

В. М. Новорусову

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546.763—386

ЕРЕМЕНКО ИГОРЬ ЛЕОНИДОВИЧ

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАГНИТНОАКТИВНЫЕ
КЛАСТЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(02.00.01 — Неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва — 1985

Владимиру Михайловичу,
Друзю и коллеге, в знак
огромной благодарности
за помощь и поддержку

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте
общей и неорганической химии АН СССР.

Официальные оппоненты: доктор химических
наук, академик Г. А. Разуваев; доктор химических
наук Г. К.-И. Магомедов; доктор химических наук,
профессор Р. Н. Щелоков.

Ведущая организация — Отделение Института
химической физики АН СССР (Черноголовка).

Защита диссертации состоится 15 апреля
1986 г. в 11 час. на заседании Специализи-
рованного совета Д 002.37.01 при ИОНХ АН СССР
по адресу: 117907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский
пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН
БЕН АН СССР.

Автореферат разослан 5 апреля 1986 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат химических наук

М. А. ГЛУШКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В последнее время интенсивно развиваются исследования металлоорганических и неорганических кластерных соединений, содержащих в молекуле несколько атомов металлов, связанных между собой мостиковыми лигандами, прямыми связями металл-металл или одновременно двумя способами. Наиболее перспективными при этом являются гетерометаллические кластеры (ГМК), содержащие атомы двух или нескольких разных металлов. Такие соединения интересны как возможные селективные катализаторы, в которых ускорение отдельных стадий происходит на разных металлических центрах.

Особое место среди ГМК занимают серусодержащие кластеры. В частности, активная часть ферментов типа нитрогеназы состоит из сульфидмостиковых тетраэдров. Они содержат атомы молибдена, которые обеспечивают фиксацию молекулярного азота, и атомы железа, преимущественно ответственные за окислительно-восстановительный процесс перехода азота в аммиак.

С другой стороны, присутствие в одной молекуле ГМК атомов различных металлов в точно известном (и зачастую заданном) соотношении делает возможным получение материалов типа полиметаллических сплавов, смешанных сульфидов или оксидов с нужным соотношением элементов и высокой степенью гомогенности. Примерами таких практически важных систем являются халькохромиты $M\text{Cr}_2X_4$ со структурой шпиннели, обладающие свойствами магнитных полупроводников, причем характер обменных взаимодействий в них зависит от природы M в катионной подрешетке.

Поэтому представлялась актуальной проблемой синтеза магнитноактивных кислород- и сульфидостиковых ГМК заданного состава, в частности, содержащих атомы хрома наряду с другими металлами.

Отметим, что сложность состава и геометрии ГМК предъявляет осо-

Одним из требований к однозначности установления строения комплексов, поэтому почти все изученные в данной работе кластеры были выделены в виде аналитически чистых монокристаллов и идентифицированы полным рентгеноструктурным анализом.

Цели работы. 1) Поиск общего подхода к синтезу гетерометаллических кластеров заданного состава. 2) Установление геометрии кластеров методом рентгеноструктурного анализа и выявление зависимости строения кластеров от электронных и пространственных факторов. 3) Изучение возможностей регулирования строения кластеров.

Научная новизна. Предложен общий способ синтеза магнитоактивных гетерометаллических кластеров на основе реакций антиферромагнитных комплексов хрома с карбонильными и галогенидными комплексами переходных металлов. Получено 40 ранее неизвестных кластеров. Методом рентгеноструктурного анализа расшифрованы структуры 25 из них, что позволило установить закономерности влияния электронных и пространственных факторов на геометрию кластеров.

Показано, что в зависимости от координационного числа металла (КЧ М) в карбонилах можно направленно получать сульфидмостиковые аддукты карбониллов металлов и дихромовых комплексов, не содержащие связей хром-металл (при КЧ М = 6), или гетерометаллические кластеры с остовами металлотреугольника, -бабочки или -спирана (при КЧ М = 5).

Получен новый класс антиферромагнитных гетеропентаэдрических кластеров с металлоспирановым остовом Cr_4M для ряда 3d-элементов (M = V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)). Показано, что геометрия остовов этих соединений зависит от электронной конфигурации M и от стерических эффектов заместителей (R = H или Me) в лигандах.

Практическая ценность. Разработан общий метод получения гетерометаллических кластеров с кислородными и сульфидными мостиковыми лиган-

дами, позволяющий получать заданные комбинации атомов металлов в одной молекуле. На основе рентгеноструктурных данных о геометрии 25 новых кластеров выявлены закономерности влияния электронных и стерических факторов на их строение, что позволяет регулировать магнитные свойства кластеров. Наличие необычных магнитных свойств у синтезированных кластеров в сочетании с данными об их строении позволяет использовать эти комплексы в качестве моделей магнитных материалов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (гл. I), изложения и обсуждения результатов (гл. II), выводов, экспериментальной части (гл. III) и библиографии. Литературный обзор (гл. I) посвящен химии гетерометаллических кластеров (ГМК) с серусодержащими лигандами. Основные результаты работы представлены в гл. II. В ней описаны методы синтеза исходных антиферромагнитных биядерных комплексов хрома и их электронное строение и реакционные возможности, рассмотрены возможности образования ГМК при взаимодействии исходных $(RC_5H_4CrSCMe_3)_2S$ ($R = H, Me$) с биядерными карбонилами и циклопентадиенил-карбонилами переходных металлов, а также представлено исследование гомо- и гетерометаллотетраэдрических кластеров. Кроме того, в главе приводятся методы синтеза и данные рентгеноструктурного исследования металиоспирановых кластеров, а в гл. III изложен экспериментальный материал. Библиография включает 168 наименований. Материал изложен на 223 страницах машинописного текста, включая 36 рисунков и 14 таблиц.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 36 работ. Отдельные части работы докладывались на I, II и III Всесоюзных конференциях по металлоорганической химии (Москва 1979г., Горький 1982г., Уфа 1985г.), на III и IV Всесоюзных Собраниях по органической крис-

таллохимии (Горький 1981г., Звенигород 1984г.), на Международной конференции по металлоорганической химии (Канада, Торонто, 1981г.) на IV Европейской конференции по металлоорганической химии (ЧССР, Диблице 1982г.), на XIII Международной конференции по координационной химии (ВНР, Будапешт 1982г.), на III Всесоюзном Совецании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Новосибирск 1983г.), на I и II Всесоюзных конференциях "Химия кластерных соединений" (Новосибирск 1983г., Одесса 1985г.). Работа отмечена второй премией на Всесоюзном конкурсе научных работ ВХО им. Д.И.Менделеева и вторыми премиями на конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР в 1982 и 1984 гг.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

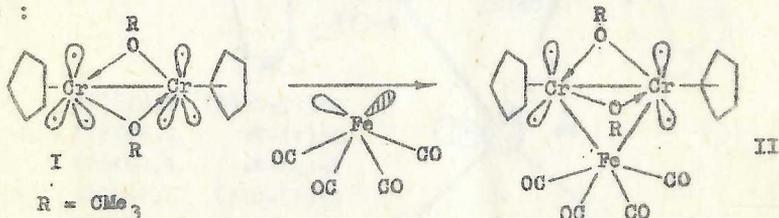
I. Синтез исходных биядерных комплексов хрома, их электронное строение и реакционные возможности.

Для ступенчатого наращивания кластерного остова мы использовали необычные антиферромагнитные комплексы хрома как лиганды по отношению к другим переходным металлам.

В качестве первого антиферромагнитного лиганда нами был использован описанный Чисхолмом, Коттоном и сотрудниками комплекс $[\text{Cr}_2\text{H}_5\text{Cr}(\mu\text{-OR})_2]$ (I) ($\text{R} = \text{CMe}_3$), в котором атомы Cr(II) с электронной конфигурацией d^4 соединены короткой связью Cr-Cr (2,635 Å) /M.N. Chisholm, F.A. Cotton, M.V. Estine, D.C. Redout, Inorg. Chem., 1979, v. 18, No 1, p. 120 / . Наличие антиферромагнитных свойств у I ($-2J = 246 \text{ см}^{-1}$) ^{*)} указывает на присутствие у каждого атома Cr(II) , кроме одной σ -связи Cr-Cr , трех полузаполненных орбиталей, которые определяют способность I к присоединению карбе-

^{*)} Магнетохимические исследования проведены к.ф.-м.н. В.М.Новоторцевым, к.х.н. О.Г.Эдлерт и д.х.н. Ю.В.Ракетным.

ноидных металлосодержащих фрагментов с образованием новых связей Cr-M. Так, при взаимодействии I с карбеноидным фрагментом $\text{Fe}(\text{CO})_4$, генерируемым при фотоллизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, происходит образование черно-коричневых кристаллов кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OR})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II). По данным рентгеноструктурного анализа в II имеются прочные связи Cr-Fe (2,697 и 2,707 Å) ^ж, причем сохраняется связь Cr-Cr и не меняется ее длина (2,635 Å), так же как длина связей Cr-O (1,981 Å) :



Комплекс II остался антиферромагнитен, однако появление мостикового атома железа увеличило обменный параметр $-2J$ от 246 до 320 см^{-1} .

Своеобразным аналогом комплекса II оказывается бядерный комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSCMe}_3)_2\text{S}$ (III), содержащий атомы Cr(III), соединенные двумя тиолатными и одним сульфидным мостиками, а также прямой связью Cr-Cr длиной 2,689 Å ($-2J = 430 \text{ см}^{-1}$). Он образуется в реакции хромоцена с трет-бутилмеркаптаном, и его синтез и геометрия были ранее детально рассмотрены в докторской диссертации А.А.Пасынского ("Синтез и исследование пространственно напряженных обменных кластеров переходных металлов", Москва, 1979г.). По той же реакции, исходя из $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}$, нами был получен также антиферромагнитный ($-2J = 478 \text{ см}^{-1}$) комплекс $(\text{MeC}_5\text{H}_4\text{CrSCMe}_3)_2\text{S}$ (IIIa).

Формально III может быть представлен как продукт присоединения карбеноидного атома S к гипотетическому тио-аналогу комплекса I, также имеющему наряду с обычной связью Cr-Cr по три полуза-

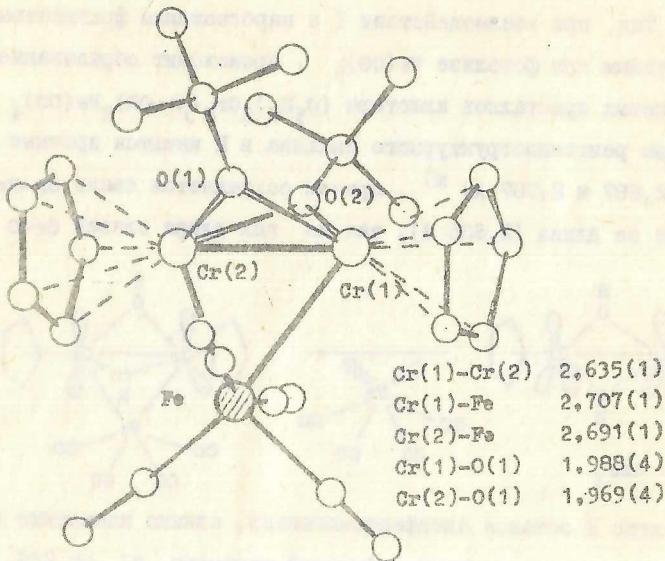
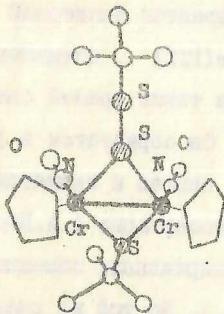
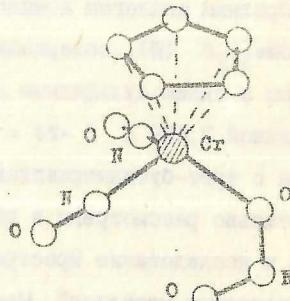


Рис. 1. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-O-CMe_3)_2Fe(CO)_4$.



Cr-Cr	2,906(3)
Cr-S	2,298(4)
S-S	2,076(4)

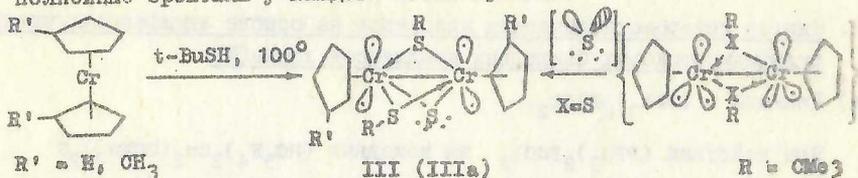


Cr-N	1,72(1)
Cr-O	1,982(4)
N-O	1,18(2)
O-NO	1,292(8)

Рис. 2. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-S-CMe_3)(\mu-S-S-CMe_3)(NO)_2$

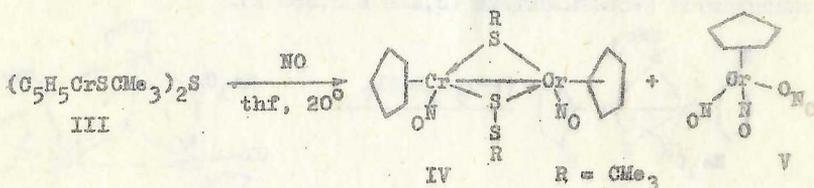
Рис. 3. Молекулярная структура $(C_5H_5)Cr(NO)_2(ONO)$

полненные орбитали у каждого атома хрома(II):



В итоге, для связывания с атомом серы используются две такие орбитали и по две остается у каждого атома хрома, обеспечивая антиферромагнитные свойства. Наряду с наличием неподеленных электронных пар на сульфидном и тиолатных мостиках, присутствие указанных полузаполненных орбиталей определяет химические свойства комплекса III (IIIa)?

Так, при реакции III в ТГФ с двумя молекулами трехэлектронных лигандов NO образуется диамагнитный электрононасыщенный комплекс IV, причем одна группа SR переходит к сульфидному мостику:



Строение комплекса IV и побочно образующегося моноядерного комплекса $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{ONO})$ (V) установлено рентгеноструктурным анализом (рис. 2 и 3).

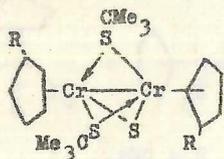
Все рентгеноструктурные исследования проведены автором и д.х.н. В.Е.Шкловером под руководством профессора Ю.Т.Стручкова в Лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХЭОС АН СССР.

На схемах для ясности каждая из орбиталей изображена только одним "лепестком", причем у каждого металла, как обычно, предполагается наличие девяти низколежащих валентных орбиталей, три из которых взаимодействуют с циклопентадиенильным лигандом.

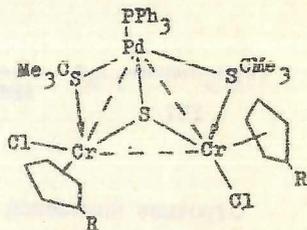
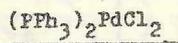
2. Синтез гетерометаллических кластеров на основе антиферромагнитных сульфидмостиковых биядерных комплексов хрома(III).

а) Реакции с $(PPh_3)_2PdCl_2$.

При действии $(PPh_3)_2PdCl_2$ на исходные $(RC_5H_4)_2Cr_2(SCMe_3)_2S$ (III или IIIa) образуются комплексы VI и VII, состав которых формально соответствует продукту присоединения $(PPh_3)_2PdCl_2$ к исходным дихромовым комплексам III и IIIa. Однако рентгеноструктурное исследование VII показало, что в возникших комплексах происходит глубокая перестройка: атомы хлора переходят к атомам хрома; группировки $SCMe_3$, ранее бывшие мостиковыми между атомами хрома, становятся мостиковыми между атомами хрома и палладия. При этом происходит фактический разрыв связи Cr-Cr (Cr...Cr 4,078 Å), причем расстояния Cr...Pd также оказываются несвязывающими (3,230 и 3,380 Å).



III, R = H
IIIa, R = Me



VI, R = H
VII, R = Me

Движущей силой перестройки после координации атома Pd по сульфидному мостику с потерей одного лиганда PPh_3 , вероятно, является предпочтительное связывание ионов хрома(III) (жесткая кислота Льюиса) с ионами Cl^- (жесткое основание Льюиса). С другой стороны, атом Pd (мягкая кислота Льюиса) предпочтительно связывается с тиолатными группировками (мягкое основание Льюиса), вероятно, с промежуточным использованием вакантных пятого и шестого положений. В итоге возникает хелатный лиганд $(PPh_3)_2Pd(SCMe_3)_2$, координирующийся с двумя атомами хрома. При этом образование хелатного узла диктует такую геометрию лигандного окружения каждого атома хрома (в VII угол

(центр C_5H_5)CrCr равен $124,5^\circ$ вместо 180 в Ш), что становится возможным эффективным перекрыванием орбиталей d_{z^2} , которое, в основном, определяет связывание атомов хрома в бинадерных комплексах I, Ш и Ша. В отсутствие прямого перекрывания Cr-Cr вклад антиферромагнитных взаимодействий уменьшается настолько, что проявляются обменные взаимодействия ферромагнитного типа ($-2J = 28$ и 11 см^{-1} , для УI и УII, соответственно) через сульфидный мостик с углом CrSCr $121,77(7)^\circ$.

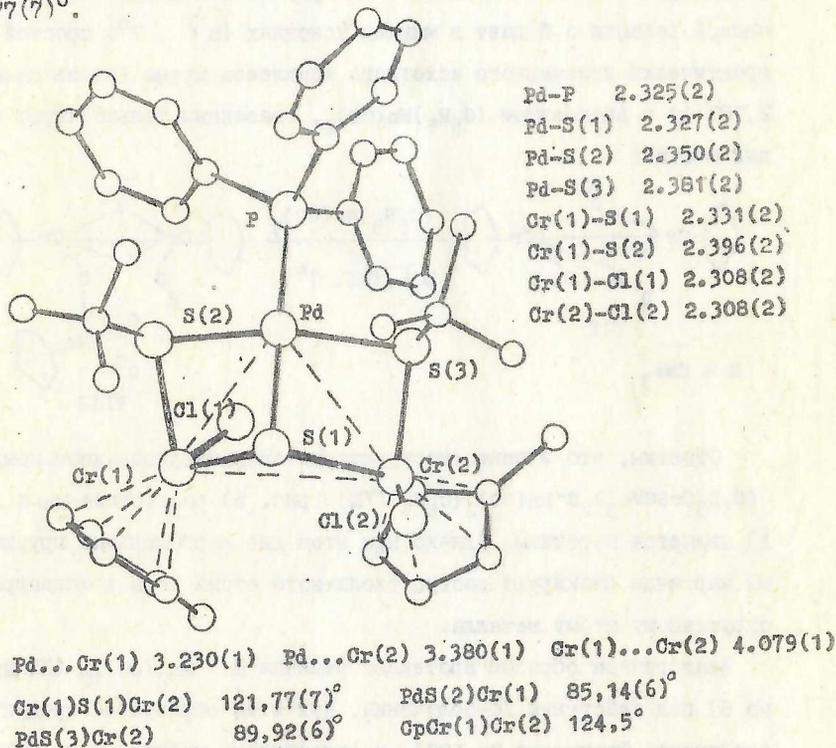
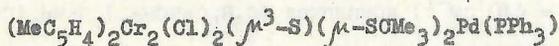


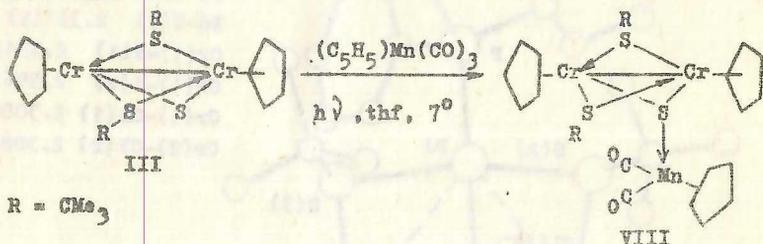
Рис. 4. Молекулярная структура



б) Реакции с карбонилсодержащими комплексами переходных металлов.

Характер продуктов реакций исходных $(RC_5H_4)_2Cr_2(SCMe_3)_2S$ (III или IIIa) с карбонильными комплексами переходных металлов существенно зависит от координационного числа металла (КЧ М) в металлосодержащей кислоте Льюиса.

Так, циклопентадиенилтрикарбонил марганца $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, в котором координационное число (КЧ Mn) равно 6, в результате фотохимической реакции с III дает в мягких условиях ($h\nu$, 7°) простой аддукт практически неизменного исходного комплекса хрома (связь Cr-Cr 2,707 Å) с фрагментом $(C_5H_5)Mn(CO)_2$, связанным только через сульфидный мостик:



Отметим, что в рентгеноструктурно охарактеризованном комплексе $(C_5H_5CrSCMe_3)_2S \cdot Mn(CO)_2(C_5H_5)$ (VIII) (рис. 5) расстояние Mn-S (2,334 Å) является коротким, однако при этом две карбонильные группы у атома марганца блокируют доступ тиолатного атома серы к октаэдрически окруженному атому металла.

Аналогичным образом протекает реакция III с $Mn_2(CO)_{10}$ (КЧ Mn равно 6) под действием УФ-облучения. При этом образуется продукт присоединения фрагмента $Mn_2(CO)_9$ к сульфидному мостику в исходном комплексе хрома. Строение темно-коричневых кристаллов антиферромагнитного ($-2J = 440 \text{ см}^{-1}$) комплекса $(C_5H_5CrSCMe_3)_2S \cdot Mn_2(CO)_9$ (IX) установлено рентгеноструктурным анализом, показавшим, что геометрия III при координации $Mn_2(CO)_9$ не изменилась (рис. 6).

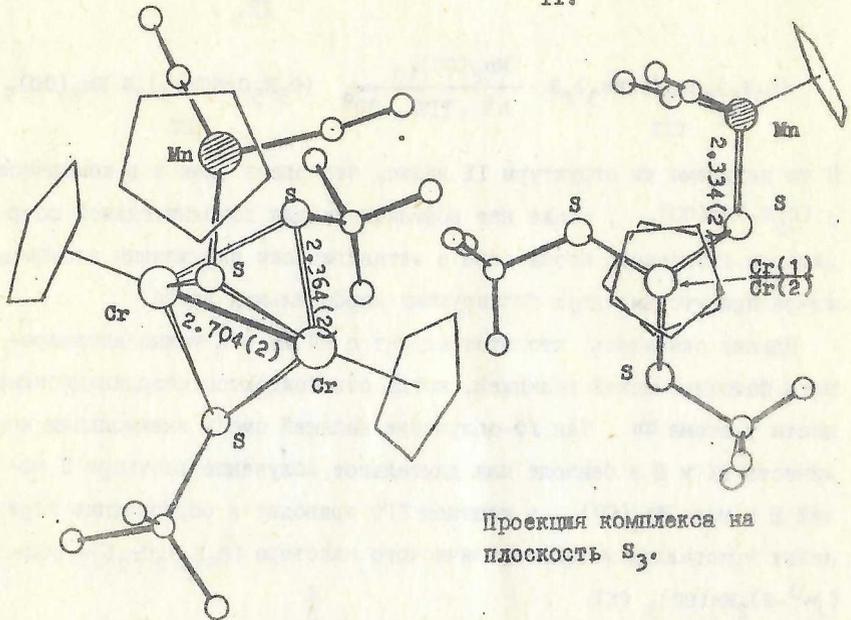


Рис. 5. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2S \cdot Mn(CO)_2(C_5H_5)$.

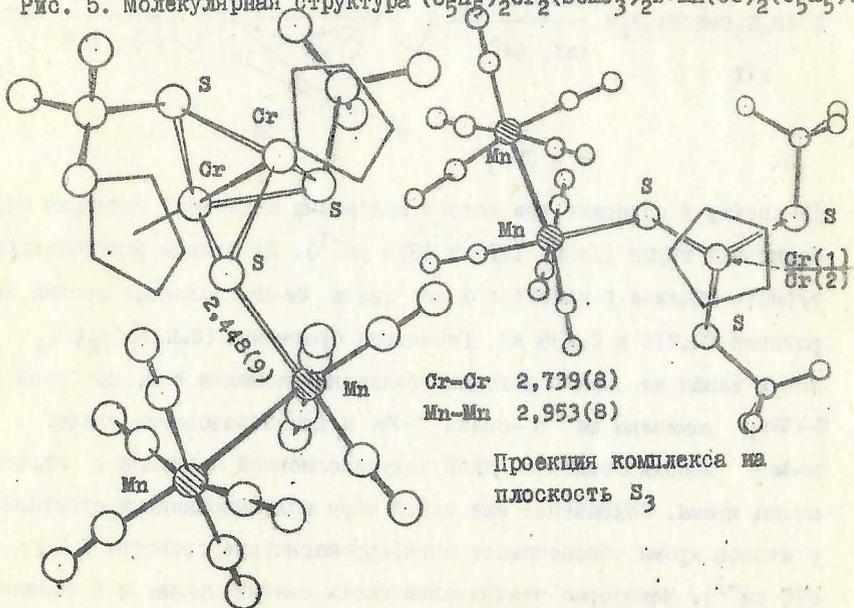
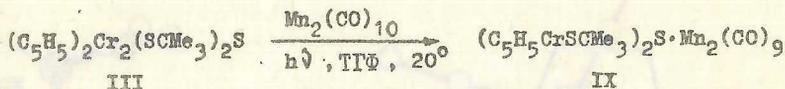
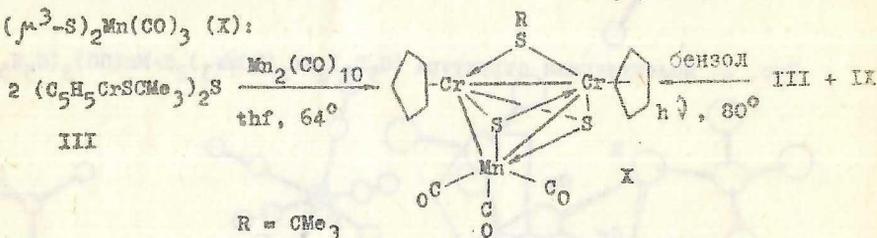


Рис. 6. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2S \cdot Mn_2(CO)_9$.



В то же время из структуры IX видно, что здесь, как и в комплексе с $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$, также нет возможности для дополнительной координации тиолатного атома серы с октаэдрически окруженным атомом Mn из-за присутствия двух блокирующих карбонильных групп.

Однако оказалось, что этот аддукт с $K\chi \text{ Mn} = 6$ можно активировать фотохимической реакцией, когда освобождаются координационные места у атома Mn. Так УФ-облучение кипящей смеси эквимольных количеств IX и III в бензоле или длительное облучение раствора 2 молей III и моля $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в кипящем ТГФ приводит к образованию коричневых кристаллов металлоциклического кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu^3\text{-S})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ (X):



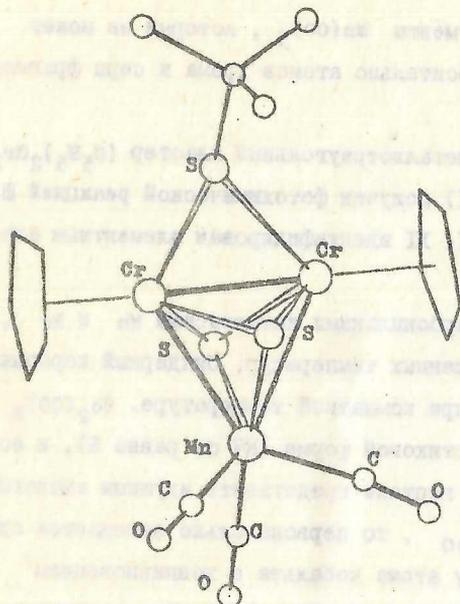
ИК-спектр X содержит три полосы валентных колебаний концевых карбонильных групп (1895, 1915 и 1975 cm^{-1}). По данным рентгеноструктурного анализа в кластере X обе связи Cr-Mn являются весьма короткими (2,716 и 2,828 Å). Геометрия фрагмента $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{S})_3$ почти такая же, как в исходном биядерном комплексе III, но связь S-CMe₃ заменена на σ -связь S-Mn и для образования связей Cr-Mn использовано по одной полузаполненной орбитали у каждого атома хрома. Сохранение еще одной пары полузаполненных орбиталей у атомов хрома обеспечивает антиферромагнитные свойства X ($-2J = 670 \text{ cm}^{-1}$). Некоторая неэквивалентность связей Cr-Mn в X вызвана

наличием трикарбонильного фрагмента $Mn(CO)_3$, который не может симметрично расположиться относительно атомов хрома и серы фрагмента Cr_2S_2 .

Его изоэлектронный аналог металлотреугольный кластер $(C_5H_5)_2Cr_2-(\mu-SMe_3)(\mu^3-S)_2Re(CO)_3$ (XI) получен фотохимической реакцией III с $Re_2(CO)_{10}$ в соотношении 2:1. XI идентифицирован элементным анализом, масс-*) и ИК-спектрами.

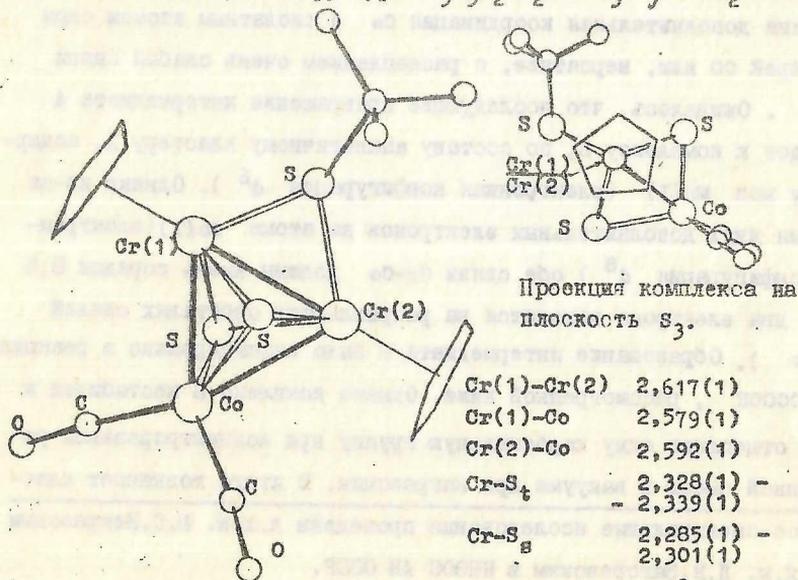
В отличие от реакций III с карбонильными комплексами Mn и Re, требующих УФ-облучения и повышенных температур, бидерный карбонил кобальта реагирует легко уже при комнатной температуре. $Co_2(CO)_8$ в растворах существует в немостиковой форме (КЧ Co равно 5), и если его реакции с III (и с IIIa) в гептане представить идущими аналогично взаимодействию III с $Mn_2(CO)_{10}$, то первоначально замещается одна экваториальная группа CO у атома кобальта с возникновением конфигурации тригональной бипирамиды (комплекс А). В этом случае возможна дополнительная координация Co с тиолатным атомом серы с потерей CO или, вероятнее, с расщеплением очень слабой связи Co-Co. Ожидалось, что последующее превращение интермедиата А приведет к комплексу Б, по составу аналогичному кластеру X, содержащему ион $Mn(I)$ (электронная конфигурация d^6). Однако из-за наличия двух дополнительных электронов на атоме $Co(I)$ (электронная конфигурация d^8) обе связи Cr-Co должны иметь порядок 0,5 (т.е. два электрона находятся на разрыхляющих орбиталях связей Cr-Co). Образование интермедиата Б было зафиксировано в реакции с Me_3CSOON , рассмотренной ниже. Однако комплекс Б нестабилен и легко отщепляет одну карбонильную группу при концентрировании реакционной смеси в вакууме при нагревании. В итоге возникает клас-

*) Масс-спектральные исследования проведены д.х.н. Д.С. Некрасовым и к.х.н. Д.В. Загоревским в ИНЭОС АН СССР.



Cr-Cr	2,646(2)
Cr-Mn	2,716(2)
Cr-Mn	2,828(2)
Cr-S _t	2,315(4)
	2,354(4)
Cr-S _B	2,250(4) -
	- 2,297(4)
Mn-S _B	2,297(4)

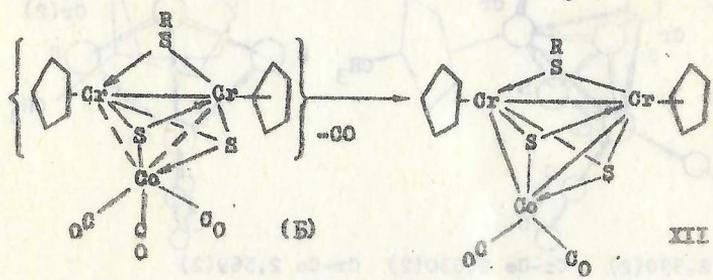
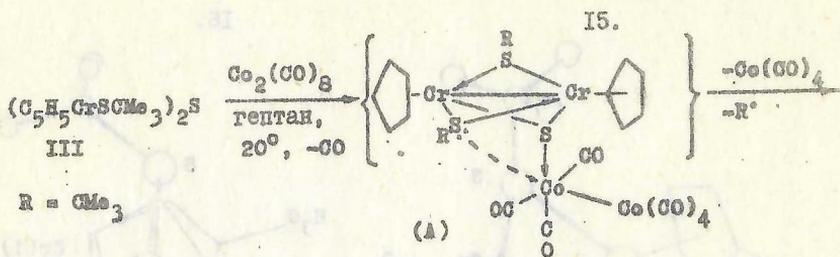
Рис. 7. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu^3-S)_2Mn(CO)_3$.



Проекция комплекса на
плоскость S_3 .

Cr(1)-Cr(2)	2,617(1)
Cr(1)-Co	2,579(1)
Cr(2)-Co	2,592(1)
Cr-S _t	2,328(1) -
	- 2,339(1)
Cr-S _B	2,285(1) -
	2,301(1)

Рис. 8. Молекулярная структура $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu^3-S)_2Co(CO)_2$.



тер XII, который, как и X, антиферромагнитен ($-2J = 530 \text{ см}^{-1}$) и охарактеризован рентгеноструктурным анализом (рис. 8). XII, в отличие от B, не имеет электронов на разрыхляющих орбиталях металлоотова, поэтому обе связи Cr-Co являются выравненными и ординарными (2,592 Å, сред.). Короткая ординарная связь Cr-Cr (2,617 Å) относительно мало изменилась по сравнению с исходным III, поскольку ее d_{z^2} -орбитали не использовались для взаимодействия с атомом кобальта и сохранилась линейность фрагмента Cr-Cr-Cr-Co.

Аналогично протекает реакция двух молей $(\text{MeC}_5\text{H}_4\text{CrSCMe}_3)_2\text{S}$ (IIIa) с одним молем $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Однако нужно отметить, что строение антиферромагнитного ($-2J = 556 \text{ см}^{-1}$) кластера $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu-\text{SCMe}_3)(\mu^3-\text{S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ (XIII) несколько отличается от XII. Так, при введении групп SiMe_3 в циклопентадиенильные лиганды кольца в XIII имеют не заслоненную, а скошенную конформацию из-за коротких контактов $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3 \cdots \text{S}$ (2,95 - 3,15 Å), хотя линейность фрагмента

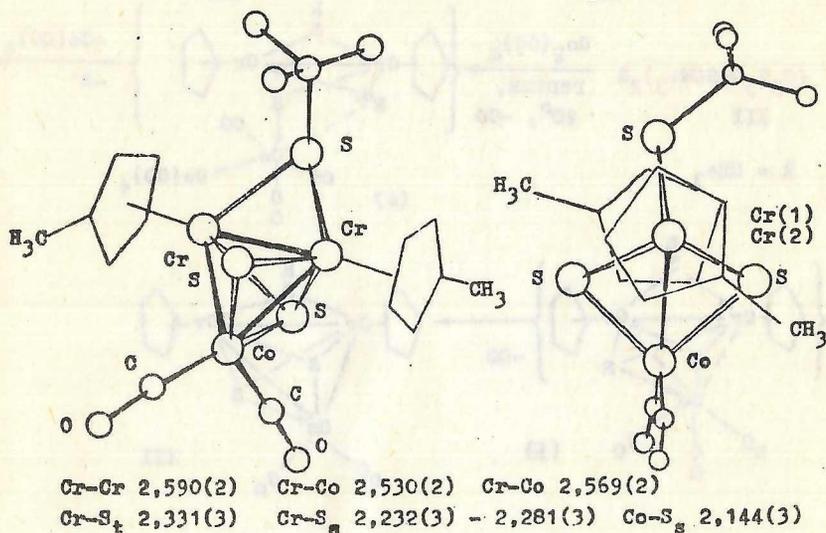


Рис. 9. Молекулярная структура $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\text{S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$.

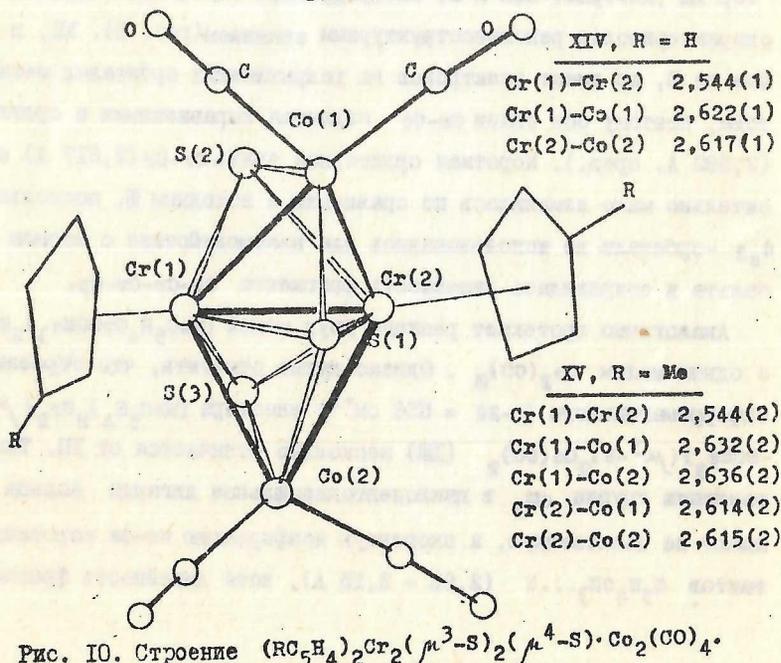
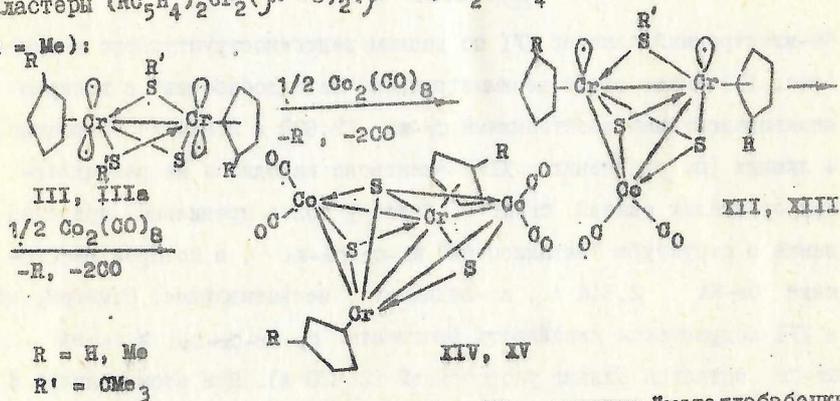


Рис. 10. Строение $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu^3\text{-S})_2(\mu^4\text{-S})\cdot\text{Co}_2(\text{CO})_4$.

$(MeC_5H_4)Cr-Cr-(MeC_5H_4)$ при этом сохраняется (угол $(MeC_5H_4)CrCr$ равен $176,3^\circ$). Кроме того, наблюдается небольшое, но отчетливое упрочнение металлоостова по сравнению с XII (длины связей Cr-Cr 2,617 и 2,590 Å; Cr-Co 2,592 и 2,548 Å, соответственно в XII и XIII). Подчеркнем, что в обоих треугольниках с остовом Cr_2Co наблюдается не удлинение, а заметное сокращение связи Cr-Cr при замене группы $CrMe_3$ в III на фрагмент $Co(CO)_2$.

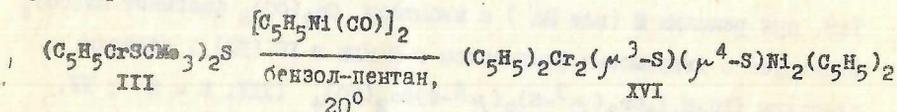
Полузаполненные орбитали у атомов хрома, определявшие антиферромагнитные свойства XII и XIII, в свою очередь могут участвовать в связывании M-M при дальнейшем наращивании кластерного каркаса. Так, при реакции III (или IIIa) с избытком $Co_2(CO)_8$ фрагмент $Co(CO)_2$ реагирует с дихромовым фрагментом в Б или в XII (XIII), образуя кластеры $(RC_5H_4)_2Cr_2(\mu^3-S)_2(\mu^4-S)Co_2(CO)_4$ (XIV, R = H; XV, R = Me):



В 62-электронных кластерах XIV и XV с остовом "металлобачки" нет электронов на разрыхляющих орбиталях, поэтому все связи Cr-Co являются короткими и практически выравненными (сред. 2,620 и 2,625 Å, соответственно в XIV и XV) благодаря симметричному расположению групп $Co(CO)_2$ относительно фрагмента $Cr_2(\mu^3-S)(\mu^4-S)$. При этом система Cr-Cr-Cr-Cr не теряет своей линейности и связи Cr-Cr оказываются даже более короткими (по 2,544(2) Å в XIV и

XV соответственно), чем в исходных III, Ша, а также в XII и XIII из-за удаления объемистых групп CMe_3 , затрудняющих сближение атомов хрома. Использование всех полузаполненных орбиталей у атомов хрома для образования прочных связей Cr-S и Cr-Co приводит к ожидаемому диамагнетизму кластеров XIV и XV.

Формальная замена 13-электронных фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_2$ в XIV на 15-электронные фрагменты $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ происходит в кластере с остовом Cr_2Ni_2 . Он был получен реакцией III с эквимолярным количеством $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (КЧ Ni равно 5 в немостиковой форме комплекса в растворе):



66-электронный кластер XVI по данным рентгеноструктурного анализа (рис. II) имеет остов несимметричной "металлобочки" с попарно неэквивалентными расстояниями Cr-Ni (2,620 и 2,844 Å). Вероятно, 4 лишних (по сравнению с XIV) электрона находятся на разрыхляющих орбиталях связей Cr-Ni, поэтому более правильно представление о структуре "металлоцепи" Ni-Cr-Cr-Ni, в которой расстояние Cr-Ni 2,844 Å, по-видимому, несвязывающее. Отметим, что в XVI сохраняется линейность фрагмента Cr-Cr-Cr-Cr и связь Cr-Cr остается сильно укороченной (2,620 Å). При этом наличие 4 электронов на разрыхляющих орбиталях металлоостова приводит к антиферромагнитным обменным взаимодействиям ($-2J = 418 \text{ см}^{-1}$).

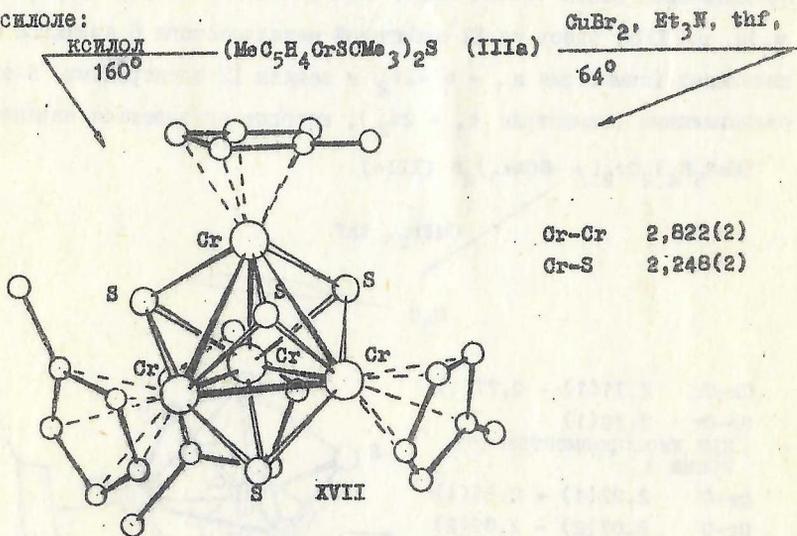
3. Синтез тетраэдрических кластеров реакциями $(\text{RC}_5\text{H}_4\text{CrSCMe}_3)_2\text{S}$ (Ша) с галогенидными комплексами металлов.

Как показали вышеописанные реакции $(\text{RC}_5\text{H}_4\text{CrSCMe}_3)_2\text{S}$ с $(\text{PF}_3)_2\text{-PdCl}_2$, координация Pd по сульфидному мостику дополняется обменом атомов галоида при Pd на тиолатные группы в соответствии с

принципом жестких-мягких кислот и оснований.

С целью изучения закономерностей реакций биядерных комплексов хрома с галогенидами металлов и получения гетерометаллических кластеров мы провели детальное исследование на примере метилциклопентаденильного комплекса Ша, приводящего к более растворимым и лучше кристаллизующимся веществам.

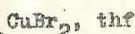
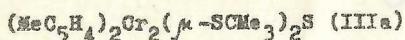
Даже непродолжительное нагревание раствора Ша в ТГФ с CuBr_2 в присутствии Et_3N приводит к образованию диамагнитного кластера $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (XVII), полученного также пиролизом Ша при 160° в ксилоле:



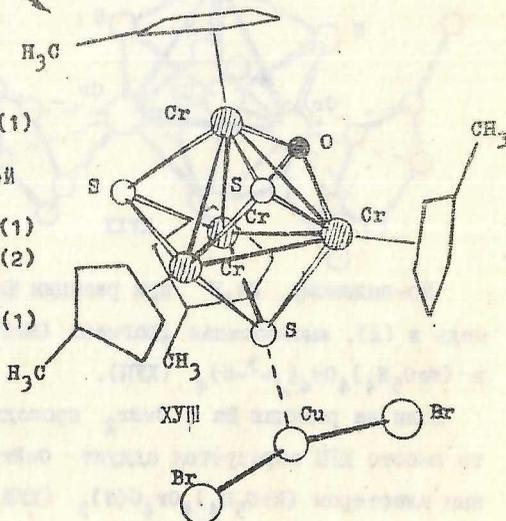
По-видимому, Et_3N при реакции Ша с CuBr_2 связывает бромистую медь в (A), высвобождая фрагмент $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2\text{S}_2$, димеризующийся в $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4(\mu^3\text{-S})_4$ (XVII).

Если же реакцию Ша с CuBr_2 проводить в ТГФ в отсутствие Et_3N , то вместо XVII образуется аддукт CuBr_2 с гетеродигандным незаряженным кластером $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3$ (XVIII). Вероятно, здесь возможен гидролиз по связям Cr-S интермедиата $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2\text{S}_2 \cdot \text{CuBr}_2$ (A), су-

ществующего достаточно долго в отсутствие Et_3N . Строение кластеров ХУП и ХУШ было установлено рентгеноструктурным анализом. Диамагнитный незаряженный кластер ХУП имеет шесть почти выравненных ординарных связей Cr-Cr (2,822 Å). Над каждой гранью находится тридентатно координированный атом серы с короткими связями Cr-S (в среднем 2,248 Å). Наконец, координация каждого атома Cr(III) с $\pi\text{-MeC}_5\text{H}_4$ лигандом приводит к заполнению всех 9 связывающих орбиталей у атома хрома. Высокая симметрия ХУП хорошо согласуется со схемой MO, предложенной Далем /Fouat A.S., Dahl L.F., J.Amer.Chem.Soc., 1970, v.92, p.7337/: здесь из 12 орбиталей металлоостова 6 является связывающими (симметрия $a_1 + e + 2t_2$) и заняты 12 электронами, 6-анти-связывающими (симметрия $t_1 + 2t_2$), которые оказываются незанятыми.



Cr-Cr	2,71(1) - 2,77(1)
Cr-Cr	2,70(1)
(при кислородмостиковой грани)	
Cr-S	2,22(1) - 2,25(1)
Cr-O	2,07(2) - 2,09(2)
Cu...S	3,02(2)
Cu-Br	2,22(1) - 2,24(1)



Отметим, что ХУП является первым примером электрононасыщенного кластера семейства $(CrMS)_4$, в котором ранее были известны только электроноизбыточные кластеры $(CrCoS)_4^n$ ($n = 0, +1$) и $(CrFeS)_4^n$ ($n = 0, +1, +2$) с сильно разрыхленными связями М-М.

Нами обнаружено, что появление даже одного кислородного мостика ($Cr-O$ 2,08 Å) в ХУШ вызывает сильное искажение металлотетраэдра Cr_4 : расстояния $Cr-Cr$ при кислородмостиковой грани (сред. 2,70 Å) короче, чем связи $Cr-Cr$ при сульфидмостиковых гранях (сред. 2,76 Å). Кроме того, при замене лишь одного сульфидного мостика в ХУП на кислородный в ХУШ, кластер приобрел антиферромагнитные свойства (для ХУШ $\mu_{эфф.}$ уменьшается от 3,91 до 3,14 М.Б. в интервале температур 298 - 79К). При этом молекула $CuBr_2$, лишь слабо связанная с одним из атомов S ($Cu...S$ 3,02 Å), дает ЭПР-спектр, типичный для $Cu(II)$ и, по-видимому, содержит один неспаренный электрон.

Диамагнитный кластер ХУП также получается из Ша в присутствии безводного $SnCl_2$ в смеси бензол-ТГФ (3:1) при кипячении. Отметим, что проведение этой реакции без нагревания позволило выделить промежуточный аддукт $(MeC_5H_4CrSMe_3)_2 \cdot S \cdot SnCl_2$ (XIX) (Схема I).

Наряду с незаряженным ХУП получаются также синие призмы ионного комплекса $[(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4]^+ (SnCl_5 \cdot thf)^-$ (XX) (одновременно образуется серый порошок металлического олова). XX является основным продуктом в реакции Ша с хлоридом $Sn(IV)$. XX парамагнитен, содержит один неспаренный электрон. Геометрия катиона, согласно рентгеноструктурным данным, отличается от нейтрального кластера отчетливым сжатием остова Cr_4S_4 (связи $Cr-Cr$ в среднем 2,807 Å, $Cr-S$ 2,241 Å).

Легкость образования катиона $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4^+$ в присутствии соли $Sn(IV)$ (вероятно, являющейся окислителем) согласуется с элек-

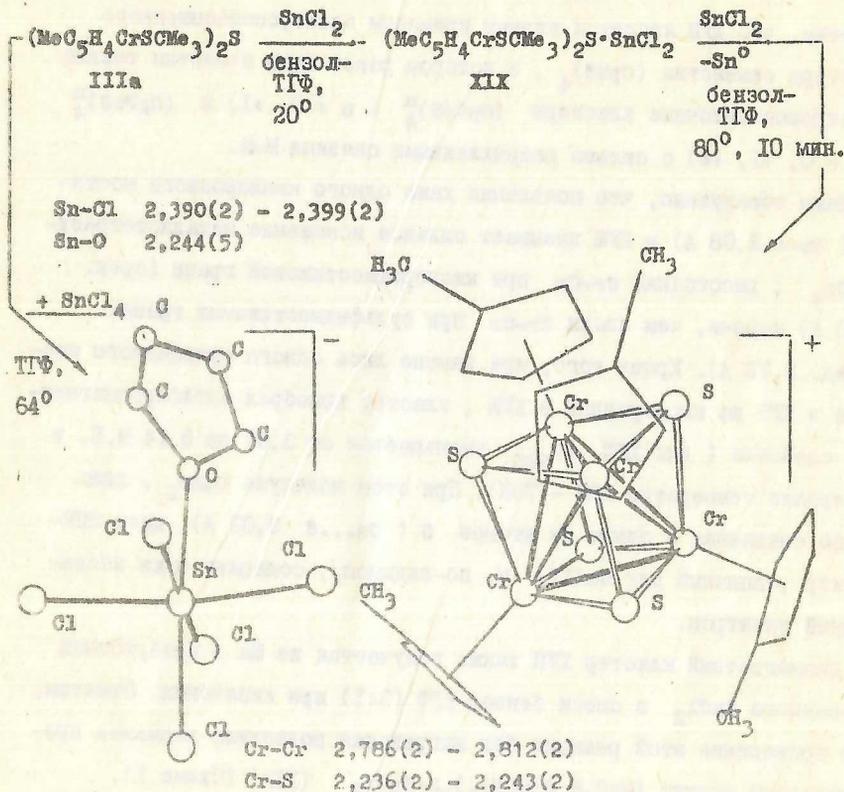
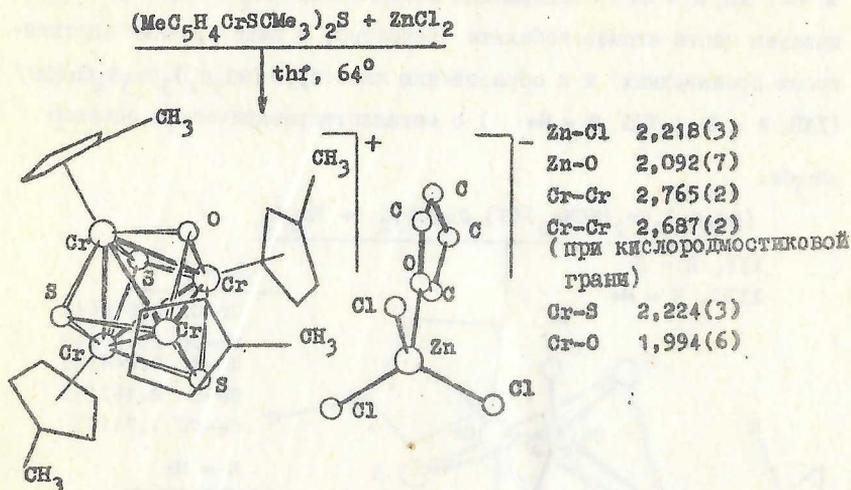


Схема I.

трохимическими данными*) о легком окислении нейтрального кластера XVII, которое в ДМФ идет в 4 обратимые одноэлектронные стадии (при $-1,08$, $-0,16$, $+0,50$ и $+1,40$ В относительно НКЭ).

При взаимодействии IIIa с гигроскопичным ZnCl_2 в ТГФ возникает ионный парамагнитный гетеролитандный комплекс $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3^+ (\text{ZnCl}_2 \cdot \text{thf})^-$ (XXI) (окислителем может быть протон молекул HCl или

*) Электрохимические данные получены А.Г.Согомоновой, Н.Т.Берберовой и О.Ю.Охлобистиним в Северо-Осетинском Государственном Университете.

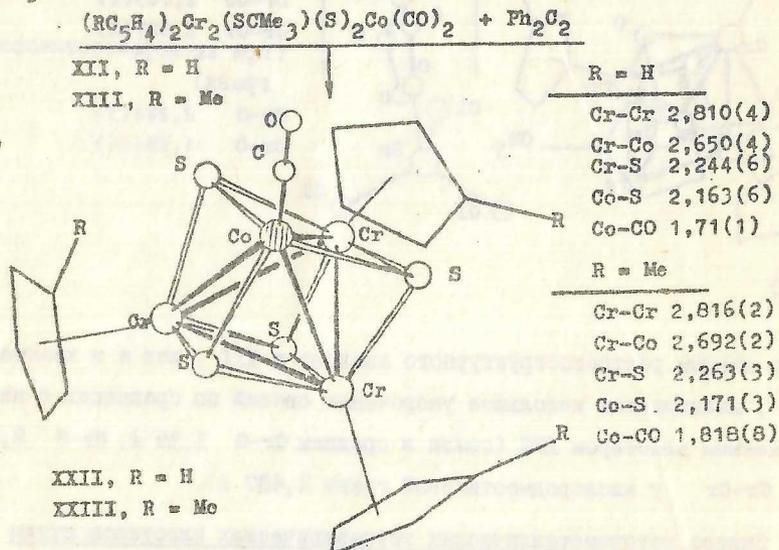
HZnCl_3 :


По данным рентгеноструктурного анализа в XXI, как и в кластере XX, наблюдается небольшое укорочение связей по сравнению с незагруженным кластером XVIII (связи в среднем Cr-O 1,99 Å, Cr-S 2,224 Å, Cr-Cr у кислородмостиковой грани 2,687 Å).

4. Синтез гетерометаллических тетраэдрических кластеров путем химической модификации гетерометаллотриугольных кластеров.

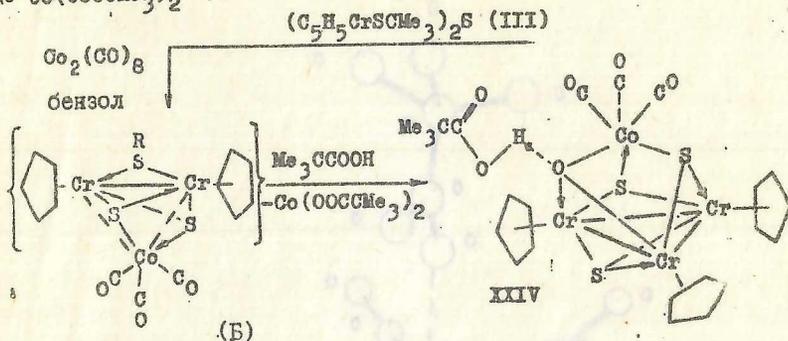
Хотя в состав комплексов $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4^+(\text{SnCl}_5\cdot\text{thf})^-$ (XX), $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3\cdot\text{CuBr}_2$ (XVIII) и $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3^+(\text{ZnCl}_3\cdot\text{thf})^-$ (XXI) наряду с атомами хрома, входят атомы Sn, Cu и Zn, соответственно, эти комплексы нельзя отнести к разряду гетерометаллических кластеров (гетероэлементы не входят в состав кластерного остова). Тем не менее оказалось возможным получить гетерометаллотетраэдрические кластеры в реакциях химической модификации гетероядерных комплексов.

Например, обработка толаном $(RC_5H_4)_2Cr_2(SCMe_3)(S)_2Co(CO)_2$ (XII, R = H; XIII, R = Me), содержащих металлоцикл Cr_2Co , приводит к связыванию части атомов кобальта (вероятно, в виде прочных ацетиленовых производных) и к образованию кластеров $(RC_5H_4)_3Cr_3S_4Co(CO)$ (XXII, R = H; XXIII, R = Me) с металлотетраэдрическим остовом Cr_3Co .



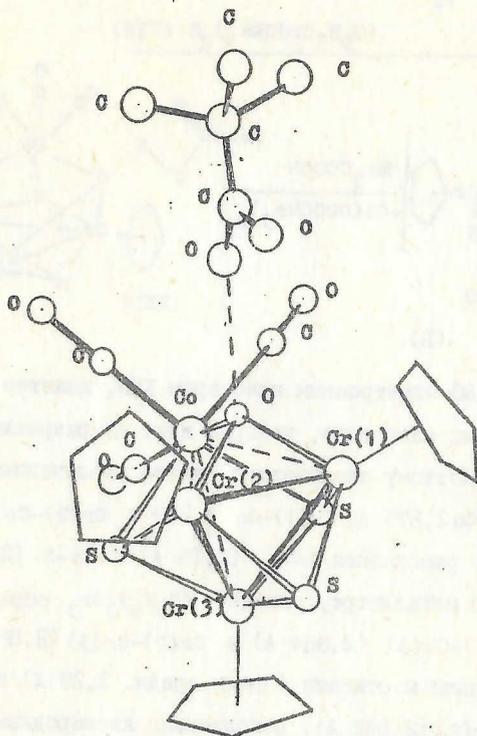
Оба кластера содержат обычные связи Cr-Cr (2,810 Å (XXII); 2,816 Å (XXIII)) и Cr-Co (2,650 Å (XXII); 2,692 Å (XXIII)) и по тридентатно-мостиковому атому серы над каждой гранью. В итоге кластеры XXII и XXIII оказываются изоэлектронными аналогами $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4$ (XVI) и также являются диамагнитными. Аналогичный гетеролигандный кластер $(C_5H_5)_3Cr_3O(S)_3Co(CO)$ (V) выделить в индивидуальном виде пока не удалось. Однако обработкой триметилуксусной кислотой реакционной смеси эквимольных количеств III и $Co_2(CO)_8$ в бензоле был получен вероятный предшественник I - гетеролигандный кластер

$(C_5H_5)_3Cr_3O(S)_3Co(CO)_3$ (XXIV) (часть атомов Co связывается в виде $Co(OOSiMe_3)_2$).



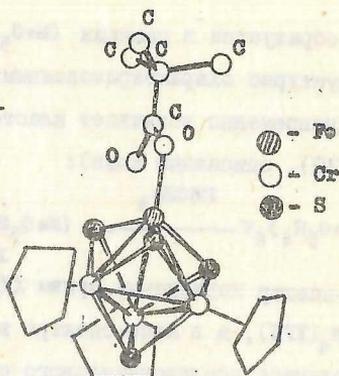
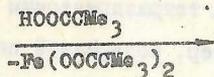
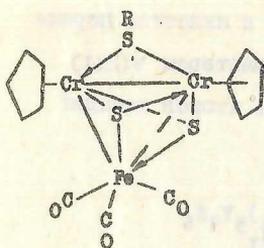
По сравнению с 60-электронным кластером XII, кластер XXIV содержит четыре избыточных электрона, которые идут на разрыхляющие орбитали металлоостова. Поэтому оказываются сильно увеличенными расстояния Cr-Co (Cr(3)-Co 2,875 Å; Cr(1)-Co 3,219 и Cr(2)-Co 3,230 Å) и, соответственно, расстояния Cr-O (2,16 Å) и Cr-S (2,47 и 2,48 Å). В то же время в металлотреугольнике $(C_5H_5)_3Cr_3$ образуются ординарные связи Cr(1)-Cr(3) (2,884 Å) и Cr(2)-Cr(3) (2,863 Å), дополненные сульфидными мостиками (Cr-S средн. 2,29 Å), и короткая связь Cr(1)-Cr(2) (2,692 Å), дополненная кислородным мостиком (Cr-O 1,87 и 1,95 Å). Атом кислорода также образует водородную связь с неконjugированной молекулой Me_3CSOOH ($O_{\text{мост.}} \dots O_{\text{OH}}$ 2,56 Å).

Образование XXIV идет, вероятно, через промежуточный трикарбонильный металлоциклический комплекс Б. Следует подчеркнуть, что Me_3CSOOH в подобных реакциях не вызывает расщепления связей C_5H_5-Cr , что делает ее удобным реагентом для химической модификации кластеров. В частности, действием Me_3CSOOH на известный $(C_5H_5)_3Cr_3(SCMe_3)(S)_2Fe(CO)_3$ нами был получен гетерометаллотетраэдрический кластер $(C_5H_5)_3Cr_3S_4Fe(OOSiMe_3)$ (XV):



Co(1)-Co(2)	2,692(7)	Co(1)-Co(3)	2,884(8)	Co(2)-Co(3)	2,868(8)
Co(1)-Co	3,219(6)	Co(2)-Co	3,230(6)	Co(3)-Co	2,875(6)
Co-O	2,16(1)	Co-S	2,47(1) - 2,48(1)	Co-O	1,87(1) - 1,95(1)
Co-S	2,29(1)	μ^3 -O...OOCR	2,56(3)		

Рис. II. Молекулярная структура $(C_5H_5)_3Cr_3(\mu^3-S)_3(\mu^3-O)-Co(CO)_3 \cdot HOOCMe_3$.



Cr-Cr	2,830(3)
Cr-Fe	2,758(3)
Cr-S	2,270(4)
Fe-S	2,218(4)
Fe-O	1,896(8)

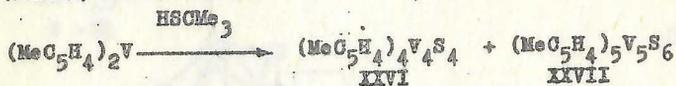
XXV

XXV содержит при атоме Fe(III) карбоксилатную группу, связанную только через один атом кислорода (Fe-O 1,869 Å), и является структурным аналогом кластера XXII, имея обычные связи Cr-Cr (средн. 2,840 Å) и Cr-Fe (средн. 2,750 Å). При этом переход от электронной конфигурации d^7 для Co(II) в XXII к d^5 для Fe(III) в XXV делает последний электронодефицитным 58-электронным кластером, в котором после заполнения всех связывающих орбиталей металл-лиганд и металл-металл, остаются два неспаренных электрона на двух не связывающих орбиталях атома железа. В соответствии с этим кластер XXV имеет $\mu_{\text{эфф.}} = 2,81$ М.Б., не зависящий от температуры.

5. Синтез тетраэдрического кластера ванадия с 4-электронным дефицитом металлоостова.

Как указывалось в разделе 3, тетраэдрический 60-электронный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (XVII) при электрохимическом окислении обратимо переходит в невыделенный тетракаation, содержащий рекордно электронодефицитный 56-электронный металлоостов. Нами был получен и исследован его изоэлектронный аналог, содержащий атомы ванадия.

Он образуется в реакции $(MeC_5H_4)_2V$ с $HSCMe_3$ и является первым структурно охарактеризованным тетраэдрическим кластером $V(III)$ (одновременно возникает кластер, содержащий пять атомов ванадия (XXVII), описанный ниже):



ИК-спектр коричневых кристаллов XXVI совпадает со спектром $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4$ (XVII), а в масс-спектре наблюдается молекулярный ион и ионы продуктов последовательного отщепления четырех лигандов $\eta^5-MeC_5H_4$ вплоть до $V_4S_4^+$. При d^2 электронной конфигурации $V(III)$ на 6 связывающих орбиталях металлоостова находится уже не 12 электронов, как в XVII, а лишь 8. В итоге кластер XXVI оказывается парамагнит-

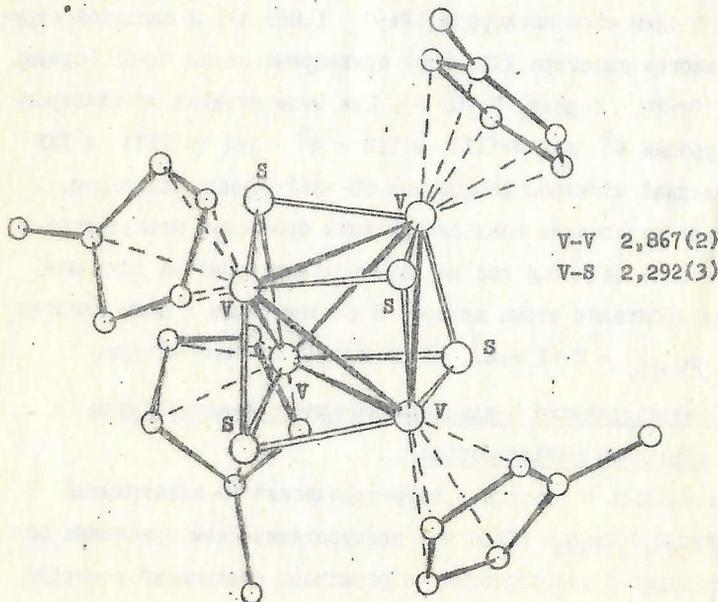


Рис. 12. Молекулярная структура $(MeC_5H_4)_4V_4(\mu^3-S)_4$.

ным, имея два неспаренных электрона ($f_{\text{эфф.}}^2$, 2,67 М.Б. и не зависит от температуры). Тем не менее металлоостов кластера построен как правильный тетраэдр с короткими связывающими расстояниями V-V (2,867 Å). Связи V-S (2,292 Å) сильно укорочены по сравнению с 2,53 Å для суммы ковалентных радиусов V и S, что, очевидно, указывает на частичное двоевязывание $\overset{\curvearrowright}{S}-V$, приводящее к стягиванию металлоостова (аналогичное двоевязывание $\overset{\curvearrowright}{S}-Cr$ наблюдалось в ХУП).

Таким образом, металлоостов в тетраэдрических кластерах с мостиками, имеющими неподеленную электронную пару (например O или S) легко деформируется при наличии избытка электронов на связывающих орбиталях металлоостова (свыше 12), но сохраняет свою форму при уменьшении числа электронов на связывающих орбиталях по крайней мере до 8.

6. Пентаядерный тригонально-бипирамидальный кластер ванадия.

При синтезе ХХVI из реакционной смеси хроматографией на Al_2O_3 был выделен диамагнитный кластер, содержащий пять атомов ванадия — $(MeC_5H_4)_5V_5S_6$ (ХХУП). По данным рентгеноструктурного анализа остовом ХХУП является тригональная бипирамида из атомов ванадия с сульфидными мостиками над каждой гранью. При этом расстояния V-V в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды (сред. 3,205 Å) заметно короче расстояний $V_{\text{акс.}}-V_{\text{экв.}}$ (3,067 Å). Различаются также связи $V_{\text{экв.}}-S$ (2,396 Å) и $V_{\text{акс.}}-S$ (2,226 Å), причем последние особенно сильно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов V (1,49 Å) и S (1,05 Å). Кроме того, в ХХУП расстояния S...S между атомами серы нижней и верхней частей бипирамиды, расположенными над соседними треугольниками V_3 , являются очень короткими (2,85 Å). По-видимому, при этом возникает конкуренция в связывании S-S и S-V_{экв.}, что приводит к заметному удлине-

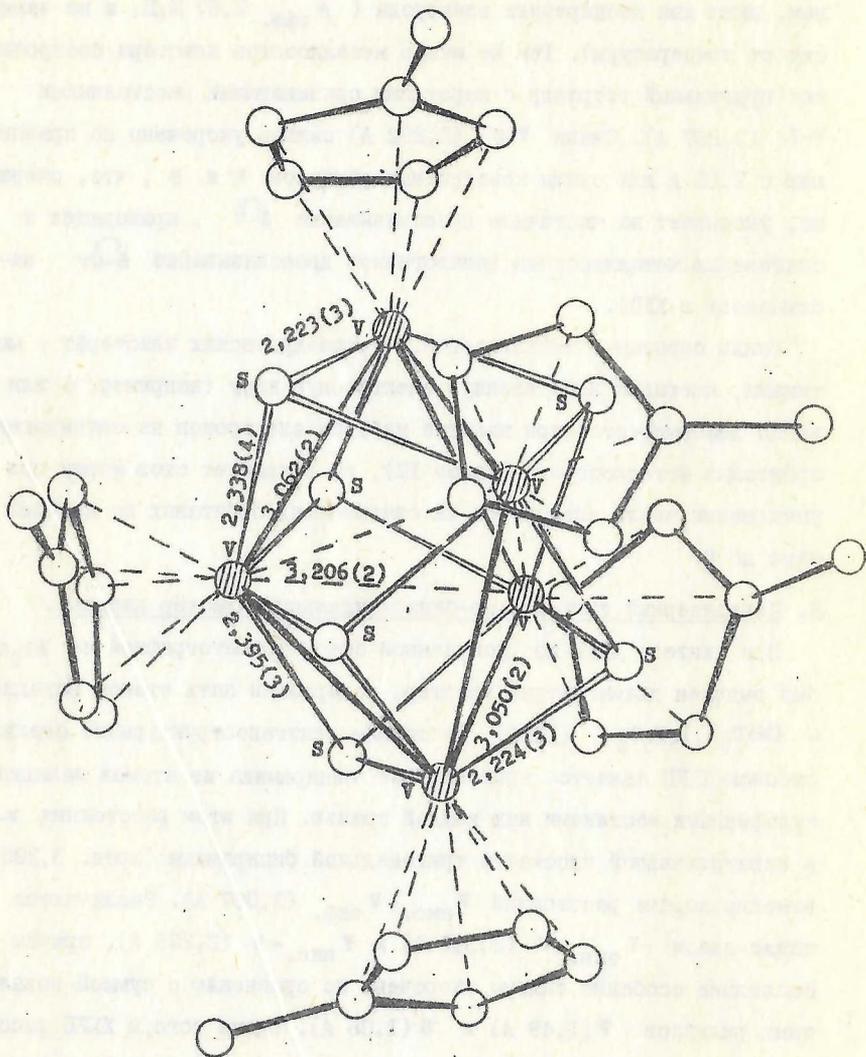


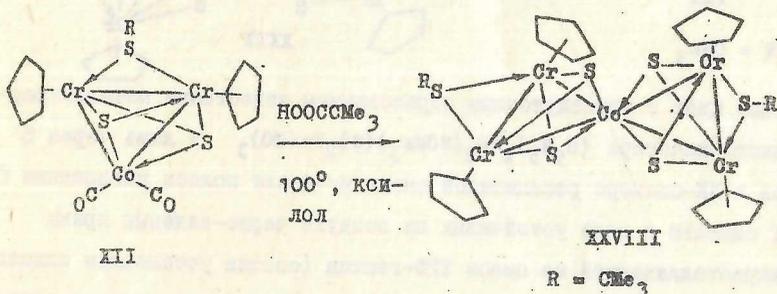
Рис. 13. Молекулярная структура $(\text{MoC}_5\text{H}_4)_5\text{V}_5(\mu^3\text{-S})_6$.

нид связей $V_{\text{экв.}} - S$ и, соответственно, $V_{\text{экв.}} - V_{\text{экв.}}$.

7. Направленный синтез пентаядерных хромосодержащих гетерометалло-спирановых кластеров.

Устойчивость пентаядерного метилциклопентаденильного кластера ванадия с прочными сульфидными мостиками стимулировала поиск путей синтеза гетеропентаядерных хромосодержащих кластеров.

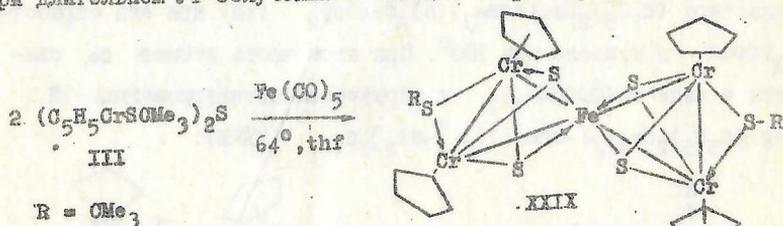
Первый представитель этого ряда, металлоспирановый кластер с центральным атомом Co, был получен нами неожиданно из металлотреугольного кластера $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(S)_2Co(CO)_2$ (XII) при его обработке Me_3COOH в ксилоле при 100° . При этом часть атомов Co связывается в виде $Co(OOSMe_3)_2$ и образуется антиферромагнитный кластер $[(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-SMe_3)(\mu^3-S)_2]_2Co$ (XXVIII):



В XXVIII две половинки металлоспиранового остова расположены под углом $85,4^\circ$ и соединены общим атомом Co. При этом геометрия каждого треугольного фрагмента близка к найденной в исходном XII. Биядерный фрагмент $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(S)_2$ (Q) можно рассматривать, как необычный антиферромагнитный устойчивый хелатный лиганд, напоминающий дитиетеновый или птитокарбоматный лиганды в координационной химии или пятиэлектродонорный \mathcal{N} -циклопентаденильный лиганд в металлоорганической химии. Кластер XXVIII является формальным продуктом замещения двух групп CO в XII на фрагмент Q, причем атомы се-

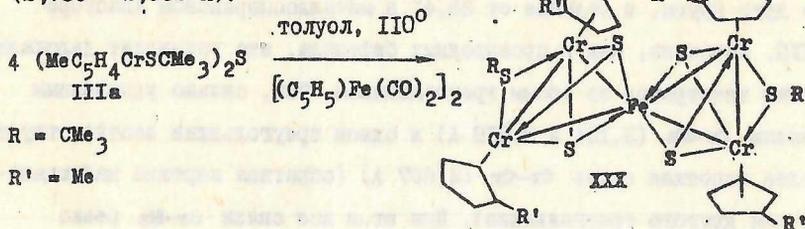
ры заняли места группы CO. В итоге, в металлоостове оказывается один лишний электрон, что приводит к разрывлению гетерометаллических связей Cr-Co (2,774 - 2,959 Å), хотя сохраняются связи Cr-Cr (2,67 Å).

Удаление одного электрона с металлоостова должно приводить к его упрочнению. Для проверки этого предположения мы формально заменили центральный атом Co(II) в спирале на атом Fe(II). Соответствующий кластер был получен реакцией двух молей III с одним молем Fe(CO)₅ при длительном УФ-облучении в кипящем тетрагидрофуране:



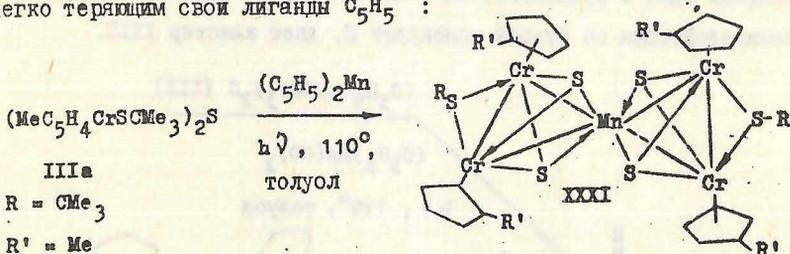
Реакция идет с промежуточным образованием известного металлотреугольного кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{SOMe}_3)(\text{S})_2\text{Fe(CO)}_3$ и лишь через 5 часов в ИК-спектре реакционной смеси исчезают полосы поглощения CO. XXIX выделен в виде устойчивых на воздухе черно-зеленых призм перекристаллизацией из смеси ТГФ-гептан (состав установлен элементарным анализом), причем ИК-спектр комплекса практически полностью совпадает со спектром кластера XXVIII. К сожалению, кристаллы кластера оказались непригодны для рентгеноструктурного исследования. Поэтому мы синтезировали метилциклопентаденильный аналог $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SOMe}_3)(\mu^3\text{-S})_2]_2\text{Fe}$ (XXX) длительной реакцией ша с $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_2]_2$ в соотношении 4 : 1 в кипящем толуоле. Неожиданно оказалось, что геометрия кластера ХХХ в значительной степени определяется стерическими эффектами отталкивания $\text{CH}_3 \dots \text{S}$ (2,9 - 3,1 Å), приводящими к сильному изменению угла между треуголь-

никами Cr_2Fe (до $\text{III}, 8^\circ$) и к неэквивалентности связей $\text{Fe}-\text{Cr}$ (2,736 - 2,982 Å).



С учетом разницы ковалентных радиусов Co и Fe (1,29 и 1,34 Å, соответственно) эти расстояния означают некоторое упрочнение металлоостова по сравнению с остовом Cr_4Co .

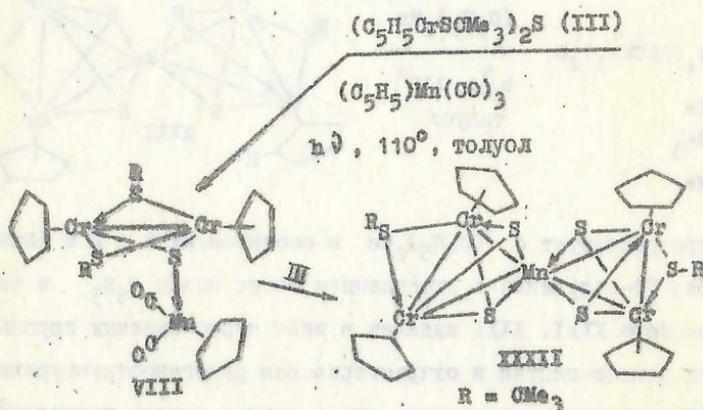
Интересно было проследить эффект удаления еще одного электрона из спиранового металлоостова, перейдя к кластеру с остовом Cr_4Mn . Чтобы подтвердить роль стерических эффектов метильных заместителей в кольцах, мы исходили из IIIa, который реагировал с марганцеином, легко теряющим свои лиганды C_5H_5 :



IIIa быстро реагирует с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ в соотношении 2 : 1 в кипящем толуоле без УФ-облучения с отщеплением обоих колец C_5H_5 и образованием кластера XXXI. XXXI выделен в виде черно-зеленых крупных кристаллов из смеси бензол-гептан и охарактеризован рентгеноструктурным анализом. Действительно оказалось, что в данном случае геометрия кластера зависит, прежде всего, от стерических эффектов заместителей в кольцах. В частности, из-за контактов $\text{CH}_3 \dots \text{S}$ (2,95 - 3,12 Å)

плоскости треугольников Cr_2Mn повернуты на угол $109,6^\circ$ относительно друг друга, в отличие от $85,4^\circ$ в металлотриановом кластере XXVIII. Вероятно, как в производных бифенила, это усиливает делокализацию электронов по обоим треугольникам. Так, сильно удлиненным связям $\text{Cr}-\text{Mn}$ (3,104 и 3,019 Å) в одном треугольнике соответствует более короткая связь $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,657 Å) (обратная картина наблюдается для другого треугольника). При этом все связи $\text{Cr}-\text{Mn}$ резко удлинились по сравнению с ordinary связями $\text{Cr}-\text{Mn}$ (2,7 - 2,8 Å) в металлотриановом кластере X.

Для синтеза кластера с остовом Cr_4Mn , который не содержит метильных заместителей в кольцах, мы применили ранее упомянутый принцип фотохимической активации аддуктов III с карбонильными комплексами, в которых КЧ М равно 6. Реакция двух молей III с одним молем $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2$ в жестких условиях (при УФ-облучении в кипящем толуоле идет с промежуточным возникновением комплекса VIII, который, взаимодействуя со второй молекулой III, дает кластер XXXII.



XXXII выпадает из реакционной смеси в виде темно-зеленых кристаллов, ИК-спектр которых совпадает со спектром кластеров XXVIII и XXIX. По данным рентгеноструктурного анализа XXXII симметричен (угол между плоскостями треугольников Cr_2Mn равен 90° , как и угол между плос-

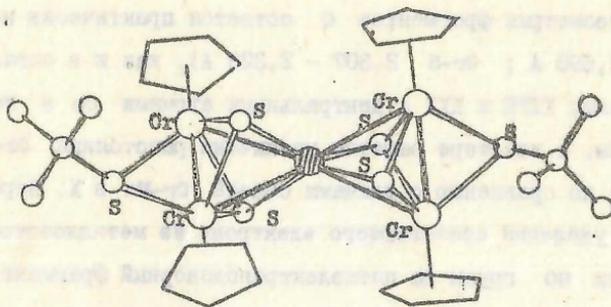


Рис. 14. Строение металоспиранных кластеров



(M = Co, Mn, Cr)

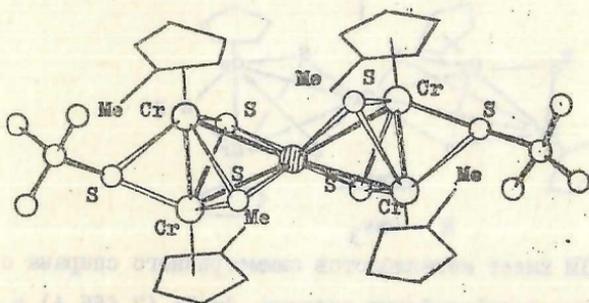
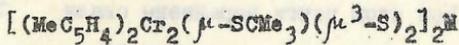


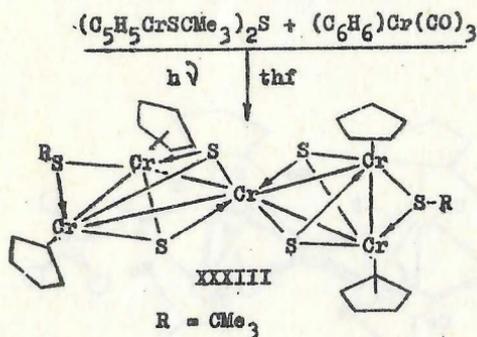
Рис. 15. Строение металоспиранных кластеров



(M = Fe, Mn)

тью Cr_2Mn и плоскостью трех атомов серы в каждом треугольнике). При этом геометрия фрагментов Q остается практически неизменной ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,690 Å; $\text{Cr}-\text{S}$ 2,307 - 2,323 Å), как и в остальных металлоспиранах XXVIII и XXX с центральными атомами Co и Fe. С другой стороны, в кластере заметно увеличены расстояния $\text{Cr}-\text{Mn}$ (2,947 и 2,936 Å) по сравнению с длинами связей $\text{Cr}-\text{Mn}$ в X. Вероятно, это результат удаления связывающего электрона из металлоостова при замене трех CO групп на пятиэлектронодонорный фрагмент Q.

Следующим шагом была формальная замена центрального атома Mn(II) на атом Cr(II) , имеющим ещё на один электрон меньше. Соответствующий кластер с остовом Cr_5 был получен взаимодействием III с $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ в ТГФ при УФ-облучении. При этом замещаются не только карбонильные группы, но и фотолabile ареновый лиганд.



Кластер XXXIII имеет металлоостов симметричного спираля с эквивалентными короткими периферийными связями $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,655 Å) в линейных фрагментах $\text{Cr}-\text{Cr}-\text{Cr}-\text{Cr}$ и сильно удлиненными связями $\text{Cr}-\text{Cr}$ периф. (2,933 и 2,889 Å). При этом почти выравнены связи $\text{Cr}-\text{S}$ сульф. (в среднем 2,310 Å) с центральными и периферийными атомами хрома, а угол между плоскостями треугольников Cr_3 равен 90° . Строение фрагментов Q практически такое же, как в исходном III, треугольных кластерах X и XII и металлоспиранах XXVIII и XXXII. Удлинение

Таблица I. Сопоставление основных геометрических параметров для металлоспирановых

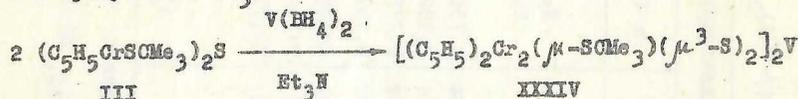
кластеров $[(RC_5H_4)_2Cr_2(\mu-SMe_2)(\mu^3-S)_2]_2M$.

Параметр	Центральный атом металла в металлоспиране					
	Cr (R = H)	Mn (R = H)	Mn (R = Me)	Fe (R = Me)	Co (R = H)	
Cr-Cr (расстояние в перифер. фрагментах, Å)	2,665	2,690	2,726 ; 2,657	2,692 ; 2,653	2,679 ; 2,665	
Cr-M (Å)	2,933 ; 2,889	2,947 ; 2,936	2,839 - 3,104	2,736 - 2,982	2,774 - 2,959	
Cr-S (Å)	2,361 - 2,354	2,338 - 2,356	2,302 - 2,414	2,392 - 2,313	2,341 - 2,353	
Cr-S тиол. (Å)	2,302 - 2,327	2,307 - 2,323	2,260 - 2,372	2,275 - 2,325	2,288 - 2,310	
M-S сульф. (Å)	2,328 - 2,337	2,393 - 2,389	2,318 - 2,502	2,167 - 2,374	2,355 - 2,375	
Cr-S тиол. Cr (°)	68,82	69,90	69,2 - 69,9	68,39 - 69,89	69,44 - 69,49	
Cr-S сульф. Cr (°)	70,02 - 70,62	71,00	70,9 - 72,1	71,92 - 70,08	71,08 - 71,23	
Cr-S сульф. M (°)	76,51 - 79,11	77,60 - 82,02	73,6 - 82,0	73,75 - 81,03	75,25 - 80,42	
Двугранный угол между плоскостями Cr ₂ M (°)	90	90	109,60	113,80	85,40	

Погрешность для величин длин связей Cr-Cr и Cr-M не более 0,006 Å ; для величин длин связей Cr-S тиол. и Cr-S сульф. не более 0,008 Å.

связей Cr Ц. -Cr_{периф.}, вероятно, вызвано недостатком двух электронов в металлоостове, тогда как симметричное расположение треугольников Cr₃ друг относительно друга обусловлено отсутствием метильных заместителей в кольцах.

Представленный ряд кластеров с остовами Cr₄Co, Cr₄Fe, Cr₄Mn и Cr₄Cr был нами дополнен синтезом кластеров с M = V и Ni. Ванадийсодержащий металлоспиран был получен реакцией V(BH₄)₂ с III в присутствии Et₃N:



Коричневые антиферромагнитные кристаллы XXXIV охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектрами, совпадающими со спектрами кластеров с M = Cr, Mn, Fe и Co.

Для синтеза кластеров [(RC₅H₄)₂Cr₂(μ-SOMe₃)(μ³-S)₂]₂Ni (XXXV, R = H; XXXVI, R = Me) были использованы реакции III (или IIIa) с комплексами никеля, легко теряющими свои лиганды (Ni(CO)₄, Ni(COD)₂ и (MeC₅H₄)₂Ni). XXXV и XXXVI выделены в виде темно-зеленых антиферромагнитных кристаллов, охарактеризованных элементным анализом, ИК-спектрами и данными электрохимии.

Таким образом, металлоспирановые кластеры Q₂M (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) представляют собой новый класс комплексов с хелатными антиферромагнитными лигандами Q, прочность связывания которых с центральным металлом через посредство сульфидных мостиков и связей Cr-M зависит от электронной конфигурации M и стерических эффектов метильных заместителей в циклопентадиенильных лигандах при атомах Cr.

Выводы.

I. Разработаны методы синтеза магнитноактивных гетерометалличес-

ких кластеров на основе реакций антиферромагнитных комплексов хрома с карбонильными и галогенидными комплексами переходных металлов.

В результате рентгеноструктурного исследования монокристаллов расшифрованы молекулярные структуры 25 ранее неизученных кластеров. Установлены закономерности влияния электронных и пространственных факторов на геометрию кластеров, что позволяет управлять их строением.

2. Установлена способность биядерного антиферромагнитного циклопентадиенил-трет-бутилата хрома присоединять карбонильный фрагмент $\text{Fe}(\text{CO})_4$ без изменения длины связи Cr-Cr. При этом образование ординарных связей Cr-Fe идет без участия алкокольных мостиков и с сохранением линейности фрагмента Cr-Cr-Cr-Cr.

3. Установлено влияние координационного числа металла (КЧ М) в металлокарбонильном фрагменте на характер изменения структуры присоединяемого биядерного сульфидмостикового комплекса хрома $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{-Cr}_2(\mu\text{-SMe}_3)_2(\mu\text{-S})$: его состав сохраняется при КЧ М, равном 6, но при КЧ М = 5 происходит обмен групп SMe_3 на атом М с образованием новых связей Cr-M.

4. На основе использования указанного влияния КЧ М проведен направленный синтез гетерометаллических антиферромагнитных хромосодержащих кластеров со следующими остовами: аддукт III-ML ($\text{ML} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2, \text{Mn}_2(\text{CO})_9$), металлотреугольник Cr_2M (M = Mn, Re, Co), "металлобабочка" Cr_2M_2 (M = Co, Ni). При этом сохраняется линейность фрагмента Cr-Cr-Cr-Cr и, соответственно, длины связи Cr-Cr. В то же время длины связей хром-металл можно направленно менять за счет варьирования электронной конфигурации М.

5. Обнаружена необычная перегруппировка продукта формального присоединения $\text{PF}_3\text{-PdCl}_2$ к сульфидному мостику биядерных комплексов хрома с образованием уникального ферромагнитного кластера $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{-}$

$\text{Cr}_2(\text{Cl})_2(\mu^3\text{-S})(\mu\text{-SCMe}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ (R = H, Me) . Перегруппировка с переходом атомов Cl к Cr и возникновением тиолатных мостиков между атомами Cr и Pd идет в соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований. Процесс сопровождается искажением линейности фрагмента Cr-Cr-Cr-Cr (угол CrCrCrCr $124,5^\circ$) с практическим разрывом связи Cr-Cr (Cr...Cr 4,078 Å) и образованием нового хелатного лиганда $\text{PPh}_3\text{Pd}(\text{SCMe}_3)_2$.

6. Установлено, что конечными продуктами реакций биядерного сульфид-мостикового комплекса хрома с бинарными галогенидами металлов (CuBr_2 , SnCl_2 , SnCl_4 или ZnCl_2) являются тетраэдрические кластеры хрома - незаряженные диамагнитный $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ и антиферромагнитный $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3 \cdot \text{CuBr}_2$, а также их парамагнитные катионы - $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4]^+(\text{SnCl}_5 \cdot \text{thf})^-$ и $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{O}(\text{S})_3]^+(\text{ZnCl}_3 \cdot \text{thf})^-$. В них обычные связи Cr-Cr (в среднем, 2,8 Å) дополнены укороченными мостиковыми связями Cr-S (в среднем, 2,25 Å) в соответствии с предположением о вкладе π -связывания $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}\text{-Cr}$.

7. Найдено, что незаряженный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ легко окисляется электрохимически в 4 одноэлектронные обратимые стадии вплоть до $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{S}_4^{4+}$. В качестве модели такого предельно окисленного состояния синтезирован ранее неизвестный тетраэдрический кластер ванадия $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$, содержащий два неспаренных электрона. Установлено, что несмотря на 4-электронный дефицит металлоостова V_4S_4 по сравнению с Cr_4S_4 , оба остова имеют практически одинаковую геометрию (V-V 2,867 Å; V-S 2,292 Å) в соответствии с предположением о вкладе π -связывания $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}\text{-V}$.

8. Обнаружено необычное превращение металлотреугольных кластеров с остовами Cr_2M (M = Fe или Co) в гетерометаллотетраэдрические за счет частичного удаления атомов M под действием дифенилацетилена или триметилуксусной кислоты, причем сохраняются связи $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Cr}$.

Получены гетерометаллотетраэдрические кластеры - диамагнитные $(RC_5H_4)_3Cr_3S_4Co(CO)$ ($R = H, Me$), антиферромагнитный $(C_5H_5)_3Cr_3O(S)_3Co(CO)_3 \cdot nOOSiMe_3$ и парамагнитный $(C_5H_5)_3Cr_3S_4Fe(OOSiMe_3)^+$.
Найдено, что их геометрия зависит от формального числа электронов на разрыхляющих орбиталях металлоостова.

9. Получен новый класс антиферромагнитных гетеропентаядерных кластеров $[(RC_5H_4)_2Cr_2(\mu-SiMe_3)(\mu^3-S)_2]_2M(Q_2M)$ с металлоспиральным остовом, где $M = V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$ ($R = H, Me$). Рентгеноструктурным анализом пентадимерных кластеров с $M = Cr, Mn$ и Co показано, что расстояния $Cr-M$ зависят от числа d -электронов у M (от d^4 до d^7), а при введении в кольцо C_5H_5 метильной группы ($R = Me; M = Mn, Fe$) возникает искажения геометрии металлоспирала с изменением угла между плоскостями Cr_2M от 90° до $109,6^\circ$ и $113,8^\circ$. Строение дихромового фрагмента во всех комплексах остается практически неизменным и таким же, как в исходных III или IIIa и в кластерах с металлотреугольными остовами, поэтому Q может рассматриваться как новый хелатообразующий антиферромагнитный лиганд в координационной химии.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. В.Т.Калинников, А.А.Паснынский, И.Л.Еременко, Б.Оразсахатов, Д.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, Д.А.Буслаев "Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение магнитных свойств", Доклады АН СССР, 1979, т. 244, стр. 1396 - 1401.
2. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, V.T.Kalinnikov, G.G.Aleksandrov, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes involving metal-metal bonds. I. Synthesis and molecular structure of an antiferromagnetic dimer with a Cr-Cr bond", J.Orga-

nometal, Chem., 1979, v. 165, p. 57-64.

3. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orassakhatov, Yu.V.Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G.Ellert, V.T.Kalinnikov, "Antiferromagnetic complexes involving metal-metal bonds. II. The condition for observation and means of intended variation of antiferromagnetic properties of binuclear complexes involving Cr-Cr and V-V bonds", Inorg.Chim.Ac-ta, 1980, v.39, p. 91-97.
4. A.A.Пасынский, И.Л.Еременко, Ю.В.Скрипкин, Б.Оразсахатов, В.Т. Калинин, "Роль стерических факторов в превращениях кластеров металлов", I Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, Тезисы докладов, Москва, 1979, стр. 37.
5. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orassakhatov, Yu.V.Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G.Ellert, V.T.Kalinnikov, G.G.Aleksandrov, Yu.T. Struchkov, "Antiferromagnetic complexes involving metal-metal bonds. III. Synthesis, structure and magnetic properties of heteronuclear complexes of the type $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo$ and W) containing $(C_5H_5-CrSCMe_3)_2S$ as unusual antiferromagnetic ligand L", J.Organometal. Chem., 1981, v.210, p. 377-384.
6. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orassakhatov, Yu.V.Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G.Ellert, V.T.Kalinnikov, G.G.Aleksandrov, Yu.T. Struchkov, "Antiferromagnetic complexes involving metal-metal bonds. IV. Synthesis, molecular structure and magnetic properties of the heteronuclear cluster, $(C_5H_5Cr)_2(\mu-S-CMe_3)(\mu^3-S)_2Fe(CO)_3$, with direct and indirect exchange between Cr^{III} and Fe^I centres", J.Organometal. Chem., 1981, v.210, p.385-394.
7. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orassakhatov, Yu.V.Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G.Ellert, V.T.Kalinnikov, G.G.Aleksandrov, Yu.T. Struchkov, "Antiferromagnetic complexes involving metal-metal bonds. V. Synthesis, molecular structure and magnetic properties of an ad-

dukt, $(\text{CpCrSCMe}_3)_2\text{S}\cdot\text{Mn}_2(\text{CO})_9$, and a cluster, $(\text{CpCr})_2(\mu^2\text{-SCMe}_3)(\mu^3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$, containing the CrCrCo metallocycle", *J.Organometal.Chem.*, v.214, p. 351-365.

8. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, Ю.В.Скришкин, Б.Оразсахатов, В.И.Ольховский, В.Т.Калинников, "Синтез и строение карбонильных комплексов Mo и W, содержащих нибобеновый и дихромхалькогенатный фрагменты", IV Всесоюзное совещание по химии и технологии Mo и W, Тезисы докладов, Ташкент, 1980, стр. 46.

9. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, В.Оразсахатов, В.Т.Калинников, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds. VI. Transition of the antiferromagnetic metallocycle $(\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)(\mu^3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ into the diamagnetic metallatetrahedron $\text{Cp}_3\text{Cr}_3(\mu^3\text{-S})_4\text{Co}(\text{CO})$ ", *J.Organometal.Chem.*, v.214, p.367-372.

10. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, В.Оразсахатов, В.Т.Калинников, Г.Г.Александров, Ю.Т.Стручков, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds. VII. Synthesis and molecular structure of $(\text{CpCrSCMe}_3)_2\text{S}\cdot\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ and formation of the tetranuclear clusters $\text{Cp}_4\text{Cr}_3\text{MS}_4$ (M = Cr, V, Nb)", *J.Organometal.Chem.*, 1981, v.216, p.211-221.

11. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, В.Т.Калинников, Ю.Т.Стручков, Г.Г.Александров, "Nitrosylation of dicyclopentadienyldi(μ -tert-butylthiolate)(μ -sulfido)dichromium giving tert-butylsulfanic group. Molecular structure of the binuclear complex $\text{Cp}(\text{NO})\text{Cr}(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu\text{-S-SCMe}_3)\text{Cr}(\text{NO})\text{Cp}$ and monomer $\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{ONO})$ ", *Inorg.Chim. Acta*, 1981, v.52, p.107-111.

12. М.А.Порай-Кошиц, Ю.Т.Стручков, В.Т.Калинников, А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, Г.Г.Александров, А.С.Анцыпкина, "Роль электронных и пространственных факторов в регулировании строения гетероядерных

кластеров металлов", III Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии, Тезисы докладов, Горький, 1981, стр. 149.

13. Yu. T. Struchkov, G. G. Aleksandrov, I. L. Eremanko, A. A. Pasynskii, V. T. Kalinnikov, "Synthesis and X-ray study of antiferromagnetic complexes with metal-metal bond", The Tenth International Conference on organometallic chemistry, Abstracts, Toronto, Canada, 1981, p. 67.

14. А. А. Пасынский, И. Л. Еременко, В. Т. Калинин, Ю. А. Буслаев, "Направленный синтез и строение пространственно напряженных антиферромагнитных кластеров металлов", Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., 1982, №9, вып. 4, стр. 88-96.

15. A. A. Pasynskii, I. L. Eremanko, O. G. Ellert, V. M. Novotortsev, Yu. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bond. VIII. Synthesis and molecular structure of the antiferromagnetic heteronuclear cluster: "butterfly" (or "metal-chain"), $(Cr_4Cr_2Ni_2)(\mu^3-S)_2(\mu^4-S)$ ", J. Organometal. Chem., 1982, v. 234, p. 315-322.

16. A. A. Pasynskii, I. L. Eremanko, Yu. V. Rakitin, V. M. Novotortsev, O. G. Ellert, V. T. Kalinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, "Unusual antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds", XXII International Conference on coordination chemistry, Abstracts, Budapest, Hungary, 1982, v. 1, Tu. P16, p. 315.

17. A. A. Pasynskii, I. L. Eremanko, V. T. Kalinnikov, Yu. T. Struchkov, "Influence of the structure of antiferromagnetic metal clusters on their magnetic properties", 4th Fechem Conference on organometallic chemistry, Abstracts, Liblice, Czechoslovakia, 1982, p. A-37.

18. А. А. Пасынский, И. Л. Еременко, О. Г. Эллерт, Ю. В. Ракитин, В. М. Новоторцев, В. Т. Калинин, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Г. Ш. Гасанов, Т. Х. Курбанов, "Молекулярная структура и магнитные свойства комплексов

$(RC_5H_4CrCl)_2(\mu-S)$ с хелатным лигандом $PPh_3Pd(SCMe_3)_2$ ", Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, №11, стр. 2630-2631.

19. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, Ю.В.Ракитин, В.М.Новотортцев, О.Г.Эллерт, В.Т.Калинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, С.В.Линдеман, Т.Кх.Курбанов, Г.Ш.Гасанов, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds. IX. Synthesis and molecular structure of methylcyclopentadienylchromium(III) sulfide diamagnetic tetramer and the tetranuclear cluster $(MeC_5H_4)_4Cr_4(\mu_3-O)(\mu_3-S)_2(\mu_4-S)$ ", J.Organometal.Chem., 1983, v.248, p. 309-320.

20. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, В.Орассакхатов, О.Г.Эллерт, В.М.Новотортцев, В.Т.Калинников, М.А.Порай-Козиц, А.С.Анцышкينا, Л.М.Дикарева, В.Н.Острикова, Ю.Т.Стручков, Р.Г.Герр, "Interaction of heteronuclear chromium-containing clusters with carboxylic acids. Molecular structure of the paramagnetic tetrahedral cluster $Cr_3Cr_3(\mu^3-S)_4Fe(OOSMe_3)$ ", Inorg.Chim.Acta, 1983, v.73, p.225-229.

21. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, Г.Ш.Гасанов, Ш.А.Багиров, О.Г.Эллерт, В.М.Новотортцев, В.Т.Калинников, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Влияние оксидных и сульфидных мостиковых лигандов на структуру и магнитные свойства тетрадерных циклопентаденильных кластеров хрома", Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, №6, стр. 1445-1446.

22. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, О.Г.Волков, А.С.Анцышкينا, М.А.Порай-Козиц, Ю.Т.Стручков, Л.М.Дикарева, "Синтез гетерометаллических μ^3 -тио-карбоксилатов $Cr_2MS(OOSPh)_6$ (M = Cr, Mn, Fe) и молекулярная структура металлотетраэдрического кластера $(\eta-C_5H_5)_3(\mu^3-S)_4Cr_3Fe(OOSMe_3)$ ", Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, №6, стр. 1444-1445.

23. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, Г.Ш.Гасанов, О.Г.Эллерт, В.М.Новотортцев, В.Т.Калинников, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Антиферромагнитный хром-кобальтсодержащий кластер с гетерометаллоспирановым

остовом", Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, №6, стр. 1446-1447.

24. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, Ю.В.Скрипкин, М.А.Порай-Кошиц, А.С.Анципкина, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Зависимость геометрии гетерометаллических кластеров от особенностей их электронного строения", III Всесоюзное Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений", Тезисы докладов, Новосибирск, 1983, стр. 6.

25. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, Yu.V.Rakitin, O.G.Ellert, V.M.Novotortsev, V.T.Kalinnikov, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds. X. Synthesis and molecular structure of an antiferromagnetic bis cyclopentadienyl(t-butyl)chromium iron tetracarbonyl cluster containing a Cr_2Fe metal-locycle", J.Organometal.Chem., 1983, v.256, p. 291-301.

26. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, G.Sh.Gasanov, O.G.Ellert, V.M.Novotortsev, Yu.V.Rakitin, T.Kh.Kurbanov, V.T.Kalinnikov, Yu.T.Struchkov, V.E.Shklover, "Synthesis and structures of heteronuclear chromium-palladium clusters, $(RC_5H_4CrCl)_2(\mu^3-S)(\mu-SMe_3)_2Pd(PPh_3)_2$, with ferromagnetic exchange interactions over the CrScCr system", Polyhedron, 1984, v.3, p. 775-780.

27. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orazsakhov, G.Sh.Gasanov, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XI. Synthesis and molecular structure of the pentanuclear cyclopentadienyl-t-butylthiolate-sulphide chromium cluster $[Cp_2Cr_2(\mu_2-SMe_3)(\mu_3-S)]_2Cr$ with a "bow-tie" frame", J. Organometal.Chem., 1984, v.269, p. 147-153.

28. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orazsakhov, G.Sh.Gasanov, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert, Z.M.Seifulina, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XII. Synthesis, molecular structures and magnetic properties of the clus-

ters $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ and $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ with triangular Cr_2M metal frames", *J. Organometal. Chem.*, 1984, v.270, p. 53-64.

29. Yu.V.Skripkin, I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, Yu.T.Struchkov, V.E.Shklover, "Synthesis and molecular structure of the niobocene sulphide dimer", *J. Organometal. Chem.*, 1984, v.267, p. 285-292.

30. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, А.С.Катугин, О.Г.Эллерт, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и молекулярная структура электронодефицитного парамагнитного кластера $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$ ", *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1984, №7, стр. 1669-1670.

31. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Строение гетерометаллических кластеров как аналогов моноядерных металлоорганических соединений", *LV Всесоюзная конференция по органической кристаллохимии, Тезисы докладов, Звенигород, 1984, стр. 27.*

32. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, G.Sh.Gasanov, B.Orazzakhmatov, Yu.T.Struchkov, V.E.Shklover, "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XIII. Transition of μ_3 -sulphide clusters containing chromium and cobalt atoms on treatment with pivalic acid. Molecular structures of pseudotetrahedral cluster $\text{Cr}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})\text{Co}(\text{CO})_3\text{-Me}_3\text{CCOOH}\cdot\text{O}\cdot\text{5C}_6\text{H}_6$, and heterometallic "bow-tie" cluster $(\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)_2^{\ddagger}(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}$ ", *J. Organometal. Chem.*, 1984, v.275, p. 71-81.

33. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, G.Sh.Gasanov, B.Orazzakhmatov, Yu.T.Struchkov, V.E.Shklover, "Antiferromagnetic complexes with metal-metal bond. XIV. Synthesis and molecular structure of the antiferromagnetic cluster $[\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2]_2\text{Mn}$, containing a heterometallic "bow-tie" frame Cr_4Mn ", *J. Organometal. Chem.*, 1984, v.275, p. 183-189.

34. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, G.Sh.Gasanov, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XV.

Antiferromagnetic heterometallospirane clusters $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2^-(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2]_2\text{M}$ (M = Mn^{II}, Fe^{II}): synthesis and molecular structures", *J. Organometal. Chem.*, 1984, v.276, p. 349-362.

35. А.Г.Согомонова, Н.Т.Берберова, А.А.Пасинский, И.Л.Еременко, О.Д.Охлобостин, "Электрохимические свойства кластерных ион-радикальных солей", VI Всесоюзное совещание по проблеме "Комплексы с переносом заряда и пол-радикальные соли", Тезисы докладов, Черноголовка, 1984, стр. 100.

36. А.А.Пасинский, И.Л.Еременко, Г.Ш.Гасанов, Б.Оразсахатов, В.Т.Калниников, В.Е.Идилов, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение хромсодержащих гетерометаллических кластеров", Координационная химия, 1984, №5, стр. 634-645.

