**Грачева, Елена Валерьевна.**

## Синтез, реакционная способность и динамические свойства фосфин-карбонильных кластеров родия : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01. - Санкт-Петербург, 1999. - 170 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Грачева, Елена Валерьевна

Содержание

1. Введение

2. Литературный обзор

2.1. Замещенные производные карбонильных кластеров переходных металлов

2.1.1. Методы синтеза Ц

2.1.2. Динамические свойства лигандного окружения

карбонильных кластеров переходных металлов, основные механизмы внутримолекулярного обмена карбонильных лигандов

2.2. Взаимодействие карбонильных кластеров и комплексов переходных металлов с нитрозилирующими агентами

2.2.1. Взаимодействие карбонильных комплексов и кластеров переходных металлов с газообразным монооксидом

азота (N0)

2.2.2. Взаимодействие карбонильных комплексов и кластеров переходных металлов с катионом нитрозония (И0+)

2.2.3. Взаимодействие карбонильных комплексов и кластеров переходных металлов с нитрит-анионом (N0{)

Синтез нитрозильных производных

Механизм реакции нитрит-аниона с карбонильными комплексами переходных металлов, приводящей к образованию нитрозил-карбонильных производных

2.2.4. Спектроскопические характеристики ЫОх лигандов 45 3. Экспериментальная часть

3.1. Приборы

3.2. Растворители и исходные реагенты, методы очистки и контроля чистоты

Определение коэффициента экстинции СО2, растворенного в хлороформе, на полосе поглощения 2338 см'1

3.3. Синтез замещенных производных кластера КИ^СО)^

3.3.1. Синтез замещенных производных типа Ш6(СО)^РК-з,

К = п-Ви, 4-СРгРК 4^-1% 4-С1-РИ, 4-МеО-Рк

3.3.2. ЯЬб(СО) 14с1ррт 58 3.4 Определение констант скорости обменных процессов в

кластерах Шб(СО)цРЯз

3.5. Взаимодействие кластеров родия с нитрит-анионом

3.5.1. Синтез [М6(С0)15(Ы02)]'

3.5.2. Взаимодействие ЯИ6(СО)¡6 с Ы02~

3.5.3. Синтез [М6(СО) 13(Ж)2)(1ррт64 Взаимодействие [Шб(СО) 1з(И02)с1рртс

газообразным монооксидом углерода

3.6 Спектроскопические характеристики синтезированных

соединений

4. Обсуждение полученных результатов

4.1 Синтез, структура и динамические свойства фосфин-карбонилъных кластеров родия Ркв(СО) 15РР3

4.1.1. Синтез кластеров Ркв(СО)¡зРРз и их структурная характеризация в твердой фазе

4.1.2. Структурная характеризация кластеров КИб(СО) 15РР3

в растворе

4.1.3. Динамические свойства лигандного окружения кластеров Шб(СО)¡5РЯз

4.1.4. Кинетика первичных процессов внутримолекулярного обмена карбонильных лигандов на поверхности кластеров КИб(СО)¡5РКз

4.1.5. Механизм вторичных обменных процессов в

координационной сфере кластеров Шв(СО) 15РЯз

4.2. Взаимодействие нитрит-аниона с карбонильными кластерами 105 родия

4.2.1 Синтез и структурная характеризация кластера [Ш1б(СО)15(ЫО)2Г

4.2.2 Синтез и структурная характеризация кластера [М16(С0)13(Ы02)с1ррт]'

Взаимодействие [11И6(С0) 13(Ы()2)с1рртс газообразным монооксидом углерода

4.2.3. Динамические свойства лигандного окружения

кластера [КИб(СО) 1з(МС)2)с1ррт]'

4.2.4. Механизм восстановления нитрит-аниона координированным монооксидом углерода в кластере Як6(СО)16

5. Основные результаты и выводы

6. Приложения

6.1. Кристаллографические данные синтезированных соединений

6.2. Спектроскопические характеристики соединений

6.3. Кинетические характеристики обменных процессов в координационной сфере фосфин-карбонилъных кластеров Ккб(СО)15РК3

7. Список литературы

Используемые сокращения

ИК спектроскопия ИнфраКрасная спектроскопия ЯМР спектроскопия спектроскопия Ядерного Магнитного

Резонанса

КССВ Константа Спин-Спинового Взаимодействия

РСА РентгеноСтруктурный Анализ

FAB Fast Atom Bombardment,

(бомбардировка быстрыми атомами) EXSY EXchange Spectroscopy, (обменная спектроскопия ЯМР)

NOESY Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY, (спектроскопия

ЯМР, основанная на эффекте Оверхаузера) COSY Correlated SpectroscopY, (корреляционная

спектроскопия ЯМР) HMQC Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence,

(спектроскопия ЯМР, основанная на гетероядерной многоквантовой когерентности) Ph фенил

PPN бис(трифенилфосфино)амин

dppm бис(дифенилфосфино)метан

dppe бис(дифенилфосфино)этан

ТГФ тетрагидрофуран

ДМФА диметилформамид

Ср циклопентадиен

Качественные характеристики полос поглощения в ИК спектре:

с (сильная), ср (средняя), сл (слабая), ш (широкая), пл (плечо), оч (очень)