

УДК 661.668:548.737

АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ С—S В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ: РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРА $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_{12}$ © 2008 И.Ю. Приходько¹, В.П. Кирин^{*1}, В.А. Максаков¹, А.В. Вировец¹, А.В. Головин²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 20 июля 2007 г.

Синтезирован и исследован методами ИК и ЯМР спектроскопии комплекс $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_{12}$, определена его кристаллическая структура (автоматический четырехклучный дифрактометр Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора). Кристалл принадлежит к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 19,3781(9)$, $b = 12,2898(7)$, $c = 10,1726(4) \text{ \AA}$, $V = 242206(2) \text{ \AA}^3$, пространственная группа $Pnma$, $Z = 4$ состава $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{Ru}_4\text{S}$, $d_{\text{выч}} = 2,343 \text{ г/см}^3$. Молекула, имеющая точечную симметрию C_1 , располагается на зеркальной плоскости пространственной группы $Pnma$. При этом две карбонильные группы при атомах Ru2, Ru3 налагаются с весом 50 % на аллильный лиганд таким образом, что атомы углерода совпадают. Таким образом, в данном случае мы имеем ситуацию рацемической кристаллической структуры с наложением друг на друга двух энантиомеров молекулы $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_{12}$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, карбонильные кластеры рутения, аллил, активация связей С—S.

ВВЕДЕНИЕ

Синтезу соединений переходных металлов с мостиковыми углеводородными лигандами, содержащими кратную связь С—С, уделяется большое внимание. Это связано с возможностью проявления интересных электрических и оптических свойств материалами, основанными на данных соединениях [1]. С другой стороны, исследование реакций, протекающих с разрывом или образованием связей С—S, важно как для понимания процессов гидросульфурирования, так и для органического синтеза [2]. Несмотря на то что группировка PPh_2 изоэлектронна фрагменту SR, кластерная химия с лигандами, содержащими С—С(алкил), остается мало исследованной. В данной статье мы сообщаем о рентгеноструктурном и спектроскопическом исследовании кластера $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_{12}$, полученного в реакции $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ с диаллилсульфидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители были очищены по стандартным методикам. Реакцию проводили в атмосфере аргона. $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ получен аналогично [3] с использованием в качестве исходного соединения $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$, SAllyl_2 перед использованием перегнан в вакууме. Протекание реакции контролировали с помощью ТСХ, для выделения продуктов реакций — метод ТСХ на пластинах Silufol и стеклянные пластины с носителем "Silicagel 60 PF254" фирмы Merck. ИК спектры по-

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения **2**

Формула	C ₁₈ H ₁₀ O ₁₂ Ru ₄ S
Мол. масса	854,60
Температура, К	100
Излучение (λ, Å)	0,71073
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Rm</i>
<i>Z</i>	4
<i>a, b, c, Å</i>	19,3781(9), 12,2898(7), 10,1726(4)
<i>V, Å³</i>	2422,6(2)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,343
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2,591
<i>F</i> (000)	1624
Размеры кристалла, мм	0,28 × 0,22 × 0,12
Область сбора данных по θ , град.	2,10—50
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 23, -14 \leq k \leq 14, -12 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	8981
Независимых отражений	2226 ($R_{\text{int}} = 0,0624$)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	1890
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	197
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0681
wR_2 (все отражения)	0,1538
GOOF (все отражения)	1,091
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,783 / -1,939

лучены на спектрометре Scimitar FTS 2000, ЯМР спектры получены на спектрометре Bruker DPX-250 при комнатной температуре с использованием сигнала TMS в качестве внутреннего стандарта.

Реакция H₄Ru₄(CO)₁₂ с SAllyl₂. Раствор 112 мг H₄Ru₄(CO)₁₂ ($1,5 \times 10^{-4}$ моль) с 54 мг SAllyl₂ ($4,7 \times 10^{-4}$ моль) в диоксане нагревали при 70 °С в течение 25 ч. После окончания реакции (контроль по ТСХ) растворитель удаляли в вакууме, а остаток делили хроматографически, используя петролейный эфир ($t_{\text{кип}} = 67$ °С) в качестве элюента. Выделяли три основные фракции с R_f , равным 0,9, 0,7 и 0,5 соответственно. Первая фракция — комплекс **1** (8 мг), вторая — комплекс **2** (23 мг, 15 %), третья — комплекс **3** (9 мг). Монокристалл комплекса **2** желтого цвета получен при кристаллизации из смеси гексан/CH₂Cl₂ (10:1).

Комплекс 1. ИК спектр (CCl₄, $\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$): 2104 оч.сл, 2086 ср, 2077 сл, 2064 сл, 2056 оч.с, 2049 ср, 2016 с, 2008 с, 1995 ср. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д.): 7,97 д (1H, J 7,78 Гц), 5,18 дт (1H J 6,04, 1,73 Гц) 4,75 м.

Комплекс 2. ИК спектр (CCl₄, $\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$): 2089 с, 2081 сл, 2069 с, 2055 оч.с, 2019 ср, 1997 с. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д.): 5,07 м (1H, H_{centr}), 2,27 дт (1H, J 7,79, 2,08 Гц, H_{syn}), 2,02 дт (1H, J 7,50, 2,68 Гц, H_{syn}), 0,89 дд (1H, J 13,07, 1,90 Гц, H_{anty}), 0,36 дд (1H, J 12,78, 2,99 Гц, H_{anty}), -17,81 с (1H, $\mu\text{-H}$), ¹³C {¹H}-ЯМР(δ, м.д.): 96,94 (CH), 22,08 (CH₂), 17,61 (CH₂).

Комплекс 3. ИК спектр (CCl₄, $\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$): 2089 с, 2081 ср, 2067 с, 2056 с, 2031 ср, 2024 ср, 2007 ср, 1998 с.

Строение соединения **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкруж-

Основные длины связей, Å в соединении **2**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Ru(1)—Ru(1)	2,871(2)	Ru(2)—Ru(3)	2,8343(19)	Ru(3)—S(1)	2,398(4)
Ru(1)—S(1)	2,394(3)	Ru(2)—S(1)	2,396(4)	Ru(3)—C(32)	2,03(3)
Ru(1)—C(13)	2,205(12)	Ru(2)—C(22)	2,09(2)	C(15)—C(13)	1,414(17)
Ru(1)—C(14)	1,905(12)	Ru(2)—C(22)	2,09(2)	C(22)—C(24)	1,49(3)
				C(24)—C(32)	1,52(4)

ном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 50^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4], алгоритм которой опирается на различие в интенсивности эквивалентных или многократно измеренных рефлексов. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [5]. Атомы водорода упорядоченной аллильной группы уточнены в приближении жесткого тела, для разупорядоченной — не найдены. Основные длины связей приведены в табл. 2.

Представительность монокристалла **2** доказываемается хроматографической чистотой фазы, однотипностью окраски и габитуса кристаллов и тем обстоятельством, что в ходе предварительного отбора кристаллов на дифрактометре все проверяемые кристаллы показали одинаковые параметры элементарной ячейки. К сожалению, малое количество веществ не позволяет получать порошковые дифрактограммы для **1—3**.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В реакции кластерного комплекса $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ с SAllyl_2 при нагревании до 70°C было выделено три соединения. Для основного продукта, $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_{12}$ (комплекс **2**), был выращен монокристалл и с помощью рентгеноструктурного анализа установлена его структура.

Строение молекулы комплекса **2** показано на рис. 1. Два Ru-фрагмента связаны μ_4 -мостиковой серой с образованием довольно редкого структурного металлофрагмента $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})$: поиск в КБСД выявил на настоящее время только два структурно охарактеризованных соединения с таким каркасом $\text{Ru}_4(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-2-C}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CO})_6$ [6] и $\text{Ru}_6(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-пиридил-C}^2\text{,N})_2(\text{CO})_{18}$ [7]. Связи Ru—Ru в комплексе **2** (2,871(2) Å) несколько длиннее связей Ru—Ru в этих структурах (2,714(11) и 2,723(3) Å соответственно), в то время как связи Ru—S близки по длине. Угол RuSRu в комплексе **2** также несколько больше аналогичных углов описанных комплексов. На каждой связи Ru—Ru в комплексе **2** дополнительно координирован μ, η^3 -способом аллильный лиганд. Расстояния Ru1—C13, Ru1—C15 (см. рис. 1) составляют 2,205(13) и 2,608(14) Å соответственно, и близки к известным аналогичным расстояниям для аллильного фрагмента, координированного подобным образом. Длины связей Ru2—C22 и Ru3—C32 слегка отличаются друг от друга. Однако в данном случае происходит наложение концевых атомов углерода на углероды карбонильных групп (см. далее), и сравнивать значения этих длин связей не имеет смысла. Связи C—C в аллильном фрагменте (1,413(18) Å) и угол между ними ($124,55(91)^\circ$) также близки к значениям для симметрично-мостикового аллильного лиганда.

В кристалле молекула, имеющая точечную симметрию C_1 , располагается на зеркальной плоскости пространственной группы $Pnma$. При этом две карбонильные группы при атомах Ru2, Ru3 налагаются с весом 50 % на аллильный лиганд таким образом, что атомы углерода совпадают (рис. 2). Кроме того, одна из карбонильных групп также разупорядочена относительно зеркальной плоскости. Атомы C22 и C32 принадлежат одновременно группам CO и ли-

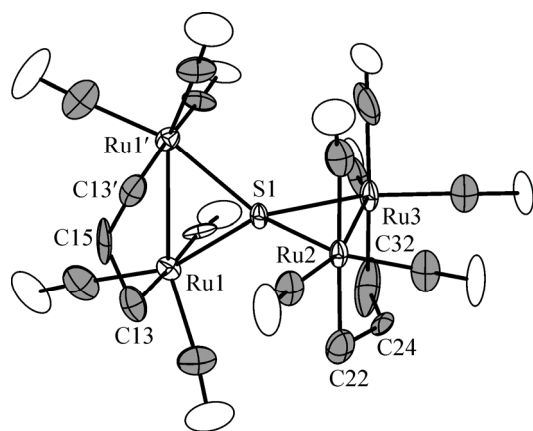


Рис. 1. Строение молекулы **2** (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности). Показано только одно из двух положений разупорядоченного аллильного лиганда

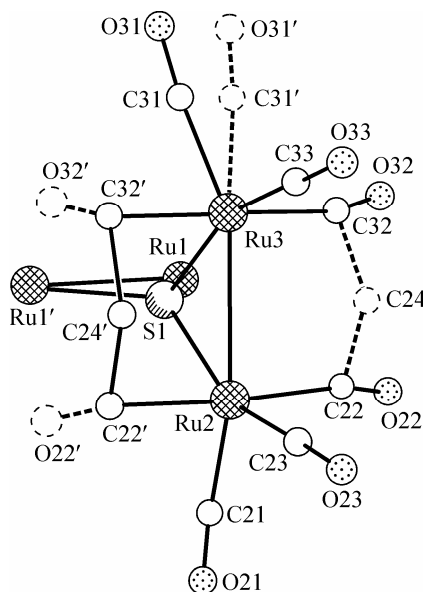


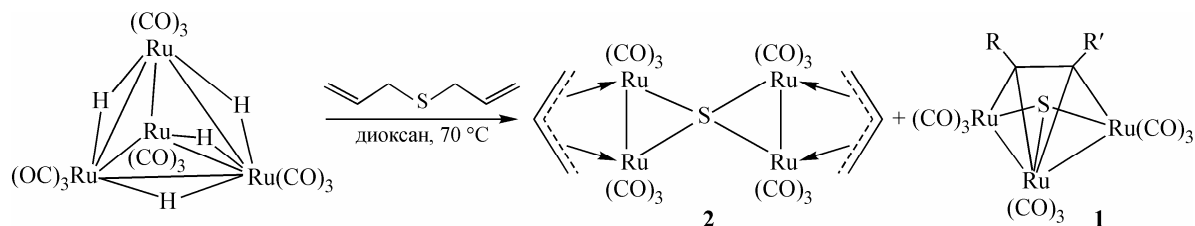
Рис. 2. Разупорядоченность в структуре соединения **2**.

Атомы, связанные с исходными плоскостью симметрии, имеют в названии символ штриха. Координационное окружение атома Ru1 и Ru1' опущено для ясности

ганду CH_2CHCH_2 , в то время как атомы C24, O22 и O32 занимают позиции на 50 %. К сожалению, даже при условии низкотемпературного дифракционного эксперимента не удалось наблюдать ожидаемого расщепления позиций C22 и C32 на "аллильные" и "карбонильные". Попытка расшифровки структуры в пространственной группе $Pna2_1$, где зеркальная плоскость отсутствует, не привела к исчезновению разупорядочения. Таким образом, в данном случае мы имеем ситуацию рацемической кристаллической структуры с наложением друг на друга двух энантиомеров молекулы **2**.

Данные ИК и ^1H ЯМР спектроскопии для комплекса **2** в целом соответствуют данным РСА. Стоит отметить, что спектр ^1H ЯМР указывает присутствие в комплексе двух эквивалентных, но несимметричных μ,η^3 -аллильных лигандов — каждый из протонов C_3H_5 проявляется в виде отдельного сигнала (см. Экспериментальную часть). Это говорит о том, что симметрия аллильного лиганда в растворе не сохраняется.

Для соединений **1** и **3**, в связи с малыми выходами, структуру установить не удалось, они охарактеризованы ИК спектроскопией, а комплекс **1** — и ^1H ЯМР спектроскопией. На основании близости ИК спектра **1** в области валентных колебаний групп CO аналогичному спектру $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ [6] мы предполагаем, что он также содержит разомкнутый Ru_3 -треугольник с лигандом $\mu_3\text{-S}$ и мостиковым углеводородным лигандом. Следовательно, взаимодействие диаллилсульфида с $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ можно отразить следующей схемой:



Информацию о составе и способе координации углеводородного фрагмента для комплекса **1** получить не удалось, так как ЯМР спектр соединения не поддается однозначной интерпретации.

Таким образом, в достаточно мягких условиях происходит разрыв обеих связей S—C. Подобные процессы важны с точки зрения возможности проведения реакций десульфуризации (например, нефтепродуктов), а также с точки зрения органического синтеза. Десульфуризация диаллилсульфида отличает приведенную выше реакцию от аналогичных реакций диалкилсульфидов с кластерными комплексами осмия, в которых либо лиганд сохраняет свою целостность [8], либо происходит разрыв только одной из связей S—C [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. (a) Wittall I.R., McDonagh A.M., Humphrey M.G., Samoc M. // *Adv. Organomet. Chem.* – 1998. – **42**. – P. 291; (б) Long N.J. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. – **34**. – P. 21; (в) Bruce M.I., Low P.J., Zaitseva N.N. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – P. 2939; (г) Low P.J., Rousseau R., Lam P. et al. // *Organometallics*. – 1999. – **18**. – P. 3897.
2. Angelici R.I. // *Polyhedron*. – 1997. – **16**. – P. 3073; (б) Bianchini C., Masi D., Meli A. et al. // *Organometallics*. – 1998. – **17**. – P. 2495; (в) Bianchini C., Meli A. // *Acc. Chem. Res.* – 1998. – **31**. – P. 109; (г) Sanchez-Delgado R.A. // *J. Mol. Catal.* – 1994. – **86**. – P. 287; (д) Han R., Hillhouse G.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1998. – **120**. – P. 7657; (е) Tucci G.C., Holm R.H. // *Ibid.* – 1995. – **117**. – P. 6489; (ж) Matsunaga P.T., Hillhouse G.L. // *Angew. Chem., Ed. Int. Engl.* – 1994. – **33**. – P. 1748; (з) Adams H., Bancroft M.N., Morris M.J. // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1445.
3. Roveda C., Cariati E., Lucenti E., Roberto D. // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – **580**. – P. 117.
4. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Absorption Correction with the SMART System. – Germany, Univ. of Göttingen, 1996.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
6. Alcalde M.I., Carty A.J., Chi Y. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2001. – P. 2502.
7. Hardcastle K.I., Cockerton B.R., Deeming A.J., Karim M. // *Ibid.* – 1992. – P. 1607.
8. Kirin V.P., Maksakov V.A., Virovets A.V., Golovin A.V. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – **3**. – P. 224.
9. Adams R.D., Pompeo M.P. // *Organometallics*. – 1990. – **9**. – P. 2651; (б) Adams R.D., Cortopassi J.E., Jammamoto J.H., Wu Wengan // *Ibid.* – 1993. – **12**. – P. 4955.