

ОХН

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

На правах рукописи

УДК 541.49.057.02:546.76.21

Нефёдов Сергей Евгеньевич

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-ТРЕТ-БУТИЛАТА
ХРОМА

(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 - 1988

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

Научные руководители: доктор химических наук
А.А.Пасинский
доктор химических наук
И.Л.Еременко

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Б.М.Булычев
доктор химических наук
Г.М.Ларин

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

Защита диссертации состоится "____" _____ 1988 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.Курнако-
ва АН СССР по адресу: 117907, Москва, ГСП-I, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан "____" _____ 1988 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук *И.Ф.Аленчикова* И.Ф.Аленчикова

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. Одной из актуальных задач химии кластеров является изучение реакционной способности таких соединений по отношению к донорам или акцепторам электронов, исследование строения образующихся продуктов реакции, и, соответственно, определение причин, изменяющих связывание металл-металл и металл-лиганд. Решение таких задач даже для отдельных типов кластерных систем на молекулярном уровне позволяет приблизиться к пониманию механизмов химических превращений, происходящих, например, в металлоферментах или катализаторах с кластерной природой активных центров, прямое структурное исследование которых в настоящее время практически невозможно.

С этой точки зрения удобным объектом такого исследования является комплекс $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-OSe_3)_2$, впервые описанный М. Чисхоломом и Ф. Коттоном и являющийся, по мнению авторов, моделью активной части промышленного катализатора полимеризации этилена. Кроме того, важной особенностью этого соединения является наличие антиферромагнитных свойств в сочетании с коротким связывающим расстоянием Cr - Cr ($2,635 \overset{O}{\text{Å}}$), что позволяет эффективно использовать магнетохимические методы для оценки взаимодействия металл-металл.

Цель работы. Изучение реакций $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-OSe_3)_2$ с галогенсодержащими углеводородами, дисульфидами, халькогенами, карбонилами и циклопентадиенилкарбонилами металлов, определение строения продуктов реакций и установление корреляций между их геометрией, электронным строением и магнитными свойствами.

Научная новизна и практическая ценность. Получено 16 новых соединений на основе $Cr_2Cr_2(\mu-OSe_3)_2$ ($Cr = \text{M} - C_5H_5$) (I), из которых 8 охарактеризовано данными рентгеноструктурного анализа.

На основании полученных результатов установлено последовательное разрыхление связи Cr - Cr при переходе системы от Cr (II) - Cr (II) в I (2,635 Å) через Cr(III) - Cr(II) в Cr₂Cr₂(μ-OSMe₃)₂[OSCo₃(CO)₉] (2,766 Å) к Cr(III)- Cr(III) в Cr₂Cr₂(X)₂(μ-OSMe₃)₂ (X=Cl, Br, J, 1/2 S₄, OSMe₃; 2,9 -3,0 Å). Оно коррелирует с ослаблением антиферромагнитного обмена (-2J , соответственно, равно 246 см⁻¹, 180 см⁻¹ и 70+ 160 см⁻¹). Синтезирован треугольный кластерный катион Cr₃Cr₃(μ₃-O)(μ-OSMe₃)₃⁺ с электронодефицитным остовом (45 электронов). Предполагено, что причиной его устойчивости является дополнительное π-взаимодействие неподеленных электронных пар мостиковых атомов кислорода с полузаполненными орбиталями атомов хрома. На примере кластеров Cr₄Cr₄E₄ с металлотетраэдрическим остовом показано разрыхление связей металл-металл от 2,821 до 3,015 Å при переходе от E= S к E=Se .

При изучении взаимодействия I с Co₂(CO)₈ впервые получен кластер Cr₂Cr₂(μ-OSMe₃)₂[OS-Co₃(CO)₉], в котором трикобальтовая система связана с одним атомом хрома бидерной разновалентной системы через атом кислорода тридентатно-мостиковой группы CO. Ранее подобный тип изокарбонильной координации CO-группы с атомом хрома был неизвестен. По данным ИК-спектроскопии предположено образование кластера с изокарбонильной координацией фрагмента CrMo(CO)₃, что важно для катализа реакции Фишера-Тропша.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на III Всесоюзной конференции по химии кластеров (г.Одесса, 1987 г.), на XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (г.Красноярск, 1987 г.), на VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (г. Ростов на Дону, 1987 г.), на Всесоюзных семинарах по химии

кластеров (г.Москва, МГУ, 1986-1988 г.). Работа отмечена третьей премией на конкурсе научных работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР в 1987 году.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 2 статьи и 4 тезисов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, выводов, экспериментальной части и библиографии (наименований). Общий объем страниц, в том числе рисунков и таблиц.

На защиту выносятся результаты исследования химического поведения биядерного антиферромагнитного циклопентадиенил-алкоксидного комплекса Cr (II) по отношению к галогенуглеводородам, халькогенам, карбонилу кобальта и циклопентадиенил-трикарбонилу молибдена и выявление корреляций между связыванием металл-металл и электронным строением образующихся соединений.

Основное содержание работы.

Биядерный комплекс $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2(\text{Cr}=\text{I}-\text{C}_5\text{H}_5)$, образующийся в реакции Cr_2Cr и $\text{I}(\text{OCMe}_3)_2$ (М.Н. Chisholm et al., *Inorg. Chem.* 1979, v. 18, p. 120.), является представителем редкого класса соединений, в которых сочетается прямое связывание металл-металл ($2,635 \text{ \AA}$) и антиферромагнитные свойства ($M_{\text{эфф.}} \text{ I, 88 (333,5 K) - I, 49 (214 K)}$) М.Б., $-2J = 246 \text{ см}^{-1}$)*. При этом по данным расчета РМХ** магнитное состояние I с локальными спинами атомов хрома

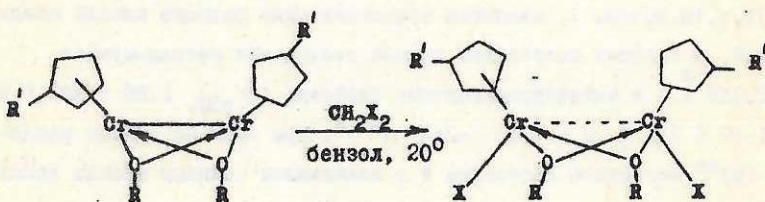
* Все магнетохимические исследования и расчеты проведены к.ф.-м.н. В.М.Новоторцевым и к.х.н. О.Г.Элерт (ИОНХ АН СССР)

** Все квантово-химические расчеты проведены к.х.н. А.Ф.Шестаковым (ОИХФ АН СССР)

$3/2$ соответствует наименьшей энергии. Это означает, что каждый атом Cr (II) имеет по три полузаполненные орбитали. Мы предположили, что именно эти орбитали должны определять химические свойства I, подобно тому, как это происходит в случае ванадоцена Cr_2V , в котором атом V (II) также имеет три полузаполненные орбитали. При этом нелинейность фрагмента CrCrCrCr (углы(центр Cr) - CrCrCr $143,9$ и $146,3^\circ$) в комплексе I приводит к значительному смешиванию d-орбиталей, участвующих в связывании Cr-Cr, и, значит, следует ожидать чувствительности связи металл-металл к изменениям лигандного окружения атомов хрома.

Взаимодействие $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (I) с CH_2X_2 (X=Cl, Br, J) и E_2Ph_2 (E = S, Te).

I или его метилированный аналог Ia легко галоидируется при действии CH_2X_2 при комнатной температуре в бензоле с образованием биядерных комплексов $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (II-IV; X=Cl, Br, J, соответственно) или $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (V; Cr= MeC_5H_4 , X=Cl) (реакции проводили в типичных условиях галоидирования Cr_2V с образованием Cr_2VI):



R = CMe_3

R' = H (I), Me (Ia)

II-IV, R' = H, X = Cl, Br, J.

V, R' = Me, X = Cl

$\bar{\text{II}}-\bar{\text{V}}$ имеют близкие ИК-спектры, а в масс-спектрах^{ЖКЖ} дают пики, соответствующие по составу продукту отщепления одного атома галогена $(\text{P-X})^+$. По данным рентгеноструктурного анализа^{ЖКЖЖ} комплексы $\bar{\text{II}}-\text{IV}$ имеют близкую геометрию (рис. I, табл. I) с весьма малой зависимостью расстояний $\text{Cr}-\text{Cr}$ от природы X. В то же время для $\bar{\text{II}}-\text{IV}$ наблюдается резкое разрыхление связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ по сравнению с I, причем величины обменных параметров $-2J$, рассчитанные для этих комплексов, указывают на очень слабое прямое перекрывание d-орбиталей атомов хрома. Хотя в целом для $\bar{\text{II}}-\text{IV}$ сохранилась общая геометрия бинадерного фрагмента $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2$ с расположением Cr-колец по отношению к оси $\text{Cr}-\text{Cr}$ и с конфигурацией

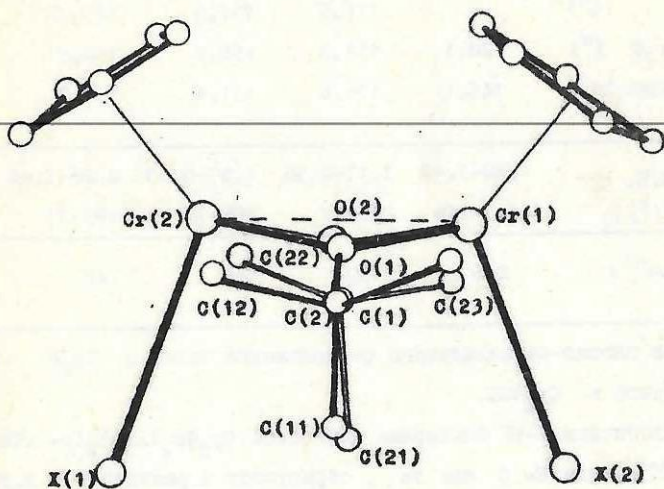


рис. I. Молекулярная структура комплексов $\bar{\text{II}}-\text{IV}$

^{ЖКЖ}Масс-спектральные исследования для $\bar{\text{II}}-\text{IV}$ проведены к.х.н. А.С. Алиханяном и к.х.н. И.П.Маркеловой (ИОНХ АН СССР), для остальных соединений к.х.н. Д.В.Загоревским (ИНЭОС АН СССР).

"бабочки" для фрагмента $\text{Cr}_2(\text{OR})_2$ (угол между "крыльями" $151-159^\circ$) однако, кроме разрыхления связи $\text{Cr} - \text{Cr}$, происходит также заметное изменение углов CrCrCr (табл. I). Это соответствует из-

Таблица I ~~ЖЖЖ~~

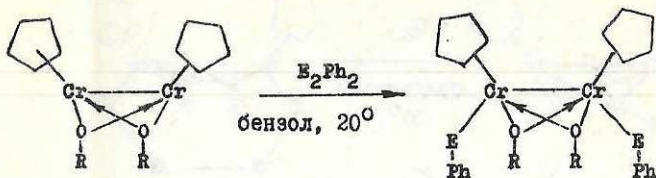
Параметр	$\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\text{M} - \text{OSMe}_3)_2$			
	(I)	X=Cl(II)	X=Br(III)	X=J(IV)
Cr-Cr (Å)	2,635	2,917	2,971	2,967
Cr-X (Å)	-	2,29	2,478	2,714
Cr- μ -OR (Å)	1,969	1,964	1,970	1,977
CrOCr ($^\circ$)	85,2	95,5	97,8	96,9
CrCrX ($^\circ$)	-	116,5	116,3	115,8
$\text{Cr}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}$ ($^\circ$)	128,1	151,3	156,4	158,9
центр CrCrCr	145,1	126,6	131,6	131,7
$M_{\text{эфф.}}$ М.Б.	1,88-1,49	2,17-0,95	2,07-0,83	2,25-1,08
($^\circ\text{K}$)	333,5-214	289-77	289-77	289-77
$-2J$ (cm^{-1})	246	150	168	148

менению плоско-параллельного расположения колец в Cr_2V в клинообразное в Cr_2VCl .

Аналогичные II-IV биядерные комплексы $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{EPh})_2(\text{M} - \text{OSMe}_3)_2$ (UI и UII), где E= S или Te, образуются в реакции I с E_2Ph_2

~~ЖЖЖ~~ Рентгеноструктурные исследования проведены для II-IV м.н.с. С.Б.Кацером и к.х.н. А.С.Анцыпкиной (ИОНХ АН СССР), для остальных комплексов д.х.н. И.Л.Ерёменко и проф. Ю.Т.Стручковым (ИНЭОС АН СССР).

при комнатной температуре в бензоле:



VI, E = S
VII, E = Te

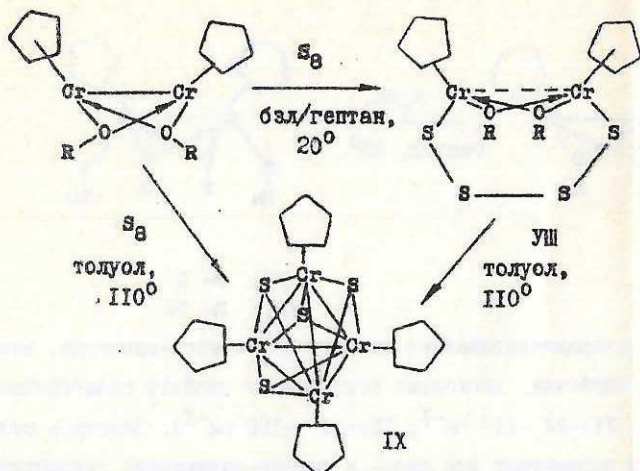
VI–VII, охарактеризованные данными ИК- и масс-спектров, имеют магнитные свойства, несколько отличные от свойств галогенидных аналогов (VI: $-2J = 110 \text{ см}^{-1}$; VII: $-2J = 190 \text{ см}^{-1}$). Заметное отличие в обменных параметрах для серу- и теллур-содержащих соединений может означать разупорядоченность концевых и мостиковых групп OR и EPh, что препятствует выращиванию хороших монокристаллов для рентгеноструктурного анализа.

Реакции $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (I) с халькогенами.

Взаимодействие I с разными халькогенами протекает неодинаково, что, вероятно, объясняется различием в величинах ковалентных радиусов атомов S, Se и Te, с одной стороны, и степенью ковалентности связей Cr–E, с другой.

Так, I реагирует с S₈ в смеси бензол/гептан при комнатной температуре с образованием бидерного комплекса

$\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2(\mu\text{-S}_4)$ (VIII), который при кипячении в толуоле распадается с образованием известного стабильного тетраэдра $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (IX):



Образование IX (m/e 596) наблюдается и в масс-спектрах монокристаллических образцов УШ при небольших температурах ($20-80^\circ$), т.е. при распаде УШ под электронным ударом. По данным рентгеноструктурного анализа геометрия бидерного фрагмента $Cr_2Cr_2(\mu-OSeMe_3)_2$ в УШ близка к наблюдаемой для галогенидных аналогов II-IV (рис 2, табл.2), в том числе удлинено расстояние Cr - Cr до $2,955 \text{ \AA}$. При этом величина обменного параметра $-2J$ для УШ (164 см^{-1}) практически совпадает со значениями $-2J$ для II-IV, что указывает, по-видимому, на неэффективность спин-спинового обмена по мостику S_4 . Интересно отметить, что шестичленный цикл Cr_2S_4 в УШ имеет конформацию сильно искаженного кресла, подобно конформации цикла VS_5 , реализующуюся в молекуле известного Cr_2VS_5 , полученного реакцией Cr_2V и S_8 .

Гетерофазная реакция I (или I а) с порошкообразным селеном или теллуром протекает при температурах ниже комнатной с образо-

ванием термически нестабильных антиферромагнитных комплексов вероятного состава $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2(\mu\text{-E})$ (\bar{X} , XI; E: Se, Te). Они выделены в виде пластинчатых кристаллов, которые, к сожалению, непригодны для рентгеноструктурного анализа. Даже при сла-

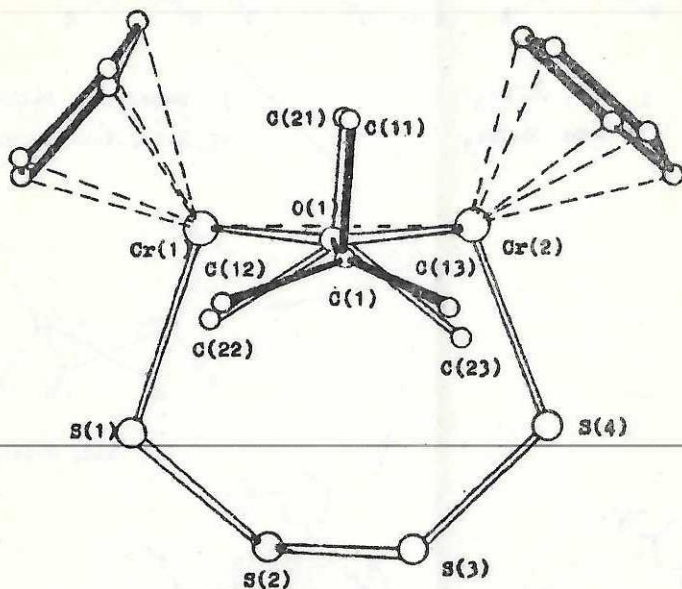
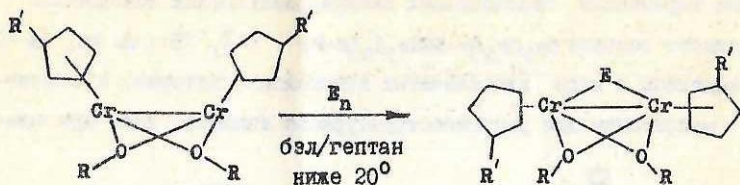


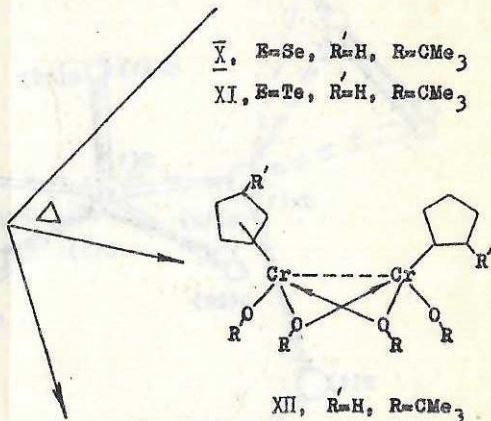
рис.2.1 Молекулярная структура комплекса VIII.

бом нагревании \bar{X} и XI диспропорционируют с образованием комплекса $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OSMe}_3)_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (XII) и металлотетраэдрических кластеров $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{E}_4$, полученных встречным синтезом из хромована и соответствующего калькогена:

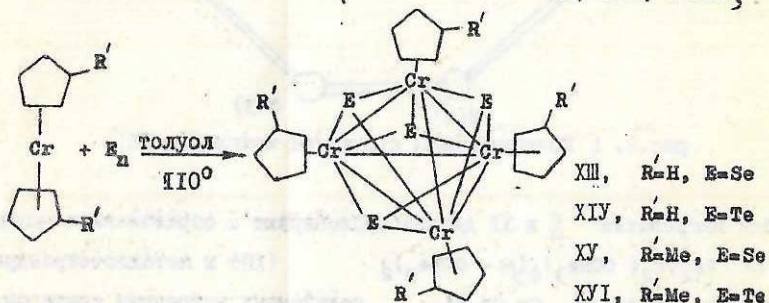


I, R'=H, R=CMe₃
 Ia, R'=Me, R=CMe₃

X, E=Se, R'=H, R=CMe₃
 XI, E=Te, R'=H, R=CMe₃



XII, R'=H, R=CMe₃



XIII, R'=H, E=Se

XIV, R'=H, E=Te

XV, R'=Me, E=Se

XVI, R'=Me, E=Te

В XII имеется самое длинное расстояние Cr - Cr (3,004 Å) из всей серии структурно-охарактеризованных комплексов общей формулы Cr₂Cr₂(X)₂(μ - ОСМе₃)₂, что отражается на магнитных свойствах комплекса, имеющего малое значение обменного

параметра $-2J = 70 \text{ см}^{-1}$ (рис.3, табл.2). По данным расчета РМХ в XII отсутствует связь Cr - Cr, причем орбитали σ и δ -типа, содержащие неспаренные электроны, сильно вырождены. С другой сто-

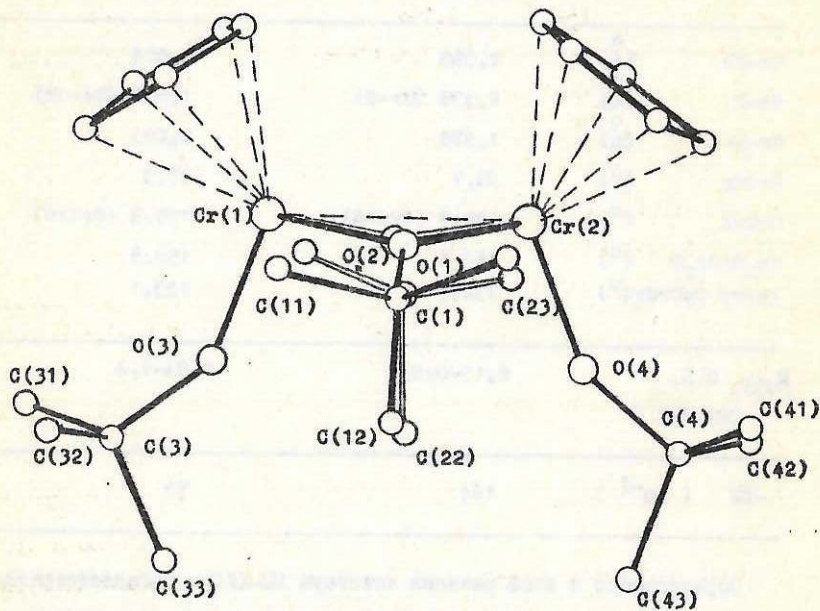


рис.3. Молекулярная структура комплекса XII

роны, следует отметить сильное дополнительное π -взаимодействие неподеленных электронных пар на атомах кислорода концевых групп с полузаполненными орбиталями атома хрома, приводящее к укороченности связей Cr - OR_{конц.} ($1,852 \text{ \AA}$), а также появление заметных невалентных взаимодействий $C_{OR(\text{конц.})} \cdots C_{OR(\text{мост.})}$ или Cr

2,9 + 3,1 Å, затрудняющих облизание атомов хрома.

Таблица 2.

Параметр	$\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2(\mu\text{-S}_4)$	$\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OCMe}_3)_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2$
Cr-Cr (Å)	2,955	3,004
Cr-X (Å)	2,338 (Cr-S)	1,852 (Cr-OR)
Cr-μ-OR (Å)	1,978	2,003
CrOCr (°)	96,7	97,3
CrCrX (°)	109,7 (CrCrS)	109,9 (CrCrO)
Cr ₂ O/Cr ₂ O (°)	164,6	159,9
центр CrCrCr (°)	134,5	123,1
$\mu_{\text{эфф.}}$ М.Б. (289-77K)	2,19-0,93	2,83-1,4
-2J (см ⁻¹)	164	70

Образующиеся в этой реакции кластеры XIII-XVI с металлотетраэдрическим остовом и μ_3 -мостиковыми атомами селена или теллура охарактеризованы ИК-спектрами и содержат в масс-спектрах пик молекулярного иона P^+ и характерные для этого типа кластеров пики ионов продуктов последовательного отщепления C_5H_5 или MeC_5H_4 колец, вплоть до Cr_4E_4^+ . Рентгеноструктурное исследование диамагнитного $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4\text{Se}_4$ (XV) (рис. 4) показало значительное удлинение расстояний Cr-Cr (до 3,015 Å) в XV по сравнению с длиной

связи Cr-Cr (2,822 Å) в известном серусодержащем аналоге. Отметим, что такое разрыхление связей Cr-Cr в XV, вероятно, определяется не только увеличением ковалентного радиуса селена по сравнению с серой, но и повышением ковалентности связи Cr-E в ряду O, S, Se, Te, что в свою очередь приводит к выталкиванию связывающих орбиталей металлоостова в разрыхляющую область. Аналогичный эффект недавно рассмотрен на основании расчетов РМХ на примере кластеров $Cr_4Cr_4O_4$ и $Cr_4Cr_4S_4$. В этой связи следует ожидать, что дальнейшая замена атомов селена на атомы теллура в кластерах XIV и XVI будет приводить к ослаблению взаимодействия Cr-Cr, что может объяснить появление температурно-зависимого парамагнетизма (в отличие от диамагнетизма селенида \overline{XV}).

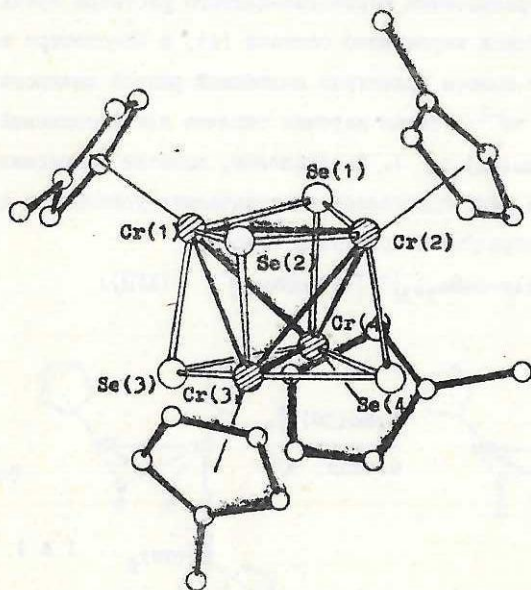


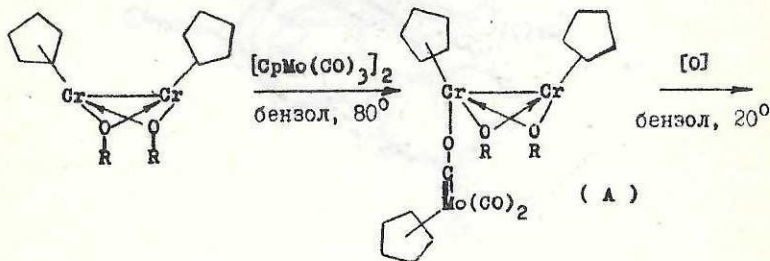
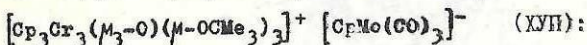
рис.4. Молекулярная структура кластера \overline{XV} .

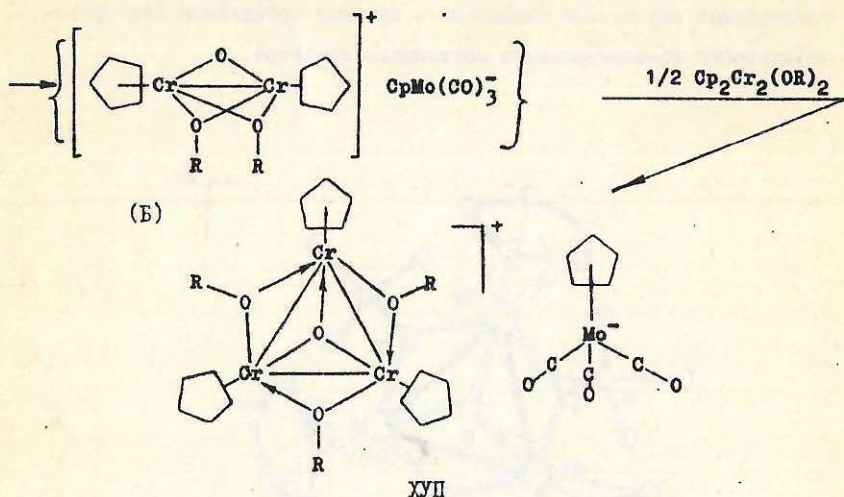
Взаимодействие $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2$ с $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2^-$

Как показали вышеописанные реакции, комплекс I, содержащий атомы двухвалентного хрома, по своему химическому поведению является восстановителем. Представлялось интересным использовать в качестве окислителей биядерные карбонильные комплексы типа

$[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, легко образующие анионы $\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$ и $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Как известно, эти анионы образуют с клиносандвичевыми соединениями металлов начала периода (лантаниды, титан, ванадий) аддукты, присоединяясь по изокарбонильному типу, т.е. через атом кислорода группы CO в карбонилат-анионе: $\text{Cr}_2\text{M-O-C}\equiv\text{M}_2$

Оказалось, что I взаимодействует с $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2^-$ в кипящем бензоле с образованием коричнево-желтого раствора очень неустойчивого комплекса вероятного состава (A), в ИК-спектре которого присутствуют полосы валентных колебаний равной интенсивности при 1845 и 1765 cm^{-1} (такая картина типична для соединений с координацией $\text{M-O-C}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cr}$). К сожалению, попытки выделения этого соединения в виде кристаллов не увенчались успехом, а при доступе воздуха образуются кристаллы кластера





Можно полагать, что неустойчивый комплекс (А) при действии кислорода переходит в биядерный ионный оксо-интермедиат (Б), который, взаимодействуя с исходным I, дает кластер XVII, выделенный в виде зелено-коричневых призм. Отметим, что это первый пример алк-оксид-мостикового трехядерного оксо-кластера трехвалентного хрома, для которого широко известен другой тип таких систем с шестью мостиковыми карбоксилатными группами $L_3Cr_3(\mu_3-O)(\mu-OCOR)_6^+$. По данным рентгеноструктурного исследования (рис.5) в кластерном катионе молекулы XVII над плоскостью треугольника Cr_3 ($Cr-Cr$ 2,950-2,920) располагаются три мостиковые группы OSe_3 ($Cr-O$ 2,02 Å), образуя "корону", а под плоскостью треугольника находится атом кислорода, связанный со всеми тремя атомами хрома ($I,88-I,91$ Å). Сильное укорочение всех связей $Cr-O$ по сравнению с суммой ковалентных радиусов хрома и кислорода (1,4 и 0,73 Å)

указывает на существенный вклад π -взаимодействия неподеленных электронных пар атомов кислорода с пустыми орбиталями электронно-дефицитного 45-электронного катионного кластера.

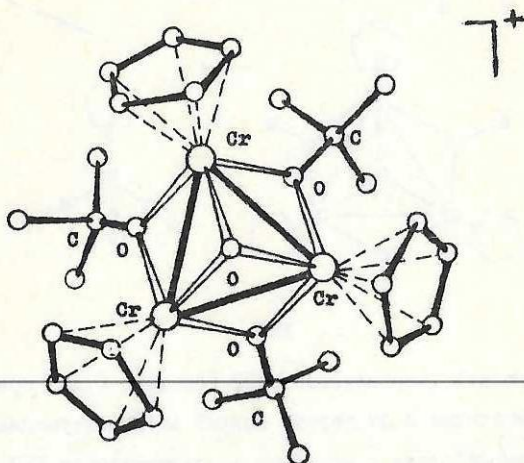
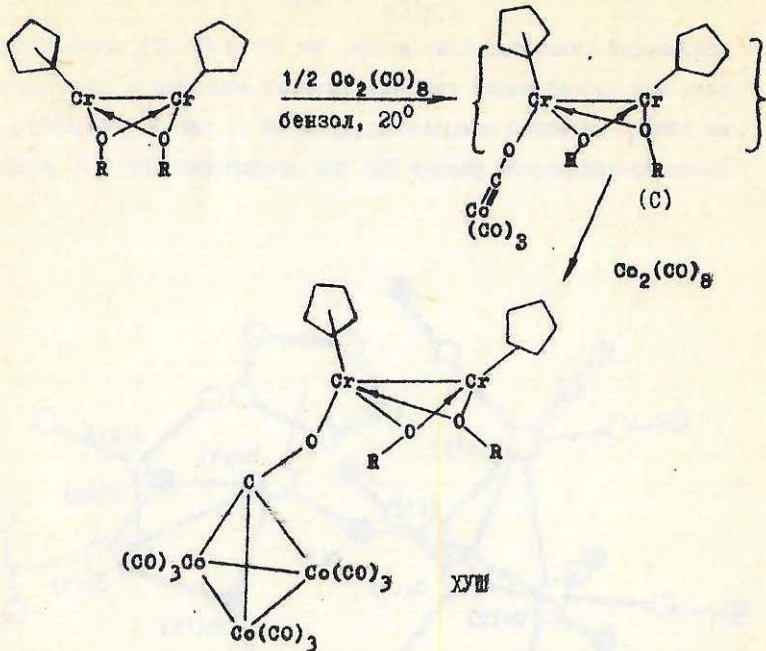


рис. 5. Молекулярная структура катиона кластера XVIII

Взаимодействие $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSiMe}_3)_2$ (I) с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

В отличие от $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$, карбонил кобальта почти мгновенно взаимодействует с I в бензоле при комнатной температуре с образованием малинового раствора, из которого удастся выделить крайне чувствительные к кислороду и влаге воздуха кристаллы кластера состава $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSiMe}_3)_2[\text{OSSiMe}_3(\text{CO})_9]_2$ (XVIII):



Рентгеноструктурное исследование XVIII (запаянного в капилляре, при -100°) (рис. 6) показало, что в результате реакции возник кластер $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9$ (Co-Co 2,489 - 2,483 Å), который присоединяется к одному из атомов хрома в I через атом кислорода $\mu_3\text{-CO}$ (Cr-O 1,988, Co-O 1,247 Å). В результате в ядерном фрагменте $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ атомы хрома неэквивалентны и Cr-кольца расположены по-разному относительно связи Cr-Cr (углы центр CrCrCr 117,2 ; 155,7°), которая удлинена до 2,766 Å. Изменилась также величина двугранного угла между "крыльями" "бабочки" $\text{Cr}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}$ (140,9°), значение которого стало промежуточным между величинами в I (128,1°) и в комплексах $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu\text{-OR})_2$ (II-IV) (среднее 157,5°). В итоге, кластер XVIII,

содержащий разновалентные атомы Cr (III) и Cr (II), можно рассматривать как своеобразный трис-алкоксидный комплекс с двумя мостиками $OSmO_3$ и одной концевой группой OR'' , где $R'' = CCo_3(CO)_9$. Квантово-химический расчет РМХ для соединения ХУШ (R'' моделиро-

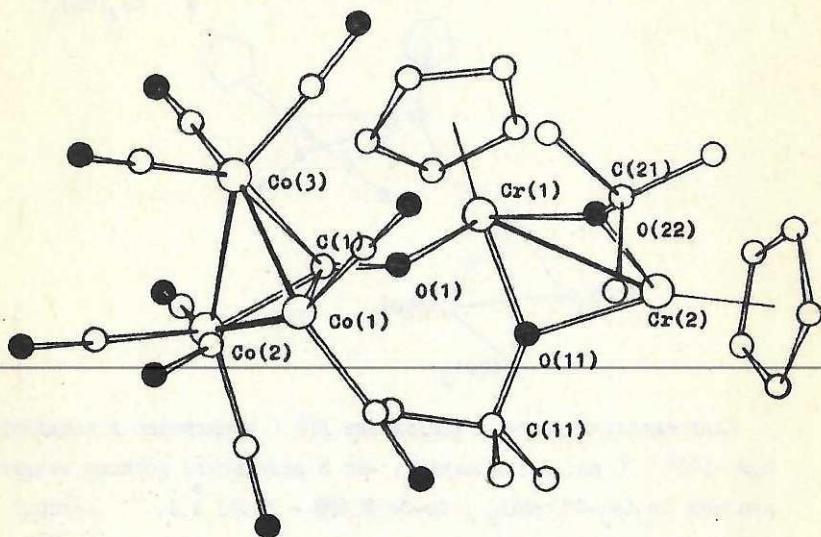


рис. 6. Молекулярная структура кластера ХУШ.

вадась метильной группой) показал существенное уменьшение заселенности орбиталей связи металл-металл по сравнению с I, причем оценка обменного параметра $-2J$ при спинах атомов хрома I и 3/2 дает значение 180 см^{-1} , что также соответствует ослаблению взаимодействия хром-хром по сравнению с исходным димером. Образование ХУШ в реакции I с $Co_2(CO)_8$ (независимо от соотношения реа-

гентов), вероятно, связано с возникновением очень реакционноспособного изокарбонильного интермедиата (С), который легко присоединяет частицу $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, генерируемую из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, по псевдокарбиновой связи $\text{Co}\equiv\text{C}$. Подобный механизм недавно наблюдался методом ЯМР ^{13}C на примере образования комплекса $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{OSCo}_3(\text{CO})_9$ / Reynold J.F. et al., *Nouv.J.Chem.* 1986. V.10. P.93. /

Выводы.

1. Изучены реакции окисления биндерного антиферромагнитного комплекса $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2$ (I), который имеет очень прочную связь $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,635 Å) и является моделью катализатора полимеризации этилена.

Установлено, что I легко окисляется CH_2X_2 (X = Cl, Br, J) и E_2Ph_2 (E = Se, Te) с образованием комплексов $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2$, имеющих сильно разрыхленную связь $\text{Cr}-\text{Cr}$ (2,91 - 2,98 Å). Анализ магнитных данных и геометрических характеристик этих соединений позволяет предположить аналогию в химическом поведении между I и Cr_2V .

2. Установлено, что при окислении I халькогенами действие элементарной серы отличается от действия селена и теллура, приводя к относительно стабильному комплексу $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2(\mu-\text{S}_4)$ (VIII), общая геометрия ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,955 Å) и магнитные свойства которого подобны найденным в серии $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2$. С другой стороны, селен и теллур в реакциях с I дают термически неустойчивые $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2(\mu-\text{E})$, легко диспропорционирующие на $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{OSMe}_3)_2(\mu-\text{OSMe}_3)_2$ (XII) ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 3,004 Å) и соответствующие металлтетраэдрические кластеры $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{E}_4$, строение которых доказано данными масс-спектрометрии и рентгеноструктур-

ного анализа $(MeC_5H_4)_4Cr_4Se_4$, связи Cr-Cr в котором разрыхлены до 3,015 Å по сравнению с 2,82 Å в $(MeC_5H_4)_4Cr_4S_4$.

3. Окисление I карбонилем кобальта, $Co_2(CO)_8$, приводит к антиферромагнитному кластеру $Cr_2Cr_2(\mu-OSeMe_3)_2[OSCo_3(CO)_9]$ (XVII), который содержит разновалентные ионы Cr(III) и Cr(II) с удлинившейся связью Cr - Cr 2,766 Å и имеет кластер $Co_3(CO)_9$, присоединенный к одному атому хрома через изокарбонильную группу.

4. Показано, что окисление I действием $[CrMo(CO)_3]_2$ в абсолютных условиях приводит к координации $CrMo(CO)_3$ за счет изокарбонильного фрагмента CO. Далее в присутствии кислорода возникает трехядерный катионный 45-электронный кластер

$Cr_3Cr_3(\mu_3-O)(\mu-OSeMe_3)_3^+CrMo(CO)_3$ (XVIII), в котором имеются разрыхленные связи Cr-Cr (2,940 Å) и наблюдается сильное дополнительное π -взаимодействие неподеленных электронных пар мостиковых атомов кислорода с незаполненными орбиталями металлоостова.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.А.Пасынский, С.Е.Нефёдов, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, О.Г.Эллерт, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение необычного антиферромагнитного кластера $Cr_2Cr_2(\mu-OSeMe_3)_2[OSCo_3(CO)_9]$, содержащего прямую связь между ионами Cr(II) и Cr(III)", Изв.АН СССР, серия химич., 1987. №8. С. 1915.

2. С.Е.Нефёдов, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, С.Б.Кацер, А.С.Анцышкина, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, "Синтез в неводных средах антиферромагнитных биядерных циклопентадиенил-алкоголятов Cr(III)". Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, Ростов на Дону, 1987 г.