

УДК 541.49:548.736

**СТРОЕНИЕ НОВЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С ОСТОВОМ $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-AsCH}_3)(\text{CO})_{11}]$** **Д.А. Баширов^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2}, А.И. Смоленцев¹, С.Н. Конченко^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: bashirov@ngs.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 12 сентября 2012 г.

С доработки — 12 октября 2012 г.

Методом РСА определена структура двух новых карбонильных кластерных комплексов состава $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-AsMe})(\text{CO})_{11}]$, где Q = Se или Te. Структуры молекулярные, при этом селенсодержащий кластерный комплекс кристаллизуется в виде сольвата с толуолом.

Ключевые слова: карбонильный кластер, железо, синтез, кристаллическая структура.

Карбонильные кластерные комплексы, содержащие в своем составе атомы переходных и непереходных элементов в заданной стехиометрии, рассматриваются как предшественники материалов с точно заданным элементным составом и строением [1]. Удобными объектами для синтеза широкого ряда полиэлементных кластерных комплексов являются халькогенидные карбонильные кластеры железа, каркас которых можно модифицировать, добавляя или замещая отдельные металлоорганические вершины [2—5].

Ранее нами были разработаны удобные методы синтеза кластерных комплексов типа $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-ER})(\text{CO})_9]$, содержащих различные сочетания элементов 15 (E) и 16 (Q) групп: Se/As, Te/As, Se/Sb, Te/Sb, Se/Bi [6—11]. Такие кластерные комплексы по своему строению и свойствам подобны халькогенидным кластерам $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-Q}')(\text{CO})_9]$, где Q и Q' — одинаковые или разные атомы халькогенов. Для обоих типов кластеров характерны реакции замещения одной группировки $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ на изообальные фрагменты, например: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, MCP^* (M = Rh, Ir) [12—14]. Для кластеров $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})_2(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te) также известны реакции, приводящие к увеличению кластерного остова, например, взаимодействие с $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, в результате которого образуются октаэдрические комплексы $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-Q})_2(\text{CO})_{11}]$ [15].

В данной работе были изучены реакции $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsCH}_3)(\text{CO})_9]$ (Q = Se, **1a**, Q = Te, **1b**) с карбонильным комплексом $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, которые также приводят к продуктам присоединения фрагмента $\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ к остовам исходных кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов проводили в атмосфере аргона (аппаратура Шленка); толуол подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием металлического Na в качестве осушителя [16]. Синтез исходных соединений — $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te) [11] и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ [17] — проводили по известным методикам.

Спектры ПМР (химические сдвиги: δ , м.д.) записывали при комнатной температуре на спектрометре Bruker Advance 300 на частоте 300,132 МГц, в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя ($\delta_{\text{H}} = 5,31$ для CD_2Cl_2).

ИК спектры записывали для растворов в хлористом метиле на спектрометре Bruker IFS28.

Элементный анализ выполняли с помощью CHN-анализатора Eurovector EuroEA3000.

ПОЛУЧЕНИЕ $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-AsMe})(\text{CO})_{11}]$ (**2a,б**)

К смеси твердых $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$ (0,141 ммоль, 0,083 г (Q = Se) или 0,090 г (Q = Te)) и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (0,668 ммоль, 0,243 г) приливали при комнатной температуре 15 мл толуола и оставляли перемешиваться на 12 ч. Полученный раствор отфильтровывали от черного осадка. При охлаждении данного раствора до -12°C выпадают кристаллы соединений **2a**·**0,5C₇H₈** и **2б**, выход около 40 %.

2a·**0,5C₇H₈**. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 2033 с., 2005 ср., 1982 ср. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 1,36 (с, 3H, As—CH₃), 2,34 (с, 3H, CH₃, толуол), 7,17 (м, CH, толуол), 7,25 (м, CH, толуол). Найдено, %: C 24,8, H 0,97. $\text{C}_{15,5}\text{H}_7\text{AsFe}_3\text{O}_{11}\text{Se}$. Вычислено, %: C 24,9, H 0,94.

2б: ИК спектр (ν , cm^{-1}): 2027 с., 2000 ср., 1977 ср. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 1,41 (с, 3H, As—CH₃). Найдено, %: C 18,9, H 0,54. $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{AsFe}_3\text{O}_{11}\text{Te}$. Вычислено, %: C 19,2, H 0,40.

Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа (РСА) были отобраны непосредственно из кристаллических масс веществ. РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [19], детали экспериментов и уточнения приведены в таблице. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные депонированы в CCDC под номерами 899116 и 899117 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции кластеров $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})_2(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te) с $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ проходят при УФ облучении [15]. Известно, что в таких условиях пентакарбонил железа димеризуется и фактически реакции идут с $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, поэтому в нашем случае в качестве исходного реагента мы использовали готовый нонакарбонил железа. Взаимодействие **1a,б** с $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ в толуоле приводит к продуктам формального присоединения дополнительного фрагмента $\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ с каркасу исходного кластера: **2a,б**, при этом один из лигандов CO становится мостиковым (схема 1). Наблюдение за реакцией с помощью ТСХ показало, что через 12 ч количество продукта в смеси достигает максимального значения, при этом в растворе также присутствуют исходные реагенты. Как оказалось, полученные продукты неустойчивы, при растворении **2a,б** в толуоле они в течение нескольких часов при комнатной температуре полностью разлагаются с образованием исходных **1a,б** (мониторинг с помощью ТСХ) и нерастворимого в органических растворителях черного осадка. По всей видимости, наличие кластеров **2a,б** в довольно больших количествах в реакционной смеси можно объяснить избытком исходного карбонила железа, который подавляет распад продуктов. В то же время в твердом виде соединения **2a,б** могут храниться в атмосфере аргона без разложения в течение нескольких месяцев. Отметим, что аналогичные фосфорсодержащие кластеры $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-PPr}^i)(\text{CO})_{11}]$ (Q = S, Se, Te, Pr^i — изопропил) обладают гораздо большей устойчивостью в растворе. Такой вывод можно сделать исходя из того, что для их выделения использовали колоночную хроматографию [20, 21]. Подобная закономерность характерна для кластеров $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})_2(\text{CO})_{11}]$ (Q = S, Se, Te), причем с увеличением радиуса халькоге-

Кристаллографические данные и результаты уточнения структур

Параметр	2а·0,5(C ₇ H ₈)	2б
<i>M</i>	746,49	749,06
<i>T</i> , К	150(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/m</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a, b, c</i> , Å	17,3780(7), 15,0302(5), 9,3070(4)	8,3988(2), 13,9310(4), 16,6351(4)
β, град.	116,430(1)	99,447(1)
<i>V</i> , Å ³	2176,85(15)	1919,97(9)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г/см ³	2,278	2,591
<i>F</i> (000)	1436	1408
μ, мм ⁻¹	5,849	6,216
Размер кристалла, мм	0,12×0,05×0,02	0,36×0,32×0,20
2θ _{max} , град.	56,56	61,02
Интервалы индексов отражений	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число измерен. / независ. отражений	8764 / 2803 [<i>R</i> (int) = 0,0280]	17481 / 5838 [<i>R</i> (int) = 0,0220]
Полнота сбора данных по θ = 25,25°	99,8 %	99,8 %
Отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	2221	5303
Уточняемых параметров	166	263
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0248, <i>wR</i> ₂ = 0,0592	<i>R</i> ₁ = 0,0188, <i>wR</i> ₂ = 0,0406
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0386, <i>wR</i> ₂ = 0,0626	<i>R</i> ₁ = 0,0224, <i>wR</i> ₂ = 0,0415
GOOF по <i>F</i> ²	0,970	1,083
Остаточная электронная плотность (min / max, e/Å ³)	-0,353 / 0,778	-0,692 / 0,495

нов, входящих в кластерный остов, уменьшается устойчивость комплексов в растворе: если серосодержащие кластеры не разлагаются при растворении, то более тяжелые аналоги постепенно разрушаются с образованием [Fe₃(μ₃-Q)₂(CO)₉], при этом теллурсодержащие кластеры разлагаются гораздо быстрее [15].

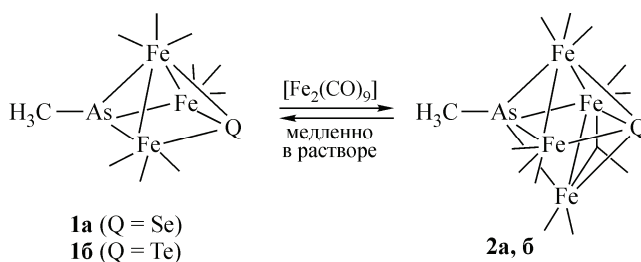


Схема 1

Кластерные остовы в структурах **2а,б** представляют собой искаженные октаэдры (рис. 1). Считая, что атом халькогена поставляет в кластер 6 электронов, суммарное количество КВЭ равно 64, что соответствует квадрату из атомов металла. Данные соединения имеют различные структуры, что обусловлено наличием в структуре **2а** сольватных молекул толуола. В **2а** кластерный комплекс пересекает зеркальная плоскость, проходящая через атомы As, Se и C23. Один из карбонильных лигандов в этих кластерах является мостиковым, при этом связь между атомами железа, к которым координирован мостиковый лиганд, существенно короче остальных связей Fe—Fe. Следует отметить, что остальные длины связей Fe—Fe обычные и варьируются

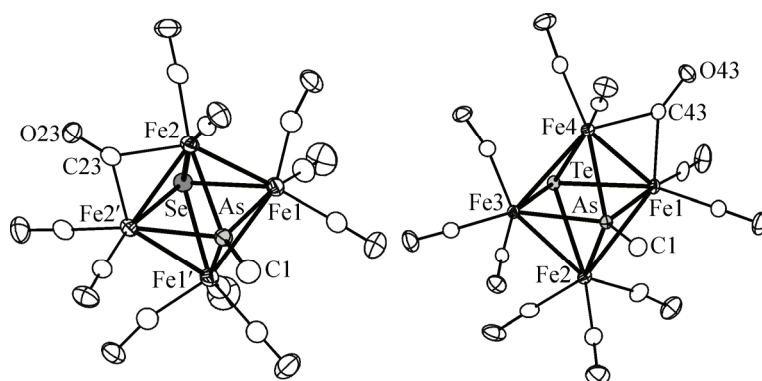


Рис. 1. Строение кластеров **2a,б**. Атомы водорода не показаны.

Основные длины связей (Å) для **2a**: Fe1—Fe1' 2,7458(7), Fe1—Fe2 2,6784(5), Fe2—Fe2' 2,5173(6), Se—Fe1 2,4021(5), Se—Fe2 2,4666(4), As—Fe1 2,3477(4), As—Fe2 2,3847(4), Fe2—C23 1,943(3), As—C1 1,925(4); для **2б**: Fe1—Fe2 2,7978(4), Fe2—Fe3 2,7395(4), Fe3—Fe4 2,7196(4), Fe4—Fe1 2,5066(4), Te1—Fe1 2,6238(3), Te1—Fe2 2,5850(3), Te1—Fe3 2,5785(3), Te1—Fe4 2,6605(3), As—Fe1 2,3660(3), As—Fe2 2,3272(3), As—Fe3 2,3446(3), As—Fe4 2,3706(3), As—C1 1,9423(18), Fe1—C43 1,9287(19), Fe4—C43 1,9395(18)

в относительно небольших пределах (см. подпись к рис. 1). В свою очередь, все связи Fe—Se, Fe—Te и Fe—As существенно короче по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) (2,52, 2,70 и 2,51 Å соответственно [22]). Поскольку длины связей As—C совпадают с СКР (1,92 Å [22]) и практически не меняются во всех этих кластерах, то за укорочение связей Fe—As и Fe—Q, вероятно, ответственно дативное взаимодействие неподеленных электронных пар железа с вакантными *d*-орбиталями тяжелых непереходных элементов, предположенное в [23].

В структуре **2a** наблюдается псевдоцепочечное зигзагообразное расположение молекулярных фрагментов вдоль оси *c*. Упаковка таких цепочечных лент в перпендикулярном направлении примитивно-квадратная. В изогнутых каналах упаковки лент расположены разупорядоченные молекулы толуола (рис. 2, *a*). В независимой части структуры **2б** присутствует целая кла-

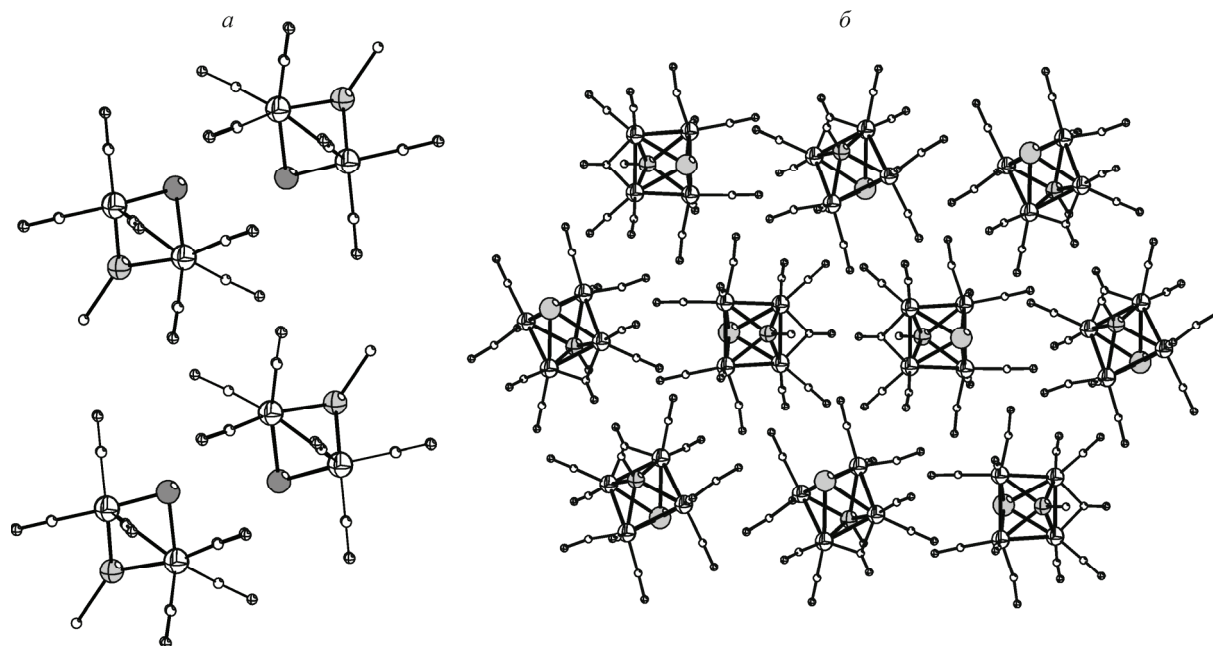


Рис. 2. Зигзагообразная лента кластеров в структуре **2a** (*a*), гексагональный слой в плоскости [101] в структуре **2б** (*б*)

стерная молекула. В структуре может быть выделена псевдослоистая упаковка кластерных частиц, параллельная семейству плоскостей [101]. Укладка молекул внутри псевдослоя искаженная гексагональная. Упаковка центров кластерных частиц двухслойная со смещением $1/4(c-a)$ (см. рис. 2, б). В ИК спектрах растворов этих соединений в хлористом метиле наблюдаются сигналы, характерные для мостиковых групп CO. Данные ПМР спектров и элементного анализа соответствуют структуре и составу полученных соединений.

Таким образом, в данной работе были получены новые кластерные комплексы $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_4\text{-AsMe})(\text{CO})_{11}]$, строение которых установлено с помощью РСА и подтверждено набором физико-химических методов. Обнаружено, что в отличие от подобных фосфорсодержащих кластеров данные соединения неустойчивы в растворе и разлагаются с образованием $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsMe})(\text{CO})_9]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-00385-а, № 12-03-31759, № 12-03-31530) и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", контракт № 8631, регистрационный № 1012-1.3.1-12-000-1012-009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Femoni C., Iapalucci M.C., Kaswalder F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – **250**, N 11-12. – P. 1580.
2. Miu Ch.-Y., Chi H.-H., Chen S.-W. et al. // *New. J. Chem.* – 2011. – **35**, N 11. – P. 2442.
3. Shieh M., Miu Ch.-Y., Chui Y.-Y., Lin Ch.-N. // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – **256**, N 5-8. – P. 637.
4. Chatterjee S., Patel S.K., Tirkey V., Mobin S.M. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – **699**. – P. 12.
5. Chatterjee S., Patel S.K., Mobin S.M. // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – **696**, N 9. – P. 1782.
6. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Scheer M. // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – **658**, N 1-2. – P. 204.
7. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Virovets A.V., Scheer M. // *Dalton Trans.* – 2003. – N 4. – P. 581.
8. Konchenko S.N., Virovets A.V., Pushkarevsky N.A. // *Inorg. Chem. Comm.* – 1999. – **2**, N 11. – P. 552.
9. Пушкаревский Н.А., Баширов Д.А., Терентьева Т.Г. и др. // *Координац. химия.* – 2006. – **32**, № 6. – С. 416.
10. Конченко С.Н., Вировец А.В., Петров П.А., Ткачев С.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1999. – **48**, № 5. – С. 996.
11. Ильин И.Ю., Пушкаревский Н.А., Шаповалов С.С. и др. // *Координац. химия.* – 2012. – **38**, № 10. – С. 702 – 711.
12. Mathur P., Chakrabarty D., Hossain M.M., Rashid R.S. // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – **420**, N 1. – P. 79.
13. Пасынский А.А., Шаповалов С.С., Доброхотова Ж.В. и др. // *Координац. химия.* – 2009. – **35**, № 2. – С. 131.
14. Пушкаревский Н.А., Баширов Д.А., Лутке А.В. и др. // *Координац. химия.* – 2008. – **34**, № 10. – С. 748.
15. Mathur P., Hossain M.M., Rashid R.S. // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – **460**, N 1. – P. 83.
16. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.* – М.: Мир, 1976.
17. *Руководство по неорганическому синтезу в 6-ти т. Т.6 /* Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1986.
18. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
20. Eber B., Buchholz D., Huttner G. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – **401**, N 1. – P. 49.
21. Eber B., Huttner G., Gunauer D. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – **460**, N 1. – P. 83.
22. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 2832.
23. Пасынский А.А. // *Координац. химия.* – 2011. – **37**, № 10. – С. 803.