

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.97:546.23:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[(C_5Me_4Et)_3Rh_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ И $[(C_5Me_4Et)_2Rh_2(\mu_2-Cl)_3]PF_6$ © 2009 П.А. Абрамов¹, М.Н. Соколов^{1,2*}, А.В. Вировец¹, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 10 апреля 2008 г.

Определена кристаллическая структура $[(C_5Me_4Et)_3Rh_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2$ и $[(C_5Me_4Et)_2Rh_2(\mu_2-Cl)_3]PF_6$, образующихся в реакции $[(C_5Me_4Et)Rh(C_6H_6)](PF_6)_2$ с ZnSe в 4M HCl в гидротермальных условиях. В соответствии с правилом 18 электронов в треугольном кластере образуются одинарные связи металл—металл (Rh—Rh 2,864(1) Å), в то время как в бидерном комплексе связывание металл—металл отсутствует (Rh...Rh 3,216(1) Å).

Ключевые слова: родий, селен, кластеры, гидротермальный синтез, рентгеноструктурный анализ.

В последних работах нами было предложено использование ZnSe в солянокислой среде в закрытой системе как источника селеноводорода для синтеза кластеров и полиядерных комплексов с селенидными мостиками [1, 2]. В настоящей работе изучено взаимодействие $[(C_5Me_4Et)Rh(C_6H_6)](PF_6)_2$ — источника координационно ненасыщенной электрофильной частицы $\{(C_5Me_4Et)Rh\}^{2+}$, с ZnSe в 4M HCl в гидротермальных условиях. В результате выделено два продукта — $[Rh_3(\eta^5-C_5Me_4Et)_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ (**1**) и $[(\eta^5-C_5Me_4Et)_2Rh_2Cl_3]PF_6$ (**2**), которые были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Синтез $[Rh_3(\eta^5-C_5Me_4Et)_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ (1**) и $[(\eta^5-C_5Me_4Et)_2Rh_2Cl_3]PF_6$ (**2**).** В стеклянную ампулу поместили 0,05 г (0,12 ммоль) $[Rh(\eta^5-C_5Me_4Et)(\eta^6-C_6H_6)](PF_6)_2$ [3] и 0,018 г (0,12 ммоль) селенида цинка и добавили 3 мл 4M HCl. Ампулу выдерживали при 140 °C в течение двух суток. В результате раствор приобрел насыщенную красную окраску. К 2 мл раствора добавили 0,05 г (0,3 ммоль) NH_4PF_6 . При этом выпал коричневый осадок, который отфильтровали, высушили и растворили в 2 мл ацетонитрила. Диффузией паров эфира в раствор получены игольчатые кристаллы (**1**), состав и структура которых были установлены РСА. Выход $[Rh_3(\eta^5-C_5Me_4Et)_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ составил 80 %. Электронный спектр поглощения в ацетонитриле, λ_{max} (нм): 268, 306. После отделения осадка при медленном испарении маточного раствора на воздухе получены красные кристаллы соединения **2**, состав и строение которых также определены РСА. Выход 20 %.

Рентгеноструктурный анализ. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивность отражений измерена методом ϕ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta_{max} = 62,8^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [5]. Атомы водорода были уточнены в приближении жесткого тела. Пространственная группа для соединения **1** не содержит центра инверсии, однако кристалл является рацемическим двой-

* E-mail: caesar@che.nsk.su

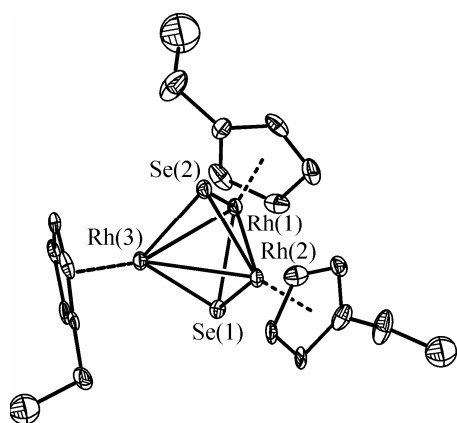
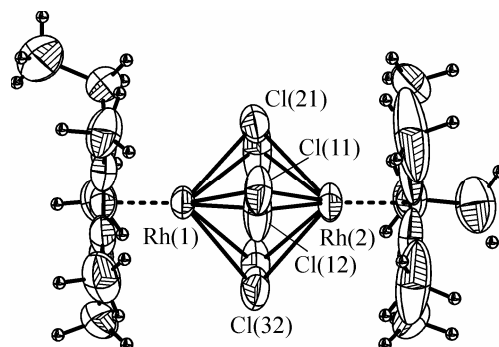
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнение структуры **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	C ₃₅ H ₅₄ F ₁₂ NP ₂ Rh ₃ Se ₂	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₃ F ₆ PRh ₂
<i>M</i>	1245,38	755,63
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пространственная группа, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4	<i>P</i> $\bar{1}$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12,7498(4), 15,1882(5), 22,3422(5)	8,1797(2), 13,0503(3), 15,0544(4)
α , β , γ , град.		66,1620(10), 78,1910(10), 86,7410(10)
<i>V</i> , Å ³	4326,5(2)	1438,22(6)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,912	1,745
μ , мм ⁻¹	2,966	1,531
Размер кристалла, мм	0,07×0,07×0,46	0,70×0,65×0,04
Температура, К	90	Комнатная
Измерен. / независ. отражений	17944 / 10325	18214 / 7706
Наблюдаемых отражений	7829	5646
Число уточняемых параметров	498	400
<i>R</i> _{int}	0,0251	0,0205
Пределы по <i>hkl</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
<i>R</i> ₁ для набл. отр.	0,0401	0,0391
<i>wR</i> ₂ для всех отр.	0,0939	0,1107
GOOF для всех отр.	1,000	1,009

ником с весом одной компоненты 0,487(11). В комплексе **2** атомы хлора разупорядочены по двум близким позициям с весом 0,59/0,41. Анион PF₆⁻ также разупорядочен по двум позициям с весом 0,53/0,47. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Файлы CIF, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в Кембриджской базе структурных данных [6] под номерами 680723 (**1**) и 680724 (**2**) и могут быть получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Обсуждение результатов. В качестве исходного соединения для получения **1** и **2** использовали [Rh(η^5 -C₅Me₄Et)(η^6 -C₆H₆)](PF₆)₂, в котором атом родия координирован по π -типу объемным тетраметилциклопентадиенильным анионом и молекулой бензола, являющейся хорошей уходящей группой [3]. После термостатирования реакционной смеси в течение двух суток при 140 °С раствор приобретает ярко-красную окраску. Добавление NH₄PF₆ приводит к выпадению осадка, который полностью растворяется в ацетонитриле. Медленная диффузия паров эфира в этот раствор приводит к росту красных кристаллов (**1**), состав и структура которых были определены методом PCA. В структуре присутствует кластерный катион [Rh₃(η^5 -C₅Me₄Et)₃(μ_3 -Se)₂]²⁺ (рис. 1), который представляет собой треугольник из атомов родия, связанных помимо связей родий—родий (Rh—Rh 2,864(1) Å, 48-электронный кластер) двумя шапочными лигандами Se²⁻ (Rh—Se 2,400(1) Å) (табл. 2). Углы Rh—Se—Rh составляют 73,17—73,85°. Также каждый атом родия координирован по η^5 -типу тетраметилэтилциклопентадиенильным лигандом (Cp'). Пентаметилциклопентадиенильный аналог кластера **1** был получен взаимодействием [(Cp*RhCl)₂(μ -Cl)₂] и Al₂Se₃ в хлористом метиле в присутствии воды с выходом около 30%. В этом комплексе расстояния Rh—Rh 2,880(1) Å и Rh—Se 2,3981(8) Å [7]. Получен также сульфидный кластер [Cp₃*Rh₃(μ_3 -S)₂]²⁺, в котором расстояние родий—родий составляет 2,830(2) Å [8]. Известны и другие соединения, содержащие фрагмент {Rh₃(μ_3 -Se)₂} в иных лигандных

Рис. 1. Строение кластерного катиона в **1**Рис. 2. Строение катионного комплекса в **2**. Показано разупорядочение хлоридных лигандов

окружениях; их геометрические характеристики приведены в табл. 3. Нетрудно видеть, что с увеличением степени окисления родия от 1+ до 3+ расстояния Rh—Rh закономерно уменьшаются, указывая на увеличение связывания металл—металл. При этом длины связей Rh—Se также уменьшаются, по-видимому, вследствие уменьшения ковалентного радиуса родия с ростом его степени окисления. Небольшое укорочение связей Rh—Rh и Rh—Se в **1** по сравнению с $[\text{Cr}_3^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ вызвано, вероятно, стерическими различиями между замещенными циклопентадиенильными лигандами.

Интересная особенность комплекса **1** — его хиральность, вызванная наличием в составе лиганда Cr' одной этильной группы. Эта хиральность в растворе, скорее всего, не сохраняется, поскольку для циклопентадиенильных лигандов характерно вращение вокруг линии М — центр кольца. В структуре $[\text{Cr}_3^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2](\text{PF}_6)_2$ такое вращение приводит к разупорядочению Cr' -лигандов по двум положениям. Хиральность комплекса **1**, "замороженного" в кристалле, сопровождается "частичной рацемичностью" кристалла ввиду наблюдаемого рацемического двойничкования.

Медленное упаривание раствора после отделения осадка **1** приводит к кристаллизации комплекса **2**, в котором катионом является биядерный комплекс трехвалентного родия $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$ (рис. 2). В соответствии с правилом 18 электронов, связь М—М отсутствует ($\text{Rh}\dots\text{Rh} = 3,216(1) \text{ \AA}$). Два атома родия связаны тремя мостиковыми лигандами Cl^- , каждый из которых разупорядочен по двум позициям. Расстояния Rh—Cl приведены в табл. 4. Также разупорядочен по двум позициям и анион PF_6^- . Циклопентадиенильные лиганды образуют друг с другом двугранный угол $3,45^\circ$. В работе [9] структурно охарактеризован пентаметилциклопентадиенильный комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rh}\dots\text{Rh} = 3,196 \text{ \AA}$), полученный в качестве побочного продукта при взаимодействии аллильного комплекса $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)](\text{BF}_4)$ с дифенилацетиленом. Геометрические параметры кластерных ядер обоих комплексов очень близки. Впервые комплексы такого типа были получены обра-

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей в кластерном ядре $\{\text{Rh}_3\text{Se}_2\}$ в **1**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$
Rh(1)—Rh(2)	2,8639(5)	Rh(2)—Rh(3)	2,8774(6)	Rh(3)—Se(2)	2,3960(7)
Rh(1)—Rh(3)	2,8585(6)	Rh(2)—Se(1)	2,3937(8)	Rh—C	2,151(7)—2,204(7)
Rh(1)—Se(1)	2,3983(8)	Rh(2)—Se(2)	2,3937(8)	C—C (кольцо)	1,40(1)—1,43(1)
Rh(1)—Se(2)	2,3999(8)	Rh(3)—Se(1)	2,3963(7)		

Т а б л и ц а 3

Некоторые геометрические характеристики фрагментов $\{\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2\}^q$

Формула	Q^*	Rh—Rh	Rh—Se	Ссылка
$[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2\text{Cp}'_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeCN}^{**}$	3+	2,859—2,877 2,867 [9]	2,394—2,400 2,396 [2]	Наст. работа
$[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2\text{Cp}_3^*](\text{PF}_6)_2$	3+	2,880—2,888 2,885 [5]	2,395—2,400 2,398 [2]	[7]
$[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_4][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	2,66+	2,937—3,007 2,98 [4]	2,400—2,441 2,418 [17]	[7]
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_6]$	1+	3,086—3,159 3,13 [4]	2,455—2,460 2,458 [2]	[11]

* Формальная степень окисления атомов родия.

** Обозначения лигандов: $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Т а б л и ц а 4

Длины связей в биядерном фрагменте $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_3\}$ комплекса 2

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Rh(1)—Cl(11)	2,411(5)	Rh(1)—Cl(32)	2,465(6)	Rh(2)—Cl(22)	2,284(8)
Rh(1)—Cl(21)	2,480(4)	Rh(2)—Cl(11)	2,418(5)	Rh(2)—Cl(32)	2,509(6)
Rh(1)—Cl(31)	2,433(4)	Rh(2)—Cl(21)	2,500(4)	Rh—C	2,139(6)—2,111(7)
Rh(1)—Cl(12)	2,484(6)	Rh(2)—Cl(31)	2,427(4)	C—C (кольцо)	1,392(7)—1,443(10)
Rh(1)—Cl(22)	2,336(7)	Rh(2)—Cl(12)	2,476(6)		

боткой тетрафенилборатом $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ [10]. В базе данных КБСД [6] приводится 9 структурно охарактеризованных комплексов, содержащих фрагмент $\{\text{LRh}(\mu\text{-Cl})_3\text{RhL}\}$, где L — циклопентадиенильный лиганд. Расстояния Rh...Rh (3,196÷3,278, ср. 3,22 [3] Å, в квадратных скобках приведены стандартные отклонения при усреднении данных по всем структурам) и длины связей Rh—Cl (2,451÷2,474, ср. 2,460 [6] Å) в них близки к наблюдаемым в 2.

Таким образом, в условиях реакции $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)](\text{PF}_6)_2$ с ZnSe в соляной кислоте параллельно протекают два процесса — замещение координированной молекулы бензола на хлоридные лиганды с образованием биядерного комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$, и на селенидные лиганды с образованием селенидомостикового треугольного кластера $[\text{Rh}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$. Попытки использовать в качестве источника родия хлорид родия(III) привели в аналогичных условиях к восстановлению металла и образованию родиевого зеркала.

Авторы благодарят к.х.н. Е.В. Пересыпкину (ИНХ СО РАН) за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V. *u др.* // J. Clust. Sci. — 2007. — **18**, N 3. — P. 597.
2. Sokolov M.N., Abramov P.A., Peresypkina E.V. *u др.* // Polyhedron. — 2008. — **27**, N 15. — P. 2359.
3. White C., Maitlis P.M. // J. Chem. Soc. A. — 1971. — P. 3322.
4. Sheldrick G.M. SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker AXS (1990—2007).
5. Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS (1990—2007).
6. Allen F.H. // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**. — C. 380.
7. Seino H., Mizobe Y., Hidai M. // Organometallics. — 2000. — **19**. — P. 3631.
8. Nishioka T., Isobe K. // Chem. Lett. — 1994. — P. 1661.
9. Андрианов В.Г., Луценко З.Л., Рубежов А.З. *u др.* // Координац. химия. — 1986. — **12**, № 4. — С. 558.
10. Kang J.W., Maitlis P.M. // J. Organometal. Chem. — 1971. — **30**. — P. 127.
11. Galli D., Garlaschelli L., Ciani G. *et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1984. — P. 55.