

Исследование структуры трёхъядерных кластеров с остовами MAuM (M = Mn, Re) спектроскопическими, электрохимическими и квантово-химическими методами

**Иванова-Шор Е.А., Верпекин В.В., Чудин О.С.,
Зимонин Д.В., Лалетина С.С., Шор А.М.**

Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск

Стендовый доклад

3-я Всероссийская научная конференция
“Методы исследования состава и структуры функциональных материалов”
1-4 сентября 2020 г., г. Новосибирск

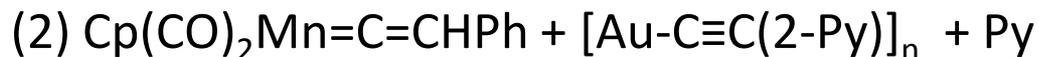
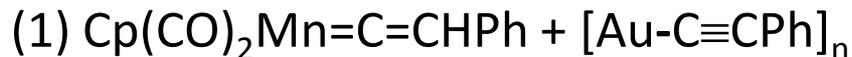
Актуальность

- ✓ Комплексы золота являются перспективными катализаторами, а также прекурсорами катализаторов активации и функционализации π-ненасыщенных связей.
- ✓ Способность золота образовывать комплексы с линейной геометрией и соединяться в полиядерные структуры (aurophilicity) позволяет использовать его в качестве строительных блоков для образования супрамолекулярных объектов, демонстрирующих уникальные нелинейные оптические и фотоэмиссионные свойства и высокую проводимость

Цели

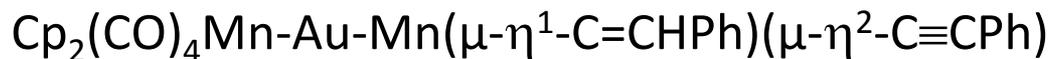
- ✓ Изучить реакции взаимодействия комплексов золота $[\text{Au-C}\equiv\text{C-R}]_n$, $(\text{L})\text{Au-C}\equiv\text{C-R}$ и $(\text{L})\text{AuCl}$ ($\text{R} = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, C_6H_5 ; $\text{L} = \text{диэтилсульфид}$, тетрагидротиофен и пиридин) с мооядерными винилиденовыми комплексами $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re)
- ✓ Определить структуру образующихся комплексов, их спектроскопические и электронные характеристики

Изученные реакции



tht -тетрогидротиофен

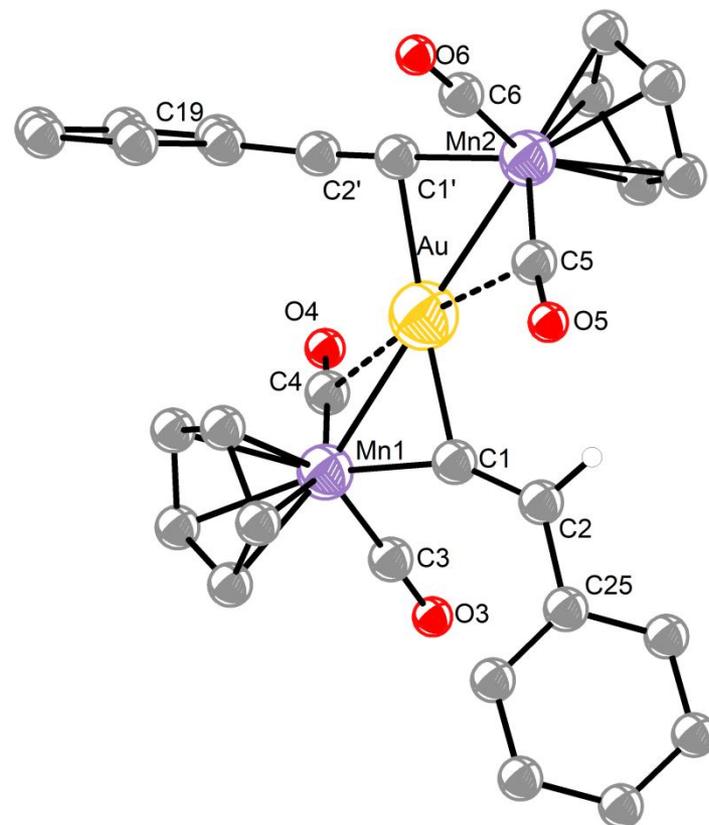
Результаты: продукт реакций



Реакция	Выход продукта (%)
1	61
2	47
3	43

Результаты: данные РСА

Межатомные расстояния (Å)		Углы (°)	
Mn1-Au	2.582(3)	Mn1-C1-C2	151.79(1)
Mn2-Au	2.698(3)	Mn2-C1'-C2'	178.10(1)
Mn1-C1	1.920(3)	C1'-C2'-C19	176.76
Au-C1	2.009(2)	Mn1-C4-O4	174.53 (1)
C1-C2	1.339(2)	Mn2-C5-O5	170.28(1)
Mn2-C1'	1.975(3)	Mn1-Au-Mn2	175.45(1)
Au-C1'	2.155(2)	Mn1-C3-O3	179.14(1)
Au-C2'	2.638(4)	Mn2-C6-O6	178.10(1)
C1'-C2'	1.185(2)	Mn1-C1-Au	82.11(1)
Au-C4	2.733 (2)	Mn2-C1'-Au	81.44(1)
Au-C5	2.623(2)	C1-Au-C1'	175.96(1)
Mn1-C3	1.780(2)	C4-Au-C5	171.84(1)
Mn1-C4	1.7952(2)		
Mn2-C5	1.7714(2)		
Mn2-C6	1.7645(2)		



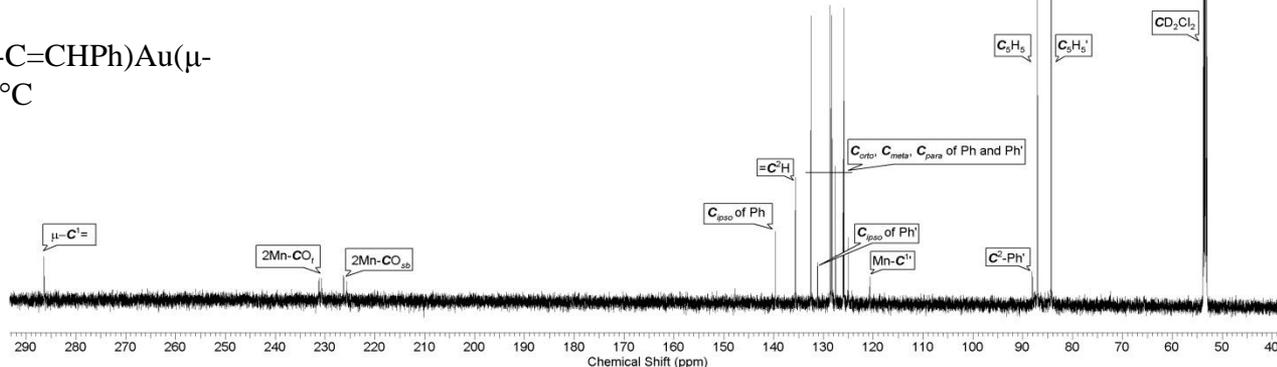
Молекулярная структура кластера
 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C=CHPh})\text{Au}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$
 по данным РСА

Результаты: ИК и ЯМР данные

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C=CHPh})\text{Au}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}]$	Данные ИК спектров, cm^{-1} , KBr		
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$,	$\nu(\text{C}=\text{C})$
M = Mn	1989s	1939vs, br 1887m 1875m	1482w, 1440w
M = Re	1991s	1930vs, br 1878m 1865m	1483w, 1441w

Данные ЯМР спектров $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C=CHPh})\text{Au}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (δ , м.д. [J , Гц], CD_2Cl_2)							
^1H		^{13}C					
$=\text{C}^2\text{HPh}$	C_5H_5	$\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$		$\mu\text{-C}^{1'}\equiv\text{C}^{2'}\text{Ph}$		C_5H_5	CO
		C^1	C^2	$\text{C}^{1'}$	$\text{C}^{2'}$		
9.10 s	4.91 s 4.98 s	286.4 s	135.6 s	120.7 s	88.1 s	84.3 s 87.1 s	225.6 s (Mn-CO_{sb}) 226.3 s (Mn-CO_{sb}) 230.7 s (Mn-CO_l) 231.3 s (Mn-CO_l)

Спектр ^{13}C ЯМР $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C=CHPh})\text{Au}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$, CD_2Cl_2 , 25°C



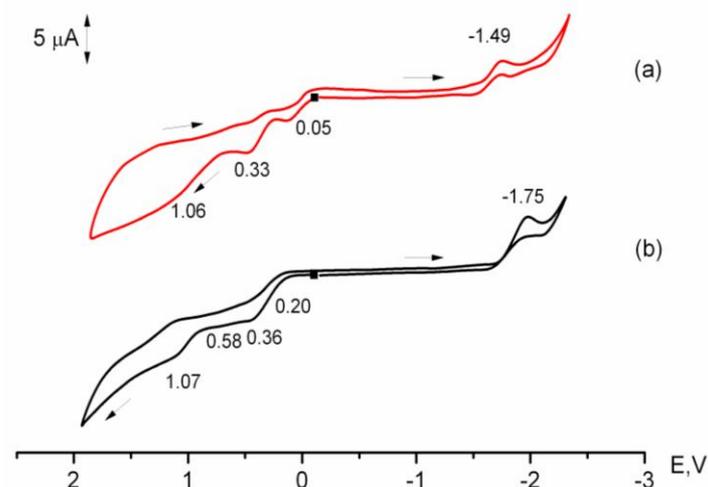
Результаты: электрохимические данные

Соединение	$E_{1/2}, B(n)$				
	Pt*		СУ*		Р.к.э.*
	Ox	Red	Ox	Red	Red
[Mn ₂ Au]	0.05(1)	-1.49(1)	0.06(1)	-1.54(1)	-1.11(1)
	0.33(1)		0.43(1)	-2.29(1)	-2.03(<1)
	1.06(1)		[0.30(<1)		-2.32(<1)
			0.52(<1)]		-2.77(<1)
				-2.94(<1)	
[Re ₂ Au]	0.20(1)	-1.75(1)	0.38(2)	-1.90(1)	-1.18(1)
	0.36(1)		[0.22(1);	-2.53(<1)	-2.25(<1)
	0.58(<<1)		0.39(1)]		-2.85(<1)
	1.07(1)				

Циклические вольтамперограммы:

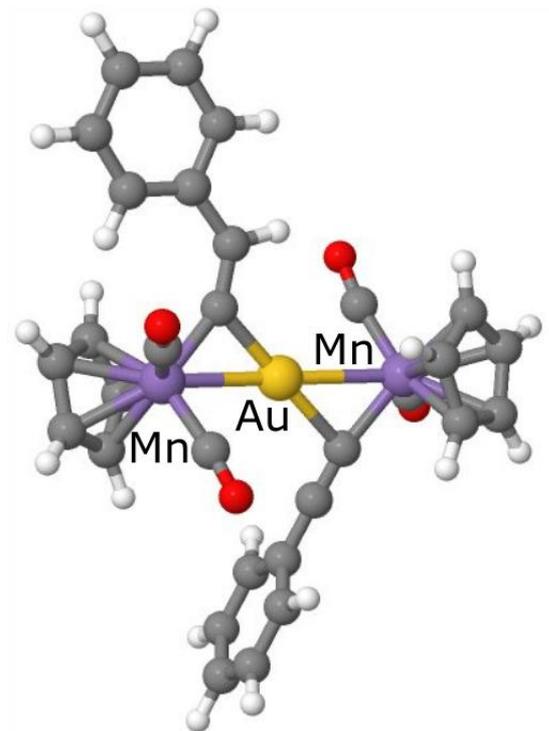
(a) – [Cp(CO)₂Mn(μ-η¹:η¹-C=CHPh)Au(μ-η¹:η¹-C≡CPh)Mn(CO)₂Cp],
 (b) – [Cp(CO)₂Re(μ-η¹:η¹-C=CHPh)Au(μ-η¹:η¹-C≡CPh)Re(CO)₂Cp]
 (Pt, MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, Ag/0.1 M AgNO₃ in MeCN, C = 2 mM, V = 25 mV*s⁻¹)

*Электроды: платиновый (Pt), стеклоуглеродный (СУ),
 ртутный капающий (р.к.э.)



Результаты: данные расчетов

Длины связей, Å	Эксп-т	Расчет	Δ
Mn1-C1	1.9201	1.9312	0.0111
C1-C2	1.3389	1.3280	0.0109
C1-C25	1.4810	1.4711	0.0099
Mn1-C4	1.7952	1.8205	0.0253
Mn1-C3	1.7798	1.7984	0.0186
C4-O4	1.1455	1.1455	0.0000
C3-O3	1.1490	1.1440	0.0050
Mn1-Au	2.5819	2.6536	0.0717
C1-Au	2.0095	2.0611	0.0516
C4-Au	2.7329	2.7383	0.0054
Mn2-Au	2.6481	2.7406	0.0925
C1'-Au	2.1554	2.2012	0.0458
C5-Au	2.6229	2.7233	0.1004
Mn2-C1'	1.9754	1.9946	0.0192
C1'-C2'	1.1852	1.2316	0.0464
C2'-C19	1.4398	1.4216	0.0182
Mn2-C5	1.7715	1.8022	0.0307
Mn2-C6	1.7644	1.7963	0.0319
C5-O5	1.1550	1.1546	0.0004
C6-O6	1.1572	1.1463	0.0109
Углы, °			
Mn1-C1-Au	82.11	83.25	1.14
Mn2-C1'-Au	81.44	81.40	0.04
Mn1-C1-C2	151.79	151.83	0.04
Au-C1-C2	125.77	124.54	1.23
C1-C2-C25	128.27	131.20	2.93
C4-Mn1-C3	85.17	86.53	1.36
C5-Mn2-C6	87.91	88.62	0.71
Mn1-Au-Mn2	175.45	174.47	0.98
C1-Au-C1'	175.97	176.75	0.78

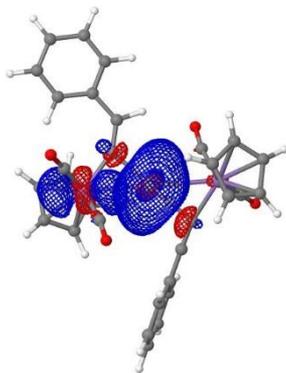


Структура MnAuMn комплекса по данным расчетов
(метод B3LYP, базис TZVP)

Результаты: данные расчетов

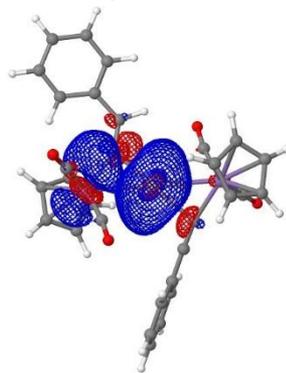
Энергии лиганд \rightarrow Au(I) донирования, ккал/моль

Mn-vinylidene \rightarrow Au(I)



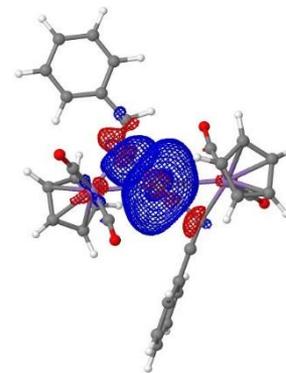
$$n(\text{Mn}1_{sd}^{7.4}) \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

38,2



$$\sigma(\text{Mn}1-\text{C}1) \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

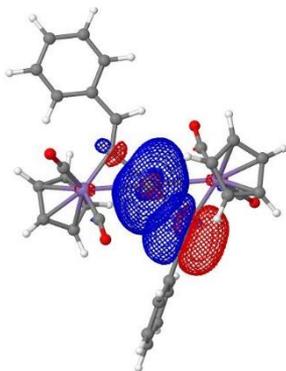
14,2



$$n(\text{C}1_{sp}^{1.8}) \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

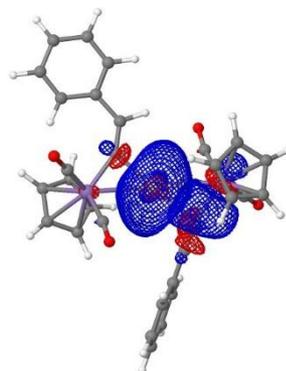
152,3

Mn-acetylide \rightarrow Au(I)



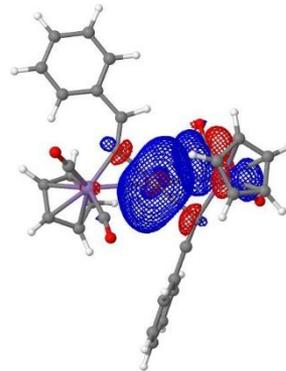
$$\pi(\text{C}1'-\text{C}2') \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

38,4



$$\sigma(\text{Mn}2-\text{C}1') \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

78,4



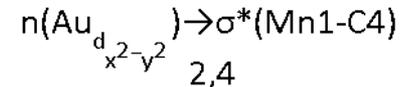
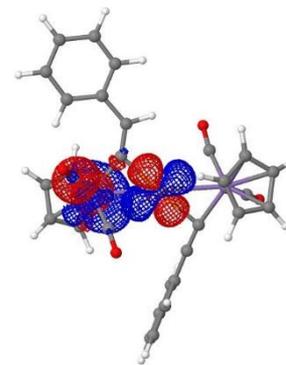
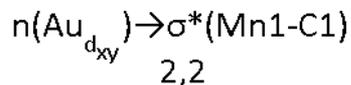
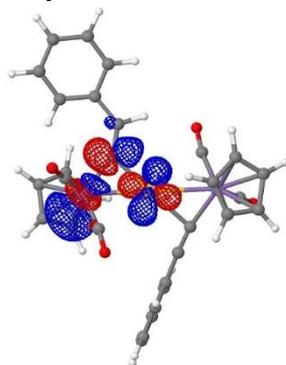
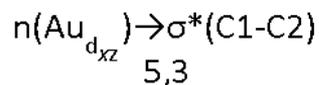
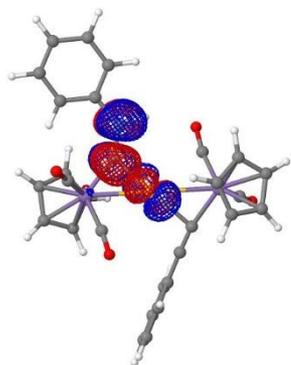
$$\pi(\text{Mn}2-\text{C}5) \rightarrow n^*(\text{Au}_{6s})$$

55,1

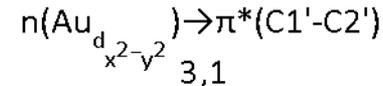
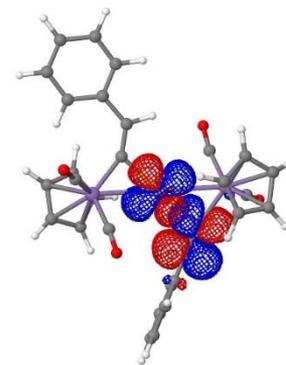
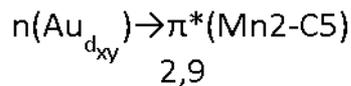
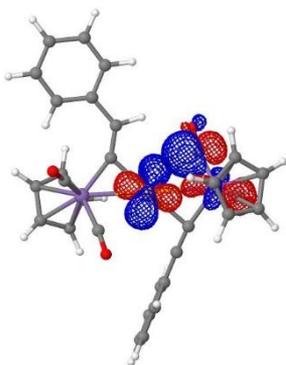
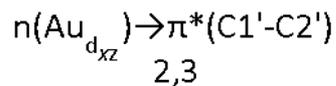
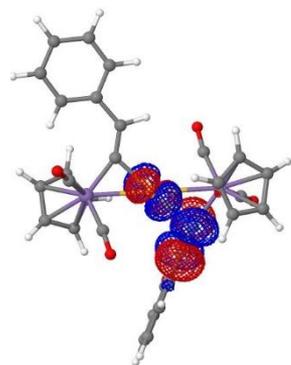
Результаты: данные расчетов

Энергии лиганд \leftarrow Au(I) обратного донирования, ккал/моль

Mn-vinylidene \leftarrow Au(I)



Mn-acetylide \leftarrow Au(I)



Выводы

✓ Изучены реакции комплексов золота (I) $(L)Au-C\equiv C-Ph$ ($L =$ тетрагидротиофен, диметилсульфид, пиридин), содержащих слабокоординирующие, легко замещаемые нейтральные лиганды с фенилвинилиденовыми комплексами марганца и рения $Cr(CO)_2M=C=CHPh$ ($M = Mn, Re$). Показано, что реакции приводят к образованию трёхъядерных кластеров с остовами $MAuM$ ($M = Mn, Re$), содержащих винилиденовый и ацетиленидный лиганды.

✓ На основании данных метода РСА установлено, что в образующихся кластерах как винилиденовый, так алкинильные лиганды образуют ассиметричные $\mu-\eta^1:\eta^1$ -мостики между атомами золота и марганца. Кроме того тройная связь $C\equiv C$ алкинильного лиганда участвует в дополнительном слабом взаимодействии с атомом золота.

✓ Исследованы спектроскопические характеристики кластеров.

✓ Редокс-свойства полученных гетерометаллических комплексов изучены электрохимическими методами.

✓ Методом функционала плотности рассчитана структура $MnAuMn$ комплекса. Показан донорно-акцепторный характер металл-лигандного взаимодействия.

Благодарности

Представленное исследование осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научно-исследовательского проекта "Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность" (грант №18-43-240010 p_a).

Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (www.sccc.ru) за предоставленные вычислительные ресурсы.