

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546.763 – 386

546.971 – 973

КАЦЕР Сергей Борисович

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ  
В КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

(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 – 1993

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН.

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН  
доктор физико-математических наук  
М.А.Порай-Кошиц

Официальные оппоненты:

доктор химических наук П.А.Козьмин  
кандидат химических наук Ю.Л.Словохотов

Ведущая организация:

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова, химический факультет

Защита диссертации состоится "27" апреля 1993 г. в 10 часов на заседании  
Специализированного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической  
химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский  
пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН РАН.

Автореферат разослан "26" марта 1993 г.

Ученый секретарь Специализированного совета  
кандидат химических наук

И.Ф.Аленчикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Исследование кластерных соединений переходных металлов, т.е. соединений со связью металл-металл, и в особенности гетероядерных кластеров является одним из наиболее стремительно развивающихся направлений в химии. Для фундаментальной науки чрезвычайно важным является установление новых закономерностей строения этих соединений, выявление того влияния, которое оказывает на их геометрию изменение лигандного окружения и электронного состояния металла. Особый интерес к полиядерным комплексам с сульфидными и тиолатными мостиковыми лигандами обусловлен еще и тем, что они могут рассматриваться как модели активных центров металлосодержащих ферментов. Следует отметить, что практически единственным методом достоверного установления строения этих сложных и многообразных соединений остается метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов, что делает его незаменимым при поиске путей направленного синтеза гетерометаллических кластеров и при изучении природы связи металл-металл.

**Целью работы** являлось установление строения ряда новых кластеров переходных металлов, содержащих карбонильные и мостиковые серосодержащие лиганды; рассмотрение закономерностей геометрии этих соединений и, в первую очередь, характера связи между атомами металла в рамках эмпирического правила эффективного атомного номера (ЭАН) в сопоставлении с литературными данными; использование методов квантовой химии для объяснения некоторых тонких эффектов их геометрического строения.

**Научная новизна и практическая ценность.** Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 14 новых кластеров, содержащих Fe, V, Nb, Mo, Re, W и Rh (синтез всех исследованных соединений выполнен в лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН под руководством доктора химических наук

А.А.Пасынского); на примере исследованных и известных из литературы соединений показано, как требование выполнения правила ЭАН определяет длину связи металл–металл и характер лигандного окружения; найдено, что биядерный карбонил–сульфидный кластер железа  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  может рассматриваться как основа для получения полиядерных и гетерометаллических кластеров, и выявлены закономерности присоединения к нему электронодефицитных металлсодержащих группировок; для IBM PC разработана квантовохимическая программа, реализующая метод Малликена–Вольфсберга–Гельмгольца, ориентированная на расчет кластерных соединений по результатам рентгеноструктурного анализа; по результатам квантовохимического расчета ряда исследованных соединений показано, как характер граничных орбиталей кластера определяет геометрические параметры связи между атомами металла.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на XV Всесоюзном чугуевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985), на XIV Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Кишинев, 1985), на IV Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Бухара, 1986), на III Всесоюзной конференции по химии кластерных соединений (Одесса, 1987), на IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988), на Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988), на ежегодных конкурсах ИОНХ.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в центральных научных журналах и тезисы 6 докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы (58 наименований), включает 150 страниц машинописного текста, 52 таблицы и 31 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В таблице I приведены формулы и кристаллографические параметры исследованных соединений. Экспериментальные данные получены на автодифрактометре "SYNTEX P2<sub>1</sub>". Условия съемки и методы расшифровки и уточнения структур стандартные.

Большая часть рассматриваемых соединений подчиняется эмпирическому правилу эффективного атомного номера (ЭАН), что характерно для большинства кластеров с локализованными связями, поэтому в ходе изложения проводится параллель между изменениями геометрического и электронного строения при переходе от одного кластера к другому, основанная на этом правиле. Более глубокое рассмотрение особенностей электронного строения некоторых молекул проводится на основе квантовомеханических расчетов. Для этого создан комплекс программ для IBM PC, реализующий полуэмпирический метод Малликена—Вольфенберга—Гельмгольца, специально ориентированный на расчет кластерных соединений по результатам рентгеноструктурного анализа.

Выполненные ранее исследования геометрического и электронного строения биядерного сульфидкарбонильного кластера  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  показали, что его молекула имеет две области, доступные для атаки электрофильными частицами: изогнутая связь между атомами металла и связь S—S. В соответствии с этим, существует два пути присоединения к  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  электрофильных (в частности металлосодержащих) группировок. В первом случае, происходит разрыв связи Fe—Fe с завязыванием связей Fe—M (и, как правило, S—M), что приводит к образованию трех- и более ядерных кластеров. Во втором случае, фрагмент  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  сохраняется, но происходит разрыв связи S—S и образование связей S—M. Первая часть диссертации посвящена рассмотрению соединений, образование которых может быть описано этими схемами.

Таблица 1. Состав и кристаллографические параметры исследованных соединений.

N	Формула	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	Пр. гр.	Z	R, mm	Нопр.
I	$\text{Fe}_2(\mu\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$	8.777(4)	27.770(6)	8.986(3)	90	115.13(3)	90	P2 <sub>1</sub> /c	4	0.068	2,324
II	$\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Cp}^+\text{TCNQ}^-$	7.636(2)	15.096(4)	15.305(4)	109.88(2)	93.23(2)	103.53(2)	P 1	2	0.066	1465
III	$\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$	13.120(7)	6.799(3)	9.225(5)	67.41(4)	83.08(4)	85.70(4)	P-1	2	0.044	3639
IV	$\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_3(\mu\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CO})_9$	9.108(1)	17.976(3)	14.913(2)	90	95.79(1)	90	P2 <sub>1</sub> /n	4	0.054	2881
V	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	18.297(3)	22.897(4)	20.483(4)	90	107.91(1)	90	P2 <sub>1</sub> /c	8	0.074	4276
VI	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2(\text{VO})\text{Cp}$	6.672(2)	7.924(2)	15.417(4)	85.54(2)	83.85(2)	78.45(2)	P 1	2	0.052	2422
VII	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cp}$	12.139(6)	14.971(6)	10.398(5)	90	105.15(4)	90	P2 <sub>1</sub> /n	4	0.044	2745
VIII	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{W}(\text{CO})_4$	6.728(1)	9.254(2)	13.519(2)	82.04(1)	81.89(1)	85.12(1)	P-1	2	0.039	1531
IX	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-S})(\mu^3\text{-S})\text{W}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CO})_5$	9.399(2)	16.620(3)	15.769(3)	90	93.11(2)	90	P2 <sub>1</sub> /n	4	0.033	3369
X	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_12)_2$	9.724(2)	9.740(2)	12.845(4)	90	100.90(2)	90	P2 <sub>1</sub> /c	2	0.044	1748
XI	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_12)_2\text{-C}_6\text{H}_6$	11.650(4)	11.195(4)	11.064(3)	90	95.23(2)	90	C2/c	2	0.039	1953
XII	$\text{Mo}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OH})_2(\text{CO})_8$	12.318(5)	10.796(4)	16.036(6)	90	107.62(3)	90	P2 <sub>1</sub> /c	2	0.060	1326
XIII	$\text{Re}_2(\mu\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$	6.794(2)	9.005(2)	10.145(2)	95.26(2)	103.44(2)	104.35(2)	P 1	1	0.035	2460
XIV	$\text{Mo}_3(\mu^3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_2(\mu\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$	18.276(5)	10.988(5)	23.896(8)	90	133.52(2)	90	P2 <sub>1</sub> /n	4	0.033	5391

Так, по второму пути (разрыв связи S—S с присоединением трет-бутильных радикалов) происходит образование комплекса  $\text{Fe}_2(\mu\text{-tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$  (I) (рис. 1), молекула которого имеет строение близкое к известным из литературы комплексам состава  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$  и  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$ . Фрагмент  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  представляет собой "бабочку" с углом между плоскостями  $\text{Fe}_2\text{S}_2$   $101.7^\circ$ . Для заполнения 18-электронной оболочки у каждого атома железа в данном комплексе необходимо наличие одинарной связи Fe—Fe. Однако, расстояние между атомами железа  $2.531(3)$  Å существенно меньше суммы ковалентных радиусов ( $2.7$  Å), что объясняется образованием связи бананового типа. Это предположение подтверждается результатами квантовохимического расчета. Так, в сечении электронной плоскости плоскостью, содержащей отрезок Fe—Fe видно, что максимум электронной плотности существенно отклоняется от этой линии в сторону продолжения связи  $\text{C}_{\text{аппикал.}}\text{-Fe}$ . Три карбонильные группы, два атома серы и орбиталь связи Fe—Fe образуют искаженное октаэдрическое окружение атома железа (Fe—S  $2.264(4)$  Å, Fe—C  $1.81(1)$  Å, S—Fe—S  $80.1(1)^\circ$ ). Объемистые трет-бутильные радикалы при атомах серы имеют свойственное данному типу соединений син-анти расположение.

В рассмотренном выше кластере для атомов железа выполняется правило 18-электронной оболочки за счет спаривания электронов атомов металла и образования связи Fe—Fe. Замена при каждом атоме железа двух карбонильных групп, донирующих четыре электрона, на пятиэлектронный лиганд  $\pi\text{-Cr}$  приводит к известному димеру  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2\text{Cr}_2$  без связи Fe—Fe. В исследованном нами комплексе  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Cr}_2^+\cdot\text{TCNQ}^-$  (II) (рис. 2) произошло одноэлектронное окисление этого димера тетрапианохинолиметаном (TCNQ) с образованием дижелезного катион-радикала. Катион отличается от исходного нейтрального комплекса уменьшением расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$  до  $2.947(4)$  Å. Это соответствует образованию одноэлектронной (половинной) связи Fe—Fe.

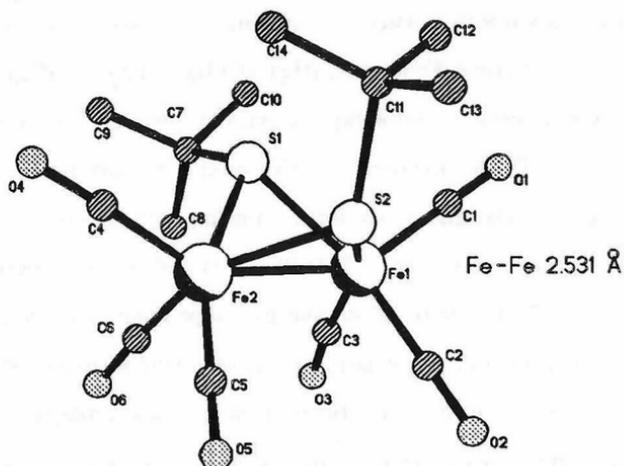


Рис. 1 Структура  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$ .

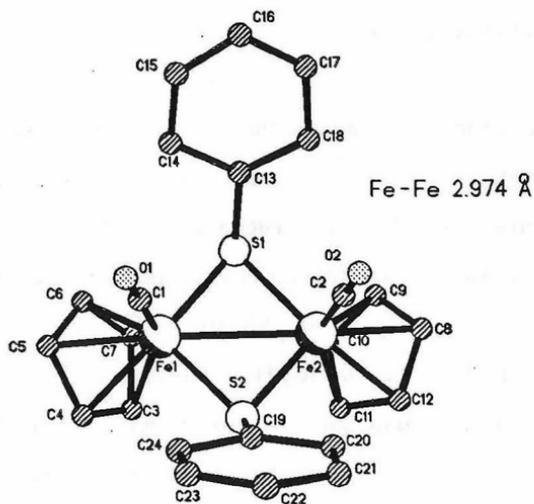


Рис. 2. Структура  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2^+\cdot\text{TCNQ}^-$ .

Каждый атом железа также координирован  $\text{Cp}$ -лигандом ( $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Cp}}$  2.16(3) Å) и концевой группой  $\text{CO}$  ( $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$  1.78(3) Å). Условно рассматривая  $\text{Cp}$  как трехкоординационный лиганд, окружение атома железа можно считать псевдооктаэдрическим. При этом исчезает необходимость в перегибе четырехугольника  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  вдоль линии  $\text{Fe}-\text{Fe}$ , и в рассматриваемом комплексе (в отличие от  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6$ ) фрагмент  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  является практически плоским ( $\text{Fe}-\text{S}$  2.251(7) Å,  $\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$  97.9(3)°,  $\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}$  81.8(2)°). Квадратомеханический расчет также показал, что при переходе от исходного нейтрального комплекса без связи металл-металл к рассматриваемому, электрон удаляется с разрыхляющей орбитали связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$ , что формально соответствует образованию половинной связи.

Известно, что димер  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  способен присоединять дополнительную группировку  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , которая внедряется по связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$ , с образованием трехядерного кластера  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$ . Строение смешанных кристаллов  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6 \cdot \text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$ , в которых молекулы биядерного и трехядерного комплексов не связаны между собой, известно. Нами определено строение чистого  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$  (III) (рис. 3), находящегося в ином кристаллическом окружении. Атомы железа образуют открытую металлоцепь с расстояниями  $\text{Fe}-\text{Fe}$  2.597(1) Å, отвечающими несколько укороченным одинарным связям, и углом  $\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Fe}$  80.98(3)°. По обе стороны от плоскости металлоостова располагаются атомы серы, выполняющие функции  $\mu^3$ -лигандов ( $\text{Fe}-\text{S}$  2.243(1) Å). Кроме того, каждый атом железа координирован тремя карбонильными группами ( $\text{Fe}-\text{C}$  1.803(6) Å,  $\text{C}-\text{Fe}-\text{C}$  96.0(3)°). При этом, окружение концевых атомов железа представляет собой сильно искаженный (из-за жесткости фрагмента  $\text{Fe}_3\text{S}_2$ ) октаэдр, а нейтральный в цепи атом имеет не характерную для железа координацию с КЧ равным 7.

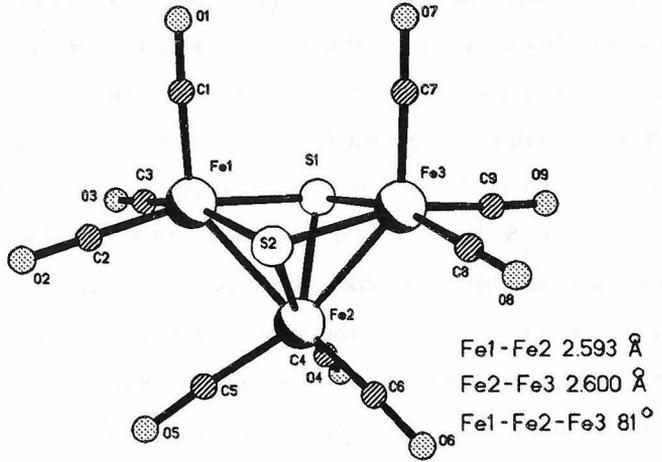


Рис. 3. Строение  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$ .

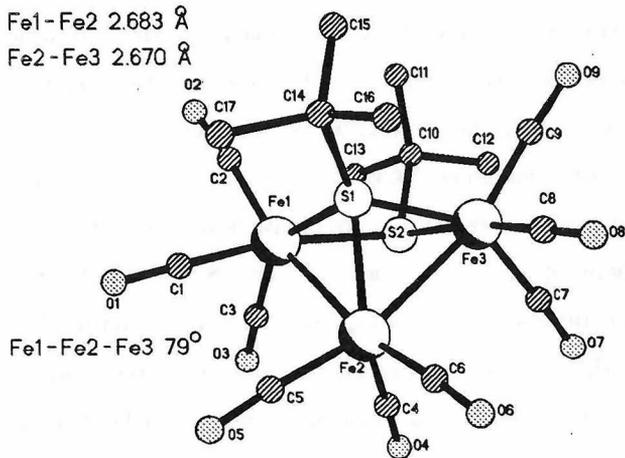


Рис. 4. Строение  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S-tC}_4\text{H}_9)(\mu\text{-S-tC}_4\text{H}_9)(\text{CO})_9$ .

Окружение этого центрального в цепи атома железа в рассматриваемом и в известном из литературы комплексах различается ориентацией тригональной пирамиды, образованной тремя карбонильными группами, относительно остова  $\text{Fe}_3\text{S}_2$ . В исследованном нами соединении одна из карбонильных групп заслоняет связь  $\text{Fe}_{\text{центр.}}-\text{S}$ , в то время как в упомянутом выше сокристаллизате карбонильная группа заслоняет связь  $\text{Fe}_{\text{центр.}}-\text{Fe}_{\text{конц.}}$ . Для описания этой изомерии с помощью квантовохимического расчета построена поверхность потенциальной энергии, получающаяся при вращении пирамиды из карбонильных групп относительно металлоостова. Установлено, что на этой поверхности имеется два минимума, отвечающие найденным реальным структурам. Кроме этого, потенциальный барьер при вращении пирамиды относительно остова весьма мал (0.4 эв), что позволяет предположить существование структурной нежесткости.

Комплекс  $\text{Fe}_3(\mu^3-\text{S}-\text{tC}_4\text{H}_9)(\mu-\text{S}-\text{tC}_4\text{H}_9)(\text{CO})_9$  (IV) (рис. 4) отличается от предыдущего заменой сульфидных мостиковых групп на трет-бутилтиолатные. Его образование можно представить как присоединение фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  по связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$  к  $\text{Fe}_2(\mu-\text{S}-\text{tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$  (I). Железочарбонильный остов  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  с открытой металлопечью требует для выполнения правила 18-электронной оболочки того, чтобы мостиковые серосодержащие лиганды донировали в общей сложности восемь электронов. В предыдущем случае это легко достигалось, т.к. сульфидные  $\mu^3$ -лиганды донируют по четыре электрона. Трет-бутилтиолатные лиганды способны донировать нечетное число электронов. В связи с этим, в рассматриваемом комплексе атомы серы не являются эквивалентными. Один из них остался  $\mu^3$ -лигантом и является донором пяти электронов, а второй образует трехэлектронный  $\mu$ -лиганд и связывает крайние в цепи атомы железа. Остовом молекулы является угольковая металлопечь из атомов железа с расстоянием  $\text{Fe}-\text{Fe}$  2.677(2) Å, отвечающим нормальной ординарной связи, и углом  $\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Fe}$

79.04(6)<sup>o</sup>, над плоскостью которой располагается триденгантный трет-бутилтиолатный лиганд (Fe(1),Fe(3)–S 2.227(2) Å, Fe(2)–S 2.138(2) Å), а крайние в цепи атомы железа связаны бидентантным мостиком (Fe–S 2.323(2) Å).

При образовании комплекса  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  (V) (рис. 5), присоединение группировки  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  произошло за счет разрыва связи S–S и завязывания новых связей Pd–S. Внедрение атома палладия между атомами серы привело к раскрытию крыльев бабочки  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  (угол между плоскостями  $\text{Fe}_2\text{S}$  составляет 96.3<sup>o</sup> по сравнению с 66.3<sup>o</sup> для исходного димера  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ ). Строение фрагмента  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$  не отличается существенно от рассмотренного выше комплекса  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$  (I) (Fe–Fe 2.505(5) Å, Fe–S 2.280(7) Å). Расстояния Pd··Fe являются несвязывающими (3.345(4) Å), и присоединение атома палладия происходит только через два  $\mu^3$ -сульфидных мостика (Pd–S 2.326(7) Å). Координация атома палладия дополняется до типичной для Pd(II) плоскоквадратной за счет двух лигандов  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Pd–P 2.323(7) Å, S–Pd–S 76.1(2)<sup>o</sup>, P–Pd–P 99.5(2)<sup>o</sup>). По-видимому, именно устойчивостью такого окружения Pd(II) объясняется отсутствие прямого взаимодействия Pd–Fe. В рассмотренном комплексе фрагмент  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$  формально является донором двух электронов, создавая характерную для платиновых металлов 16-электронную оболочку атома палладия.

Ранее было установлено, что при взаимодействии  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  с  $\text{V}(\text{MeCp})_2$  происходит присоединение двух клиносэндвичевых фрагментов  $\text{V}(\text{MeCp})_2$  с образованием анти-анти изомера  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2[\text{V}(\text{MeCp})_2]_2$ . Это объяснялось тем, что атом ванадия, координированный двумя MeCp лигандами, способен образовывать связь лишь с одним атомом серы. В рассматриваемом случае был использован комплекс  $\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}$ , способный отщеплять карбонильные группы. При этом, атом ванадия образовал связи с двумя атомами серы. Кроме того, в ходе реакции произошло окисление V(I) до устойчивого

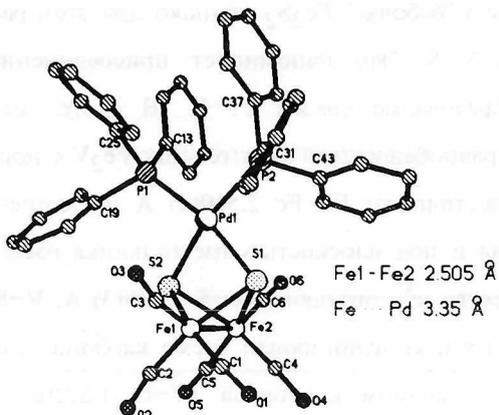


Рис. 5. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ .

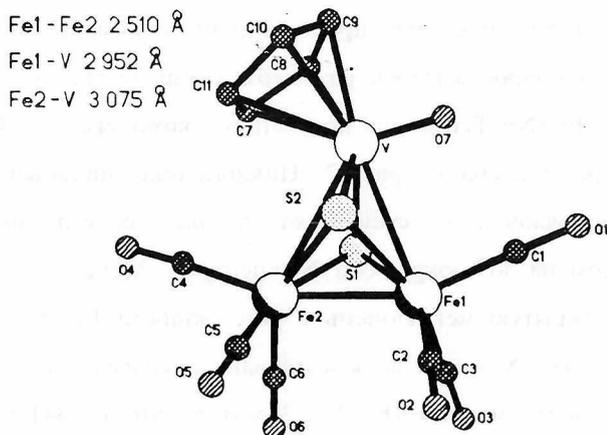


Рис. 6. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2(\text{VO})\text{Cr}$ .

производного ванадила. Строение полученного комплекса  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2(\text{VO})\text{Cp}$  (VI) представлено на рис. 6. Присоединение фрагмента  $(\text{VO})\text{Cp}$  не привело к разрыву связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$  в "бабочке"  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ , однако при этом разорвалась связь  $\text{S}-\text{S}$  и образовались связи  $\text{V}-\text{S}$ . Это напоминает присоединение  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ , но новым является образование связей  $\text{Fe}-\text{V}$ . В итоге, металлоостов молекулы представляет собой равнобедренный треугольник  $\text{Fe}_2\text{V}$  с нормальным для данного типа соединений расстоянием  $\text{Fe}-\text{Fe}$  2.510(1) Å и удлинненными связями  $\text{Fe}-\text{V}$  2.952–3.075(2) Å. Над и под плоскостью треугольника расположены атомы серы, выступающие в качестве  $\mu^3$ -лигандов ( $\text{Fe}-\text{S}$  2.308(3) Å,  $\text{V}-\text{S}$  2.269(3) Å). Каждый атом железа, кроме того, координирован тремя карбонильными группами, а атом ванадия двоевязан с атомом кислорода ( $\text{V}-\text{O}$  1.622(6) Å) и координирован пентаденильным лигандом. В данном соединении фрагменту  $(\text{VO})\text{Cp}$  для создания 18-электронной оболочки атома ванадия недостает шести электронов. В связи с этим, группировка  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ , присоединяясь к этому фрагменту, выступает в роли шестизлектронного донора: два электрона на связях  $\text{Fe}-\text{V}$  и по паре электронов от атомов серы.

В отличие от предыдущего случая, присоединение к димеру  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  фрагмента  $\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cp}$  сопровождалось разрывом связи  $\text{Fe}-\text{Fe}$  и образованием более прочных связей  $\text{Fe}-\text{Nb}$ . Геометрия полученного комплекса  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cp}$  (VII) представлена на рис. 7. Циклопентаденильный лиганд при атоме ниобия разупорядочен и существует в двух ориентациях, которые различаются поворотом на  $36^\circ$  вокруг оси  $\text{Nb}-\text{центрCp}$ . Металлоостов молекулы представляет собой открытую металлоцепь с расстояниями  $\text{Fe}-\text{Nb}$  2.812(2) Å и углом  $\text{Fe}-\text{Nb}-\text{Fe}$   $74.67(4)^\circ$ . Атомы серы, как и в ванадийсодержащем производном, связаны со всеми атомами металла ( $\text{Fe}-\text{S}$  2.265(3) Å,  $\text{Nb}-\text{S}$  2.441, 2.505(2) Å). В рассматриваемом комплексе ниобию в фрагменте  $\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cp}$

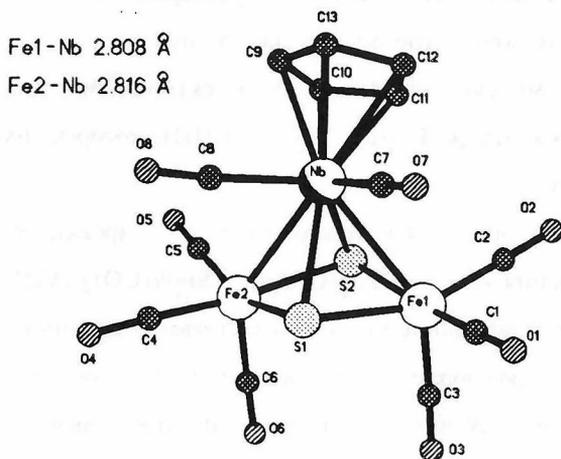


Рис. 7. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cp}$ .

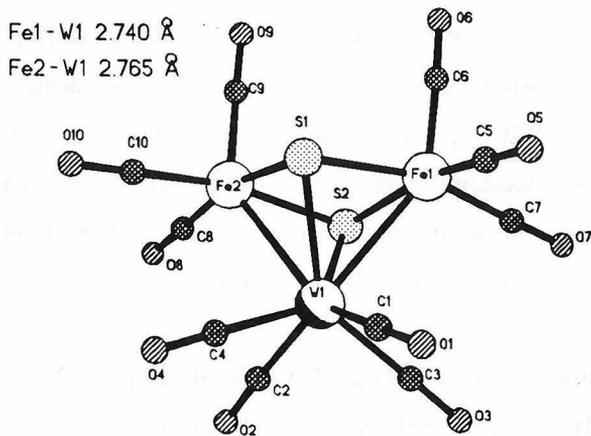


Рис. 8. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{W}(\text{CO})_4$ .

для завершения электронной оболочки недостает четырех электронов. В связи с этим, исходный димер претерпевает такие изменения, которые позволяют ему выступить в роли 4-электронного донора (по одному электрону на связях Fe-Nb и S-Nb). Рассматриваемый комплекс является изоэлектронным аналогом описанного выше гомоядерного кластера  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$  (III), который имеет и близкое геометрическое строение.

Введение вместо  $\text{Nb}(\text{CO})_2\text{Cr}$  другой изоэлектронной группировки  $\text{W}(\text{CO})_4$  также не изменяет общего строения кластера  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2\text{W}(\text{CO})_4$  (VIII) (рис. 8). Расстояния Fe-W 2.747(2) Å в металлоцепи свидетельствуют о наличии связей металл-металл. Окружение атома вольфрама, образованное двумя атомами железа, двумя атомами серы и четырьмя карбонильными группами, представляет собой искаженную тетрагональную антипризму. Атомы серы выполняют функцию  $\mu^3$ -лигандов (Fe-S 2.252(4), W-S 2.430(3) Å).

В рассмотренных выше сульфид-мостиковых кластерах атомы серы сохраняют хотя бы одну неподеленную электронную пару, что открывает возможности для присоединения дополнительных металлофрагментов. Именно такой тип координации реализуется в соединении  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-S})(\mu^3\text{-S})\text{W}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CO})_5$  (IX) (рис. 9). Рассматриваемый комплекс отличается от описанного выше наличием дополнительного фрагмента  $\text{W}(\text{CO})_5$ , связанного с одним из атомов серы (W-S 2.524(3) Å). Существенных искажений исходной группировки  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{W}(\text{CO})_4$  при этом не произошло. В данном соединении реализуется редкая ситуация, при которой атом серы выступает в качестве шестиэлектронного лиганда, связанного с четырьмя атомами металла.

Различие между соединениями  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  (X) (рис. 10) и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (XI) состоит лишь в том, что кристаллы второго содержат сольватированные молекулы бензола, в то время как строение кластерного фрагмента в них практически не различается. Данный кластер,

Fe1-W1 2.765 Å  
Fe2-W1 2.786 Å

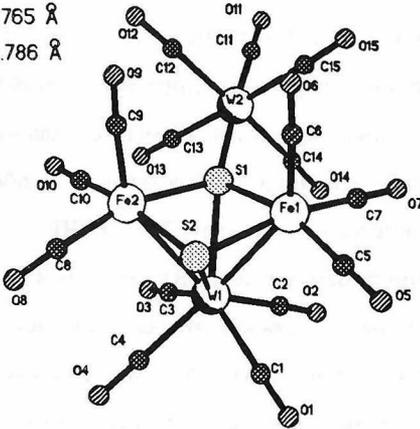
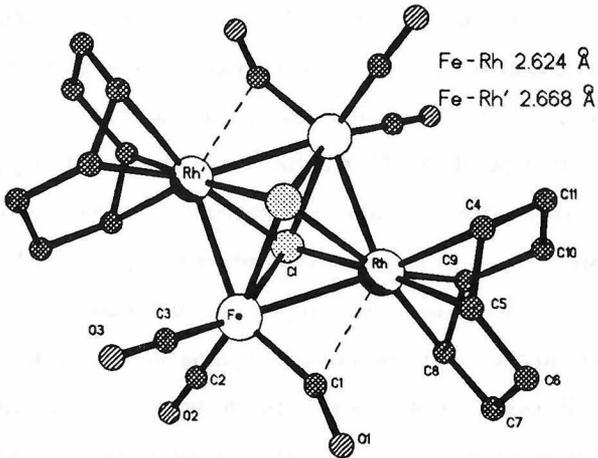


Рис. 9. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-S})(\mu^3\text{-S})\text{W}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CO})_5$ .



Fe-Rh 2.624 Å  
Fe-Rh' 2.668 Å

Рис. 10. Строение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-Cl})_2\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ .

который образуется при взаимодействии  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  с димером  $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$  – циклооктадиен-1,5), стоит несколько в стороне от рассмотренных выше гетерометаллических комплексов, т.к. здесь не происходит присоединение металлофрагмента к  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ , а наоборот,  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  можно рассматривать как донор двух группировок  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , которые присоединяются с двух сторон к плоскому ромбу  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2$  с завязыванием связей  $\text{Fe-Rh}$  и  $\text{Fe-Cl}$ . Металлоостов кластера представляет собой несколько искаженный квадрат с чередующимися атомами  $\text{FeRhFeRh}$  и расстояниями металл-металл, отвечающими одинарным связям ( $\text{Rh-Fe}$  2.624–2.668(2) Å,  $\text{Rh-Rh}$  92.20(5) $^\circ$ ). По разные стороны от плоскости квадрата расположены  $\mu^4\text{-Cl}$  лиганды ( $\text{Rh-Cl}$  2.420(2),  $\text{Fe-Cl}$  2.364(3) Å). Анализ структурных работ с использованием Кембриджского банка данных показал, что хлор, обычно, выступает как концевой или  $\mu^2$ -лиганд. В качестве  $\mu^3$ -лиганда хлор встречается в соединениях элементов конца переходного ряда и достаточно редко с другими переходными металлами. Структуры, содержащие  $\mu^4\text{-Cl}$ , известны только для комплексов меди, цинка и ртути. Таким образом, в рассматриваемом кластере хлор выполняет не характерную для себя функцию  $\mu^4$ -лиганда, образуя связи со всеми атомами железа и родия. Два атома хлора и центры двойных связей  $\text{C=C}$  молекулы циклооктадиена образуют искаженную плоскоквадратную координацию атома родия (центр  $\text{C=C-Rh-центр C=C}$  86.9 $^\circ$ ,  $\text{Cl-Rh-Cl}$  75.98(8) $^\circ$ ,  $\text{Rh-C}_{\text{CO}}$  2.17(1) Å). Одна из карбонильных групп, координирующих каждый атом железа, приближена к соседнему атому родия до расстояния  $\text{Rh}\cdots\text{C}_{\text{CO}}$  2.36(1) Å, а атом кислорода отклоняется от атома родия, так что угол  $\text{Fe-C-O}$  составляет 155.8(8) $^\circ$ . Наличие такой "полумостиковой" карбонильной группы приводит к укорочению связи  $\text{Rh-Fe}$  на 0.044 Å. В рассмотренном кластере две образующиеся связи  $\text{Fe-Rh}$  компенсируют электронный дефицит на атоме родия и завершают его 18-

тиэлектронную оболочку, в то время как электронное состояние атома железа не изменяется.  $\mu^4$ -атомы хлора являются пятиэлектронными донорами.

Вторая часть работы посвящена строению карбонильных комплексов молибдена и рения с тиолатными мостиками, строение которых целесообразно сопоставить с рассмотренными выше соединениями.

Биядерный комплекс  $\text{Mo}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OH}$ ) (XII) (рис. 11) является изоэлектронным аналогом описанного выше димера  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S-iC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$ , т.к. недостаток двух электронов у каждого атома молибдена по сравнению с железом компенсируется дополнительным карбонильным лигандом. В соответствии с этим, для выполнения правила 18-электронной оболочки необходимо наличие одинарной связи  $\text{Mo-Mo}$ . Вместе с тем, завершение псевдооктаэдрического окружения атома железа в  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S-iC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6$  потребовало перегиба ромба  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  по линии  $\text{Fe-Fe}$  и образования связи бананового типа, что приводило к существенному уменьшению расстояния между атомами металла. В настоящем случае, октаэдрическая координация каждого атома молибдена осуществляется шестью лигандами (четырьмя карбонильными группами и двумя тиолатными мостиками), что приводит к существованию плоского фрагмента  $\text{Mo}_2\text{S}_2$  ( $\text{Mo-S}$  2.487(6) Å) и удлиненной (несколько превышающей сумму ковалентных радиусов) связи  $\text{Mo-Mo}$  (2.966(3) Å). Координационный октаэдр вокруг каждого атома молибдена несколько искажен из-за сближения атомов металла, так что угол  $\text{S-Mo-S}$  составляет  $106.8(2)^\circ$ . Значительные погрешности в расстояниях  $\text{Mo-C}$  не позволили проследить эффект транс-влияния ( $\text{Mo-C}$  1.97–2.06(3) Å).

Комплекс  $\text{Re}_2(\mu\text{-S-iC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$  (XIII) (рис. 12) отличается от предыдущего заменой атомов молибдена на рений, что равносильно добавлению двух электронов. По аналогии с упомянутым выше железосодержащим димером  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2\text{Cr}_2$  для выполнения правила ЭАН в рассматриваемом

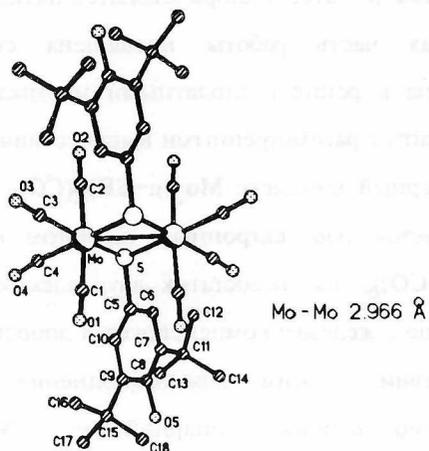


Рис. 11. Строение  $\text{Mo}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{OH}$ ).

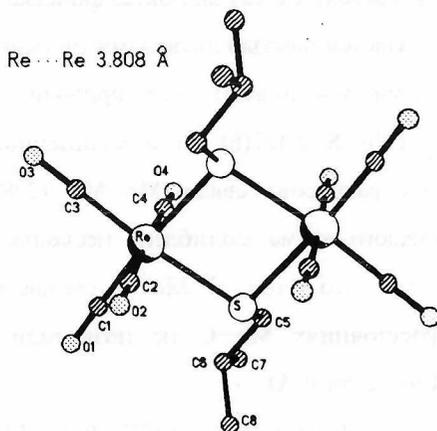


Рис. 12. Строение  $\text{Re}_2(\mu\text{-S-}i\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$ .

комплексе должна отсутствовать связь металл–металл, что и наблюдается в действительности. В остальном геометрия данного комплекса близка к молибденовому аналогу (XII). Фрагмент Re–Re представляет собой несколько искаженный квадрат с расстоянием Re–S 2.507(3) Å и несвязывающим расстоянием Re···Re 3.808(1) Å. Лигандное окружение атома рения представляет собой октаэдр, в котором можно проследить эффект транс-влияния. Так расстояния Re–C для экваториальных карбонильных групп (расположенных в транс-положении к тиолатным мостикам) составляют 1.93(1) Å, что значительно меньше расстояний до аксиальных атомов углерода (2.00(1) Å). Квантовомеханический расчет подтвердил, что при переходе от молибденсодержащего комплекса к рениевому, два электрона попадают на разрыхляющую орбиталь связи металл–металл, что приводит к ее уничтожению.

Если рассматривать комплекс  $\text{Mo}_3(\mu^3\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\mu\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$  (XIV) (рис. 13) в аналогии с описанным выше железосодержащим тримером  $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-$

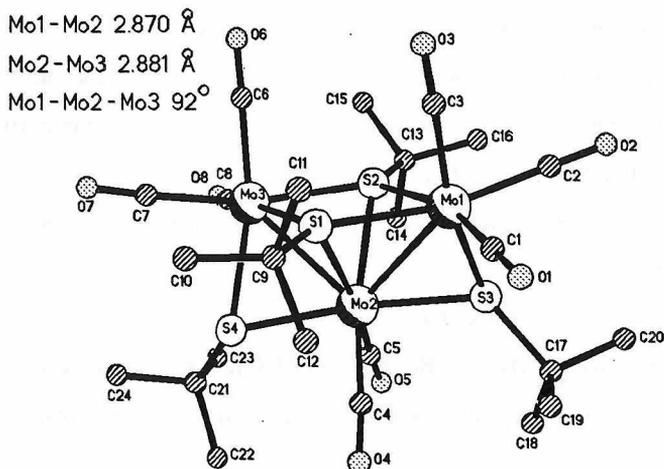


Рис. 13. Строение  $\text{Mo}_3(\mu^3\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\mu\text{-S-tC}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_8$ .

$S-tC_4H_9)(\mu-S-tC_4H_9)(CO)_9$  (IV), то недостаток восьми электронов, вызванный заменой железа на молибден и удалением одной карбонильной группы, компенсируется наличием двух дополнительных тиолатных лигандов, один из которых связан с двумя атомами молибдена и является трехэлектронным донором, а другой выступает в роли  $\mu^3$ -лиганда и донирует пять электронов. Металлоостов молекулы представляет собой открытую металлоцепь с расстояниями Mo—Mo 2.876(1) Å, соответствующими одинарным связям металл—металл, и углом Mo—Mo—Mo 92.28(3)°. Триденатные атомы серы расположены по разные стороны от плоскости  $Mo_3$  (Mo— $\mu^3S$  2.520(2) Å). Биденатные тиолатные мостики связывают соседние в цепи атомы металла (Mo— $\mu^2S$  2.469(3) Å) и имеют транс-расположение относительно плоскости  $Mo_3$ .

#### ВЫВОДЫ.

1. Методом РСтА определено строение 14 новых комплексов переходных металлов со связями металл—металл.
2. Показано, что комплекс  $Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6$  способен присоединять металлодержащие фрагменты. При этом, его можно рассматривать как электронный резервуар, который способен донировать два, четыре или шесть электронов, в зависимости от электронного дефицита присоединяемых металлофрагментов. Движущей силой превращений этого комплекса является стремление атомов металлов в кластерах к приобретению устойчивой 18-электронной оболочки.
3. На примере систем  $Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6 - [Fe_2(\mu-SR)_2(CO)_2Cr_2]^+ - Fe_2(\mu-SR)_2(CO)_2Cr_2$  и  $Mo_2(\mu-SR)_2(CO)_8 - Re_2(\mu-SR)_2(CO)_8$  показано, как правило ЭАН позволяет качественно интерпретировать наличие и характер связи металл—металл в кластерах.
4. Для IBM PC разработан комплекс программ MWH, реализующий PMX и MBG. Исходными для расчета являются данные, полученные в результате РСтА.

Результаты расчета могут быть представлены в удобном для интерпретации графическом виде. Высокая автоматизация позволяет пользоваться комплексом исследователю, не являющемуся специалистом в области квантовой химии.

5. Сравнением результатов расчета методом МВГ с известными из литературы эмпирическими данными для комплекса  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  показано, что метод МВГ дает качественно верное описание электронного строения данных систем, что делает его применимым при рассмотрении связывания металл–металл в кластерах.

6. На основании анализа электронного строения показано наличие одинарных связей Fe–Fe в комплексах  $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$  и  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{CO})_6$ . Из распределения электронной плотности следует, что эта связь является изогнутой, что объясняет укороченную связь между атомами железа. Показано, что в катион–радикале  $\text{Fe}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}_2^+$  имеется "половиновая" связь Fe–Fe. Выполнено сравнительное изучение электронного строения комплексов  $\text{Mo}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Re}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{CO})_8$  и объяснен разрыв связи металл–металл при переходе от молибденсодержащего соединения к ренийевому аналогу.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих публикациях:

1. М.А.Порай–Копиц, А.С.Анцыпкина, С.Б.Капер, А.С.Абдуллаев, А.С.Катугин, И.Е.Еременко, А.С.Алиев, А.А.Пасынский. Закономерности синтеза и геометрии карбонильных комплексов железа, молибдена и рения с тиолатными мостиками. ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1987, т. XXXII, N 1, с. 102.

2. И.Л.Еременко, Б.Оразсаатов, А.С.Абдуллаев, С.Б.Капер, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. Синтез и строение гетерометаллических производных  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ , содержащих Pd и V. ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1987, т. XXXII, N 1, с. 102.

3. С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, А.С.Катугин, А.С.Абдуллаев. Кристаллическая структура биядерного карбонильного комплекса железа с трет-бутилтиолатными мостиками  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SC}_4\text{H}_9-t)_2$ . Коорд. химия, 1987, т. 13, вып. 8, с. 1132.
4. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, А.С.Абдуллаев, Б.Оразсахатов, С.Е.Нефедов, Е.Е.Стомахина, О.Г.Элиерт, С.Б.Кацер, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. Тиолатные производные ванадопена: синтез, магнитные свойства и молекулярные структуры  $\text{Cr}_2\text{VSPPh}$ ,  $\text{Cr}_2\text{VSC}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_2(\text{OH})$ ,  $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}(\mu^3\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})\text{V}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2$ , а также  $\text{Cr}_2\text{Cr}^+\text{Cr}(\text{CO})_3^-$ . Ж.неорганической химии, 1990, т. 35, вып. 9, с. 2257.
5. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, М.А.Порай-Кошиц, С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, А.С.Алиев, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, О.Ю.Охлобыстин, В.И.Привалов. Электронное регулирование геометрии металлкарбонильных тиолат-мостиковых комплексов Fe, Re и Mo. Синтез и молекулярные структуры  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_2^+\text{TCNQ}^-$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-S-iso-Bu})_2(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S-C}_6\text{H}_2(\text{tret-Bu})_2\text{OH})_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Mo}_3(\mu\text{-S-tret-Bu})_2(\mu^3\text{-S-tret-Bu})_2(\text{CO})_8$ . Металлоорг. химия, 1990, т. 3, N 2, с. 454.
6. С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, А.С.Катугин. Химические превращения и кристаллические структуры железо-серу-содержащих карбонильных кластеров. Тезисы доклада на XV Всесоюзном чугуевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985).
7. С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, А.С.Катугин. Химические превращения и кристаллические структуры железо-серу-содержащих карбонильных кластеров. Тезисы доклада на XIV Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Кипинев, 1985).
8. С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, А.А.Пасынский, А.С.Катугин, А.С.Абдуллаев. Строение биядерного кластера  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S-tC}_4\text{H}_9)_2$  и полученных на его основе

полиядерных комплексов. Тезисы доклада на IV Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Бухара, 1986).

9. С.Б.Кацер. Структура биядерного кластера  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}-\text{tC}_4\text{H}_9)_2$  и полученных на его основе полиядерных комплексов. Тезисы доклада на III Всесоюзной конференции по химии кластерных соединений (Одесса, 1987).

10. А.С.Алиев, С.Е.Нефедов, Е.Е.Стомахина, И.Л.Еременко, Б.Оразсахатов, С.Б.Кацер. Карбонилсодержащие комплексы Cr, Mo, Re и Co с тиолатными и алколятными мостиками. Тезисы доклада на IV Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Казань, 1988).

11. С.Б.Кацер, А.С.Анцыпкина, В.Р.Залманович, А.А.Пасынский. Синтез и структура двух карбонильных и циклооктадиеновых родийсодержащих кластеров с сульфидными и хлоридными мостиками. Тезисы доклада на Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988).