

Академия наук СССР

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

На правах рукописи

УДК 546.763-386

Катугин Александр Сергеевич

СИНТЕЗ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ТЕТРАЯДЕРНЫХ
СУЛЬФИДМОСТИКОВЫХ 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 Академии Наук СССР.

Научные руководители: доктор химических наук

А.А.Пасынский

доктор химических наук

И.Д.Еременко

Официальные оппоненты: доктор химических наук

Г.М.Ларин

доктор химических наук

Г.К.-И. Магомедов

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Н.Я.Карпова

Защита диссертации состоится " _____ " февраля 1987 г.
в _____ час. на заседании Специализированного Совета по при-
суждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу: П17907, Москва, ГСП-I, Ленинский пр. 31.

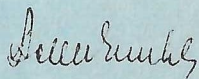
С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1987 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук



И.Ф.Аленчикова

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Интерес к изучению кубаноподобных серусодержащих кластеров определяется возможностью сравнения их строения с кластерными мотивами в магнитных полупроводниках типа MGr_2X_4 или в ферментах типа 4 Fe-ферредоксинов или MoFeS-кофактора нитрогеназы. В зависимости от геометрии металл-сульфидного каркаса варьируются физические свойства материалов или каталитические свойства ферментов. Поэтому одним из подходов к оценке взаимосвязи между строением и свойствами таких практически важных объектов является их моделирование путем выделения кластерных фрагментов из кооперативных взаимодействий за счет окружения объемистыми лигандами типа $\pi-C_5H_5$. В связи с этим актуальным является поиск методов синтеза таких гомо- и гетеротетраядерных кластеров, изучение их геометрии и физико-химических характеристик с целью установления связи между электронным и пространственным строением кластеров.

Цель работы. 1) Синтез тетраядерных кластеров с остовами "металлобачки" и металлотетраэдра. 2) Изучение зависимости между электронным строением и геометрией кластеров.

Научная новизна. Впервые направленно синтезированы и структурно охарактеризованы ряд тетраядерных гетерометаллических кластеров с остовом "металлобачки" $(RC_5H_4)_2Cr_2(M_3-S)_2(M_4-S)M_2L_2$ ($R=H$, $ML = Co(CO)_2$; $R=Me$, $ML = Co(CO)_2$; $R=H$, $R=CMe_3$, $ML = Co(CO)_2$; $R=H$, $ML = Co(C_5H_5)$). Показано, что геометрия кластерного остова почти не зависит от заместителей в циклопентадиенильных кольцах при атомах хрома, но сильно меняется при введении в металлоостов избыточных электронов.

Показана возможность направленного перехода от "гетерометал-

лобачочки" к гетерометаллостетраэдру на примере превращения



Синтезирован и структурно охарактеризован ряд металлостетраэдрических кластеров $(\text{RCr}_5\text{H}_4)_4\text{M}_4\text{S}_4^{n+}$ ($\text{M}_4 = \text{Cr}_4$, $n = 0$; $\text{M}_4 = \text{Cr}_4$, $n = 1$; $\text{M}_4 = \text{Cr}_3\text{V}$, $n = 0$; $\text{M}_4 = \text{V}_4$, $n = 0$), содержащих 60, 59 и 56 электронов. Показано, что электронный дефицит в таких системах приводит к неожиданному упрочнению металлоостова.

Исследован ряд тетраэдрических гетеромостиковых кластеров $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Cr}_4\text{S}_{4-n}\text{O}_n$ ($n = 0, 1$ или 2). Показано, что при последовательной замене серы на кислород введение второго атома кислорода не вносит дополнительных искажений в остов кластера.

Впервые синтезирован и структурно охарактеризован пентаэдрический кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_5\text{V}_5\text{S}_6$, имеющий геометрию тригональной бипирамиды, в которой связи $\text{V}_{\text{экв.}}-\text{V}_{\text{экв.}}$ разрыхлены по сравнению с $\text{V}_{\text{экв.}}-\text{V}_{\text{акс.}}$.

Практическая полезность. Предложенный метод синтеза "гетерометаллобобочек" и показанная возможность их дальнейших превращений позволяют получать гетеротетраэдрические кластеры с заданной комбинацией атомов металлов в них. Данные о зависимости геометрии полученных кластеров от их электронного строения, а также наличие магнитных свойств у этих соединений позволяют использовать их в качестве моделей магнитных материалов.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы. Результаты, описанные в диссертации, докладывались на III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Уфа, 1985 г.), VI Европейской конференции по металлоорганической химии (Рига, 1985 г.), II Всесоюзной конференции "Химия кластерных соединений" (Одесса, 1985 г.). Работа отмечена вто-

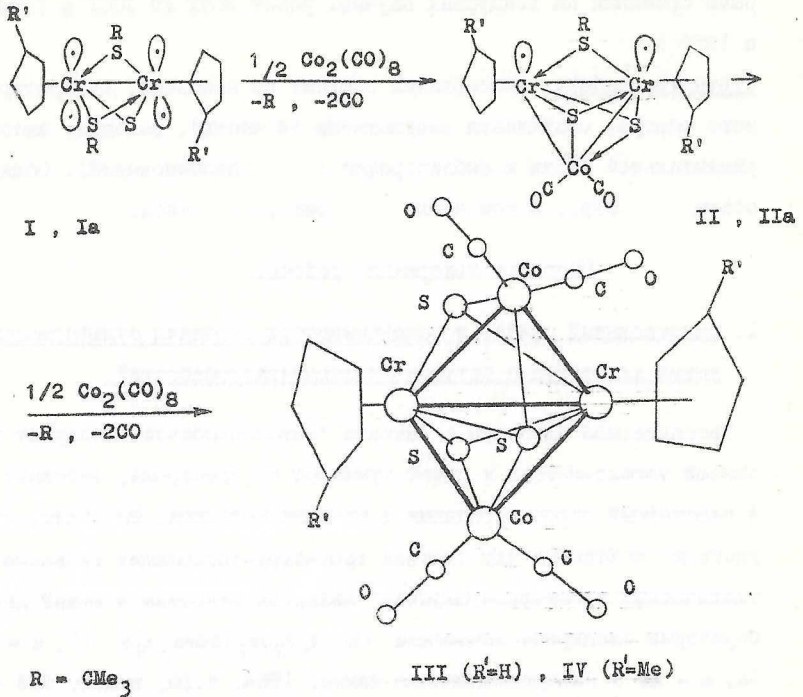
рыми премиями на конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР в 1984 и 1986 гг.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов (4 части), выводов, экспериментальной части и библиографии (наименований). Общий объем стр., в том числе рис., табл.

Основное содержание работы.

I. Направленный синтез и закономерности строения сульфидности-ковых кластеров с остовом "гетерометаллобачки".

Тетраэдрные кластеры с остовом "металлобачки" содержат 5 связей металл-металл и имеют суммарно 62 электрона, вносимых в кластерный остов лигандами и атомами металлов. Мы нашли, что удобными исходными для синтеза хром-серу-содержащих гетерометаллических кластеров-"бачок" являются открытые в нашей лаборатории биядерные комплексы $(RC_5H_4)_2Cr_2(SCMe_3)_2S$ (I, R = H ; Ia, R = Me) /Координационная химия, 1984, т.10, вып.5, 634 - 645/. Они содержат сульфидные и тиолатные мостики, имеющие неподеленные электронные пары, а также имеют по паре полузаполненных орбиталей на каждом атоме хрома. Поэтому I и Ia легко взаимодействуют с $Co_2(CO)_8$, последовательно присоединяя два фрагмента $Co(CO)_2$, при этом каждый раз теряя трет-бутильную группировку. На первой стадии образуются ранее изученные треугольные кластеры $(RC_5H_4)_2Cr_2SCMe_3(S)_2Co(CO)_2$, обозначенные для краткости $QCo(CO)_2$ (II) и $Q'Co(CO)_2$ (IIa). Они, кроме связи Cr-Cr (2,617 и 2,590 Å для R = H и Me, соответственно), имеют два тридентатных сульфидных мостика и один мостик M-SR, а также по одной полузаполненной орбитали на каж-

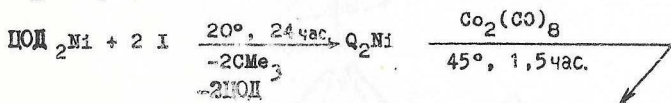


дом атоме хрома. Присоединение второго фрагмента $\text{Co}(\text{CO})_2$ идет с превращением мостика $\mu_3\text{-S}$ в $\mu_4\text{-S}$, заменой σ -связи S-CMe_3 на S-Co и с образованием двух новых связей Co-Cr за счет использования последних полузаполненных орбиталей у атомов хрома. В итоге, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА)^{*}, в образовавшихся кластерах $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (III, R = H ; IV, R = Me)

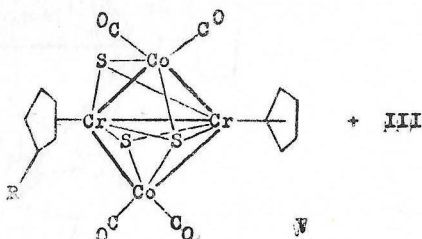
^{*}РСА выполнен д.х.н. И.Л.Еременко совместно с д.х.н. В.Е.Шкловером и проф. Ю.Т.Стручковым в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХЭОС АН СССР.

таллобабочки" Cr_2Co_2 с выравненными связывающими расстояниями $\text{Co}-\text{Cr}$ (III, 2,620 Å; IV, 2,625 Å). Между "крыльями" Cr_2Co_2 располагается тетраэдратный атом серы, а под каждым крылом находится мостик $\mu_3\text{-S}$. В целом геометрия остова $\text{Cr}_2\text{Co}_2\text{S}_3$ в III и IV практически одинакова, несмотря на разную конформацию лигандов $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ при атомах хрома: в III - заслоненная, а в IV - скрещенная. Что касается связей $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,544 Å в обоих кластерах), то они заметно более короткие, чем в исходном I (2,689 Å) и промежуточно образующихся треугольных кластерах II и IIa, вероятно, за счет последовательного удаления объемистых трет-бутильных групп. Отметим, что в качестве источников фрагмента $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{S}_3$ могут также выступать ранее изученные в нашей лаборатории металлотреугольники $\text{QMn}(\text{CO})_3$ и металлоспираны Q_2Mn и Q_2Fe , которые в реакции с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ подвергаются переметаллированию с образованием III. Во всех этих случаях процесс идет с потерей CMe_3 .

Иначе идет реакция $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с Q_2Ni , в которой, наряду с III, получился кластер-металлобабочка $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\text{Cr}_2\text{S}_3\text{-Co}_2(\text{CO})_4$ (V), трет-бутилированный в одном из колец:

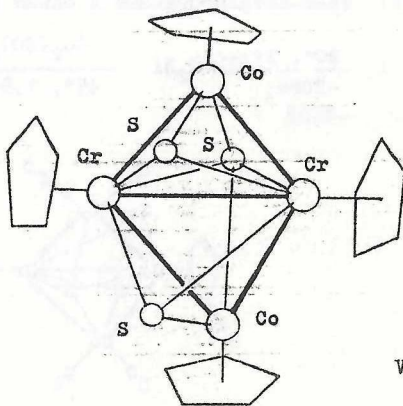


R = CMe_3



Хотя неизвестен механизм такого необычного переноса трет-бутильного радикала от тиолатной группы в кольцо, однако можно полагать, что в этом случае важную роль играет атом Ni в исходном металлоспирани, поскольку атомы Mn и Fe такого действия не производят. В У реализуется заслоненная конформация колец у атомов Cr и имеется прочный остов Cr_2Co_2 (Co-Cr 2,623 Å, Cr-Cr 2,551 Å). Таким образом, природа заместителей (H, Me, t-Bu) в кольцах почти не влияет на геометрию металлоостова.

Существенных изменений геометрии металлоостова можно было ожидать при введении избыточных электронов (всего - свыше 62), например, после формальной замены двух 13-электронных фрагментов $Co(CO)_2$ на 14-электронные фрагменты $CrCo$. Такой 64-электронный кластер был получен в виде коричнево-зеленых призм реакцией $CrCo(C_5H_6)$ с I в кипящем толуоле:



Однако рентгеноструктурный анализ VI показал, что все изменения происходят на связях с участием атомов кобальта, тогда как геометрия биядерного фрагмента $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{S}_3$ практически совпадает с найденной в III (табл. I) ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,551(1), $\text{Cr}-(\mu_3-\text{S})$ 2,261(2) - 2,274(2), $\text{Cr}-(\mu_4-\text{S})$ 2,276(2) Å). В то же время на 0,04 Å удлиняются выравненные связи $\text{Co}-\text{Cr}$ (2,651(1) - 2,675(1) Å) и на 0,06 Å - связи $\text{Co}-(\mu_4-\text{S})$ (2,258(2) - 2,262(2) Å), хотя на 0,03 Å укорачиваются связи $\text{Co}-(\mu_3-\text{S})$. Основное же разрыхляющее влияние избыточных электронов проявляется в заметном ослаблении связей $\text{Co}-\text{C}_5\text{H}_5$ ($\text{Co}-\text{C}$ в среднем 2,13(1) Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов Co и C (1,29 + 0,74 = 2,03 Å) или с длинами связей $\text{Co}-\text{C}_{\text{Cr}}$ в известном электроннасыщенном комплексе $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ph})$ (2,06 Å) / M.R.Churchill, R.Mason, Proc. Chem. Soc., 1963, 112 /. Таким образом, верхние заполненные орбитали кластера VI в значительной степени включают орбитали атомов кобальта. Каждый из них находится в 19-электронном окружении (по 5 электронов подают кольца Cr и по 5 электронов от связывания с атомами серы и хрома) и должен быть парамагнитным (со спином 1/2). Однако кластер VI диамагнитен, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами за счет мостиков $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Co}$ и $\text{Co}-\text{S}-\text{Cr}-\text{S}-\text{Co}$. Отметим, что дальнейшее увеличение числа электронов в "металлобочке" до 66, например, путем замены 14-электронных групп CoCr на 15-электронные фрагменты NiCr в известном кластере $\text{CrNi}(\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{S}_3)\text{NiCr}$ (VII) / A.A.Pasynakii, I.L.Eremenko, O.G.Ellert, V.M.Novotortsev, Yu.V.Rakitin, V.T.Kalinnikov, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, J.Organometal.Chem., 1982, 234, ³¹⁵⁻/₃₂₂ / приводит к дальнейшему разрыхлению связей $\text{Ni}-\text{Cr}$ и $\text{Ni}-\text{S}$ и связей $\text{Ni}-\text{Cr}$ (одна связь $\text{Ni}-\text{Cr}$ из каждой

Таблица I. Основные геометрические параметры и магнитные свойства кластеров-обочек

Параметр	Соединения				
	III	IV	V	VI	VII
Ст-Ст (A)	2,544	2,544	2,551	2,585	2,620
Ст-М (A)	2,617-2,622	2,614-2,636	2,615-2,640	2,651-2,675	2,620-2,844
Ст-(M ₃ -S)	2,226-2,280	2,256-2,270	2,250-2,268	2,261-2,274	2,23-2,27
Ст-(M ₄ -S)	2,314-2,339	2,318-2,340	2,323-2,336	2,276	2,26
М-(M ₃ -S)	2,135-2,224	2,182-2,183	2,169-2,171	2,136-2,139	2,16
М-(M ₄ -S)	2,196-2,213	2,196-2,198	2,198-2,202	2,258-2,262	2,30
М-С(C ₅ H ₄ R)	-	-	-	2,113	2,17
Угол между крыльями Ст ₂ М	124,2	124,8	125,0	128,0	127,0
Магнитные свойства	диамагнитен	диамагнитен	диамагнитен	диамагнитен	антиферро- магнитен
					-2J = 418 _{см} ⁻¹

Все магнитные измерения проведены к.х.н. О.Г.Эллерт и к.ф.-м.н. В.М.Новоторцевым

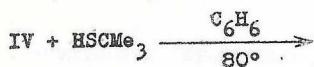
в ИОНХ АН СССР

пары удлинена до 2,844 Å по сравнению с короткой связью 2,620 Å; длины связей Ni-S в среднем 2,30 Å; Ni-S в среднем 2,17 Å). При этом фрагмент $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{S}_3$ почти не изменяется (незначительно увеличена связь Cr-Cr до 2,620 Å). Кластер должен содержать по 2 неспаренных электрона на двух парамагнитных центрах (атомах никеля) и их взаимодействие описывается димерной моделью с величиной обменного параметра $-2J = 418 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, за счет направленного изменения числа избыточных электронов в металлоостове можно регулировать геометрию кластеров-металлобачек и их магнитные свойства.

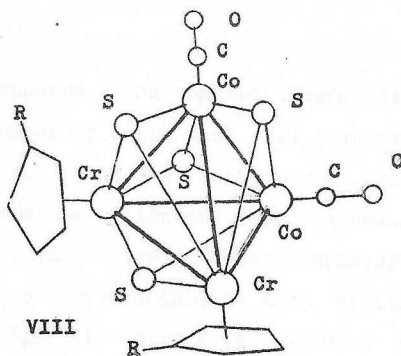
2. Синтез, строение и свойства сульфидмостиковых кластеров с металлогетраэдрическим остовом.

Описанный выше направленный синтез кластеров-"бачек" с остовом $\text{Cr}_2\text{M}_2\text{S}_3$ позволяет также направленно получать кубаноподобные кластеры с каркасом $\text{Cr}_2\text{M}_2\text{S}_4$. Ввести четвертый атом серы в остов кластера IV удается за счет обработки трет-бутилмеркаптаном, который легко теряет радикал CMe_3 . Его реакция с IV при кипячении в бензоле проходит с частичным декарбонилированием и образованием кластера $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\text{M}_3-\text{S})_4\text{Co}_2(\text{CO})_2$ (VIII):

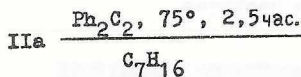


R = Me

$\nu_{\text{CO}} 1940, 1960 \text{ см}^{-1}$



60-электронный кластер VIII диамагнитен и должен иметь прочный тетраэдрический металлоостов Cr_2Co_2 . Отметим, что недавно такая геометрия установлена для его аналога $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_2$ /Z.Naturforsch., 1985, 40b, 923-926 /. При формальной замене одного фрагмента $\text{Co}(\text{CO})$ на изоэлектронный фрагмент $\text{Cr}'\text{Cr}$ ($\text{Cr}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$) возникает также 60-электронный кластер $\text{Cr}'_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}(\text{CO})$ (IX). Он был получен путем частичного связывания атомов Co в треугольном кластере IIIa дифенилацетиленом:



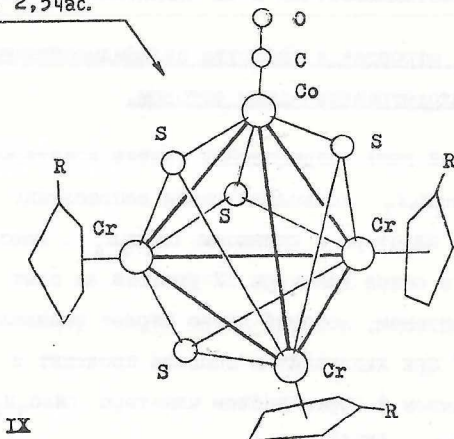
R = Me

Cr-Cr 2,816(2)

Cr-Co 2,692(2)

Cr-S 2,263(3)

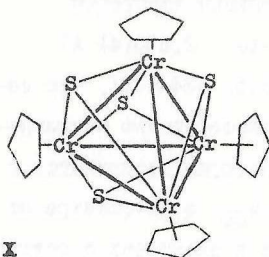
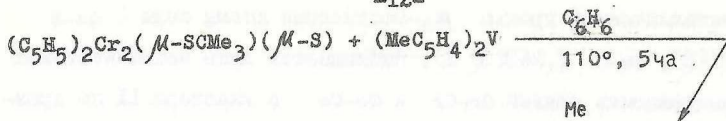
Co-S 2,171(3)



Соответствующая реакция для комплексов, содержащих незамещенный лиганд C_5H_5 , была ранее проведена в нашей лаборатории Г.Ш.Гасановым и целью синтеза IX была оценка влияния метильных заместителей в кольцах на электронные и геометрические характеристики тетраэдрических кластеров. Оказалось, что IX содержит прочный тетраэдрический остов с ординарными связями Cr-Cr (2,816(2) Å) и Cr-Co (2,692(2) Å) и имеет над каждой

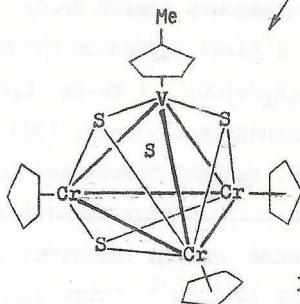
триметаллической гранью μ_3 -мостиковые атомы серы (Co-S 2,171(3), Cr-S 2,263(3) Å). Наблюдается лишь незначительная разрыхленность связей Cr-Cr и Cr-Co в кластере IX по сравнению с ранее изученным циклопентадиенильным кластером $\text{Cr}_3\text{Cr}_3\text{S}_4\text{Co}(\text{CO})$ (Cr-Cr 2,810(4), Cr-Co 2,650(4) Å) /Координационная химия, 1984, т.10, вып.5, 634-645/, что вероятно, вызвано повышенной донирующей способностью метилированных циклопентадиенильных лигандов, которая проявляется в понижении частоты валентных колебаний ν_{CO} в ИК-спектре от 1940 до 1900 cm^{-1} . Таким образом, как и в кластерах с остовом "металлобочки", заместители в циклопентадиенильных лигандах мало влияют на геометрию металлтетраэдрических кластеров.

Дальнейшей формальной замене последнего фрагмента $\text{Co}(\text{CO})$ на CrCr соответствуют известные 60-электронные гомоядерные кластеры $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (X) и $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (Xa) (Xa: Cr-Cr 2,822; Cr-S 2,25 Å /Координационная химия, 1984, т.10, вып.5, 634-645/). Отметим, что хотя синтез X из Cr_2Cr и S_8 был описан много лет назад /E.O.Fischer, K.Ulm, P.Kuzel, Z.Anorg.Allg.Chem., 1962, 319, 253-265 /, его структура до наших работ не была охарактеризована. Поэтому особый интерес представляет продукт реакции I с $\text{Cr}'_2\text{V}$, который является сокристаллизатом 60-электронного гомоядерного кластера X с 59-электронным гетерометаллическим кластером $\text{Cr}'\text{V}(\text{CrCr})_3(\mu_3\text{-S})_4$ (XI). Как известно, X диамагнитен, а XI должен содержать один неспаренный электрон, что соответствует наблюдаемому магнитному моменту $M_{\text{эфф.}} = 1,71$ М.Б. для сокристаллизата X·XI ($M_{\text{эфф.}}$ не зависит от температуры). К сожалению, недостаточно хорошее качество монокристаллов сокристаллизата X·XI не позволило с высокой точностью определить геометрические параметры



X

Cr-Cr 2,821(9)
Cr-S 2,238(14)

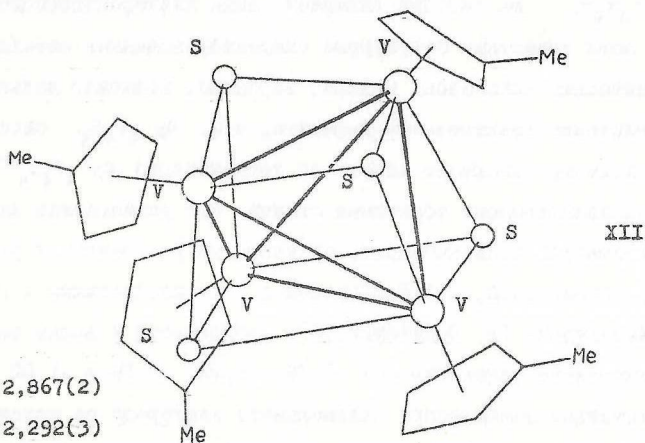
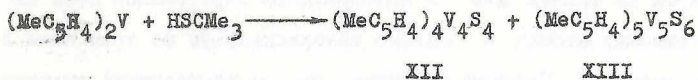


XI

Cr-Cr 2,885(9)
Cr-V 2,918(9)
Cr-S 2,26(1)
V-S 2,30(1)

кластера XI с остовом VCr_2 , однако атомы ванадия четко локализованы благодаря их связанности с лигандами Cr^I . Оба кластера X и XI имеют прочные тетраэдрические остовы с одинарными связями Cr-Cr и Cr-V, поддерживаемые μ_3 -мостиковыми атомами серы над каждой гранью. Отметим укороченность связей Cr-S (2,26 Å) и V-S (2,30 Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов M и S (1,04 Å для S; 1,46 и 1,49 Å для M = Cr или V, соответственно). Это указывает на значительный вклад дополнительного π -связывания $\bar{S}-M$. Поэтому взаимодействие M-M может иметь слаборазрыхляющий характер и электронный дефицит в кластере XI не только не ослабляет связывание в металлоостове, но должен даже упрочнять связи M-M. В частности, все II-электронные фрагменты $(MeC_5H_4)Cr$ в X можно формально заменить на IO-электронные фрагменты $(MeC_5H_4)V$

перейдя к 56-электронному металлтетраэдру. Соответствующий кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$ (XII) образуется в виде коричневых кристаллов в реакции $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$ с HSCMe_3 (одновременно возникает кластер, содержащий 5 атомов ванадия):

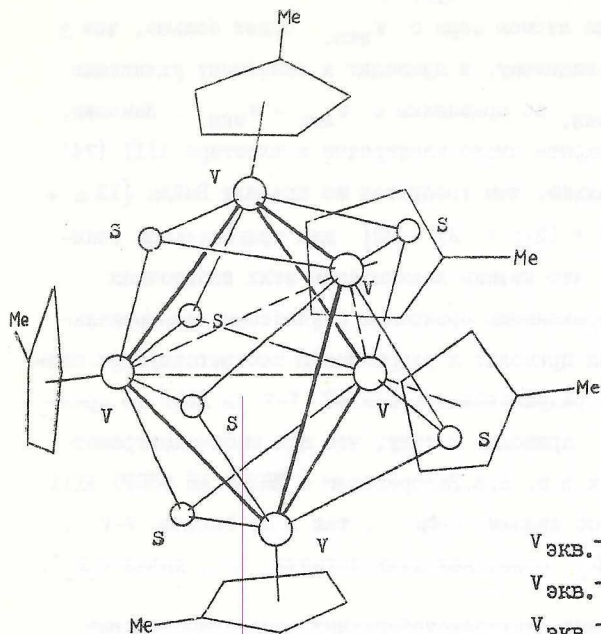


Кластер XII парамагнитен и значение $\mu_{\text{эфф.}} = 2,67$ М.Б. близко к чисто спиновому для двух неспаренных электронов. Металлоостов XII построен как правильный тетраэдр с короткими связывающими расстояниями V-V (2,867 Å). Связи V-S (2,292 Å) сильно укорочены по сравнению с 2,6 Å для суммы ковалентных радиусов V и S, в соответствии с заметным двое связыванием $\overset{\curvearrowright}{\text{V-S}}$.

Представление о значительном вкладе π -связывания $\overset{\curvearrowright}{\text{S-M}}$ подтверждается данными о распределении электронной плотности

в Ха и XII, полученными совсем недавно Ю.Т.Стручковым и М.Ю.Антипиным в ИНЭОС АН СССР в результате прецизионного рентгеноструктурного исследования наших объектов / Доклады АН СССР, 1985, 285, №6, 1413-1418/. Наблюдаются сильные максимумы на связях М-S и неподеленные электронные пары на мостиковых атомах S сильно делокализованы по трем ближайшим атомам М. Следует отметить, что 56 -электронный кластер $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4$ на сегодня является самым электронодефицитным из всех известных структурно охарактеризованных металлоорганических кластеров. Однако, вероятно, возможно дальнейшее увеличение электронного дефицита, т.к. $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4$ способен к обратимому окислению вплоть до тетракатиона $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4^{4+}$ в 4 одноэлектронные обратимые стадии. Это установлено данными циклической вольтамметрии, полученными в совместной работе с А.Г.Согомоновой, Н.Т.Берберовой и С.А.Склябистиним в СОГУ им. К.Хетагурова (г. Орджоникидзе): наблюдаются 4 волны электрохимического окисления при $-1,16$, $-0,22$, $+0,56$ и $+1,02$ В (относительно насыщенного каломельного электрода на платиновом игольчатом электроде в ДМФА, фоновый электролит NaBF_4).

Как отмечалось выше, наряду с тетраэдерным кластером XII в реакции HSCMe_3 с $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$ образуется пентаэдерный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_5\text{V}_5\text{S}_6$ (XIII), который был отделен от XII с помощью хроматографии на Al_2O_3 и выделен в виде коричневых кристаллов (рис. 1). Диамагнитный XIII имеет остов тригональной бипирамиды с тридентатными мостиковыми атомами серы над каждой гранью. При этом связи V-V в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды (в среднем $3,205$ А) заметно разрыхлены по сравнению с ординарными связями $V_{\text{акс.}} - V_{\text{экв.}}$ ($3,067$ А). Разрыхлены также связи $V_{\text{экв.}} - S$ ($2,396$ А) по



$V_{\text{экр.}}-V_{\text{экр.}}$	3,206(2)
$V_{\text{экр.}}-V_{\text{акс.}}$	3,067(2)
$V_{\text{экр.}}-S$	2,396(3)
$V_{\text{акс.}}-S$	2,226(3)

Рис. I. Строение $(MeC_5H_4)_5V_5S_6$ (XIII)

сравнению с $V_{\text{акс.}}-S$ (2,226 Å), хотя те и другие сильно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов V и S. Отметим, что в XIII 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 $S-V_{\text{экр.}}$, что приводит к заметному удлинению последних по сравнению с $S-V_{\text{акс.}}$. С другой стороны, каждый атом $V_{\text{экр.}}$ связан с 4 атомами серы, тогда как каждый $V_{\text{акс.}}$ - только с тремя атомами серы. В результате суммарное дополнительное

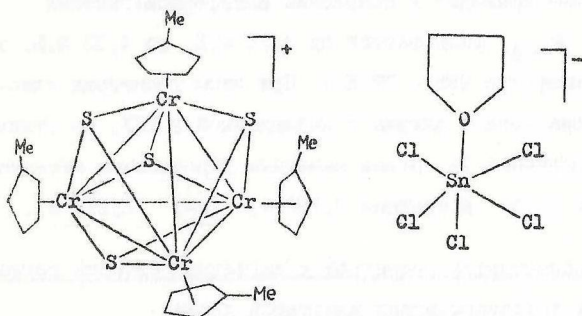
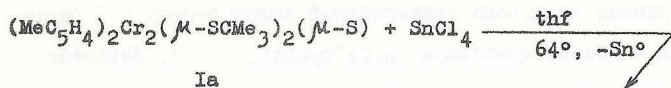
χ - взаимодействие атомов серы с $V_{\text{экв}}$. будет больше, чем у $V_{\text{акс}}$, что, по-видимому, и приводит к заметному удлинению связей $V_{\text{экв.}} - V_{\text{экв.}}$ по сравнению с $V_{\text{акс.}} - V_{\text{экв.}}$. Наконец, отметим, что суммарное число электронов в кластере XIII (74) на 2 электрона больше, чем требуется по правилу Вейда $[12n + (2n + 2) = 12 \cdot 5 + (2 \cdot 5 + 2) = 72]$ для тригональной бипирамиды. Возможно, что именно локализация этих избыточных электронов на разрыхляющих орбиталях с участием экваториальных атомов ванадия приводит к разрыхлению соответствующих связей. Отметим, что разрыхленность связей V-V в XIII по сравнению с $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4$ приводит к тому, что при масс-спектрометрии (выполненной к.х.н. Д.В. Загоревским в ИХЭОС АН СССР) XIII расщепляется как по связям V-Cr', так и по связям V-V, тогда как $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4$ отщепляет лишь лиганды Cr', давая V_4S_4^+ .

3. Синтез и строение электрондефицитных сульфидмостиковых тетрахромовых кластеров.

В связи с устойчивостью электрондефицитных ванадий-содержащих кластеров представлялось интересным изучить катионные тетраэдрические комплексы хрома в сопоставлении с нейтральными $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$. Мы нашли, что последний, подобно $\text{Cr}'_4\text{V}_4\text{S}_4$, легко окисляется электрохимически в 4 одноэлектронные обратимые стадии в ДМФА или в ацетонитриле, давая анодные волны при потенциалах -1,08, -0,16, +0,50 и +1,4 В (последняя волна видна лишь для процесса в MeCN).

Ввиду столь легкого окисления $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ неудивительно образование его монокатиона $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4^+$ в сочетании с анионом $(\text{SnCl}_5\text{thf})^-$ при попытке получения гетерометаллического кластера в реакции Ia с SnCl_4 в кипящем THF (SnCl_4 высту-

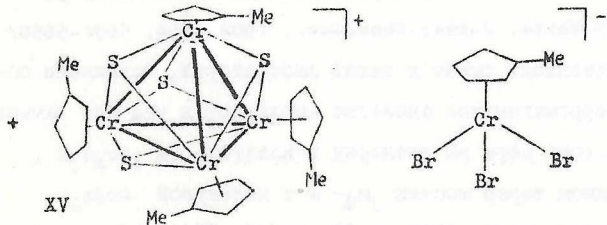
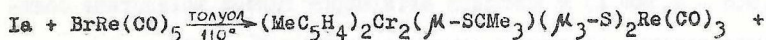
пает в роли окислителя, превращаясь в SnCl_2):



XIV

59-электронный кластер XIV содержит один неспаренный электрон ($\mu_{\text{эфф.}} = 1,84$ М.Б. и не зависит от температуры). При этом геометрия катиона отличается от нейтрального кластера Ia небольшим, но отчетливым сжатием остова Cr_4S_4 (связи Cr-Cr в среднем 2,807 Å, Cr-S 2,241 Å).

Такой же катион образуется в сложной реакции Ia с $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ (наряду с ранее описанным треугольным кластером $\text{Q'Re}(\text{CO})_3$):



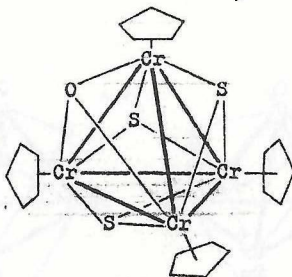
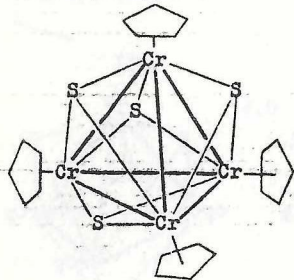
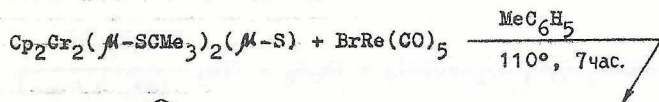
XV

В этом случае противоположном кластерного катиона $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4^+$ является парамагнитный анион $(MeC_5H_4)CrBr_3^-$, содержащий три неспаренных электрона (аналогичный анион $CrCrCl_3^-$ ранее наблюдался в ионном комплексе $Cr_2Cr^+CrCrCl_3^-$). Вероятно, именно катион-анионное взаимодействие двух парамагнитных частиц в кристалле приводит к появлению антиферромагнитных свойств XV ($\mu_{эфф.}$ уменьшается от 4,75 М.Б. до 4,32 М.Б. в интервале температур 295 - 77 К). При этом геометрия кластерного катиона, хотя и близка к наблюдаемой в XIV, но отличается от нейтрального Ха более заметным упрочнением металлоостова Cr_4 ($Cr-Cr$ в среднем 2,791 Å, $Cr-S$ 2,288 Å).

4. Синтез и особенности геометрии и магнитных свойств гетеромостиковых тетраэдрических кластеров хрома.

Как следует из вышеприведенных данных, все тетрасульфидные гомометаллические (тетрахромовые или тетраванадиевые кластеры) имеют металлоостовы в виде правильных тетраэдров и являются диамагнитными (при 60-электронной конфигурации) или парамагнитными (при 59- или 56-электронной конфигурации металлоостова). В то же время известно, что в 60-электронном кластере $Cr_4Cr_4O_4$ металлоостов сильно искажен ($Cr-Cr$ 2,702 - 2,900 Å, $Cr-O$ 1,918 - 1,949 Å) и комплекс антиферромагнитен вследствие сближения верхних занятых и нижних вакантных МО /F.Bottomley, D.E.Paulz, P.S.White, J.Amer.Chem.Soc., 1982, 104, 5651-5658/ Как было установлено ранее в нашей лаборатории, искажение остова и антиферромагнитные свойства наблюдаются уже при замене даже одного атома серы на кислород в кластере $Cr_4Cr_4S_3O$, координированном через мостик $\mu_4^- S$ с молекулой $CuBr_2$ /Координационная химия, 1984, т.10, вып.5, 634-645/

Мы нашли, что гетеролигандное сера-кислородное окружение тетрахромоваго остова является весьма типичным, не требует дополнительной координации кислоты Льюиса и возникает даже в отсутствие явных источников атома кислорода, например, в реакции I с $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ в толуоле, приводящей к образованию монокристаллического сокристаллизата $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_3\text{O}$ (XVI). Этот результат отличается от полученного в вышеописанной реакции $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ с Ia, вероятно, вследствие разной реакционной способности и растворимости кластеров, содержащих или не содержащих метильные группировки в циклопентанильном лиганде. Несмотря на малый выход сокристаллизата $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_3\text{O}$, его образование дало уникальную возможность провести корректное сопоставление структур гомо- и гетеромостиковых тетраэдров.



XVI

Cr-Cr 2,841(4)

Cr-S 2,259(6)

Cr-Cr(S) 2,836(4)

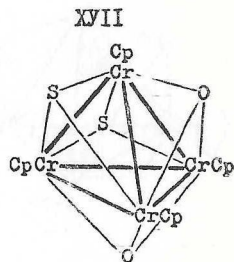
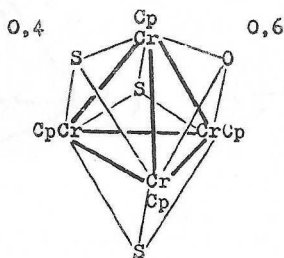
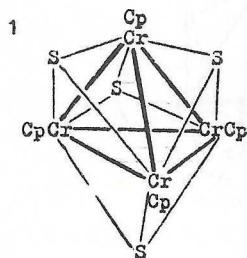
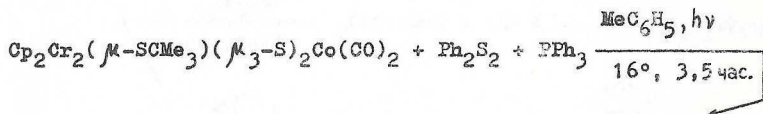
Cr-Cr(O) 2,700(4)

Cr-O 1,946(13)

Cr-S 2,259(6)

Оказалось, что остов диамагнитного кластера $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ в составе сокристаллизата XVI представляет собой правильный тетраэдр (Cr-Cr 2,841 Å, Cr-S 2,259 Å), тогда как появление одного атома кислорода (Cr-O 1,946 Å) вместо атома серы вызывает сильное искажение металлоостова: расстояния Cr-Cr при кислородмостиковой грани укорачиваются, в среднем, до 2,700(4) Å по сравнению с остальными связями Cr-Cr (в среднем 2,836(4) Å). При этом кластер $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_3\text{O}$ в составе XVI проявляет антиферромагнитные свойства ($\mu_{\text{эфф}}$ для XVI уменьшается от 4,09 до 2,89 М.Б. в интервале температур 296 - 77 К).

Наконец, сразу три типа тетраэдрических кластеров хрома, упакованных в одном кристалле, возникли при попытке получить производные треугольного кластера $\text{Co}(\text{CO})_2$ за счет связывания атомов Co дифенилдисульфидом и трифенилфосфинном:



Cr-Cr 2,842(7)

Cr-S 2,252(10)

Cr-Cr 2,714(7)-2,869(7)

Cr-S 2,276(7)

Cr - S 2,276(10)

Cr-O 1,932(7)

Cr - O 1,92(3)

Образующийся сокристаллизат $(C_5H_5)_4Cr_4S_4 \cdot 0,4 (C_5H_5)_4Cr_4S_3O$
 $0,6 (C_5H_5)_4Cr_4S_2O_2$ (XVII) содержит два кластера с остовами
 Cr_4S_4 и Cr_4S_3O , геометрия которых практически такая же
как в XVI (Cr_4S_4 : Cr-Cr 2,842 Å, Cr-S 2,252 Å; Cr_4S_3O :
Cr-Cr 2,809 Å, Cr-Cr при кислородмостиковой грани 2,732 Å,
Cr-S 2,276 Å, Cr-O 1,932 Å). Третий кластер имеет остов
 $Cr_4S_2O_2$, причем его металлоостов, по сравнению с $Cr_4Cr_4S_3O$
остается неизменным при замене второго атома серы на кислород,
который располагается на оси, проходящей через центр грани
 Cr_3 , но приближен к этой грани на 0,546 Å по сравнению с
атомом серы. По-видимому, не исключено существование кластера
 $Cr'_4Cr_4O_3S$, дополняющего наш ряд гетеротетрамостиковых кла-
стеров $Cr'_4Cr_4S_4$, $Cr'_4Cr_4S_3O$, $Cr'_4Cr_4S_2O_2$... $Cr'_4Cr_4O_4$,
тем более, что по данным циклической вольтамметрии редокс-
свойства крайних членов ряда отличаются не очень сильно

	E_a (в ДМФА)			
$Cr'_4Cr_4S_4$	-1,08	-0,16	+0,50	+1,4 ^ж
$Cr'_4Cr_4O_4$	-1,26	-0,58	+0,32	ж ^ж

(^жволна видна лишь в MeCN ; волна в ДМФА не видна).

К сожалению, самый интригующий для химика вопрос об источнике атомов кислорода выяснить пока не удалось. Из всех экспериментов следовало, что образование гетеромостиковых кластеров идет в присутствии гетерометаллов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{IV} , Co^{II} , Re^I). Наиболее естественным является предположение о гидролизе сульфидмостиковых кластеров следами влаги в реакционной смеси. Однако специально проведенная реакция Ia с влажным $Re_2(CO)_{10}$ привела, наряду с образованием вышеупомянутого треугольного кластера $Q'Re(CO)_3$, только к кристаллогидрату $Cr'_4Cr_4S_4 \cdot I^{2/3} H_2O$ (XVIII), в котором молекулы воды связаны между собой

слабыми водородными связями и отделяют друг от друга тетраэдрные кластеры хрома. При этом практически не изменяется геометрия кластерного остова Cr_4S_4 ($Cr-Cr$ 2,842(2) Å, $Cr-S$ 2,245(2) Å) по сравнению с Cr_4 , что, по-видимому, означает малое влияние упаковки в кристаллической решетке.

Выводы

1. Впервые направленно синтезирован структурно охарактеризованный ряд тетраэдрных гетерометаллических кластеров с остовом "металлобобочек" $(RC_5H_4)_2Cr_2(\mu_3-S)_2(\mu_4-S)M_2L_2$ ($R = H$, $ML = Co(CO)_2$; $R = Me$, $ML = Co(CO)_2$; $R = H$, $R = t-Bu$, $ML = Co(CO)_2$; $R = H$, $ML = (C_5H_5)Co$).

Показано, что геометрия кластерного остова почти не зависит от заместителей в циклопентадиенильных кольцах при атомах хрома, но сильно меняется при введении избыточных электронов в металлоостов.

2. На примере превращения $Cr_2Cr_2S_3Co_2(CO)_4$ в $Cr_2Cr_2S_4Co_2(CO)_2$ впервые показана возможность направленного перехода от гетерометаллобобочки к гетерометаллотетраэдру.

3. Синтезирован рентгеноструктурно охарактеризованный ряд металлотетраэдрических кластеров $(RC_5H_4)_4M_4S_4^{n+}$ ($M_4 = Cr_4$, $n = 0$; $M_4 = Cr_4$, $n = 1$; $M_4 = Cr_3V$, $n = 0$; $M_4 = V_4$, $n = 0$) содержащих 60, 59 и 56 электронов. Показано, что электронный дефицит в таких системах приводит не к ожидаемому разрыхлению, а к упрочнению металлоостова, вероятно, вследствие вклада π -связывания $\overset{\curvearrowright}{S-M}$.

4. Исследован ряд тетраэдрических гетеромостиковых кластеров $(C_5H_5)_4Cr_4S_{4-n}O_n$ ($n = 0, 1$ или 2). Показано, что замена

первого атома серы на кислород существенно искажает остоу кластера, но дальнейших изменений при введении второго атома кислорода не происходит. При этом отмечено появление антиферромагнитных свойств у всех кислородсодержащих тетраэдров, вероятно, за счет сближения верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей.

5. Впервые синтезирован структурно охарактеризованный пентаядерный кластер $\text{Sr}'_5\text{V}_5\text{S}_6$, имеющий геометрию тригональной бипирамиды, в которой разрыхлены связи $V_{\text{экр.}} - V_{\text{экр.}}$ по сравнению с $V_{\text{акс.}} - V_{\text{экр.}}$, вероятно, вследствие вклада дополнительного π -связывания $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}-\text{V}$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. И. Л. Еременко, А. А. Пасынский, А. С. Катутин, О. Г. Эллерт, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, "Синтез и молекулярная структура электронодефицитного парамагнитного кластера $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4$ ", Изв. АН СССР серия хим., 1984, 1669-1670.
2. А. А. Пасынский, И. Л. Еременко, Б. Оразсахатов, А. С. Катутин, Ю. Т. Стручков, В. Е. Шкловер, "Направленный синтез и регулирование геометрии гетерометаллических кластеров", Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Уфа, июнь 1985 г.
3. И. Л. Еременко, А. А. Пасынский, Б. Оразсахатов, А. С. Катутин, В. М. Новоторцев, О. Г. Эллерт, Ю. Т. Стручков, В. Е. Шкловер, О. Ю. Охлобыстин, Н. Т. Берберова, А. Г. Согомонова, Г. Ш. Гасанов, Т. Х. Курбанов, "Синтез, строение, магнитные свойства и электрохимическое окисление тетраэдрических циклопентадиенильных

кластеров металлов с сульфидными и кислородными мостиками", Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Уфа, июнь 1985 г.

4. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, Б.Оразсахатов, А.С.Катугин, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Зависимость геометрии тетраэдрических циклопентаденилхромсульфидных кластеров от электронного строения металлоостова", Тезисы докладов VI Европейской конференции по металлоорганической химии, Рига, сентябрь 1985 г.

Т 06744 от.16.01.1987г
ЗАК.49 ТИР.100
ТИПОГРАФИЯ МГИ