизму I, карбонильные группы C(40)-C(61), C(80)-C(90), C(70)-C(91) становились бы симметрично-эквивалентными, и должно было бы наблюдаваться уширение их линий в ЯМР спектре. Отсутствие такого уширения однозначно свидетельствует в пользу того, что в изомеризации протекает по механизму II (схема 6) с сохранением стереооконфигурации алкенилфосфиновых производных  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ .

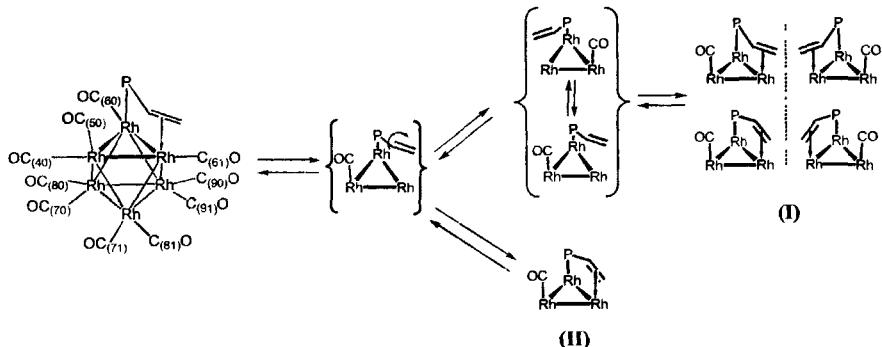


Схема 6.

### 3.1.5. Катализитическая изомеризация аллилового спирта

Проведенные ранее исследования<sup>\*</sup> показали, что кластер  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  является катализатором изомеризации аллилового спирта в пропаналь, причем активной формой катализатора является координационно ненасыщенная частица  $\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}$ , образующаяся при диссоциации ацетонитрильного лиганда. Однако стабильность катализатора невысока и после 100 катализитических циклов наблюдается полная потеря катализитической активности вследствие конверсии  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  в инертный кластер  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ . Было установлено, что соединения (2), (4) и (8) также являются катализаторами изомеризации аллилового спирта. Совершенно естественным является предположение, что в случае алкенилфосфиновых производных активной формой катализатора является частица с декоординированной двойной связью (схема 7).

Обратимость процесса декоординации делает такой катализатор значительно более устойчивым, и даже после 300 катализитических циклов в системе, содержащей кластер  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{Ph}_2\text{PAllyl})$ , не наблюдается разложения катализатора и потери катализитической активности.

\* Туник С.П., Власов А.В., Никольский А.Б., Кривых В.В., Рыбинская М.И., "Катализитическая изомеризация ненасыщенных соединений на родиевых кластерах  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{CH}_3\text{CN})$ , и образование кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\eta^2\text{-Лиен})$ " Металлоорг. Хим., 4, (1991) 586-594

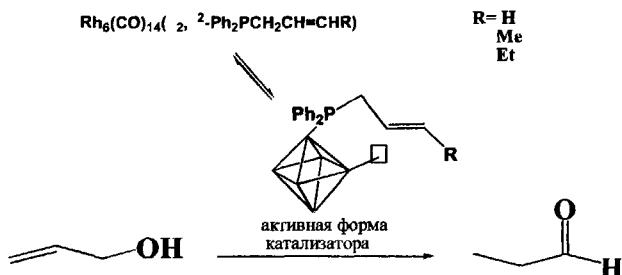
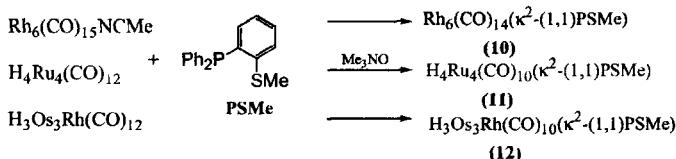


Схема 7. Каталитическая изомеризация аллилового спирта

### 3.2. Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ , $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ с серосодержащими функционализированными фосфинами ((P,S) лиганды).

В моноядерных соединениях на ряду с алкенилфосфиновыми лигандами хемилабильное поведение проявляют функционализированные фосфины с другими донорными группами, в частности, заместители, содержащие атом серы. Два таких лиганда, а именно (2-метилтиофенил)дифенилфосфин и (2-тиенил)дифенилфосфин, были выбраны для исследования их координации и динамического поведения на кластерном скелете. Выбор кластеров определялся тем, что все они являются катализаторами таких важных процессов органического синтеза как гидрирование и гидроформилирование. Введение в координационную сферу кластера функционализированного фосфина является одним из способов влияния на каталитическую активность этих соединений.

#### 3.2.1. Взаимодействие кластеров $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ , $H_4Ru_4(CO)_{12}$ и $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$ с (2-метилтиофенил)дифенилфосфином.



Кластеры  $Rh_6(CO)_{15}NCMe$ ,  $H_4Ru_4(CO)_{12}$  и  $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$  реагируют с (2-метилтиофенил)дифенилфосфином (PSMe), давая продукты замещения CO на P,S-координирующие функции лиганда. Реакции с кластерами  $Rh_6(CO)_{15}NCMe$  и  $H_3Os_3Rh(CO)_{12}$  идут при комнатной температуре, тогда как реакция с кластером  $H_4Ru_4(CO)_{12}$  требует окисления двух карбонильных групп N-окисью триметиламина. Структуры соединений (10) и (11) были установлены методом РСА (рис. 3), строение молекулы кластера (12) было предложено на основе анализа спектральных (ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР) данных.

Во всех исследованных кластерах лиганд **PSMe** дает хелатную координацию на одном из атомов металла кластерного ядра. Для гетерометаллического кластера (**12**) наблюдается только один изомер, с лигандом координированным по атому родия, что хорошо согласуется с общей тенденцией координации гетеролигандов на родиевом центре тетраэдрического металлоострова в этом кластере. Координированный лиганд в соединениях (**10**), (**11**), (**12**) не проявляет динамического поведения в шкале времени ЯМР спектроскопии. Насыщение раствора этих соединений газообразным CO не приводит к декоординации атома серы, что говорит об отсутствии хемилабильности **PSMe** лиганда в этих кластерах.

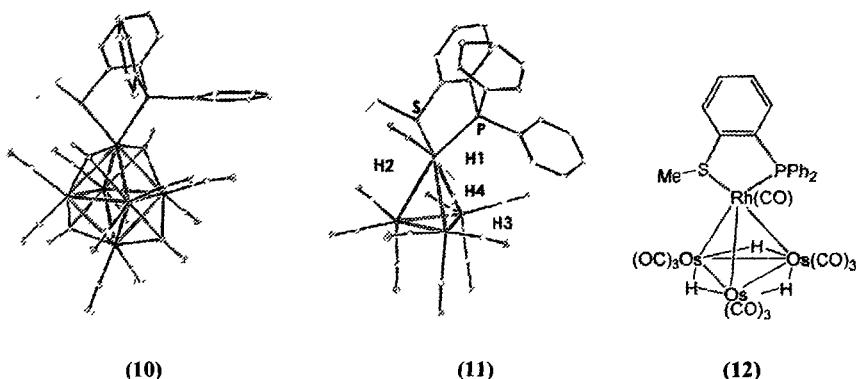


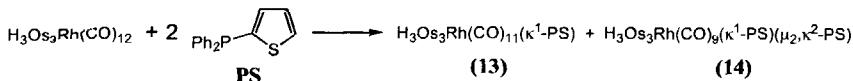
Рисунок 3 ОРТЕР тиаграммы кластеров (**10**) (**11**) и схематическая структура кластера (**12**)

Соединение (**10**) является первым примером хелатной координации фосфинового лиганда на кластере  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ , что, вместе с остальными примерами хелатной координации, указывает на то, что стереохимия донорных орбиталей координирующих функций лиганда не благоприятствует его координации в мостиковое положение.

### 3.2.2. Взаимодействие кластера $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ с (2-тиенил)дифенилфосфином.

В отличие от **PSMe** лиганда (2-тиенил)дифенилфосфин (**PS**) проявляет явную тенденцию к координации в мостиковое положение, что было ранее продемонстрировано<sup>\*</sup> на примере замещенных производных кластеров  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ . Полученные в этих случаях соединения не проявляли в растворе динамического или хемилабильного поведения. Нами было установлено, что взаимодействие лиганда **PS** с кластером  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$  дает два продукта (**13**) и (**14**).

<sup>\*</sup> Tunik S P, Koshevoy I O, Poe A J, Farrar D H, Nordlander F, Haukka M, and Pakkanen T A "Chiral Hexarhodium Carbonyl Clusters Containing Heterobidentate Phosphine Ligands, a Structural and Reactivity Study" *Dalton Trans* (2003) 2457-2467



В кластере (13) присутствует только одна молекула лиганда, терминально координированная через атом фосфора на атоме родия. Структура этого соединения была определена на основе анализа данных ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии. Структура (14) в твердой фазе была установлена методом РСА (рис. 4), а данные ЯМР спектроскопии подтвердили, что структура, найденная в твердой фазе, сохраняется и в растворе. В соединении (14) присутствуют две молекулы лиганда, одна из которых координирована только через атом фосфора к атому родия, тогда как вторая занимает мостиковую позицию над связью Rh-Os.

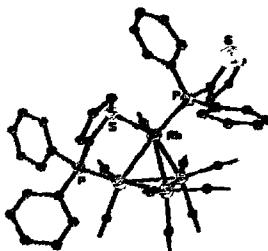
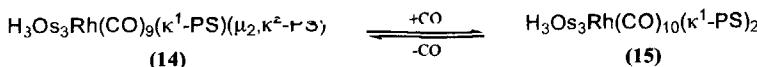


Рисунок 4. ORTEP диаграмма кластера  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_9(\kappa^1\text{-PS})(\mu_2, \kappa^2\text{-PS})$

Было установлено, что настинение раствора кластера (14) моноокисью углерода приводит к декоординации атома серы мостикового лиганда с образованием соединения (15), а нагревание (15) в отсутствии CO обратимо регенерирует (14).



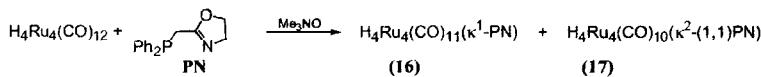
Такое поведение указывает на то, что в отличие от замещенных производных кластеров  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  лиганд PS проявляет хемилабильные свойства при координации на кластере  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ , что обусловлено меньшей прочностью связи Rh-S по сравнению с другими соединениями

### **3.3. Взаимодействие кластеров с Р-N лигандами.**

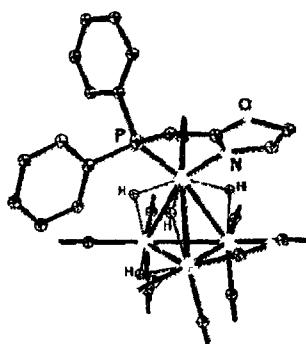
Среди функционализированных фосфинов с N-донорной функцией особое место занимают оксазолинфосфины. Причиной повышенного и постоянно растущего интереса к этому классу лигандов является легкость синтеза хиральных оксазолиновых фрагментов в оптически чистой форме из относительно недорогих исходных реагентов. Поэтому в последние годы координационная химия оксазолинфосфинов получила широкое развитие, и моноядерные комплексы с этими лигандами широко применяются в качестве катализаторов асимметрического органического синтеза. Координационная химия фосфиноксазотичев в кластерных соединениях ранее не исследовалась, и любые аспекты поведения этих лигандов в координационной сфере кластеров представляют несомненный академический интерес.

3.3.1 Взаимодействие кластера  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  с (2-оксазолин-2-илметил)дифенилfosфином.

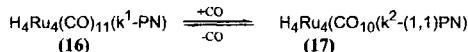
Кластер  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  реагирует с лигандом (2-оксазоин-2-илметил)дифенилfosфином (**PN**) в присутствии одного эквивалента N-оксилигандом грамициламина,



давая два продукта (16) и (17). В кластере (16) лиганд координирован только через атомы фосфора, а в соединении (17) - хелатно через атомы фосфора и азота. Структура (17) была установлена методом PCA (рис. 5).



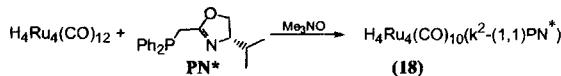
Соединение (16) является кинетическим интермедиатом реакции замещения и при стоянии в растворе теряет молекулу  $\text{CO}$ , превращаясь в (17).



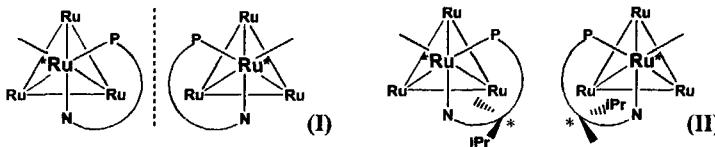
Насыщение раствора (17) оксидом углерода возвращает монодентатную координацию (16), что свидетельствует о хемиалабильности лиганда.

Рисунок 5. ORTEP диаграмма кластера  $H_4Ru_4(CO)_{10}(k^2-(1,1)PN)(17)$

3.3.2. Взаимодействие кластера  $H_4Ru_4(CO)_{12}$  с  
(S)-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилfosфином.



Кластер  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  реагирует с хиральным аналогом PN лиганда - ((S)-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилfosфином ( $\text{PN}^*$ )) в присутствии одного эквивалента N-окси triиметиламина, давая единственный продукт (18), в котором хиральный лиганд координирован хелатно через атомы фосфора и азота. Выводы о структуре соединения в целом и способе координации хирального лиганда были сделаны на основе сравнительного анализа ИК и  $^1\text{H}$  спектров ЯМР кластеров (17) и (18). Следует отметить, что координация гетеробидентатного (в данном случае PN) лиганда на тетраэдрическом кластере в хелатной позиции приводит к асимметрии молекулы, которая ассоциируется с атомом Ru\* (схема 9, I), поэтому координация оптически чистого асимметрического лиганда S-PN\* может, в принципе, приводить к образованию двух диастереомеров (S,S) и (S,R), (Схема 9, II), различающихся ориентацией ("к" или "от" базальной плоскости кластера) изопропильного заместителя В.  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре выделенного соединения (18) присутствует только один сигнал, что говорит о том, что в результате реакции со 100% диастереоселективностью образуется лишь один из возможных диастереомеров.



**Схема 9.** Образование энантиомеров (**I**) и диастеросомеров (**II**) при хелатной координации PN и PN\*-лигандов на кластере H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>

Объяснение этому факту было дано при помощи молекулярного моделирования неналентных взаимодействий в кластере (18). При моделировании за основу была взята структура кластера  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-PN})$ , полученная методом PCA, (рис. 5). В этой структуре один из атомов водорода оксазолинового кольца был заменен на изопропильную группу так, чтобы получить два диастереомера кластера  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2(1,1)\text{PN}^*)$  (рис. 6). Структура изопропильных групп (и только их) была оптимизирована методом молекулярной механики.

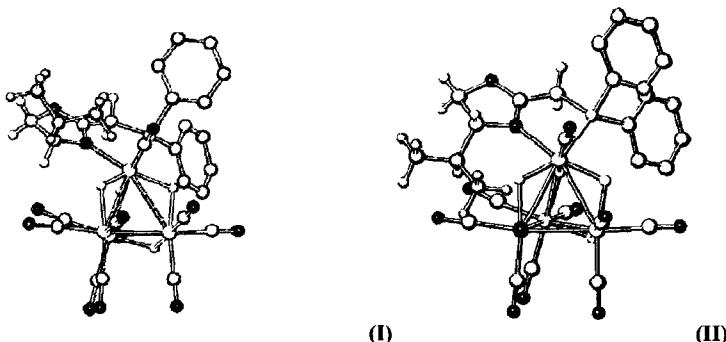
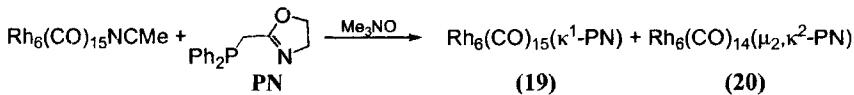


Рисунок 6. Возможные диастереомеры соединения  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{k}^2\text{-}(1,1)\text{PN}^*)$

В том случае если изопропильный заместитель направлен в сторону базальной плоскости кластера (*SR*-диастереоимер, рис. 6, II), в молекуле наблюдаются короткие неналогичные контакты между атомами водорода изопропильной группы и экваториальными карбонильными лигандами кластера. Расстояние между взаимодействующими атомами составляет около 0,5 Å, что говорит о сильном отталкивании и, как следствие, невозможности существования такой структуры. В структуре I (*SS*-диастереоимер) изопропильный фрагмент ориентирован таким образом, что его контакты с соседними атомами значительно превышают суммы соответствующих Ван-дер-Вальсовских радиусов. Результаты даже такой упрощенной оптимизации структуры диастереоимерной молекулы показывают, что асимметрия лиганда служит мощным инструментом селекции конфигураций образующегося при координации хирального центра оксазолинового фрагмента.

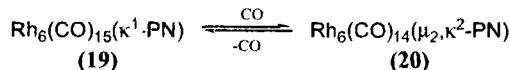
3.3.3. Взаимодействие кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$  с (2-оксазолин-2-илметил)дифенилfosфином.

Кластер  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$  взаимодействует с лигандом (**PN**) характерным для этого типа реакций способом,



давая кинетический продукт (19), содержащий координированный только через атом фосфора лиганд, и термодинамически стабильный кластер с гетеролигандом в мостиковой позиции над связью Rh-Rh. Структура соединения (20) была установлена методом РСА (рис. 7).

Интермедиат (19) при стоянии в растворе теряет молекулу CO превращаясь в кластер (20)

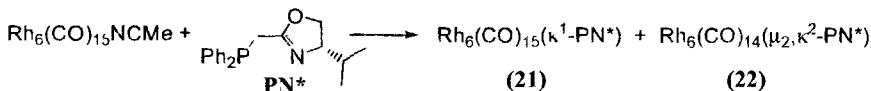


Насыщение раствора (20) оксидом углерода приводит к декоординации оксазолинового кольца, что говорит хемилябильности фосфинооксазолинового лиганда и при координации на кластерном ядре  $\text{Rh}_6$ .

Рисунок 7. ORTFP диаграмма кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^2\text{-PN})$

### 3.3.4. Взаимодействие кластера $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$ с (S)-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилfosфином

Ождалось, что при взаимодействии хирального лиганда  $\text{PN}^*$  с кластером  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{NCMe})$ , как и в случае с координацией нехирального аналога, удастся получить продукт мостиковой координации оксазолинфосфина. Действительно, в результате реакции



образуются два кластера (21) и (22). Анализ ЯМР спектров соединений показывает, что в соединении (21) лиганд координирован только через атом фосфора, а в продукте (22), по-видимому, через атомы фосфора и азота. При стоянии в растворе (21) конвертирует в (22), однако вещество (22) оказывается внутренне нестабильно и быстро и обратимо разлагается. Причиной такой нестабильности, вероятно, являются сильные внутримолекулярные невалентные взаимодействия изопротильтного заместителя оксазолинового кольца с соседними карбонильными лигандами. В отличие от координации хирального фосфина на кластере  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  в данном случае не существует конфигураций минимизирующих стерическое отталкивание изопротильтных заместителей, что ведет к дестабилизации замещенного кластера.

## Основные результаты и выводы

1. Исследовано взаимодействие кластера  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  с алкенилфосфиновыми лигандами: **аллилдифенилфосфином**, **4-бутилдифенилфосфином** и **5-пентилдифенилфосфином**. Обнаружено, что процесс координации протекает ступенчато. На первой стадии происходит координация лигандов через атом фосфора, на второй стадии координируется двойная связь алкенильного фрагмента лиганда с образованием шестичленного диметаллоцикла, причем при координации двух последних лигандов наблюдается миграция двойной связи с образованием координированного аллильного фрагмента.
2. Найдено, что в растворе алкенилфосфиновые производные  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  существуют в виде смеси изомеров, различающихся ориентацией координированной двойной связи над гранью кластера. Показано, что процесс изомеризации проходит через стадию диссоциации двойной связи. Исследование кинетики этих динамических процессов показало, что природа заместителей при координированной двойной связи не оказывает влияния на энталпию активации, однако метильный и этильный заместители аллильного фрагмента значительно увеличивают энтропию активации, что способствует лабилизации этой донорной функции.
3. Обнаружено, что координированные на кластерном ядре  $\text{Rh}_6$  алкенилфосфины проявляют хемилабильное поведение, а именно - способны обратимо присоединять CO и другие двухэлектронные лиганды за счет диссоциации алкенильной донорной группы. Следствием такого хемилабильного поведения является каталитическая активность этих кластеров в реакциях сдвига двойной связи, например, в изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид.
4. Исследована координация (2-метилтиофенил)дифенилфосфина (**PSMe**) на кластерах  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ . Обнаружено, что во всех этих кластерах лиганд координируется хелатно через атомы фосфора и серы. Лиганд не проявляет хемилабильных свойств и его координация в исследованных соединениях является стереохимически жесткой.
5. Изучено взаимодействие 2-тиенилдифенилфосфина (**PS**) с кластером  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ . Найдено, что в ходе реакции образуются два продукта состава  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\kappa^1\text{-PS})$  и  $\text{H}_3\text{Os}_3\text{Rh}(\text{CO})_{10}(\kappa^1\text{-PS})(\mu_2\kappa^2\text{-PS})$ . Мостиковый лиганд во втором кластере демонстрирует в растворе хемилабильное поведение, проявляющееся в обратимой декоординации S-функции под действием CO.
6. Исследованы реакции (2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина (**Ph<sub>2</sub>PN**) и (*S*-(4-изопропил-2-оксазолин-2-илметил)дифенилфосфина (**Ph<sub>2</sub>PN\***) с кластерами

$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$  Обнаружено, что при взаимодействии с четырехядерным кластером рутения, оба лиганда координируются четатно через атом фосфора и атом азота оксазолинового кольца, причем азотная функция лиганда хемилабильна. Было обнаружено, что при координации хирального лиганда  $\text{Ph}_2\text{PN}^*$  образуется только один из возможных диастереомеров, это свидетельствует о высокой стереоселективности процесса координации, и может быть объяснено сильным стерическим взаимодействием изопропильного заместителя лиганды и соседних карбонильных групп кластера. В реакции с шестиядерным кластером родия лиганд  $\text{Ph}_2\text{PN}$  координируется в мостиковое положение. Как и в кластере рутения, азот оксазолинового цикла хемилабилен, и кластер способен присоединять CO при лекоординации азотной функции лиганда. Хиральный лиганд  $\text{Ph}_2\text{PN}^*$  не дает устойчивых производных  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  вследствие сильных невалентных взаимодействий изопропильного заместителя оксазолинового фрагмента с соседними карбонильными лигандами.

7. В ходе выполнения работы было синтезировано 20 новых координационных соединений кластеров с функционализированными фосфинами. Структура 7 из них в твердой фазе была определена методом РСА. Структура всех соединений в растворе была установлена на основании анализа данных ИК спектроскопии, ГАВ-масс спектрометрии,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY, FXSY спектроскопии ЯМР. Полученные данные свидетельствуют о том что наиболее перспективными объектами для использования в катализе (в том числе и асимметрическом) являются алкинилфосфиновые и фосфиноксазолиновые производные исследованных кластеров.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах**

- 1) D V Krupenya, S I Selivanov, S P Tunik, M Haakka, T A Pakkanen The synthesis, structure and dynamic behaviour of disubstituted alkenylphosphine derivatives of  $Rh_6(CO)_{16}$  // *Dalton Transactions* 2004. C. 2541
- 2) Д. В. Крупеня, С. П. Туник, С.И. Селиванов, М. Хаукка Синтез, структура и динамическое поведение алкенилфосфинзамещенных производных кластера  $Rh_6(CO)_{16}$  // Тезисы докладов *IV Всероссийская конференция по химии кластеров* Иваново 2004 С. 127.
- 3) Д. В. Крупеня, С. П. Туник, I Kinosita, T Nishioka Исследование взаимодействия карбонильных кластеров с гетеробидентатными лигандами Синтез и структурная характеристика кластеров  $H_2Ru_3Se(CO)_7(\kappa^1\text{-Ph}_2P\text{hienyl})_2$  и  $H_3Os_3Rh(CO)_9(\mu^2, \kappa^2\text{-Ph}_2P\text{hienyl})(\kappa^1\text{-Ph}_2P\text{hienyl})$  // Тезисы докладов *III научная сессия УНЦХ СПбГУ* Санкт-Петербург. 2004. С. 162
- 4) Е. В. Грачева, Т. С. Пилигина, Д. В. Крупеня, С. П. Туник, М. Хаукка, Т. Пакканен Исследование взаимодействия карбонильных кластеров с гетеробидентатными лигандами Синтез и структурная характеристика кластеров  $H_4Ru_4(CO)_{10}(1,1\text{-Ph}_2P(o-C_6H_4SMe))$  и  $Rh_6(CO)_{14}(1,1\text{-Ph}_2P(o-C_6H_4SMe))$  // Тезисы докладов *III научная сессия УНЦХ СПбГУ* Санкт-Петербург. 2004. С. 353.

ЛР № 040815 от 22.05.97

Подписано к печати 28.12.2005 г. Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п. л. Тираж 100 экз Заказ 3618.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ

с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

2006A  
1340

■ - 1340