

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А И Н С Т И Т У Т О Б Щ Е Й И Н Е О Р Г А Н И Ч Е С К О Й Х И М И И
И М . Н . С . К У Р Н А К О В А

На правах рукописи

О Р А З С А Х А Т О В Б а й р а м л и

С И Н Т Е З Г Е Т Е Р О Я Д Е Р Н Ы Х С Е Р У С О Д Е Р Ж А Щ И Х К Л А С Т Е Р О В
Н А О С Н О В Е А Н Т И Ф Е Р Р О М А Г Н И Т Н О Г О К О М П Л Е К С А Х Р О М А
С О С В Я З Ь Ю М Е Т А Л Л - М Е Т А Л Л

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
д и с с е р т а ц и и н а с о и с к а н и е у ч е н о й с т е п е н и
к а н д и д а т а х и м и ч е с к и х н а у к

Москва 1981

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, В.И.Ольховский, Ю.В.Ракитин, О.Г.Эллерт, В.Т.Калинников, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, В.М.Новоторцев, "Структура и направленное изменение антиферромагнитных свойств димера $(C_5H_5Cr(SCMe_3)_2)_2S$, содержащего прямую связь Cr-Cr", Изв.АН СССР, серия хим.(1978), 733.

2. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, В.Т.Калинников, "Комплекс пентакарбониллов Cr, Mo, W с антиферромагнитным лигандом $[C_5H_5Cr(SCMe_3)_2]_2S$ ", Известия АН СССР, серия хим., 1227-1228 (1978).

3. И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, Б.Оразсахатов, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, В.Т.Калинников, "Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств", Тезисы XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Москва, 308 (1978).

4. В.Т.Калинников, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Буслаев, "Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств", Доклады АН СССР, 244 (1979), 1396-1401.

5. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.OrazsakhatoV, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert and V.T.Kalinnikov. "Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. II. The Conditions for Observation and Means of Intended Variation of Antiferromagnetic Properties of Binuclear Complexes Involving Cr-Cr and V-V Bonds". Inorganica Chimica Acta, 39, N1, 91-97 (1980).

6. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Ю.В.Скрипкин, Б.Оразсахатов, В.Т.Калинников, "Роль стерических факторов в превращениях кластеров металлов", Тезисы I Всесоюзной конференции по металл-органической химии, Москва, ИНЭОС, сентябрь 1979 г.

7. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Ю.В.Скрипкин, Б.Оразсахатов, В.И.Ольховский, В.Т.Калинников, "Синтез и строение карбонильных комплексов Mo и W, содержащих ниобосенцовый и дихромохалькогенатный фрагмент", Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания химии и технологии Mo и W, Ташкент 22-24 сентября 1980 г.

Подписано к печати 08.04.81 Т-03582
Объем 1,25 п.л. Тир. 150 экз. Зах. 94

Офсетное производство типография № 3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Наиболее общим типом кластеров металлов являются так называемые обменные кластеры, которые, во-первых, экранированы лигандами от кооперативных взаимодействий по всей решетке и, во-вторых, содержат не менее двух обменно связанных парамагнитных ионов переходных металлов. Особый интерес вызывают антиферромагнитные кластеры, в которых эффективный магнитный момент имеет достаточно большую величину при комнатной температуре и падает с ее понижением. Это позволяет количественно оценить энергию обменных взаимодействий между атомами металлов с помощью обменного параметра $-2J$, характеризующего синглет-триплетное расщепление. До последнего времени было получено и исследовано много антиферромагнитных комплексов без связи металл-металл, таких как классические карбоксилаты меди. С другой стороны, многочисленные известные комплексы со связями металл-металл оказывались диамагнитными. Лишь в последнее время были получены отдельные представители антиферромагнитных комплексов с прямыми связями металл-металл, причем последние дополняются мостиковыми лигандами. В итоге, появляется уникальная возможность экспериментального сопоставления вкладов прямого и косвенного обменного взаимодействия. Поэтому направленный синтез таких систем весьма актуален.

Цель работы. Исследовать химические свойства необычного антиферромагнитного ($-2J=430 \text{ см}^{-1}$) биядерного комплекса Cr(III) , $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}$ (I), который содержит прямую связь Cr-Cr длиной 2,689 Å и объемистые циклопентадиенильные лиганды в аксиальных положениях; путем замены лабильных трет-бутилтиолатных мостиков на более кислые ацидные группировки, а также путем присоединения металлосодержащих кислот Льюиса к сульфидному мостику синтезировать производные комплекса I и охарактеризовать их строение. Рассмотреть зависимость между структурой образующихся комплексов и свойствами атома металла в кислоте Льюиса (ковалентный радиус, координационное число, природа лигандного окружения).

Научная новизна

I. Показано, что комплекс I может выступать в роли необычного антиферромагнитного лиганда по отношению к металлосодержащим кислотам Льюиса (MLI).

2. Найдено, что структура образующихся комплексов коррелирует с координационным числом металла (КЧ М) в МКЛ – при КЧ М=6 строения молекулы I почти не меняется, а при КЧ М=5 или 7 происходит глубокая перестройка I.

3. Синтезировано 12 ранее неизвестных комплексов, составляющих новый класс обменных кластеров – антиферромагнетиков со связями металл–металл, в том числе дихромовый комплекс с металл-карбонильной "подвеской", металлоцепь и металлоцикл.

4. Получен новый тип сульфидмостиковых гетерометаллотетраэдров состава $\text{Cr}_3\text{Cr}_2\text{ML}(\text{M}^3\text{-S})_4$, где $\text{ML}=\text{CrV}$, CrVI и $\text{Co}(\text{CO})$.

Практическая значимость работы. Использование дихромового комплекса в качестве необычного антиферромагнитного лиганда в дополнение к ранее применявшимся диа- и парамагнитным комплексам расширяет возможности направленного синтеза гетероядерных кластеров заданного строения. Совмещение в одной молекуле атомов разных металлов делает эти комплексы перспективными для получения гетерометаллических покрытий, а также для использования в катализе.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании (Москва, 1978г.), I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979 г.), II Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1980г.), Всесоюзных семинарах "Химия кластерных и полиядерных соединений" (Москва, 1978–1981 гг.), конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР (1979, 1980гг.).

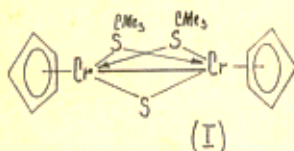
Публикации. По результатам диссертации опубликовано 7 научных работ в виде статей и тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы (130 наименований), общий объем 115 стр., в том числе 14 рис., 2 табл.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы. Глава II содержит обзор литературных данных по синтезу и строению полиядерных комплексов с разными типами серусодержащих мостиковых лигандов. Подраздел "Постановка задачи" включает изложение исследований отдельных представителей антиферромагнитных кластеров со связями металл–металл и обосновывает перспективность изучения химии необычного комплекса этого типа – биядерного

соединения Cr(III) , $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}$ (I)^{*}, который содержит два атома металла с прямой связью Cr-Cr длиной 2,689 Å, двумя третбутилтиолатными и одним сульфидным мостиками. В аксиальных положениях атомов хрома находятся объемистые циклопентадиенильные лиганды, так что в итоге биядерная система экранирована от кооперативных взаимодействий по всей решетке. Несмотря на наличие прочной связи M-M, комплекс антиферромагнитен и его термомангнитная зависимость описывается обменным параметром $-2J_x = 430 \text{ см}^{-1}$.



Это необычное явление объясняется в рамках модели обменных каналов, развитой Ракиным, Грёминным и Калинниковым, в соответствии с которой для оценки энергии суммарного обменного взаимодействия ($-2J_x$) необходимо наблюдаемый обменный параметр $-2J_x$ умножить на учетверенное произведение спинов взаимодействующих ионов $4S_A S_B$:

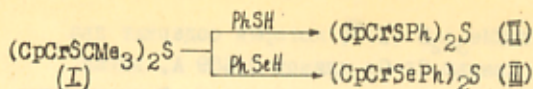
$$-2J_x = -2J \cdot 4S_A S_B$$

В данном случае для ионов Cr(III) со спином 3/2 этот множитель будет равен 9 и суммарное обменное взаимодействие $-2J_x = 3870 \text{ см}^{-1}$, что соответствует прочной связи Cr-Cr порядка 30 ккал/моль.

Осознание этого интересного явления позволило предпринять целенаправленный поиск антиферромагнетиков со связями M-M, что и послужило целью данной работы.

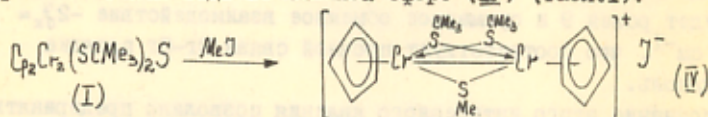
В главе "Обсуждение результатов" показано, что биядерный комплекс I является родоначальником целого нового класса антиферромагнитных кластеров со связями металл-металл. С одной стороны, этот комплекс имеет лабильные трет-бутилтиолатные группировки, которые легко замещаются на более кислые тио- или селенофенолятные группы.

*) Описан в статье - А.А. Pasyunskii, I.L. Bременко, V.M. Novotortsev, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov and Yu. T. Struchkov "Antiferromagnetic Complexes involving Metal-Metal Bonds. I. Synthesis and molecular structure of an antiferromagnetic dimer with a Cr-Cr bond". J. Organometal. Chem. 165(1979) 57-62.



Комплексы II и III (табл. I), как и все синтезированные в настоящей работе, являются кристаллическими веществами, охарактеризованными элементарным анализом, ИК-спектрами, масс-спектрами и данными температурной зависимости магнитной восприимчивости (магнетохимические исследования выполнены О. Г. Эллерт и они рассматриваются только в связи с обсуждением возможных структур комплексов). В данном случае, замена в пространственно напряженном исходном комплексе объемистых трет-бутильных группировок на фенильные должна облегчать стягивание атомов металла, сокращение связи М-М и усиление обменных взаимодействий, что и проявляется в увеличении величины суммарного обмена ($-2\nu_{\text{ex}}$) от 3870 до 4500 cm^{-1} . С другой стороны, замена мостиковых атомов серы на более объемистые атомы селена (при переходе от тио- к селенофеноляту) должна ослаблять связь Cr-Cr. Действительно, мы наблюдаем уменьшение суммарного обмена ($-2\nu_{\text{ex}}$) от 4500 до 3400 cm^{-1} .

Особый интерес представляет наличие у сульфидного мостика в I неподеленной электронной пары, способной присоединять электрофильные реагенты. В частности, легко идет йодметилирование с образованием ионного тритрилатного бядерного комплекса хрома с атомом йода во внешней сфере (IV) (табл. I):



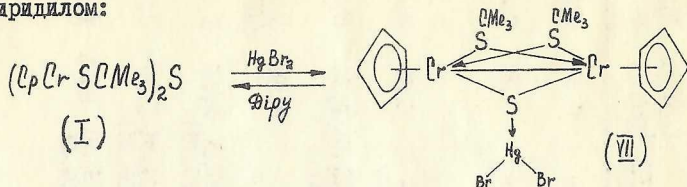
В данном случае введение в координационную сферу пространственно напряженного бядерного комплекса хрома дополнительной метильной группировки должно вызывать ослабление связи Cr-Cr, что и проявляется в уменьшении суммарного обмена от 3870 до 3150 cm^{-1} .

Активность мостикового атома серы к электрофильным агентам открыла возможность использования бядерного комплекса Cr для взаимодействия с металлосодержащими кислотами Льюиса, что позволяет направленно наращивать кластер. Такой прием хорошо известен при использовании диамагнитных и парамагнитных комплексов металлов, как лигандов, однако это первый случай использования комплекса металла, как необычного антиферромагнитного лиганда.

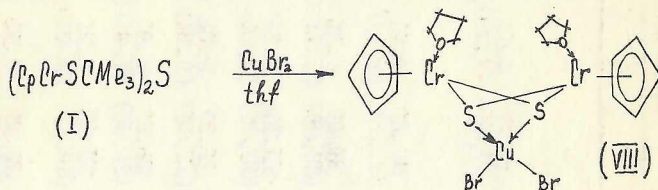
Таблица I

| № п/п | формула | Цвет кристаллов, дл. ос (с разлук.) | Найдено (вычислено), %: | | | | | | Медь, В.М., 295 К 79 К | -27 Сг-Сг, см-1 |
|-------|--|---|-------------------------|-------------|---------------|------------------|------------------|------|--------------------------|-----------------|
| | | | С | Н | І | S | М | ЮГРН | | |
| I. | $(\text{SrGrSMe}_3)_2\text{S}$ (см. стр. 3) (189) | диалеготные, | - | - | - | - | - | 0,98 | 0,02 | 430 |
| II. | $(\text{SrGrSMe}_3)_2\text{S} \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$ | темно-фиолетов., не плавится до 300° | 57,73 (57,36) | 4,54 (4,39) | 17,91 (18,35) | 0,19, 91 (19,88) | - | 0,94 | 0,39 | 496 |
| III. | $(\text{SrGrSePr}_3)_2\text{S}$ | темно-коричн., не плавится до 300° | 44,80 (45,67) | 3,41 (3,46) | - | 0,18, 70 (17,99) | - | 1,23 | 0,43 | 378 |
| IV. | $[\text{Sr}_2\text{Gr}_2(\text{SMe}_3)_2(\text{SMe})]^{+}\text{S}^{-}$ | черные | 39,68 (38,90) | 6,25 (5,29) | 16,26 (16,38) | 0,16, 90 (17,74) | 21,46 (21,67) | 1,32 | 0,48 | 350 |
| V. | $[\text{SrGrSMe}_3)_2(\text{S})]^{+}\text{S}^{-}$ | черные ягл., (88) | 31,30 (30,90) | 4,32 (4,02) | - | 0,14, 00 (14,60) | - | 0,96 | 0,4 (II7K) | 440 |
| VI. | $[\text{SrGrBr}_2]_2$ | темно-зеленые призм. | 22,37 (21,66) | 2,02 (1,80) | - | 0,18, 73 (18,77) | 0,57, 30 (57,76) | 2,51 | 1,31 | II2 |
| VII. | $(\text{SrGrSMe}_3)_2\text{S} \cdot \text{HgBr}_2$ | черные (II7) | 26,87 (26,90) | 3,90 (3,49) | 11,70 (11,86) | - | 0,19, 40 (19,96) | 1,29 | 0,70 | 400 |
| VIII. | $(\text{SrGrS} \cdot \text{tkf})_2 \cdot \text{CuBr}_2$ | черные, не плавятся до 290° | 31,82 (32,49) | 3,29 (3,87) | 9,78 (9,69) | - | 0,23, 00 (24,06) | 2,21 | 1,22 | II8 |
| IX. | $(\text{SrGrS} \cdot \text{tkf})_2 \cdot \text{NI Br}_2$ | черные, разлаг. без плавления (292) | 31,90 (32,60) | 4,10 (4,23) | 10,80 (9,67) | - | - | - | - | - |
| X. | $(\text{SrGrS} \cdot \text{tkf})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ | темно-зеленые призм., не плавятся до 290° | 37,50 (37,40) | 4,09 (4,5) | 11,30 (11,1) | - | - | - | - | - |

Сначала в качестве кислот Льюиса были использованы галогениды металлов, причем оказалось, что от их природы очень существенно зависит строение образующихся кластеров. Так, в аддукте биядерного комплекса хрома с дибромидом ртути структура исходного димера сохраняется неизменной и последний может быть регенерирован при обработке конечного комплекса (VII) (табл. I) дипиридилом:

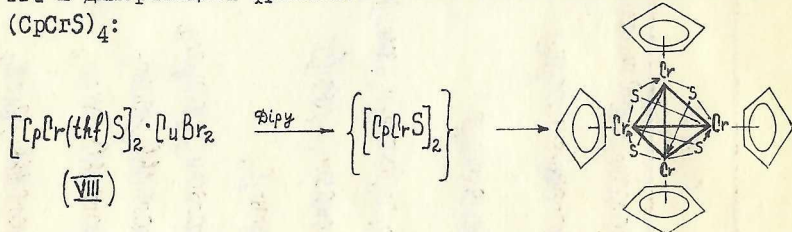


С другой стороны, взаимодействие биядерного комплекса хрома с дибромидом меди приводит к глубокой перестройке с потерей обеих трет-бутильных группировок и одного атома серы. Реакция проводится в ТГФ, который координируется с атомом хрома, и возникает биядерная система (VIII), в которой два иона Cr(III) соединены только через два сульфидных мостика (табл. I)



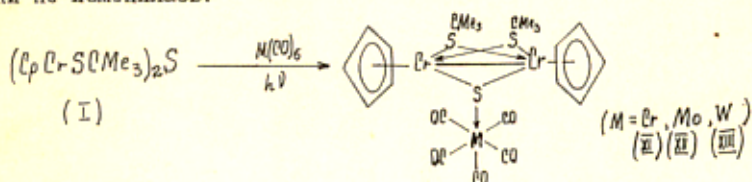
Такой характер координационного окружения типичен для атомов Cr(III), в частности известен комплекс циклопентодиенилтетрагидрофуран-дихлорид хрома - $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CrCl}_2\cdot\text{TГФ}$.

Атомы серы, в свою очередь, хелатируют атом меди, образуя вместе с двумя атомами брома у Cu(II) четырехкоординационную сферу. Отщепление же молекулы CuBr_2 при обработке дипиридилом приводит к освобождению биядерного фрагмента $(\text{CrCrS})_2$ с потерей ТГФ и димеризацией фрагмента в известный диамагнитный тетрамер $(\text{CrCrS})_4$:



Аналогичного типа комплексы $[\text{CrCr}(\text{thtS})_2]\text{Mx}_2$ получают в реакциях I с NiBr_2 или ZnCl_2 (табл. I). Комплексы IX-X - кристаллические вещества, охарактеризованные элементарным анализом и ИК-спектрами, однако здесь не удается получить кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и тем самым получить однозначные подтверждения хода процессов и структур образующихся комплексов. В частности, оставалась непонятной причина сохранения структуры дихромовой системы в комплексе с бромной ртутью и ее превращения в комплексах с галогенидами меди, никеля и цинка. Поэтому было предпринято систематическое изучение комплексов биядерного димера хрома с карбонилсодержащими кислотами Льюиса. Выяснение закономерностей координации необычного антиферромагнитного лиганда I составляет важнейшую часть диссертации и рассматривается в главе "Обсуждение результатов". При этом особое внимание было уделено выделению комплексов в виде монокристаллов, позволяющих получить рентгеноструктурные данные.

Исследование взаимодействия I с моноядерными карбонилами показало, что ход реакций очень существенно зависит от координационного числа металла. Так, при УФ - облучении I с гексакарбонилами Cr, Mo и W, где металл имеет к.ч. = 6 получают комплексы (XI-III), в которых структура исходного димера хрома практически не изменялась:



XI-III - черные кристаллические вещества, охарактеризованные элементарным анализом, ИК- и масс-спектрами, а также магнетохимическими данными (табл. 2). Сохранение структуры I при координации с $\text{M}(\text{CO})_6$ следует из его регенерации при разложении XII под действием W_3O_8 (одновременно образуется $\text{W}_3\text{O}_8 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$) и из практической неизменности магнитных свойств I в комплексах ($-2J = 430, 410, 440$ и 440 см^{-1} для I, XI, XII и XIII соответственно). Однозначным подтверждением этого явилось рентгеноструктурное исследование**)

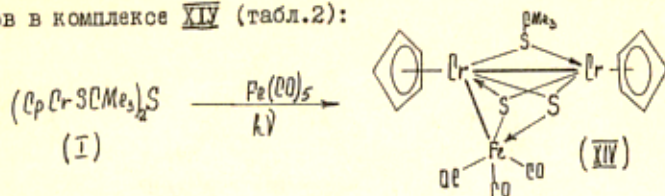
***) Рентгеноструктурные исследования всех комплексов проведены И. Л. Бременко и Г. Г. Александровым в лаборатории Ю. Т. Стручкова (ИИЭОС АН СССР)

Таблица 2.

| № п/п | формула | Цвет кристаллов, Дл. волн. (с разлож.) | Найдено (вычислено) %: | | | | | ИК-спектр, CO см ⁻¹ | Мэфф., В.М. I 295K I 77K | Ср-Сг |
|-------|--|---|------------------------|------------------|---|---|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------|
| | | | С | Н | S | М | М | | | |
| XI | (CrCrSMe ₃) ₂ S·Cr(CO) ₅ | черные, (145) (43,33 (43,39) | 5,06 (4,40) | 15,49 (15,09) | 0,25, 30 (24,52) | | 1904с, 1925с, 2050с, 2058с | 1,30 | 0,65 | 410 |
| XII | (CrCrSMe ₃) ₂ Mo(CO) ₅ | черные призм., (160) (40,52 (40,60) | 4,21 (4,12) | 13,92 (14,11) | 15,04 (15,02) №13, 87 (14,11) | | 1910с, 1940с, 2070с | 1,08 | 0,02 | 440 |
| XIII | (CrCrSMe ₃) ₂ W(CO) ₅ | черные призм., (168) (36,10 (35,93) | 3,75 (3,64) | 12,22 (12,50) | | 1898с, 1920с, 2059с, 2065с | 1,09 | 0,04 | 440 | |
| XIV | Cr ₂ Cr ₂ (SMe ₃) ₂ Fe(CO) ₃ | черные призм., (160) (38,60 (38,75) | 3,75 (3,60) | 18,20 (18,25) | | 1944с, 1965с, 2030с | 1,51 | 1,33 | 380 | |
| XV | (CrCrSMe ₃) ₂ S·Mn ₂ (CO) ₃ | черные призм., (165) (40,10 (40,20) | 3,54 (3,47) | 12,00 (11,91) | | 1920с, 1963с, 1988с, 2020с, 2088с | 1,28 | 0,72 | 440 | |
| XVI | Cr ₂ Cr ₂ (SMe ₃) ₂ S·Co(CO) ₂ | коричневые призм., (160-163) (38,50 (38,25) | 4,40 (3,78) | | | 1948с, 2000с | 1,08 | 0,67 | 530 | |
| XVII | (CrCrSMe ₃) ₂ S·Mn(CO) ₂ Cr | черные, (160) | | 15,64 (15,48) | | 1845см ¹ 1912ср | - | - | - | |
| XVIII | Cr ₂ Cr ₂ V ₂ S ₄ | коричневые | 40,92 (40,34) | 4,10 (3,36) | | | 1,61 | 1,61 | - | |
| XIX | Cr ₂ M ₆ Cr ₃ S ₄ | темно-коричн. | 37,22 (37,71) | 3,30 (3,15) | 1,24, 36 (24,51) №14, 51 (14,62) | | 2,2 | 2,2 | - | |
| XX | Cr ₂ Cr ₃ (M ² -S) ₄ ·Co(CO) | черно-коричн., не плавится (до 250) | 32,61 (33,92) | 3,15 (2,65) | | 1940 очс. | | | диамантиен | |

комплексов XII и XIII (рис.1): расстояние Cr—Cr увеличилось лишь от 2,69 до 2,73 Å, а металл-пентакарбонильная группировка присоединяется лишь к мостиковому атому серы за счет ее неподеленной электронной пары (образуется ordinariaя связь M—S длиной 2,58 Å).

Совсем иначе идет реакция в случае пентакарбонила железа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, где к.ч.=5. Здесь происходит перестройка исходной структуры комплекса I с потерей одной третбутильной группировки и присоединением к атому железа не одного, а двух сульфидных мостиков в комплексе XIV (табл.2):



По данным рентгеноструктурного анализа (рис.2) образующийся кластер XIV представляет собой металлоцепь с короткой связью Cr—Cr (2,707 Å) и короткой связью одного из атомов Cr с атомом Fe (2,726 Å), в то время как взаимодействие атома Fe со вторым атомом Cr осуществляется лишь через два сульфидных мостика, а расстояние Fe—Cr является несвязывающим (3,110 Å). Замечательно, что этот комплекс антиферромагнитен, причем температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается обменными параметрами, соответствующими различию связей между металлами: для связи Cr—Cr эта величина того же порядка, что в исходном комплексе I (380 см^{-1}); для прямой связи Cr—Fe этот обменный параметр равен 2600 см^{-1} , а для косвенного обмена через сульфидные мостики эта величина на порядок ниже (170 см^{-1}). Таким образом, этот комплекс является уникальным примером антиферромагнитной металлоцепи.

Причина различного хода реакций с гекса- и пентакарбонилами металлов может быть понята из рассмотрения особенностей геометрии получающихся комплексов. Как видно из рис.1, в молибден- и вольфрамсодержащих комплексах, металл в пентакарбонильной группировке имеет устойчивое октаэдрическое окружение, электронно- и координационно насыщен и, кроме того, дополнительной координации M с тиолатным атомом серы препятствует наличие двух карбонильных группировок, расположенных так, что затрудняется подход тиолатного атома серы к атому металла.

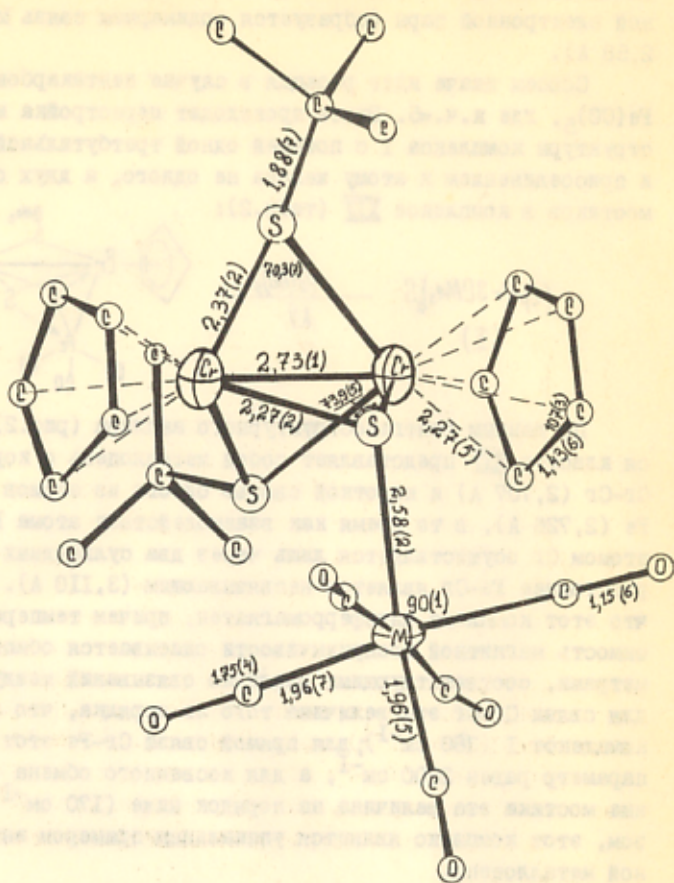
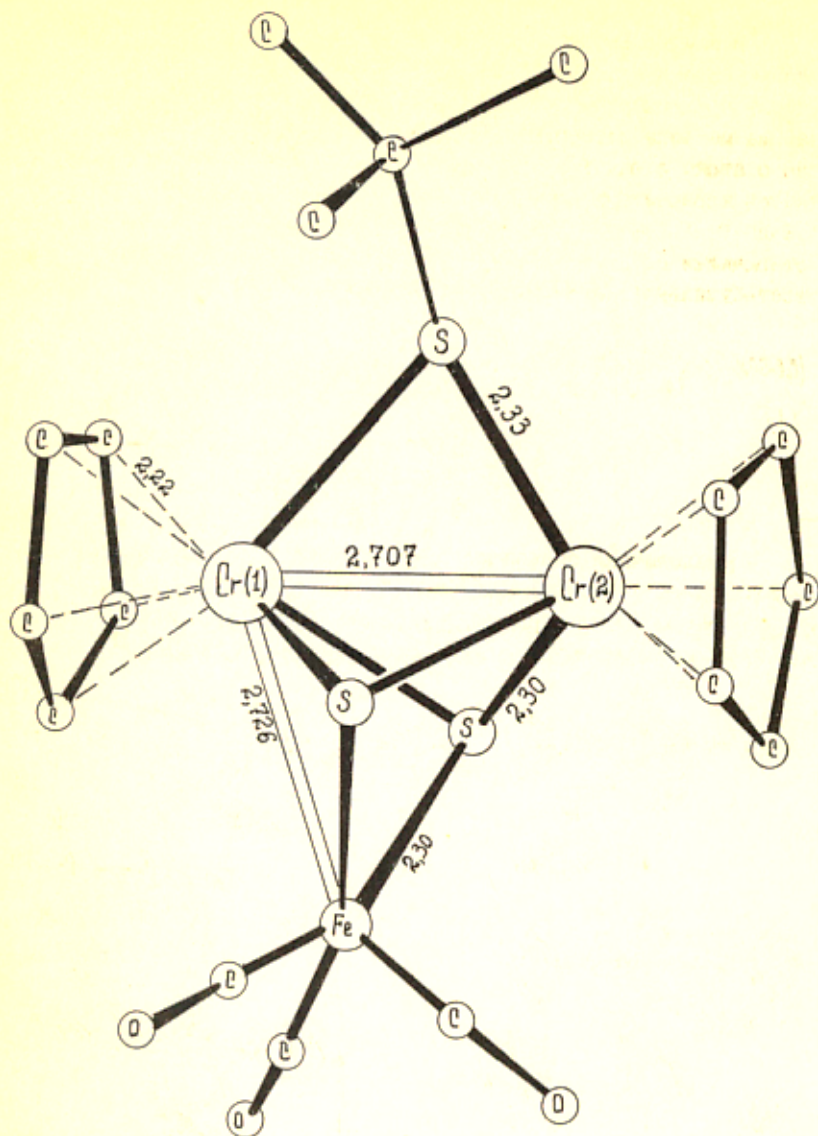


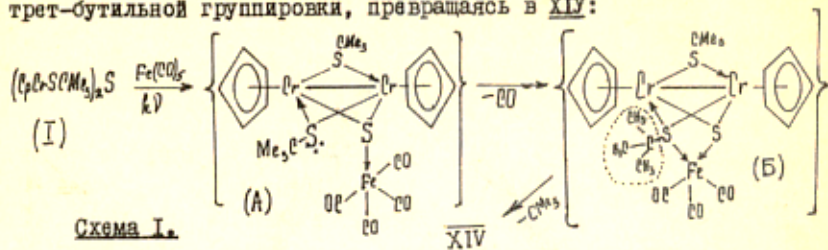
Рис. 1. Структура $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)_2\text{S} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$.



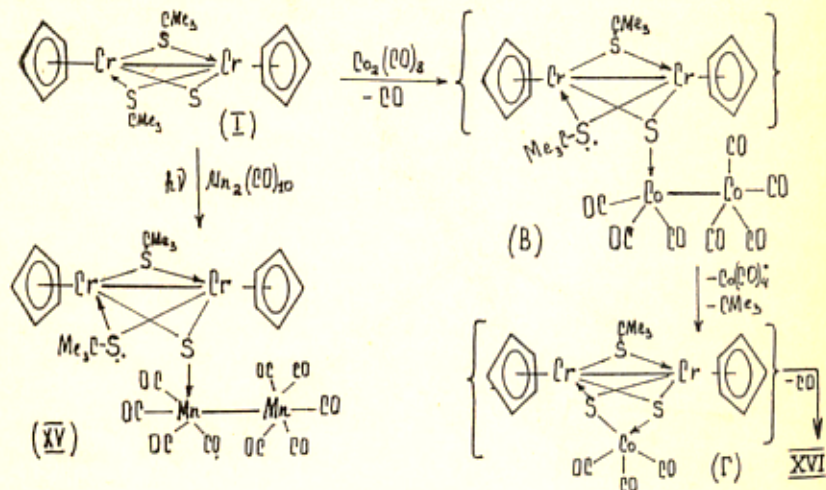
Fe...Cr(2) 3, II A

Рис. 2. Структура $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\text{S})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$.

В случае же реакции I с пентакарбонилем железа промежуточно должен возникать комплекс (А) с тетракарбонилем железа, который имеет тригонально-бипирамидальное строение и, таким образом, у атома металла остается координационное место для подхода тиолатного атома серы. В результате становится возможным замещение еще одной карбонильной группы по механизму $S_{\text{N}}2$ с образованием второй связи Fe-S. Однако такой промежуточный комплекс (Б) должен быть стерически сильно перегружен и стабилизируется лишь после потери трет-бутильной группировки, превращаясь в XIV:



Аналогичная зависимость хода реакций I от координационного числа металла в карбонильном комплексе наблюдается также при использовании биядерных карбонилей $Mn_2(CO)_{10}$ и $Co_2(CO)_8$, когда образуются комплексы XV и XVI, соответственно (табл.2):



В первом случае происходит фотохимическое замещение лишь одной экваториальной карбонильной группировки на мостиковый атом серы. По данным рентгеноструктурного анализа (рис.3) возникает ординарная связь $Mn-S(2.448 \text{ \AA})$. При этом геометрия исходных биядерных фрагментов, дихромового и димарганцевого, по существу, не изменилась: расстояние $Cr-Cr$ увеличилось лишь от 2.689 до 2.74 \AA , а расстояние $Mn-Mn$ от 2.93 до 2.94 \AA . Малому изменению структуры димерного комплекса хрома соответствует сохранение неизменной величины обменного параметра $-2J(440 \text{ см}^{-1})$.

Как видно из рис.3, дополнительной координации октаэдрически окруженного атома $Mn(I)$ с тиолатным атомом $S(I)$ препятствует наличие двух карбонильных групп, стерически затрудняющих доступ к атому Mn .

Иначе обстоит дело в случае реакции I с $Co_2(CO)_8$, который в растворах существует в немостиковой форме с $K_4 Co=5$. Если процесс представить идущим аналогично взаимодействию I с $Mn_2(CO)_{10}$ (схема 2), то первоначально заместится одна экваториальная группа CO у атома кобальта с возникновением конфигурации тригональной бипирамиды, то есть аналогично тому, что наблюдалось в реакции с карбонилем железа (см.схему I). В этом случае возможна дополнительная координация с тиолатным атомом серы с потерей группировки $Co(CO)_4$ и одной трет-бутильной группировки. Это должно было привести к комплексу по составу аналогичному кластеру XIV, но без прямой связи $Cr-Co$, так как у каждого атома Co заполненная электронная оболочка. Однако дальше прошла типичная реакция декарбонилирования с образованием двух связей $Co-Cr$ и, в итоге, получился кластер $(Cr_2Cr_2SCMe_3)(\mu^3-S)_2 \cdot Co(CO)_2$ (XVI) (табл.2). По данным рентгеноструктурного анализа (рис.4) в комплексе XVI имеется металлический треугольник из двух атомов хрома и одного атома кобальта с короткими расстояниями $Cr-Cr$ (2.617 \AA) и $Co-Cr$ (2.579 и 2.592 \AA). Связь $Cr-Cr$ дополнена трет-бутилтиолатным мостиком, а над и под плоскостью металлотреугольника находятся два тридентатных мостиковых атома серы. Наконец, у каждого атома хрома имеется η^5 -связанное циклопентадиенильное кольцо, а атом кобальта связан с двумя карбонильными группами. Комплекс антиферромагнитен и обменные взаимодействия между двумя атомами хрома (атом кобальта диамагнитен) описывается обменным параметром $-2J=530 \text{ см}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что этот комплекс является первым примером антиферромагнитного металлоцикла.

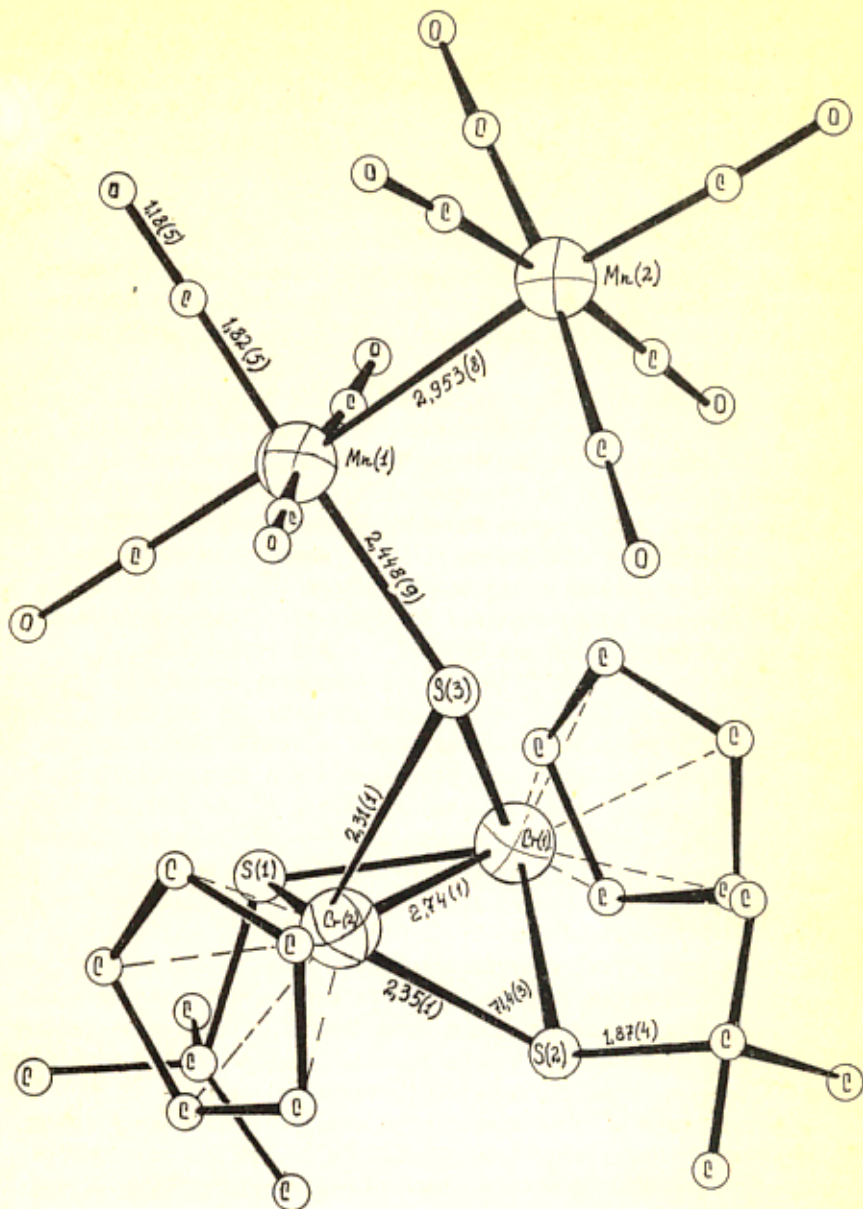


Рис. 3. Структура $(\text{CpCrSCMe}_3)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_9$

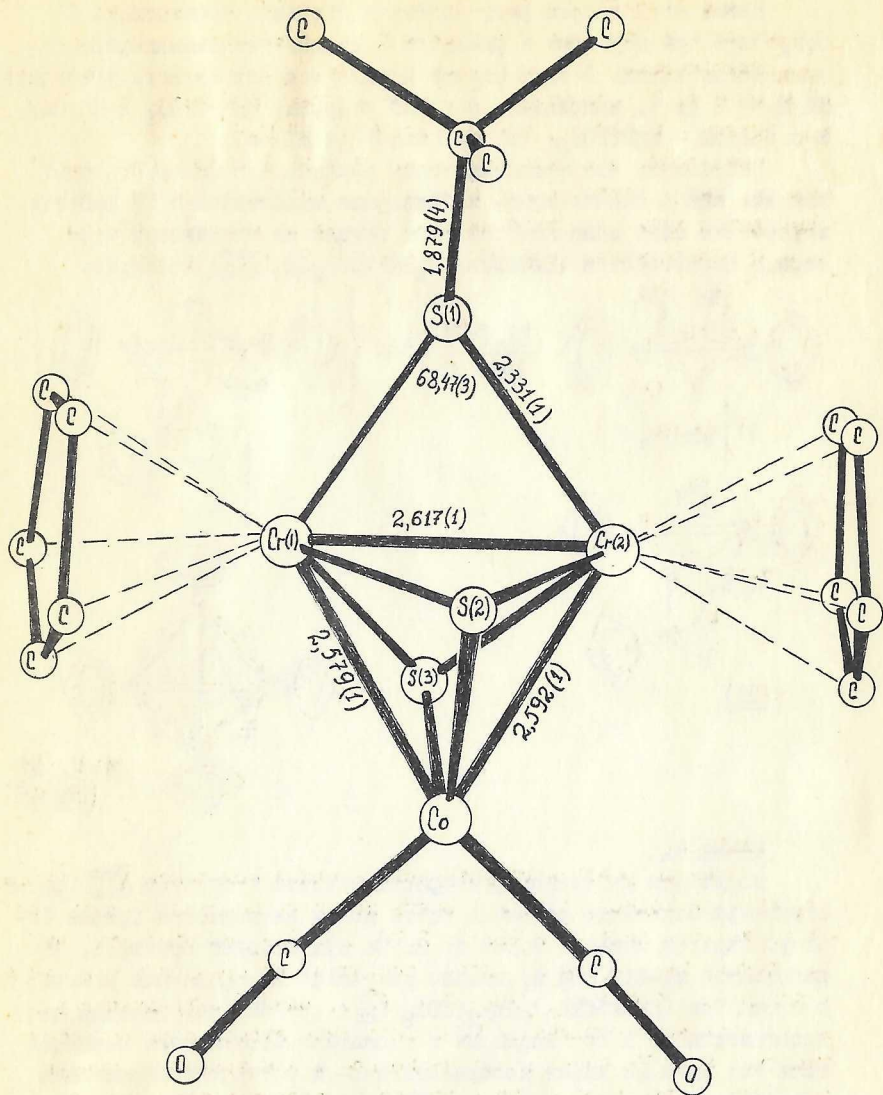


Рис. 4. Структура $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)\text{S}_2 \cdot \text{Co}(\text{CO})_2$.

Новые возможности регулирования строения производных I открылись при переходе к реакциям с циклопентадиенилкарбонильными комплексами. В этом случае появляется возможность увеличить КЧ М от 6 до 7, используя, с одной стороны, $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ с КЧ М=6, а с другой — $\text{CrM}(\text{CO})_4$, где М=V или Nb и КЧ М=7.

Оказалось, что фотохимическая реакция I с $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ идет так же, как в случае моно- и биядерных карбониллов с КЧ М=6, т.е. замещается лишь одна карбонильная группа на мостиковый атом серы с образованием $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{SMn}(\text{CO})_2\text{Cr}$ (XVII) (табл.2).

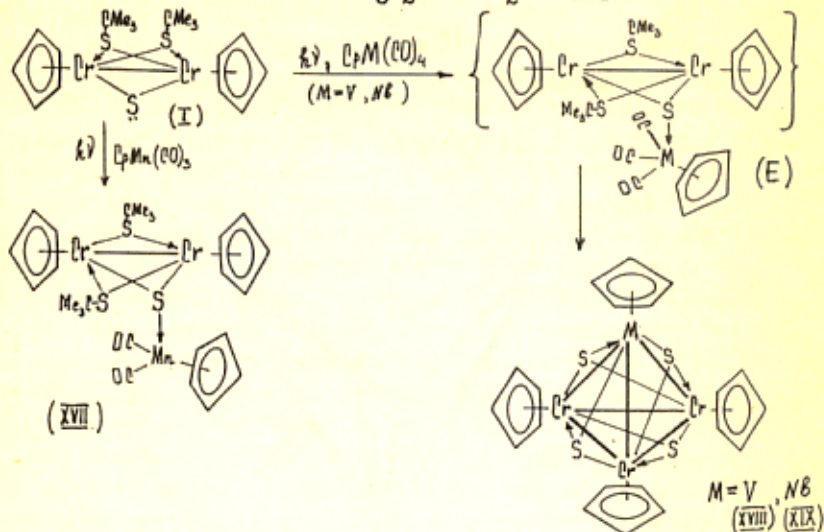


Схема 3.

По данным рентгеноструктурного анализа комплекса XVII (рис.5) структура исходного остова I опять почти не меняется (связь Cr—Cr удлиняется лишь от 2,689 до 2,704 Å). Следует отметить, что расстояние Mn—S(2,334 Å) сильно сокращено по сравнению с 2,448 Å в комплексе $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{SMn}_2(\text{CO})_9$ (XV), однако затруднения для дополнительной координации Mn с тиолатным атомом серы остаются теми же: атом Mn имеет координационно- и электроннонасыщенную оболочку, и две карбонильные группы расположены так, что препятствуют доступу тиолатного атома серы к атому марганца.

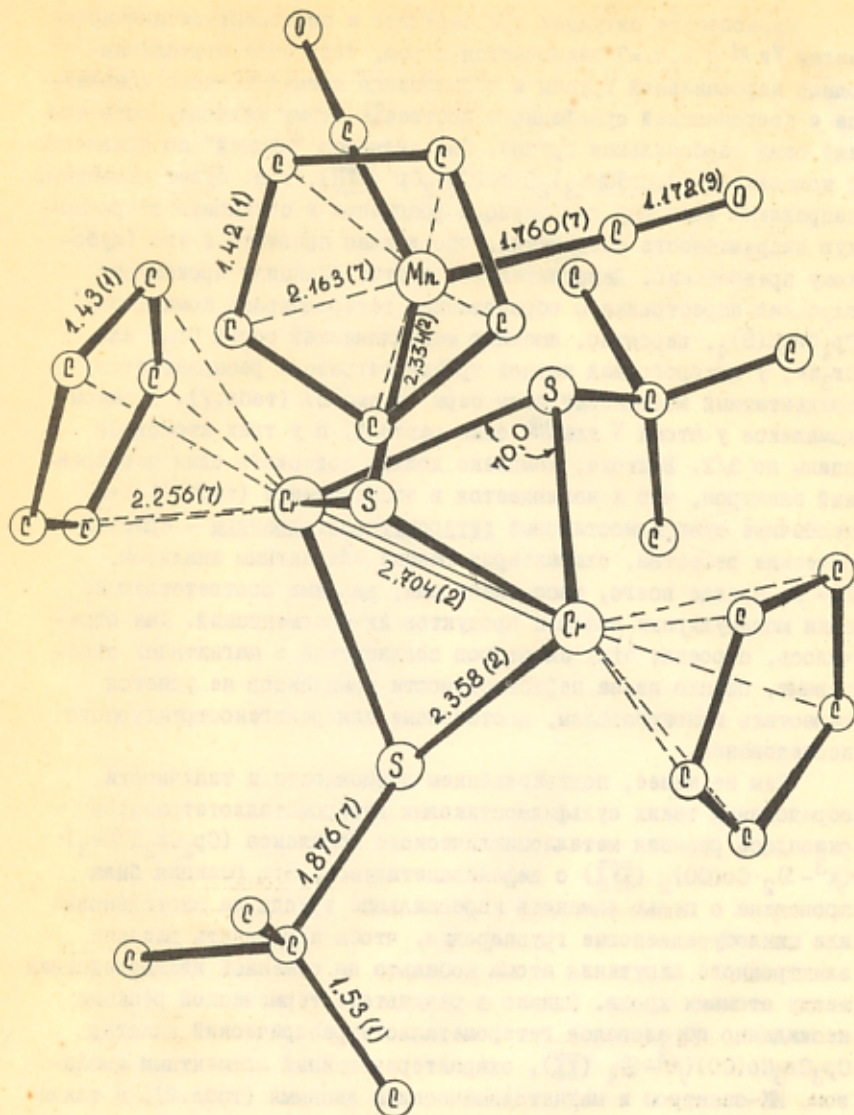


Рис. 5. Структура $(CpCrSCMe_3)_2S \cdot Mn(CO)_2Cp$.

Своеобразие ситуации при переходе к циклопентадиенилкарбониллам $\text{Vn } N^6$ с к.ч.=7 заключается в том, что после отщепления одной карбонильной группы и образования промежуточного комплекса с координацией сульфидного мостика Ik атому металла, остается еще одна карбонильная группа. Она является "лишней" по сравнению с комплексом $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}\cdot\text{M}(\text{CO})_2\text{Cr}$ (XVII), т.е. будет неизбежно направлена в сторону дихромового фрагмента и создавать стерическую напряженность соединения, что должно привести к его глубокому превращению. Действительно, в этих реакциях происходит глубокая перестройка с образованием гетероядерных комплексов $\text{Cr}_4\text{Cr}_3\text{M}(\text{S})_4$, вероятно, имеющих металлический остов Cr_3V или Cr_3Nb , у которого над каждой гранью тетраэдра располагается тридентатный мостиковый атом серы (схема 3) (табл.2). В таком комплексе у атома V или N^6 спин равен 1, а у трех атомов Cr спины по 3/2. В итоге, комплекс должен содержать один неспаренный электрон, что и наблюдается в эксперименте (табл.2). Эти необычные сульфидмостиковые гетерометаллотетраэдры — кристаллические вещества, охарактеризованные элементным анализом, ИК- и, прежде всего, масс-спектрами, дающими соответствующие пики молекулярных ионов и продуктов их фрагментаций. Как отмечалось, строение этих кластеров согласуется с магнитными свойствами, однако из-за нерастворимости комплексов не удается вырастить монокристаллы, достаточные для рентгеноструктурного исследования.

Тем не менее, подтверждением возможности и типичности образования таких сульфидмостиковых гетерометаллотетраэдров оказалась реакция металлоциклического комплекса $(\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)\cdot(\mu^3-\text{S})_2\cdot\text{Co}(\text{CO})_2$ (XVI) с дифенилацетиленом. Эта реакция была проведена с целью заменить карбонильные группы на ацетиленовые или циклобутadiеновые группировки, чтобы проследить влияние электронного окружения атома кобальта на обменные взаимодействия между атомами хрома. Однако в результате термической реакции неожиданно образовался гетерометаллотетраэдрический кластер $\text{Cr}_3\text{Cr}_3\text{Co}(\text{CO})(\mu^3-\text{S})_4$ (XIX), охарактеризованный элементным анализом, ИК-спектром и магнетохимическими данными (табл.2), а также данными рентгеноструктурного анализа (рис.6). Структура включает металлический остов из трех атомов Cr, связанных с циклопентадиенильными группировками, и атома кобальта, связанного с карбонильной группой. Наконец, над каждой гранью этого металло-

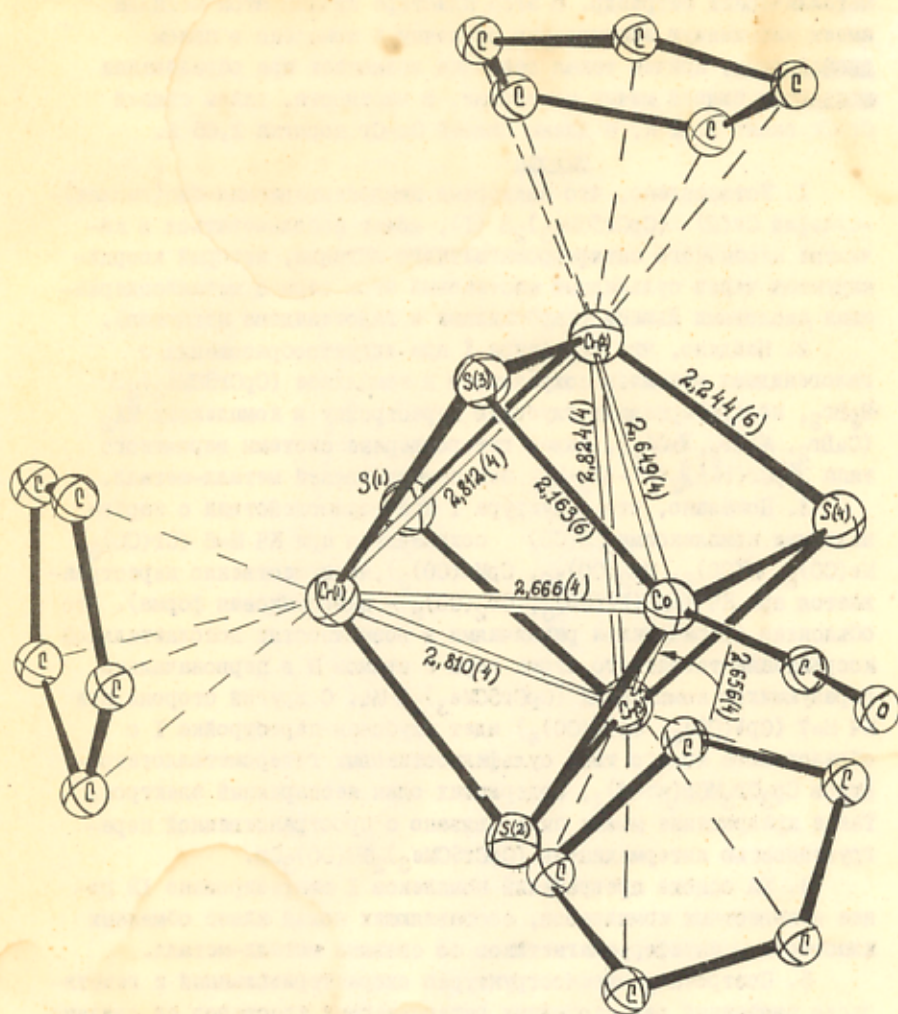


Рис. 6 . Структура $\text{Cr}_3\text{Cr}_3\text{Co}(\text{CO})(\mu^3\text{-S})_4$.

тетраэдра находится тридентатный сульфидный мостик. В целом, структура кластера близка к псевдокубановой, в которую вписан металлический тетраэдр. В этом кластере каждый атом металла имеет насыщенную электронную оболочку и комплекс в целом диамагнитен, причем такая оболочка возникает при образовании одинарных связей между металлами. В частности, длины связей Cr-Cr около 2.81 Å, а длины связей Co-Cr порядка 2,65 Å.

Выводы

1. Установлено, что биядерный циклопентадиенил-бис(тиолат)-сульфид Cr(III) $(CrCrSCMe_3)_2S$ (I), может использоваться в качестве необычного антиферромагнитного лиганда, который координируется через сульфидный мостиковый атом серы с металлосодержащими кислотами Льюиса (карбонилами и галогенидами металлов).

2. Найдено, что структура I при аддуктообразовании с галогенидами металлов сохраняется в комплексе $(CrCrSCMe_3)_2S \cdot HgBr_2$, но претерпевает глубокую перестройку в комплексах MX_2 ($CuBr_2$, $NiBr_2$, $ZnCl_2$), давая гетероядерные системы вероятного типа $[CrCr(tkt)]_2(\mu^3-S)_2 \cdot MX_2$ без прямых связей металл-металл.

3. Показано, что структура I при взаимодействии с карбонильными комплексами $LM(CO)$ сохраняется при КЧ $M=6$ ($Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $CrMn(CO)_3$), но существенно перестраивается при КЧ $M=5$ ($Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ - немостиковая форма). Это объяснено стерическими различиями в возможностях дополнительной координации тиолатного атома серы с атомом M в первоначально образующихся комплексах $(CrCrSCMe_3)_2S \cdot ML$. С другой стороны, при КЧ $M=7$ ($CrV(CO)_4$, $CrNb(CO)_4$) идет глубокая перестройка I с образованием нового типа сульфидмостиковых гетерометаллотетраэдров $Cr_3Cr_3MCr(\mu^3-S)_4$, содержащих один неспаренный электрон. Такое превращение может быть связано с пространственной перегруженностью интермедиатов $(CrCrSCMe_3)_2S \cdot M(CO)_3Cr$.

4. На основе превращений комплекса I синтезировано 12 ранее неизвестных комплексов, составляющих новый класс обменных кластеров - антиферромагнетиков со связями металл-металл.

5. Построен рентгеноструктурно охарактеризованный и генетически связанный ряд необычных гетероядерных кластеров со связями металл-металл: антиферромагнитные комплексы $(CrCrSCMe_3)_2S \cdot ML$ с единственной связью Cr-Cr и S-мостиковой "подвеской" $M=Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Mn_2(CO)_9$, $CrMn(CO)_2$; антиферромагнитная металлоцепь $[CrCr(SCMe_3)CrCr]Fe(CO)_3(\mu^3-S)_2$; антиферромагнитный металлоцикл $[CrCr(SCMe_3)CrCr]Co(CO)_2(\mu^3-S)_2$; диамагнитный металлотетраэдр $Cr_3Cr_3Co(CO)(\mu^3-S)_4$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, В.И.Ольховский, Ю.В.Ракитин, О.Г.Эллерт, В.Т.Калинников, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, В.М.Новоторцев, "Структура и направленное изменение антиферромагнитных свойств димера $(C_5H_5Cr(SCMe_3)_2)_2S$, содержащего прямую связь Cr-Cr", Изв.АН СССР, серия хим. (1978), 733.

2. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, В.Т.Калинников, "Комплексы пентакарбониллов Cr, Mo, W с антиферромагнитным лигандом $[C_5H_5Cr(SCMe_3)_2]_2S$ ", Известия АН СССР, серия хим., 1227-1228 (1978).

3. И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, Б.Оразсахатов, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, В.Т.Калинников, "Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств", Тезисы XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Москва, 308 (1978).

4. В.Т.Калинников, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Буслаев, "Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств", Доклады АН СССР, 244 (1979), 1396-1401.

5. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.OrazsakhatoV, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert and V.T.Kalinnikov. "Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. II. The Conditions for Observation and Means of Intended Variation of Antiferromagnetic Properties of Binuclear Complexes Involving Cr-Cr and V-V Bonds". *Inorganica Chimica Acta*, 39, №1, 91-97 (1980).

6. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Ю.В.Скрипкин, Б.Оразсахатов, В.Т.Калинников, "Роль стерических факторов в превращениях кластеров металлов", Тезисы I Всесоюзной конференции по металл-органической химии, Москва, ИНЭОС, сентябрь 1979 г.

7. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Ю.В.Скрипкин, Б.Оразсахатов, В.И.Ольховский, В.Т.Калинников, "Синтез и строение карбонильных комплексов Mo и W, содержащих нисобоценонный и дихромхалькогенатный фрагменты", Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания химии и технологии Mo и W, Ташкент 22-24 сентября 1980 г.

Подписано к печати 08.04.81 Т-03582
Объем 1,25 п.л. Тир. 150 экз. Зак. 94

Офсетное производство типография № 3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.