

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

На правах рукописи

УДК 546.763 - 386

546.971 - 973

ББК 1126.312/316 + 1128.22

ОРАЗСАХАТОВ Байрамли

ХИМИЯ ОКСИД- И СУЛЬФИДМОСТИКОВЫХ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

(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 - 1989

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

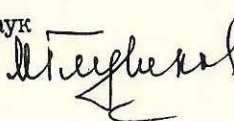
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
И.И.Моисеев
доктор химических наук, профессор
В.В.Зеленцов
доктор химических наук, профессор
Ю.А.Устынук

Ведущая организация: Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементорганических соединений
МХИ СССР (г.Москва)

Защита диссертации состоится "14" июня 1989 г.
в 11 час. на заседании Специализированного совета
Д 002.37.01 при ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:
ИИ7907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.
Автореферат разослан "12" мая 1989 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук


М.А.Глушкова

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. К гетерометаллическим кластерам (ГМК) относятся индивидуальные комплексы, включающие два и более обменно связанных атома различных металлов и изолированные за счёт лигандов от кооперативных взаимодействий по всей решётке. При этом атомы металлов соединяются между собой прямыми связями металл-металл и/или мостиковыми лигандами, в частности, атомами кислорода и серы. Кластеры последнего типа представляют особый интерес, с одной стороны, как модели активных центров металлосодержащих ферментов типа Fe-Mo - кофактора нитрогеназы, обеспечивающих превращение молекулярного азота в аммиак. С другой стороны, оксид- и сульфидмостиковые ГМК позволяют моделировать обменные взаимодействия в магнитных полупроводниках типа MCr_2X_4 (X=халькоген, M= Zn, Cd, Cu и т.д.) со структурой шпинелей, а также в сверхпроводящих "фазах Швереля" на основе кластеров Mo_6S_8 .

Наконец, сопоставление сульфид- и оксид-мостиковых ГМК важно для понимания специфики свойств соответствующих материалов, в частности, возможностей использования оксидов и сульфидов металлов в качестве подложек для иммобилизации гомогенных катализаторов.

Цель работы состояла, во-первых, в разработке методов направленного синтеза ГМК заданного состава, содержащих сульфидные и оксидные (а также селенидные) мостики и имеющие в качестве концевых лигандов объёмистые углеводородные лиганды (π -циклопентадиенильные и η -циклооктадиеновые) или карбонильные группы, которые препятствуют межкластерным обменным взаимодействиям. Во-вторых, стояла задача однозначного уста-

новления строения всех вновь полученных кластеров методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов в сочетании с методами ИК- и масс-спектрометрии, а также магнетохимии. В-третьих, следовало установить закономерности образования, геометрии, химических и физических свойств оксид- и сульфидмостиковых ГМК в зависимости от природы атомов металлов и типа мостиковых и концевых лигандов.

Научная новизна

— С целью разработки методов направленного синтеза оксид- и сульфидмостиковых ГМК (от трёх- до девятиядерных), являющихся моделями магнитных материалов и металлосодержащих ферментов, изучены реакции биядерных комплексов хрома и железа, используемых в качестве лигандов по отношению к моно-, три- и тетраядерным комплексам переходных металлов, содержащим атомы V, Cr, Mo, Re, Fe, Co, Rh, Ir, Pd. Впервые синтезировано 44 новых комплекса, из них 37 охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что в высших (восьми- и девятиядерных) кластерах повторяются мотивы строения, характерные для низших (трёх-, четырёх-, пятиядерных) кластеров, что позволяет прогнозировать геометрию и свойства многоядерных гетерометаллических соединений.

— Развита химия биядерного комплекса хрома $(C_5H_5)_2Cr_2(OCMe_3)_2$, имеющего связь Cr-Cr и моделирующего активную часть промышленного катализатора синтеза полиэтилена низкой плотности. Стратегия реакций с такими окислителями, как дигалометаны, диарилдихалькогениды, халькогены, кислород, биядерные карбонилы металлов построена на основе формальной аналогии электронного строения каждого атома хрома в исходном комплексе и атома ванадия в известном моноядерном ванадоцене $(C_5H_5)_2V$.

— При сопоставлении свойств комплексов общей формулы $QM(CO)_2$, где $Q = (RC_5H_4)_2Cr_2SCMe_3(S)_2$, R = H или CH_3 , а M = Co(I), Rh(I) или Ir(I),

показано, что для кобальта характерно тетраэдрическое лигандное окружение и прочные связи Co-Cr, а для Rh и Ir - плоско-квадратное лигандное окружение и разрыхленные связи Rh(Ir)-Cr.

- Найдено, что геометрия необычных гетерометаллоспирановых кластеров $QMS_2Fe_2(CO)_6$ с остовом Cr_2MFe_2 ($M=Fe, Co, Rh$) зависит от природы центрального атома M: при $M=Fe(III)$ сохраняется периферийная связь Fe-Fe и разрыхляются связи $Fe^{III}_{центр.}-Fe^I_{периф.}$, а при $M=Co(I)$ и $Rh(I)$ разрывается периферийная связь Fe-Fe и образуются короткие связи $M^I-Fe^{II}_{периф.}$.

- На примере гетеробиметаллического восьмиядерного кластера $QRh[(C_5H_5)_2Cr_2S_3]RhQ$ показана устойчивость необычной структуры симметричного металлоостова $Cr_2RhCr_2RhCr_2$, названного "треугольным металлоорнаментом", в котором к "крыльям" центральной металлобочки Cr_2Rh_2 присоединены дихромовые фрагменты Q.

- На примере тригетерометаллического восьмиядерного кластера $(OC)_6Fe_2SCo[(C_5H_4CH_3)_2Cr_2S_4]CoS_2Fe_2(CO)_6$ с остовом

$Fe_2CoCr_2CoFe_2$ показана возможность асимметрии "треугольного металлоорнаamenta", возникающей в результате необычного переноса атома серы от атомов Fe к центральной металлобочке Cr_2Co_2 .

- На примере уникального девятиядерного кластера $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$, который содержит только связи Mo-Fe, но не имеет связей Fe-Fe, установлена структуроорганизующая роль атомов Mo в процессе сборки бис-кубановых кластеров, моделирующих активный центр Fe-Mo-кофактора нитрогеназы.

Практическая полезность.

Предложенные методы направленного синтеза сульфидмостиковых ГМК позволяют получать комплексы с заданным соотношением элементов, что перспективно с точки зрения получения при последующем термораспаде полиметаллических сульфидов с высокой гомогенностью. Обнаруженное различие в связывании Co и Rh (или Ir) с кластерными сульфидмостиковыми фрагментами интересно с точки зрения прогнозирования характеристик катали-

ческих комплексов, нанесённых на сульфиды металлов. Установленные зависимости геометрии и свойств кластеров от природы атомов металлов и характера лигандов важны для построения теории кластерных систем и твёрдых тел, а также для моделирования материалов с необычными магнитными и электрическими свойствами.

Апробация работы. Основные результаты, описанные в диссертации, докладывались на III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (г.Уфа, 1985г.), VI Европейской конференции по металлоорганической химии (Рига, 1985г.), II Всесоюзной конференции "Химия кластерных соединений" (Одесса, 1985г.), Всесоюзной конференции по неорганической кристаллохимии (Бухара, декабрь 1986г.), 9-й конференции молодых ученых Университета Дружбы Народов им.П.Лумумбы (Москва, июнь 1986г) Всесоюзных семинарах по химии кластерных соединений (Москва, МГУ, 1986-88 г.г.) и полиядерных комплексов (Горький, март 1986г.), Всесоюзной конференции по химии кластеров (Одесса, 1987г.), XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987 г.), VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (г.Ростов-на Дону, 1987 г.), I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988 г.), Всесоюзной конференции "Диффракционные методы в химии" (Суздаль, 1988 г.). Работа отмечена премиями на конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР в 1985 - 1988 г.г.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 26 печатных работах в советских и международных журналах и сборниках тезисов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, состоящего из 5 глав, заключения, экспериментальной части, выводов и списка литературы (184 наименований), Общий объем 268 стр., в том числе 35 рис., 1 табл.

Основное содержание работы.

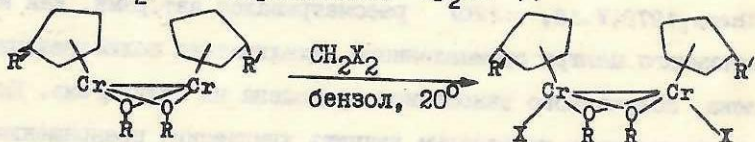
Глава I. Кластеры на основе биядерного циклопентадиенил - трет-бутилата хрома (II).

Биядерный комплекс $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\eta\text{-OCMe}_3)_2$ ($\text{Cr}=\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)(I), образующийся в реакции Cr_2Cr и HOCMe_3 /М.Н.Chisholm et al., Inorg. Chem., 1979, V.18, p.120/ рассматривался авторами, как модель активного центра промышленного катализатора полимеризации этилена, получаемого нанесением хромоцена на силикагель. Поэтому представлялось интересным изучить химические превращения I, чтобы судить о возможностях модификации катализатора. Кроме того, I с нелинейной геометрией фрагмента Cr-Cr-Cr-Cr (углы (центр Cr)-Cr-Cr 143,9 и 146,3°), является представителем редкого класса соединений, в которых сочетается прямое связывание металл-металл (2,635 Å) и антиферромагнитные свойства с обменным параметром $-2J = 246 \text{ см}^{-1}$ *. Это соответствует ситуации, когда каждый атом Cr(II) имеет по три полузаполненные несвязывающие орбитали. Мы предположили, что именно эти орбитали будут определять химические свойства I, причём свойства будут напоминать поведение ванадоцена Cr_2V , в котором атом V(II) также имеет три полузаполненные несвязывающие орбитали.

*Терромагнитные характеристики получены В.М.Новоторцевым и О.Г.Эллерт (ИОНХ АН СССР); масс-спектры изучены А.С.Алиханяном и И.П.Малковой (ИОНХ АН СССР) и Д.В.Загоревским (ИНЭОС АН СССР).

Такой подход позволил направленно подбирать партнёров и условия реакций I по аналогии с известными реакциями Cr_2V .
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 галогидрируются 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; $\text{Cr}' = \text{-MeC}_5\text{H}_4$, X=Cl) (реакции проводили в типичных условиях галогидрирования Cr_2V с образованием Cr_2VX):



R = CMe_3

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

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

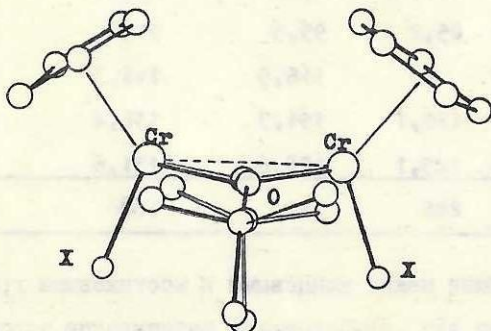
V, R' = Me, X=Cl.

II-IV имеют близкие ИК-спектры, а в масс-спектрах дают пики, соответствующие по составу продукту отщепления одного атома галогена $(\text{R-X})^+$. По данным рентгеноструктурного анализа^{*} (РСА) комплексы II-IV имеют близкую геометрию (рис. I, табл. I), причём наблюдается резкое разрыхление связи Cr-Cr по сравнению с I. Это согласуется с уменьшением величин обменных параметров ан-

^{*}Рентгеноструктурный анализ проведен С.Б.Кацером, А.С.Анцыпкиной в лаборатории М.А.Порай-Кошица (ИОНХ АН СССР), И.Л.Ерёменко, В.Е.Шкловером, А.И.Яновским в лаборатории Ю.Т.Стручкова (ИНЭОС АН СССР). Синтез и структуры новых комплексов:

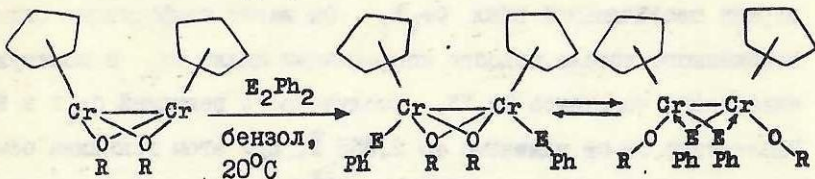
$(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4 \cdot 1 \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4 \cdot \text{Cr}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{O})]$,
 $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_4 \cdot 0,4\text{Cr}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O}) \cdot 0,6\text{Cr}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-O})_2]$,
 $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_2^+ \text{TCN}^-$ и $\text{Mo}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2(\text{CO})_6$ приведены в диссертации.

тиферромагнитных обменных взаимодействий, т.е. имеется лишь слабое прямое перекрывание ds^2 -орбиталей атомов хрома. Хотя в целом для II-IV сохранилась общая геометрия биядерного фрагмента $Cr_2Cr_2(\mu-OSe_3)_2$ с *цис*-положением Cr-колец по отношению к оси Cr-Cr и с конфигурацией "бабочки" для фрагмента $Cr_2(OR)_2$ (угол между "крыльями" $151-159^\circ$), однако кроме раз-



рыхления связи Cr-Cr происходит также заметное изменение углов $CrCrCr$ (табл. I). Это соответствует изменению плоско-параллельного расположения колец в Cr_2V в клинообразное Cr_2VI .

Аналогичные II-IV кристаллические биядерные комплексы $Cr_2Cr_2(EPh)_2(\mu-OSe_3)_2$ (VI и VII), где E=S или Te, образуются в реакции I с E_2Ph_2 при комнатной температуре в бензоле:



VI-VII, охарактеризованные данными ИК- и масс-спектров, имеют магнитные свойства, несколько отличные от свойств галогенидных аналогов (VI: $-2J = 110 \text{ см}^{-1}$; VII: $-2J = 190 \text{ см}^{-1}$), что мо-

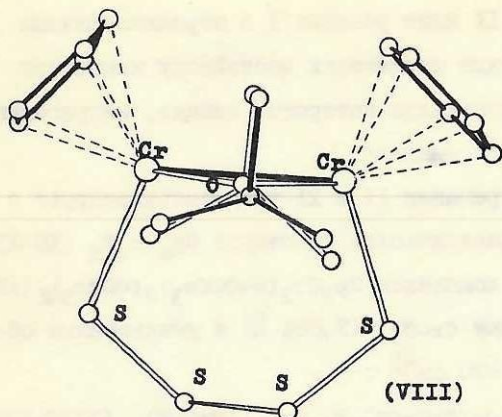
Таблица I.

Параметр	(I)	$\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{X})_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2$			
		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	(°)	1,969	1,964	1,970	1,977
CrOCr	(°)	85,2	95,5	97,8	96,9
CrCrX	(°)	-	116,5	116,3	115,8
$\text{Cr}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}$	(°)	128,1	151,3	156,4	158,9
(ЦентрCr)CrCr(°)		145,1	126,6	131,6	131,7
$-2J$ (см ⁻¹)		246	150	168	148

жет означать обмен между концевыми и мостиковыми группами OR и RPh. Возможно, это препятствует выращиванию хороших монокристаллов для РСА.

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

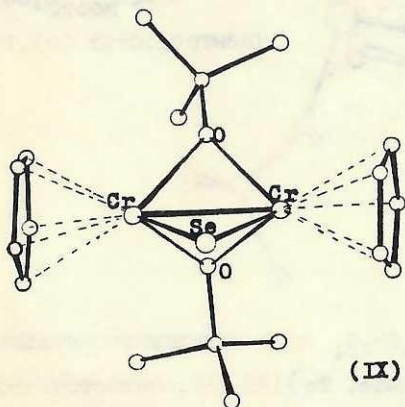
Взаимодействие I с разными халькогенами протекает неодинаково. С S₈ I реагирует в смеси бензол гептан при комнатной температуре с расщеплением цикла S₈ и образованием биядерного комплекса $(\text{CrCrOSMe}_3)_2\text{S}_4$ (VIII), который, по данным РСА, содержит шестичленный цикл Cr₂S₄. Он имеет конформацию сильно искажённого кресла, подобно конформации цикла VS₅ в молекуле известного комплекса Cr₂VS₅, полученного реакцией Cr₂V и S₈. Расстояние Cr-Cr удлинено до 2,955 Å, при этом величина обменного параметра -2J для VIII (164 см⁻¹) практически совпадает со значениями -2J для II-V, что указывает, по-видимому, на неэффективность спин-спинового обмена по тетрасульфидному мостику.



Cr-Cr 2,955 Å
 Cr-Se 2,323; 2,354 Å
 Cr-O 1,978 Å
 (центр Cr)CrCr 134,5°

(VIII)

Реакция раствора I (или Ia) в бензол-гептане с порошкообразным селеном протекает при температурах ниже комнатной с образованием термически нестабильного антиферромагнитного комплекса $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2(\mu\text{-Se})$ (IX), выделенного в виде пластинчатых кристаллов, охарактеризованных рентгеноструктурным анализом:



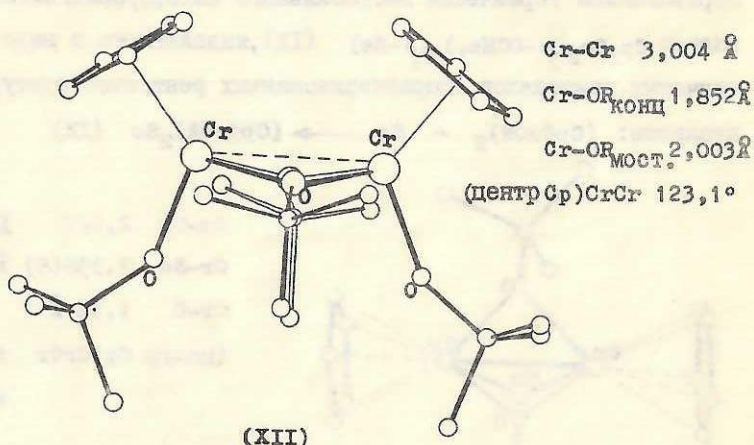
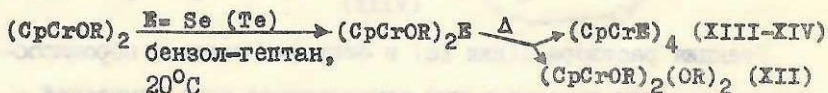
Cr-Cr 2,617 Å
 Cr-Se 2,395(5) Å
 Cr-O 1,98 Å
 (центр Cr)CrCr 170° и
 175°

(IX)

Геометрия IX напоминает ранее изученный в нашей лаборатории кластер $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2[\mu\text{-Fe}(\text{CO})_4]$ (X) (Cr-Cr 2,635 Å) и также близки величины обменных параметров $-2J$ (290см^{-1} для IX и 308см^{-1} для X).

Аналогично синтезу IX идёт реакция I с порошкообразным теллуром, приводя к также термически нестойкому комплексу $(CrCrOSMe_3)_2Te$ (XI), кристаллы которого, однако, непригодны для рентгеноструктурного анализа.

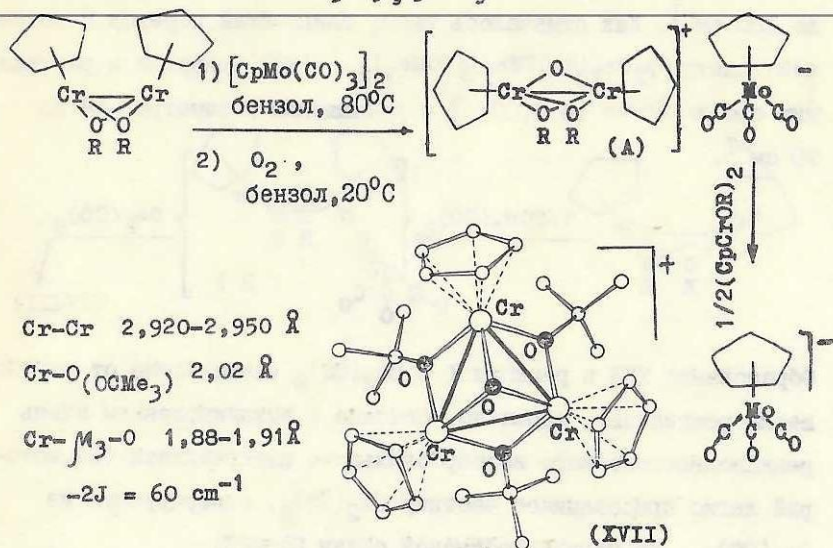
Даже при слабом нагревании IX и XI диспропорционируют с образованием металлотетраэдрических кластеров $Cr_4Cr_4E_4$ (XIII-XIV) и антиферромагнитного комплекса $Cr_2Cr_2(\mu-OSMe_3)_2(OSMe_3)_2$ (XII) с удлинённым расстоянием Cr-Cr (3,004 Å) и уменьшенным обменным параметром $-2J = 70 \text{ см}^{-1}$:



Образование кластеров $Cr_4Cr_4E_4$ и их метилциклопентадиенильных аналогов $Cr_4^1Cr_4E_4$ (E=Se, Te) (XIII-XVI, соответственно) было доказано встречными синтезами из Cr_2Cr (или Cr_2^1Cr) и соответствующего порошкообразного калькогена в кипящем толуоле. Свойства кластеров описаны ниже.

Аналогичное диспропорционирование наблюдается при окисле-

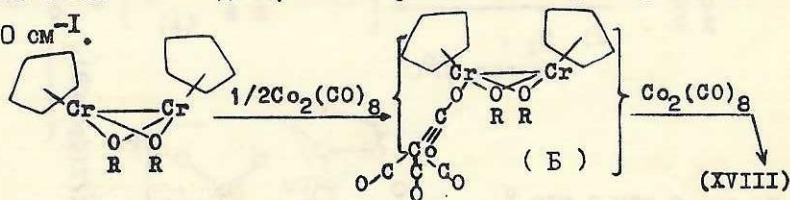
нии $(CrCrOSMe_3)_2$ кислородом воздуха с образованием XII и известного тетраэдра $(CrCrO)_4$. Однако стабилизация вероятного интермедиата $(CrCrOSMe_3)_2O$, аналогичного IX, наблюдалась при предварительной обработке комплекса I биядерным комплексом $[CrMo(CO)_3]_2$, который способен окисляться с образованием аниона $CrMo(CO)_3^-$. Дальнейшее взаимодействие с кислородом приводит, вероятно, к биядерному ионному оксо-интермедиату (A), который, взаимодействуя с исходным I, образует антиферромагнитный кластер $[Cr_3Cr_3(\mu_3-O)(\mu-OSMe_3)_3]^+ [CrMo(CO)_3]^-$ (XVII), выделенный в виде зелёно-коричневых призм, охарактеризованных РСА. Отметим, что это первый пример алкоксид-мостикового трёхядерного оксо-кластера трёхвалентного хрома, для которого широко известен другой тип таких систем с шестью мостиковыми карбоксилатными группами, $L_3Cr_3(\mu_3-O)(\mu-OOCR)_6^+$.



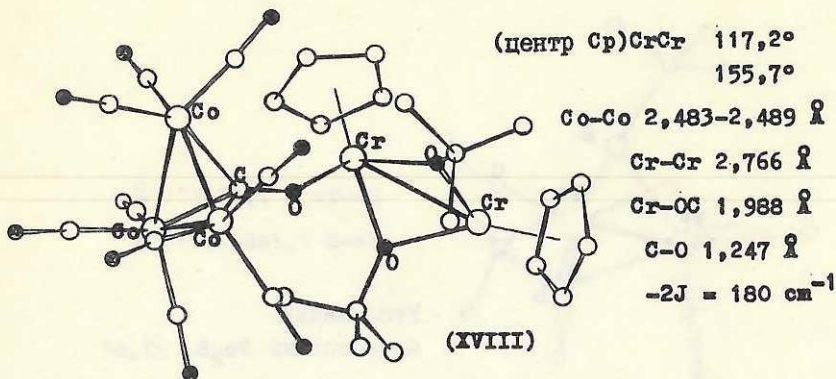
Взаимодействие $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2$ (I) с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

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 удаётся выделить крайне чувствительные к кислороду и влаге воздуха кристаллы кластера состава $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2[\text{OSSo}_3(\text{CO})_9]$ (XVIII).

По данным РСА, кластерный фрагмент $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CO})$ координирован по изокарбонильному типу (через атом кислорода мостиковой CO) с одним из атомов хрома, подобно своеобразной алкоголятной группировке. В итоге, возникает биядерный "трис-алкоголят", содержащий ионы Cr(III) и Cr(II). У первого из них лиганд Cr сильнее отклонён от оси Cr-Cr, чем у иона Cr(II). Наблюдается удлинение связи Cr-Cr (2,766 Å) по сравнению с I и, соответственно, уменьшается обменный параметр $-2J$ до 180 см^{-1} . Как отмечалось выше, дальнейший переход к тетра-алкоголяту $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OSMe}_3)_2(\text{OSMe}_3)_2$ (XII) приводит к растяжению связи Cr-Cr до 3,004 Å и уменьшению параметра $-2J$ до 70 см^{-1} .



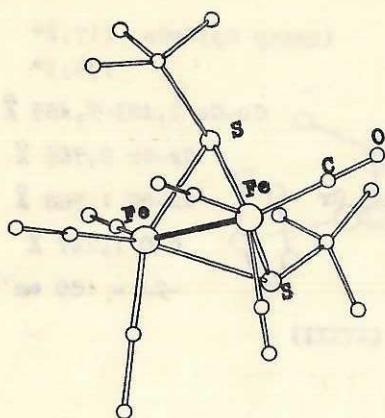
Образование XVIII в реакции I с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (независимо от соотношения реагентов), вероятно, связано с возникновением очень реакционноспособного изокарбонильного интермедиата (B), который легко присоединяет частицу $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, генерируемую из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, по псевдокарбиновой связи $\text{Co} \equiv \text{C}$.



II. Тиолат-мостиковые комплексы Fe, Re и Mo.

Формальным аналогом $(CrCrOSMe_3)_2$ является комплекс $[(OC)_3FeSCMe_3]_2$ (XIX), в котором 3 группы CO изолированы лиганду Cr, а мостики $SCMe_3$ подобны $OSMe_3$. Однако замена ионов Cr(II) с электронной конфигурацией d^4 на ионы Fe(I) с электронной конфигурацией d^7 приводит к тому, что три полузаполненные орбитали у каждого атома Cr окажутся заполненными в комплексе железа, что обеспечивает его диамагнетизм.

XIX был получен новым путём - фотохимической реакцией $Fe(CO)_5$ и $HSCMe_3$ в соотношении реагентов 1:4 при низкой температуре ($-50^\circ C$, 0,5 часа), а также синтезом из $Fe_3(CO)_{12}$ и меркаптана по известной методике /J.A.deBeer, R.J.Haines, J. Chem.Soc, Chem.Communs, 1970, C, 288/. XIX выделен перекристаллизацией из пентана в виде жёлто-оранжевых призм и охарактеризован РСА. Отметим, что в целом геометрия XIX близка к описанной для структуры известного $(OC)_6Fe_2(\mu-SEt)_2$ (анти-изомер), который неспособен к дополнительной координации $Fe(CO)_3$. Вероятно, именно благодаря электронодонорным свойствам трет-бутильных групп оказывается стабильным трёхядерный продукт присоединения



Fe-Fe 2,530(2) Å

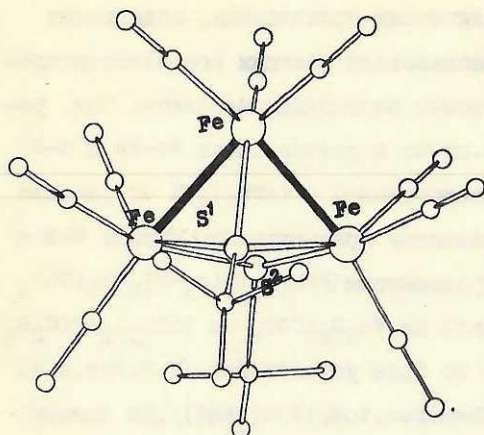
Fe-S 2,246-2,279 Å

Угол между
плоскостями Fe₂S 93,6°

(XIX)

нения ещё одной группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$, возникающий в виде оранжево-красных призм при фотохимической реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с трет-бутилмеркаптаном в соотношении 1:2 в мягких условиях. Геометрия этого кластера $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_3\text{-SR})$ (XX) ранее лишь предполагалась на основании данных ПМР. Из анти-конфигурации димерного комплекса XIX следует возможность координации $\text{Fe}(\text{CO})_3$ только с одной мостиковой тиолатной группой, хотя также возможно внедрение $\text{Fe}(\text{CO})_3$ по связи Fe-Fe. Действительно, по данным РСА остовом молекулы XX является угловая металлоцепь из атомов Fe, над плоскостью которой располагается тридентатная группа SCMe_3 , а крайние атомы железа связаны бидентатным мостиком SCMe_3 . При этом один мостик донирует пять, а другой-три электрона, т.е. всего восемь.

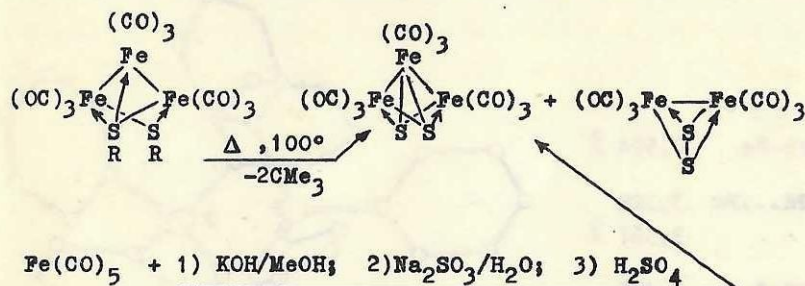
Особым свойством трет-бутилтиолатных групп является то, что при нагревании трёхядерного комплекса трет-бутильные группы легко удаляются и образуются сульфидные мостики. Оба мостика донируют по 4 электрона, так что суммарный вклад (8 e) не



Fe-Fe	2,669 Å
	2,685 Å
Fe...Fe	3,406 Å
Fe _{центр} -S ¹	2,242 Å
Fe _{конц} -S ¹	2,226 Å
	2,230 Å
Fe _{конц} -S ²	2,323 Å
	2,324 Å

(XI)

меняется и металлоостов "разомкнутого треугольника" остаётся без изменения. Структура этого комплекса $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ известна и комплекс легко доступен в другом методе, указанном на схеме /С.Н.Вей, L.F.Dahl, Inorg.Chem., 4, 494(1965)/ :

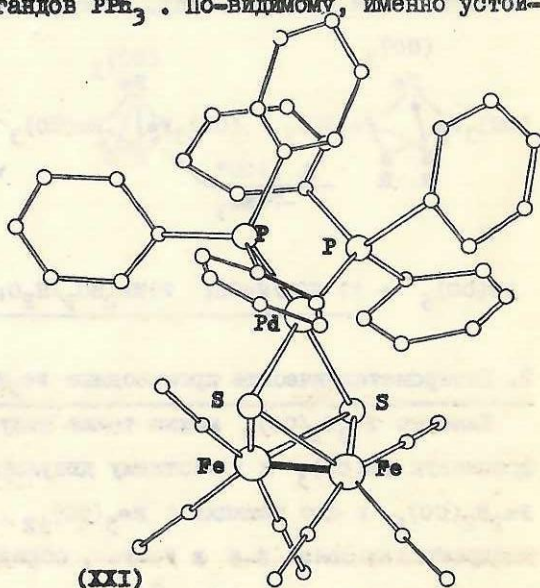


2. Гетерометаллические производные $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$.

Кластер $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ можно также получить присоединением фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ к известному дисульфидному комплексу $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ в его реакции с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. При этом $\text{Fe}(\text{CO})_3$ внедряется по связи S-S и Fe-Fe , образуя металлоцепь Fe_3 со связями Fe-Fe длиной 2,6 Å.

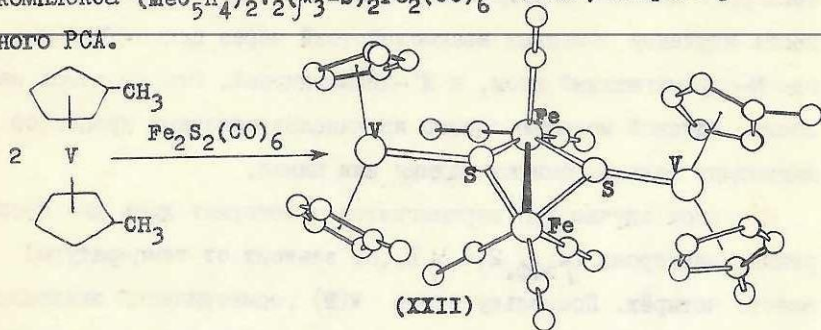
Для синтеза гетерометаллических производных, содержащих фрагмент $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$, мы использовали реакции его восстановления низковалентными комплексами переходных металлов. Так, реакция $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ (который имеет короткие связи Fe-Fe и S-S длиной 2,52 и 2,01 Å, соответственно) с $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ в бензоле при 20° приводит к окислительному присоединению группы S-S к фрагменту $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}$ с образованием $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (XXI), который ранее получали из $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$, однако геометрия комплекса не была установлена [V.W.Day, D.A. Leach, T.B.Rauchfuss, J.Am.Chem.Soc, 104, 1290 (1982)]. По данным РСА, в XXI присутствует лишь одна связь Fe-Fe, тогда как расстояния Pd...Fe являются несвязывающими, и присоединение атома Pd идет только через два μ_3 -сульфидных мостика. Координация атома Pd дополняется до типичной для Pd (II) плоско-квадратной за счет двух лигандов PPh_3 . По-видимому, именно устой-

Fe-Fe	2,504 Å
Pd...Fe	3,329
	3,361 Å
Pd-S	2,305
	2,326 Å
Pd-P	2,313
	2,348 Å



чивостью такого окружения Pd(II) определяется отсутствие прямого взаимодействия Pd-Fe. XXI мы также получили из более доступных реагентов путём необычного переметаллирования $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ под действием $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ в кипящем бензоле. В этом случае один периферийный атом железа удаляется в виде FeCl_2 , т.е. происходит обмен ацидными лигандами между Pd и отщепляющимся атомом Fe с сохранением степени окисления Pd(II), а также Fe(I) в оставшихся железокарбонильных фрагментах, сохранивших связь Fe-Fe.

Аналогичной хелатной координации мы ожидали для фрагмента $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$, т.к. известны комплексы $\text{Cr}_2\text{V}(\text{SR})_2$. Однако оказалось, что независимо от соотношения реагентов в среде бензола-гептан получают тёмно-коричневые кристаллы тетраэдрического комплекса $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (XXII), охарактеризованного PCA.



Fe-Fe 2,492(7) Å; $\text{Fe-S}_{\text{ср.}}$ 2,30 Å;
 V-S 2,47(1), 2,50(1) Å.

В XXII фрагмент Fe_2S_2 имеет геометрию "бабочки" с двугранным углом между "крыльями" Fe_2S $96,4^\circ$ и со связью Fe-Fe, которая укорочена даже по сравнению с $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$. Клиносэндвичевые фрагменты $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$ присоединяются за счет связей V-S, ле-

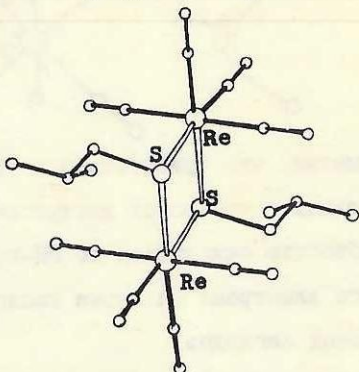
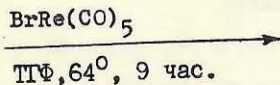
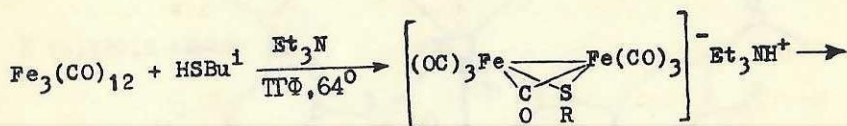
жащих в биссекторных плоскостях углов между метилциклопентадиенильными кольцами (в среднем $37,4^{\circ}$). В этих же плоскостях лежат две полузаполненные граничные орбитали сэндвичевых фрагментов, которые, по соображениям симметрии, не могут перекрываться с орбиталями атомов железа, поэтому расстояния $V...Fe$ оказываются несвязывающими (более $3,30 \text{ \AA}$). 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. У каждого атома ванадия в отсутствие связей $V-Fe$ формально имеется по два неспаренных электрона 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 одного из каналов обменных процессов в магнитных халькохромитах кадмия или цинка.

В данном случае XXII парамагнитен и содержит лишь два неспаренных электрона ($\mu_{эфф.} 2,6 \text{ М.Б.}$, не зависит от температуры) вместо четырёх. Поскольку атомы $V(III)$ геометрически эквивалентны, это означает спаривание лишь двух электронов вследствие антиферромагнитных обменных взаимодействий.

3. Биядерный тиолат-мостиковый комплекс рения.

При попытке получить гетероядерный железо-ренийский кластер реакцией анионного тиолатного биядерного комплекса железа с бромпентакарбонилем рения произошёл обмен лигандами с образованием жёлтых призм диамагнитного биядерного тиолат-мостикового карбонила рения $Re_2(CO)_8(\mu-SBu^1)_2$ (XXIII), охарактеризован-

ного PCA :

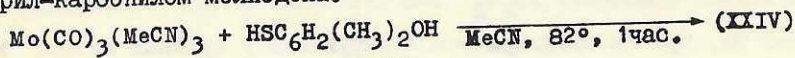


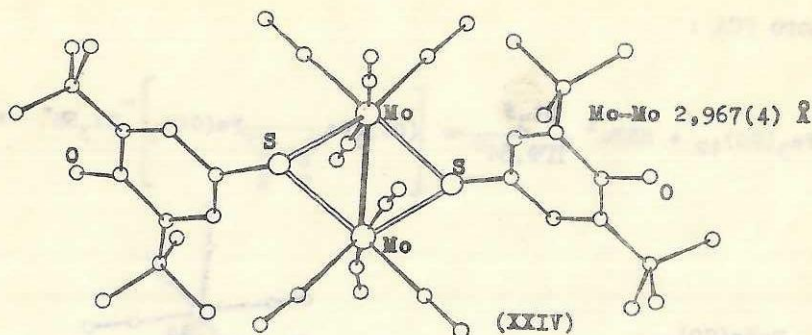
(XXIII)

В отличие от "бабочки" Fe_2S_2 в XIX, фрагмент Re_2S_2 является плоским и не содержит прямой связи Re-Re ($\text{Re} \dots \text{Re}$ 3,808 Å) вследствие электронной насыщенности.

4. Тиолат-мостиковые комплексы молибдена.

В отличие от тиолат-мостикового комплекса XXIII, содержащего ионы $\text{Re}(\text{I})$ с электронной конфигурацией d^6 и не имеющего связи Re-Re, аналогичный комплекс $\text{Mo}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6$ (XXIV), где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_2\text{OH}$, содержит ионы $\text{Mo}(\text{I})$ с электронной конфигурацией d^5 , поэтому имеет на два электрона меньше и в нём, по данным PCA, присутствует прямая связь Mo-Mo длиной 2,967(4) Å, причём цикл M_2S_2 , как и в XXIII, оказывается плоским. XXIV был получен реакцией соответствующего тиола с ацетонитрил-карбонилмолибдена.



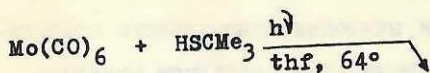


Отметим, что присутствие в XXIV стерически экранированных фенольных группировок интересно в связи с их потенциальной способностью окисляться по OH-группировкам с появлением неспаренного электрона на атоме кислорода, т.е. с образованием парамагнитных лигандов.

Аналогичной геометрией обладает известный биядерный комплекс $\text{Mo}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\text{CO})_8$ (длина связи Mo-Mo 2,984(2)Å) / В. Zuang, J. W. McDonald, F. A. Scultz, W. E. Newton, *Organometallics*, 1984, V3, P. 943/.

По-видимому, в комплексах Mo трет-бутилтиолатные мостики SCMe_3 обладают теми же особенностями, как в вышерассмотренных комплексах железа (XIX и XX) — способностью к тридентатной координации к лёгкому отрыву трет-бутильной группы с образованием сульфидных мостиков при пиролизе.

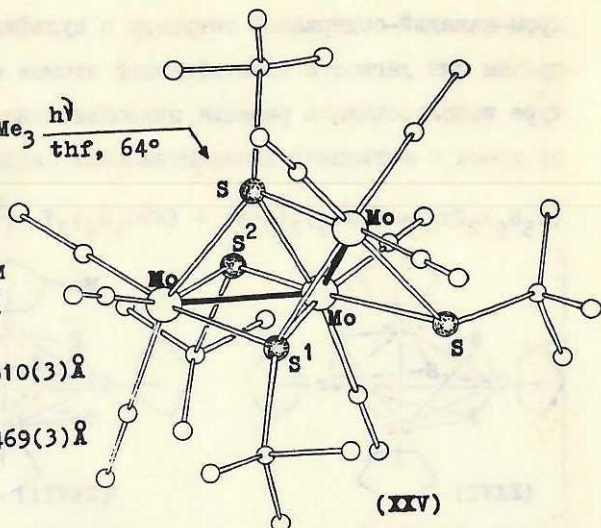
Так, диамагнитный кластер $\text{Mo}_3(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\mu_3\text{-SCMe}_3)_2(\text{CO})_8$ (XXV) получается в виде чёрно-коричневых призм в фотохимической реакции $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с трет-бутилмеркаптаном и был охарактеризован РСА. Кластер XXV содержит угловую металлоцепь Mo_3 , в которой каждая связь Mo-Mo дополнена двумя мостиками SCMe_3 , образующими плоские фрагменты Mo_2S_2 . Кроме того, один атом серы в каждом фрагменте Mo_2S_2 дополнительно связан с концевым атомом Mo, причём октаэдрическое окружение у крайних атомов Mo



Mo-Mo 2,868(1) и
2,881(1) Å

Mo-S¹ (средн) 2,610(3) Å

Mo-S² (средн) 2,469(3) Å



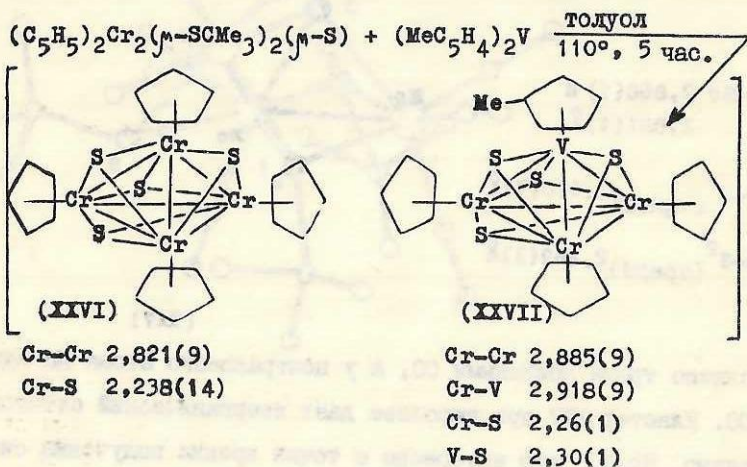
(XXV)

дополнено тремя концевыми CO, а у центрального атома Mo -двумя CO. Кластер XXV при пиролизе даёт неорганический остаток, вероятно, Mo_3S_4 , что интересно с точки зрения получения систем типа сверхпроводящих фаз Шевреля на основе кластеров Mo_6S_8 .
III. Синтез, закономерности строения и магнитные свойства тетраэдрических хром-содержащих кластеров с оксидными и халькогенидными мостиками.

Отмеченная в предыдущем разделе лёгкая потеря групп SMe_3 в мостиках SCMe_3 с получением сульфидмостиковых кластеров характерна также для реакции известного биядерного циклопентаденильного комплекса Cr(III), содержащего трет-бутилтиолатные и сульфидные мостики. При его пиролизе ранее был получен тетраэдрический кластер $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4$ (типа XXVI), однако его структура до наших работ была неизвестна.

Представлялось интересным получить смешаннометаллический

хром-ванадий-содержащий тетраэдр с сульфидными мостиками, причём для лёгкости идентификации атомов металлов в структуре использовалась реакция циклопентадиенильного комплекса хрома с метилциклопентадиенильным сэндвичем ванадия:



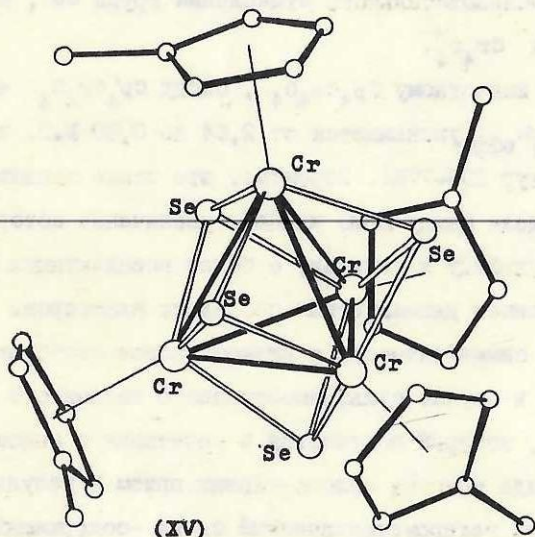
Охарактеризованный методом РСА продукт этой реакции является сокристаллизатом 60-электронного кластера XXVI с 59-электронным гетерометаллическим кластером $Cr'V(CrCr)_3(\mu_3-S)_4$ (XXVII). Это дало редкую возможность сопоставить геометрию кластеров без влияния упаковки. Атомы ванадия чётко локализируются благодаря их связанности с лигандами $CH_3C_5H_4$. Оба кластера имеют прочные тетраэдрические остовы с обычными связями Cr-Cr и Cr-V, поддерживаемые μ_3 -мостиковыми атомами серы над каждой гранью. Разница в длинах связей Cr-V соответствует различию в величине ковалентных радиусов Cr и V.

Известно, что XXVI диамагнитен, а XXVII должен содержать один неспаренный электрон, что и соответствует наблюдаемому магнитному моменту $\int_{\text{вфф}}^M = 1,71 \text{ М.Б.}$ для сокристаллизата

XXVI-XXVII ($\mu_{\text{эфф}}$ не зависит от температуры).

Далее представлялось интересным изучить изменения геометрии тетраэдров и их магнитных свойств не только за счёт гетерометаллического остова, но и за счёт замены мостиковых лигандов, например, атомов серы на атомы селена или кислорода.

Диамагнитный кластер $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{Se}_4$ (XV) образуется, как отмечалось выше, при диспропорционировании $\text{Cr}'_2\text{Cr}_2(\text{OR})_2\text{Se}$. Он также был получен встречным синтезом из $\text{Cr}'_2\text{Cr}$ и селена в кипящем толуоле в виде чёрно-зелёных кристаллов:



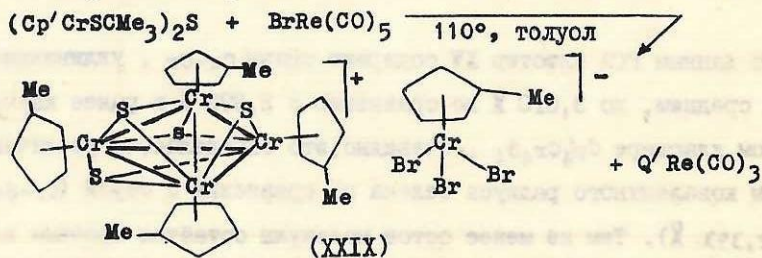
По данным РСА кластер XV содержит связи Cr-Cr, удлиненные, в среднем, до 3,010 Å по сравнению с 2,822 Å в ранее изученном кластере $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$. Очевидно, это определяется увеличением ковалентного радиуса селена по сравнению с серой ($\text{Cr-Se}_{\text{ср.}}$ 2,393 Å). Тем не менее остов молекулы остаётся прочным и в масс-спектре даёт пики молекулярного иона и продуктов после-

довательного отщепления лигандов Cr' вплоть до образования иона Cr_4O_4^+ .

Соответствующий оксид $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{O}_4$ (XXVIII) мы синтезировали в виде крупных чёрно-синих призм медленным окислением $\text{Cr}'_2\text{Cr}$ кислородом (1-3 объёмных процента в смеси с аргоном). По данным РСА наблюдается чисто тетрагональное искажение металлоостова (2 длинных расстояния $\text{Cr}-\text{Cr}$ по 2,896(3) Å и 4 коротких- по 2,759(3) Å). Так же, как сульфид и селенид, оксидный кластер при масс-спектрометрии даёт молекулярный ион и продукты последовательного отщепления группы Cr' , вплоть до образования Cr_4O_4^+ .

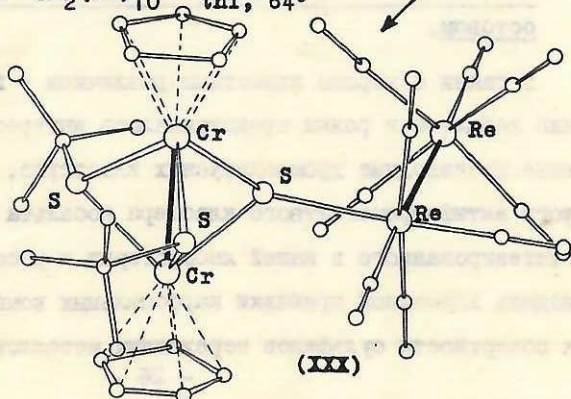
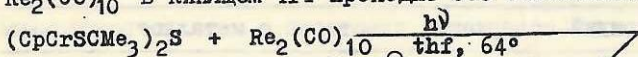
Подобно известному $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{O}_4$, оксид $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{O}_4$ антиферромагнитен ($\int^M_{\text{эфф}}$ уменьшается от 2,64 до 0,60 М.Б. в интервале температур 296-77К). Вероятно, это также связано с малой величиной щели между ВЗМО и НВМО, увеличение которой при переходе к сульфиду и селениду с более ковалентными связями $\text{Cr}-\text{E}$ объясняет диамагнетизм последних кластеров.

Высокая симметричность и низкоспиновое состояние наблюдается также в случае сульфидмостикового катионного кластера $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4^+$, который получается в сочетании с анионом $\text{Cr}'\text{CrBr}_3^-$ (XXIX) в виде крупных зелёно-чёрных призм в результате попытки получить гетерометаллический $\text{Cr}-\text{Re}$ -содержащий тетраэдр:



По данным РСА, остов кластерного катиона в XXIX заметно упрощается по сравнению с известным $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$: лишь одна связь Cr-Cr (2,822(6)Å) такая же, как в $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4$, а пять остальных связей укорочены до 2,771(6) - 2,808(6) Å. Укороченность связей Cr-S 2,21(1)-2,26(1)Å указывает на вклад дополнительного π -связывания $\text{Cr}-\overset{\curvearrowright}{\text{S}}$. Соответственно, связи Cr-C_{Cr} (2,24(3)Å) заметно удлинены по сравнению с 2,08(4)Å в анионе CrCrBr_3^- , в котором ион Cr(III) имеет больший электронный дефицит по сравнению с атомами хрома в 59-электронном катионном кластере. Последний должен содержать 1 неспаренный электрон, анион CrCrBr_3^- - три неспаренных электрона, что соответствует наблюдаемым магнитным свойствам. В данной реакции $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ не только стимулирует, подобно другим галогенидам металлов, образование тетраэдрического кластера, но также является бромлирующим агентом и источником фрагментов $\text{Re}(\text{CO})_3$ в составе известного кластера $\text{Q}'\text{Re}(\text{CO})_3$, где $\text{Q} = (\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3(\text{S})_2$.

С другой стороны, фотохимическая реакция $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}$ с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в кипящем ТГФ проходит без осложнений, давая



аддукт $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}\cdot\text{Re}_2(\text{CO})_9$ (XXX) в виде ромбических кристаллов, охарактеризованных методом РСА. В этом аддукте геометрия дихромового компонента ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,732(2)Å) практически не изменилась по сравнению с исходным комплексом ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,689 Å), так же, как и магнитные свойства ($-2J = 324 \text{ см}^{-1}$). Фрагмент $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ ($\text{Re}-\text{Re}$ 3,069(0)Å, $\text{Re}-\text{S}$ 2,555(2)Å) присоединяется точно так же, как $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ в ранее изученном аддукте $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}\cdot\text{Mn}_2(\text{CO})_9$.

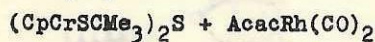
Однако обращает на себя внимание, что ренийевый аддукт получается в весьма жестких условиях ($h\nu$, ТФ, 64°), в которых марганцевый аддукт сразу превращается в кластер $\text{QMn}(\text{CO})_3$ (где $\text{Q} = \text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3(\text{S})_2$) за счет разрыва слабой связи $\text{Mn}-\text{Mn}$. Очевидно, значительно большая энергия связи $\text{Re}-\text{Re}$ затрудняет протекание аналогичного процесса.

Этот результат поставил вопрос о влиянии природы 4d и 5d-элементов на свойства гетерометаллических хромсодержащих кластеров, для которых были известны производные, содержащие 3d-элементы.

IV. Синтез, строение и свойства сульфидмостиковых хром-родий- и хром-иридий-содержащих кластеров с металлотреугольным остовом.

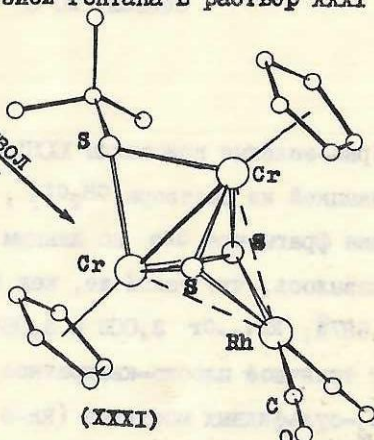
В связи с хорошо известным различием в геометрии соединений кобальта и родия представлялось интересным получить родиевые производные хромсодержащих кластеров, в частности, аналоги антиферромагнитного кластера кобальта $\text{QCo}(\text{CO})_2$, ранее синтезированного в нашей лаборатории и рассматриваемого, как модель возможной прививки карбонильных комплексов кобальта к поверхности сульфидов переходных металлов.

Реакция $(\text{CpCrSCMe}_3)_2\text{S}$ с мооядерным плоскоквадратным комплексом Rh(I) , $(\text{Acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$, в кипящем бензоле привела к кластеру $\text{QRh}(\text{CO})_2$ (XXXI) в виде фиолетовых монокристаллов, полученных медленной диффузией гептана в раствор XXXI в CH_2Cl_2 :



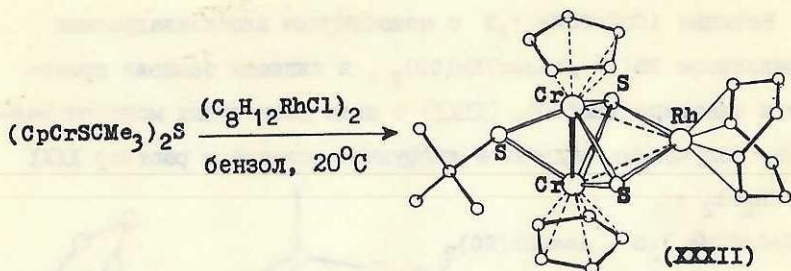
Бензол
80°C

Cr-Cr 2,708(1) Å
 Cr...Rh 3,010 ; 3,134 Å
 Rh-S 2,363 ; 2,381 Å
 S-Rh-S 84,34°
 C-Rh-C 94,8°



При образовании XXXI, охарактеризованного PCA, Acac отщепляется от Rh(I) , а одна CMe_3 — от исходного хромового димера с возникновением лиганда "Q". В результате формально сохраняется степень окисления Rh(I) , что согласуется с его плоскоквадратным лигандным окружением. Оно дополнено образованием впервые наблюдаемых длинных связей $\text{Rh}\dots\text{Cr}$ 3,010 и 3,134 Å. XXXI антиферромагнитен, $-2J = 592\text{см}^{-1}$. С другой стороны, в известном кластере $\text{QCo}(\text{CO})_2$ ион Co(I) имеет тетраэдрическое окружение и образует короткие связи Co-Cr (2,579 и 2,592 Å).

Для проверки вывода об определяющем влиянии природы атома Rh(I) на геометрию сульфидмостиковых гетерометаллических кластеров мы, исходя из $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl})_2$, синтезировали охарактеризованный PCA кластер $\text{QRh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (XXXII), в котором карбонильные группы у атома Rh(I) заменены на двойные связи координированного 1,5-циклооктадиена:



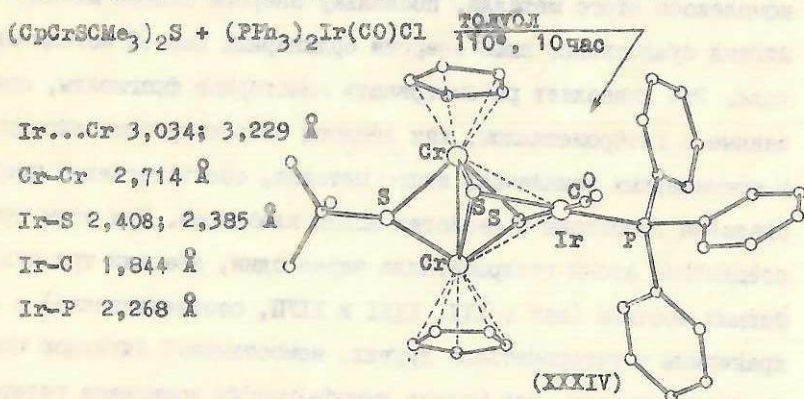
Чёрно-зелёные кристаллы XXXII выделены с выходом 64% кристаллизацией из раствора CH_2Cl_2 , покрытого слоем пентана. Геометрия фрагмента QRh по данным рентгеноструктурного анализа оказалось, что такой же, как в XXXI (длины связей $\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,687 Å; $\text{Rh}\dots\text{Cr}$ 3,009 и 3,064 Å). При этом Rh(I) также имеет типичное плоско-квадратное лигандное окружение из двух μ_3 -сульфидных мостиков ($\text{Rh}-\text{S}$ 2,359 и 2,356 Å) и середин координированных связей $\text{C}=\text{C}$ в C_8H_{12} ($\text{C}=\text{C}$ 1,391 и 1,372 Å), $\text{Rh}-\text{C}$ (в среднем 2,316 Å). XXXII антиферромагнитен, $-2J = 568 \text{ см}^{-1}$. Молекула C_8H_{12} в XXXII связана довольно слабо и легко замещается на окись углерода в атмосфере CO (при 20°) с образованием XXXI.

В свою очередь, XXXI при нагревании с эквивалентным количеством трифенилфосфина в кипящем бензоле превращается в моно-замещённый кластер $\text{QRh}(\text{CO})\text{PPh}_3$ (XXXIII), полученный с выходом 62% в виде чёрно-коричневых кристаллов. Этот же продукт получается с выходом 81% непосредственно в реакции $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}$ с моноядерным комплексом $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}^*$. ИК-спектр XXXIII практически совпадает со спектром кластера $\text{QIr}(\text{CO})\text{PPh}_3$ (XXXIV), который был нами синтезирован, во-пер-

* Автор благодарен к.х.н. Ю.С.Варшавскому за предоставление образцов $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$.

вых, чтобы выяснить, есть ли аналогия в поведении родия и иридия, когда они связаны с Q. Во-вторых, представлялось интересным выяснить, каково в таких кластерах проявление транс-эффекта фосфинового лиганда по сравнению с CO, обычно наблюдаемое в плоско-квадратных моноядерных комплексах.

XXXIV был получен длительным кипячением толуольного раствора $(CrCrSCMe_3)_2S$ с эквимолярным количеством $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$ с последующей перекристаллизацией из ацетона (выход 41 %):



XXXIV представляет собой чёрно-коричневые кристаллы, в ИК-спектре которых присутствует лишь одна интенсивная полоса ν_{CO} при 1935 см^{-1} . По данным РСА, геометрия фрагмента Q в XXXIV весьма близка к найденной для XXXI и XXXII. Атом Ir(I) имеет типичное плоско-квадратное окружение из двух μ_2 -сульфидных мостиков, атома углерода в CO и атома фосфора в PPh_3 . Отметим, что различия в длинах связей Ir-S очень малы и составляют лишь (0,02Å), т.е. почти такие же, как в дикарбонильном кластере XXXI. Таким образом, в кластере $QIr(CO)(PPh_3)$ транс-эффект CO и PPh_3 в отношении связей И-S практически одинаков. В то же время отметим, что удлинённые расстояния Ir...Cr (3,034 и 3,229 Å) заметно различаются ($\Delta \sim 0,2\text{Å}$)

по сравнению с $\Delta=0,12\text{\AA}$ для XXXI и $\Delta=0,05\text{\AA}$ для XXXII. Таким образом, в кластерах, в отличие от моноядерных комплексов, возможна некоторая компенсация изменений связей металл-лиганд за счёт изменения связей металл-металл.

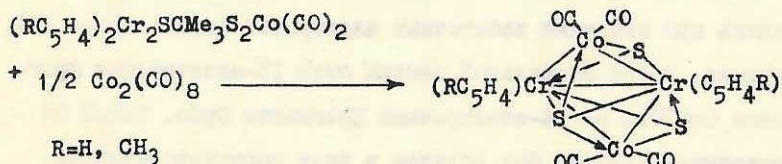
В то же время характер лигандного окружения каждого атома металла, особенно в гетерометаллических кластерах, в значительной степени напоминает типичную геометрию моноядерных комплексов этого металла, поскольку энергия связей металл-лиганд существенно выше энергии ординарных связей металл-металл. Это позволяет рассматривать кластерные фрагменты, связанные с гетерометаллом, как аналоги изоэлектронных лигандов в моноядерных комплексах этого металла, соответственно предсказывая геометрию и свойства новых кластеров. При этом присоединение атома гетерометалла через один, два или три сульфидных мостика (как в XXX, XXXI и XXXII, соответственно) с сохранением у гетерометалла других, немостиковых лигандов можно рассматривать, как модель иммобилизации комплекса гетерометалла на поверхности хромсульфидного материала. С другой стороны, окружение гетерометалла четырьмя и более атомами серы соответствует его внедрению внутрь решётки хромсульфидного материала.

У. Направленное наращивание гетерометаллических кластеров от треугольников до "треугольных металлоорнаментов".

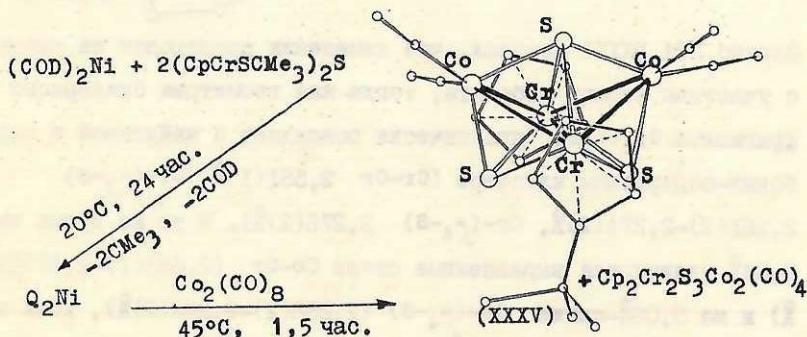
В связи с проблемой моделирования строения и свойств магнитных материалов на основе халькогенидов хрома мы провели систематический поиск путей направленного синтеза многоядерных гетерометаллических производных хромсульфидного комплекса $(\text{CrCrSCMe}_3)_2\text{S}$ с разным соотношением атомов металлов и с разным лигандным окружением атомов введенных гетерометаллов.

I. Синтез и закономерности строения сульфидмостиковых кластеров с остовом "гетерометаллобачки".

Тетраядерные кластеры с остовом "металлобачки" содержат пять связей металл-металл и имеют суммарно 62 электрона, вносимых в кластерный остов лигандами и атомами металлов. Ранее в нашей лаборатории было показано, что кластер с остовом Cr_2Co_2 может быть получен наращиванием треугольного кластера $\text{Co}(\text{CO})_2$ за счёт присоединения фрагмента $\text{Co}(\text{CO})_2$ к дихромовой части треугольника/И.Л.Ерёменко, Докт. диссация, М., 1985г/:



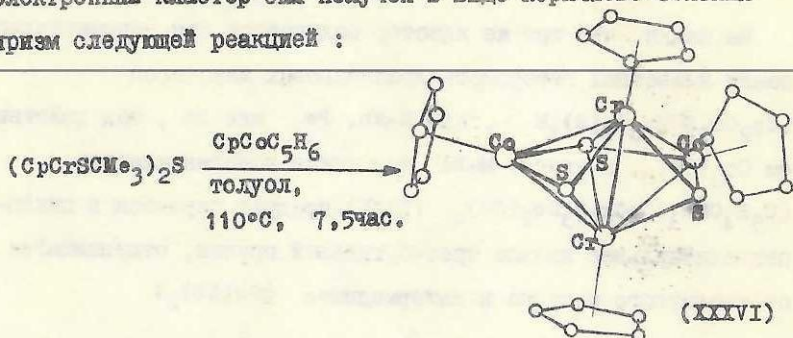
Мы нашли, что тот же кластер получается при переметаллировании известных гетерометаллоспирановых кластеров $(\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)_2(\text{S})_4\text{M}$, где M=Mn, Fe или Ni, под действием $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. В случае M=Ni был также выделен кластер $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2\text{Cr}_2\text{S}_3\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (XXXV)—продукт переноса в циклопентадиенильное кольцо трет-бутильной группы, отщепившейся от тиолатного мостика в интермедиате $\text{Co}(\text{CO})_2$:



По данным РСА, в XXXV реализуется заслонённая конформация колец у атомов Cr и имеется прочный остов Cr_2Co_2 ($Co-Cr$ 2,623 Å, $Cr-Cr$ 2,551 Å).

Отметим, что заслонённая конформация колец наблюдалась также в случае обожж незамещённых циклопентадиенильных лигандов, тогда как метилциклопентадиенильные кольца оказывались в скошенной конформации. Однако эти изменения практически не сказываются на геометрии остовов Cr_2Co_2 .

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-зелёных призм следующей реакцией:



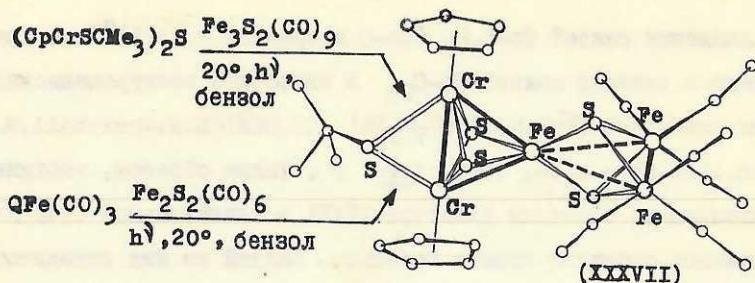
Однако РСА XXXVI показал, что изменения происходят на связях с участием атомов кобальта, тогда как геометрия биядерного фрагмента $Cr_2Cr_2S_3$ практически совпадает с найденной в карбонил-содержащем кластере ($Cr-Cr$ 2,551(1)Å, $Cr-(\mu_3-S)$ 2,261(2)-2,274(2)Å, $Cr-(\mu_4-S)$ 2,276(2)Å). В то же время на 0,04Å удлиняются выравненные связи $Co-Cr$ (2,651(1)-2,675(1)Å) и на 0,06Å—связи $Co-(\mu_4-S)$ (2,258(2)-2,262(2)Å), хотя на 0,03Å укорачиваются связи $Co-(\mu_3-S)$. 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 $2,13(\text{I})\text{\AA}$) по сравнению с длинами связей $\text{Co}-\text{C}_{\text{Cr}}$ в известном электроновысшемном комплексе $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ph})$ ($2,06\text{\AA}$)/M.R.Churchill, R.Mason, Proc.Chem.Soc., 1963, 112 / . Таким образом, верхние заполненные орбитали кластера XXXVI 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 XXXVI диамагнитен, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами за счёт мостиков $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Co}$ и $\text{Co}-\text{S}-\text{Cr}-\text{S}-\text{Co}$.

2. Направленный синтез пентаядерных гетерометаллоспирановых кластеров с остовом Cr_2MFe_2 .

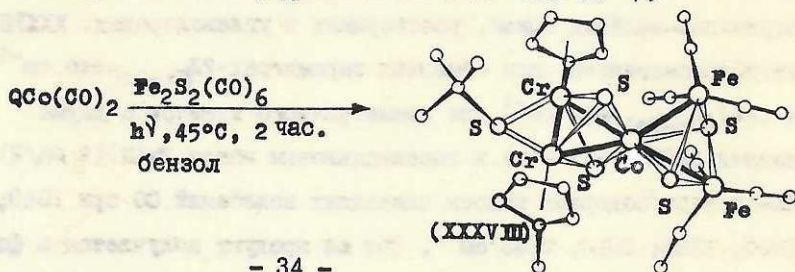
Ранее неизвестные несимметричные би- и три-гетерометаллоспирановые кластеры были сконструированы путём сочетания биядерного дихромдисульфидного фрагмента Q и $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$, как лигандов при центральных ионах Fe, Co и Rh.

Первый из этой серии металлоспирановый кластер с центральным ионом Fe(III), $[\text{Q Fe}(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (XXXVII) образуется в фотохимической реакции $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)_2\text{S}$ и $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ в виде коричнево-зелёных призм, растворимых в углеводородах. XXXVII антиферромагнитен при обменных параметрах $-2J_{(\text{Cr}-\text{Cr})} = 440 \text{ см}^{-1}$ и $-2J_{(\text{Cr}-\text{Fe})} = 630 \text{ см}^{-1}$ для симметричного тримера с двумя ионами Cr(III) ($S=3/2$) и высокоспиновым ионом Fe(III) ($S=5/2$). ИК-спектры содержат полосы валентных колебаний CO при 1940, 1960, 1985, 2010, 2045 см^{-1} . Тот же продукт получается в фотохимической реакции $\text{QFe}(\text{CO})_3$ и $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$. По данным РСА, в молекуле XXXVII периферийные биядерные фрагменты сохраняют



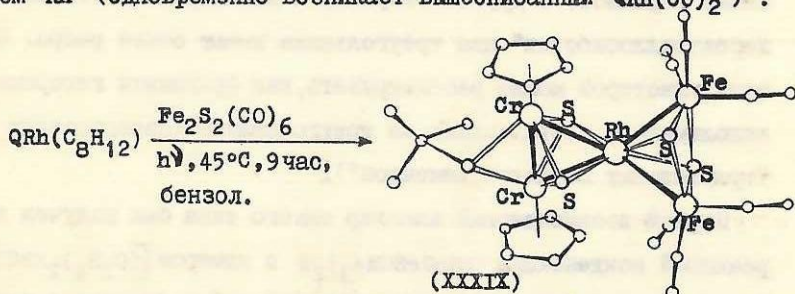
короткие связи $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{Cr}^{\text{III}}$ (2,610(2)Å) и $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{I}}$ (2,503(2)Å). Плоскости треугольников Cr_2Fe и Fe_3 расположены под углом $106,8^\circ$. Центральный атом $\text{Fe}(\text{III})$ с электронной конфигурацией d^5 образует четыре связи $\text{Fe}-\text{S}$ с μ_3 -сульфидными мостиками (в среднем, 2,268(3)Å), две короткие связи $\text{Fe}-\text{Cr}$ (2,717(2) и 2,727(2) Å) и две разрыхленные связи $\text{Fe}_{\text{центр.}}-\text{Fe}_{\text{периф.}}$ (3,018(2) и 3,032(2) Å). Аналогичное удлинение до 3,11 Å ранее наблюдалось для половинной связи $\text{Fe}-\text{Cr}$ в треугольном кластере $\text{QFe}(\text{CO})_3$.

Ситуация существенно меняется при формальной замене атома Fe в XXXVII на атом Co в $[\text{QCo}(\mu_3-\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (XXXVIII), который получен следующей реакцией в виде коричневых кристаллов, относительно устойчивых на воздухе. ИК-спектр содержит полосы валентных колебаний CO при 1960, 1970, 2015, и 2050 cm^{-1} . Кластер XXXVIII антиферромагнитен ($-2J = 502 \text{ cm}^{-1}$).



По данным РСА дихромовый фрагмент имеет практически такую же геометрию, как в XXXVII ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,598(2)Å), хотя образовались прочные связи $\text{Cr}-\text{Co}$ (2,629(1)Å) и $\text{S}-\text{Co}$ (2,182(2)-2,198(2)Å). С другой стороны, в молекуле образуются две короткие связи $\text{Co}-\text{Fe}$ (2,538(2) и 2,554(2) Å), но отсутствует связь $\text{Fe}-\text{Fe}$ ($\text{Fe}\dots\text{Fe}$ 3,399(2) Å), причём угол между плоскостями треугольников Cr_2Co и CoFe_2 равен 90° . Разрыв связи $\text{Fe}-\text{Fe}$, вероятно, означает, что в данном случае восстановление связи $\text{S}-\text{S}$ идёт не за счёт центрального атома, как в кластере XXXVII, а за счёт окисления периферийных атомов Fe(I) в Fe(II) . Соответственно, атом Co(I) образует, вероятно, донорно-акцепторные связи $\text{Co}\rightarrow\text{Fe}$.

Аналогичная ситуация наблюдается в гетерометаллоспирановом кластере $\text{QRh}(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (XXXIX) с центральным атомом Rh (одновременно возникает вышеописанный $\text{QRh}(\text{CO})_2$):



XXXIX выделен в виде коричневых призм, устойчивых на воздухе. ИК-спектр подобен спектру XXXVIII и содержит полосы валентных колебаний CO при 1955, 1995, 2020 и 2050 cm^{-1} . Кластер антиферромагнитен, $-2J = 472 \text{ cm}^{-1}$. По данным РСА, геометрия XXXIX отличается от XXXVIII сильным изменением угла между плоскостями металлотреугольников Cr_2Rh и RhFe_2 ($129,1^\circ$) по сравнению с аналогичным двугранным углом 90° в XXXVIII. При этом в треугольном фрагменте QRh (где $\text{Cr}-\text{Cr}$ 2,608(5)Å) возникают прочные связи $\text{Cr}-\text{Rh}$ (2,720(4) и 2,724(4) Å). Связыва-

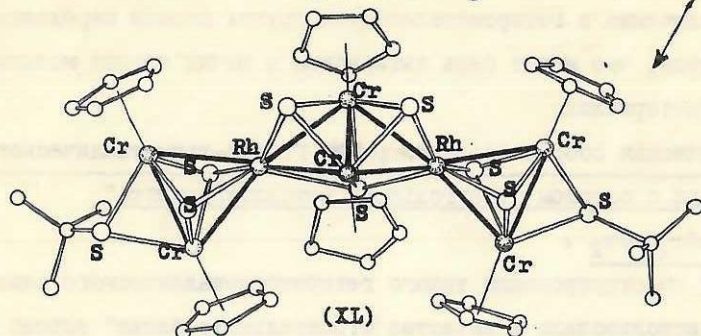
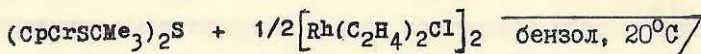
ние дижелезодисульфидного фрагмента с атомом Rh(I) в XXXIX осуществляется за счёт двух прочных связей Rh→Fe (2,650(4) Å) и Rh-S (2,272(6)–2,294(6)Å), однако это сопровождается разрывом связи Fe–Fe (Fe...Fe 3,344(4)Å), по-видимому, с окислением Fe(I) в Fe(II).

Вероятно, искажение типичного плоско-квадратного лигандного окружения Rh(I) в кластере XXXIX происходит благодаря компенсирующему образованию прочных связей Cr–Rh и Rh–Fe.

3. Синтез и строение восьмиядерного биметаллического кластера с остовом "треугольного металлоорнамента" Cr₂RhCr₂RhCr₂.

Рассмотренные кластеры с остовом Cr₂MFe₂ и ранее изученные гетерометаллоспирановые кластеры Q₂M с остовами Cr₂MCr₂ (M=Cr, Mn, Fe, Co) состоят из двух металлотреугольников с общей вершиной. С другой стороны, в кластерах с остовом "гетерометаллобабочек" два треугольника имеют общее ребро. Оба типа кластеров можно рассматривать, как фрагменты гетерометаллополимеров, составленных из треугольников (своеобразных "треугольных металлоорнаментов").

Первый восьмиядерный кластер такого типа был получен нами реакцией конденсации (CrCrSCMe₃)₂S с димером [(C₂H₄)₂RhCl]₂ (при соотношении Cr/Rh 2:1), проведённой в бензоле с кристаллизацией на границе с гептаном. С выходом 14% образовались чёрные призмы октаядерного кластера QRh(Cr₂Cr₂S₃)RhQ (XL), охарактеризованного методом РСА. Кластер содержит центральный остов – "бабочку" Cr₂Rh₂, в которой короткие связи Cr^{III}–Cr^{III} (2,560Å) и Cr^{III}–Rh^I (2,757 и 2,762Å) дополнены μ₄-сульфидным мостиком между "крыльями" и двумя μ₃-сульфидными мостиками под "крыльями" бабочки (Cr–μ₃-S 2,265Å, Cr–μ₄-S 2,360Å, угол между "крыльями" 129,80°). Кроме того, каждый атом ро-



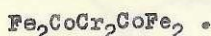
дия прочно связан с фрагментом Q через сульфидные мостики и прямые связи Cr-Rh (Cr-Cr 2,560Å, Cr-Rh 2,762Å, Rh-S 2,323Å). В данном случае присутствие Rh(II) ведёт к искажению плоско-квадратного лигандного окружения у родия (двугранные углы между плоскостями RhS₂ в каждой части молекулы равны 120,86°), что сопровождается появлением четырёх прочных связей Rh-Cr при каждом атоме родия.

Механизм образования кластера XL неизвестен. Отметим только, что, наряду с его кристаллами, в реакционной смеси присутствуют твёрдые нерастворимые аморфные вещества, ИК-спектр которых очень похож на спектр кластера. Вероятно, он и полимерные вещества возникают через треугольный интермедиат $\text{QRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ в процессе своеобразной ступенчатой поликонденсации исходных реагентов, одна из стадий которой зафиксирована благодаря хорошей кристаллизруемости кластера XL.

Таким образом, XL можно рассматривать, как фрагмент гетерометаллополимера, своеобразного "треугольного металлоорнамента", который наращивается последовательным присоединением атома родия и фрагмента $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{S}_3$, причём на концах цепи должны оказываться фрагменты $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ или Q. Реакционная

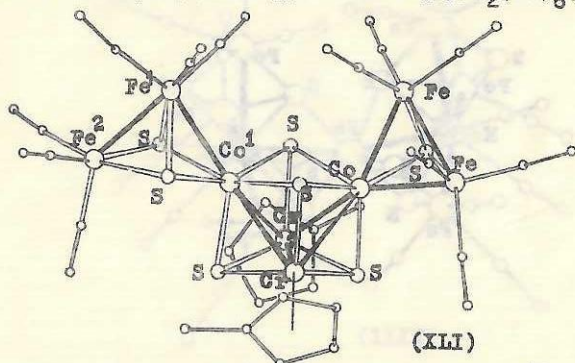
способность этих фрагментов делает перспективным регулируемое включение в гетерометаллоостов других атомов переходных элементов, что может быть интересным с точки зрения моделирования материалов.

4. Химическая сборка восьмиядерного гетеро-триметаллического кластера с остовом "треугольного металлоорнамента"



Для конструирования такого гетеротриметаллического кластера мы использовали в качестве "строительного блока" хорошо растворимый кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2\text{S}_3\text{Co}_2(\text{CO})_4$ с очень стабильным остовом - "бабочкой", который наращивается за счёт введения двух молекул $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ вместо карбонильных групп при атомах Co. УФ-облучение в бензоле при 40°C (20 час) в мольном соотношении реагентов 1:2 приводит к образованию восьмиядерного кластера $[\text{Cr}'_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}_2][(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6][(\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (XLI), охарактеризованному РСА. Оказалось, что ожидаемое присоединение фрагментов $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ к атомам кобальта сопровождается неожиданной перегруппировкой с переносом одного атома серы от атомов железа к центральной "бабочке" Co_2Cr_2 , превратившейся в искажённый кубан $\text{Cr}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-S})_4$. Он содержит прямую связь Cr-Cr (2,772 Å), четыре связи Cr-Co (2,704-2,739 Å) и несвязывающее расстояние Co...Co (3,160 Å), которое однако уменьшено по сравнению с величиной 4,052 Å в исходном кластере-"бабочке". При этом все атомы серы оказываются связанными с тремя атомами металла. Следует отметить, что геометрия центрального остова "бабочки" $\text{Cr}'_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}_2$ практически аналогична найденной в кластере $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Ni}_2(\text{CO})_2$ /M.D.Curtis, P. D.Williams, Inorg.Chem., 1983, v.22, p.2661. / . Это означает, что Co - содержащие фрагменты, подобно группам $\text{Ni}(\text{CO})_2$,

вносят в кластер 24 электрона, и общее число электронов равно 62, как в исходной гетерометаллобачке. Один атом Co связан с фрагментом $(S)_2Fe_2(CO)_6$ (Fe-Fe 2,575Å) за счёт двух σ -связей Co(I)-S (2,222 и 2,236 Å) и одной, вероятно, дативной связи Fe(I)→Co(I) длиной 2,645Å (вторая связь Fe(2)-Co(I) отсутствует, Fe(2)...Co(I) (3,366Å)) и в этой ситуации $(S)_2Fe_2(CO)_6$ вносит в кластер 4 электрона. Второй атом Co связан с моносulfидным фрагментом $(S)Fe_2(CO)_6$, вероятно,

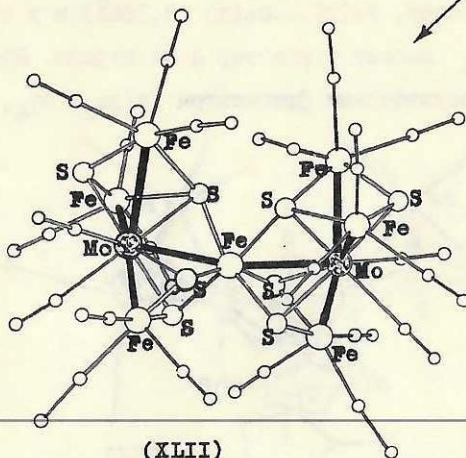
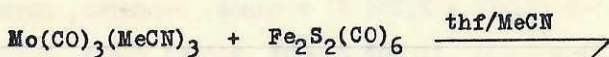


за счёт донорноакцепторной связи $S \rightarrow Co$ (2,194Å) и двух дативных связей $Co \rightarrow Fe$ (2,571 и 2,584 Å), таким образом принимая только 2 электрона.

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

В заключение мы с целью синтеза Mo-Fe-S-кластера треугольной или металлоспирановой структуры провели реакцию биндерного дисulfидного карбонильного комплекса железа с трикарбонильным комплексом молибдена, содержащим легко вытесняемые ацетонитрильные лиганды. Однако оказалось, что реакция идёт глубже и в виде тёмно-коричневых кристаллов из реакционной смеси (ТГФ-ацетонитрил) выпадает девятиядерный гетерометал-

лический кластер $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{CO})_{22}$ (XIII), выделенный последующей перекристаллизацией из бензол-гептана в виде сольвата с 1,5 молекулами бензола и охарактеризованный РСА.

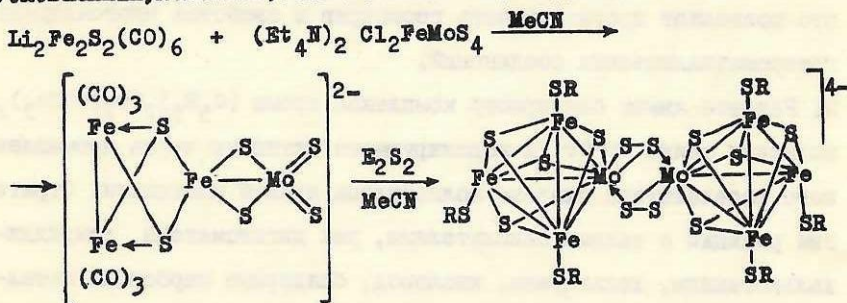


Молекула кластера состоит из двух фрагментов $(\text{OC})_9\text{Fe}_3\text{S}_4\text{Mo}(\text{CO})_2$ в которых каждый атом Fe содержит три, а атом Mo—две концевые карбонильные группы. Длины связей Mo—S, в среднем, $2,406(3)\text{Å}$, Fe—S, в среднем, $2,363(8)\text{Å}$. Имеются также короткие связи Mo—Fe, в среднем, $2,750(2)\text{Å}$, тогда как связи Fe—Fe отсутствуют. Атомы Mo в тетрадерных фрагментах соединяются между собой за счёт центрального атома железа, который образует две разрыхленные связи Fe—Mo ($2,900(2)\text{Å}$), четыре короткие связи Fe—(μ_3 -S) (в среднем, $2,242(3)\text{Å}$) и две длинные связи Fe—(μ_4 -S) (в среднем, $2,529(3)\text{Å}$).

Образование такого кластера можно представить схемой, включающей образование треугольника $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, который, потеряв одну CO, присоединяет ещё одну молекулу $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$,

переходя в металлоспиран $(CO)_2Mo[(S)_2Fe_2(CO)_6]_2$. Наконец, две такие молекулы, потеряв $Fe(CO)_5$ и CO , соединяются через мостиковый атом железа, μ_3^- и μ_4^- -мостиковые атомы серы.

Отметим, что такая же комбинация двух фрагментов $MoFe_3S_4$ имеется в модели кофактора нитрогеназы (см. схему ниже). Отличие заключается в том, что в этой модели вместо трёх карбонильных групп у каждого атома Fe находится концевая тиолатная группа SR , имеются связи $Fe-Fe$ в фрагментах $MoFe_3$ и нет центрального атома железа. Однако известно, что замену групп CO на SR легко провести обработкой карбонильного интермедиата органическими дисульфидами, причём кластер $MoFe_3$ замыкается в тетраэдр / J. A. Kovacs, J. R. Bashkin, R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc., 107, (1985) 1784 /.



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

Выводы

1. С целью разработки методов направленного синтеза оксид- и сульфидмостиковых гетерометаллических кластеров (ГМК) (от трёх- до девятиядерных), являющихся моделями магнитных материалов и металлсодержащих ферментов, изучены реакции биядерных комплексов хрома и железа, используемых в качестве лигандов по отношению к моно-, три- и тетраядерным комплексам переходных металлов, содержащим атомы V, Cr, Mo, Re, Fe, Co, Rh, Ir, Pd. Впервые синтезировано 44 новых комплекса, из них 37 охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что в высших (восьми- и девятиядерных) кластерах повторяются мотивы строения, характерные для низших (трёх-, четырёх-, пятиядерных) кластеров, что позволяет прогнозировать геометрию и свойства многоядерных гетерометаллических соединений.

2. Развита химия биядерного комплекса хрома $(C_5H_5)_2Cr_2(OSMe_3)_2$, имеющего связь Cr-Cr и моделирующего активную часть промышленного катализатора синтеза полиэтилена низкой плотности. Стратегия реакций с такими окислителями, как дигалометаны, диарилдихалькогениды, халькогены, кислород, биядерные карбонилы металлов построена на основе формальной аналогии электронного строения каждого атома хрома в исходном комплексе и атома ванадия в известном моноядерном ванадоцене $(C_5H_5)_2V$.

3. Показано, что в тетраэдрических кластерах $(MeC_5H_4)_4Cr_4X_4$ металлоостов почти не меняется при переходе от электрононасыщенных 60 электронных кластеров к электронодефицитным (т.е. имеющим менее 60 электронов), но остов разрыхляется при переходе в ряду мостиковых лигандов X = O, S или Se.

4. При сопоставлении свойств комплексов общей формулы $QM(CO)_2$, где $Q = (RC_5H_4)_2Cr_2SCMe_3(S)_2$, R = H или CH_3 , а M = Co(I), Rh(I)

или Ir(I), показано, что для кобальта характерно тетраэдрическое лигандное окружение и прочные связи Co-Cr, а для Rh и Ir - плоско-квадратное лигандное окружение и разрыхленные связи Rh(Ir)-Cr. Предположено, что геометрия кластеров определяется, прежде всего, характером связывания металлов с концевыми и мостиковыми лигандами, тогда как связывание металл-металл играет вспомогательную роль.

5. Найдено, что геометрия необычных гетерометаллоспирановых кластеров $QMS_2Fe_2(CO)_6$ с остовом Cr_2MFe_2 ($M=Fe, Co, Rh$) зависит от природы центрального атома M: при $M=Fe(III)$ сохраняется периферийная связь Fe-Fe и разрыхляются связи $Fe_{\text{центр.}}^{III} - Fe_{\text{периф.}}^I$, а при $M=Co(I)$ и $Rh(I)$ разрывается периферийная связь Fe-Fe и образуются короткие связи $M^I - Fe_{\text{периф.}}^{II}$.

6. На примере гетеробиметаллического восьмидерного кластера $QRh[(C_5H_5)_2Cr_2S_3]RhQ$ показана устойчивость необычной структуры симметричного металлоостова $Cr_2RhCr_2RhCr_2$, названного "треугольным металлоорнаментом", в котором к "крыльям" центральной металлолобачки Cr_2Rh_2 присоединены дихромовые фрагменты Q.

7. На примере тригетерометаллического восьмидерного кластера $(OC)_6Fe_2SCo[(C_5H_4CH_3)_2Cr_2S_4]CoS_2Fe_2(CO)_6$ с остовом $Fe_2CoCr_2CoFe_2$ показана возможность асимметрии "треугольного металлоорнамента", возникающей в результате необычного переноса атома серы от атомов Fe к центральной металлолобачке Cr_2Co_2 .

8. На примере уникального девятидерного кластера $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$, который содержит только связи Mo-Fe, но не имеет связей Fe-Fe, установлена структуроорганизующая роль атомов Mo в процессе сборки бис-кубановых кластеров, моделирующих активный центр Fe-Mo-кофактора нитрогеназы.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

- 1 . А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Г.Ш.Гасанов, В.Т.Калинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение хромсодержащих гетерометаллических кластеров", Коорд.хим., 10, (1984)№5, 634-45.
- 2 . А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Направленный синтез и регулирование геометрии гетерометаллических кластеров", Тезисы III Всесоюзной конф. по металлоорганич. химии, Уфа, Июнь, 1985г., стр. 74.
- 3 . И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, Б.Оразсахатов, А.С.Катугин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, О.Д.Охлобьстин, Н.Т.Берберова, А.Г.Согомонова, Г.Ш.Гасанов, Т.Х.Курбанов, "Синтез, строение, магнитные свойства и электрохимическое окисление тетраэдрических циклопентаденильных кластеров металлов с сульфидными и кислородными мостиками", Тезисы III Всесоюзн. конф. по металлоорганич. химии, Уфа, июнь 1985 г., стр. 75.
- 4 . И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, Ю.Т.Стручков, В.Е.Шкловер, "Зависимость геометрии тетраэдрических циклопентаденилхромсульфидных кластеров от электронного строения металлоостова", Тезисы докладов VI Европейской конф. по металлоорганич. химии, Рига, сентябрь, 1985 г., стр. (Л9)76.
- 5 . А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, А.С.Абдуллаев, А.И.Нехаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Одностадийный синтез и молекулярная структура девятиядерного кластера $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{CO})_{22}$, моделирующего подход к Mo-Fe - кофактору нитрогеназы", Изв. АН СССР, сер.хим., 1986, № 9, 2157.
- 6 . А.А.Пасынский, А.С.Катугин, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, В.М.Новоторцев, А.С.Абдуллаев, А.И.Нехаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Направленный синтез и молекулярная структура антиферромагнитного

кластера $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCr}_2)(\text{s})_2\text{Fe}(\text{s})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с гетерометаллоспиральным остовом Cr_2Fe_3 ", Изв.АН СССР, сер.хим, 1986г, №10, стр.2395.

7 . И.Л.Ерёменко, А.С.Абдуллаев, С.Б.Кацер, Б.Оразсахатов, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение гетерометаллических производных $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$, содержащих атомы Pd и V.", ЖВХО, 32(1987)№1, 109.

8 . А.С.Катугин, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, А.С.Абдуллаев, А.С.Алиев, С.Б.Кацер, А.А.Жарких, "Молекулярный дизайн гетерометаллических сульфидмостиковых кластеров с использованием комплексов металлов как лигандов", Тезисы 9 Конф.молодых ученых УДН им.П.Лумумбы, (15-19 апреля 1986) ч.2 УДН, М.1986г., 156-160(депонир.в ВИНТИ 25.09.1986г., №6849-В).

9 . В.Р.Залманович, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Ю.Т.Стручков, "Синтез и геометрия кластеров с гетерометаллическим остовом Cr_2Rh ", Тезисы докл.ХУІ Всесоюз.Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Красноярск, 16-18 июня 1987г, стр412.

10. С.Е.Нефёдов, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Е.А.Васютинская, С.Б.Кацер, А.С.Анцишкина, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, "Антиферромагнитные производные биядерных циклопентаденил-алкоголятов Cr(III), содержащие связь Cr-Cr", Тез.докл.ХУІ Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Красноярск, 16-18 июня 1987г., стр.465.

11. С.Е.Нефёдов, А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, Е.А.Васютинская, С.Б.Кацер, А.С.Анцишкина, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, "Синтез в неводных средах антиферромагнитных биядерных производных циклопентаденилалкоголятов Cr(III)", Тезисы УІ Всесоюзного Совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, Ростов-на-Дону, 29 сентября-1 октября 1987 г., М., Наука, 1987г., стр.48-49.

12. А.А.Пасынский, С.Е.Нефёдов, И.Л.Ерёменко, Б.Оразсахатов, О.Г.Эллерт, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез и строение необычного кластера $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-OCMe}_3)_2[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$, содержащего прямую связь между ионами Cr(II) и Cr(III)", Изв.АН СССР, сер.хим., (1987), №8, стр.1915.
13. И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Зависимость геометрии металлоостова кластеров $\text{Cr}_4\text{Cr}_x\text{O}_{4-x}$ (X=0, 2, 3, или 4) от природы мостиковых лигандов", Металлоорганическая химия, I (1988) №1, стр.166-172.
14. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, В.Р.Залманович, В.В.Каверин, Б.Оразсахатов, В.М.Новоторцев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, "Синтез и молекулярные структуры антиферромагнитных кластеров $(\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{SCMe}_3)_2\text{Rh}_2\text{L}_2$ с впервые наблюдаемыми связями Cr-Rh", Изв.АН СССР, сер.химич., (1988) №2, стр.474-477.
15. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, С.Е.Нефёдов, Г.Ш.Гасанов, О.Г.Эллерт, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, "Синтез, молекулярные структуры и закономерности строения электронодефицитных тетраэдрических кластеров $[\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4]^+ [\text{SnCl}_5 \cdot \text{THF}]^-$, $[\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{S}_4]^+ [\text{Cr}'\text{CrVCl}_3]^-$ и $\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4 \cdot \text{Cr}_3\text{Cr}_3\text{S}_4 \cdot \text{VCr}'$ (Cr=C₅H₅, Cr'=MeC₅H₄)", Металлоорганическая химия, I (1988) №1, стр.172.
16. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, A.S.Katugin, B.Orazsakhato, V.L.Shirokii, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Transfer of the tert-Butyl group from the thiolate bridge to the cyclopentadienyl ring and the Effect of Electronic Structure on the geometry of $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})\text{M}_2\text{L}_n$ clusters (M=Co, Ni) with the Butterfly Cr_2M_2 Metal Core", J.Organometal.Chem., 345(1988)p.177-186.
17. S.E.Nefedov, A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, B.Orazsakhato, O.G.Ellert, V.M.Novotortsev, S.B.Katser, A.S.Antsyshkina, M.A.Porai-Koshits,

- "Antiferromagnetic complexes with the metal-metal bond. XVI. Synthesis and molecular structure of binuclear dihalogenide cyclopentadienyl-tret-butylate chromium (III) complexes", *J. Organometal. Chem.*, 345 (1988) pp.97-104.
18. А.А.Пасынский, И.Л.Ерёменко, В.Р.Залманович, В.В.Каверин, В. Оразсахатов, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, "Antiferromagnetic complexes with a metal-metal bond. XVII. Synthesis and molecular structures of the antiferromagnetic clusters $(Cp_2Cr_2SCMe_3)(\mu_3-S)_2RhL_2$ ($L_2 = \eta^5-C_8H_{12}$ or $(CO)_2$) with long Cr-Rh bonds", *J. Organometal. Chem.*, 356 (1988) pp.57-65.
19. И.Л.Ерёменко, А.С.Катугин, В.Оразсахатов, В.Р.Залманович, Ю.Т.Стручков, С.А.Слепцова, А.И.Нехаев, "Тетерометаллоспирановые циклопентадиенил-сульфид-карбонильные кластеры с остовами Cr_2Fe_3 , Cr_2CoFe_2 , Cr_2NiFe_2 : синтез, молекулярные структуры и магнитные свойства", Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по Металлоорг. хим., Казань, 13-16 июня 1988г., стр.418.
20. А.С.Алиев, С.Е.Нефёдов, Е.Е.Стомахина, И.Л.Ерёменко, В.Оразсахатов, А.А.Пасынский, Ю.Т.Стручков, "Карбонилсодержащие комплексы Cr, Mo, Re и Co с тиолатными и алкоголятными мостиками", Тез. докл. IV Всес. конф. по Металлоорг. химии, 13-16 июня 1988г. (Казань) стр.420.
21. С.Е.Нефёдов, И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, В.Оразсахатов, С.Б.Кацар, А.С.Анцышкина, М.А.Порай-Кошиц, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, "Циклопентадиенил-алкоголятные биядерные комплексы хрома как модели "отравленного" катализатора полимеризации этилена", Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорг. химии, Казань, июнь 1988г., стр.421
22. С.Е.Нефёдов, И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, В.Оразсахатов, Е.А.Васютинская, А.С.Катугин, В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Ю.Т.Стручков, "Влияние взаимного расположения фрагментов CrCr на связывание Cr-Cr и на магнитные свойства биядерных антиферромагнитных комплексов",

Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Дифракционные методы в химии", г. Суздаль, декабрь 1988г.

23. И.Л.Ерёменко, А.А.Пасынский, А.С.Катутин, В.Р.Залманович, Б.Оразсахатов, Ю.Т.Стручков, "Управление геометрией гетерометаллоспирановых кластеров $[(Cr_2Cr_2SCMe_3)(S)_2]M[S_2Fe_2(CO)_6]$ в зависимости от электронных свойств M (M=Fe, Co, Rh)", Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Дифракционные методы в химии", г. Суздаль, декабрь, 1988г.

24. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, A.S.Abdullaev, A.S.Aliev, B.Orazsakhatov, S.A.Sleptsova, A.I.Nekhaev, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Formation of clusters by Oxidative Addition of Organic and Inorganic Disulfides. Molecular Structures of $(MeCN)_2(CO)_6Mo_2(\mu-SPh)_2$ and $Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}$ ", J.Organometal.Chem., 000(1989)000. JOM 09484.

25. I.L.Eremenko, A.A.Pasynskii, A.S.Katugin, V.R.Zalmanovitch, B.Orazsakhatov, S.A.Sleptsova, A.I.Nekhaev, V.V.Kaverin, O.G.Ellert, V.M.Novotortsev, A.I.Yanovsky, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with the metal-metal bond. XVIII. The influence of electronic factors on geometry of heterometallospirane clusters. Molecular structure and magnetic properties of $Cr_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(\mu_3-S)_2M(\mu_3-S)_2Fe_2(CO)_6$ (M=Fe, Rh) and $(MeC_5H_4)_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(\mu_3-S)_2Co(\mu_3-S)_2Fe_2(CO)_6$ ", J.Organometal.Chem., 000(1989)000. JOM 09483.

26. I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, A.A.Pasynskii, B.Orazsakhatov, O.G.Ellert, D.V.Zagorevskii, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, "Antiferromagnetic complexes with the metal-metal bond. XIX. The influence of nature the bridging ligands on geometry and magnetic properties of metallotetraedric clusters $(MeC_5H_4)_4Cr_4(\mu_3-E)_4$ where E=O, S, Se", J.Organometal.Chem, 000(1989)000.