

# Химия кластерных соединений.

Лекция №1.

17.02.2006

Кластер: формальное определение - не менее 3 атомов металла, связанных друг с другом.



В работе Стругакова и сотр. показано, что наиболее адекватно определить радиус  $M$  из расстояния  $C_5H_5-M$ .

В случае  $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$  имеется стericкое отталкивание CO-групп, и значение изовалентного радиуса окажется завышенено.

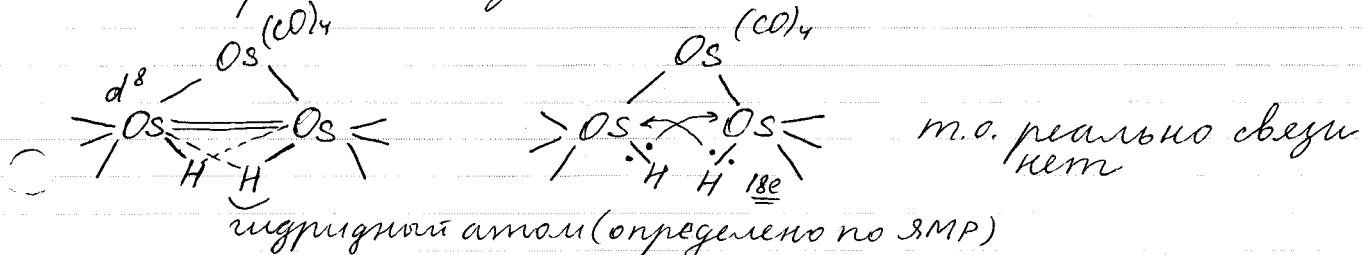
Для  $C_5H_5-M$  берут расстояние  $M-C$ , где  $C = 0.77 \text{ \AA}$ .

Образование связи  $M-M$  может мешать магнитное свойство, хотя такого же эффекта может давать и обменное взаимодействие через мостики.

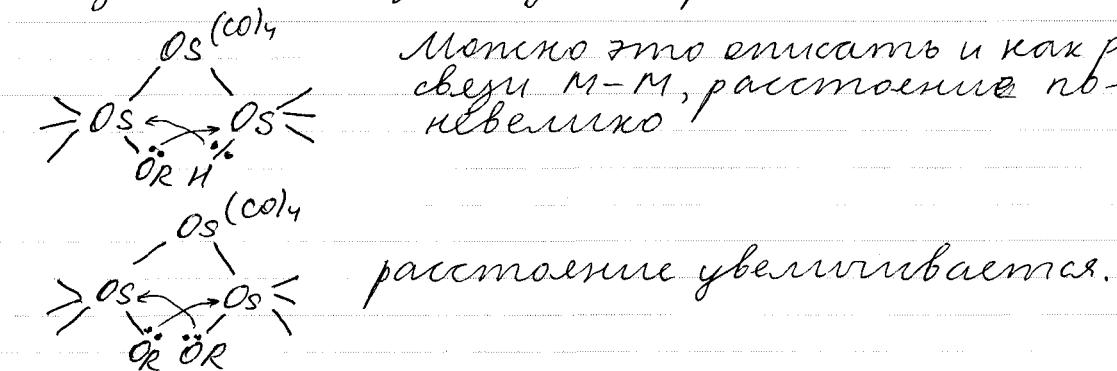
Из  $[(CO)_5Mn]_2$   $r = 1.47 \text{ \AA}$ , но реально ( $\text{у Cr-M}$ )  $r = 1.38 \text{ \AA}$

Наименьший радиус у Си:  $r = 1.22 \text{ \AA}$ ; самое большое - у Р39  $r = 1.7-1.8$ . Гланс.,  $r(2r) = 1.74 \text{ \AA}$ , соотв., верхний предел связи  $M-M$   $3.5 \text{ \AA}$ , нижний  $2.5 \text{ \AA}$  (но это для одинарных связей).

Важно учитывать различное взаимодействие, например, если 3-хэтилпропеновая связь.

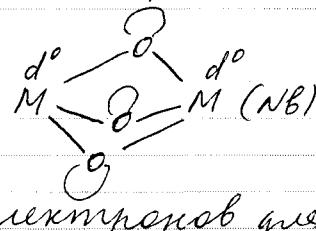


Отсутствие связи видно по реакции.



В сущности, здесь не имеет значения, есть связь или нет. Однако рисовать сразу и связь, и мостики невозможно - получается, что эти мостики попадают на разложившиеся орбитали.

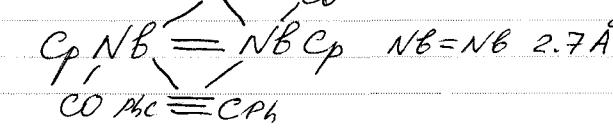
## Роль стерички лигандов.



Электрополе дисперсионной связи M-M нем

$$M-M = 2.6 \text{ \AA} \quad (r(NB) = 1.6 \text{ \AA})$$

расстояние соответствует двойной связи:  $Cp, Nb \equiv Nb Cp \quad Nb = Nb \quad 2.7 \text{ \AA}$

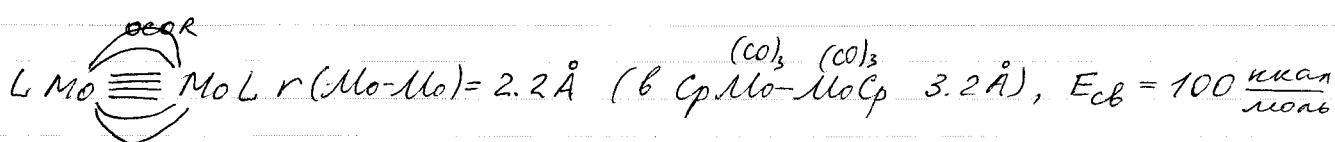
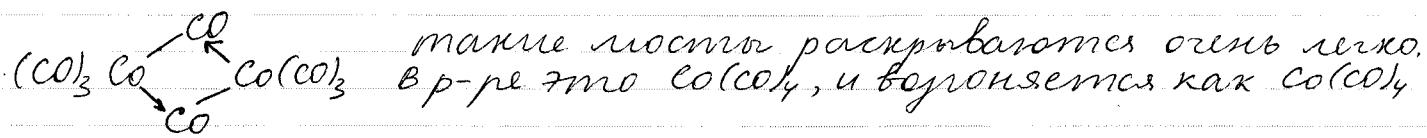
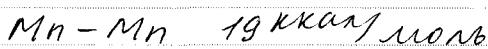


алюминий использует валико перпендикулярии, но здесь угол 80°, что говорит о наложении связей

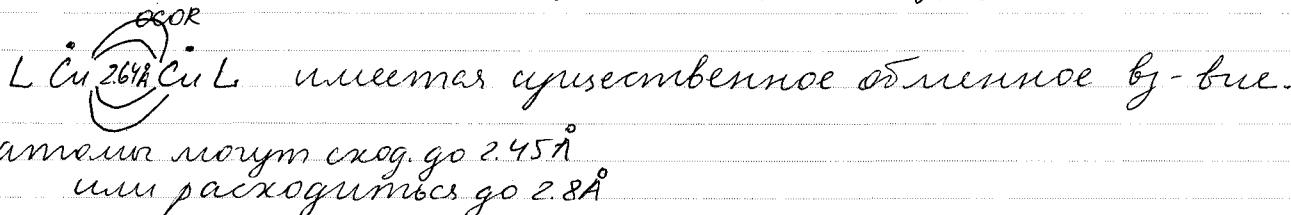
Связь нем, но увеличение расстояния приводит к отталкиванию O. Однако воронка делокализуется:



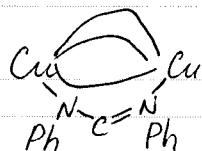
Связь M-M всегда довольно слабая:



В кластере (более симметрическом) должно быть не менее 2-х атомов металла, чувствующих друг друга.



т.е. Отталкивание карбоксиметильных групп и аксиального лиганда препятствует сближению.



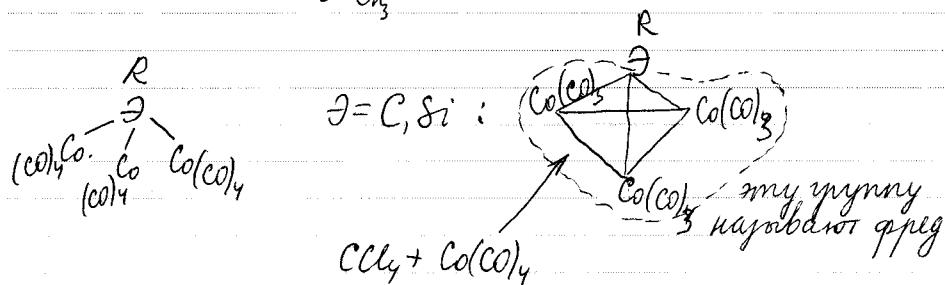
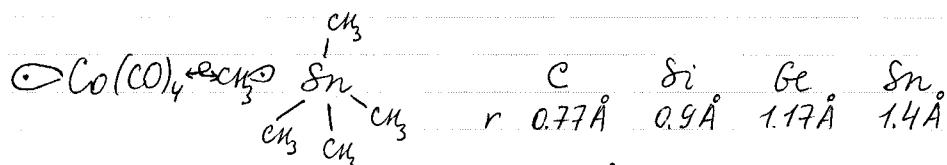
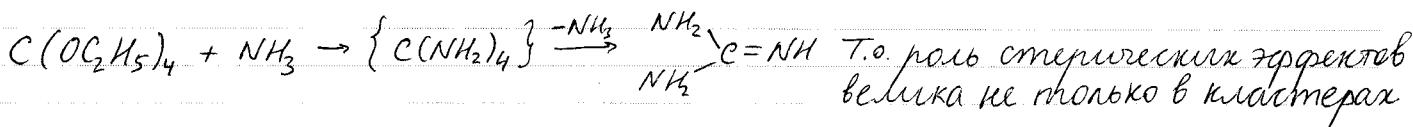
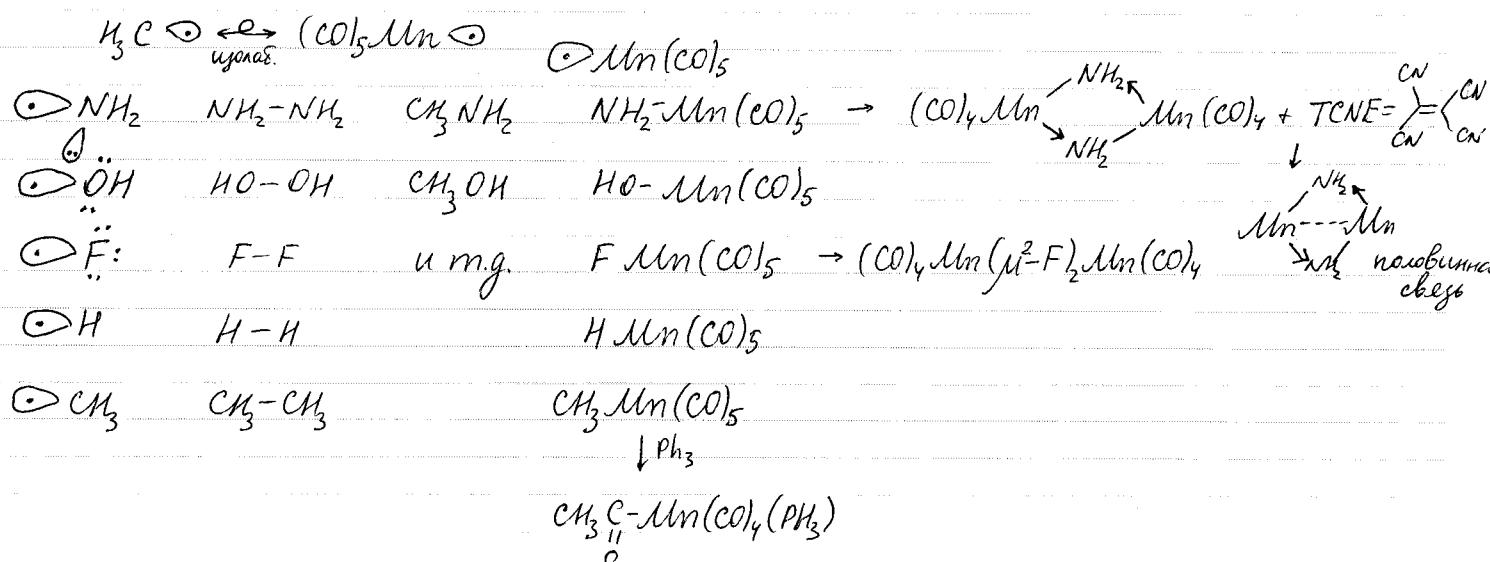
L из-за Ph подстаки не может  $\Rightarrow$  кем L - кем отталкивание,  $r = 2.42 \text{ \AA}$ , соед. диаметрически.

В кластере металлов чувствуют друг друга.

$Cp_2V \sim VCP_2$  - это не кластер

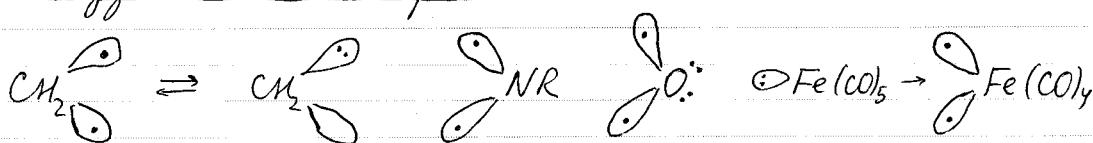
В композиции с устойчивостью химию определяются гранулярные орбитали.

Например,  $\text{H}_3\text{C}\odot$  и  $(\text{CO})_5\text{Mn}\odot$  с этой точки зрения - аналоги.



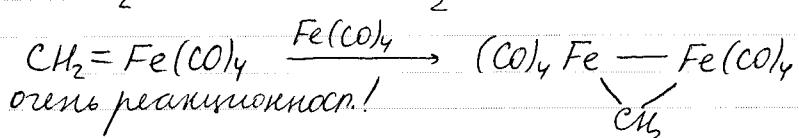
$\text{J} = \text{Sn} : \text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ , устойчив при нагревании

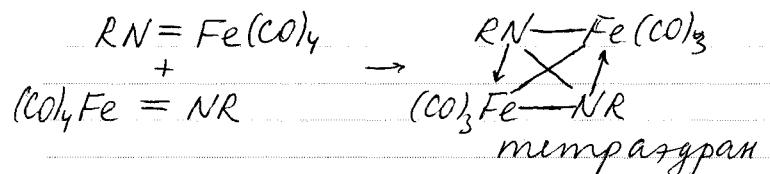
2 полу заполненные орбитали:



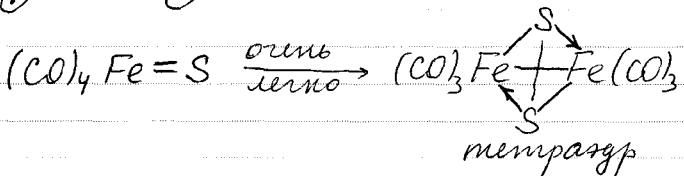
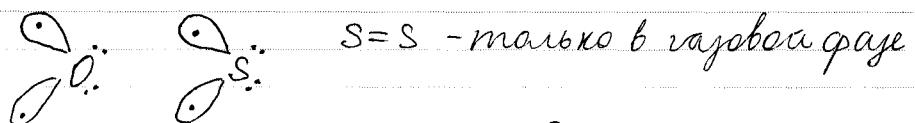
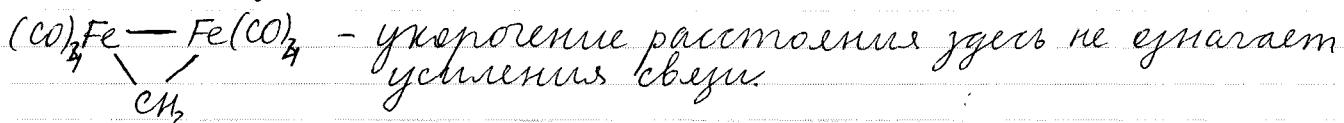
$$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \quad \text{RN} = \text{NR} \quad \text{O} = \text{O}$$

$$\text{CH}_2 = \text{NR} \quad \text{CH}_2 = \text{O} \quad \text{RN} = \text{O}$$



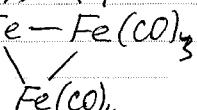
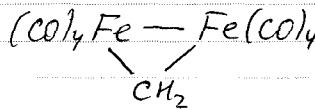
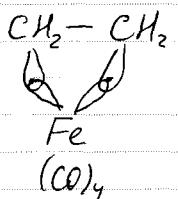


В циклопропане связи укорочены (менее, укорочено расстояние, а кратчайшая длина связи больше). Аналогично в

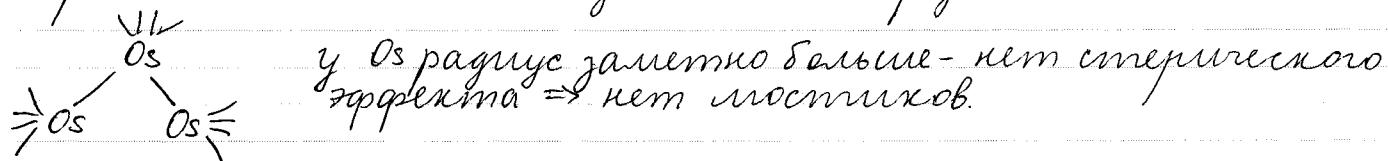


лекция № 2  $\begin{array}{c} CO \\ || \\ CO \end{array}$

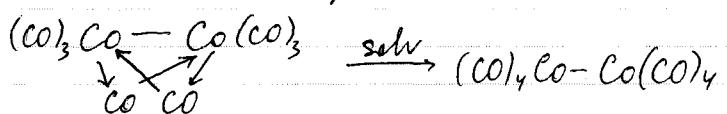
26.02.2006



Принципиальной необходимости в образовании мостиков нет.



Комплекс CO-группа  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ , мостиковая  $\sim 1800-1700 \text{ см}^{-1}$



растут такие группы являются полуостриковыми.

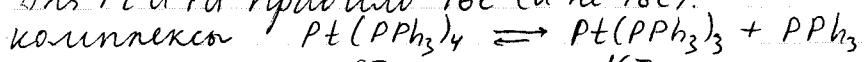
кенигур. M-C  $1.9-2.0 \text{ \AA}$ , мостик  $2.2-2.6 \text{ \AA}$

угол MCO в мостике обычно  $\sim 150^\circ$

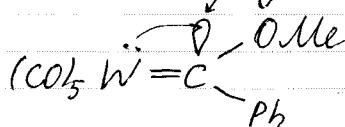
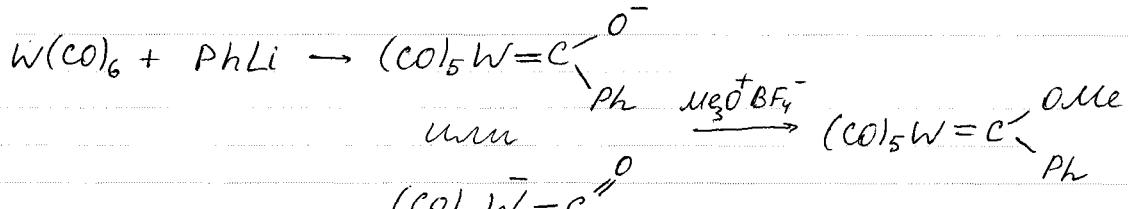
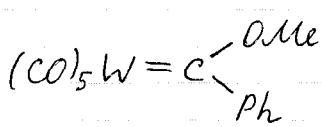
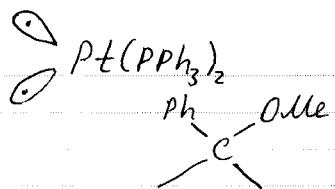
Только в платине  $Pt - \overset{\overset{\text{C}}{|}}{C} - Pt$   $\nu(CO) \sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\angle Pt-C-Pt \sim 120^\circ$



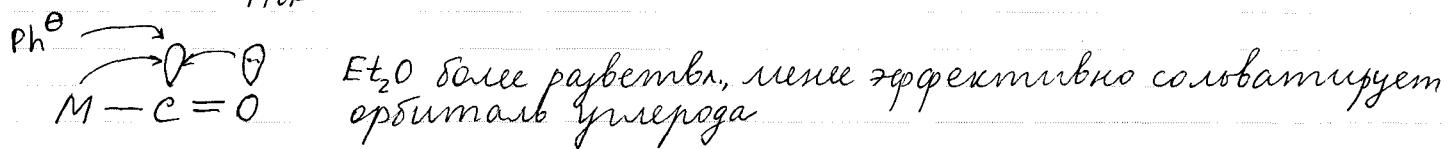
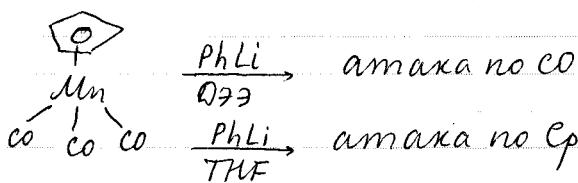
для Pt и Pd правило 16e (а не 18e):



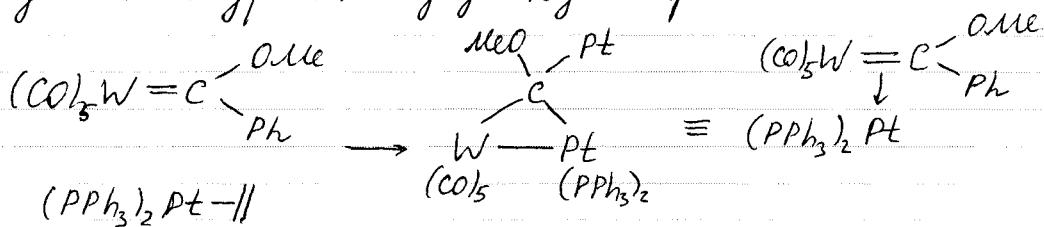
нестабильен



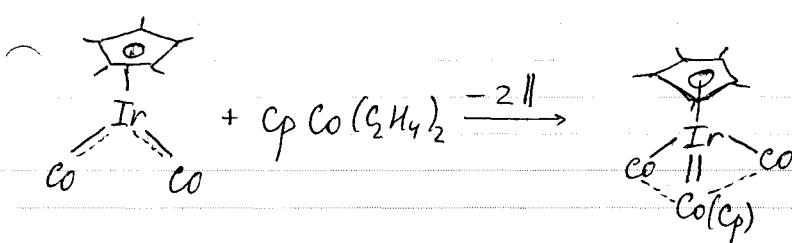
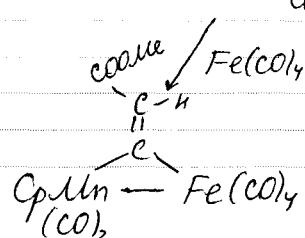
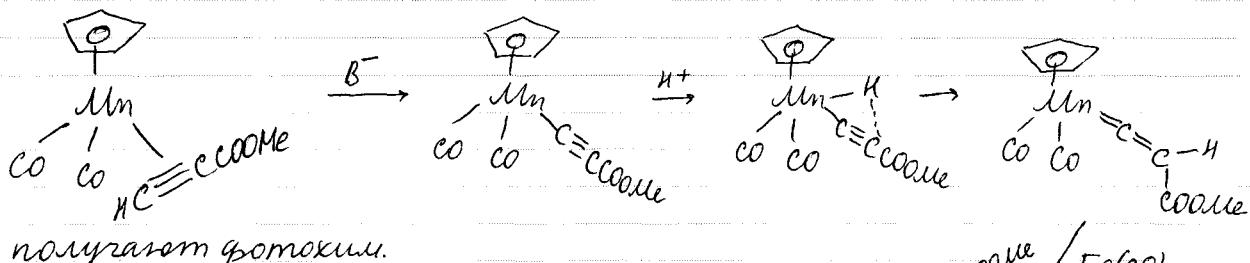
доказано стабилизации сопротивлением комплекса Реннера очень устойчив.

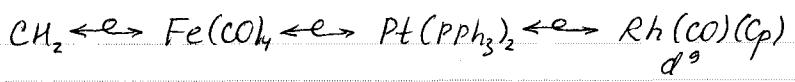


Идет конкуренция двух нуклеофилов.



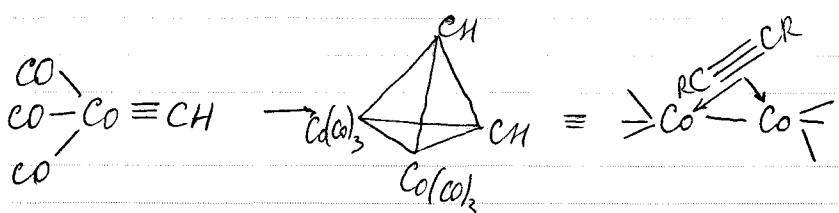
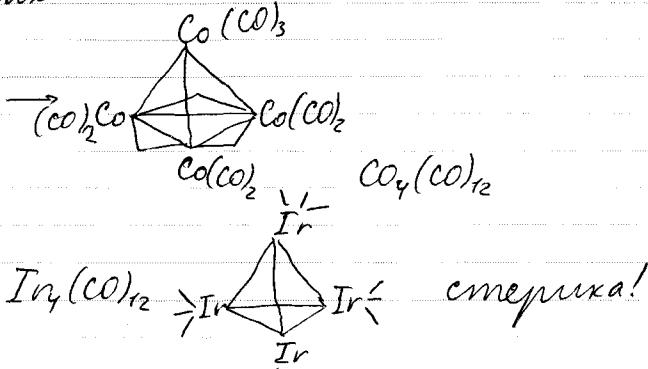
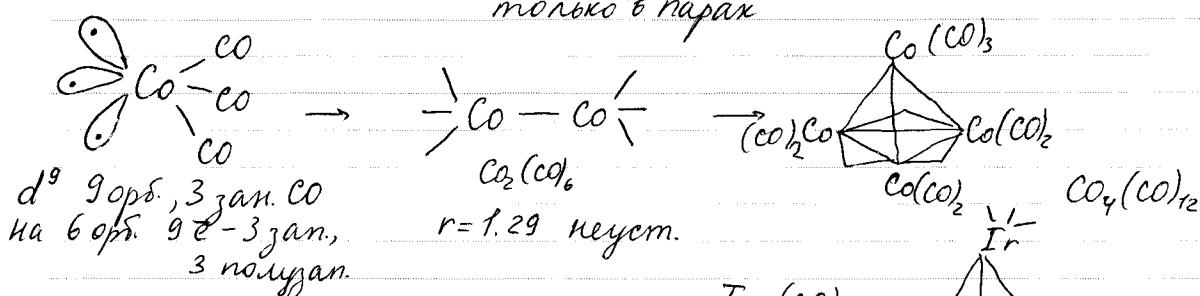
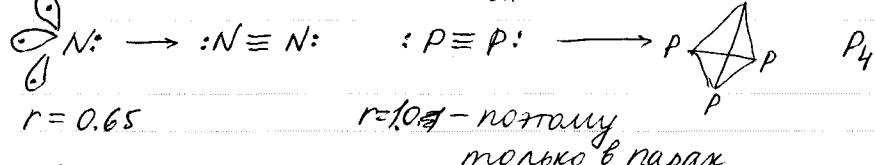
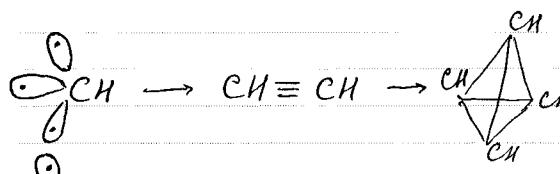
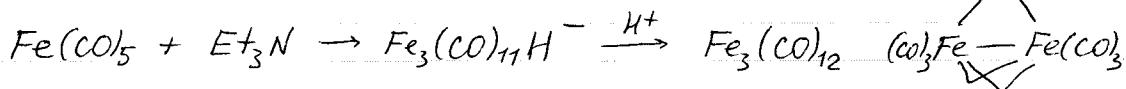
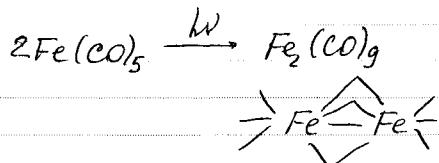
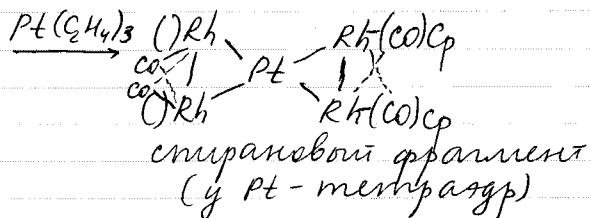
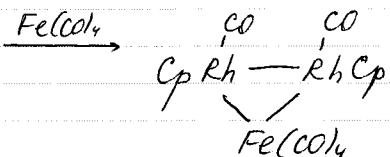
(правило:  $\text{W}=\text{C}$  легко сесть на плоский квадр.  $\text{Pt}$ , но обратно  $\text{C}=\text{C}$  с  $\text{H}$ -ами не идет - впр-ми "садиться" гораздо сложнее)



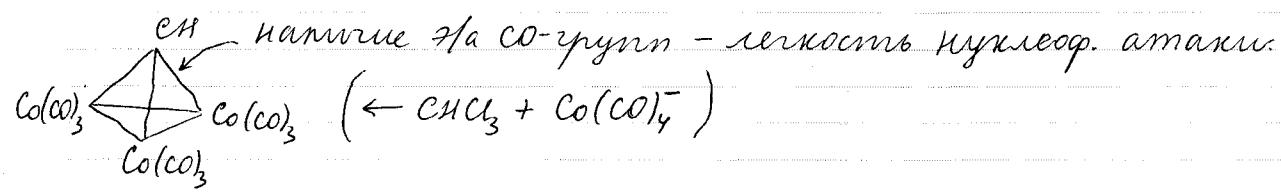


$d^9$

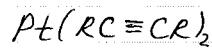
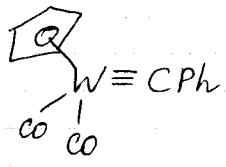
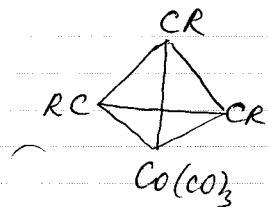
5 опт. 8e



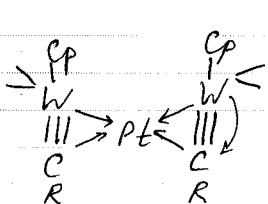
Существуют комплексы:



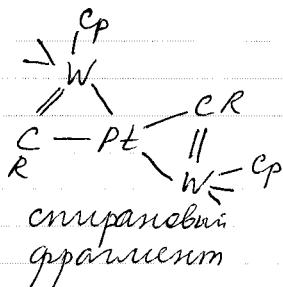
Pd<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>



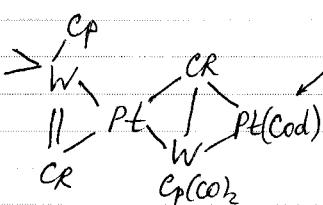
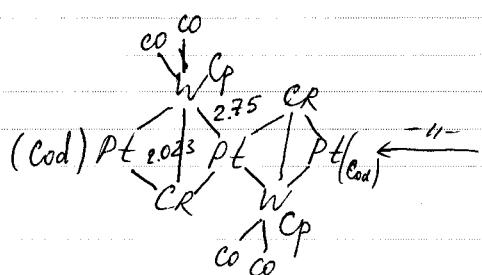
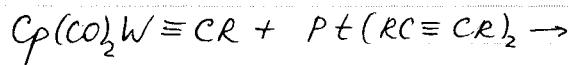
16ε



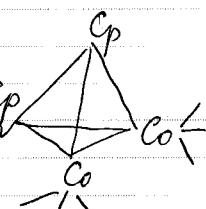
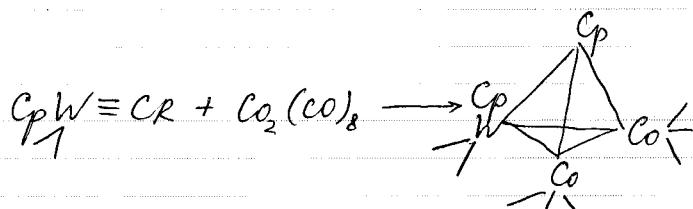
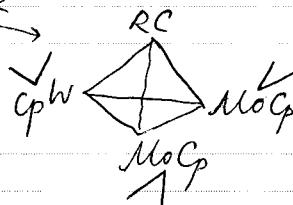
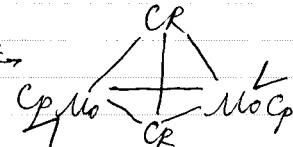
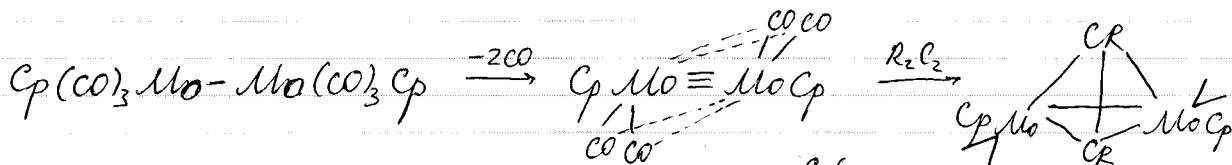
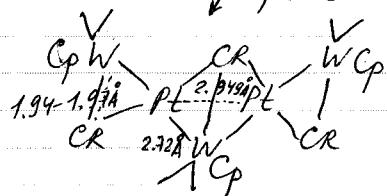
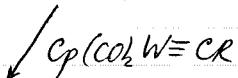
(w Brugg!)!



супранобни  
гипаренесум

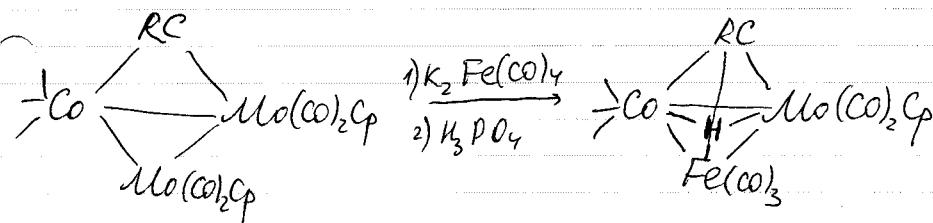


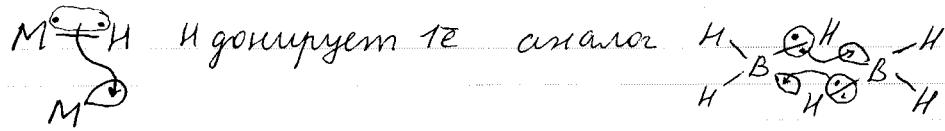
Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub> C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-укло-  
окмаген



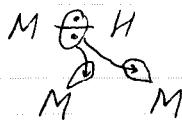
лекция №3.

3.03.2006.

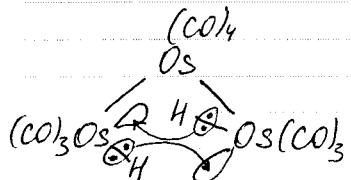




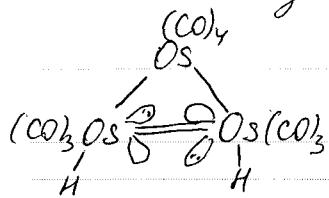
формально наступает  
электронное насыщение,  
хотя и не полное - эта  
связь легко раскисляется



этот остов как бы  
получает  $5e^-$  от  $H$



$\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Py}$  - разрыв мостика, заполнение вакантной орбиталями за счет  $L$ .



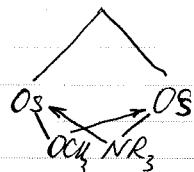
эти описание равнозначны, но не могут  
применяться одновременно:

~~$\text{Os} \text{--- Os}$~~ !

На самом деле  $H$  является мостиковыми (по спр-ре)



удлин. расстояние  
(связь нет!)



Метиловое мостик:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ :  $\text{Me} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{Al} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{Al} \end{array} \text{---} \text{Me}$



эта димеризация хуже тем  $\text{B}_2\text{H}_6$   
атом  $\text{Al}$  и с великими и делокализа-  
циями  $\text{H}$  затруднена.



делокализация электронов связи  
 $\text{C-H}$  для заполнения вакантной  
орбитали металла

Образование такой связи возможна, если на  $\text{Me}$  электронной де-  
локализации, а  $\text{L}$  достаточного объема.

$$r(\text{Fe}) = 1.34 \text{ \AA} \quad (\text{ковалентный радиус})$$

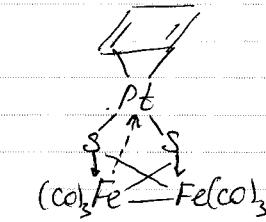
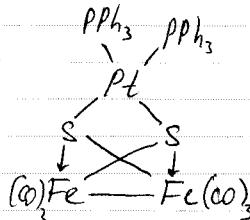
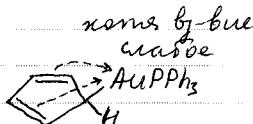
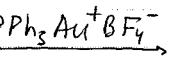
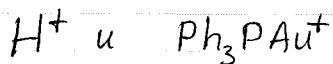
$r(\text{Mn}) = 1.34$  расстояние  $\text{M-C}$  ( $\text{Cp}$ ) оказалось мало чувстви-

$$r(\text{Co}) = 1.29$$
 тельно к проекции шапки.

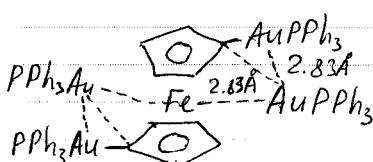
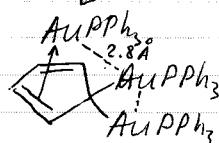
$$r(\text{Ni}) = 1.56$$

Для  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  получается другое значение - по эмпирическим  
высокосимметричным комплексам с ионами сверхмакро (расст.  $2.58 \text{ \AA}$  вместо  $2.10 \text{ \AA}$ ).  
 $\text{B}^+ \text{Mn}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2$  уже все нормально ( $2.15 \text{ \AA}$ ), в  $\text{Cp}_2^*\text{Mn}$  -  $2.10 \text{ \AA}$   
(связь близко и прочная.)

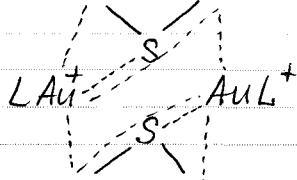
## Аналогии с атомом H.



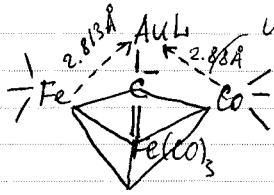
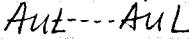
использование  
некоторого наложения в Pt



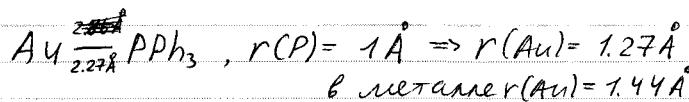
применяется  
тоже аналогично



в 2D плоскости координаты с небольшим вступлением  
(угол  $\sim 100^\circ$ )



использование двух орбиталей Au, недоступных  
в обычном состоянии.



в металле  $r(Au)=1.44\text{\AA}$

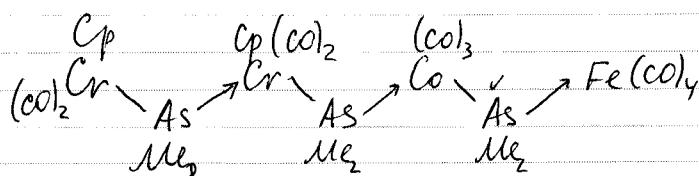
$$r(Fe) + r(Au) = 1.34 + 1.28 = 2.62\text{\AA} - \text{прямое скрещивание}$$

т.о. прямого скрещивания здесь нет.

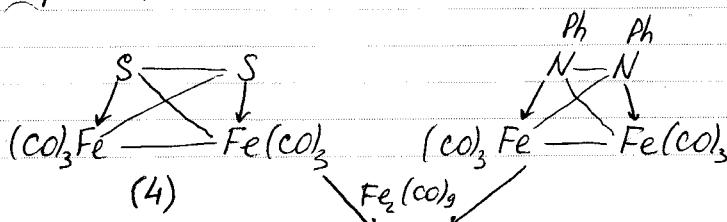
$$Au-C \quad 2.086 - r(C) 0.77 = 1.31\text{\AA}$$

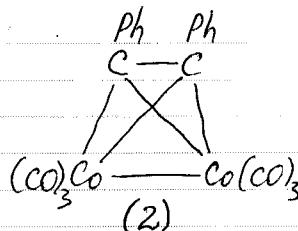
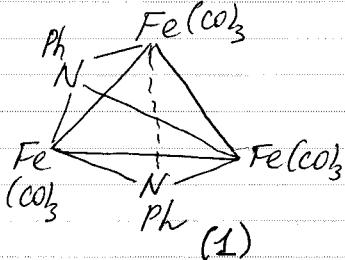
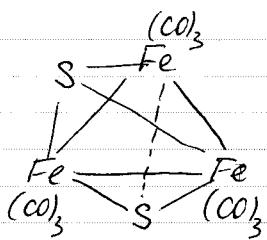
Лекция №4.

10.05.2006



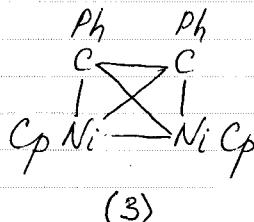
! разобрать эту гипотетическую структуру.





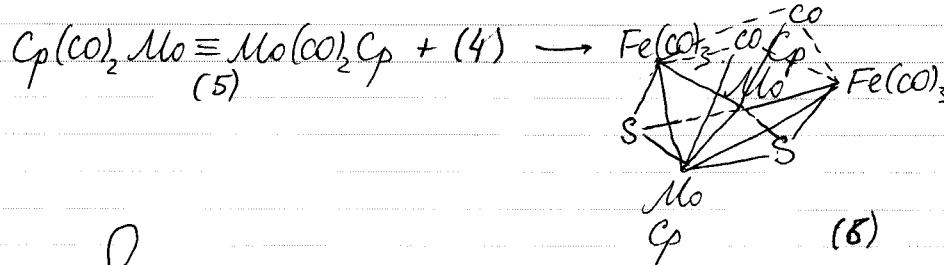
1 и 2 практически идентичны в решении. Т.о. мы переходим к созданию аналогичных по электронному строению структур.

Следующая замена:

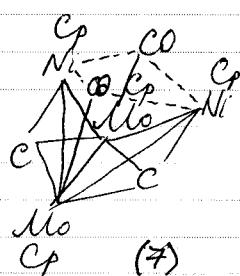
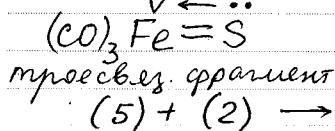


Изображение ожидается совершенно, как у  $\text{Co}(\text{CO})_3$ , разные соединения.

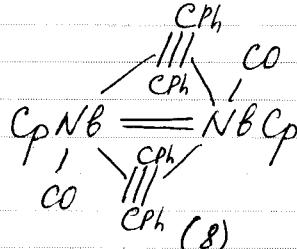
Потенциалы их восстановления: (4)  $-0.12\text{V}$ , (3)  $-0.14\text{V}$



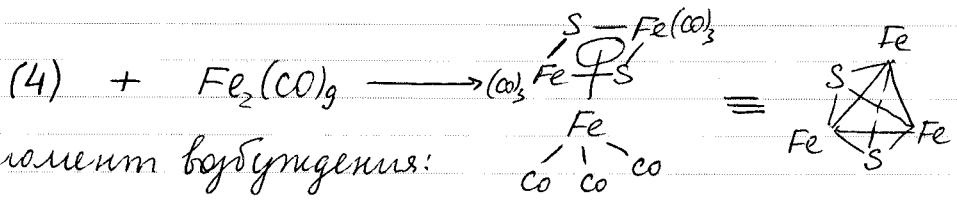
$D \leftarrow ..$



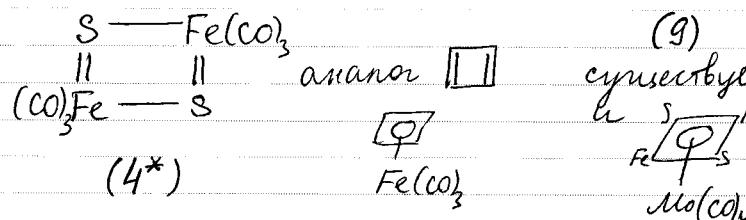
аналогично  $-\text{NiCp} \equiv \text{C}$



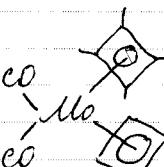
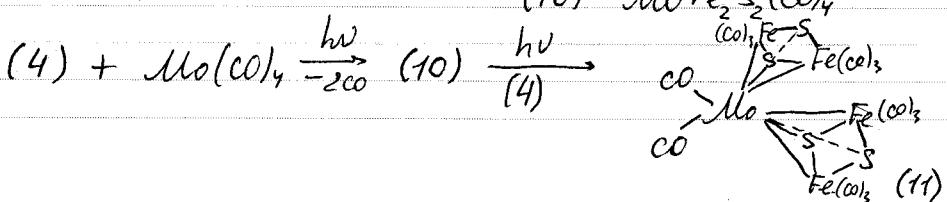
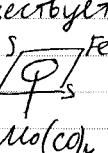
аналогичный комплекс с Mo пока не получен

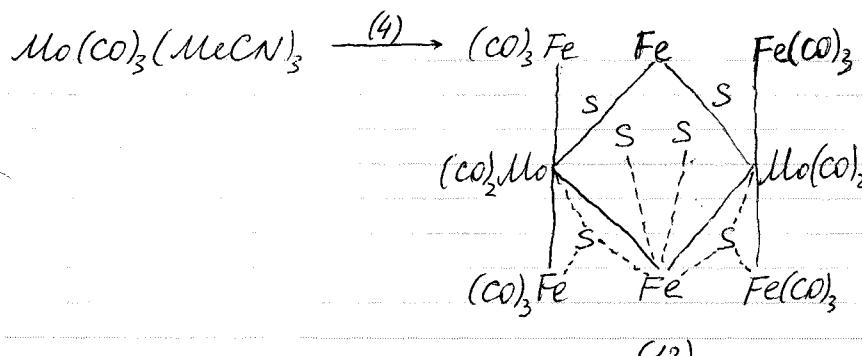


6 имеет форму бутылки:



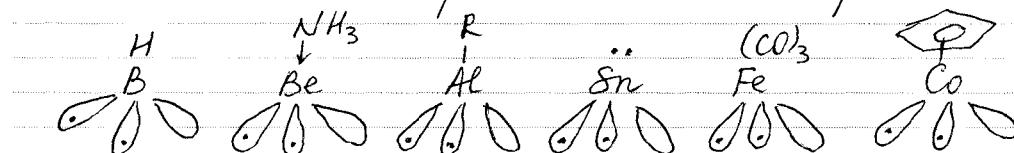
а 4 имеет  $\text{Fe}_2\text{S}$  действительно лежат в одной плоскости



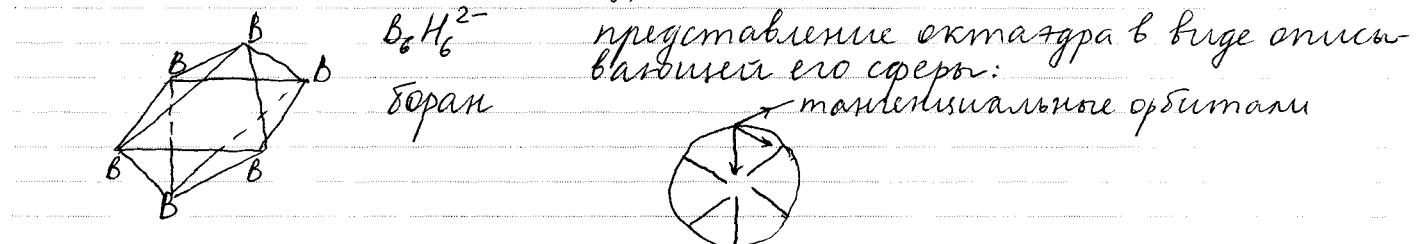


Родичем с  $\text{Co}$  аналог  $(\text{CO})_3\text{Fe}$  и входит в кластеры с той же закономерностью.

3 орбитали + 2 неспаренных электронов



Клоуструктуры - эйлеровские многогранники - бипирамида, октаэдр и т.д.



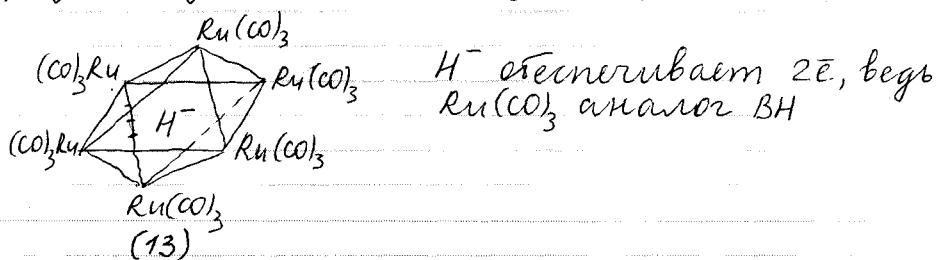
1 сверхв. радиальная орбита на сверхв. маженциальных  
и разбркн. маженциальных

$(n+1)$  сверхв. орбитал  $\Rightarrow 2n+2$  электронов.

Т.о. для устойчивого клоуструктуры октаэдра нужно  $14e^-$ .  
 $B_6H_6^{2-}$  но  $2e^-$  у  $B \times 6 + 2e^-$  (заряд) =  $14e^-$

$B_4C_2H_6$  - у умерода на один  $e^-$  больше и заряд уже не пустен.

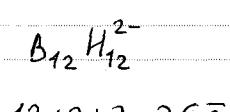
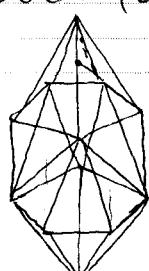
Аналогично:



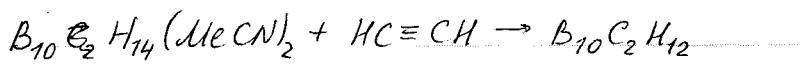
Икосаэдр - правильный многогранник без одной вершины.  
 $2n+4e^-$ .

Всего 6 (13)  $86e^-$ :  $(6e^- \text{Ru} + 3 \cdot 2e^- \text{CO}) \times 6 + 14 = 86e^-$  Акшакал!

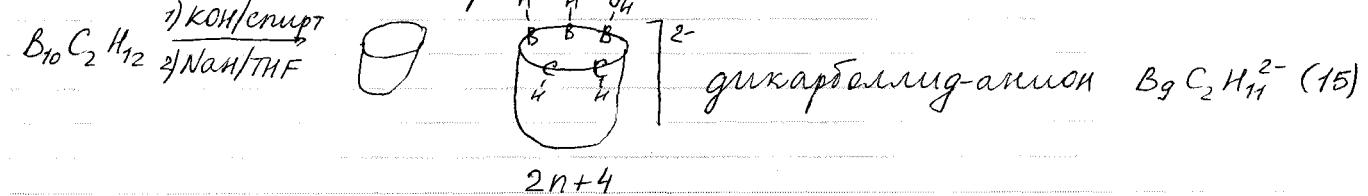
Икосаэдр:



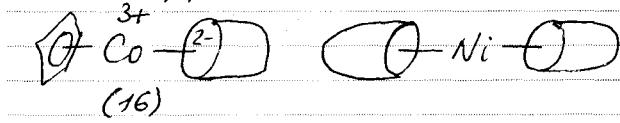
$B_{10}C_2H_{12}^{2-}$  (14)  
карборан (сам карборан)  
или беран



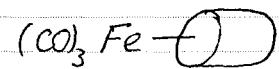
Несколько аммиакометров берут из ВИ:  
1) калифорнийский



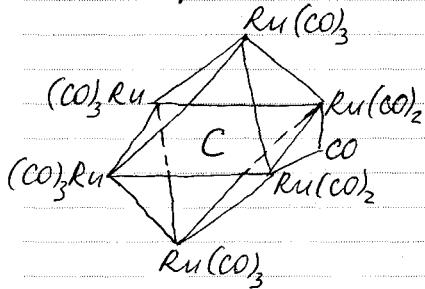
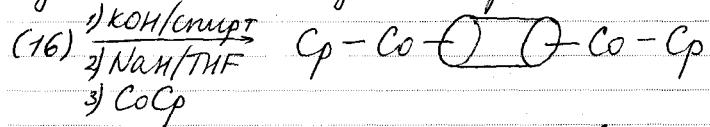
Этот фрагмент напоминает Ср.



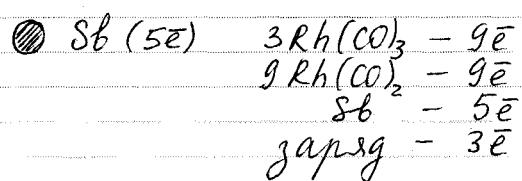
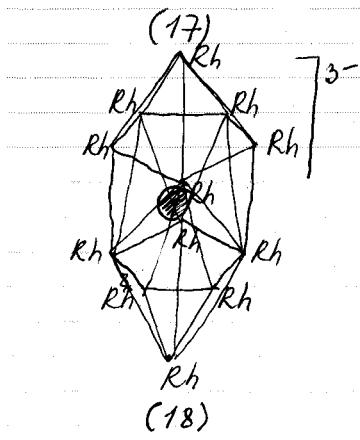
Часто бывает удобно проводить аналогию с 



## Удаление erste строки вершины:



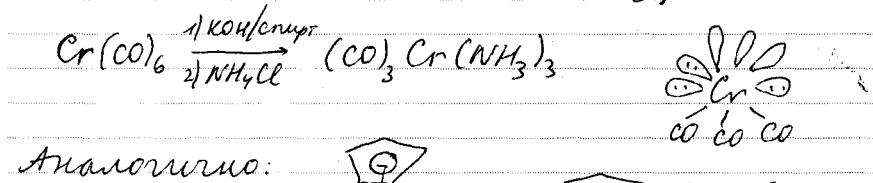
Это третий (после  $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$  и  $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{H}^-$ ) способ стабилизации. Здесь тоже 86 e<sup>-</sup>,  $KY(C) = 6$  (как и у H в  $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{H}^-$ )



umoro 26ē (očnaborn, bero 170ē)

17.03.2006.

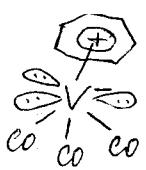
## Лекция № 5.



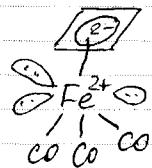
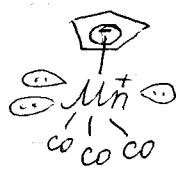
## Anamorphosis:



у  3 орбум. 6 ё

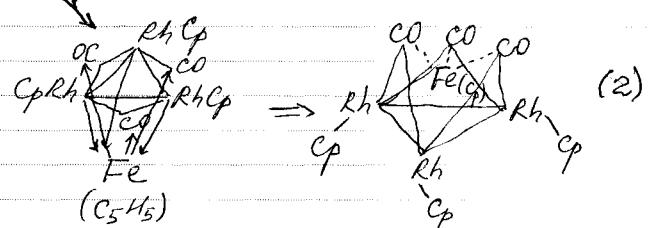
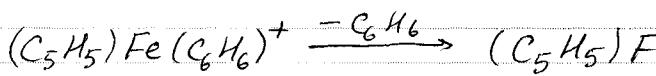
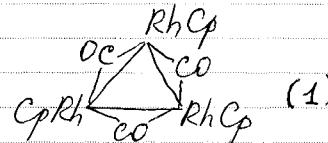


тринукле-капюк - 6e

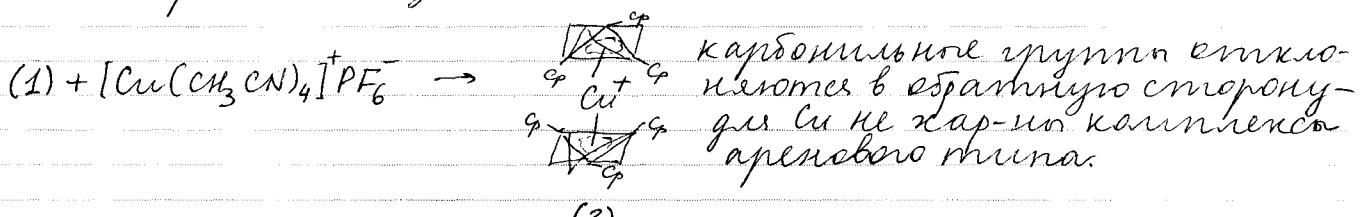


лиганды могут окажаться и кластер метана.

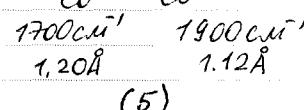
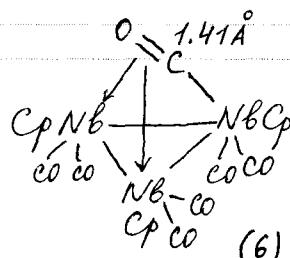
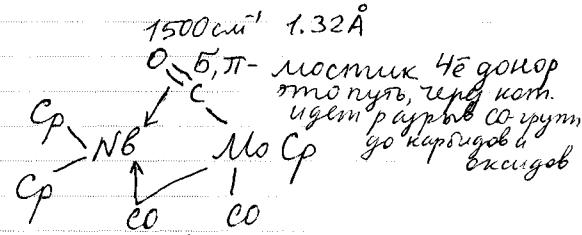
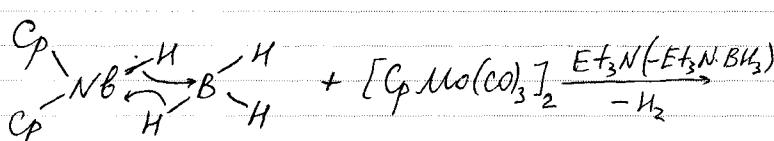
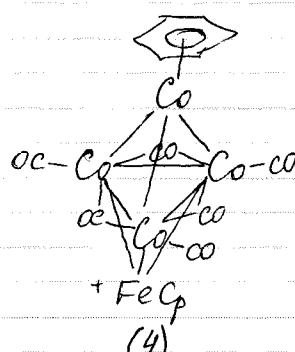
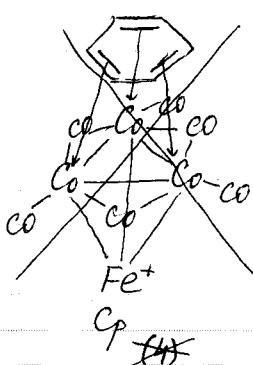
Пример такого лиганда-кластера



$Cr(CO)_6$  лежит в центре кластера, а  $NH_3$ -щелочное основание и их б-вие не так ясно.  $C_6H_6$  лежит в обратном направлении + обратное дополнение  $\Rightarrow$  противное свидетельство.

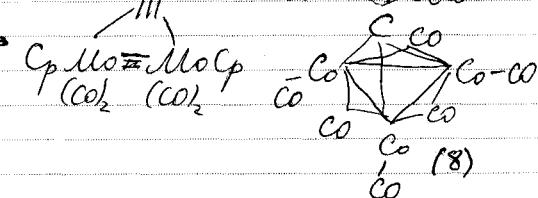
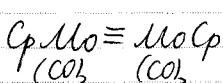
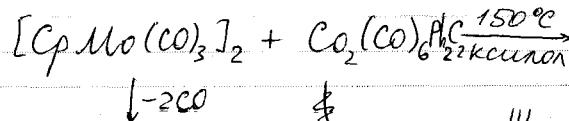
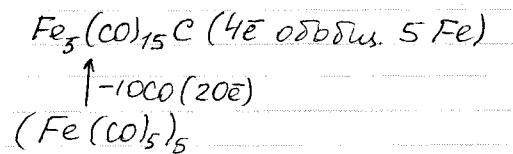
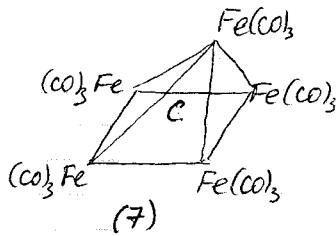


Разумно это лучше рассматривать как лигандный кластик с  $KY=2$ .



(5)

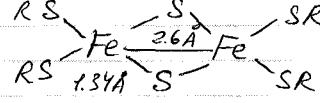
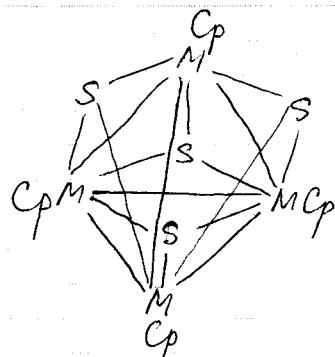
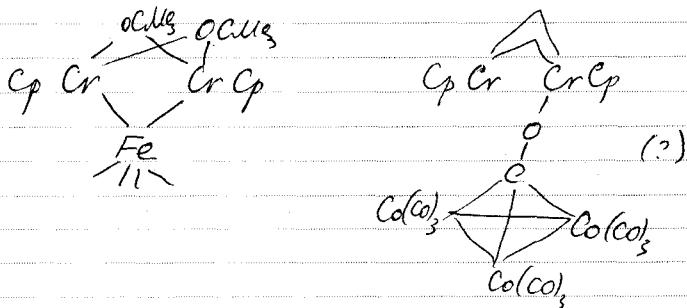
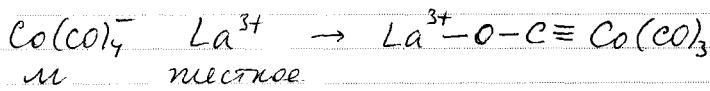
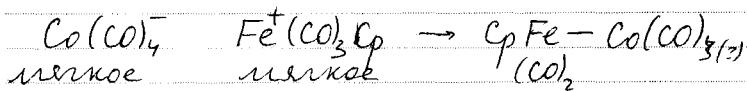
(6)



OH-группы формально  
дают 5e

За счет превращения  
многод. наугаюте  
больше e.

Электронный дефицит, если он формируется, обезательно компенсируется.



(9) метраздр, наг. капюс. гранито-8  
свежи M-M - есть!

$$M = \text{Cr} (6e) + \text{Cp} (5e) + \text{S} (4e)$$

$$\text{CpCrS} \quad 15e + 3 \text{ свежи } M-M = 18e$$

$$9 \text{ орб.} \times 4 = 36 \text{ орб.}$$

$$4 \text{ Cp} \times 3 \text{ орб. } \} 12 \text{ орб.}$$

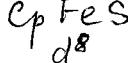
$$4 \text{ S} \times 3 \text{ орб. } \} \text{на свеж.}$$

6 свеж.орб. (занят.)

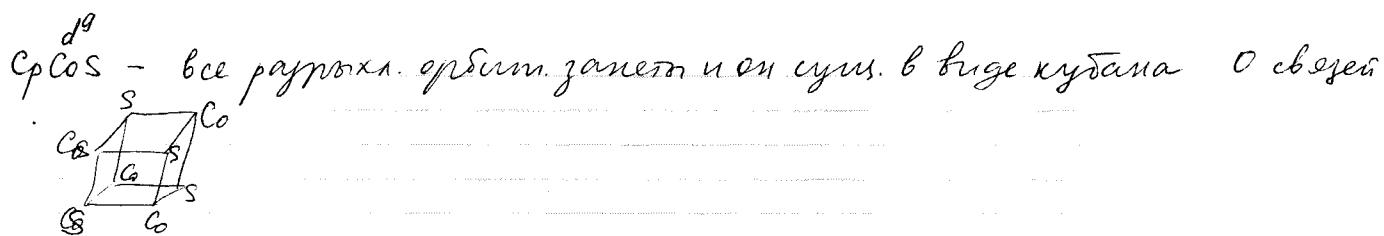
6 разроял. (свободны)

6 свеж.

Две Fe 8 лигандов на разроял. орбит.  $\Rightarrow$  основ разроял.



2 свежи

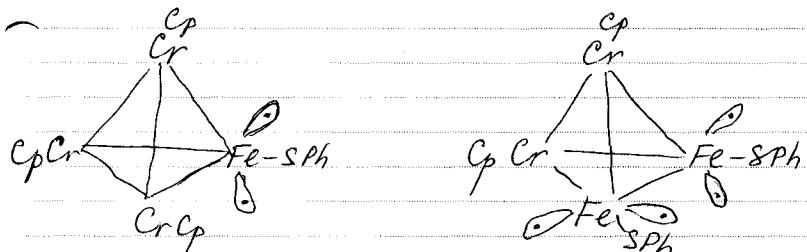


$(\text{CpVS})_4$ , 56e, свежие мельче, но основа не разрежнется - начинается задействование неподеленных пар S-ровно в том же степени, сколько не хватает e.

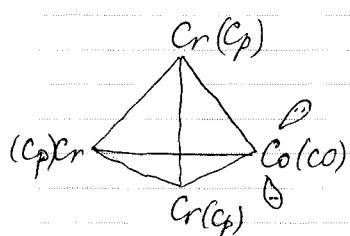
Можно отобрать до 4e - основа не меняется, это уже 52e - как для  $\text{Ti}^+$

$(\text{CpTiS})_4$  действительна существует. Не хватает 8e - но 2 неподеленных e есть из пары ~~Cp~~ S.

Этот ряд можно расширить. Напр., заменив один атом Cr на V - результат будет тем же. В случае Nb расчет упрощается - но только за счет его размеров.



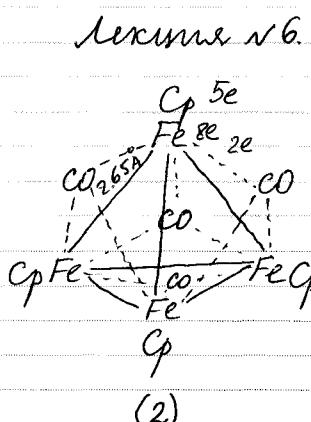
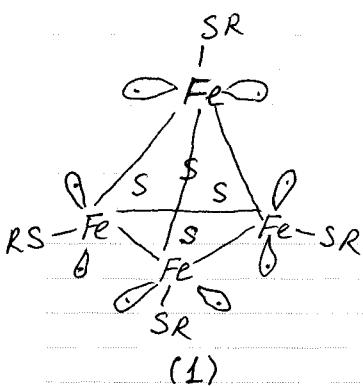
аналогично



электрохимия дает такие результаты, что для  $(\text{CpVS})_4$

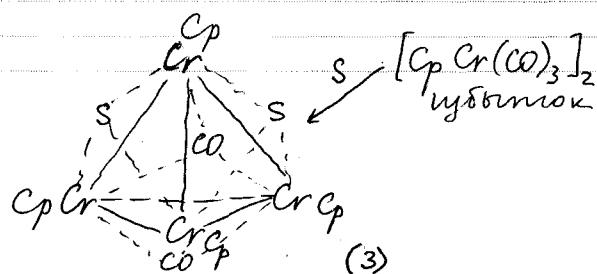
разное упаковка меняет лишь соотношение свежих и разрежненных орбиталей

Если врем.  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , то это 4 лишних e на разрежн. орбитали, свежи удлиниются.



60e, прогнил основа, свежи коротк

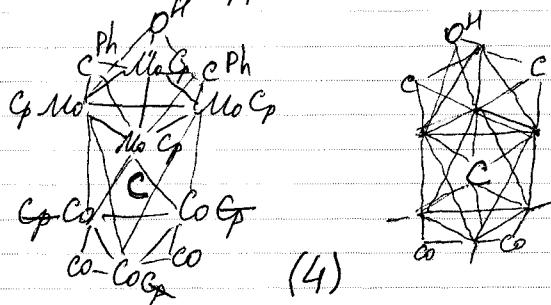
24.03.2006г.



$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$

чубчик

(2)  $\xrightarrow[\text{(термодин.)}]{\Delta}$  Вначале происходит координация со  $\pi$ -мигрирующим на 3 атома



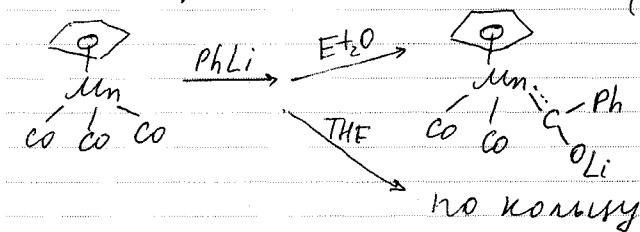
$5e$  от  $\text{OH}_2$ ,  $C-4e$

Интрекционное дробление.  
Модели дробления

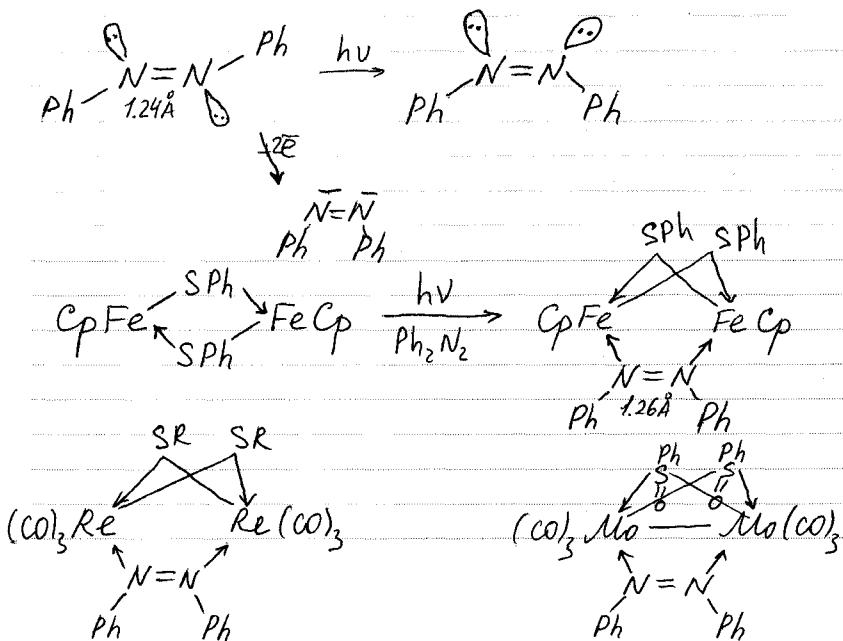
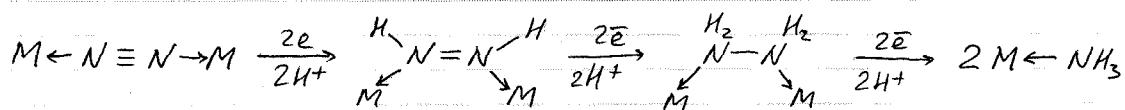


$M \leftarrow N=N \rightarrow M$  в монодентатном комплексе разрыв  $N_2$  не происходит.

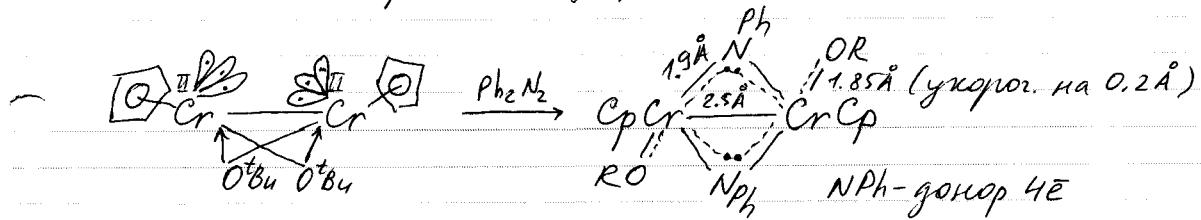
В бидентатном комплексе связь разрывается  $M-N \equiv N-M$   
(может разорваться)



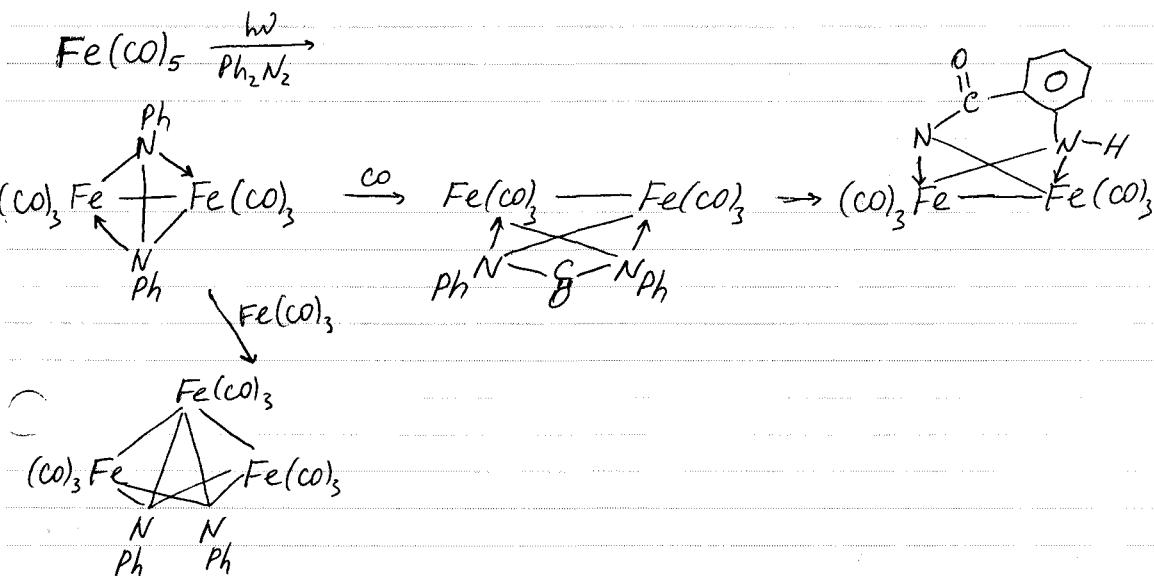
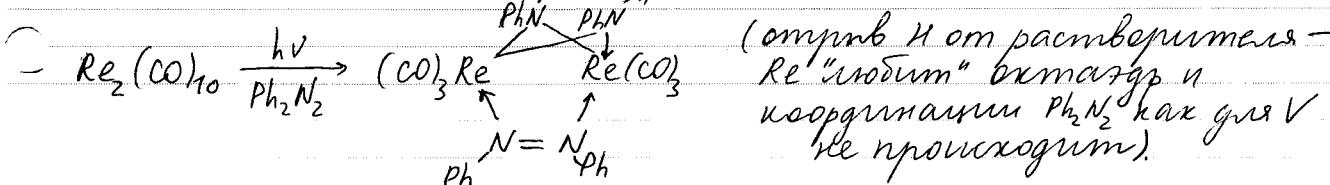
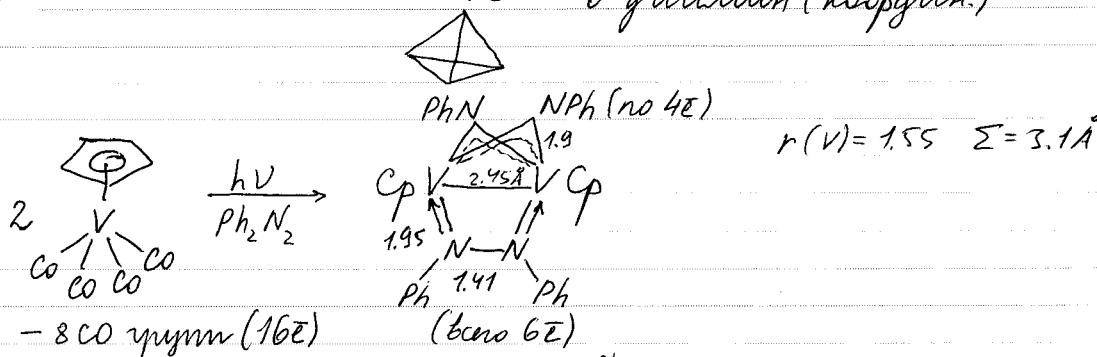
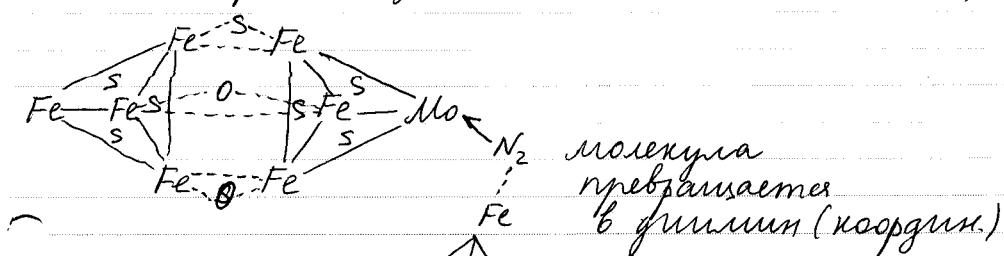
Молекула  $M-N \equiv N-M$  очень чувствительна к атаке  $e^-$  и  $\text{H}^+$



Увеличение электронной деформации:

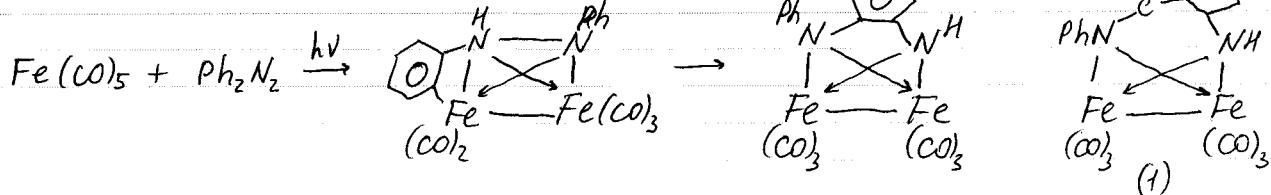


Т.о. при разрыве связи оказалось достаточно находиться молекулам в поле электронодеформированного комплекса. Иначе это происходит в ко-орбитре нитрогеназы:

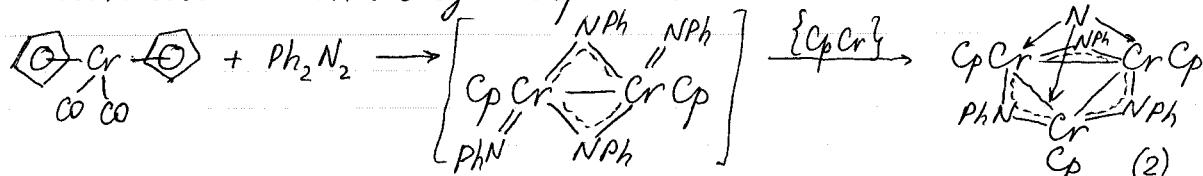


31.03.2006.

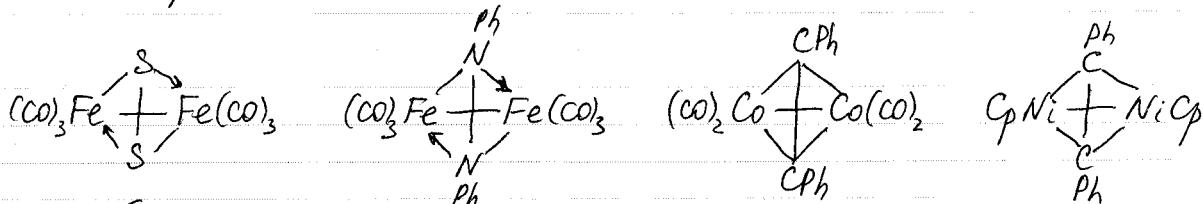
лекция №7



Именно наличие связи  $\text{M}-\text{C}$  делает такие соединения эффективными катализаторами.



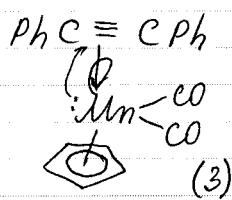
В последнем комплексе стерические затруднения не дают образоваться тетрагидро-дигиенический один Cr не присоединяется. Так, карбонил кобальт(II) окисляет его:  $(2^+ \text{Co}(\text{CO})_4^-)$



челобальность

### Ацетиленовые комплексы

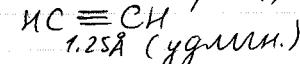
Особенности:  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  плоская молекула координации в двух I на ТЭХ с изменением гипердиализии С.



По результатам расчёта:

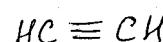


$l-\bar{e}$  (соступ. орбит.)



1.25 Å (удлин.)

линейность сохр.



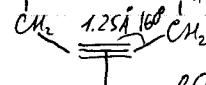
$l+\bar{e}$  (на разрыв. орб.)

$1.150$  Å

В реальных комплексах всегда наблюдается искажение линейности. В этичесе отклонение значительно меньше (меньше в виду от плоскости).

Координированный ацетилен приобретает способность атаковать Ни за счет увеличения заряда на С (в сторону "+")

В комплексе (3) происходит расщепление на  $0.04\text{\AA}$ , а угол  $160^\circ$



ацетилен здесь - дюкор  $2\bar{e}$ .

(на  $20\text{ см}^{-1}$ )

Частота CO покиняется, значит, электронная плотность на Mn повышается.

