

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49 : 542.91 : 546.94

## ТРЕХЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦИКЛЫ

Губин С. П.

Рассмотрены результаты структурных и теоретических исследований кластерных соединений с остовом в виде треугольника из атомов металла. Систематизированы типы трехчленных металлоциклов с числом электронов, отличным от «магического» и проанализированы причины их устойчивости. Показано влияние лигандной оболочки и образования кратных связей на стабильность трехчленных металлоциклов.

Библиография — 169 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	529
II. Трехчленные металлоциклы, имеющие «магическое» число валентных электронов	531
III. Треугольные кластеры с избытком валентных электронов	538
IV. Устойчивые трехчленные металлоциклы, имеющие недостаток валентных электронов	540
V. Электронное строение трехчленных металлоциклов	545

### I. ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных соединений — интенсивно развивающееся в последнее время новое направление [1], находящееся на стыке ряда областей науки: неорганической химии, элементоорганической химии, катализа, биохимии, коллоидной химии, физики ультрадисперсных систем, физики поверхности и электронного материаловедения<sup>1</sup>.

Кластерными называют такие соединения металлов, молекулы которых содержат обранный лигандами остов из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл — металл [2]; особенности электронного строения двухцентровых связей металл — металл различной кратности подробно изучены на примере серии биядерных комплексов металлов [3] (см. также [4—9]). Кластерные соединения делят на малые ( $N=3-12$ )<sup>2</sup> [10—13], средние ( $N=13-40$ ) [14, 15], крупные ( $N=41-100$ ) [16] и сверхкрупные, «гигантские» ( $N>100$ ). Остов в кластерных молекулах может состоять из металлоцепей различной длины и разветвленности [17—19], металлоциклов [20], металлокаркасов [21], металлополиэдров, а также из комбинаций перечисленных структурных элементов. Кластерные соединения характерны как для переходных металлов [22], лантанидов и ак-

<sup>1</sup> В нашей стране проведено два Всесоюзных семинара-дискуссии по химии и физике кластерных соединений (1979 и 1981 гг.) и I Всесоюзная конференция по химии кластеров совместно с I Всесоюзным семинаром «Кластеры в катализе» (1983 г.). Материалы семинара и конференции опубликованы в специальных выпусках журналов; Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 4, № 9 и Коорд. химия, 1984, т. 10, № 5.

<sup>2</sup> Здесь и далее  $N$  — нуклеарность кластера, т. е. число атомов металла, образующих остов кластерного соединения.

инидов [23], так и для большинства непреходных металлов [24, 25]. Интенсивно исследуются гетерометаллические кластерные соединения [26], содержащие два [27—30], три [31] и более сортов атомов металлов в остове молекулы. Металлический остов в кластерных молекулах, как правило, покрыт плотным слоем лигандов, как концевых, так и мостиковых<sup>3</sup>, в качестве которых могут выступать отдельные атомы (H [32, 33], Cl, Br, I [34—36] S, Se, Te [37, 38]), группы атомов (CR [39], ЭL [40]) или молекулы (CO [41, 42], NO [43], олефины, арены [44—47]) и т. п. Иногда моноатомные лиганды [H, C, N, S, P и др.] могут располагаться внутри металлического остова, имеющего с внешней стороны другие лиганды [48—51]. В то же время в определенных, специально создаваемых условиях как в конденсированной, так и в газовой фазе могут существовать так называемые «безлигандные» металлические кластеры в виде ультрадисперсных металлических систем [52, 53] или «голых» (naked) кластерных ионов [24].

Отмечена [54] глубокая аналогия между кластерными соединениями металлов и каркасными и полиэдрическими соединениями неметаллических элементов, таких как бор, фосфор, мышьяк и др. Принцип изолобального соответствия [55] позволяет, например, «заместить» атомы В в полиэдре на металлсодержащие группировки с образованием полиэдрических металлоборанов [56] — соединений, занимающих промежуточное положение между каркасами неметаллических элементов и кластерными соединениями металлов.

Анализ тенденций развития химии кластерных соединений позволяет сделать вывод о том, что для каждого элемента периодической системы, вероятно, могут быть получены молекулярные соединения с остовами в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров, образованных атомами данного элемента. Иными словами из рассмотрения структуры [57], электронного строения [58, 59], энергетики [60] известных кластерных соединений не вытекает каких-либо принципиальных запретов на то, чтобы на основе любого элемента периодической системы были реализованы молекулярные соединения, имеющие названные выше простейшие структурные элементы. В этом смысле химия кластерных соединений — это «органическая» химия неуглеродных элементов.

В ряде обзорных статей рассмотрены синтез [61], реакционная способность [62], электрохимия [63, 64], динамика [65, 66], стереохимия [67, 68] кластерных соединений металлов. Показано, что координация лигандов на нескольких металлических центрах в кластерах<sup>4</sup>, как правило, существенно отличается от координации тех же лигандов в моноядерных комплексах [69, 70]. В связи с этим использование кластерных соединений и материалов в качестве катализаторов — гомогенных и гетерогенных — одно из ведущих направлений в исследованиях по катализу [71—74]. Кластеры входят в состав нового класса биокатализаторов — многоядерных окислительно-восстановительных ферментов (ферредоксина [75], ферритина [76] и т. п.) и играют ключевую роль в ряде важнейших биологических процессов, таких как окисление [77], фиксация атмосферного азота и т. п. [78, 79].

Установлено, что, наряду с кластерными соединениями металлов, во многих твердых телах (материалах), не имеющих молекулярного строения, также содержатся дискретные кластерные группировки из атомов металлов, отделенные друг от друга неметаллическими элементами (лигандами). Например, кластерные группировки — основные структурные элементы так называемых «фаз Шевреля», сверхпроводящих материалов с высокими критическими полями [80, 81]; цепочки из атомов металлов — основной структурный элемент квазиодномерных проводящих

<sup>3</sup> Для обозначения мостикового характера связи перед символом данного лиганда ставят греческую букву  $\mu$ ; если число атомов металла, с которыми связан лиганд, больше двух, используют цифровые обозначения, например  $\mu_3$ -H;  $\mu_4$ -PPh и т. п.

<sup>4</sup> Далее для краткости кластерные соединения будем называть «кластерами», а в тех случаях, когда необходимо будет отметить свойства кластеров как представителей класса координационных соединений, будем употреблять термин «комплексы».

материалов [82]; созданы материалы типа «класпол», содержащие металлеские кластеры в полимерных матрицах [83].

Промежуточное положение кластерных соединений — между хорошо изученными мономерными и координационными соединениями, с одной стороны, и столь же подробно исследованными компактными металлами — с другой, и наличие у них комплекса свойств, отличных как от первых, так и от вторых [84], обуславливает необходимость интенсивного развития теоретических представлений о природе связи в кластерных молекулах [85—92]. Однако, несмотря на значительные успехи, именно вопросы электронного строения кластерных соединений остаются на сегодня наиболее дискуссионными<sup>5</sup>.

Для того, чтобы вывести общие закономерности, необходим большой экспериментальный материал; хотя число выделенных и охарактеризованных кластерных соединений достаточно велико, для многих типов кластеров, в особенности средней и высокой нуклеарности, известно пока всего по 1—2 примера, как правило, для одного металла с одним типом лигандов [93].

В отличие от этого, кластерные соединения, имеющие остов в виде трехчленных металлоциклов, широко распространены, получены для большинства металлов и имеют лиганды различных типов. Кроме того, в кластерных соединениях с большей нуклеарностью основная часть граней полиэдров металлического остова — треугольники, и поэтому трехчленные металлоциклы в той или иной мере могут моделировать свойства более сложных кластеров. В рамках правила скелетных электронных пар [85], треугольник из атомов металла является основным структурным элементом при построении группы полиэдров (тетраэдр, тригональная бипирамида и т. п.), имеющих по 12 скелетных электронов, и в этом смысле может рассматриваться как *нидо*-структура по отношению к тетраэдру и *арахно*-структура по отношению к тригональной бипирамиде [94]. Кроме того, треугольник из атомов металлов — это простейший элемент плотной упаковки на поверхности некоторых граней металлических кристаллов; здесь также возможно моделирование свойств, в особенности в вопросах взаимодействия адсорбированных субстратов с поверхностью металлов [95, 96].

В соответствии с этим в данном обзоре на примере широко распространенных, подробно исследованных «простейших» кластерных молекул, имеющих остов в виде трехчленных металлоциклов, проанализированы возможные связи между строением кластерных соединений, числом кластерных валентных электронов (КВЭ), числом и природой лигандов, положением элемента в периодической системе. Соответствующие выводы сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов электронного строения треугольных кластеров.

## II. ТРЕХЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦИКЛЫ, ИМЕЮЩИЕ «МАГИЧЕСКОЕ» ЧИСЛО ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Электронное строение молекулярных систем треугольной формы неоднократно исследовалось как простейший случай кластерных взаимодействий. «Магическое» число кластерных валентных электронов для трехчленных металлоциклов равно 48; при этом каждый атом металла в вершине треугольника приобретает 18-электронную конфигурацию.

Отсутствие мостиковых лигандов и высокая симметрия делают трехядерные кластерные карбонилы Ru и Os удобными опорными соединениями для структурных, спектральных и теоретических исследований трехчленных металлоциклов. Молекулы  $M_3(CO)_6$ , где  $M = Ru, Os$ , имеют строение равностороннего треугольника с симметрией  $D_{3h}$  [97, 98]; каждый из атомов металла связан с четырьмя терминальными CO-группами: две из них — экваториальные — лежат в плоскости цикла, а

<sup>5</sup> Подробное критическое рассмотрение различных подходов к описанию электронного строения кластерных соединений проведено в обзоре Ю. Л. Словохотова и Ю. Т. Стручкова (см. с. 556 в данном выпуске журнала).

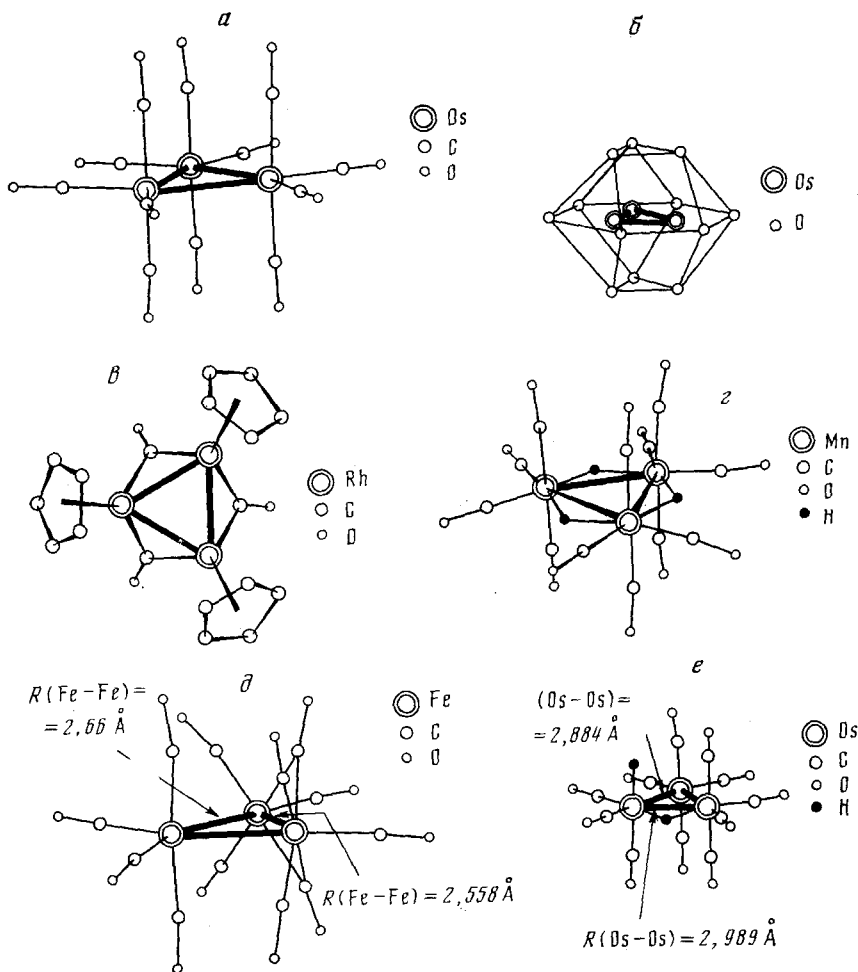


Рис. 1. Строение трехчленных металлоциклов с 48-ю КВЭ, не имеющих  $\mu_3$ -лигандов: *a* —  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ;  $R(\text{Os}-\text{Os})=2,877 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Os}-\text{C}_{\text{анк}})=1,946 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Os}-\text{C}_{\text{экв}})=1,912 \text{ \AA}$  [98]; *б* — лигандный полиэдр молекулы  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  — антикубооктаэдр [94]; *в* —  $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{Cp})_3$ ;  $R(\text{Rh}-\text{Rh})=2,62 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Rh}-\text{C}_{\text{Cp}})=2,24 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Rh}-\text{C}_{\text{CO}})=2,00 \text{ \AA}$  [102]; *г* —  $\text{Mn}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{Mn})=3,111 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{H})=1,72 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{C}_{\text{анк}})=1,854 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{C}_{\text{экв}})=1,789 \text{ \AA}$  [101]; *д* —  $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$  [120]; *е* —  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\text{H})$  [124]

две другие перпендикулярны этой плоскости (рис. 1). Карбонильные группы почти линейны; для аксиальных СО-групп отклонение от линейности заметно больше, чем для экваториальных, вероятно, из-за отталкивания атомов кислорода соседних лигандов, ван-дер-ваальсов радиус которых больше, чем у углерода. Длины связей М—С также несколько различаются: аксиальные СО-лиганды находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу и имеют большую длину связи М—С, в то время как экваториальные СО-группы расположены в *транс*-положении относительно связи металл — металл и могут за счет  $\pi$ -акцептирования несколько укоротить связь М—С. В целом двенадцать СО-лигандов расположены так, что образуют в качестве лигандного полиэдра антикубооктаэдр (рис. 1, б) [94].

Для молекулы  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (точечная группа симметрии  $D_{3h}$ ) правила отбора предсказывают две колебательные моды связи металл — металл:  $A_1$  — полносимметричное колебание и  $E$  — дважды вырожденное. Анализ КР-спектров  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  в низкочастотной области ( $30\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ ) показал [99], что среди имеющихся двенадцати активных в КР частот две, наиболее интенсивные, отнесены к  $\nu_{\text{М-М}}$ :  $A_1'$  при  $158 \text{ см}^{-1}$  и  $E'$  при

Трехчленные гомоэлементные металлоциклы,  
не имеющие  $\mu_3$ -лигандов (48 КВЭ)

Формула	Ссылки
$Mn_3(\mu-H)_3(CO)_{12}$	[101]
$Tc_3(\mu-H)_3(CO)_{12}$	[57]
$Re_3(\mu-H)_3(CO)_{12}$	[57]
$[Re_3(\mu-H)_3(CO)_{12}]^-$	[112]
$[Re_3(\mu-H)(CO)_{12}]^{2-}$	[116]
$Re_3(\mu-H)_3(CO)_{10}(Py)_2$	[118]
$Re_3(\mu-H)_3(CO)_{11}PPh_3$	[119]
$Fe_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}$	[103, 120]
$[Fe_3(\mu-H)(\mu-CO)(CO)_{10}]^-$	[121]
$Fe_3(\mu-CO)_2(CO)_9\Delta R_3(\Delta = P, As)$	[122]
$Fe_3(\mu-CO)_2(CO)_7L_3(L = PR_3; P(OR)_3)$	[123]
$Ru_3(CO)_{12}$	[97]
$Ru_3(CO)_{10}L_2$	[57]
$Ru_3(\mu-GeMe_2)_3(CO)_9$	[57]
$Os_3(CO)_{12}$	[98]
$Os_3(CO)_{11}P(OMe)_3$	[104]
$Os_3(\mu-H)(CO)_{11}(H)$	[124]
$Rh_3(\mu-CO)_3(Cp)_3$	[102]

$117\text{ см}^{-1}$ ; вклад деформаций связи  $M-C$  в потенциальную энергию этих колебательных мод оценен в 20% ( $A_1'$ ) и 50% ( $E'$ ). Характерно, что расчет силовых постоянных связи  $Os-Os$  дал два очень близких значения  $f_{Os-Os} = 0,91 \cdot 10^{-3}$  дин/Å — с учетом вклада всех лигандов и  $f_{Os-Os} = 0,93 \cdot 10^{-3}$  дин/Å — без учета лигандов. Аналогичный расчет для  $Ru_3(CO)_{12}$  дал величину  $f_{Ru-Ru} = 0,82 \cdot 10^{-3}$  дин/Å, в полном соответствии с общей тенденцией к ослаблению  $M-M$ -связей при движении снизу вверх по группам периодической системы. Отметим также, что  $v_{A_1'}/v_{E'} \approx \sqrt{2}$ , что хорошо соответствует теории для колебаний  $M_3$ -треугольника как целого без учета взаимодействия с лигандами.

В области частот валентных колебаний  $CO$ -лигандов ( $1800-2100\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах  $M_3(CO)_{12}$ , где  $M = Ru, Os$ , наблюдаются полосы поглощения только терминальных  $CO$ -лигандов [99]; при растворении происходят лишь небольшие изменения в положении и интенсивности полос  $CO$ -колебаний, что указывает на сохранение в растворе основных элементов симметрии этих молекул, найденных для кристаллических образцов.

В шкале времени ЯМР удается зафиксировать быстрые обменные процессы в растворах указанных выше соединений, однако скорости этих процессов для карбониллов рутения и осмия различаются очень существенно. При  $10^\circ\text{C}$  спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $Os_3(CO)_{12}$  состоит из двух линий (от аксиальных и экваториальных  $CO$ -лигандов) с отношением интенсивностей 1:1 и соответствует структуре этого соединения в кристалле с симметрией  $D_{3h}$ . При нагревании эти сигналы уширяются; точка коалесценции находится около  $70^\circ$ ; при  $100^\circ$  наблюдается один широкий сигнал, соответствующий позиционному обмену  $CO$ -лигандов (аксиальный — экваториальный) [100]. Характерно, что в растворах  $Ru_3(CO)_{12}$  такой обмен наблюдается во всем интервале исследованных температур вплоть до  $-100^\circ\text{C}$ . Высказано несколько предположений относительно механизма обмена [65, 66].

В табл. 1—4 приведены основные типы гомо- и гетероэлементных трехчленных металлоциклов, имеющих по 48 КВЭ. Видно, что рассмотренные выше карбонилы  $Ru$  и  $Os$  по существу единственные структурно охарактеризованные соединения, в которых металлсодержащие фрагменты соединены друг с другом только связями металл—металл. Во всех остальных случаях в цикле имеется некоторое количество мостиковых лигандов. Типичные примеры структур кластеров, приведенных в табл. 1, показаны на рис. 1.

ТАБЛИЦА 2

Трехчленные гетероэлементные металлоциклы, не имеющие  $\mu_3$ -лигандов (48 КВЭ)

Формула	Ссылки
$[\text{MnFe}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^-$	[46]
$[\text{MnOs}_2(\text{CO})_{12}]^-$	[46]
$[\text{TcFe}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^-$	[26]
$[\text{ReFe}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^-$	[26]
$[\text{ReOs}_2(\text{CO})_{12}]^-$	[46]
$\text{Re}_2\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})_{12}$	[26]
$\text{MoRh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_5(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$	[148]
$\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$	[26]
$\text{FeOs}_2(\text{CO})_{12}$	[26]
$\text{Fe}_2\text{Ru}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$	[46]
$\text{Fe}_2\text{Os}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$	[26]
$\text{Fe}_2\text{Co}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\text{Cp}$	[26]
$\text{Fe}_2\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\text{Cp}$	[46]
$\text{FeRh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4(\text{Cp})_2$	[46]
$\text{RuOs}_2(\text{CO})_{12}$	[26]
$\text{Ru}_2\text{Os}(\text{CO})_{12}$	[26]
$\text{Co}_2\text{Os}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}$	[26]

ТАБЛИЦА 3

Трехчленные гомо- и гетероэлементные металлоциклы, имеющие один  $\mu_3$ -лиганд (48 КВЭ)

Формула	Ссылки
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-B}\cdot\text{NET}_3)$	[40]
$\text{Co}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-Al})$	[40]
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$	[39]
$\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CR})$	[128]
$\text{FeWPt}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\text{PMe}_2\text{Ph}_2)_2(\text{Cp})(\mu_3\text{-CR})$	[125]
$\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$	[126]
$\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$	[46]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$	[127]
$\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{CO})_7(\text{Cp})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{CH}_3)$	[26]
$\text{Co}_2\text{W}(\text{CO})_8(\text{Cp})(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	[130]
$\text{Ni}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)$	[129]
$\text{FeRhW}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\text{Cp})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	[125]
$\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NC}_6\text{H}_5)$	[131]
$\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NC}_6\text{H}_5)$	[132]
$\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$	[133, 134]
$\text{Mn}_3(\mu\text{-NO})_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-NO})$	[108]
$\text{Ir}_3(\text{PF}_3)_9(\mu_3\text{-P})$	[135]
$\text{CO}_8(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PS})$	[129]
$\text{Fe}_2\text{Cr}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$	[26]
$\text{Fe}_2\text{Mn}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\text{Cp})(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$	[136]
$\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$	[129]
$\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$	[57]
$\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$	[57]
$\text{FeCo}_2(\text{CO})_9[\mu_3\text{-S-Cr}(\text{CO})_3]$	[111]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SR})$	[46]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-Se})$	[129]
$\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})$	[57]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-Te})$	[129]
$\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})$	[57]
$\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SBU-трет})$	[137]

Гидрид  $\text{Mn}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}$  имеет строение, наиболее близкое к структурам  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , где  $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ . С равносторонним треугольником из атомов Mn связаны шесть аксиальных и шесть экваториальных СО-лигандов [101]. Отличие состоит лишь в том, что вдоль связей металл — металл в плоскости треугольника расположены три мостиковых атома водорода<sup>6</sup>. Соединение родия  $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{Cp})_3$  менее симметрично, хо-

<sup>6</sup> Удлинение связи Mn—Mn типично для таких кластеров, где вдоль ребра нет других мостиковых групп, кроме  $\mu\text{-H}$ .

Трехчленные гомо- и гетероэлементные металлоциклы, имеющие по два  $\mu_3$ -лиганда (48 КВЭ)

Формула	Ссылки
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CO})[\mu_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_3]$	[46]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CO})[\mu_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_3]$	[133]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})[\mu_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_3]$	[46]
$\text{Rh}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})[\mu_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_3]$	[46]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-N}=\text{N}=\text{CPh}_2)$	[138]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})$	[114]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-O})$	[113]
$\text{Ni}_2\text{Co}(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})_2$	[26]
$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2$	[26]
$[\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CO})_2]^-$	[26]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3[\mu_3\text{-CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	[126]
$\text{Rh}_3(\text{Cp})_3[\mu_3\text{-CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	[126]
$\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-NO})_2$	[43]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})_2$	[115]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SnFe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$	[57]

тя и имеет идеализированную ось симметрии 3-го порядка; мостиковые СО-лиганды и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -группы находятся по разные стороны от равно-стороннего треугольника  $\text{Rh}_3$  [102]. В равнобедренном треугольнике из атомов Fe в молекуле  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  один атом металла имеет такую же геометрию (два аксиальных и два экваториальных СО-лиганда), как и атомы металлов в  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , где  $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ . Однако два других атома металла связаны сильно асимметричными мостиками из СО-лигандов [103]. Несмотря на это, СО-лиганды плотно упакованы на поверхности  $\text{Fe}_3$ -цикла и образуют идеализированный кубооктаэдр [66].

Кластер  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\text{H})$  наименее симметричен из рассмотренных выше. Одна аксиальная СО-группа замещена на H-лиганд, а второй атом водорода — мостиковый и лежит в экваториальной плоскости. Соответствующее расстояние  $\text{Os}-\text{Os}$  на 0,112 Å больше длин двух других  $\text{Os}-\text{Os}$ -связей [104].

Большое число устойчивых 48-электронных трехчленных металлоциклов центрированы с одной или с двух сторон разнообразными  $\mu_3$ -лигандами (табл. 3 и 4), имеющими в качестве ключевого атома как углерод, так и другие элементы. Структуры наиболее типичных соединений такого вида приведены на рис. 2 и 3.

Серия кластеров с  $\mu_3\text{-CR}$ -лигандом представлена на рис. 2, а двумя наиболее типичными примерами. В кластере  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCnH}_3)$  над тремя атомами кобальта равностороннего треугольника  $\text{Co}_3$  расположен  $sp^3$ -гибридизованный атом углерода; три атома кобальта связаны с ним простыми  $\text{Co}-\text{C}$ -связями, направленными под углом  $60^\circ$  к плоскости треугольника. Тетраэдрическое окружение атома углерода несколько искажено, поскольку углы  $\text{Co}-\text{C}-\text{Co}$  составляют в среднем всего  $\sim 80^\circ$ . Все атомы электронно и координационно насыщены, так что кластерная группировка  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$  всегда диамагнитна [105].

Схема формирования граничных орбиталей кластера  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot (\mu_3\text{-CH})$  из орбиталей фрагментов  $\text{Co}_3(\text{CO})_9$  и  $\text{CH}$ , взятая из работы [106], приведена на рис. 4. Граничные орбитали плоского фрагмента  $\text{Co}_3(\text{CO})_9$  симметрии  $\text{C}_{3v}$  получены путем добавления трех электронов на граничные МО фрагмента  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ; считается, что при этом не происходит существенных изменений электронного строения, за исключением того, что меняется порядок близко расположенных по энергии орбиталей симметрии  $2a_1$  и  $1a_2$ . Три орбитали группы  $\text{CH}$  гибридованы таким образом, что одна низколежащая орбиталь, имеющая пару электронов, направлена в сторону, противоположную  $\text{C}-\text{H}$ -связи, а две другие — вырожденные орбитали  $p$ -типа, перпендикулярны  $\text{C}-\text{H}$ -связи и имеют один электрон. Характерно, что в кластере верхней заполненной

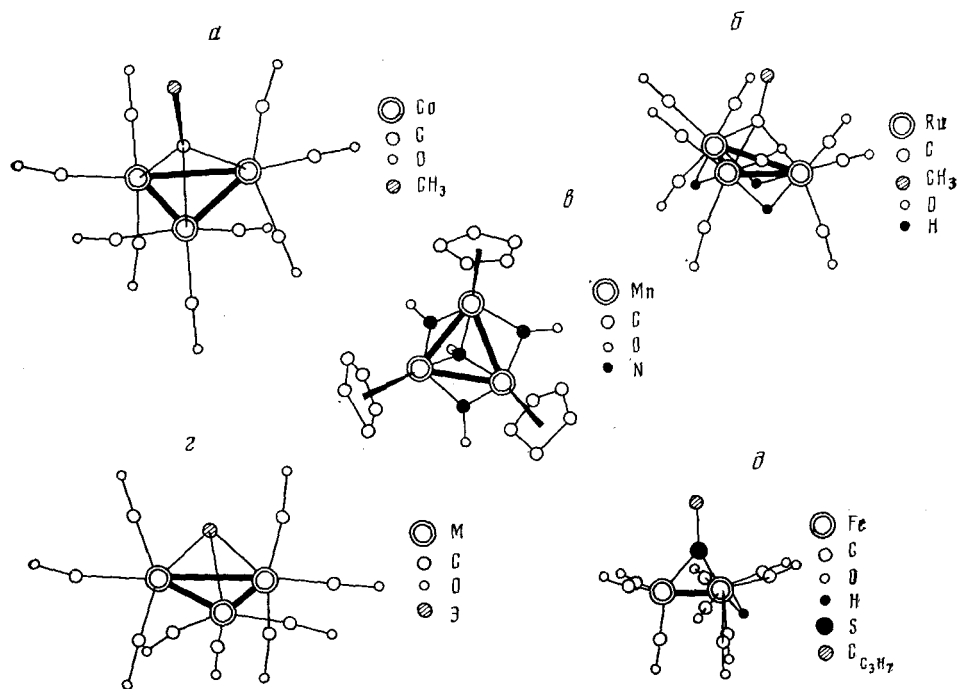


Рис. 2. Строение трехчленных металлоциклов с 48-ю КВЭ, имеющих по одному  $\mu_3$ -лиганду: *a* —  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\text{CO})_9$  [39];  $R(\text{Co}-\text{Co})=2,467 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Co}-\text{C}_{\text{анил}})=1,90 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Co}-\text{C}_{\text{CO}})=1,80 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{C}-\text{CH}_3)=1,53 \text{ \AA}$ ; *b* —  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$  [127];  $R(\text{Ru}-\text{Ru})=2,842 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Ru}-\text{C}_{\text{анил}})=2,083 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Ru}-\text{H})=1,72 \text{ \AA}$ ; *в* —  $\text{Mn}_3(\mu\text{-NO})_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-NO})$  [108];  $R(\text{Mn}-\text{Mn})=2,506 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{N}_{\mu_3})=1,929 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mn}-\text{N}_{\mu})=1,848 \text{ \AA}$ ; *г* —  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\Theta)$  [57] ( $\Theta=\text{S}$ :  $R(\text{M}-\text{M})=2,55 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{M}-\Theta)=2,16 \text{ \AA}$ ;  $\Theta=\text{Se}$ :  $R(\text{M}-\text{M})=2,58 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{M}-\Theta)=2,29 \text{ \AA}$ ;  $\Theta=\text{Te}$ :  $R(\text{M}-\text{M})=2,60 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{M}-\Theta)=2,47 \text{ \AA}$ ); *д* —  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{-изо})$  [46];  $R(\text{Fe}-\text{Fe})=2,657 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Fe}-\text{S})=2,143 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Fe}-\text{H})=1,80 \text{ \AA}$ .

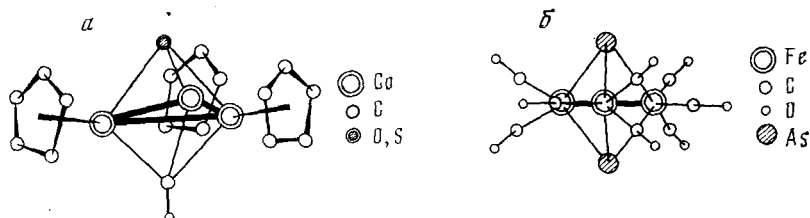


Рис. 3. Строение трехчленных металлоциклов с 48-ю КВЭ, имеющих по два  $\mu_3$ -лиганда: *a* —  $\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\Theta)$  [113, 114],  $\Theta=\text{O}$ ;  $R(\text{Co}-\text{Co})=2,37 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Co}-\text{C}_{\text{CO}})=1,78 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Co}-\text{O})=2,00 \text{ \AA}$ ;  $\Theta=\text{S}$ :  $R(\text{Co}-\text{Co})=2,452 \text{ \AA}$ ; *б* —  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})_2$  [115];  $R(\text{Fe}-\text{Fe})=2,62 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Fe}-\text{C})=1,80 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Fe}-\text{As})=2,348 \text{ \AA}$ .

орбиталью становится орбиталь  $a_1$ -симметрии, не пригодная для связывания с группой, расположенной над центром кольца.

Известно большое число соединений с фрагментом  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ , связанных с различными группировками R, такими как H, галоген, алкил, аралкил, галогеналкил, алкокси- и т. д., а также металлоорганические и другие аналогичные группировки [40]. Подробно изучена «органическая химия»  $\mu_3\text{-C}$ -атома, связанного с  $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -фрагментом [39]. Как видно из табл. 3, 4,  $\mu_3\text{-C}$ -мостики широко распространены в химии трехчленных металлоциклов. Из рис. 2 представлена структура кластера  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$ , состав которого отличается от рассмотренного кобальтового кластера наличием трех мостиковых атомов водорода; последние не лежат в плоскости  $\text{Ru}_3$ -цикла, как например, в структуре гидрида  $\text{Mn}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}$ , а отклонены в направлении, противоположном стороне металлоцикла, центрированной  $\mu_3\text{-CCH}_3$ -группой. Молекула имеет приблизительную симметрию  $C_{3v}$  [107].



Кластеры с NO-лигандами пока сравнительно редки (см., например, [43]). На рис. 2, в приведена структура соединения  $Mn_3(\mu-NO)_3(Cr)_3 \times (\mu_3-NO)$  [108]. Молекула имеет симметрию  $C_{3v}$ ; в ее основе лежит равносторонний треугольник  $Mn_3$ , каждая сторона которого стянута мостиковой NO-группой, не лежащей в плоскости цикла: отклонение NO-группы от плоскости цикла составляет  $\sim 47^\circ$ . С противоположной стороны цикл центрирован  $\mu_3-NO$ -лигандом. Плоские Cr-кольца отклонены от плоскости треугольника на угол  $\sim 17^\circ$  в сторону, противоположную  $\mu-NO$ -лигандам. В целом в результате подобного расположения достигается достаточно плотная симметричная упаковка лигандов вокруг треугольника  $Mn_3$ .

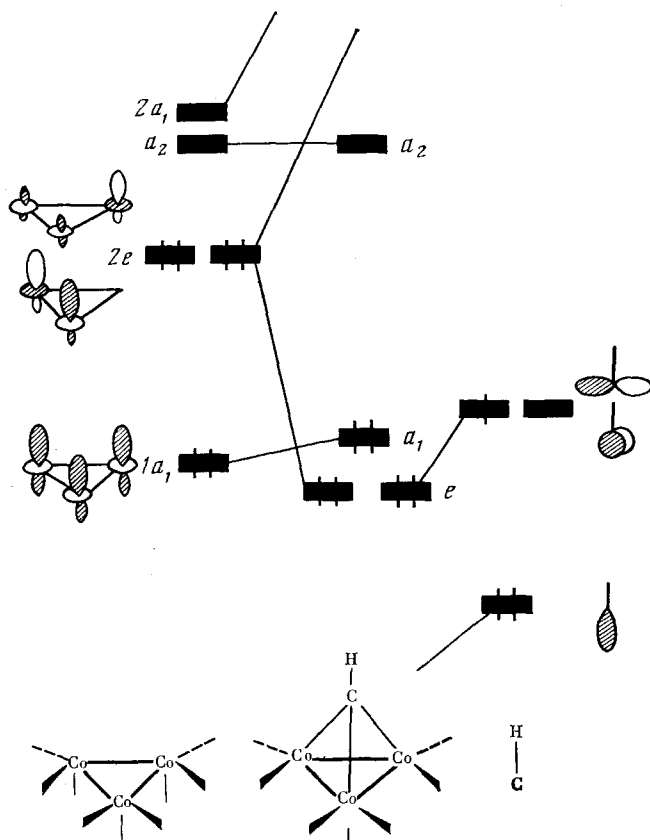


Рис. 4. Граничные орбитали кластера  $Co_3(CO)_9(\mu_3-CH)$  [106]

Центрирование халькогенидными лигандами трех- и четырехугольных граней в кластерах с высокой нуклеарностью широко распространено; в связи с этим особый интерес представляют трехчленные металлоциклы с  $\mu_3$ -халькогенидными лигандами. На рис. 2, г приведены структуры наиболее типичных представителей этих соединений. Строение кластеров состава  $Co_2Fe(CO)_9(\mu_3-X)$ , где  $X=S, Se, Te$ , однотипно; молекулы имеют приблизительную симметрию  $C_{3v}$ , группа X центрирует одну из сторон  $Co_2Fe$ -цикла; последний, по существу, представляет собой равносторонний треугольник. Различия в длинах связей М—М находятся в пределах точности метода; это неудивительно, если учесть, что ковалентные радиусы атомов Fe и Co практически одинаковы (1,165 и 1,162 Å) [109, 110]. Из рис. 2 видно, что расстояния металл—металл зависят от природы халькогена и увеличиваются с увеличением радиуса  $\mu_3-X$ -группы. Отметим, что атом халькогена при  $\mu_3$ -расположении дает только четыре электрона на образование связи с металлами; у него остается свободная электронная пара, расположенная на орбитали, направленной «наружу», перпендикулярно плоскости цикла. Ее можно обнару-

жить экспериментально: подобные кластеры ведут себя как обычные двухэлектроннодонорные лиганды и способны, например, заместить СО-группу в карбониле хрома с образованием производного обычного типа — *цикло*- $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9[\mu_3\text{-S}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5]$  [111].

В отличие от этого,  $\mu_3$ -SR-группа (где R — органический радикал) дает пять электронов на образование связей с металлами. На рис. 2, *д* показана структура кластерного соединения  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7\text{-изо})$ ; атомы Fe образуют почти равносторонний треугольник; мостиковый гидрид направлен в сторону, противоположную  $\mu_3$ -SR-группе, и симметрично связывает два атома Fe [112].

Центрирование трехчленных циклов с двух сторон  $\mu_3$ -лигандами делает лигандную оболочку таких кластерных молекул более компактной и, вероятно, повышает их устойчивость. Примеры треугольных кластеров с двумя  $\mu_3$ -лигандами представлены в табл. 4; некоторые структуры приведены на рис. 3.

Центрирование треугольной грани  $\mu_3$ -СО-лигандами часто наблюдается у кластерных соединений с высокой нуклеарностью; гораздо реже такие примеры встречаются среди рассматриваемых в данном обзоре треугольных кластеров. В кластере  $\text{Co}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-O})$  имеется редкий структурно охарактеризованный пример координации атома кислорода в качестве  $\mu_3$ -лиганда, поставляющего четыре электрона на образование связи с металлами. Из-за малого радиуса атома кислорода в молекуле несколько укорочены длины основных связей  $\text{Co—O}$ ,  $\text{Co—Co}$ ,  $\text{Co—Co}$  [113]. Это достаточно наглядно видно из сравнения с соответствующими расстояниями в изоэлектронном и изоструктурном кластере  $\text{Co}_3\text{Cr}_3\text{X}(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})$  [114], в котором длина связи  $\text{Co—Co}$  больше почти на 0,1 Å.

И, наконец, в последней из рассматриваемых структур (рис. 3, *б*) — кластере  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})_2$  два атома мышьяка выступают каждый в качестве трехэлектронного лиганда и центрируют с двух сторон  $\text{Fe}_3$ -треугольник [115].

Таким образом, трехчленные металлоциклы, имеющие по 48 КВЭ, достаточно широко распространены; гомометаллические соединения характерны для переходных элементов с электронной конфигурацией  $d^7$  —  $d^9$ ; в случае гетерометаллических кластеров круг элементов шире — в них могут входить Pt( $d^{10}$ ), W или Cr( $d^6$ ). Металлический остов в кластерных соединениях этого типа может быть окружен лигандами, существенно различающимися как по электронным, так и по пространственным свойствам. Большинство из приведенных в табл. 1—4 кластерных соединений имеют  $\pi$ -акцепторные линейные карбонильные лиганды; однако наряду с ними присутствуют и  $\pi$ -донорные лиганды, такие как S, Cr, SR, NR и т. п., а также лиганды, не способные к дополнительному  $\pi$ -взаимодействию с металлическим остовом, типа CR, B- $\text{NEt}_3$  и т. п.

Следует отметить, что в табл. 1—4 имеются кластеры, не содержащие СО-лигандов, например,  $\text{Co}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-NO})_2$  и  $\text{Rh}_3\text{Cr}_3[\mu_3\text{-CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , и кластер  $\text{Ir}_3(\text{PF}_3)_9(\mu_3\text{-P})$ , в котором вообще нет связей М—С. Вероятно, не следует ожидать какой-либо определенной предпочтительности ни по лигандам, ни по металлам в образовании соединений этого типа. Наличие большого числа синтезированных и изученных кластерных соединений с карбонильными лигандами не вызвано их особыми свойствами, а, по-видимому, связано с тем, что на начальных этапах развития этой области при получении кластеров в качестве исходных соединений чаще всего использовали карбонилы металлов.

### III. ТРЕУГОЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ, ИМЕЮЩИЕ ИЗБЫТОК ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Известно несколько примеров вполне устойчивых структурно охарактеризованных треугольных металлоциклов, число валентных электронов в которых превышает магическое. Примеры таких соединений приведены в табл. 5. Обращает на себя внимание тот факт, что все они имеют по крайней мере по одному  $\mu_3$ -лиганду.

Трехчленные металлоциклы, имеющие по 49 КВЭ

Формула	Ссылки
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$	[109]
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})$	[110]
$\text{Ni}_3(\text{Cp})_3[\mu_3\text{-NC}(\text{CH}_3)_3]$	[139]
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})$	[46]
$\text{Ni}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-CO})_2$	[57]
$[\text{Co}_3(\text{Cp})_3(\mu_3\text{-S})_2]^+$	[114]

Прежде всего рассмотрим парамагнитные соединения, имеющие по 49 КВЭ. В основе строения кластеров  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , где  $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$  [109, 110] (рис. 5), так же, как их диамагнитных 48-электронных аналогов  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , где  $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$ , лежит равносторонний треугольник из атомов металлов, центрированный апикальным халькогенидным лигандом по тетраэдрическому мотиву. Молекулы имеют идеализированную  $C_{3v}$ -симметрию. Большой радиус атома селена по сравнению с радиусом серы увеличивает расстояние  $\text{Co}-\text{Э}$ , но почти не влияет на длину связи  $\text{Co}-\text{Co}$ . Отмечается [110], однако, что в этих 49-электронных кластерах расстояния металл—металл больше (для  $\text{Э}=\text{S}$  на 0,08 Å, для  $\text{Э}=\text{Se}$  на 0,04 Å), чем в изоструктурных 48-электронных кластерах  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , где  $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$ . Следовательно, появление неспаренного электрона приводит к заметному удлинению связи металл—металл. Был сделан вывод [110], что высшая, наполовину заполненная МО в кластере  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , где  $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$ , носит сильно разрыхляющий характер по отношению к связям металл—металл треугольника  $\text{Co}_3$ .

На рис. 6 показана схема построения граничных молекулярных орбиталей кластера  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  из орбиталей фрагментов  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9]^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  [106]. Низколежащие полностью заполненные  $p$ -орбитали  $\text{S}^{2-}$ -группы сильно взаимодействуют с  $1e$ -орбиталями  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9]^{2+}$ -фрагмента; и, наоборот, орбитали  $1a_1$  и  $a_2$  почти не меняют своего положения при образовании кластера. Видно, что неспаренный электрон находится на  $a_2$ -орбитали кластера, разрыхляющей по отношению к связям металл—металл (рис. 6). Расчеты показывают, что при попадании электрона на эту орбиталь заселенности перекрывания между атомами кобальта уменьшаются более чем в два раза, что и приводит к наблюдаемому увеличению расстояния металл—металл.

Более детальная экспериментальная информация о природе и пространственной ориентации этой орбитали была получена из ЭПР-спектров [110]; были исследованы спектры как растворов кластеров  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , где  $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$ , так и монокристаллов диамагнитных изоструктурных соединений  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ , содержащих 0,5% изоморфных парамагнитных кластеров  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Э})$ . Спектр ЭПР монокристалла ( $\text{Э}=\text{Se}$ ) состоит из 22 линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с тремя ядрами  $^{59}\text{Co}$  ( $I=7/2$ ). Детальный анализ ЭПР-спектров, проведенный в работе [110], показал, что неспаренный электрон находится на невырожденной разрыхляющей МО, расположенной в плоскости треугольника  $\text{Co}_3$  и образованной преимущественно из  $3d_{xz}$ -орбиталей атома  $\text{Co}$  без заметного вклада  $s$ -орбиталей. Рассчитанная исходя из этого величина константы сверхтонкого расщепления  $[A_{111}]=77,0$  Гс находится в хорошем согласии с экспериментально полученным значением  $[A_{111}]=74,3$  Гс. Для кластера  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  константа сверхтонкого расщепления лишь на 2% меньше ( $[A_{111}]=72,8$  Гс), чем для соединения с селеном, что еще раз с несомненностью указывает на сильный разрыхляющий характер  $a_2$ -орбитали и ее расположение в плоскости цикла, ортогонально  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталям апикального атома халькогена.

Рис. 5. Строение кластера  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\Theta)$  [109, 110];  $\Theta = \text{S} : R(\text{Co}-\text{Co}) = 2,64 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Co}-\Theta) = 2,14 \text{ \AA}$ ;  $\Theta = \text{Se} : R(\text{Co}-\text{Co}) = 2,62 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Co}-\Theta) = 2,28 \text{ \AA}$

Рис. 6. Диаграмма взаимодействия орбиталей при образовании кластера  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot (\mu_3\text{-S})$  [106]

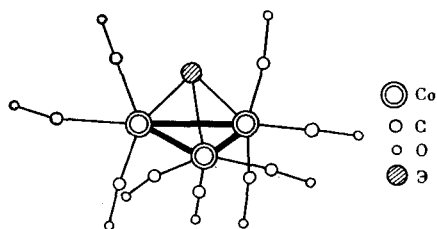


Рис. 5

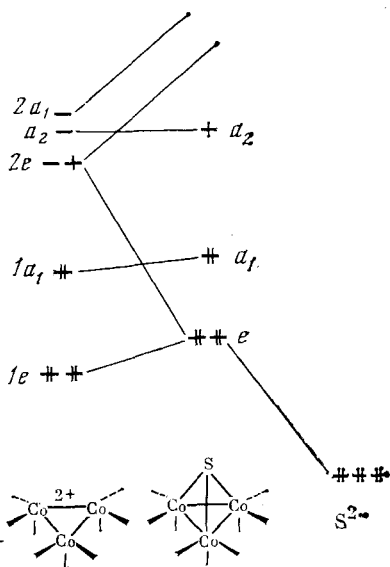


Рис. 6

К числу парамагнитных треугольных кластеров принадлежит также соединение  $\text{Cr}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2$  [159], имеющее 53 КВЭ. Здесь расстояния  $\text{Ni}-\text{Ni}$  увеличены до 2,80  $\text{\AA}$ . Устойчивость кластера определяется плотной лигандной упаковкой и двумя  $\mu_3\text{-S}$  мостиками, стягивающими атомы металла. По-видимому, те же причины вызывают устойчивость аналогичного кластера кобальта  $\text{Co}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-S})_2$ , имеющего на три электрона меньше; расстояния  $\text{Co} \cdots \text{Co}$  также увеличены до 2,687  $\text{\AA}$  [114].

Если в условиях синтеза кластера по тем или иным причинам не могут реализоваться  $\mu_3$ -мостики, стягивающие атомы металла в треугольник, наличие в молекуле 50 КВЭ приводит к разрыву одной связи  $\text{M}-\text{M}$  и превращению остова кластера из металлоцикла в металлоцепь; как правило, это не линейная цепь, а «клин», с углом у центрального атома в пределах 80—100°; получается как бы слегка раскрытый треугольник. Подробное обсуждение таких молекул выходит за рамки настоящего обзора.

#### IV. УСТОЙЧИВЫЕ ТРЕХЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦИКЛЫ, ИМЕЮЩИЕ НЕДОСТАТОК ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Анализ структурно охарактеризованных треугольных кластеров показал, что трехчленные металлоциклы с числом КВЭ меньше 48 встречаются не реже, чем кластеры с магическим числом КВЭ. Для выявления причин устойчивости таких соединений рассмотрим более подробно их распространенность и особенности строения.

##### 1. Трехчленные металлоциклы, имеющие по 46 КВЭ

В табл. 6 приведены примеры треугольных кластеров, имеющих по 46 КВЭ. Гомоэлементные соединения представлены кластерами родия; однако наибольшее число соединений — гетерометаллические кластеры, содержащие каждый по два атома металла с конфигурацией  $d^7-d^9$  и один атом  $\text{Pt}$ . Во всех случаях в молекулах наряду с  $\text{CO}$ -группами имеются объемные фосфиновые или  $\text{Cr}$ -лиганды.

Кластерные соединения  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2\text{Cr}_2]^-$  и  $\text{Rh}_2\text{Pt}(\mu\text{-CO})_2 \times (\text{CO})\text{Cr}_2(\text{PPh}_3)_3$  можно рассматривать как продукты присоединения по кратной связи димера  $\text{Cr}_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2$  изоэлектронных группировок  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^-$  и  $\text{Pt}(\text{CO})\text{PPh}_3$  (рис. 7, а, б). Обе структуры имеют определенные черты сходства: мостиковые  $\text{CO}$ -лиганды и в том, и в другом случае не лежат в одной плоскости с атомами родия и наклонены в сторону третьего атома металла так, что, например, угол плоскости

## Гомо- и гетероэлементные трехчленные металлоциклы, имеющие по 46 КВЭ

Формула	Ссылки
$\text{Rh}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_5$	[140]
$\text{Rh}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	[141]
$[\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]^-$	[144]
$\text{Mo}_2\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{CO})_8$	[26]
$\text{Cr}_2\text{Co}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2$	[143]
$\text{PtFeW}(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CR})(\text{Cp})(\text{PEt}_3)$	[125]
$\text{Pt}_2\text{W}[\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}](\text{CO})_6[\text{P}(\text{трет-Bu})_2\text{Me}]_3$	[57]
$\text{PtFe}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$	[125]
$\text{PtFe}_2(\text{CO})_9(\text{PR}_3)$	[145]
$\text{PtFe}_2(\text{CO})_8\text{COD}$	[125]
$\text{PtCo}_2(\text{CO})_7\text{L}_2$	[46, 146]
$\text{PtRu}_2(\text{CO})_8(\text{diphos})$	[125]
$\text{PtOs}_2(\text{CO})_7(\text{PMePh}_2)_3$	[26]
$\text{PtRu}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_3$	[26]
$\text{PtRh}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$	[142]
$\text{PtRe}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\text{PRh}_3)$	[26]
$\text{AuRe}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)$	[26]
$\text{PtRh}_2(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$	[142]

$\text{Rh}(1) - \text{Rh}(2) - \text{C}(5)$  с плоскостью цикла составляет  $77,5^\circ$ ; аналогичная картина наблюдается у кластера  $\text{Pt}$  (рис. 7).

Формально тот же результат, т. е. наличие 46 КВЭ, может быть достигнут, если в основе кластера имеется один атом металла с конфигурацией  $d^8 - d^9$  и два атома металла с конфигурацией  $d^8$ , строение одного из таких соединений приведено на рис. 7, в. Это также продукт присоединения, в данном случае  $\text{Co}(\text{CO})_2$ -фрагмента к димерному комплексу хрома; по мнению авторов работы [143], высокое значение параметра обменного взаимодействия ( $-2J = 530 \text{ см}^{-1}$ ) хорошо коррелирует с укорочением расстояния  $\text{Cr} - \text{Cr}$  ( $2,617 \text{ \AA}$ ) [143]. Из рис. 7, в видно, что треугольник  $\text{Cr}_2\text{Co}$  окружен оболочкой из примыкающих друг к другу

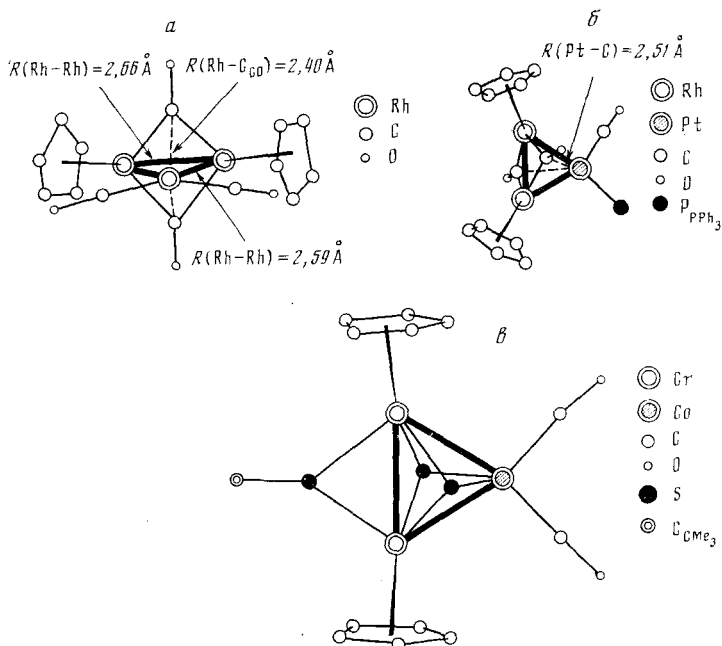


Рис. 7. Строение кластеров, имеющих по 46 КВЭ: а —  $\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\text{Cp})_2$  [144]; б —  $\text{Rh}_2\text{Pt}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})(\text{Cp})_2(\text{PPh}_3)$  [142];  $R(\text{Rh}-\text{Rh}) = 2,65 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Rh}-\text{Pt}) = 2,65 \text{ \AA}$ ; в —  $\text{Cr}_2\text{Co}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2[\mu\text{-SC}(\text{CH}_3)_3](\mu_3\text{-S})_2$  [143];  $R(\text{Cr}-\text{Cr}) = 2,62 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Cr}-\text{Co}) = 2,59 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Co}-\text{S}) = 2,20 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Cr}-\text{S}_{\mu_3}) = 2,30 \text{ \AA}$

лигандов; тем самым, по-видимому, достигается более полное экранирование металлического остова от возможного (в условиях синтеза) присоединения дополнительных лигандов.

Отметим, что появление 47-го электрона в аналогичном по составу кластере  $\text{Cr}_2\text{Fe}(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_3$  приводит к существенному «разрыхлению» в треугольнике одной связи  $\text{Fe—Cr}$  (расстояния 2,726 и 3,010 Å соответственно) [160].

Кроме того, 46-электронные кластеры могут также быть реализованы при наличии в треугольнике двух атомов Pt и одного W [57], а также трех разных атомов — Pt, Fe, W [125]. Вероятно, число таких комбинаций в дальнейшем может быть достаточно велико.

## 2. Трехчленные металлоциклы, имеющие по 44 КВЭ

Уменьшение числа КВЭ в треугольных кластерных соединениях достигается двумя путями — постепенным накоплением в остова атомов элементов, стоящих правее или левее металлов с электронной конфигурацией  $d^8$ . Гомоэлементные кластерные соединения, содержащие по 44 КВЭ, представлены треугольными металлоциклами Pd и Pt, а также Ir (табл. 7). Для первых двух элементов типичны 42-электронные треугольники, рассматриваемые в следующем разделе; иногда возможно обратимое присоединение еще одного двухэлектронного лиганда с образованием 44-электронных трехчленных металлоциклов [161]. Сам по себе факт существования равновесия типа  $\text{Q}_{42\text{КВЭ}} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Q}_{44\text{КВЭ}}$  указывает на то, что число КВЭ не является единственным фактором, определяющим устойчивость кластерных соединений этого типа.

Гетерометаллические треугольные кластеры представлены в табл. 7. Характерный пример таких соединений — кластер  $\text{Pt}_2\text{W}[\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}]\times(\text{CO})_6[\text{P}(\text{трет-Бу})_2\text{Me}]_2$ , строение которого показано на рис. 8, а. Треугольник  $\text{Pt}_2\text{W}$  — равнобедренный; плоский карбеновый лиганд лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\text{Pt}_2\text{W}$ -цикла и проходящей через атом W и середину связи Pt—Pt; CO-лиганды полумостиковые, с сильно различающимися расстояниями до атомов Pt и W; в целом, металлический остов кластера сильно экранирован от внешних воздействий благодаря разветвленному лигандному окружению.

Интересно сравнить структуры двух кластеров —  $\text{FeCr}_2(\mu\text{-OR})_2\times(\text{CO})_4(\text{Cp})_2$  и  $\text{FePt}_2(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$  (рис. 8, б и в). Оба соединения содержат электроно-насыщенную группировку  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , симметрично связанную с соответствующими биметаллическими фрагментами. Видно, что одного и того же формального результата — 44 КВЭ — можно достичь двумя существенно различными путями. Качественные схемы распределения электронов по МО в указанных кластерах рассмотрены в работах [149] и [94], соответственно. Обращает на себя внимание тот

ТАБЛИЦА 7

Гомо- и гетероэлементные трехчленные металлоциклы, имеющие по 44 КВЭ

Формула	Ссылки
$\text{Cr}_2\text{Fe}(\mu\text{-OR})_2(\text{CO})_4(\text{Cp})_2$	[149]
$\text{Mo}_2\text{Pt}(\text{CO})_4(\text{Cp})_2(\text{PPh}_3)_2$	[125]
$[\text{Ir}_3(\text{H})_6(\mu\text{-H})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3\text{Pu}_3]^{2+}$	[57]
$\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$	[57]
$\text{Pt}_2\text{Ru}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_3$	[147]
$\text{Pt}_2\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_4$	[26]
$\text{Pt}_2\text{Os}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_3$	[26]
$\text{Pt}_2\text{Cr}[\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}](\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$	[150]
$\text{Pt}_2\text{W}[\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{Ph}](\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$	[150]
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_4$	[57]
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]^{2-}$	[57]
$\text{Pd}_3[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_5(\mu\text{-SO}_2)_2$	[57, 46]
$\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_4$	[46]

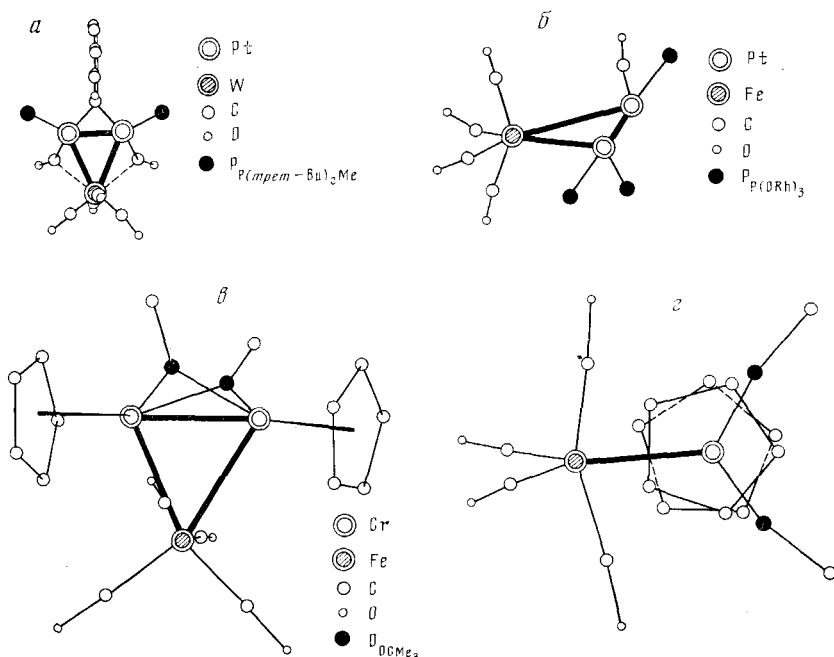


Рис. 8. Строение кластеров, имеющих по 44 КВЭ: а —  $\text{Pt}_2\text{W}[\mu\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5](\mu\text{-CO})_2 \cdot (\text{CO})_4\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_3\}_2$  [150];  $R(\text{Pt}-\text{Pt})=2,63 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Pt}-\text{W})=2,83 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Pt}-\text{C}_{\text{CO}})=1,87 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{W}-\text{C}_{\text{CO}})=2,43 \text{ \AA}$ ;  $\alpha-(\text{Pt}-\text{C}-\text{O})=148^\circ$ ; б —  $\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_3$  [57];  $R(\text{Pt}-\text{Pt})=2,63 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Pt}-\text{Fe})=2,57 \text{ \AA}$ ; в —  $\text{Cr}_2\text{Fe}[\mu\text{-OC}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{CO})_4(\text{Cp})_2$  [149];  $R(\text{Cr}-\text{Cr})=2,64 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Cr}-\text{Fe})=2,70 \text{ \AA}$ ; г — проекция вдоль оси  $\text{Cr}-\text{Cr}$

факт, что как атом Fe в группе  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , так и противостоящие ему связи  $\text{M}-\text{M}$  сильно пространственно экранированы за счет плотной упаковки разветвленных лигандов, что хорошо видно из проекции структуры кластера, показанной на рис. 8, г.

Необходимо отметить, что хотя большинство треугольных металлоциклов, приведенных в табл. 7, содержат  $\text{CO}$ -группы в качестве лигандов, имеется пример кластерного соединения без  $\text{CO}$ -лигандов  $(\text{Pd}_3[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_5(\text{SO}_2)_2)$  [155], а также кластер, вообще не имеющий  $\text{M}-\text{C}$ -связей  $[\text{Ir}_3(\text{H})_6(\mu\text{-H})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3\text{Pu}_3]^{2+}$  [57].

### 3. Трехчленные металлоциклы, имеющие по 42 КВЭ

В табл. 8 приведены примеры кластерных соединений, имеющих по 42 КВЭ; видно, что указанные соединения делятся на две группы — кластерные соединения переходных элементов VI и VII групп и более многочисленная группа соединений Pt, Pd и Rh. На рис. 9 приведены структуры некоторых кластерных соединений, имеющих по 42 КВЭ.

ТАБЛИЦА 8

Трехчленные металлоциклы, имеющие по 42 КВЭ

Формула	Ссылки
$[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{3-}$	[151]
$[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$	[152]
$[\text{Mo}_3(\mu\text{-S})_3(\mu_3\text{-S})(\text{Cp})_3]^+$	[156]
$\text{Pt}_3[\mu\text{-CNC}(\text{CH}_3)_3][\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_3$	[154]
$\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3$	[46]
$\text{Pt}_3[\mu\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_3(\text{CO})_3$	[157]
$\text{Pt}_3[\mu\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$	[157]
$\text{Pt}_3(\text{H})_3\text{P}(\text{Bu}\text{-}t\text{-}pet)_3$	[153]
$\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	[46]
$\text{Rh}_3(\mu\text{-H})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$	[158]

Кластерный катион  $[\text{Mo}_3(\text{Cp})_3(\mu\text{-S})_2(\mu_3\text{-S})]^+$  очень компактен; одна сторона треугольника  $\text{Mo}_3$  экранирована  $\mu_3\text{-S}$ -лигандом, другая — тремя  $\mu\text{-S}$ -группами, сильно отклоненными от плоскости цикла; с внешней стороны каждый атом  $\text{Mo}$  координирован плоским  $\text{Cp}$ -кольцом (рис. 9, а). В то же время для образования устойчивых 42-электронных кластеров платины, по-видимому, нет необходимости в полном экранировании металлического треугольника плотно упакованной лигандной оболочкой; достаточно того, чтобы объемные заместители препятствовали сближению двух  $\text{Pt}_3$ -циклов вдоль проходящей через центр кольца оси 3-го порядка на расстояния, достаточные для образования призматических структур со слабыми связями металл — металл между циклами.

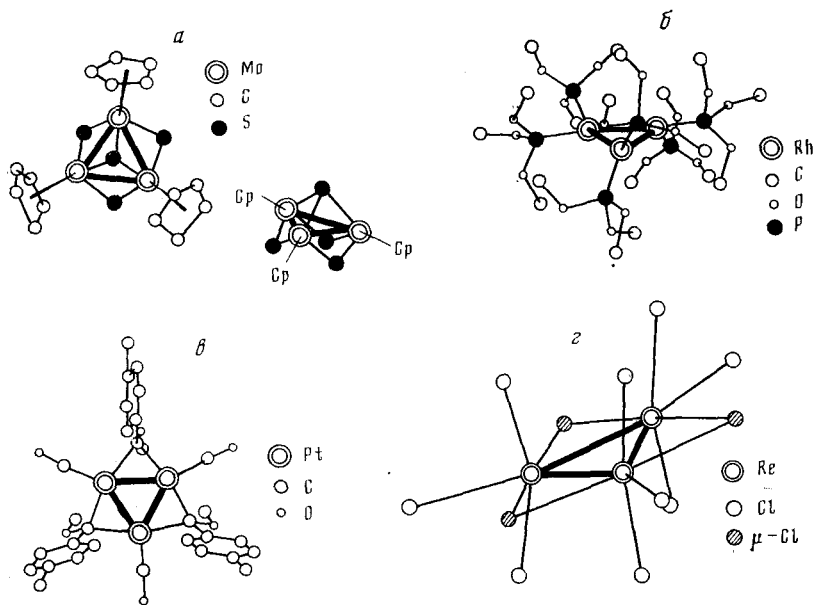


Рис. 9. Строение кластеров, имеющих по 42 КВЭ: а —  $[\text{Mo}_3(\mu\text{-S})_2(\mu_3\text{-S})(\text{Cp})_3]^+$  [156];  $R(\text{Mo—Mo})=2,81 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mo—S}_\mu)=2,29 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{Mo—S}_{\mu_3})=2,31 \text{ \AA}$ ; б —  $\text{Rh}_3(\mu\text{-H})_3 \cdot [\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_6$  [158];  $R(\text{Rh—Rh})=2,82 \text{ \AA}$ ; в —  $\text{Pt}_3[\mu\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n]_3(\text{CO})_3$  [157];  $R(\text{Pt—Pt})=2,62 \text{ \AA}$ ; г —  $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ ;  $R(\text{Re—Re})=2,47 \text{ \AA}$  [151]

Типичный пример таких соединений приведен на рис. 9, в. Каждый атом платины имеет по одному концевому  $\text{CO}$ -лиганду и связан с соседями мостиковыми карбеновыми лигандами; карбеновые лиганды почти плоские, и каждая такая плоскость перпендикулярна плоскости  $\text{Pt}_3$ -цикла и проходит через середину связи  $\text{Pt—Pt}$ .

Единственный 42-электронный кластер родия, приведенный в табл. 8, представляет собой пример соединения, в котором электронно-ненасыщенный металлический треугольник полностью экранирован сильно разветвленными лигандами (рис. 9, б). Расстояние  $\text{Rh—Rh}$  увеличено за счет мостиковых атомов водорода.

Необходимо отметить, что среди трехчленных металлоциклов, приведенных в табл. 8, много примеров соединений, не имеющих связей  $\text{M—C}$ ; здесь мы впервые встречаемся с треугольными кластерами, имеющими только типичные ацидолиганды, характерные для «неорганических» комплексных соединений. В качестве примера рассмотрим кластер  $\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9$ , структура которого показана на рис. 9, г. Видно, что расстояния  $\text{Re—Re}$  сильно уменьшены по сравнению, например, с длиной этой связи в  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ( $3,02 \text{ \AA}$ ). Высказаны предположения о наличии кратных связей  $\text{M—M}$  в этом и аналогичных соединениях [162].

Характерно, что хлоридные лиганды в данном кластерном соединении, так же как карбонильные группы в соединениях типа  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , где  $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ , образуют плотно упакованную конфигурацию и лигандный полиэдр, аналогичный приведенному на рис. 1, с той лишь разницей,



что центральный шестичленник повернут на угол  $60^\circ$  относительно оси, проходящей через центр треугольника  $Re_3$ .

На вопрос о том, могут ли существовать трехчленные металлоциклы, имеющие меньше 42 КВЭ, по-видимому, следует ответить утвердительно. Известны, например, металлоорганическое соединение  $Re_3(CH_3)_9$ , содержащее 30 КВЭ, и продукт присоединения к нему фосфинсвых лигандов —  $Re_3(CH_3)_9(PEt_2Ph)_3$ , который имеет 36 КВЭ [163].

Таким образом, из рассмотренного выше материала можно сделать следующие выводы, характеризующие связь между структурой и числами КВЭ треугольных кластерных соединений:

1. Известны устойчивые трехчленные кластерные соединения переходных металлов с конфигурацией  $d^6-d^{10}$  с числом КВЭ 48, 46, 44, 42 или меньше. По мере уменьшения числа КВЭ все в большей степени реализуется плотная упаковка объемных лигандов на поверхности металлического остова, экранирующая связи  $M-M$  от действия внешних агентов.

2. Не выявлено какой-либо специфической лигандной предпочтительности в образовании треугольных кластерных соединений; среди приведенных в табл. 1—8 примеров встречаются лиганды практически всех известных типов.

3. Чем меньше число КВЭ в соединении, тем короче связи  $M-M$ ; этот вывод справедлив для металлов с конфигурацией  $d^6-d^7$  и не распространяется на треугольные кластеры  $Pd$  и  $Pt$ .

4. В кластерных соединениях с 49 КВЭ неспаренный электрон расположен на сильно антисвязывающей (по отношению к связи  $M-M$  металлического остова) невырожденной МО. Такие соединения имеют по крайней мере один  $\mu_3$ -мостиковый лиганд, удерживающий атомы металла на близких расстояниях друг от друга.

5. В кластерных соединениях с 50 КВЭ на антисвязывающую невырожденную МО попадает второй электрон, что приводит к разрыву одной связи металл — металл; треугольник размыкается и металлический остов принимает форму изогнутой цепи из трех атомов металла.

6. В кластере, имеющем 53 КВЭ, все три связи  $Ni \dots Ni$  сильно растянуты по сравнению с нормальным расстоянием  $Ni-Ni$ . Устойчивость такого кластера определяется плотной лигандной упаковкой и наличием двух  $\mu_3$ -S-мостиков, стягивающих атомы металла.

7. Наличие в остовах кластера каждого атома  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Au$ , как правило, понижает число КВЭ на 2. Типичное число КВЭ в треугольнике из атомов  $Pt$  или  $Pd$  равно 42 (иногда 44). При большем числе КВЭ происходит раскрытие гомометаллического треугольника из атомов  $Pt$  или  $Pd$ .

## V. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТРЕХЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛОЦИКЛОВ

При образовании металлоцикла с остовом в виде правильного треугольника три атома переходного металла дают по девять орбиталей каждый ( $5d+1s+3p$ ); в результате получается набор из 27 МО (рис. 10); из них три ( $a_2'$  и  $e'$ ) лежат слишком высоко по энергии и непригодны для связывания [164]. Следовательно, в металлических треугольниках имеется только 24 кластерных валентных молекулярных орбитали (КВМО). В рассмотренных выше трехчленных металлоциклах этот набор МО по-разному заполняется электронами от атомов металлов и от лигандов.

В кластерных соединениях с 48 КВЭ все 24 КВМО заполнены, в то время как в соединениях других типов картина более сложная. При взаимодействии металлического треугольного остова с лигандами (например, с СО-лигандами) наибольшие изменения претерпевают кластерные МО, построенные из  $s$ - и  $p$ -АО. Хотя относительный порядок расположения отдельных  $d$ -орбиталей несколько меняется при взаимодействии с лигандами (рис. 10, 11), эти изменения сравнительно невелики, что, вероятно, связано с относительно небольшими ( $[S] \leq 0,1$ ) интеграла-

ми перекрывания  $d$ -орбиталей металлов с орбиталями таких лигандов, как СО-группа [165]. Расчеты показывают, что весь набор из 27 МО треугольных кластеров можно разделить на четыре основные группы, границы между которыми приближительны и варьируют в зависимости от природы металлов и лигандов. Нижние по энергии молекулярные орбитали используются преимущественно для связи с лигандами, поскольку комбинация из трех  $s$ - и девяти  $p$ -орбиталей обладает свойствами симметрии и направленностью, пригодными для связывания с лигандами.

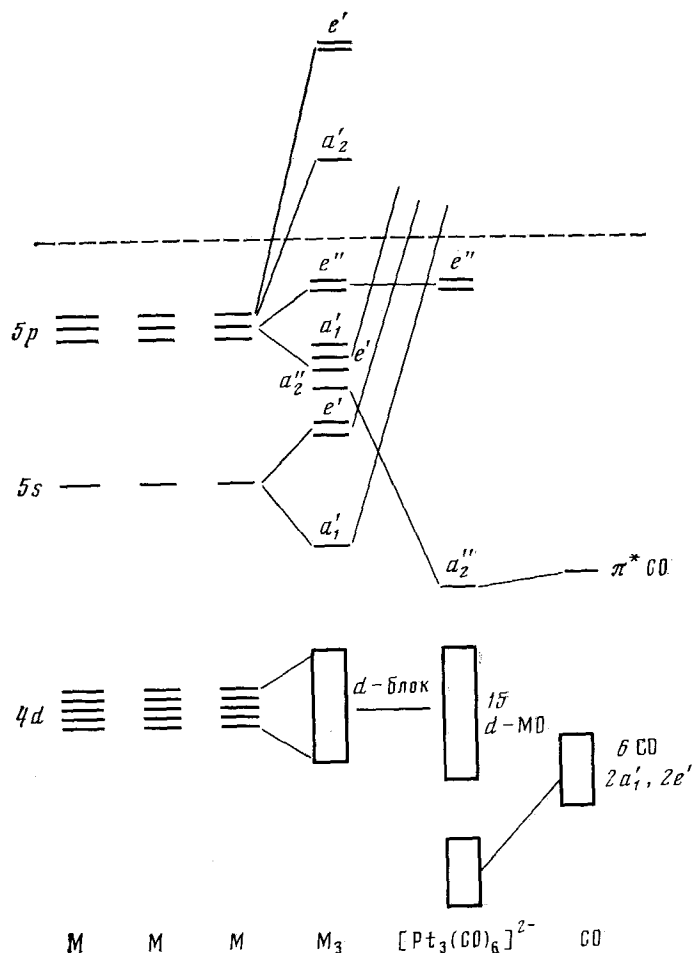


Рис. 10. Качественная схема взаимодействия АО металлов при образовании безлигандного треугольника  $M_3$  [164]; справа показаны изменения, происходящие при образовании аниона  $[Pt_3(CO)_6]^{2-}$

Остающиеся пять  $d$ -орбиталей образуют набор МО, близких по энергии ( $d$ -блок), через которые осуществляется прямое взаимодействие металл — металл. Далее идут так называемые граничные орбитали, как ВЗМО, так и НВМО. И, наконец, к четверной группе относятся верхние по энергии антисвязывающие орбитали.

Это разделение отчетливо видно на примере МО, полученных в результате РМХ-расчетов молекулы  $Ru_3(CO)_{12}$  (рис. 11) [165]. Рассмотрение характера наиболее важных для химии граничных орбиталей привело к выводу, что 48-электронные металлоциклы типа  $M_3(CO)_{12}$  с симметрией  $D_{3h}$  являются «неорганическими» аналогами циклопропана [106]; эта аналогия простирается не только на топологическое соответствие структур и природу граничных орбиталей; она глубже и охватывает также химическое поведение: на примере  $Os_3(CO)_{12}$  установлено сходство

$M_3(CO)_{12}$  с циклопропаном в реакциях раскрытия и замыкания цикла [167].

Кластеры  $M_3(CO)_{12}$  могут быть построены путем комбинирования трех октаэдрических  $M(CO)_4$ -фрагментов; граничные орбитали таких фрагментов показаны на рис. 12. Над низколежащим слабо расщепленным уровнем, близко соответствующим  $t_{2g}$ -уровню в октаэдрических комплексах, лежат две гибридные граничные орбитали  $a_1$ - и  $b_2$ -типа, аналогичные  $\sigma$ - и  $p$ -орбиталям метилена. Фрагменты  $Fe(CO)_4$  и  $CH_2$  изо-

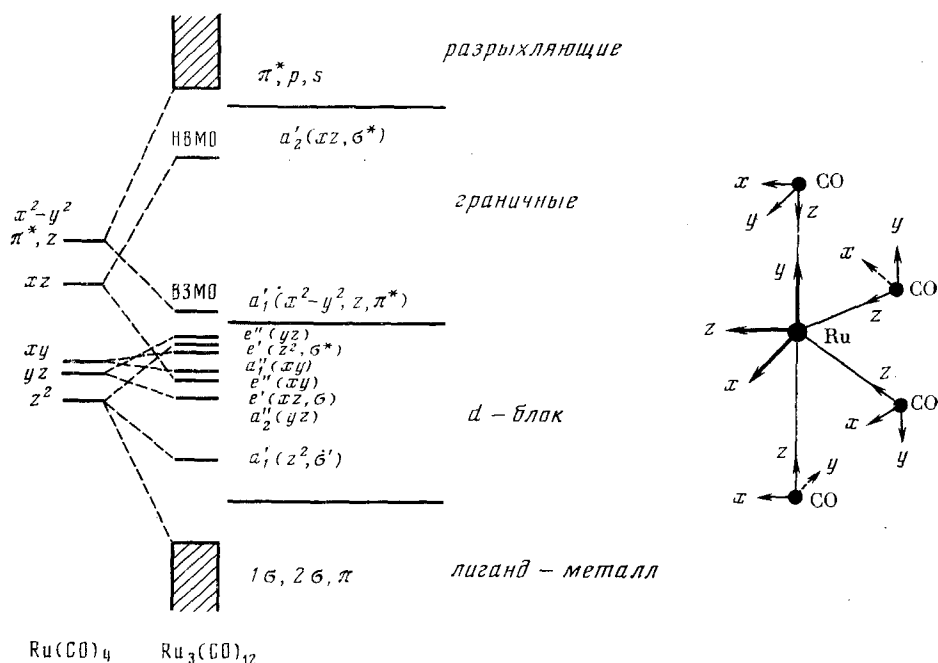


Рис. 11. Образование молекулярных орбиталей  $Ru_3(CO)_{12}$  из МО фрагментов  $Ru(CO)_4$ ; для  $Ru(CO)_4$ -фрагмента ВЗМО —  $xz$ , НВМО —  $\pi^*$ ,  $z$ ; справа показана система координат для фрагмента  $Ru(CO)_4$  [165]

бальны и каждый имеет лишь по одной паре электронов на указанных двух граничных орбиталях. На рис. 12, показано образование граничных орбиталей  $Fe_3(CO)_{12}$  при комбинировании орбиталей трех  $Fe(CO)_4$ -групп, аналогичное образованию орбиталей циклопропана из орбиталей трех  $CH_2$ -групп [106]. Видно, что орбитали  $t_{2g}$ -уровня слабо взаимодействуют между собой, образуя орбитали кластерного  $d$ -блока, в то время как орбитали  $a_1$  и  $b_2$  дают набор МО уолшевского типа. Отличие от циклопропана состоит в том, что как в исходных  $Fe(CO)_4$ -фрагментах, так и в кластере  $Fe_3(CO)_{12}$  орбитали  $a_1$ -типа лежат выше по энергии, чем  $b_2$ -орбитали, а в циклопропане наоборот. Считают [106], что такой порядок расположения орбиталей подтверждается результатами исследования электронных и фотоэлектронных спектров  $M_3(CO)_{12}$ , где  $M = Ru, Os$  [59], указывающих на невырожденный характер ВЗМО в этих соединениях.

Аналогичный набор граничных орбиталей для другого 48-электронного металлоцикла  $Co_3(CO)_9(\mu_3-SH)$  получается при комбинировании орбиталей фрагментов  $Co_3(CO)_9$  и  $SH$  (см. рис. 4). Можно считать, что у других 48-электронных треугольных кластерных соединений качественная схема расположения МО и их заполнения электронами будет такой же, как у рассмотренных выше молекул. Информация о характере НВМО в таких системах была получена при исследовании ЭПР-спектров некоторых 49-электронных соединений, приведенных в табл. 5. Экспериментальных данных, позволяющих оценить величину энергетической щели между ВЗМО и НВМО, к сожалению, пока нет. Попадание

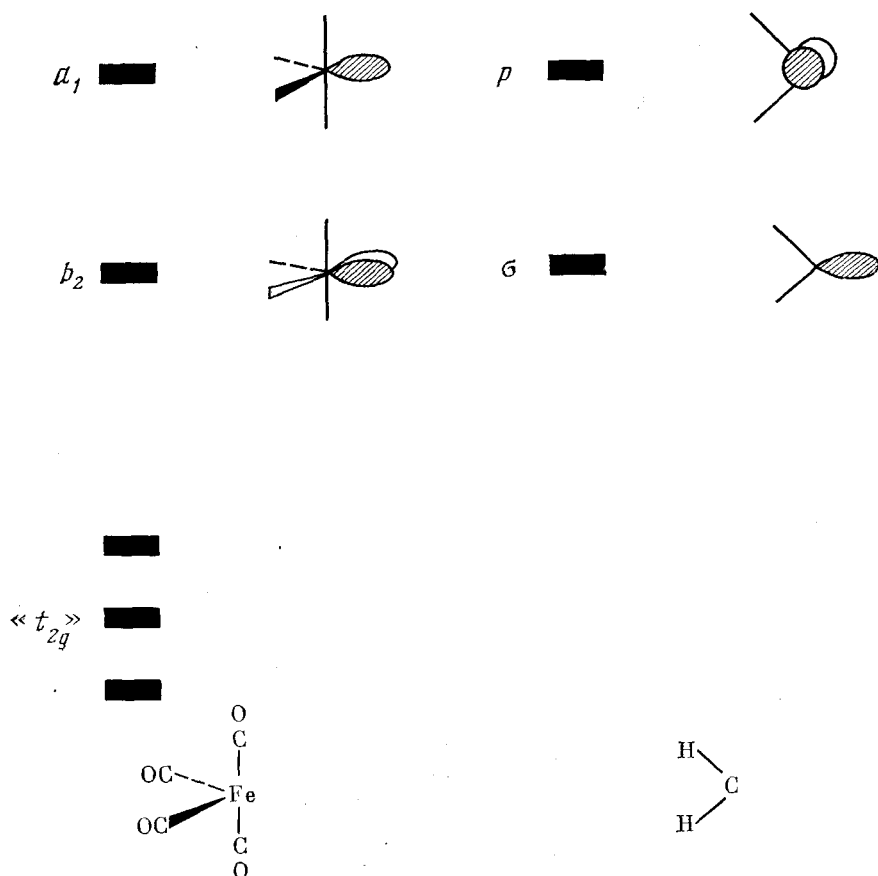
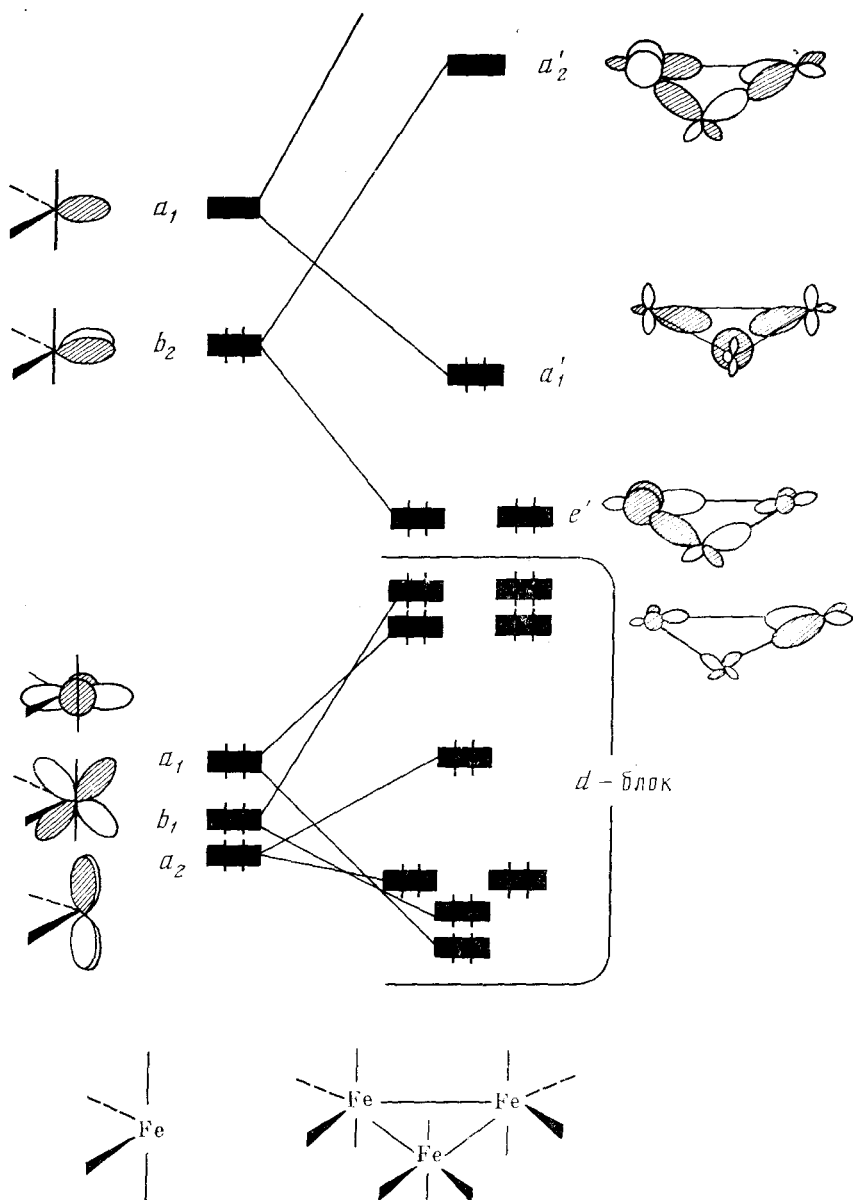


Рис. 12. Групповые орбитали  $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$  и  $\text{CH}_2$ -фрагментов; в правой части показано образование МО молекулы  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (идеализированная геометрия с симметрией  $D_{3h}$ ) из орбиталей  $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ -фрагментов [106]

второго электрона на НВМО приводит к разрыву одной связи металл — металл треугольника.

Таким образом, предложенная в ряде работ схема электронного строения 48-электронных треугольных кластеров хорошо объясняет имеющийся экспериментальный материал. Из нее с несомненностью вытекает, что треугольные кластерные соединения с числом КВЭ больше 48 должны иметь сильно «разрыхленные» связи металл — металл вплоть до значительного ослабления прямого взаимодействия между атомами металла. Устойчивость таких кластерных соединений обусловлена в основном  $\mu_3$ -лигандами, стягивающими металлический треугольник. Например, в кластере  $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{Cp})_3$  имеется 53 КВЭ; длины связей  $\text{Ni—Ni}$  в нем составляют 2,80 Å [159], что на 0,4 Å больше, чем в аналогичном по строению соединении  $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CO})_2(\text{Cp})_3$  [57], имеющем на 4 КВЭ меньше ( $R(\text{Ni—Ni}) = 2,39$  Å); пять избыточных электронов в кластере  $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{Cp})_3$  заполняют три разрыхляющие орбитали, и слабое связывание  $\text{Ni...Ni}$  определяется в основном обменным взаимодействием единственного неспаренного электрона ( $\mu_{\text{эфф}} = 1,7 \mu_B$ ).



Как видно из материала, рассмотренного в гл. II, трехчленные металлоциклы с 48-ю КВЭ характерны для металлов с  $d^8$ -конфигурацией или близкой к ней. Однако кластеры с меньшим числом КВЭ столь же широко распространены; они делятся на две группы — трехчленные металлоциклы из атомов металла начала переходных рядов и треугольники из атомов металлов группы платины. Показательно, что иногда формально одного и того же числа КВЭ можно достичь разными путями — введением платиновых металлов или металлов VI группы — Cr, Mo, W. Однако электронное строение металлического остова в таких кластерных соединениях различно. В платиновых металлоциклах расстояния Pt—Pt (2,65—2,79 Å) мало отличаются от расстояния металл — металл в металлической платине (2,77 Å), в то время как в треугольниках из атомов металлов VI группы имеется существенное сокращение расстояния металл — металл.

Можно было предположить, что в треугольниках из атомов металлов с конфигурацией  $d^6$  или меньше реализуются кратные связи металл — металл, тем более, что существование кратных связей в биядерных со-

единениях тех же металлов — хорошо установленный факт. Например, в [3] приведены результаты квантовохимических расчетов модельных димеров Cr, Mo, Ru и Rh, в которых атомы металлов связаны четырьмя одинаковыми плоскими мостиками ( $O_2CH$ ), которые расположены попарно во взаимно перпендикулярных плоскостях и достаточно плотно экранируют пространство между атомами металлов; реальные молекулы могут дополнительно иметь по два двухэлектронных аксиальных лиганда L. В родиевом димере каждый атом металла имеет заполненную электронную оболочку (с учетом двух электронов от аксиальных лигандов L). Связи металл—металл имеют порядок, равный 1. В структурных димерах рутения на два, а в димерах хрома и молибдена — на шесть электронов меньше. Жесткая конфигурация димеров не позволяет присоединить дополнительные лиганды и восполнить извне этот дефицит электронов. Поэтому 18-электронная оболочка у каждого атома металла в этих соединениях реализуется за счет образования кратных связей металл — металл; кратность связи равна 2 в случае димера рутения и 4 в случае димеров хрома и молибдена. При этом в выбранной системе координат [3] в димере родия ВЗМО симметрии  $2b_{1u}$  является одновременно разрыхляющей  $\delta^*$ -орбиталью по отношению к  $\delta$ -связи металл — металл; при ее заполнении электронами разрывается  $\delta$ -связь и, наоборот уменьшение числа электронов на этой орбитали при движении по димерам справа налево в указанном ряду приводит к возникновению  $\delta$ -связи между атомами металлов; те же рассуждения применимы к следующей за  $\delta^*$ -орбиталью  $\pi$ -орбитали (см. [3], с. 366—382).

Нельзя исключить возможность подобного подхода к рассмотрению электронного строения трехчленных металлоциклов. Уменьшение числа собственных  $d$ -электронов у атомов металлов и невозможность восполнить этот дефицит за счет присоединения лигандов должно приводить к возникновению дополнительных взаимодействий между АО металлов с образованием кратных связей.

Из электронодефицитных кластеров квантовохимические расчеты проведены в основном для металлоцикла  $Re_3$  [59]; они хорошо согласуются с предположением о наличии кратных связей в этом и подобных соединениях. Например, результаты РМХ-расчетов молекулы  $(Re_3Cl_{12})^{3-}$  привели авторов [166] к выводу, что двухцентровые связи между атомами рения могут быть описаны как двойные.

Таким образом, есть основания полагать, что для большинства приведенных в табл. 6—8 соединений при условии сохранения нормальной геометрии остова и лигандного окружения уменьшение числа КВЭ по сравнению с 48 для металлов, стоящих левее группы железа в периодической системе, может быть связано с образованием кратных связей металл — металл в металлоцикле.

Формальную кратность каждой связи металл — металл ( $q$ ) в трехчленном металлоцикле можно рассчитать по следующей формуле:

$$q = \frac{54 - n}{6}$$

где 54 — максимальное число электронов при заполнении всех 27 МО трехъядерного кластера;  $n$  — число КВЭ данного трехчленного металлоцикла; 6 — число электронов, способных разместиться на трех остающихся вакантными КВМО в кластерах с заполненной оболочкой, имеющих 48 КВЭ и кратность связей металл — металл, равную 1.

Так, при 46 КВЭ кратность каждой связи металл — металл равна  $1 + 1/3$ , если все связи выравнены, или две М—М-связи могут иметь кратность 1, а третья — кратность 2. Такая ситуация например, реализуется в 46-электронном кластере  $Os_3(\mu-H)_2(CO)_{10}$ , где связь между двумя атомами Os, стянутыми двумя  $\mu$ -H-мостиками, имеет кратность 2, а две другие связи имеют кратность 1; см также [162].

Из общих соображений понятно, что уменьшение расстояний при возрастании кратности связи металл — металл в случае трехъядерных металлоциклов должно быть относительно меньшим, чем в случае димеров.

Вероятно, с увеличением нуклеарности кластеров различие в длинах связей разной кратности будет все менее и менее заметно.

Из представленных выше расчетных и экспериментальных результатов следует, что треугольные кластеры на основе платины и палладия с недостатком электронов, как правило, координационно ненасыщены и, казалось, могли бы присоединить еще один или два лиганда, чтобы дополнить свою электронную оболочку до устойчивой, однако этого в действительности не происходит. Иными словами, треугольник из атомов Pt или Pd может присоединить меньше лигандов, чем треугольники из атомов других рассмотренных выше металлов. Более того, в гетерометаллических треугольниках каждый атом Pt или Pd уменьшает общее число двухэлектронных лигандов на единицу.

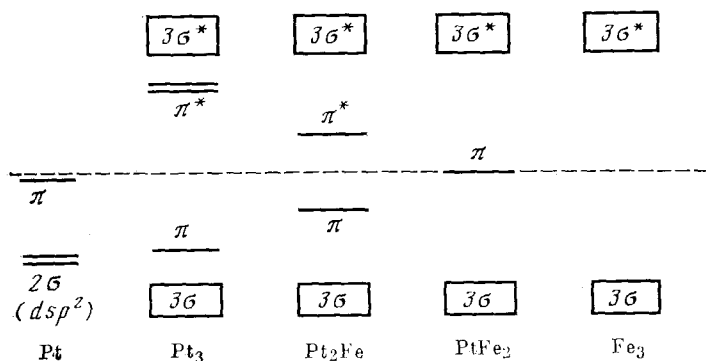


Рис. 13. Качественная схема  $\pi$ -взаимодействий в трехчленных металлоциклах с участием платины [94]

Принято считать, что одна из  $p$ -орбиталей атомов Pt или Pd расположена слишком высоко по энергии и не может участвовать в образовании связи с лигандом. Три такие орбитали, вытянутые вдоль оси, перпендикулярной плоскости  $M_3$ -цикла, образуют, как обычно в таких случаях, набор из трех МО, схематически показанных на рис. 13 [94]. Полагают, что эти орбитали должны располагаться по энергии внутри энергетической щели между ВЗМО и НВМО для кластеров с заполненной электронной оболочкой. Изменения, происходящие в области граничных орбиталей при постоянном переходе от  $Fe_3$ - к  $Pt_3$ -кластерам, показаны на схеме рис. 13. В результате такого взаимодействия одна из  $\pi$ -МО становится слабо связывающей, а две другие — слабо разрыхляющими.

Подобная качественная схема в основном согласуется с результатами РМХ-расчета плоского дианиона  $[Pt_3(CO)_6]^{2-}$ , приведенными на рис. 10. Видно, что все 15 МО  $d$ -блока заполнены, два избыточных электрона находятся на  $a_2''$ -орбитали, носящий преимущественно  $\pi^*_{CO}$ -характер. Вакантные несвязывающие орбитали  $e''$ -набора — это, по существу, почти не измененные  $p$ -орбитали  $M_3$ -остова; расчеты показывают, что в соединениях с 42 КВЭ вакантными остаются все орбитали, имеющие  $p$ -характер ( $a_2'' + e''$ ) [164].

Таким образом, в треугольниках на основе платины и ее аналогов также реализуется дополнительное взаимодействие  $\pi$ -типа, но его осуществляют не  $d$ -орбитали, как в предыдущем случае, а МО, построенные из орбиталей  $p$ -типа. Однако в связи со слабо связывающим характером этих МО, как правило, не происходит заметного уменьшения расстояний металл — металл.

Наличием орбиталей этого типа обычно объясняют способность платиновых треугольников координировать друг с другом с образованием призматических структур различной длины, для которых характерно слабое взаимодействие между циклами (длина Pt—Pt-связи  $> 3 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, из сопоставления структуры и чисел КВЭ широкого круга трехчленных металлоциклов можно заключить, что магическое число 48 КВЭ для треугольных кластеров означает лишь, что при большем числе КВЭ треугольная структура остова с короткими связями металл — металл сохраняться не может; что же касается изменения числа КВЭ в сторону уменьшения, то опыт показывает, что число КВЭ для треугольных кластеров может отличаться от магического в довольно широких пределах.

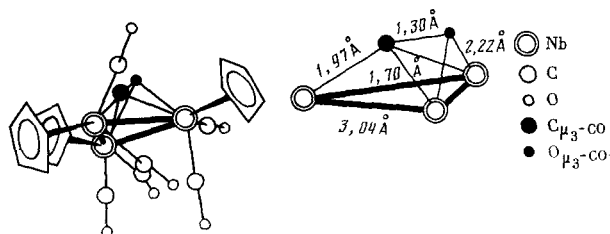


Рис. 14. Строение кластера  $\text{Nb}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{Cp})_3$  [168]

В то же время следует заметить, что в химии кластерных соединений, по-видимому, вообще, нет жесткой регламентации чисел КВЭ для тех или иных типов металлов и лигандов. Выше отмечалось, что по мере движения влево по периодической системе и уменьшения числа электронов в валентной оболочке атома металла число КВЭ в соответствующих треугольных соединениях все в большей мере отличается от магического. Однако был получен треугольный кластер ниобия  $\text{Cr}_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ , имеющий 48 КВЭ; его структура показана на рис. 14 [168]. Для того, чтобы это соединение имело 48 КВЭ, седьмая СО-группа должна поставлять 6 электронов на образование связи с металлами; для этого она должна лежать параллельно плоскости  $\text{Nb}_3$ -цикла. Как видно из рис. 14, это условие выполняется с достаточной точностью. При этом частота валентных колебаний седьмой СО-группы смещена столь сильно (до  $1330\text{ см}^{-1}$ ), что, по-видимому, в данном случае можно говорить о двух слабо взаимодействующих друг с другом лигандах (С и О) на поверхности металлоцикла. Следовательно, если лигандное окружение, занимая почти тот же объем вокруг  $\text{M}_3$ -цикла, может дать больше электронов, то реализуется конфигурация с заполненной электронной оболочкой даже для такого элемента, как ниобий, который имеет всего пять  $d$ -электронов.

Такая же картина наблюдается для кластерных соединений металлов, имеющих заполненную  $d$ -оболочку. Хотя треугольные кластеры  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$ , имеющие 48 КВЭ, пока не получены, можно привести пример из химии тетраэдрических кластеров. Магическое число для тетраэдра равно 60 КВЭ; большинство тетраэдрических соединений  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$ , так же как соответствующие треугольники, имеют существенно меньшее число КВЭ, но кластер  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_6(\text{PBU}_3)_4$  с тетраэдрической структурой остова имеет 60 КВЭ [169].

Вероятно, при образовании каждого данного кластерного соединения существуют ограниченные возможности выбора лигандов; наблюдается стремление к построению наиболее компактной молекулы с преимущественным заполнением пространства вокруг металлического остова. Поскольку сам по себе металлический остов обладает достаточной устойчивостью например, в виде ультрадисперсных металлических частиц [52], то при образовании кластера на его основе электронные требования к лигандам не жесткие, допускающие отклонения от магических чисел. По-видимому, количество примеров, у которых число КВЭ отличается от магического, будет в дальнейшем расти по мере накопления экспериментального материала, в особенности для кластерных соединений с высокой нуклеарностью.



# ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. П. Вестн. АН СССР, 1984, № 1, с. 55.
2. Губин С. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 4, № 9, с. 3.
3. Cotton F. A., Walton R. A. Multiple Bonds between Metal Atoms, New York: John Wiley, 1982.
4. Bulkin B. J., Rundell C. A. Coord. Chem. Rev., 1967, v. 2, p. 371.
5. Baird M. C. Progr. Inorg. Chem., 1968, v. 9, p. 1.
6. Vahrenkamp H. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 379.
7. Chisholm M. H., Pothwell I. P. Progr. Inorg. Chem., 1982, v. 29, p. 1.
8. Reactivity of Metal — Metal Bonds/Ed. by M. H. Chisholm. Am. Chem. Soc. Symposium Ser. 155, Washington, 1981.
9. Коттон Ф. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1798.
10. Chini P. Inorg. Chim. Acta Rev., 1968, v. 2, p. 31.
11. King R. B. Progr. Inorg. Chem., 1972, v. 15, p. 287.
12. Chini P., Heaton B. T. Topics Current Chem., 1977, v. 71, p. 1.
13. Chini P., Longoni G., Albano V. G. Adv. Organometal. Chem., 1976, v. 14, p. 285.
14. Chini P. Gazz. Chim. Ital., 1979, v. 109, p. 225.
15. Chini P. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 37.
16. Schmid G., Pfeil R., Boese R. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 3634.
17. Бирюков Б. П., Стручков Ю. Т. Итоги науки. Кристаллохимия, т. 12. Изд. ВИНТИ, 1967, с. 141.
18. Razuvaev G. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 243.
19. Sokolov V. I., Reutov O. A. Coord. Chem. Rev., 1978, v. 27, p. 189.
20. Бочкарев М. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1651.
21. Захаров Л. Н., Стручков Ю. Т. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 4, № 9, с. 14.
22. Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson, Chichester: Wiley, 1980.
23. Anderson R. A., Templeton D. H., Zalkin A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 1962.
24. Corbett J. D. Progr. Inorg. Chem., 1976, v. 21, p. 129.
25. Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements/Ed. by A. H. Cowley, Am. Chem. Soc. Symposium Ser. 232, Washington, 1983.
26. Gladfetter W. L., Geoffroy G. L. Adv. Organometal. Chem., 1980, v. 18, p. 207.
27. Tachikawa M., Geerts R. L., Muetterties E. L. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. 11.
28. Chini P., Cavalieri A., Martinengo S. Coord. Chem. Rev., 1972, v. 8, p. 3.
29. Губин С. П., Микова Н. М., Цыбенков М. П., Лопатин В. Е. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 625.
30. Лопатин В. Е., Микова Н. М., Губин С. П. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 715.
31. Лопатин В. Е., Микова Н. М., Губин С. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2170.
32. Kaesz H. D. Chem. Brit., 1973, v. 9, p. 344.
33. Kaesz H. D. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 145.
34. Schäfer H., Schnering H. G. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 833.
35. Kepert D. L., Vrieze K. In: Halogen Chemistry/Ed. by V. Gutman. London: Acad. Press, 1967, p. 1.
36. Fergusson J. E. In: Preparative Inorganic Reactions/Ed. by W. L. Jolly. London, 1971, p. 93.
37. Fackler J. P. (Jr.). Progr. Inorg. Chem., 1976, v. 21, p. 55.
38. Vergamini P. J., Kubas G. J. Ibid., 1976, v. 21, p. 261.
39. Seyferth D. Adv. Organometal. Chem., 1976, v. 14, p. 97.
40. Schmid G. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 392.
41. Chini P. Pure Appl. Chem., 1970, v. 23, p. 489.
42. Colton R., McCormick M. J. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 31, p. 1.
43. Feltham R. D., Enemark J. H. In: Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry, v. 12/Ed. by G. L. Geoffroy. New York: Wiley, 1981, p. 155.
44. Johnston R. D. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1970, v. 13, p. 471.
45. Lewis J., Johnson B. F. G. Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 43.
46. Vahrenkamp H. Struct. and Bond., 1977, v. 32, p. 1.
47. Carty A. J. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 113.
48. Tachikawa M., Muetterties E. L. Progr. Inorg. Chem., 1981, v. 28, p. 203.
49. Tachikawa M., Geerts R. L., Muetterties E. L. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. 11.
50. Лопатин В. Е., Губин С. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, № 4, с. 42.
51. Соловейчик Г. Л., Бульчев Б. М., Семененко К. Н. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 1585.
52. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
53. Davis S. C., Klabunde K. J. Chem. Rev., 1982, v. 82, p. 153.
54. Wade K. Electron Deficient Compounds. London: Nelson, 1971.
55. Elian M., Hoffman R. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1058.
56. Metal Interactions with Boron Clusters/Ed. by R. N. Grimes. New York: Plenum Press, 1982.
57. Raithby P. R. In: Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. C. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 7.
58. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Итоги науки и техники. Сер. «Кинетика и катализ», т. 8. М.: Изд. ВИНТИ, 1980, с. 99.
59. Manning M. C., Troglor W. C. Coord. Chem. Rev., 1981, v. 38, p. 89.

60. Connor J. A. In: Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 345.
61. Stone F. G. A. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 50, p. 33.
62. Deeming A. J. In: Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 391.
63. Губин С. П., Денисович Л. И. В сб.: Итоги науки и техники. Электрохимия, т. 13. М.: ВИНТИ, 1978, с. 94.
64. Lemoine P. Coord. Chem. Rev., 1982, v. 47, p. 55.
65. Band E., Muetterties E. L. Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 639.
66. Benfield R. E., Johnson B. F. G. Trans. Met. Chem., 1981, v. 6, p. 131.
67. Соколов В. И. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 610.
68. Burdett J. K. Molecular Shapes. Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry. New York: Wiley, 1980.
69. Kaesz H. D., Knobler C. B., Andrews M. A. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 131.
70. Максаков В. А., Губин С. П. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 689.
71. Muetterties E. L. Bull. Soc. Chim. Belg., 1975, v. 84, p. 959.
72. Ugo R. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1975, v. 11, p. 225.
73. Smith A. K., Basset J. M. J. Molec. Catal., 1977, v. 2, p. 229.
74. Ермаков Ю. И., Арзамаскова Л. Н., Кузнецов В. Л. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 877.
75. Holm R. H. Endeavour, 1975, v. 34, p. 38.
76. Stiefel E. I., Wall G. D. Nature, 1979, v. 279, p. 81.
77. Olson J. S., Ballou D. P., Palmer G., Massey V. J. Biol. Chem., 1974, v. 249, p. 4363.
78. Holm R. H. Chem. Soc. Rev., 1981, v. 10, p. 455.
79. Лухтенштейн Г. И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 4, № 9, с. 65.
80. Chevreton R. In: Superconductor Materials Science/Ed. by S. Foner. Sintra NATO, 1980, v. 68, p. 685.
81. Simon A. Angew. Chem., Int. Ed., 1981, v. 20, p. 1.
82. Miller J. S., Epstein A. J. Progr. Inorg. Chem., 1976, v. 20, p. 1.
83. Губин С. П., Кособудский И. Д. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1350.
84. Леменовский Д. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 4, № 9, с. 8.
85. Wade K. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v. 18, p. 1.
86. Wade K. In: Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 195.
87. Mingos D. M. P. Adv. Organometal. Chem., 1977, v. 15, p. 1.
88. Mingos D. M. P. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 705.
89. Lauher J. W. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. 25.
90. Wooley R. G. In: Transition Metal Clusters/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 607.
91. Минкин В. И., Миняев Р. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 526.
92. King R. B., Rougray D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7834.
93. Muetterties E. L. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 177.
94. Johnson B. F. G., Benfield R. E. In: Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry/Ed. by G. L. Geoffroy. New York: Wiley, 1981, p. 253.
95. Muetterties E. L. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 83.
96. Samorjai G. A., Zera F. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3070.
97. Mason R., Rae A. I. M. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 778.
98. Corey E. R., Dahl L. F. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 521.
99. Quicksall C. O., Spiro T. G. Ibid., 1968, v. 7, p. 2365.
100. Forster A., Johnson B. F. G., Lewis J., Matheson T. W., Robinson B. H., Jackson W. G. Chem. Commun., 1974, p. 1072.
101. Kirtley S. W., Olsen I. P., Bau R. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4532.
102. Mills O. S., Paulus E. F. J. Organometal. Chem., 1967, v. 10, p. 331.
103. Cotton F. A., Troup J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4155.
104. Churchill M. R., DeBoer B. G. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 878.
105. Sutton P. W., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 261.
106. Schilling B. R., Hoffman R. Ibid., 1979, v. 101, p. 3456.
107. Sheldrick G. M., Yesinowski I. P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 873.
108. Elder R. C. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1037.
109. Stevenson D. L., Wei C. H., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6027.
110. Strouse Ch. E., Dahl L. F. Ibid., 1971, v. 93, p. 6032.
111. Richter F., Vahrenkamp H. Angew. Chem., Int. Ed., 1978, v. 17, p. 444.
112. Bau R., Don B., Greatrex R., Haines K. J., Love R. A., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 3021.
113. Uchtmann V. A., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 41.
114. Frisch P. D., Dahl L. F. Ibid., 1972, v. 94, p. 5082.
115. Delbaere L. T. J., Kruczynski L. J., McBride D. W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 307.
116. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Romiti P., Sironi A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 157, p. 199.
117. Churchill M. R., Bird P. H., Kaesz H. D., Fontal B., Bau R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 7135.
118. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Domiti P., Sironi A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 186, p. 353.
119. Wei G. I., Garlaschelli L., Bau R., Koetzle T. F. Ibid., 1981, v. 213, p. 63.
120. Wei C. H., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1821.

121. *Shriver D. F., Lehman D., Strobe D.* Ibid., 1975, v. 97, p. 1594.
122. *Dahm D. J., Jacobson R. A.* Chem. Commun., 1966, p. 496.
123. *Raper G., Donald W. S. J.* Chem. Soc., A, 1971, p. 3430.
124. *Benjfield R. E., Johnson B. F. G., Raithby P. R., Sheldrick G. M.* Acta Crystallogr., 1978, v. 1334, p. 666.
125. *Stone F. G. A.* Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 50, p. 33.
126. *Holton J., Lappert M. F., Pearce R., Yarrow P. I. W.* Chem. Rev., 1983, v. 83, p. 135.
127. *Sheldrick G. M., Yesinowski I. P. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 873.
128. *Brun P., Dawkins G. M., Green M.* Chem. Commun., 1981, p. 966.
129. *Connelly N. G.* Organometal. Chem., 1973, v. 2, p. 234; 1973, v. 3, p. 180.
130. *Chelcuti M. J., Chelcuti P. A. M., Jeffrey J. C. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 699.
131. *Yin C. C., Deeming A. J.* Ibid., 1974, p. 1013.
132. *Sappa E., Milone L. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 383.
133. *Koerner von Gustorf E., Wagner R.* Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 968.
134. *Barnett B. L., Krüger C.* Ibid., 1971, B. 83, S. 969.
135. *Kruck T., Sylvestre G., Kunau J. P. Z.* Naturforsch., 1973, B. 28b, S. 38.
136. *Hultner G., Frank A., Mohr G.* Ibid., 1976, B. 31b, S. 1161.
137. *Bonfichi R., Ciani G., D'Alfonso G. J.* Organometal. Chem., 1982, v. 231, p. C35.
138. *Kemmitt R. D. W.* Ibid., 1981, v. 211, p. 279.
139. *Kamijyo N., Watanabe T.* Bull. Chem. Soc. Japan., 1974, v. 47, p. 373.
140. *Haines R. J., Steen N. D. C. T., English R. B. J.* Organometal. Chem., 1981, v. 209, p. C34.
141. *Billing E., Jamerson J. D., Pruett P. L.* Ibid., 1980, v. 192, p. C49.
142. *Boag N. M., Green M., Mills R. M., Pain G. N., Stone F. G. A., Woodward P.* Chem. Commun., 1980, p. 1171.
143. *Pasynski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhlov B., Rakitin Yu. V., Novotortsev V. M., Ellert O. G., Kalinnikov V. T., Aleksandrov G. G., Struchkov Yu. T. J.* Organometal. Chem., 1981, v. 214, p. 351.
144. *Jones W. D., White M. A., Bergman R. G. J.* Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6770.
145. *Mason R., Zubieta J., Hsieh A. T. T., Knight J., Mays M. J.* Chem. Commun., 1972, p. 200.
146. *Dehand J., Nanning J. F.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974, v. 10, p. 875.
147. *Bruce M. I., Matison J. G., Skelton B. W., White A. H.* Austral. J. Chem., 1982, v. 35, p. 687.
148. *Barr R. D., Green M., Howard J. A. K., Marder T. B., Stone F. G. A.* Chem. Commun., 1983, p. 759.
149. *Eremenko I. L., Pasynskii A. A., Rakitin Yu. V., Ellert O. G., Novotortsev V. M., Kalinnikov V. T., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. J.* Organometal. Chem., 1983, v. 256, p. 291.
150. *Ashworth T. V., Berry M., Howard J. A. K., Laguna M., Stone F. G. A. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1615.
151. *Bertrand J. A., Cotton F. A., Dallase W. A.* Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1166.
152. *Garner C. D.* Coord. Chem. Rev., 1982, v. 85, p. 153.
153. *Frost P. W., Howard J. A. K., Spencer J. L., Turner D. G.* Chem. Commun., 1981, p. 1104.
154. *Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.* Ibid., 1975, p. 3.
155. *Otsuka S., Tatsuno Y., Miki M., Aoki T., Matsumoto M., Yoshioki H., Nakatsu K.* Ibid., 1973, p. 445.
156. *Vergamini P. J., Vahrenkamp H., Dahl L. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6327.
157. *Jeffery J. C., Moore I., Murray M., Stone F. G. A. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 1741.
158. *Day V. W., Fredrick M. F., Reddy G. S., Sivak A. J., Pretzer W. K., Muettterties E. L. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8091.
159. *Vahrenkamp H., Uchtman V. A., Dahl L. F.* Ibid., 1968, v. 90, p. 3273.
160. *Pasynskii A. A., Eremenko I. L., Rakitin Yu. V., Novotortsev V. M., Kalinnikov V. T., Aleksandrov G. G., Struchkov Yu. T. J.* Organometal. Chem., 1979, v. 165, p. 57.
161. *Hidai M., Kokura M., Uchida Y.* Ibid., 1973, v. 52, p. 431.
162. *Cotton A. F.* In: Inorganic Chemistry toward the XXI Century. Am. Chem. Soc. Symposium. Ser. 211/Ed. by M. H. Chisholm. Washington, 1983, p. 209.
163. *Holton J., Lappert M. F., Pearce R., Yarrow P. I. W.* Chem. Rev., 1983, v. 83, p. 135.
164. *Lauher J. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5305.
165. *Tyler D. R., Levenson R. A., Gray H. B.* Ibid., 1978, v. 100, p. 7888.
166. *Корольков Д. В., Миснер Х.* Вестн. ЛГУ, 1974, № 10, с. 74.
167. *Губин С. П., Грuxачева В. А., Бурмакина Г. В., Ченцова О. М., Иогансон А. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2423.
168. *Hermann W. A., Biersack H., Ziegler M. L., Weidenhammer K.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1692.
169. *Еременко Н. К., Медников Е. Г., Губин С. П.* Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 617.

Институт общей и неорганической  
химии им. Н. С. Курнакова АН СССР,  
Москва