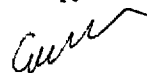


На правах рукописи



**СКАБИЦКИЙ ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ  
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIB-VIIB ГРУПП**

**02.00.01 - Неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва - 2006**

**Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук**

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Пасынский Александр Анатольевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Варгафтик Михаил Натанович**

доктор химических наук, профессор  
**Чижевский Игорь Тимофеевич**

**Ведущая организация:** Химический факультет Московского  
Государственного Университета им. М.В.  
Ломоносова

Защита диссертации состоится «31» октября 2006 года в 11 часов на  
заседании Диссертационного совета К 002.021.01 в Институте общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г.  
Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан «29» сентября 2006 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Очеретянова Л.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Интерес к исследованию гетерометаллических халькогенидных кластеров основан не только на разнообразии структур, типов связей и редокс-состояний, но и на возможности термического удаления органических лигандов из таких молекул с целью получения неорганических материалов сложного состава, зачастую недостижимого другими способами. Будучи нанесенными на подходящие подложки, такие гетерометаллические композиты могут использоваться в качестве гетерогенных катализаторов, в частности, процесса восстановления кислорода в топливных элементах.

С другой стороны, халькогенид-мостиковые магнитно-активные гетерометаллические кластеры привлекали исследователей, как модели для изучения обменных взаимодействий в магнитных материалах типа магнитных полупроводников  $M^{II}Cr_2X_4$  со структурой шпинели, поскольку в кластерах кооперативные магнитные взаимодействия между молекулами практически полностью экранированы органическими лигандами, что позволяет оценить роль внутримолекулярных обменных взаимодействий между небольшим числом парамагнитных центров.

**Цель работы** – направленный синтез гетерометаллических халькогенидных кластеров, включающих гетерохалькогенидные антиферромагнитные комплексы хрома и их производные, а также тиолат-мостиковые кластеры, содержащие атом другого переходного металла в заместителе тиолатного лиганда; исследование их строения с целью изучения влияния природы халькогена на взаимодействия металл-металл, в том числе, магнитный обмен.

При этом стояла задача выделения всех получаемых кластеров в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, и изучения

особенностей их термораспада с целью определения возможности получения сложных неорганических материалов на их основе.

**Объектами исследования** являлись гетерохалькогенидные антиферромагнитные комплексы хрома  $[(C_5H_4R)Cr(SPh)]_2E$  ( $E = Se, Te; R = H, Me$ ); их производные гетерометаллические кластеры  $(Cp'CrSPh)_2SeMn_2(CO)_9$ ,  $(Cp'CrSPh)_2SeMn_2(CO)_8$ ,  $Cp'Cr(SPh)_3Mn(CO)_3$ ,  $Cp'_2Cr_2SPh(S)(E)Co(CO)_2$  ( $E = Se, Te$ ), гетерометаллические комплексы с металлсодержащими тиолатными лигандами  $[CpCr(CO)_2(SC_5H_4Mn(CO)_3)]_2$ ,  $Cp'Cr(CO)_2SC_5H_4FeCp$ ,  $[CpCr(SC_5H_4Mn(CO)_3)]_2S$ ,  $Cp_3Cr_3S_3[SC_5H_4Mn(CO)_3]$ ,  $Cp_2Cr_2[SC_5H_4Mn(CO)_3](S)_2Co(CO)_2$ ,  $(PPh_3)_2Pt(SC_5H_4Mn(CO)_n)_2$  ( $n = 2, 3$ ),  $(PPh_3)_2Pt(SC_5H_4Mn(CO)_2)(SC_5H_4Mn(CO)_3)$  и  $Cp_2Fe_2(CO)_4Sn[SC_5H_4Mn(CO)_3]_2$ .

**Научная новизна.** В данной работе синтезированы и структурно охарактеризованы 18 новых циклопентадиенил-халькогенидных комплексов, изучены их превращения и физико-химические свойства.

Установлено существенное влияние природы халькогенидных мостов на геометрию кластеров и обменные взаимодействия между атомами хрома в антиферромагнитных гетерохалькогенидных кластерах.

Исследование термораспада тиоцимантренильных комплексов показало легкость включения атома марганца, находившегося в тиолатном заместителе, в состав гетерометаллхалькогенидного остова. Возникающие интермедиаты при потере одной и двух CO-групп тиоцимантренильным комплексом платины были выделены и охарактеризованы структурно.

**Практическое значение работы.** Полученные в данной работе гетерометаллические комплексы являются прекурсорами для получения новых халькогенидов сложного состава. Платиносодержащие комплексы перспективны для получения гетерогенных катализаторов, толерантных к метанолу при восстановлении кислорода в топливных элементах.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработка методов синтеза гетерохалькогенидных комплексов хрома  $[(C_5H_4R)Cr(SPh)]_2E$  ( $E = Se, Te; R = H, CH_3$ ) и гетерометаллических комплексов на их основе, а также комплексов с тиолатными лигандами, содержащими металлоорганический заместитель.
2. Зависимость геометрии кластеров и антиферромагнитного обмена от природы мостиковых лигандов S, Se, Te.
3. Возможность включения атома марганца тиоцимантренильного заместителя в платина-халькогенидный остов при ступенчатом замещении карбонильных групп у марганца соседними тиолатными атомами серы.

**Апробация работы.** Материалы исследований докладывались на международной конференции "Металлоорганические соединения - материалы III-го тысячелетия" (III Разуваевские чтения) (г. Н.Новгород 2000), международной конференции-школе по координационной химии (г. Ростов-на-Дону 2001), международной конференции «Новые идеи в химии элементоорганических и координационных соединений» (г. Н.Новгород 2002), XV Европейской Конференции по Металлорганической Химии (FESCHEM 15), (г. Цюрих, Швейцария 2003), XXI международной конференции по металлоорганической химии (Ванкувер, Канада 2004) и на конкурсах-конференциях научных работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН в 2002 - 2004 годах. Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 03-03-32730) и ОХИМ РАН (2003-2005 гг.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 научные статьи и 5 тезисов докладов на международных конференциях

**Структура и объем диссертации.** Текст диссертации состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (229 наименований). Общий объем диссертации 109 с., в том числе 152 схемы, 9 таблиц и 10 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновывается актуальность выбранной темы и объектов исследований.

1. В обзоре литературы рассмотрены синтезы, строение и свойства структурно охарактеризованных гетерометаллических циклопентадиенил-халькогенидов переходных металлов и производных тиоцимантрена.

2. Экспериментальная часть. В этой главе приведены модифицированные методики синтеза известных исходных комплексов хрома, марганца, железа и платины, а также описаны синтезы 18 новых кластеров, состав и строение которых установлены рентгеноструктурным анализом монокристаллов, а также данными элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектров.

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплексов, проводились в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. Для химического анализа использовали CHNS-анализатор фирмы "Carlo Erba", для ДСК и термогравиметрии - модули DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler»<sup>\*\*</sup>, для ИК-спектроскопии - «Specord 75 IR» в таблетках KBr, для рентгеноструктурного анализа – автоматические диффрактометры Siemens R3/PC, Enraf Nonius CAD-4, Bruker Smart 1000 CCD<sup>\*\*\*</sup>, для магнетохимических исследований – установка ИОНХ РАН, основанная на методе Фарадея<sup>\*\*\*\*</sup>.

3. Обсуждение результатов. Сульфидмостиковые антиферромагнитные биядерные комплексы хрома типа  $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-S})$  (где Cr =  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), в которых имеется связь Cr-Cr (2.69 Å), а связи Cr-S с сульфидным мостом укорочены до 2.23 Å за счет дополнительного π-связывания S-Cr, ранее использовались в качестве лигандов по отношению к другим металлам. При

<sup>\*</sup>Элементный анализ проведен в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН.

<sup>\*\*</sup>Исследования термораспада кластеров проведены д.х.н. Доброхотовой Ж.В. (ИОНХ РАН)

<sup>\*\*\*</sup>Исследования РСА кластеров проведены к.х.н. Лысенко К.А. и к.х.н. Торубаевым Ю.В. (центр рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН)

<sup>\*\*\*\*</sup>Магнетохимические исследования проведены к.х.н. Эллерт О.Г. (ИОНХ РАН)

этом была установлена сопоставимость вклада антиферромагнитного обмена через связь Cr-Cr и мостиковый атом серы, а также зависимость обмена от координации серы с атомами других металлов<sup>1</sup>.

Такая роль халькогенидного мостика в обменных взаимодействиях сделала интересным синтез гетерохалькогенидных антиферромагнитных комплексов хрома с заменой мостикового атома серы на селен и теллур.

**3.1 Синтез гетерохалькогенидных димерных комплексов хрома  $\text{Cr}'_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-E})$ .** Для синтеза гетерохалькогенидных комплексов мы попытались провести ступенчатое замещение карбонильных групп в  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  (где  $\text{Cr}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) на фенилхалькогениды с последующим действием другого халькогена.

Однако действие серы на  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_2(\mu\text{-TePh})]_2$ , образующийся действием дифенилдителлура на  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  при комнатной температуре, приводило только к отщеплению дифенилдителлура с образованием

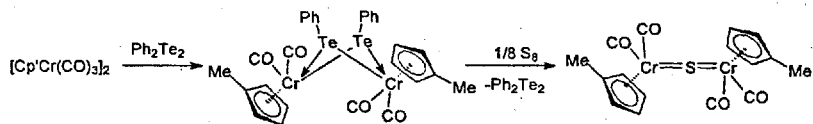


Схема 1

карбонилсульфидного линейного комплекса  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$  с короткими связями Cr-S 2.07 Å, возникающими за счет дополнительного π-связывания. С другой стороны, предварительно введенные две тиолатные группы сохраняются

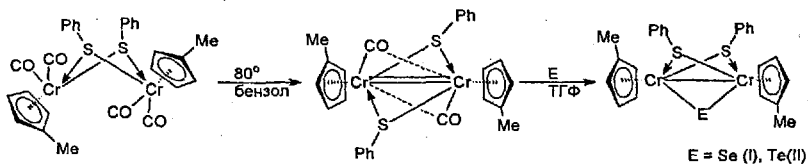


Схема 2

<sup>1</sup> Пасынский А.А., Еремько И.Л. «Гетерометаллические сульфидмостиковые кластеры переходных металлов»// Успехи химии. 1989. Т. 58. 303-333.

при декарбонилировании и последующем присоединении атома селена или теллура с образованием биядерных гетерохалькогенидных комплексов хрома:

Альтернативным способом их получения является действие дифенилдисульфида на карбонил-халькогенидные комплексы  $[\text{CrCr}(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})]$ ,  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})]$  и  $[\text{CrCr}(\text{CO})_3(\mu\text{-Te})]$  в кипящем гептане, в котором

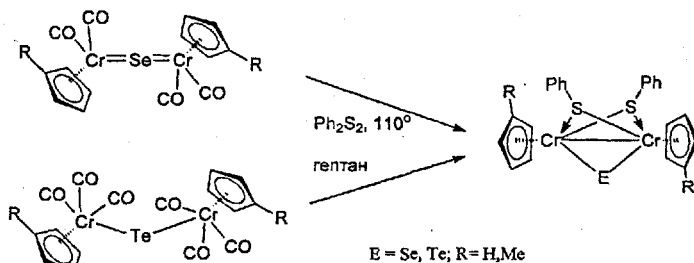


Схема 3

продукт выпадает в осадок, что предотвращает его дальнейшие превращения и позволяет получить гетерохалькогенидные комплексы с достаточно высоким выходом.

Метилциклопентадиенильные комплексы  $(\text{Cp}'\text{CrSPh})_2\text{X}$ , где X = Se (I) или Te (II), были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

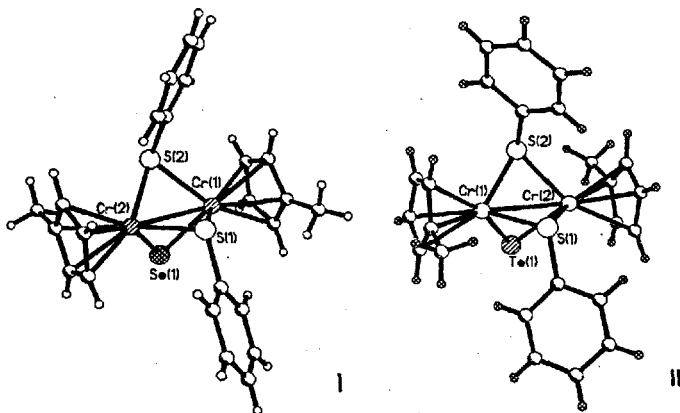


Рис. 1. Строение комплексов I и II



Найдено, что длина связи Cr–Cr заметно увеличивается при переходе от X=S (2.69 Å) к X=Se (2.73 Å) или Te (2.77 Å), однако обменный параметр селенида не уменьшился, а увеличился до  $550 \text{ см}^{-1}$  (по сравнению  $430 \text{ см}^{-1}$  в сульфидном аналоге). К сожалению, теллуридный комплекс легко диспропорционирует на известные магнитно-активные комплексы  $\text{Cr}'_4\text{Cr}_4\text{Te}_4$  и  $[\text{Cr}'\text{Cr}(\text{SPh})_2]_2$ , что не позволяет определить его магнитные характеристики.

Расчет, проведенный Ю.В. Ракитным для модельного комплекса  $[\text{CrCr}(\text{SCH}_3)_2]_2\text{Se}$ , показал, что усиление антиферромагнитного обмена при переходе от серы к селену происходит в первую очередь за счет увеличения щели между  $\delta$ -орбиталями за счет косвенного взаимодействия через атом селена при практически неизменном расщеплении  $\sigma$ -орбиталей<sup>2</sup>.

**3.2 Синтез гетерохалькогенидных гетерометаллических хромосодержащих кластеров.** Для дальнейшего изучения вклада обменных взаимодействий через халькогенидные мостики мы синтезировали производные (I), в которых к селенидному мостику присоединен металлосодержащий фрагмент с использованием одной или двух неподеленных электронных пар селенидного моста (в отсутствие дополнительной связи Cr–M).

Так, фотохимической реакцией тиолатселенидного комплекса с биядерным карбонилем марганца в бензоле был получен аддукт

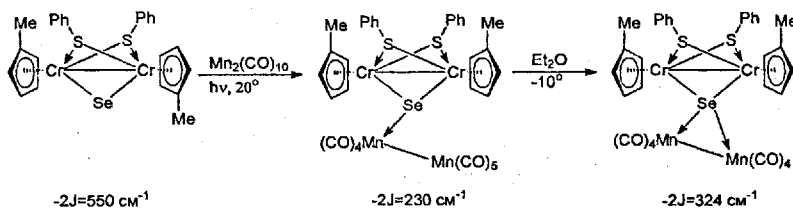


Схема 4

<sup>2</sup> Ю.В.Ракитян, А.А.Пасынский. «Электронное строение и магнитные свойства биядерных циклопентадесилл-халькогенид-халькогенатов Cr(III) со связями металл-металл» // Ж. Неорганической Химии.46 (2001) N 6, 966-969

(Cr'CrSPh)<sub>2</sub>SeMn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (III) с использованием только одной неподеленной электронной пары селена. По данным РСА произошло увеличение длин связей Cr-Cr и Cr-Se до 2.76 и 2.46 Å, соответственно (по сравнению с 2.73 и 2.39 в I), а обменный параметр резко уменьшился до 230 см<sup>-1</sup> по сравнению с 550 см<sup>-1</sup> для I.

Замечательно, что данный кластер легко декарбонируется по второму атому марганца при последующем упаривании маточного раствора и его

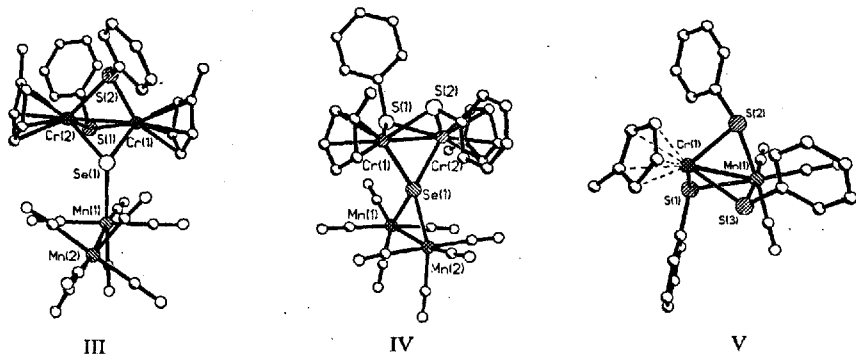


Рис. 2 Строение комплексов III-V

выдерживании при  $-10^{\circ}$  С, при этом происходит кристаллизация менее растворимого спиранового кластера (Cr'CrSPh)<sub>2</sub>SeMn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (IV) с тетраэдрическим окружением атома селена. По данным РСА связь Cr-Cr удлинилась до 2.81 Å при практически неизменной связи Cr-Se, однако обменный параметр неожиданно возрос до 324 см<sup>-1</sup>.

При попытке получить из III УФ-облучением треугольный кластер (Cr'<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>SPh)(S)(Se)Mn(CO)<sub>3</sub> с сульфидным и селенидным мостиками, по аналогии с известным трет-бутилтиолат-сульфидным кластером, неожиданно возник гетеробиядерный хром-марганцевый комплекс Cr'Cr(SPh)<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> (V) (схема 5), содержащий только тиолатные мостики. Вероятно, это связано с легкостью отщепления устойчивого тетраэдра [Cr'CrSe]<sub>4</sub>. В V имеется удлиненная, вероятно, половинная связь Cr-Mn (3.07 Å), комплекс

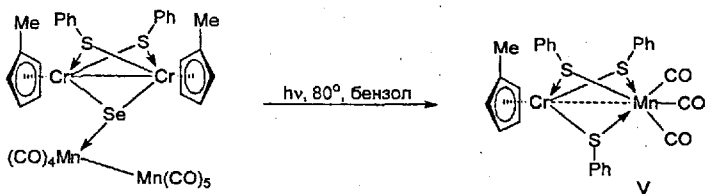


Схема 5

парамагнитен и содержит 3 неспаренных электрона.

I и II, как и их чисто серные аналоги, легко реагируют с карбонилем кобальта, образуя новые гетерометаллические гетерохалькогенидные кластеры

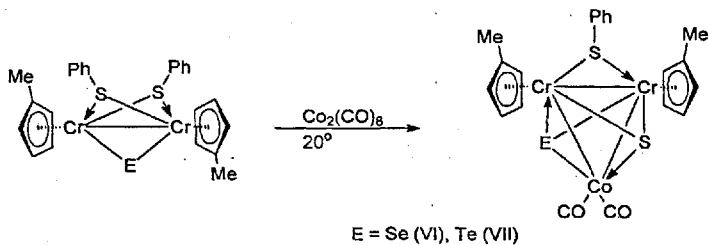


Схема 6

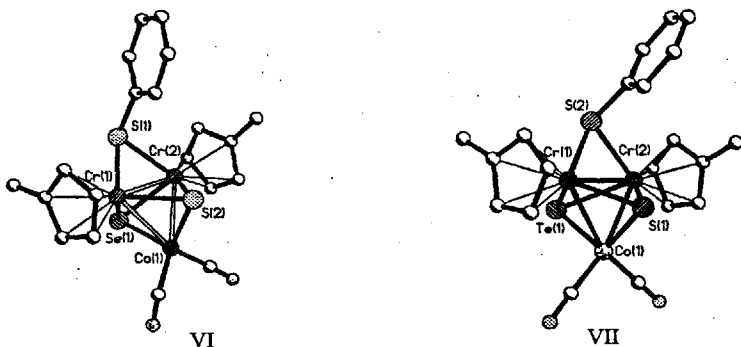


Рис. 3 Строение кластеров VI и VII

$\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{SPh}(\text{S})(\text{X})\text{Co}(\text{CO})_2$  ( $X = \text{Se (VI)}$  и  $\text{Te (VII)}$ ) с треугольным остовом  $\text{Cr}_2\text{Co}$ . При этом длины связей  $\text{Cr}-\text{Cr}$  и  $\text{Cr}-\text{Co}$  (2.62 и 2.61 Å) в VI и (2.65 и 2.62

А) в VII несколько увеличились по сравнению с чисто сульфидным кластером (2.61 и 2.58 Å). Тем не менее, замена одного из мостиковых сульфидных лигандов на селен в VI привела к существенному увеличению обменного параметра до  $688 \text{ см}^{-1}$  (по сравнению с  $590 \text{ см}^{-1}$  для сульфидного аналога), при переходе же от селена к теллуру кластер VII стал диамагнитным.

**3.3 Комплексы с металлсодержащими тиолатными мостиками.** Следующим стал вопрос о влиянии на обменные взаимодействия природы заместителей в тиолатных мостиках, особенно при использовании металлсодержащих заместителей. Кроме того, это давало шанс на образование сложных гетерометалло-халькогенидных составов при термораспаде таких кластеров, содержащих ферроцилсульфидный или цимантренилсульфидный заместители.

Соответствующие дисульфиды  $R_2S_2$  ( $R = C_5H_5FeC_3H_4$  или  $C_5H_4Mn(CO)_3$ ) легко реагируют с  $[CrCr(CO)_3]_2$  уже при комнатной температуре, давая

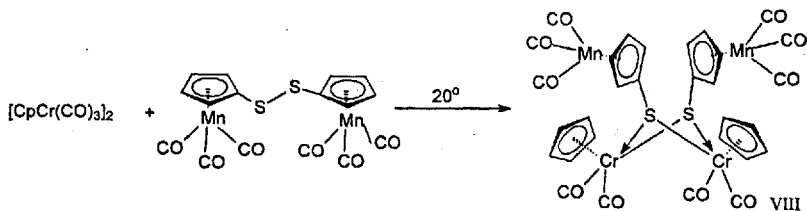


Схема 7

карбонилтиолатные комплексы. Однако если в случае димантренилдисульфида устойчивым является димерный комплекс  $[CpCr(CO)_2(SC_3H_4Mn(CO)_3)]_2$  (VIII) (схема 7) с ординарными связями Cr-S

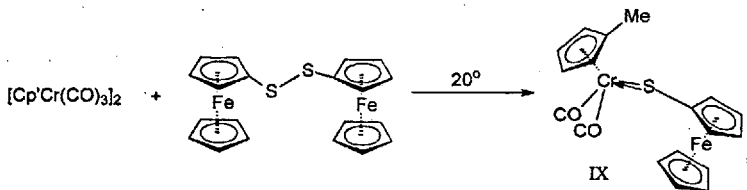


Схема 8

длиной 2.45 Å (без связи Cr-Cr), то в случае диферроценилдисульфида образуется необычный мономерный комплекс  $\text{Cr}'\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SC}_5\text{H}_4\text{FeCr}$  (IX) с короткой двойной связью Cr-S (2.13 Å) за счет дополнительного π-взаимодействия S-Cr (схема 8). Поскольку отсутствует взаимодействие Cr-M, то, скорее всего, такое различие объясняется разницей в электронных свойствах электронодонорного ферроценила и более электроноакцепторного цимантренила.

Декарбонилирование димера VIII с последующей обработкой серой

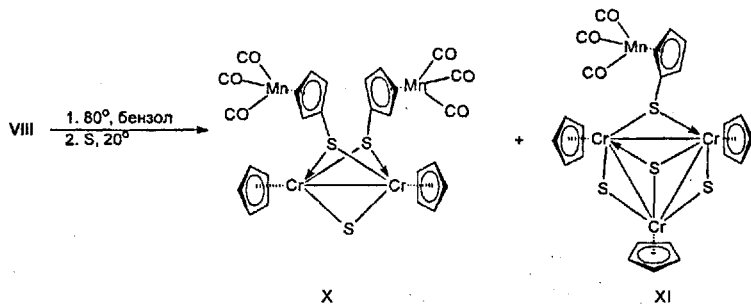


Схема 9

ведет к биядерному тиоцимантренилсульфидному комплексу

$[\text{CrCr}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2\text{S}]$  (X),

хотя с крайне небольшим

выходом. Также с небольшим

выходом из реакционной смеси

был выделен необычный

трихромовый комплекс

$\text{Cr}_3\text{Cr}_3\text{S}_3[\text{SC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (XI) с

одним тиолатным и тремя дву-

или трехсвязанными

мостиковыми сульфидными

лигандами, т.е. атомы хрома

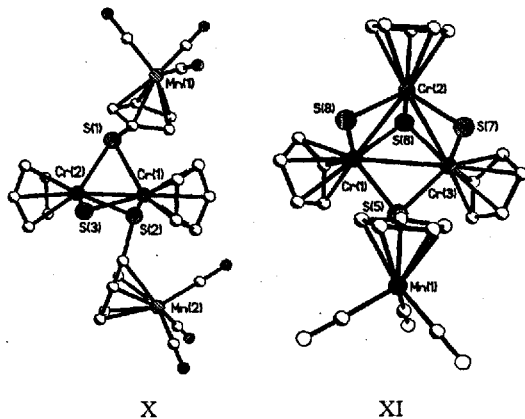


Рис. 4 Структура комплексов X и XI

имеют степени окисления Cr(III), Cr(III), Cr(IV). Данный комплекс формально является электроно-дефицитным и связи Cr-S укорочены (Cr- $\mu^3$ S 2.25, Cr- $\mu^2$ S 2.20 Å), по-видимому, за счет дополнительного  $\pi$ -взаимодействия S $\rightarrow$ Cr.

С более высоким выходом комплекс X получается замещением третбутилтиолатных мостов в (CpCrSCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S действием цимантренилиола в кипящем бензоле.

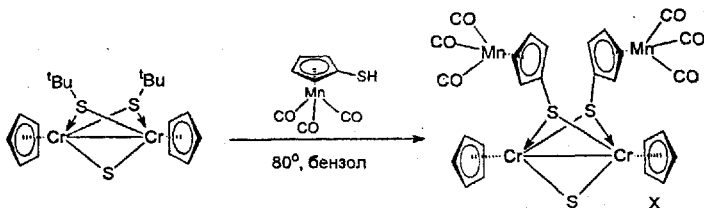


Схема 10

Использование цимантренильных заместителей в X не приводит, по данным PCA, к существенным изменениям геометрии остова (Cr-Cr 2.68 Å, Cr-S 2.25 Å, Cr-S<sub>R</sub> 2.38 Å) по сравнению с третбутильным и фенильным аналогами. Однако исследование электрохимических свойств этого комплекса\* показало увеличение потенциала одноэлектронного обратимого окисления до 0.6в по сравнению с 0.2в для его третбутильного аналога, что хорошо согласуется с более электроноакцепторной природой цимантренильных заместителей. Возможно, с этим связан диамагнетизм X, в отличие от антиферромагнитного третбутилсодержащего аналога.

Так же, как другие димерные комплексы [CpCr(SR)]<sub>2</sub>(S), тиоцимантренильный комплекс легко вступает в реакцию с карбонилем кобальта с образованием трехядерного кластера Cr<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>[SC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>](S)<sub>2</sub>Co(CO)<sub>2</sub> (XII) с остовом Cr<sub>2</sub>Co, геометрия которого (Cr-Cr 2.60 Å, Cr- $\mu^3$ S 2.30 Å, Cr-S<sub>R</sub> 2.34 Å, Cr-Co 2.59 Å) практически не

\* Электрохимические исследования проведены д-ром Гринбергом В.А. (Институт электрохимии и физической химии РАН)

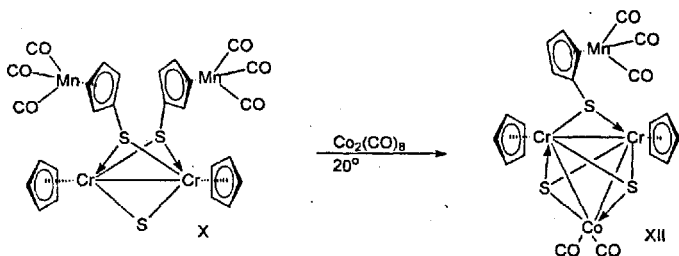


Схема 11

отличается от аналогов, однако XII также диамагнитен.

Кроме того, нами был получен третбутилтиолатсульфидный кластер  $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\text{S})_2\text{Co}(\text{Me}_4\text{C}_4)$  (XIII) с треугольным остовом  $\text{Cr}_2\text{Co}$ , в котором

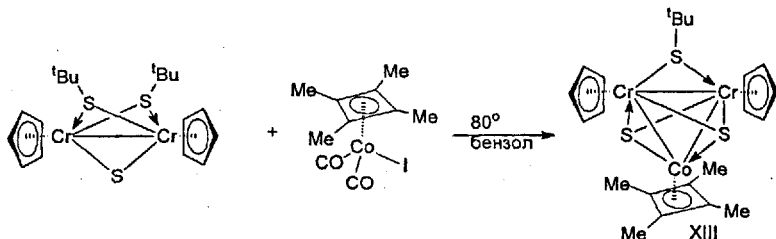


Схема 12

две карбонильные группы заменены на намного более электронодонорный тетраметилциклобутadiеновый лиганд. Это привело к незначительному

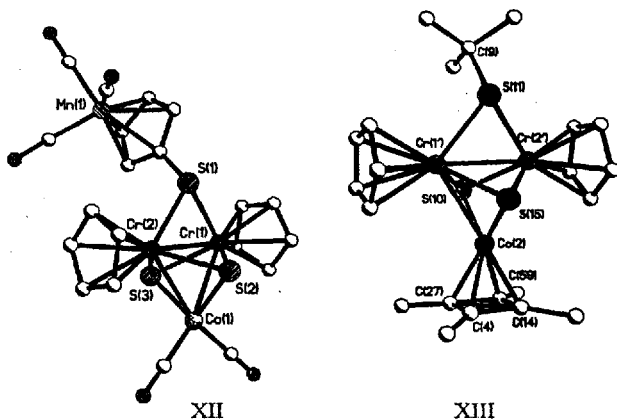


Рис. 5 Строение кластеров XII и XIII

разрыхлению металлического остова ( $\text{Cr-Cr}$  2.65 Å,  $\text{Cr-}\mu^3\text{S}$  2.28 Å,  $\text{Cr-S}_R$  2.35 Å,  $\text{Cr-Co}$  2.66 Å) и сильному уменьшению потенциала волны обратимого одноэлектронного окисления до 0.04в, по сравнению с  $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)(\text{S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$  (0.63в).

**3.4 Превращения тиоцимантренильного лиганда в платина-содержащих комплексах.** Следует отметить, что все попытки генерировать в тиоцимантренильных кластерах радикал при УФ-облучении с  $\text{Me}_3\text{CSH}$ , по аналогии с известным  $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{SR}$ , оказались безуспешными из-за возникновения нерастворимых некристаллизующихся осадков, вероятно, вследствие образования межмолекулярных халькогенидных мостиков. Возможность таких превращений

выяснилась при исследовании тиоцимантренильных комплексов платины, которые были нам интересны в качестве возможных прекурсоров толерантных к метанолу катализаторов окисления кислорода в топливных элементах.

Комплекс  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2$  образуется в виде смеси цис- (XIV) и транс- (XV) изомеров при окислительном присоединении дицимантренилдисульфида к  $(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}$ . Практически чистый цис-изомер XIV

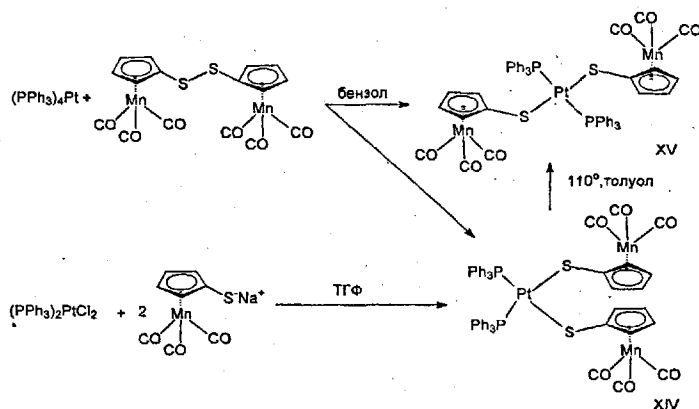


Схема 13



может быть получен действием тиоцимантренил-аниона на *цис*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. Был также выделен *транс*-изомер XV, образующийся в значительных количествах при кипячении XIV в толуоле. Оба изомера имеют плоско-квадратное строение с ординарными связями Pt-S 2.34 Å и Pt-P 2.29 Å, причем группировки Mn(CO)<sub>3</sub> развернуты в разные стороны.

Исследование методами ДСК и термогравиметрии показало, что *транс*-изомер теряет в процессе термораспада все органические лиганды с образованием остатка состава PtMn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Отметим, что тот же состав возникает на саже Ketjen Black после нанесения XIV из раствора

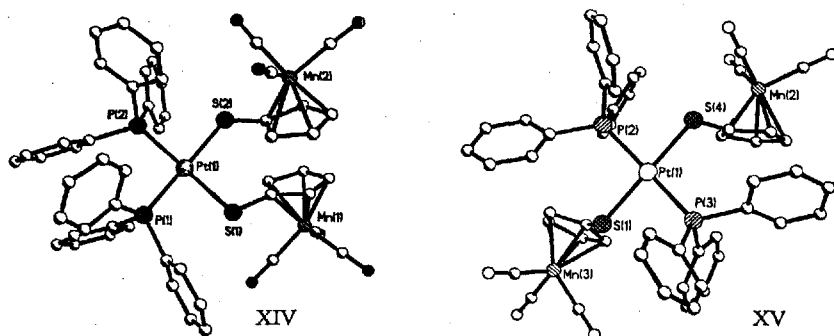


Рис. 6 Строение комплексов XIV и XV в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и прогрева при 500°C, причем получается эффективный катализатор восстановления кислорода в топливных элементах толерантный к метанолу<sup>\*</sup>.

Попытка введения *цис*-изомера XIV в фотохимические реакции с третбутилмеркаптаном или дифенилдисульфидом с целью замены одной из CO групп на SR фрагмент с генерацией устойчивого радикала неожиданно привела к ступенчатой внутримолекулярной потере одной и двух CO групп с образованием кластеров (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(SC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>)(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>) (XVI) и (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XVII). Они были охарактеризованы РСА, который показал, что электронный дефицит, возникающий при удалении одной CO

<sup>\*</sup> Исследование катализаторов проведено д.х.н Гринбергом В.А. (ИЭФХ РАН)

группы с одного атома марганца, компенсируется внутримолекулярно за счет разворота данной группировки в направлении другой и координации атома

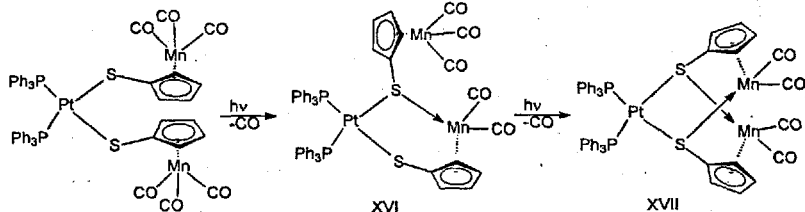


Схема 14

марганца с атомом серы соседнего тиоцимантренильного фрагмента. В итоге возникают гетерометаллхалькогенидные группировки Pt-S-Mn и Pt<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub> (Pt-S 2.37-2.4 Å, Mn-S 2.31 Å) без образования связей Pt-Mn или Mn-Mn. Отметим, что наличие в реакционной смеси других лигандов совершенно не влияет на ход фотохимической реакции, что согласуется с внутримолекулярностью процесса.

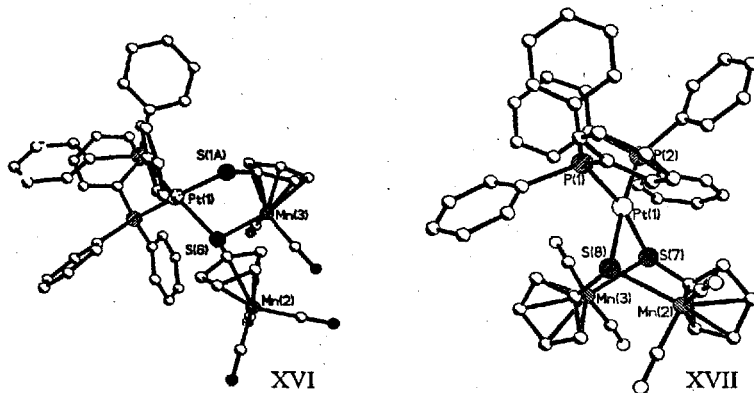


Рис. 7 Структура комплексов XVI и XVII

Отметим, что при фотохимической реакции транс-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (XI) с дифенилдисульфидом возникал неидентифицированный новый продукт, но он быстро превращался в XVII уже при комнатной температуре.

Мы попытались провести такое же внутримолекулярное связывание двух

тиоцимантренильных группировок при атоме олова, синтезировав кластер  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}[\text{SC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  (XVIII), в котором связи Fe-Sn укорочены до

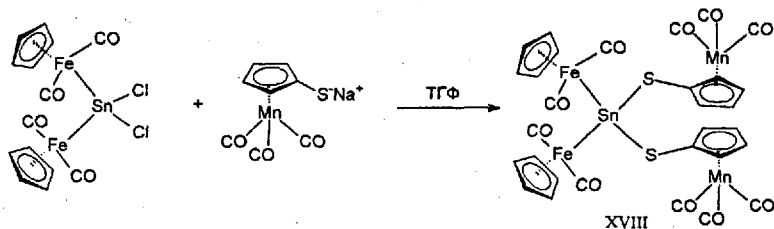


Схема 15

2.48 Å (по-видимому, за счет дополнительного  $\pi$ -связывания с участием неподеленной электронной пары на атоме железа и разрыхляющих орбиталей связей Sn-S. Это приводит к увеличению угла Fe-Sn-Fe до  $124.1^\circ$ , а

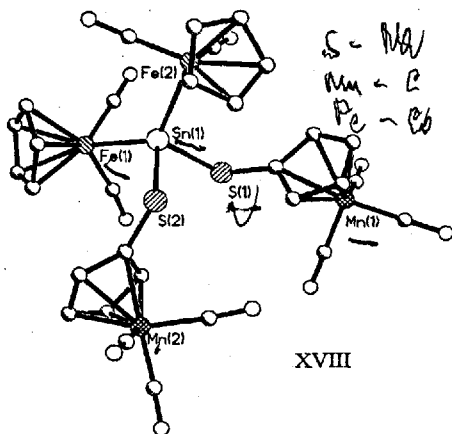


Рис. 8 Строение комплекса XVIII

Исследование термораспада комплекса XVIII методом ДСК показало, что комплекс XVIII теряет все CO-лиганды до  $265^\circ\text{C}$ . При нагревании до  $520^\circ\text{C}$  происходит отщепление оставшихся органических групп с образованием состава брутто формулы  $\text{Fe}_2\text{SnS}_2\text{Mn}_2$ .

угол S-Sn-S уменьшен до  $102^\circ$  по сравнению с тетраэдрическим. Однако, вероятно, его увеличение по сравнению с углом S-Pt-S  $95^\circ$  в платиновом комплексе затрудняет образование новых связей Mn-S, и фотохимическое декарбонилирование данного комплекса, по данным ИК спектров, ведет лишь к потере CO групп при атомах железа с сохранением полос поглощения, характерных для фрагмента  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ .

### Выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы антиферромагнитные гетерохалькогенидные биядерные комплексы хрома. Показано, в согласии с расчетными данными, что замена сульфидного мостика на селенидный резко усиливает антиферромагнитные обменные взаимодействия, несмотря на удлинение связей Cr-Cr и Cr-Se.
2. Получены структурно охарактеризованные аддукты тиолатселенидного комплекса с одним или двумя атомами марганца, координированными через атом селена, что резко влияет на антиферромагнитный обмен.
3. Установлено усиление антиферромагнитного обмена в ряду гетерохалькогенидных гетерометаллических кластеров с треугольным остовом  $\text{Cr}_2\text{Co}$  в зависимости от замены одного халькогенидного мостикового атома в ряду  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , несмотря на одновременное увеличение длин связей металл-металл.
4. Впервые получены различные типы гетерометаллических хромсодержащих кластеров с ферроцинильными и цимантренильными заместителями в тиолатных лигандах. Установлено их существенное влияние на структуры комплексов, а также усиление антиферромагнитного обмена при наличии электроноакцепторного цимантренильного фрагмента.
5. В платина-тиолат-цимантренильных комплексах проведено ступенчатое замещение по одной из трех карбонильных групп у атомов марганца тиолатными атомами серы соседнего фрагмента с образованием, в итоге, полиядерного платина-марганец-халькогенидного кластера, который является прекурсором толерантных к метанолу катализаторов восстановления кислорода в топливных элементах.

6. Синтезирован новый бис-тиоцимантренильный комплекс с остовом  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ , в котором не идет внутримолекулярное декарбонилирование у атомов марганца, вероятно, из-за увеличения угла S-Sn-S до  $102^\circ$  вместо  $95^\circ$  для S-Pt-S в комплексе платины.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Пасынский А.А., Денисов Ф.С., Гречкин А.Н., Скабицкий И.В., Торубаев Ю.В., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г., Лысенко К.А. «Синтез и молекулярные структуры метилциклопентадиенил- халькогенидных комплексов хрома» // Ж. Неорганической. Химии. 2001. Т. 46. №12. С. 1990-1994.
2. Pasynskii A.A., Skabitski I.V., Torubaev Yu.V., Semenova N.I., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Lyssenko K.A. «Antiferromagnetic complexes with metal-metal bonds. Part XXX.\* Synthesis and molecular structures of the antiferromagnetic adducts  $[\text{Cp}'\text{Cr}(\mu\text{-SPh})_2(\mu^3\text{-Se})\text{ML}]$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{ML} = \text{Fe}_3(\mu^3\text{-S})_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ ), paramagnetic complexes  $\text{Cp}'\text{Cr}(\mu\text{-SPh})_3\text{Mn}(\text{CO})_3$  and  $[\text{Cp}'\text{Cr}(\mu\text{-SPh})_2\text{Te}]$ , diamagnetic cluster  $\text{Cp}'_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SPh})(\mu^3\text{-S})(\mu^3\text{-Te})\text{Co}(\text{CO})_2$ » // J. Organomet. Chem. 2003. V. 671. P. 91-100.
3. Пасынский А.А., Скабицкий И.В., Торубасв Ю. В. «Образование группировок Pt-S-Mn в трифенилфосфиновых комплексах платины с цимантренилтиолатными лигандами» // Изв. АН, Серия химическая. 2005. №7. С. 1508-1512.
4. Пасынский А.А., Скабицкий И.В., Торубаев Ю.В., Доброхотова Ж.В., Красильникова Е.В. «Синтез, строение и термораспад гетерометаллических циклопентадиенил-дикарбонил-халькогенидных комплексов с двойной и ординарными связями хром-сера» // Ж. Неорганической Химии. 2005. Т. 50. №8. С. 1293-1297.

5. Skabitski I.V., Semenova N.I., Torubaev Y.V., Pasynskii A.A. "The Syntheses and Structures Of Mixed-Metal Chalcogenic Complexes" // XV FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry. Zurich 11-15 August 2003. OP 271
6. Pasynskii A.A., Torubaev Y.V., Grigor'ev V.N., Skabitsky I.V., Dobrokhotova Zh.V., "New Organo-Mixed-Metal-Chalcogenide Clusters. Syntheses, Structures and Thermodestruction" // XXI International Conference on Organometallic Chemistry. Vancouver, Canada. 25-30.07.04. O103).
7. Skabitsky I.V., Torubaev Y.V., Pasynskii A.A. "The Syntheses And Structures Of Mixed-Metal Chalcogenic Complexes With Thiocymantrenyl Ligand" // XXI International Conference on Organometallic Chemistry. Vancouver, Canada. 25-30.07.04 (Abstract book, P. 170).
8. Pasynskii A.A., Skabitsky I.V., Torubaev Y.V. «The Features of Structures and Thermolyse Of Carbonylchalcogenide Transition Metal Clusters» // From Molecules Towards Materials IV Razuvaev Lectures. Нижний Новгород. 3-11.09.05. P O65.
9. Shapovalov S.S., Galustyan A.R., Skabitsky I.V., Torubaev Y.V., Pasynskii A.A. «The Synthesis And Structures Of Tetramethylcyclo-butadiene Carbonyl Chalcogenide Complexes of Cobalt» // From Molecules Towards Materials IV Razuvaev Lectures, Нижний Новгород 3-11.09.05. P. P99.

Принято к исполнению 27/09/2006  
Исполнено 28/09/2006

Заказ № 693  
Тираж: 120 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
Москва, Варшавское ш., 36  
(495) 975-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

