

## ПАМЯТИ АЛЕКСАНДРА АНАТОЛЬЕВИЧА ПАСЫНСКОГО

DOI: 10.31857/S0132344X21080053



24 апреля 2021 г. исполнилось 80 лет со дня рождения профессора, доктора химических наук Александра Анатольевича Пасынского (24.04.1941–23.07.2018).

Окончив с отличием МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 1964 г., А.А. Пасынский начал работать в ИНЭОС РАН и в 1969 г. защитил кандидатскую диссертацию по ацетиленовым комплексам ванадия, ниобия и тантала. В 1972 г. перешел работать в ИОНХ РАН, где впоследствии создал новое научное направление “Химия обменных кластеров” и в 1979 г. защитил докторскую диссертацию. Он являлся одним из ведущих специалистов в России и мире в области направленного синтеза кластеров переходных металлов.

А.А. Пасынским опубликовано около 300 научных работ, он – соавтор монографии под редакцией академика А.Н. Несмеянова (Методы элементоорганической химии. Кн. 1, 2: Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды / А.Н. Несмеянов [и др.]. М.: Наука, 1974).

Александр Анатольевич уделял большое внимание подготовке талантливой молодежи для активного участия в научных исследованиях, проводимых в

его научной команде. Он подготовил 17 кандидатов наук, четверо из которых (И.Л. Еременко, Б. Оразсахатов, С.Е. Нефедов и Ю.В. Торубаев) впоследствии защитили свои докторские диссертации, работая в секторе, которым руководил А.А. Пасынский. В 1991 г. Пасынскому присвоено звание профессора (по специальности). Научные заслуги и его преподавательская деятельность отмечены Президиумом РАН, в 1994 г. он заслуженно удостоен Чугаевской премии по координационной химии (совместно с В.М. Новоторцевым и И.Л. Еременко). В 1990 г. А.А. Пасынский активно участвовал в организации Высшего химического колледжа РАН, являлся его профессором. Так, он организовывал и курировал проведение практикумов по неорганической химии и читал спецкурс лекций по химии кластеров.

К одному из ключевых научных достижений профессора Пасынского можно отнести серию исследований и анализ стерических эффектов невалентных межлигандных взаимодействий в превращениях различных типов ацетиленовых комплексов, что позволило выработать концепцию конструирования кластерных комплексов с этими лигандами и их производными. Следует добавить, что роль стерических внутримолекулярных взаимодействий как инструмент управления архитектурой всей молекулы особенно ярко проявилась при использовании объемистых *трет*-бутилкарбоксилатных мостиков и апикальных циклопентаденильных лигандов или альфа-замещенных пиридинов, ограничивающих склонность к полимеризации биядерных металлофрагментов. Это позволило А.А. Пасынскому и его ученикам синтезировать полную серию антиферромагнитных биядерных тетрамоستيковых карбоксилатов со структурой “китайского фонарика” для всех 3d-элементов от производных Ti(III) до Cu(II). Однако одним из наиболее необычных биядерных комплексов оказался комплекс Cr(III), в котором присутствуют объемистые *трет*-бутилтиолатные мостики и апикальные циклопентаденильные лиганды. Именно в этом случае А.А. Пасынским и его учениками наблюдалось весьма редкое сочетание довольно прочной связи металл–металл между ионами хрома ( $S = 3/2$ ) и наличия антиферромагнитных свойств. Исключительно эффективным подходом к направленному синтезу гетерометаллических кластеров оказалось ис-

пользование биядерных комплексов металлов как лигандов по отношению к другим металлоцентрам, что привело в случае упомянутого дихромового комплекса к построению большого класса структурно охарактеризованных антиферромагнитных гетерометаллических кластеров с заданными остовами с архитектурой металлотреугольника, металлобабочки, металлотетраэдра, металлоспирана, “байдарочного весла” и многочисленных гетерометаллоорнаментов.

Особого упоминания заслуживает необычное развитие концепции изоლობальности лауреата Нобелевской премии по химии (1981) Р. Хоффмана, а именно предположенная А.А. Пасынским аналогия между кластерным фрагментом  $\text{Cr}_2\text{S}_2$  и циклопентаденильным лигандом или фрагментом  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  и тропилиевым лигандом. Это позволило предсказать возможность существования неизвестных халькогенидных кластеров, путей их синтеза, особенностей строения и электронных свойств по аналогии с соответствующими полусэндвичевыми и сэндвичевыми металлоорганическими комплексами, в частности ферроценом и его *3d*-элементными аналогами.

Более того, применение аналогии между кластерным строительным блоком  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  и циклобутандиеновым лигандом дало Александру Анатольевичу возможность постадийно построить структурно охарактеризованные молибден–железо–халькогенидные кластеры с остовами  $\text{MoFe}_2\text{S}_2$ ,  $\text{MoFe}_4\text{S}_4$  и, наконец,  $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8$ , окруженными карбонильными лигандами. Состав остова последнего кластера весьма близок к активному центру кофактора нитрогеназы, и сам кластер в довольно мягких условиях (метанол как источник протонов, тетрагидроборат лития как восстановитель,  $\text{N}_2$  при 100 ат) ведет каталитическое превращение молекулярного азота в аммиак (совместная работа с академиком А.Е. Шиловым).

Анализ и определение роли формального электронного дефицита металлоостова в превращениях лигандов позволило А.А. Пасынскому сформулировать “принцип электронокомпенсирующих превращений”, что оказалось универсальным пред-

ставлением для понимания и управления процессами разрыхления и разрыва тройных связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  в ди- и монозамещенных координированных ацетиленовых или в превращениях винилиденов, связанных с металлоостовом, включая реакции *орто*-металлирования и образование многоцентровых связей. Тем же принципом управляются изменения и разрыв связей в координированных молекулах  $\text{CO}$ , что приводит к образованию карбидов и оксидов металлов и относится к поведению электрононасыщенных связей халькоген–халькоген, халькоген–углерод и т.д.

Найденные возможности целенаправленно конструировать кластеры с заданным гетерометалл-халькогенидным остовом и управлять процессами их термораспада позволили А.А. Пасынскому эффективно использовать эти подходы для получения новых платиносодержащих катализаторов, работая в научной программе по восстановлению молекулярного кислорода в топливных элементах на основе метанола (совместно с В.А. Гринбергом, ИЭФХ РАН, и фирмой Du Pont). В итоге было показано: термораспад индивидуальных платино-железо–халькогенидных кластеров на саже не меняет состав металл-халькогенидного остова, что фактически ведет к формированию воспроизводимых каталитических систем, толерантных к метанолу и обладающих высокой эффективностью.

Александр Анатольевич не только уделял огромное внимание характеристике и однозначному доказательству строения получаемых новых соединений, но и на практике применял новые синтетические подходы. Коллеги помнят его широкий кругозор и потрясающую эрудированность. Он активно сотрудничал с широким кругом известных российских и зарубежных ученых, таких как Р. Хоффман, М. Шеер, П. Матур, Х. Берке, Р.З. Сагдеев, С.Н. Конченко, А.Р. Кудинов и др.

В течение своей научной жизни Александр Анатольевич нашел и разработал оригинальные пути в химии кластеров, а также создал школу замечательных учеников.

*Редколлегия*