

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

---

На правах рукописи  
УДК 548.736<sup>737</sup>

АБДУЛЛАЕВ Асим Сабри оглы

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-СЕРУ-СОДЕРЖАЩИХ  
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва -- 1987

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

Научный руководитель: - доктор химических наук

А.А.Пасынский

Официальные оппоненты: - доктор химических наук

Е.Г.Ильин

доктор химических наук

Б.М.Бульчев

Ведущая организация - Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова АН СССР

Защита диссертации состоится "18" февраля 1987 г. в 10 час. на заседании Специализированного Совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-I, Ленинский пр. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН АН СССР.

Автореферат разослан "20" января 1987 г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета  
кандидат химических наук

*И.Ф.Аленчикова*

И.Ф.Аленчикова

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Железо-серу-содержащие кластеры входят в состав природных редокс-ферментов типа ферредоксинов  $2Fe-2S$  и  $4Fe-4S$  / Т. G. Spiro, Ed., Iron-Sulfur Protein, Wiley, New York. 1982/, которые моделируются комплексами  $(SR)_2 Fe(S)_2 Fe(SR)_2^{n-}$  или  $(SR)_4 Fe_4 S_4^{n-}$ . Кроме того, эти кластеры участвуют в формировании MoFeS-содержащих фрагментов в активном центре кофактора нитрогеназы, обеспечивающей превращение молекулярного азота в аммиак. Поэтому актуальна разработка методов направленного синтеза железо-серу-содержащих кластеров и их гетерометаллических производных, а также исследование взаимосвязи между электронным и геометрическим строением кластеров.

Цель работы. Поиск путей синтеза железо-серу-содержащих кластеров, содержащих различные гетерометаллические фрагменты; получение и исследование монокристаллов таких кластеров, пригодных для рентгеноструктурного анализа; установление корреляций между электронным строением и структурами кластеров.

Научная новизна. Установлена роль стерического влияния тиолатных мостиков в реакциях наращивания остова биядерных тиолат-карбонидов железа и показана жесткость термодиссоциации связи  $S-CMe_3$ , которая приводит к образованию сульфидмостиковых комплексов. Впервые проведены реакции переметаллирования  $Fe_3 S_2 (CO)_9$  с образованием кластера  $(PPh_3)_2 Pd(\mu^3-S)_2 Fe_2 (CO)_6$ , а также использование  $Fe_3 S_2 (CO)_9$  как "строительного блока" в синтезе нового гетерометаллоспиранового кластера  $(Cp_2 Cr_2 SCMe_3)(S)_2 Fe(S)_2 Fe_2 (CO)_6$ . Окислительным присоединением  $Fe_2 S_2 (CO)_6$  к бис-метилицклопентадиенил/ванадию,  $Cp_2' V$ , получен необычный парамагнитный кластер  $(Cp_2' V)_2 S_2 Fe_2 (CO)_6$ , моделирующий один из каналов обменных взаимодействий в магнитных

материалах. Окислительным присоединением  $Fe_2S_2(CO)_6$  к молибден-карбонильному фрагменту получен уникальный кластер  $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ , который моделирует одну из стадий "сборки" активного центра кофактора нитрогеназы и впервые показывает структурно-организующую роль атомов молибдена, группирующих вокруг себя атомы железа за счет прочных связей  $Mo-Fe$ .

Практическая ценность. Установлена возможность получения тиолатных комплексов железа непосредственно из  $Fe(CO)_5$ . Показана возможность использования легкодоступного кластера  $Fe_3S_2(CO)_9$  в реакциях переметаллирования или замещения  $CO$ , приводящих к направленному синтезу новых гетерометаллических кластеров. Такие железо-серу-содержащие карбонильные кластеры, включающие атомы палладия, ванадия или молибдена, могут быть исходными для получения смешанно-металлических иммобилизованных катализаторов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на Всесоюзной конференции по неорганической кристаллохимии /Бухара, декабрь 1986 г./, 9-й конференции молодых ученых Университета Дружбы народов им. П.Лумумбы /Москва, июнь 1986 г./, Всесоюзных семинарах по химии кластерных /Москва, МГУ, январь 1986 г./ и полиядерных комплексов /Горький, март 1986 г./, а также на конференциях-конкурсах работ ИОНХ АН СССР /декабрь 1985 г. и 1986 г./.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Общий объем стр., в том числе рис., табл.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава включает литературный обзор сульфидмостиковых железо-содержащих гетерометаллических кластеров.

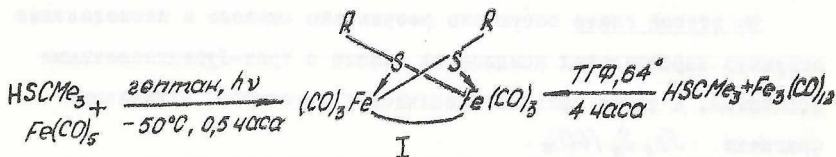
Во второй главе обсуждены результаты синтеза и исследования структур карбонильных комплексов железа с трет-бутилтиолатными мостиками, а также гетерометаллических кластеров, включающих фрагмент  $Fe_2 S_2 (CO)_6$ .

### I. Синтез и особенности строения трет-бутилтиолат-мостиковых карбонильных комплексов железа

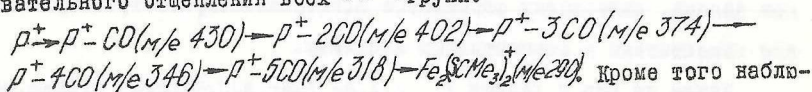
Мы начали исследование с простых би- и триядерных карбониллов железа, содержащих объемистые электронодонорные трет-бутильные заместители в меркаптидных мостиках.

Ранее де Бир и Хайнес / J.A.de Beer, R.J.Haines, J.Chem.Soc. Chem.Com., 288, (1970) / провели обширное исследование карбонилтиолатных комплексов железа, образующихся в реакциях  $Fe_3(CO)_{12}$  с тиолами и пришли к выводу, что только тиолы с объемистыми группировками  $CMe_3$  способны стабилизировать первоначально образующиеся трехядерные кластеры  $Fe_3(CO)_9(H)(SR)$  и  $Fe_3(CO)_9(SR)_2$ . Однако даже в этом случае при избытке меркаптана легко образовывался биядерный комплекс  $Fe_2(CO)_6(SR)_2$ , который вновь переходил в трехядерный при взаимодействии с дополнительным количеством  $Fe_3(CO)_{12}$ . Свообразие заместителей  $CMe_3$  проявлялось также в легкости анти-син-изомеризации в растворах, не позволяющей разделить изомеры, в отличие от комплексов с  $R=Me$ ,  $Et$  или  $Bz$ . Поскольку кристаллический комплекс с  $R=Et$  является анти-изомером, то представлялось интересным объективно установить структуру биядерного комплекса  $Fe_2(CO)_6(\mu-SBut)_2(I)$ . Он был

получен новым путем - фотохимической реакцией  $Fe(CO)_5$  и  $HSCMe_3$  в соотношении реагентов 1:4 при низкой температуре /-50°, 0,5 часа/, а также известным синтезом из  $Fe_3(CO)_{12}$  и меркаптана:



I выделен перекристаллизацией из пентана в виде желто-оранжевых призм. В ИК-спектре комплекса присутствуют полосы валентных колебаний CO -групп при 1960, 1972, 2005 и 2057 см<sup>-1</sup>. В масс-спектре I наблюдается молекулярный ион  $P^+$  и продукты последовательного отщепления всех CO -групп:



Кроме того наблюдаются пики, соответствующие продуктам расщепления последнего иона:  $Fe_2(SH)(SCMe_3)^+ (m/e \ 234)$ ,  $Fe_2(SH)_2^+ (m/e \ 178)$  и

$Fe_2S_2^+ (m/e \ 176)$ . По данным рентгеноструктурного анализа

/рис. I/, I содержит два атома Fe, расположенные на связывающем расстоянии 2,530/2/ Å. Кроме того, каждый атом Fe координирован с тремя CO -группами и двумя мостиковыми лигандами  $SCMe_3$

/Fe-S 2,246/3/ - 2,279/4/ Å/. При этом фрагмент  $Fe_2S_2$  образует остов - "бабочку" с двугранным углом между крыльями  $Fe_2S$  ( $93,6^\circ$ ). В целом геометрия I близка к описанной для структуры  $(CO)_6Fe_2(\mu-SEt)_2$  /анти-изомер/. Вероятно, благодаря

электронодонорным свойствам трет-бутильных групп оказывается стабильным трехядерный продукт присоединения еще одной группы

$Fe(CO)_3$ , тогда как при R=Et такое присоединение не идет.

Действительно, фотохимическая реакция  $Fe(CO)_5$  с трет-бутилмеркаптаном в соотношении 1:2 в мягких условиях приводит к обра-

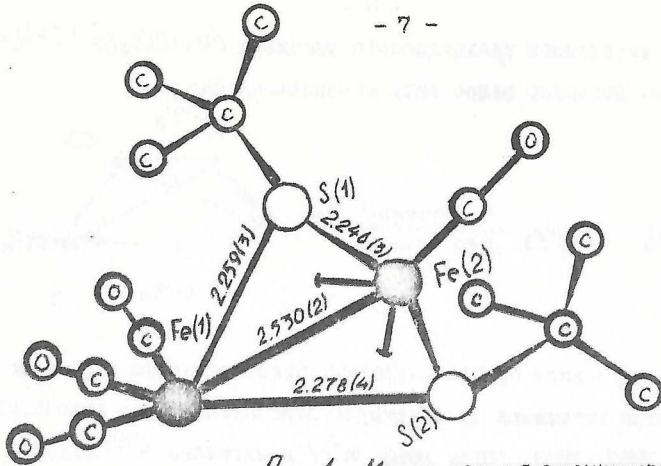


Рис. 1. Молекулярная структура  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^t)_2$

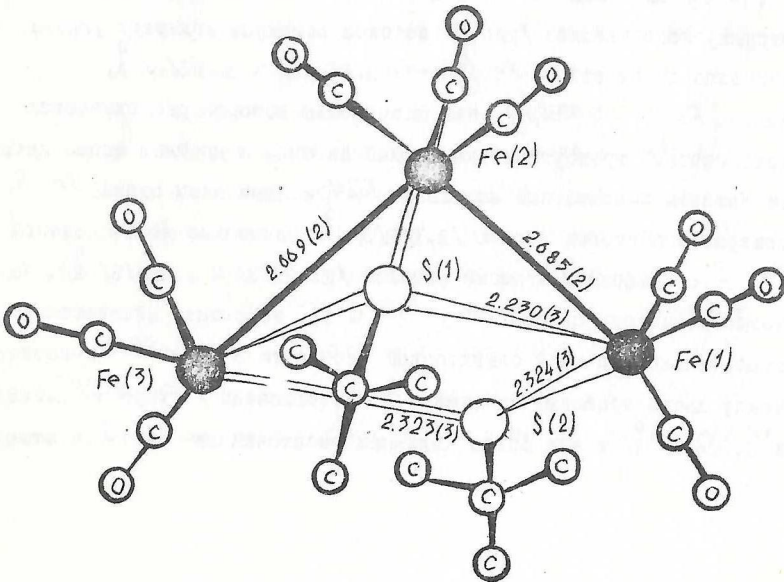
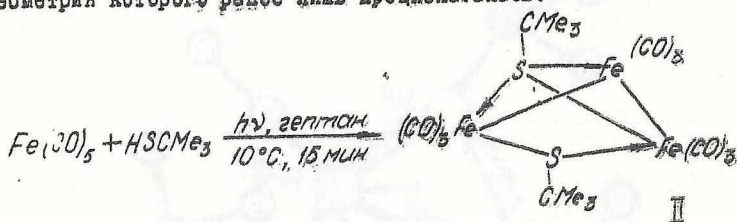


Рис. 2 Молекулярная структура  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-SBu}^t)$

зованию известного трехъядерного кластера  $Fe_3(CO)_9(\mu^3-SR)(\mu-SR)$ , геометрия которого ранее лишь предполагалась:

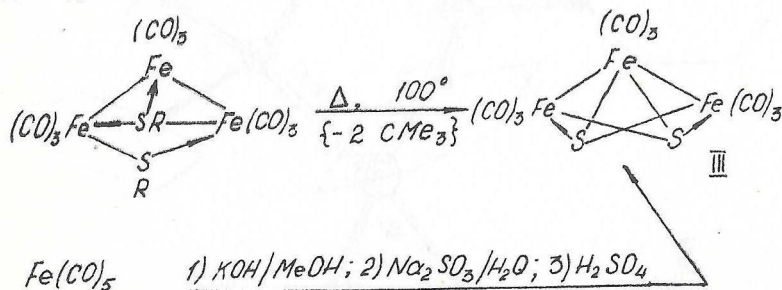


II выделен в виде оранжево-красных призматических кристаллов. В ИК-спектре комплекса присутствуют полосы валентных колебаний  $CO$ -групп /1935, 1980, 2025, 2060  $cm^{-1}$ / и лигандов  $CMe_3$  /1132, 1370, 2835, 2910, 2950  $cm^{-1}$ /. Масс-спектр кластера содержит пик молекулярного иона  $D^+$  ( $m/e$  598), а также продукты последовательного отщепления  $CO$ -групп и меркаптидных лигандов. Что касается его геометрии, то из анти-конфигурации димерного комплекса ясно видна возможность координации  $Fe(CO)_3$  только с одной мостиковой тиолатной группой. Кроме того, возможно внедрение  $Fe(CO)_3$  по связи  $Fe-Fe$ . Действительно, по данным рентгеноструктурного анализа /рис.2/ остовом молекулы является угловая металлоцепь из атомов  $Fe$  ( $Fe-Fe$  2.669/2/ и 2.685/2/ Å,  $Fe \dots Fe$  3.406/2/ Å), над плоскостью которой располагается тридентатный третбутилмеркаптидный лиганд, а крайние атомы железа связаны бидентатным мостиком  $SCMe_3$ . При этом связь  $Fe-S$  с центральным атомом железа /2.142/3/ Å/ несколько короче связей  $Fe-S$  с концевыми атомами металла /2.226/3/ и 2.230/3/ Å/. Неэквивалентность связей  $Fe-\mu^3-SR$  в II, вероятно, диктуется дополнительной подачей электронной плотности с  $\mu^2-SCMe_3$ -мостика между двумя крайними атомами  $Fe$  металлоцепи /  $Fe-\mu^2-SR$  2.323/3/ и 2.324/3/ Å/ с еще более длинными расстояниями  $Fe-S$ . Отме-



тим, что один мостик донирует пять, а другой - три электрона, т.е. всего восемь.

При нагревании трехъядерного комплекса трет-бутильные группы легко удаляются и образуется сигма-связь  $Fe-S$ . Теперь оба мостика донируют по четыре электрона, так что суммарный вклад не меняется и металлоостов "разомкнутого треугольника" остается без изменения / структура этого комплекса  $Fe_3 S_2(CO)_9$  известна и комплекс легко доступен в другом / С.Н. Wei, L.F. Dahl, Inorg. Chem 4, 494 /1965/ методе, указанном на схеме :



## 2. Синтез и строение гетерометаллических производных

$Fe_2 S_2(CO)_6$ , содержащих атомы палладия и ванадия

Своеобразным аналогом димера  $Fe_2(CO)_6(SCMe_3)_2$  является "неорганический дисульфид"  $Fe_2(CO)_6 S_2$  (IV), который также имеет остов "бабочки"  $Fe_2 S_2$  с короткой связью  $Fe-Fe$  /2,52 Å/, однако атомы серы связаны между собой /S-S 2,01 Å/.

Известно его использование для получения гетерометаллических кластеров путем окислительного присоединения к низковалентным комплексам металлов, в частности,  $(PPh_3)_2 Pd(C_2H_4)$  с образованием  $(PPh_3)_2 Pd(\mu^2-S)_2 Fe_2(CO)_6$  (V). Однако геометрия

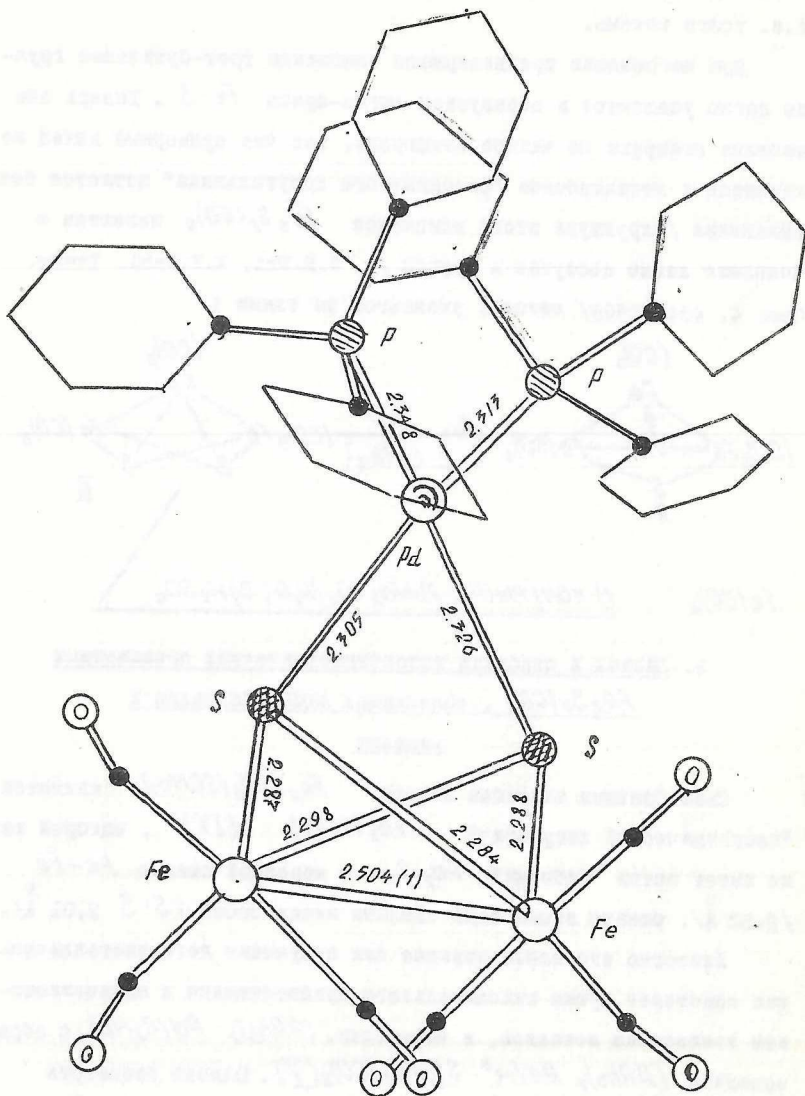
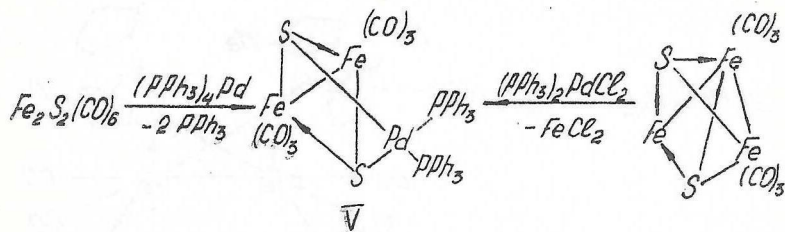


Рис 3. Молекулярная структура  $(PPH_3)_2Pd(\mu^3-S)_2Fe_2(CO)_6$

● = C

комплекса установлена не была / V.W.Day, D.A.Lesch, T.B.Rauchfuss, J.Amer.Chem.Soc., 104, 1290, (1982) /.

Мы показали, что  $\text{V}$  может быть также получен, исходя из  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , или необычным переметаллированием комплекса  $\text{Fe}_3(\text{S})_2(\text{CO})_9$  под действием  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ :



В последнем случае атом железа удаляется в виде  $\text{FeCl}_2$ , т.е. происходит обмен видными лигандами между  $\text{Pd}$  и отщепляющимся атомом  $\text{Fe}$  без изменения степени окисления  $\text{Pd}(\text{II})$ . По данным рентгеноструктурного анализа /рис.3/ в  $\text{V}$  присутствует лишь одна связь  $\text{Fe}-\text{Fe}$  1,504 Å, которая заметно короче длины связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$  в исходном  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  1,260 Å, тогда как расстояния  $\text{Pd}\dots\text{Fe}$  являются несвязывающими /3,329/4 и 3,361/4 Å, а присоединение атома  $\text{Pd}$  идет только через два  $\mu^3$ -сульфидных мостика / $\text{Pd}-\text{S}$  2,305/6 и 2,326/6 Å/. Координация атома  $\text{Pd}$  дополняется до типичной для  $\text{Pd}(\text{II})$  плоско-квадратной за счет двух лигандов  $\text{PPh}_3$  / $\text{Pd}-\text{P}$  2,313/6 и 2,348/5 Å/. По-видимому, именно устойчивостью такого окружения  $\text{Pd}(\text{II})$  определяется отсутствие прямого взаимодействия  $\text{Pd}-\text{Fe}$ .

Процесс переметаллирования можно также представить, как первоначальное генерирование фрагментов  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  и дальнейшее окислительное присоединение с внедрением атома по связи  $\text{S}-\text{S}$ , т.е. как в реакции с  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .

Учитывая окислительную способность дисульфидной группировки в  $Fe_2S_2(CO)_6$ , мы провели реакцию последнего с  $Cr_2'V$  ( $Cr' = MeC_5H_4$ ). Независимо от соотношения реагентов получается тетраэдрический комплекс  $[(MeC_5H_4)_2V]_2(\mu^3-S)_2Fe_2(CO)_6$  :

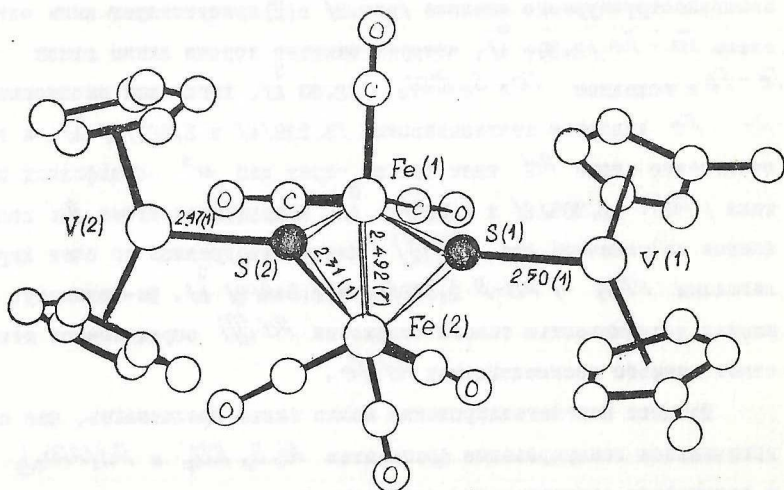
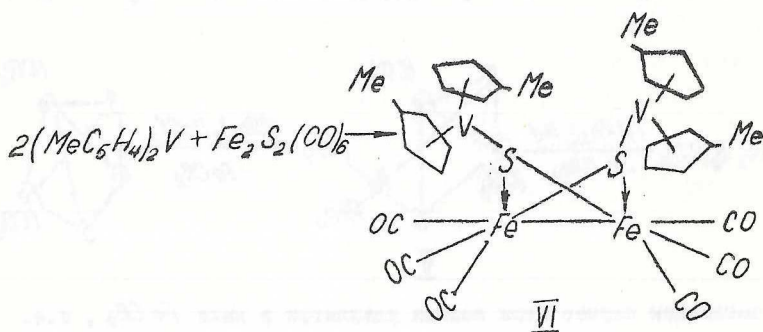


Рис. 4. Молекулярная структура  $[(MeC_5H_4)_2V]_2(\mu^3-S)_2Fe_2(CO)_6$

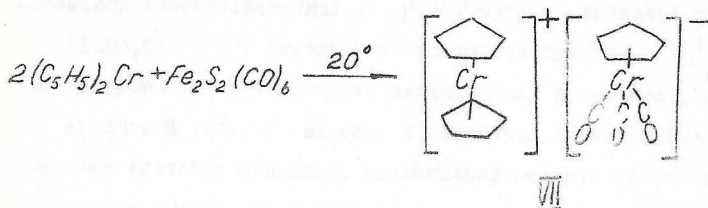
O = C

По данным рентгеноструктурного анализа /рис.4/ парамагнитного комплекса VI фрагмент  $Fe_2S_2$  /Fe-S, в среднем, 2,30 Å/ имеет геометрию "бабочки" с двугранным углом между "крыльями"  $Fe_2S$   $96,4^\circ$  и со связью Fe-Fe 1,492/7/ Å, которая укорочена даже по сравнению с  $Fe_2S_2(CO)_6$ . Клиносандвичевые фрагменты  $(MeC_5H_4)_2V$  присоединяются за счет связей V-S 1,47/1/ и 2,50/1/ Å, лежащих в биссекторных плоскостях углов между метилциклопентадиенильными кольцами /в среднем,  $37,4^\circ$ /. В этих же плоскостях лежат две полузаполненные граничные орбитали сандвичевых фрагментов, которые, по соображениям симметрии, не могут перекрываться с орбиталями атомов железа, поэтому расстояния  $V...Fe$  оказываются несвязывающими /более 3,30 Å/. Таким образом, получился аналог биядерного тиолатного комплекса железа, в котором у "бабочки"  $Fe_2S_2$  алкильные группы заменены на ванадоценовые фрагменты. На сегодняшний день это единственный структурно охарактеризованный пример син-конфигурации в таких комплексах, когда заместители при атомах серы направлены в разные стороны. С другой стороны, в отсутствие связей V-Fe у каждого атома ванадия сохраняются неспаренные электроны на двух орбиталях в биссекторной плоскости угла между кольцами, что открывает

возможность изучения обменных взаимодействий через цепочку  $M-S-M'-S-M$ , где  $M$  - парамагнитный атом, а  $M'$  - диамагнитный. Это является наиболее близкой моделью обменных процессов в магнитных халькохромитах кадмия или цинка.

В аналогичной реакции  $Fe_2S_2(CO)_6$  с хромоценом,  $(C_5H_5)_2Cr$ , при соотношении реагентов 1:2 не удается выделить кристаллические продукты /образуются нерастворимые смолистые вещества/. Однако если бензольный раствор хромоцена осторожно покрыть слоем гептанового раствора  $Fe_2S_2(CO)_6$ , то через два дня

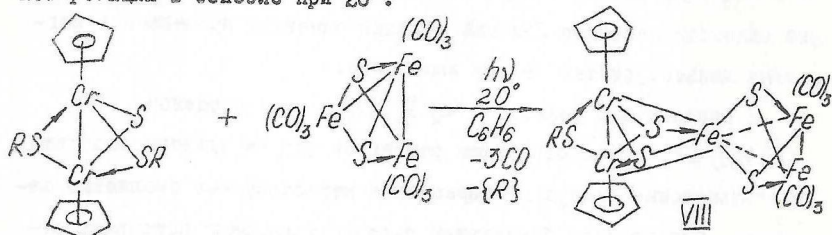
выдерживания при комнатной температуре образуются темно-коричневые кристаллы известного ионного комплекса  $(C_5H_5)_2Cr^+$ .  
 $(C_5H_5)Cr(CO)_3^-$  (VII)\*, т.е.  $Fe_2S_2(CO)_6$  выступает как карбонилирующий агент:



Строение комплекса установлено рентгеноструктурным анализом /в катионе  $Cr-C$  2,171/4/ - 2,199/4/ Å; в анионе  $Cr-C_5H_5$  2,196/5/ - 2,205/5/ Å,  $Cr-COO$  1,784/5/ - 1,796/5/ Å,  $C-O$  1,167/5/ - 1,178/7/ Å/.

3. Направленный синтез антиферромагнитного сульфидостикового кластера с гетерометаллоспиранивым остовом  $Cr_2Fe_3$ .

Следующим новым шагом было конструирование пентаядерного гетерометаллического кластера спиранивого типа из открытого в нашей лаборатории биядерного комплекса хрома  $(Cp)_2Cr_2S_2Me_3$  и трехядерного карбонилсульфида железа  $Fe_3S_2(CO)_6$  в процессе фотохимической реакции в бензоле при 20°:



ж/ А.Мижаке, Н.Кондо, М.Аояма, Angew.Chem. 81, 498 /1969/.

Все три карбонильные группы отщепляются от одного атома железа и удаляется одна трет-бутильная группа. После хроматографии на  $Al_2O_3$  и кристаллизации из смеси бензол-гептан кластер  $(Cr_2Cr_2SCrMe_3)(S)_2Fe(S)_2Fe_2(CO)_6$  (VIII) выделен в виде коричнево-зеленых призм /выход 13%/. В молекуле VIII периферийные бландерные фрагменты содержат короткие связи /Рис. 5/  $Cr(III)-Cr(III)$  2,610/2/ Å/ и  $Fe(II)-Fe(II)$  2,503/2/ Å/. Центральный атом  $Fe(III)$  с электронной конфигурацией  $d^5$  образует четыре связи с  $\mu^3$ -сульфидными мостиками /в среднем, 2,268/3/ Å/, две короткие обычные связи  $Fe-Cr$  2,717/2/ и 2,727/2/ Å/ и две удлиненные половинные связи  $Fe_{\text{центр}}-Fe_{\text{периф}}$  3,018/2/ и 3,032/2/ Å/. Плоскости  $Cr_2Fe$  и  $Fe_3$  расположены под углом 106,8°. В соответствии с наличием неспаренных электронов на атомах  $Cr(III)$  и  $Fe(III)$  кластер VIII антиферромагнитен:  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается от 1,19 до 0,95 м.Б. в интервале температур 296+30 К, что описывается в рамках модели ГДВФ для тримера с обменными параметрами  $-2J(Cr-Cr)$  440  $cm^{-1}$  и  $-2J(Cr-Fe)$  630  $cm^{-1}$ .

Особенно интересен характер связывания периферийных металлов с центральным атомом железа, который можно описать следующей простой моделью. У центрального атома железа /с  $d^5$ -электронной конфигурацией/ после связывания с четырьмя атомами серы остается пять орбиталей, которые /по правилу Гунда/ будут полузаполненными. Их взаимодействие с полузаполненными орбиталями у атомов хрома в антиферромагнитном дихромовом фрагменте дает типичные обычные связи  $Cr-Fe$  длиной 2,7 Å /как в ранее изученных в нашей лаборатории кластерах  $(CrCrOCrMe_3)_2Fe(CO)_4$  и  $(Cr_2Cr_2SCrMe_3)(S)_2Fe(CO)_3$  1. С другой стороны, периферийные атомы железа, имея связь  $Fe-Fe$  между собой, электрононасыщены и при их взаимодействии с полузаполненными орбиталями центрально-

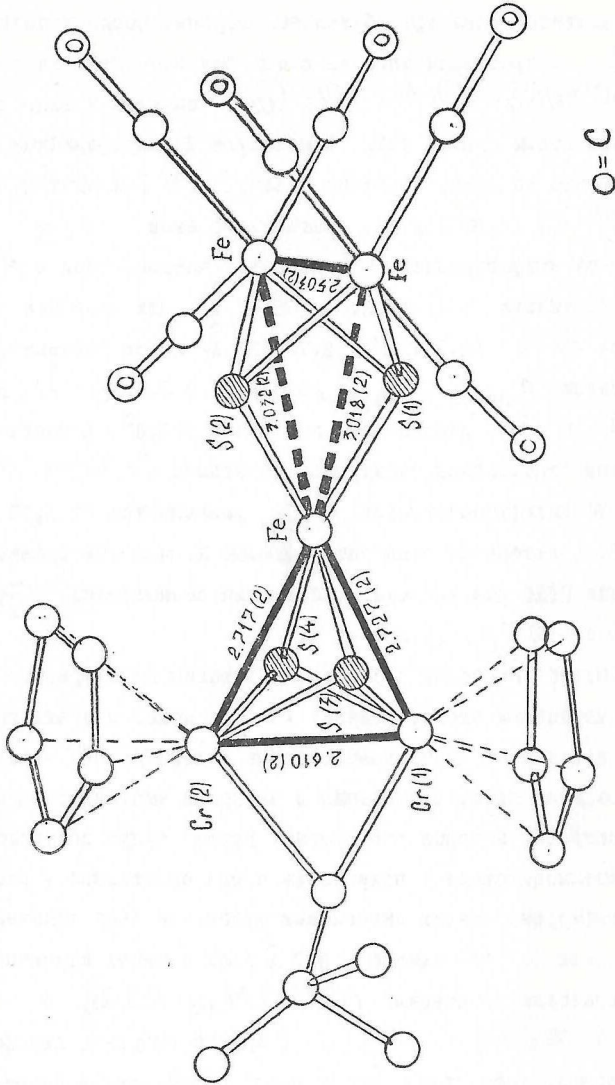


Рис. 5. Молекулярная структура  $(Cr_2Cr_2S_4Fe_2)(CO)_6$



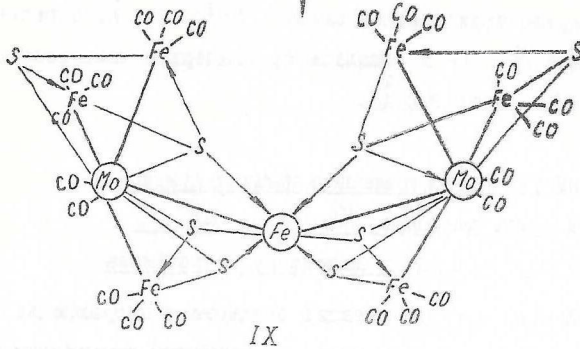
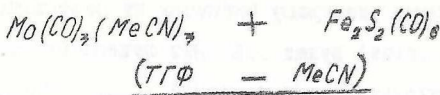
го атома железа по одному электрону окажется на разрыхляющих орбиталях, т.е. порядок связей будет 0,5. Это полностью соответствует наблюдаемым выравненным расстояниям  $Fe$  центр... $Fe$  периф.

3,0 Å /ординарная периферийная связь  $Fe-Fe$  2,6 Å, а несвязывающее расстояние  $fe...Fe$  в исходном трехъядерном комплексе железа  $Fe_3 S_2(CO)_9$  было 3,4 Å.

4. Одностадийный синтез и молекулярная структура  
девятиядерного кластера  $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ ,  
моделирующего подход к кофактору нитрогеназы

В заключение мы провели реакцию биядерного дисульфидного карбонильного комплекса железа с трикарбонильным комплексом молибдена, содержащим легко вытесняемые ацетонитрильные лиганды, чтобы получить треугольный кластер  $(CO)_3MoFe_2S_2(CO)_6$ , который содержал бы на два электрона меньше, чем соответствующий чисто железный кластер и потому был бы замкнутым треугольником. Однако оказалось, что реакция идет глубже и в виде темно-коричневых кристаллов из реакционной смеси /ГФ-ацетонитрил/ выпадает девятиядерный гетерометаллический кластер  $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$  (IX), выделенный последующей перекристаллизацией из бензол-гептан в виде осадка с 1,5 молекулами бензола.

Молекулярная структура IX /рис.6/ состоит из двух фрагментов  $(CO)_9Fe_3(S)_4Mo(CO)_2$ , в которых атомы металлов содержат концевые карбонильные группы (по три у каждого атома  $Fe$  и две у атома  $Mo$ ), связи  $Mo-S$  /в среднем, 2,406/3/ Å/,  $Fe-S$  /в среднем, 2,363/3/ Å/, а также три короткие связи  $Mo-Fe$  / в среднем, 2,750/2/ Å/, тогда как связи  $Fe-Fe$  отсутствуют. Атомы  $Mo$  в тетраядерных фрагментах соединяются между собой за счет централь-



ного атома  $\text{Fe}$ , который образует две удлинённые связи  $\text{Fe}-\text{Mo}$  /2,900/2/ Å/, четыре короткие связи  $\text{Fe}-(\mu^3-\text{S})$  /в среднем, 2,242/3/ Å/ и две длинные связи  $\text{Fe}-(\mu^4-\text{S})$  /в среднем, 2,529/3/ Å/.

Образование такого кластера можно представить схемой, включающей образование треугольника  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , который присоединяет ещё одну молекулу  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ , переходя в метал-лоспирал  $(\text{CO})_2\text{Mo}[(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ . Наконец, две такие молеку-лы, теряя  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CO}$ , соединяются через мостиковый атом же-леза,  $\mu^3$ -и  $\mu^4$  - мостиковые атомы серы

Отметим, что такая же комбинация двух фрагментов  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$  имеется - модели кофактора нитрогеназы /см. схему ниже/. Отличие заключается в том, что в этой модели вместо трех карбонильных групп у каждого атома  $\text{Fe}$  находится концевая триалкильная группа  $\text{SR}$ , имеются связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$  в фрагментах  $\text{MoFe}_3$  и нет цент-рального атома железа. Однако известно, что замену групп  $\text{CO}$  на  $\text{SR}$  легко провести обработкой карбонильного интермедиата орга-

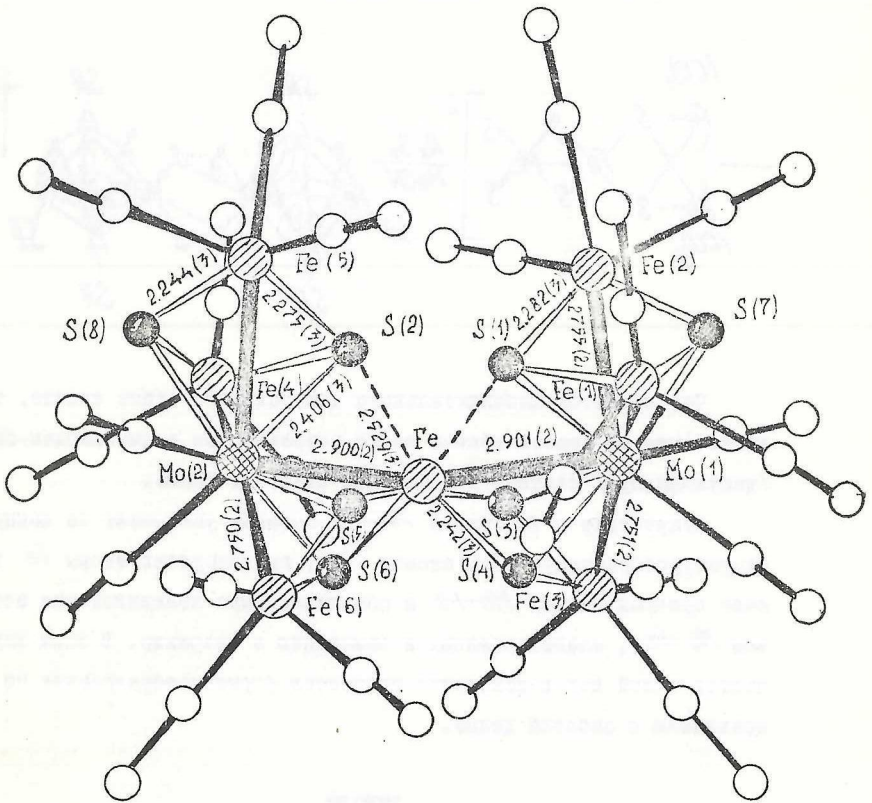
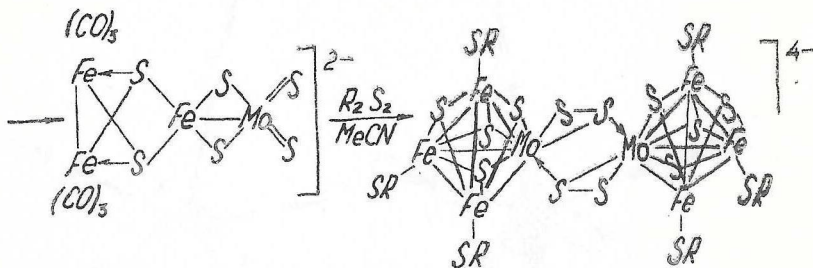


Рис. 6. Молекулярная структура  $\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_8(\text{CO})_{22}$

ническими дисульфидами, причем кластер  $MoFe_3$  замыкается в тетраэдр / J.A.Kovacs, J.R.Bashkin, R.H.Holm, J.Amer.Chem. Soc., 107, 1784, (1985). /:



Что касается дополнительного центрального атома железа, то видно, что он должен весьма легко встраиваться в димolibден-бис /дисульфидную/ систему в модельном кластере Холма.

Отсутствие в IX связей  $Fe-Fe$  впервые указывает на важную структурообразующую роль атомов  $Mo$ , группирующих атомы  $Fe$  за счет прочных связей  $Mo-Fe$  и обеспечивающих возникновение островов  $Mo-Fe_3$ , подготовленных к замыканию в тетраэдр. В этом заключается новый шаг к пониманию процессов фрагментобразования по сравнению с работой Холма.

### ВЫВОДЫ

I. Показана возможность формирования би- и триядерных тиолат-мостиковых карбонильных комплексов железа из моноядерных карбонильных фрагментов. Установлено, что анти-форма биядерного

комплекса  $Fe_2(CO)_6(SCMe_3)_2$  определяет геометрию триядерного комплекса  $Fe_3(CO)_9(\mu^2-SR)(\mu-SR)$ .

2. Впервые проведена реакция переметаллирования  $Fe_3(CO)_9S_2$  с образованием  $(PPh_3)_2Pd(S_2)Fe_2(CO)_6$ , который не содержит связей Pd-Fe и моделирует иммобилизованные катализаторы.
3. Необычным окислительным присоединением  $Fe_2S_2(CO)_6$  к двум молекулам бис/метилциклопентадиенил/ванадия получен новый гетерометаллический комплекс  $(Cp_2'V)_2(S_2)Fe_2(CO)_6$ . Он содержит два парамагнитных иона ванадия и моделирует обменные процессы в магнитных материалах со структурой шпинели.
4. Впервые показана возможность использования  $Fe_3(S)_2(CO)_9$ , как "строительного блока" в синтезе гетерометаллических кластеров. Получен новый антиферромагнитный гетерометаллоспирановый кластер  $(Cp_2Cr_2SCM_3)_2S_2Fe_2Fe_2(CO)_6$  с ординарными связями Fe<sub>центр</sub>-Cr и половинными связями Fe<sub>центр</sub>-Fe перифер.
5. Впервые получен девятиядерный гетерометаллический кластер  $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ , в котором два фрагмента  $MoFe_3$  содержат только ординарные связи Mo-Fe, причем атомы Mo соединены между собой мостиковым атомом железа. Кластер рассматривается, как модель одной из стадий формирования активного центра кофактора нитрогеназы и впервые указывает на структуро-образующую роль атомов Mo, "собирающих" атомы железа за счет прочных связей Mo-Fe.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

И. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, А.С.Абдуллаев, Б.Оразсатов, А.И.Нехаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Одностадийный синтез и молекулярная структура девятиядерного кластера  $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ , моделирующего подход к кофактору нитрогеназы" Изв. АН СССР, се-

рия хим., 1986, 2157.

2. А.А.Пасынский, А.С.Катугин, И.Л.Еременко, Б.Оразсахатов, В.М.Новоторцев, А.С.Абдуллаев, А.И.Нехаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и молекулярная структура антиферромагнитного кластера  $(Cr_2Cr_2SCr_2)_2Fe_2S_2Fe_2(CO)_6$  с гетерометаллоспиральным остовом  $Cr_2Fe_2$ ". Изв. АН СССР, серия хим., 1986, 2395.

3. И.Л.Еременко, Б.Оразсахатов, А.С.Абдуллаев, С.Б.Кацер, А.И.Нехаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение гетерометаллических производных  $Fe_2S_2(CO)_6$ , содержащих атомы  $\beta d$  и  $V$ ". Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. 1987.- т.32, № I.

4. М.А.Порай-Кошиц, А.С.Анцыпкина, С.Б.Кацер, А.С.Абдуллаев, А.С.Катугин, И.Л.Еременко, А.С.Алиев, А.А.Пасынский, "Закономерности синтеза и геометрии карбонильных комплексов железа, молибдена и рения с тиолатными мостиками". Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. 1987.- т.32, № I.

Т 06743 от.16.01.87г.

ЗАК. 50 ТИР.100

ТИПОГРАФИЯ МГИ