

– комплексы с аминами характеризуются более высокими значениями $^1J(\text{CRh})$, чем комплексы с Р-донорами и ацетонитрилом.

Полученный нами комплекс $[\text{Rh}(\text{Охq})(\text{CO})\text{NH}_3]$ является естественной нулевой точкой на шкале π -акцепторной способности лигандов L. В качестве конечной точки шкалы можно рассматривать дикарбонильный комплекс $[\text{Rh}(\text{Охq})(\text{CO})_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32463).

Литература

1. J.J. Leiboldt et al. // Inorg. Chim. Acta (1981). V. 50. P. 121
2. W. Simanko et al. // J. Organomet. Chem. (2000). V. 602/ P. 59

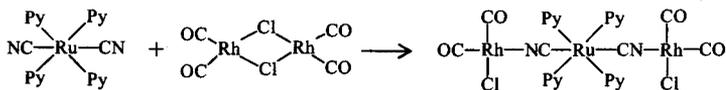
1.63. ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕПОЧКУ $\text{Rh}^I\text{-NC-Ru}^{II}\text{-CN-Rh}^I$

Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г., Никольский А.Б., Хрусталеv В.Н., Подкорытов И.С.

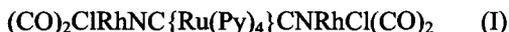
Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, yurel@peterlink.ru

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

При взаимодействии *транс*- $[\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})_2]$ с двухъядерными комплексами родия(I), $[\text{Rh}(\text{LL})\text{Cl}]_2$, образуются гетерополиядерные соединения с мостиковыми цианидными группами $(\text{LL})\text{ClRhNC}\{\text{Ru}(\text{Py})_4\}\text{CNRhCl}(\text{LL})$ (LL = CO, CO; LL = 1,5-Cod), например:



Измерены ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектры полученных соединений



(Cod)ClRhNC{Ru(Py)₄}CNRhCl(Cod) (II)

В результате образования цианидных мостиков частота валентных колебаний групп CN повышается от 2060 см⁻¹ (в исходном комплексе *транс*-[Ru(Py)₄(CN)₂]) до 2096 - 2098 см⁻¹. Полосы валентных колебаний карбонильных групп в ИК спектрах соединения I находятся в области 2090 – 2010 см⁻¹. Аналогичные ИК данные были получены ранее для комплексов, содержащих группировку Mn-CN-Rh(CO)₂ (F.L. Atkinson et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 1441).

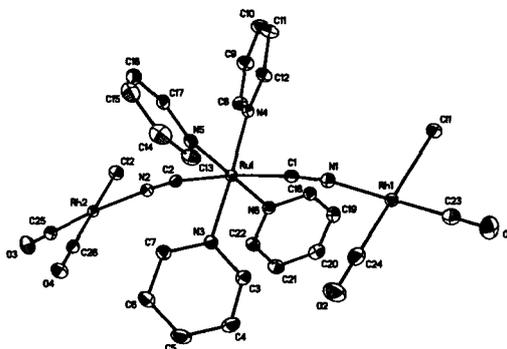
Определена молекулярная и кристаллическая структура соединения I. Карбонильные группы (CO)-*транс*-N и (CO)-*транс*-Cl заметно различаются по значениям длин связей Rh-C и C-O и параметров спектра ¹³C ЯМР:

(CO)-*транс*-N

Rh(1)-C(23) 1.850(2) Å
O(1)-C(23) 1.136(3) Å
 $\delta^{13}\text{C}$ 183.4 м.д.
¹J(CRh) 66.4 Гц

(CO)-*транс*-Cl

Rh(1)-C(24) 1.842(2) Å
O(2)-C(24) 1.116(3) Å
 $\delta^{13}\text{C}$ 180.37 м.д.
¹J(CRh) 71.8 Гц



Подобно карбонильным лигандам в комплексе I, координированные к атому родия –NC=CH– группы циклооктадиена в комплексе II также являются неэквивалентными. Значение $\delta^{13}\text{C}$ 4.39 м.д., близкое к величинам, характерным для комплексов [Rh(Cod)Cl]₂ и [(Cod)RhCl₂Rh(CO)₂], мы относим к –NC=CH– группе *транс*-Cl; пониженное значение (3.93 м.д.) - к группе *транс*-N.

Комплексы I и II вступают в характерные для дикарбонильных производных родия(I) реакции обмена и замещения лигандов. При

взаимодействии II с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ образуются соединения I и $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$.

При взаимодействии I с избытком трифенилфосфина цианидные мостики разрываются с образованием *транс*- $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ и исходного комплекса рутения *транс*- $[\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32463).

1.64. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Васильченко Д.Б., Юсенко К.В., Задесенец А.В., Байдина И.А.,
Шубин Ю.В., Корнев С.В.

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.акад. Лаврентьева, 3;
Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 8, scrubber@mail.ru*

При термическом разложении двойных комплексных солей (ДКС) возможно получение высокодисперсных интерметаллических систем на основе платиновых металлов. При этом интерметаллиды образуются при значительно более низких температурах, чем в случае использования классических пирометаллургических методик. Такие системы перспективны в качестве катализаторов, так как это позволяет уменьшить стоимость катализатора за счет снижения в нем содержания платиновых металлов; часто такие системы обладают повышенной каталитической активностью. Особое внимание привлекают к себе наноразмерные порошки твердых растворов и интерметаллидов, содержащих Pt и неблагородный металл (Co, Ni, Cu, Cr, Fe) [1, 2]. Таким образом,

