

УДК 541.57

СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛ ПОДСЧЕТА ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.

Рассмотрены современные теоретические представления об электронном строении кластеров и выводимые из анализа МО схемы подсчета электронов в них, позволяющие определить магические числа валентных и скелетных электронов в кластерах, которые отвечают существованию энергетически выгодных, характерных геометрических конфигураций кластерных полиэдров. Среди множества полиядерных соединений выделен класс суперароматических кластеров, подчиняющихся правилу Уэйда (правилу $2n+2$). Рассмотрены структуры кластеров переходных металлов M_n с $n=3-38$, включая малые, тригонально-бипирамидальные, октаэдрические кластеры, полиэдры средних размеров, большие кластеры; обсуждается применимость имеющихся схем определения магических чисел к каждой из этих групп соединений.

Библиография — 150 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	556
II. Качественные теоретические схемы электронного строения кластерных соединений переходных металлов	557
III. Структуры кластеров переходных металлов	571

I. ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние химии кластеров переходных металлов лучше всего определить как этап интенсивного поиска закономерностей с целью систематизации и объяснения все более обширного и разнородного экспериментального материала. Необычность строения полиэдров, составленных из атомов металла в кластерных молекулах, существование в них нового, не наблюдавшегося в классической химии типа связывания, возрастающие перспективы применения кластеров в катализе — все эти факторы обусловили продолжающийся быстрый рост синтетических и структурных исследований в данной области [1—9]. Вопросы электронного строения кластеров переходных металлов [10] и родственных полиэдрических молекул [11] неоднократно обсуждались и в отечественной химической литературе.

Вместе с тем имеющиеся в химии кластерных соединений теоретические представления пока еще не дают экспериментаторам возможности предсказывать строение и реакционную способность большей части вновь получаемых кластеров и хотя бы в общих чертах оценивать наиболее вероятный состав продуктов реакций, протекающих с участием полиядерных молекул. Первые фундаментальные работы по нахождению корреляций между стехиометрией кластерных соединений и их геометрическим и электронным строением появились более десяти лет назад (см. [2, 3]), однако до сих пор (несмотря на значительное число исследований, выполненных в последние годы) задача построения непротиворечивой теории химической связи в кластерах далека от завершения, и каждая из ныне существующих теоретических концепций позволяет объяснить экспериментальные факты лишь для сравнительно узкого класса соединений, обычно не занимаясь обсуждением многочисленных исключений из того или иного предлагаемого правила. Поэтому нам представляется своевременным написание настоящей работы, призван-

ной ввести читателя в круг теоретических проблем химии кластеров, дать критический обзор существующих моделей электронного строения кластерных соединений и на экспериментальном материале обозначить границы применимости этих моделей.

В первой части предлагаемого обзора рассмотрены распространенные в нынешней химической литературе теоретические схемы электронного строения кластеров переходных металлов, а во второй — предсказания этих теоретических схем сопоставлены с имеющимися структурными данными. Среди теоретических работ рассмотрены в первую очередь исследования обобщающего характера, а также те расчеты электронного строения конкретных кластеров, которые позволили их авторам сделать выводы, приложимые для некоторой группы полиядерных соединений. Число структурных исследований кластеров, по оценкам обзора Райтби [7], уже к 1980 г. превысило 400 и продолжает быстро возрастать, что делает исчерпывающее рассмотрение всех имеющихся рентгеноструктурных данных громоздким и быстро устаревающим. Поэтому сводка структур кластеров представлена нами лишь в той мере, насколько это требовалось для иллюстрации адекватности или неадекватности им имеющихся теоретических моделей, и охватывает в основном исследования последних лет.

II. КАЧЕСТВЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первоочередной задачей теории химии кластерных соединений с самого момента ее возникновения стало объяснение факта явной предпочтительности образования определенных металлополиэдров, содержащих также вполне определенные, так называемые «магические числа» валентных электронов. В дальнейшем изложении магическими числами мы будем называть определяемые стехиометрией кластеров числа электронов в них (валентных электронов), а также электронов, относящихся к характерной для кластеров подсистеме МО — так называемых «скелетных» электронов (см. далее). Эти магические числа во многих случаях оказываются устойчивой характеристикой кластеров, различающихся по составу, но подобных по строению — т. е. характеристикой данного, определенного металлополиэдра. Так, в большинстве трехъядерных кластеров замкнутый треугольный фрагмент M_3 (где M — переходный металл) содержит 48 валентных электронов, для четырехъядерных тетраэдрических кластеров типична 60-электронная конфигурация, для шестиядерных октаэдрических — 86-электронная и т. д. Общее число валентных электронов при этом определяют по обычной в металлоорганической и координационной химии схеме: к суммарному числу электронов валентных оболочек атомов, образующих кластер, прибавляют число электронов, поставляемых всеми лигандами по обычным правилам, и, в случае заряженных кластеров, — заряд, взятый с обратным знаком¹.

Широко распространенные в химии металлоорганических и комплексных соединений схемы молекулярных орбиталей (МО) с начала 60-х годов применялись для интерпретации электронного строения кластеров и обоснования их магических чисел [12, 13]. Эти схемы, которые в даль-

¹ В неорганической химии наряду с этим распространена и другая схема подсчета электронов, при которой исходят из формально ионного строения комплекса, и оставшимся у переходного металла валентным электронам обычно приписывают конфигурацию d^n . Ясно, что между суммарным числом электронов кластера в такой «неорганической» схеме и общим числом валентных электронов кластера, определенным по «металлоорганической» схеме, существует строгая связь, однако это разные числа. Это очевидное соображение при рассмотрении кластерных систем иногда забывают, неправильно используя число d -электронов модельного иона (d^n) в схеме Уэйда (см. далее гл. II). «Неорганическую» схему чаще всего используют в работах по строению кластеров с галогенидными лигандами; в химии карбонильных кластеров и их производных обычно рассматривается общее число всех валентных электронов. Во избежание путаницы в дальнейшем изложении мы будем использовать лишь «металлоорганический» подход (за исключением специально оговариваемых случаев, рассмотренных в разделах 1 и 3 главы II).

нейшем изложении мы будем называть качественными (учитывая их описательный характер) до сих пор остаются основным элементом теоретического анализа в химии кластеров — отчасти из-за трудности строгих квантовохимических расчетов, но в первую очередь вследствие возможности выявить в простой модели фундаментальные свойства молекул. Однако принцип построения схемы МО различен в разных подходах.

В классической форме диаграмма одноэлектронных уровней кластера строится исходя из атомных орбиталей (АО) образующих его атомов металла и граничных орбиталей лигандов, из которых составляют линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы. Относительное расположение энергетических уровней при этом определяют исходя из тех или иных качественных (в действительности, скорее интуитивных) соображений. Такой подход, распространенный в химической литературе 60-х годов и до сих пор иногда применяемый, представляется, однако, малополезным уже для моноядерных комплексов переходных металлов: в действительности число МО оказывается слишком большим, чтобы без привлечения дополнительных данных можно было считать какое-либо их расположение единственно верным. Неудивительно поэтому, что молекулярно-орбитальные модели электронного строения полиядерных комплексов почти всегда апеллируют к результатам расчетов, по большей части выполненных расширенным методом Хюккеля (РМХ). Эти модели, с помощью которых были сделаны некоторые важные обобщения, рассмотрены далее в порядке усложнения.

1. Кластеры с локализованными связями и правило эффективного атомного номера (ЭАН)

Вскоре после начала систематических исследований кластеров с карбонильными и олефиновыми лигандами было установлено, что магические числа для некоторых из них легко получить, распространив на полиядерные соединения правило Сиджвика (правило 18-электронной оболочки или эффективного атомного номера (ЭАН)). В основе подобного распространения лежит важный постулат о локализованном, т. е. двух-электронном двухцентровом характере связей кластер — металл в рассматриваемых полиядерных производных. Кластеры, удовлетворяющие этому постулату, изображены на рис. 1, где приведены также соответствующие числа валентных электронов $N_{\text{вал}}$.

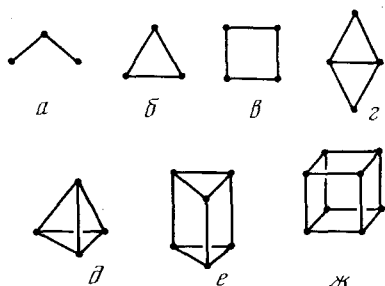


Рис. 1. Кластеры, удовлетворяющие правилу ЭАН, и числа валентных электронов $N_{\text{вал}}$ в их металлополиэдрах: а — $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-Br})_2$ [15], 50 e; б — $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [14], 48 e; в — $\text{Pt}_4(\text{OAc})_8$ [16], 64 e; г — $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ [17], 62 e; д — $\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\text{M}=\text{Co, Rh})$ [18], $\text{Cp}_3\text{Cr}_3\text{Co}(\text{CO})_4(\mu_3\text{-S})_4$ [19], 60 e; е — $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ [20], 90 e; ж — $\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_6$ [21], 120 e ($\text{OAc}=\text{OOCCH}_3$, $\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).

Подход, основанный на правиле ЭАН, по существу сводит электронное строение кластеров к строению их простейших аналогов — органических или неорганических соединений (тетраэдров, кубов, призм и т. д., см. рис. 1)². Данная аналогия нашла обоснование и в квантовохимических расчетах: многими авторами [3, 22—25] было установлено, что в модельных «голых» (naked) кластерах M_n с расстояниями $\text{M}—\text{M}$, рав-

² В отличие от каркасных органических соединений, в металлокластерах тригонально-призматического типа может быть включен внутрь полиэдра атом легкого элемента (H или C, как в 90-электронном кластере $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$, рис. 1). В таких производных внедренный атом предоставляет для связывания в полнэдр все электроны своей валентной оболочки.

ными 2,5—3,0 Å и характерными для реальных кластеров переходных металлов, расщепление АО d -блока в результате образования связей металл — металл незначительно по сравнению с расщеплением s - и p -АО валентной оболочки. Вследствие этого s - и p -АО атомов металла вносят преимущественный вклад в связывающие орбитали кластера, а также в его высоколежащие разрыхляющие молекулярные орбитали, заполнение которых электронами приводит к разрушению полиэдра M_n . Так, в стабильном тетраэдре M_4 с шестью локализованными связями металл — металл шесть соответствующих разрыхляющих МО должны оставаться вакантными, чем и объясняется магическое число для этого кластера $N_{\text{вал}} = 60$ ($18 \cdot 4 - 2 \cdot 6 = 60$).

Правило ЭАН позволяет выделить среди множества полиядерных комплексов и кластеров полиэдры, родственные каркасным соединениям в органической химии. Важно отметить, что во всех кластерах, изображенных на рис. 1, в вершинах полиэдра сходится не более трех ребер. Этот геометрический признак кластеров с локализованными связями, вероятно, имеет глубокое топологическое содержание.

2. Кластеры с многоцентровыми связями и правило $2n+2$

При всей своей простоте и эффективности правило ЭАН, к сожалению, не является всеобщим и охватывает лишь один класс полиэдров с локализованными связями металл — металл. В то же время структурные и химические исследования позволили однозначно установить, что химическая связь в большинстве кластерных соединений является делокализованной (многоцентровой) и не сводится к сумме двухцентровых двухэлектронных взаимодействий [2]. Так, уже в шестиядерных октаэдрических кластерах, располагая по каждому ребру полиэдра двухцентровую двухэлектронную связь, получим 12 разрыхляющих МО, условие вакантности которых требует наличия 84 валентных электронов в кластере ($18 \cdot 6 - 2 \cdot 12$), тогда как для подавляющего большинства таких кластеров с карбонильными и олефиновыми лигандами характерно магическое число 86 \bar{e} . В то же время другой шестиядерный кластер — тригональная призма — действительно имеет $N_{\text{вал}} = 90$ ($18 \cdot 6 - 2 \cdot 9$) в соответствии с правилами ЭАН. Таким образом, переход от полиэдра с вершинами порядка 3, т. е. соединенными с тремя другими вершинами (например, тригональная призма), к полиэдру с вершинами порядка 4 (например, октаэдр) кардинально изменяет характер химической связи в кластере.

Магическое число 86 \bar{e} отмечалось в 60-е годы практически в каждом структурном исследовании октаэдрических кластеров переходных металлов (см., например, [12, 13]), обычно иллюстрируемом качественной схемой МО, рассматривавшей многочисленные электронные уровни, вырожденные и невырожденные. Содержательное объяснение и схема, позволяющая рассчитать магическое число для кластера определенного типа с произвольным числом вершин, были впервые предложены Уэйдом [2, 26]. В его работах, первоначально посвященных электронному строению полиэдрических гидридов бора и карборанов [26], эти соединения были затем предложены в качестве корректной модели для описания связывания в металлокластерах с электронной делокализацией — подобно тому, как указанные выше каркасные органические молекулы могут служить моделями для кластеров, удовлетворяющих правилу ЭАН.

Основу схемы Уэйда составляет чрезвычайно важное предположение о разделении электронной системы полиэдрической молекулы (карборана или металлокластера) на две независимые подсистемы: экзополедирическую и скелетную, что в значительной мере напоминает известное выделение в плоских ароматических молекулах σ - и π -электронных систем. Такое разделение впервые было установлено в результате квантовохимических расчетов простейших полиэдрических гидридов бора [27]. В n -вершинных полиэдрических молекулах с треугольными гранями (клозо- n -вершинниках или дельтаэдрах) расчетным путем было обнару-

жено существование $n+1$ связывающих МО, составленных преимущественно из АО атомов полиэдрического каркаса, расположенных на схеме в «верхней» (более высокоэнергетической) части блока связывающих МО и отделенных от разрыхляющих МО значительным энергетическим интервалом.

Сопоставляя данные структурных и расчетных работ, Уэйд предложил правило « $2n+2$ » [26], согласно которому всякий *клозо- n -вершинник* содержит $n+1$ скелетных связывающих МО, на которых способны разместиться при достижении замкнутой конфигурации $2n+2$ скелетных

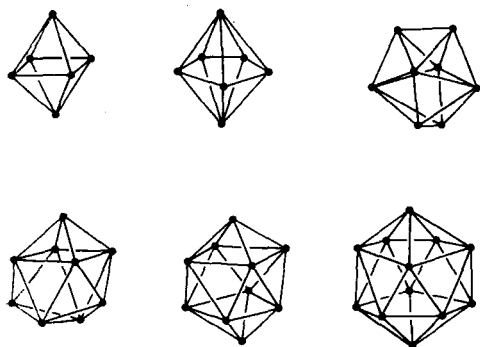


Рис. 2. Типы металлополиэдров в кластерах с делокализацией скелетных электронов

электронов. Наличие нетреугольной («открытой») грани приводит к увеличению числа скелетных связывающих МО на одну и, следовательно, к существованию $2n+4$ скелетных электронов в *нидо- n -вершиннике* с одной открытой гранью, $2n+6$ — в *арахно- n -вершиннике* с двумя, $2n+8$ — в *гифо- n -вершиннике* с тремя открытыми гранями и т. д. Появление в полиэдре «шапки», т. е. дополнительной вершины, находящейся над треугольной гранью, часто наблюдаемое в металлокластерах, не увеличи-

вает числа скелетных МО основного полиэдра, а число скелетных электронов, поставляемых этой вершиной, рассчитывается так же, как и для других вершин в металлокластерах. Дополнительный атом, внедренный внутрь полиэдрической полости, также не изменяет числа скелетных МО и поставяет все свои валентные электроны в скелетную систему связывания в кластере.

Предложенная Уэйдом [26] схема подсчета электронов в кластере использует дополнительный постулат об участии трех АО атома, занимающего вершину полиэдра, в образовании скелетных МО. В экзополитрической системе орбиталей этого атома (которая осуществляет связывание с лигандами и размещение неподеленных пар) остается, соответственно, одна АО в случае непереходного элемента и шесть АО в случае переходного. Таким образом, число электронов, внесенных в полиэдр для «скелетного» связывания находящимся в его вершине моноядерным фрагментом, равно $x+l-2$ в случае атома непереходного элемента в вершине полиэдра и $x+l-12$ в случае переходного, где x — число валентных электронов данного атома, а l — число электронов, поставляемых связанными с ним лигандами.

Согласно этой схеме, фрагменты $(OC)_3Fe$ и $CrCo$ поставляют в скелетную связывающую систему полиэдра по два электрона, а фрагмент $(OC)_3Co$ — три электрона, в первом случае аналогично фрагменту BH , а во втором — фрагменту CH . Общее число скелетных электронов в n -ядерном гомоатомном кластере из атомов переходного металла при этом составляет $n(x+l-12)-q$, где q — заряд кластера, и связано с числом вершин и открытых граней полиэдра правилом Уэйда. Число скелетных электронов может быть найдено из числа валентных электронов и наоборот (в случае кластеров, составленных из атомов переходных металлов, $N_{вал} = N_{ск} + 12n$, где n — число атомов переходного металла). Так, октаэдрические кластеры с 86 валентными электронами содержат 14 скелетных электронов, т. е. $86 - (12 \cdot 6)$, в соответствии с правилом Уэйда (*клозо-6-вершинник*, $2n+2 = 2 \cdot 6 + 2$). Магическое число 86е для октаэдрического кластера, таким образом, получает свое объяснение.

Правило $2n+2$ и связанная с ним схема подсчета электронов, в настоящее время часто называемые теорией скелетных электронных пар, внесли существенный вклад в теоретические представления химии кла-

стеров. На их основании была установлена близость строения металлокластеров и таких полиэдрических молекул, как бораны, карбораны, металлобораны и металлокарбораны, π -комплексы, неклассические катионы [2, 3]. Благодаря правилу $2n+2$ химики получили возможность предсказывать строение кластера, исходя из его стехиометрического состава.

Соотношение между правилами $2n+2$ и ЭАН легко объясняется исходя из принятого Уэйдом постулата об участии трех АО атома вершины в полиэдрическом скелетном связывании. Действительно, в кластерах, все вершины которых имеют порядок $n \leq 3$, выполняются условия для образования локализованных связей вследствие попарного перекрытия АО соседних вершин. Повышение порядка вершин в полиэдре приводит к делокализованной системе скелетного связывания. Примеры полиэдров, встречающихся в структурах карборанов и металлокластеров, приведены на рис. 2. Отметим, что вершины всех этих полиэдров имеют порядок 4 и выше.

3. Схема ВМОК Лауэра и другие подходы, основанные на расчетах РМХ

Правило $2n+2$, позволившее систематизировать строение большего числа кластеров, в настоящее время приобрело широкую популярность. Область его применения, однако, оказалась ограниченной полиэдрами среднего размера, в основном образованными атомами Fe, Co и их аналогов, с карбонильными лигандами, часть которых может быть замещена на другие «мягкие» лиганды. Таким образом, за пределами схемы Уэйда остались многочисленные кластеры других типов. Кроме того, само по себе правило Уэйда представляет скорее эмпирическое обобщение, оставляя простор для дальнейшего развития теории. Позднейшие исследования в области теоретической химии кластеров в соответствии с этим развивались по двум направлениям: одно из них было нацелено на поиск аналогичных схем подсчета электронов для других типов кластеров, а второе — на теоретическое обоснование справедливости правила $2n+2$. В настоящем разделе мы рассмотрим наиболее употребительные схемы, выработанные на первом направлении, в следующем — основные результаты развития второго подхода.

Вытекающее из правила $2n+2$ родство кластеров с локализованными и делокализованными связями оправдывает применение к последним той же модели, которая ранее позволила распространить правило ЭАН на кластеры с локализованными связями. Согласно этой модели, рассмотренной нами выше, существенными для описания электронного строения и определения магических чисел кластера оказываются наиболее высоколежащие разрыхляющие МО изолированного полиэдрического фрагмента M_n ; заполнение этих МО электронами сопровождается разрушением кластерной структуры [3, 22]. В отличие от кластеров с локализованными связями такие МО уже нельзя наглядно представить в виде суммы двухцентровых взаимодействий; более того, для кластеров произвольного вида в настоящее время неизвестны априорные соображения, которые позволили бы строго определить число этих МО. Существенно многоцентровый характер связи в рассматриваемых кластерах порождает тенденцию к построению «канонических форм» с трех-, четырех-, шестицентровыми и т. д. двухэлектронными связями, резонансом между которыми, очевидно, можно объяснить любое наблюдаемое в действительности число валентных электронов. Однако предсказательная способность такой схемы, содержащейся в обзоре Джонсона и Бенфида [6], представляется нам весьма незначительной, поскольку при этом не определяются способы количественной оценки вклада обсуждаемых канонических форм в общий резонансный гибрид (в то же время основная часть работы [6], посвященная исследованию конфигураций лигандов в карбонильных кластерах, чрезвычайно содержательна и интересна).

Затруднения, вызванные отсутствием строгих теоретических принципов предсказания числа и конфигурации антисвязывающих МО класте-

ра, можно попытаться обойти, построив диаграмму МО с помощью квантовохимических расчетов. Первые важные результаты в этом направлении были получены Мингосом [3], который расчетами РМХ подтвердил корректность выбора полиэдрической молекулы B_6 в качестве модели кластера Co_6 . Рассчитанное расположение высших антисвязывающих МО, составленных из s - и p -АО, в кластерах B_6 и Co_6 фактически одинаково (рис. 3); МО $3d$ -характера в кластере Co_6 при этом составляют весьма узкую полосу вследствие менее эффективного перекрывания соответствующих АО [3]. Полученная диаграмма хорошо иллюстрирует применимость выведенного для карборанов правила $2n+2$ к кластерам металлов середины переходных рядов.

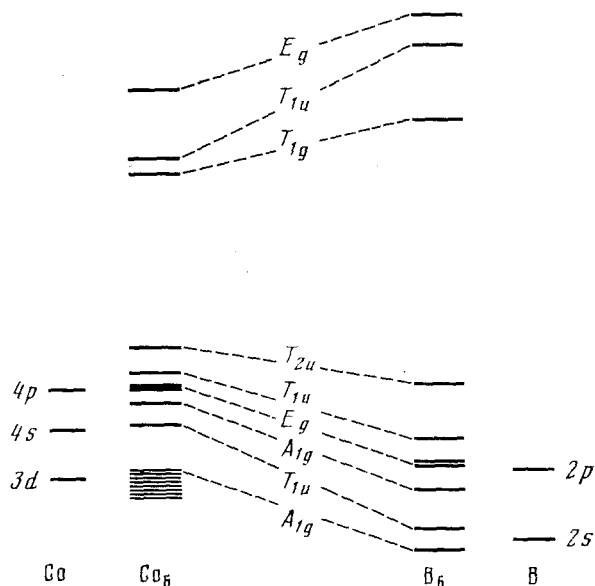


Рис. 3. Схемы МО модельных кластеров Co_6 и B_6 [3]

Следующим шагом в анализе МО изолированного металлокластера стала схема, предложенная Лауэром в серии работ [22, 23], которую часто называют теорией валентных МО кластера (ВМОК) или валентных электронов кластера. Схема Лауэра разделяет МО кластера на низлежащие ВМОК (CVMOs) и отделенные от них некоторым энергетическим интервалом высоколежащие антисвязывающие МО (HLAO, обозначаемые здесь АМО). При координации лигандов с кластерным ядром ВМОК модифицируются вследствие участия в связывании, а АМО претерпевают меньшие изменения (из-за большей разницы по энергии по сравнению с орбиталями лигандов) и в молекуле реального кластера остаются вакантными. Выделяя АМО на молекулярно-орбитальной диаграмме кластера M_n , рассчитанной с помощью РМХ, получают магические числа электронов, которые могут разместиться на ВМОК данного полиэдра при его координации с лигандами. Конкретные расчеты позволили автору [23] ввести следующий полуколичественный критерий отделения АМО от ВМОК: антисвязывающие МО кластера обычно расположены по энергии выше вакантных p -АО атома металла [23].

В отличие от схемы Уэйда, которая оперирует внутриполиэдрической (скелетной) электронной конфигурацией, схема Лауэра включает все валентные электроны кластера и применима, в принципе, к металлополиэдрам сколь угодно сложного строения, если только используемый в ней вычислительный метод окажется достаточно корректным. Хотя в данном подходе теряется такая сильная сторона качественной схемы, как возможность без проведения квантовохимических расчетов сразу найти магическое число для полиэдра данного строения, она тоже позволяет определить число валентных электронов конкретного кластера M_n с произ-

вольным расположением лигандов по однажды рассчитанной схеме МО, хотя и не представляет единого объяснения таким числам. В первой же работе [22] Лауэром была воспроизведена, например, не интерпретируемая в других схемах устойчивая 170-электронная конфигурация кластера $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$ с атомом Rh, включенным внутрь полиэдра, и проведен расчет серии кластеров M_n с $n=3-15$.

Общее количество ВМОК в методе Лауэра выражается как $6n+X$, где X — величина, принимающая значения в интервале от 3 до 13 в зависимости от геометрии полиэдра M_n . В соответствии с этим меняется и число ВМОК, приходящихся на один атом металла, с ростом размеров кластера медленно сходясь к значению 5,3, характерному для бесконечной металлической решетки.

Недостатком схемы ВМОК, по-видимому, все же остается трудность предсказания порядка расположения МО кластера из качественных соображений и, как следствие этого, — зависимость получаемых результатов от адекватности или неадекватности использованного вычислительного метода. Примененный Лауэром расширенный метод Хюккеля (простейший и потому пока единственный полуэмпирический метод квантовой химии, используемый в расчетах таких систем, как полиядерные кластеры переходных металлов) отнюдь не универсален; его принципиальная корректность в расчетах даже моноядерных комплексов переходных металлов подвергалась сомнениям [28]. Достоинство РМХ состоит в учете топологии молекулы путем введения в матрицу модельного гамильтониана недиагональных элементов, пропорциональных интегралам перекрывания. Однако вопрос о применимости данного метода к расчетам молекул металлоорганических и тем более кластерных соединений сложен и требует дальнейшего изучения.

В работе Лауэра [22] схема ВМОК правильно, в соответствии с предсказаниями правил ЭАН или $2n+2$, воспроизводит магические числа для ряда распространенных полиэдров (тетраэдр, тригональная призма, октаэдр, куб, двухшапочная архимедова антипризма, икосаэдр). Однако для некоторых полиэдров при этом были получены результаты (пентагональная пирамида, додекаэдр с треугольными гранями, квадратная антипризма без шапок), противоречащие существующим качественным схемам и не соответствующие магическим числам карборановых аналогов. Интересно отметить, что реальное строение кластеров переходных металлов с такими полиэдрами средних размеров в действительности обнаруживает отклонения также от предсказаний правила $2n+2$, хотя и не полностью соответствует магическим числам Лауэра (см. гл. II). Для октаэдра с четырьмя шапками, расположенными по тетраэдрическому мотиву, предсказания схемы ВМОК ($N_{\text{вал}}=140$) также не подтвердились: соответствующие осмиевые кластеры типа $[\text{Os}_8\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ содержат 134 валентных электрона в соответствии со схемой Уэйда [29]³.

³ В недавно опубликованных статьях: *Teo B. K.* Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 1251; *Teo B. K., Longoni G., Chung F. R. K.* Ibid., 1984, v. 23, p. 1258, число ВМОК производного металлокластера M_n определяется без предварительного расчета, только на основе правила ЭАН и теоремы Эйлера, по формуле $8V+2-F+X$, где V — число вершин, F — число граней кластера, а X — число «дополнительных» электронных пар, необходимых для создания устойчивой электронной конфигурации сверх требуемых по правилу ЭАН для кластера с локализованными связями $M-M$. Введение слагаемого X отражает многоцентровый характер связывания в кластере; $X=0$ во всех полиэдрах с вершинами порядка 3. Величины X в прочих кластерах, включая составленные из нескольких полиэдров, определяются набором семи правил (подкрепляемых качественным рассмотрением МО). Эти правила позволяют найти числа валентных электронов $N_{\text{вал}}$ для большого числа исследованных кластеров с карбонильными лигандами. Расхождения вычисленных и реальных значений $N_{\text{вал}}$ при этом наблюдаются преимущественно для кластерных соединений конца переходного ряда и для больших металлокластеров. К недостаткам предложенной схемы следует, по-видимому, отнести эмпирический характер правил, зачастую представляющих по 2—3 магических числа валентных электронов для наиболее часто встречающихся металлополиэдров (тригональная бипирамида, октаэдр, архимедова антипризма, трехшапочная треугольная призма).

Достоинства и недостатки подхода Лауэра хорошо иллюстрирует работа итальянских авторов [24], представивших результаты расчета свыше 100 металлокластеров M_n содержащих фрагменты плотной упаковки атомов металла. Расчет восьми кластеров Rh известного строения, послуживших модельными объектами, позволил (в некотором противоречии с данными Лауэра) однозначно выделить соответствующий реальному числу валентных электронов набор ВМОК лишь для трех наиболее высокосимметричных полиэдров. В остальных случаях были предсказаны не соответствующие реальному составу числа валентных электронов или обнаружено равномерное распределение уровней на диаграмме МО, так что их разграничение на ВМОК и АМО относительно энергии изолированного атома металла оказалось достаточно произвольным. В плоских трех- и четырехъядерных кластерах для достижения соответствия расчетных и наблюдаемых чисел электронов потребовалось выбрать в качестве АМО орбитали, расположенные по энергии много выше вакантного p -уровня. Тем не менее, авторы работы [24] считают соответствие рассчитанных и экспериментальных магических чисел достаточным для качественного обсуждения структуры кластеров переходных металлов.

Определенные в работе [24] числа ВМОК отвечают формуле $6n + X$, где X меняется от 6 до 11. Примерно для половины рассчитанных структур было найдено $X=7$, для четверти структур $X=8$. Поскольку формальное соблюдение правила $2n+2$ требует существования $2n-1$ скелетных АМО и, соответственно, $7n+1$ ВМОК, авторы [24] сделали заключение о неадекватности правила Уэйда для класса исследованных ими систем и предложили для произвольного n -атомного кластера правило $6n + X$, где в большинстве случаев $X=7$. Данная модификация формулы Лауэра, цитированная в последнее время в ряде работ, является, по нашему мнению, ошибочной. Несоответствие числа ВМОК n -вершинного кластера «уэйдовскому» значению $7n+1$, вообще говоря, может означать неприменимость правила $2n+2$ к данному полиэдру, поскольку это правило не универсально. Однако значение $X=7$ также не имеет общего характера (см. табл. 2 в статье Лауэра [22]), и его частое появление в результатах расчетов отражает в основном тот факт, что более половины металлокластеров, рассмотренных в [24], построено на основе октаэдра или тетрагональной пирамиды, дополненных различным числом «шапок» или другими конденсированными полиэдрами. В соответствии с правилом Уэйда, октаэдр (клого-6-вершинник) или тетрагональная пирамида (нидо-5-вершинник) с произвольным числом шапок должны иметь 7 скелетных электронных пар, что в сумме с $6n$ экзополлиэдрическими МО дает именно $6n+7$ ВМОК. В данном случае X в точности равно 7 (в формулу Уэйда входит не общее число вершин полиэдра, а именно число вершин, не центрирующих треугольные грани [2]).

Результаты работы [24] несколько неожиданным способом иллюстрируют верное в целом воспроизведение расчетами РМХ чисел ВМОК (и, соответственно, валентных электронов) для тех кластеров, где они могут быть вычислены независимо по правилу $2n+2$. Для ряда кластеров, включая обсуждавшийся выше четырехшапочный октаэдр, были, однако, получены числа $N_{\text{вал}}$, не соответствующие реально наблюдаемым (см. гл. III). Причины адекватности рассмотренной расчетной схемы в случае одних полиэдров и неадекватности ее для ближайших аналогов этих полиэдров не вполне ясны, и к результатам расчетов РМХ, по нашему мнению, пока следует относиться с определенной осторожностью.

Можно было бы ожидать, что с возрастанием числа атомов в кластере и переходом в пределе к бесконечной кристаллической решетке металла результаты расчетов РМХ будут становиться более применимыми, поскольку в данной области больших кластеров качественные химические закономерности электронного строения пока неизвестны. Однако при расчетах больших металлокластеров M_n с $n=16-22$ [22, 24] было показано, что с возрастанием числа атомов металла система МО все

больше приближается к непрерывной зоне, не обнаруживающей разделения на АМО и ВМОК.

Метод ВМОК подвергался критике и с позиций физического подхода, рассматривающего кластеры в рамках зонной теории. По мнению Вули [9], представившего физическую точку зрения на кластеры, расширенный метод Хюнкеля занижает ширину d -зоны в многоатомных агрегатах переходных металлов (~ 1 эВ в расчетах Мингоса, ~ 3 эВ по оценкам зонной теории) и воссоздает картину связывания, не соответствующую предельному случаю металлической решетки, в которой связывающие электроны занимают d -зону, а s - и p -электроны (для которых вследствие диффузности соответствующих АО не равна нулю вероятность нахождения в области внутренних оболочек соседнего атома) по соображениям ортогональности оказываются антисвязывающими. Ценность подхода к структурам больших металлокластеров с позиций представлений физики твердого тела (зонной теории) не вызывает сомнений; однако следует отметить, что в данной области интересы физиков и химиков пока не пересекаются, и исследования корреляций типа «состав — структура — свойства» вынуждены все еще основываться на теоретических соображениях, взятых из достаточно грубых химических моделей.

Подобно другим теоретическим схемам в химии кластеров, метод ВМОК не является универсальным даже при условии корректности расчета РМХ [23]. В частности, с его помощью не удается интерпретировать электронное строение полиядерных соединений платины и золота (не имеющих, правда, удовлетворительного описания и в рамках других теоретических схем). Так, не подходит ни под одну из существующих моделей октаэдрический кластер $\{\text{Au}_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3]_6\}^{2+}$, содержащий 76 валентных, т. е. 4 скелетных электрона.

Интерпретация электронного строения полученных в последние годы многочисленных необычных кластеров Pt и Au с использованием данных расчетов РМХ содержится в работах Мингоса [31—36]. Кластеры Au средних размеров ($n=6-13$) рассматривались с учетом двух закономерностей, установленных ранее в работах того же автора: 1) малого перекрытия заполненных d -АО, приводящего к образованию узкой d -зоны слабо разрыхляющего характера и 2) малого вклада высоких по энергии вакантных p -АО атомов Au в связывание в кластере. В качестве нулевого приближения Мингос принял упрощенную модель, учитывающую только взаимодействие валентных s -АО атомов Au в кластере; по существу, эта модель аналогична модели простого метода Хюнкеля, где учитывается только перекрытие между орбиталями соседних атомов, а место p -АО π -системы занимают s -АО атомов, составляющих полиэдр [31]. Простая орбитальная диаграмма, получаемая в этой модели, согласуется с относительным расположением s -МО в более сложной схеме уровней, рассчитанной в базисе валентных s -, p - и d -АО. Схемы s -МО октаэдрического и икосаэдрического кластеров приведены на рис. 4.

В работе Мингоса [31] показана предпочтительность структур кластеров Au_n на основе центрированного икосаэдра с наибольшим вкладом в связывание взаимодействия между центральным и периферийными атомами Au. Результатом координации n фосфиновых лигандов по вершинам такого полиэдра является образование n сильно связывающих МО экзополитрического типа и соответствующее повышение энергии кластерных s -МО при сохранении их относительного расположения.

Предсказанная таким расчетом стабильная электронная конфигурация соответствует составу кластера $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_3)_{12}]^{5+}$. Это предсказание было подтверждено успешным синтезом изоэлектронного ему кластера $[\text{Au}_{13}\text{L}_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ с *транс*-расположением Cl-лигандов в икосаэдре [32]. Для октаэдрического кластера $[\text{Au}_6\text{L}_6]^{2+}$ расчеты предсказывают открытую электронную оболочку (на трижды вырожденной T_{1u} -МО расположены всего два электрона, рис. 4), что в дальнейшем вызвало сомнение автора работы [33] в корректности структурного исследования [30] и в правильности установленного состава. Предсказание устойчивости восьми-вершинных додекаэдрических кластеров Au_8C с карбидным атомом C в

центре полиэдра [31] не получило пока экспериментального доказательства.

В рассмотренных выше теоретических схемах используется разбиение молекулы кластера на собственно металлополиэдр и его лигандное окружение и анализируются те электронные характеристики полиэдра, которые мало зависят от конфигурации лигандов. Существует и альтернативный подход к определению электронной структуры кластеров, в котором схему МО полиэдрической молекулы строят исходя из граничных орбиталей моноядерных фрагментов ML_n . Большое место в таком подходе занимают представления о стереохимическом подобии фрагментов различной природы, граничные орбитали которых близки по энергии и облада-

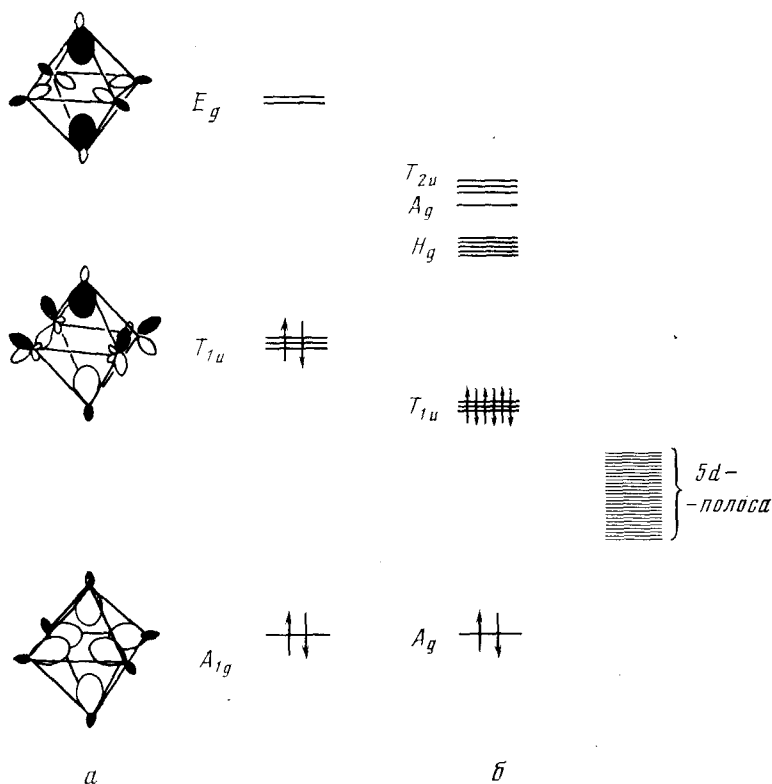


Рис. 4. Схемы МО октаэдрического кластера Au_3 (а) и центрированного икосаэдрического кластера Au_{13} (б) [31]

ют одинаковыми узловыми свойствами. Эти соображения, частично содержащиеся уже в данной Уэйдом классификации моноядерных фрагментов кластера по числу поставляемых ими в полиэдр электронов, обобщены в известном принципе изолобального соответствия [36] и широко применяются для обсуждения результатов расчетов РМХ [33—35]. В данной интерпретации аналогия между карбонильными кластерами металлов и полиэдрическими боранами и карборанами обосновывается изолобальностью фрагментов $M(CO)_3$ и MSr (где M — переходный металл) фрагментам BH и CH . Разработка схем подсчета электронов для полиэдрических молекул, лежащих вне сферы применимости правил ЭАН и $2n+2$, в такой трактовке является ожидаемым результатом анализа корреляционной диаграммы кластера, собранного из неизолобальных групп BH моноядерных фрагментов — таких, как $M(CO)_4$, ML_2 или ML (где L — фосфиновый лиганд). Последние два фрагмента преимущественно встречаются в «неуэйдовских» кластерах Pt и Au соответственно: предложенные исходя из результатов РМХ магические числа для малых полиэдров с числом вершин n от 3 до 6 обсуждаются на основе изолобальных аналогий данных фрагментов [33—35].

Проведенные расчеты, тем не менее, показали отсутствие адекватных моделей для фрагментов AuL или PtL_2 среди соединений других элементов. В случае малых кластеров Pt электронное строение и выводимые из него магические числа оказались различными для разных ориентаций лигандов L относительно металлополиэдров Pt_n [34]. С другой стороны, энергия образования кластеров Au различного строения при расчетах РМХ оказывается практически одинаковой [33]. Изолобальная аналогия «углового» фрагмента $Pt(PH_3)_2$ и «конического» фрагмента $M(CO)_3$ оказывается неполной вследствие расщепления по энергии гибридной орбитали $hy(xz)$ и атомной орбитали $p(y)$, эквиваленты которых в случае $M(CO)_3$ вырождены (интересно отметить, что получаемые в цитируемых работах граничные орбитали обычно содержат существенный вклад d -АО). Для малых кластеров Au постулировано [33] изолобальное соответствие фрагмента $AuPR_3$ и гидридного лиганда H , выведенное на основании структурных данных для синтезированных в последнее время смешанных кластеров типа $Os_3(CO)_{10}(AuPEt_3)_2$ [37] и $Ru_4(CO)_{12} \cdot (AuPR_3)_3H$ [38], где фрагмент $AuPR_3$ как бы занимает место μ - H -лиганда гидридных производных. Однако эта аналогия не полна, и, авторы оговаривают принципиальную возможность участия в связывании также $6p$ -АО атомов Au [33].

В целом анализ граничных орбиталей фрагментов, при его безусловной наглядности и популярности, по нашему мнению, в существующем виде недостаточно эффективен для предсказания закономерностей строения таких полиэдрических молекул, которые в настоящее время не поддаются описанию другими схемами. Результаты работ [33–36] по сути дела представляют собой выражение экспериментальных структурных данных в терминах схем граничных МО с их объяснением на основе детализации положений, имевшихся уже в более ранних работах [31], и содержат некоторые спорные утверждения (существование двух, вместо трех, связей металл — металл в 44-электронных трехъядерных комплексах Pt [35], наличие 54, вместо 58, валентных электронов в тетраэдрическом кластере $Au_4(\mu-I)_2(PR_3)_4$ [33]). Безусловно, обсуждение конкретного вида МО кластеров создает широкие возможности для интерпретации экспериментальных данных, однако ценность теоретической схемы в основном определяется ее предсказательной способностью. В этом смысле принцип изолобального соответствия, весьма полезный для систематизации большого числа молекулярных структур, может, по нашему мнению, в ряде случаев оказаться малосодержательным в приложении к реальной структурно-химической проблеме.

4. Топологическая интерпретация электронного строения кластерных систем

Идеи, заимствованные из топологии и теории графов, в настоящее время все шире проникают в структурную и квантовую химию. Развитие исследований кластерных молекул, разнообразие и необычность присутствующих в них полиэдров породили некоторое увлечение топологической терминологией, использование которой в большинстве публикуемых ныне работ делает обсуждение результатов все же скорее более оригинальным, нежели плодотворным. Успехи теоретической химии, в первую очередь исследование МО плоских ароматических систем методами теории графов [39], показали, однако, что применение аппарата одной из наиболее современных и абстрактных областей математики к химическим задачам бывает весьма полезным, а возможности внедрения топологических идей в химию кластерных молекул, по-видимому, много шире одного лишь определения числа ребер из числа граней (или наоборот) n -вершинного кластера по теореме Эйлера. Топологические идеи в той или иной мере использовались в работах последних лет, ставивших целью теоретическое обоснование правила $2n+2$ [40, 41].

В работе Кинга и Роурей [40], как и в других теоретических исследованиях электронного строения кластеров, рассмотрена качественная

диаграмма хюккелевских МО полиэдрической молекулы. Новизна работы состоит в проведении анализа значений энергий МО в полиэдре произвольного вида и симметрии, исходя лишь из схемы присутствующих в молекуле химических связей (т. е. молекулярного графа). Такой подход возможен, поскольку энергии уровней (т. е. собственные значения матрицы модельного гамильтониана H) в методе Хюккеля можно выразить через собственные значения другой матрицы очень простого вида — матрицы смежности A молекулярного графа, элементы которой равны 1 для пары вершин, соединенных химической связью, и 0 для всякой другой пары вершин. Набор собственных значений матрицы смежности циклического молекулярного графа C_n определяет, например, диаграмму МО π -ароматических систем, лежащую в основе правила Хюккеля. Аналогично из молекулярных графов, отражающих связывание в скелетной электронной системе кластера, можно вывести молекулярно-орбитальную диаграмму, пригодную для обоснования правила $2n+2$.

Исходя из предположения Уэйда об участии трех орбиталей моноядерного фрагмента *клозо*-полиэдра в системе скелетного связывания, авторы [40] предложили построить из них две тангенциальных орбитали (τ -типа), расположенные по касательной к поверхности полиэдра, и одну внутреннюю (i -типа), направленную к центру кластера. В n -вершинном кластере из $2n$ τ -АО образуются n связывающих и n разрыхляющих τ -МО, а из n i -АО, область совместного перекрывания которых находится в центральной части полиэдра, образуются одна связывающая и $n-1$ разрыхляющих МО в соответствии с собственными значениями матрицы смежности графа системы i -АО, представляющего полный граф K_n (каждая из вершин соединена со всеми остальными). На связывающих МО, суммарное число которых, таким образом, равно $n+1$, могут разместиться $2n+2$ скелетных электрона, что соответствует правилу Уэйда. Кластер с треугольными гранями, подчиняющийся правилу $2n+2$, рассматривается как трехмерная суперароматическая система с электронной делокализацией, представляющая собой обобщение π -систем плоских ароматических молекул.

Таким образом, в дополнение к предположению Уэйда о разделении экзо- и эндополиэдрических электронных систем, схема Кинга и Роурея рассматривает τ - и i -МО также как независимые друг от друга. Эти постулаты представляются довольно естественными, однако не могут быть строго выведены из свойств симметрии кластера, вообще не учитываемой в данном подходе. Возникновение дополнительной пары скелетных электронов в кластерах с открытой гранью авторам [40] удается обосновать, вводя еще одно предположение, на этот раз о разделении системы n i -АО *нидо*- n -вершинника на v орбиталей атомов, обрамляющих открытую грань, и $n-v$ орбиталей остальных атомов полиэдра. Каждая из таких подсистем, по предположению, представима своим полным графом (K_v и K_{n-v} соответственно), вследствие чего в системе скелетных МО вместо одной возникают две связывающих орбитали i -типа. Увеличение числа открытых граней («разрывов») (*клозо*-поверхности), как и введение «шапок» в сверхэлектронодефицитных кластерах приводит, по мнению авторов [40], к возрастанию степени локализации связей в полиэдре⁴.

При всей важности полученных результатов работа Кинга и Роурея [40] все же не представляет исчерпывающего описания трехмерных суперароматических систем и не содержит обоснования весьма существенных исходных предположений. Авторы связывают степень делокализации электронов в кластере с долей треугольных граней в общей поверхности полиэдра, однако физические причины такой зависимости не обсуждаются. Наконец, результаты теории графов применены здесь

⁴ Развиваемый в работе [40] метод подробно обсуждается в обзоре Яновского А. И. (см. с. 725 настоящего выпуска журнала). Для наших целей наиболее существенным представляется не столько предложенный Кингом и Роуреем способ доказательства правила $2n+2$, сколько использование в этом доказательстве постулатов топологического характера.

лишь в простейшем квантовохимическом методе Хюккеля. Сильные стороны РМХ при этом отчетливо вскрываются: например, становится более понятным, почему расчеты этого типа дали такие хорошие результаты при исследовании полиэдрических ионов $V_nH_n^{2-}$ [27], однако остается не до конца выясненным, насколько полученные соотношения зависят от использованного конкретного метода расчета.

Часть перечисленных вопросов снимается в работе Стоуна [41], где автор разрабатывает иную, значительно более общую и физически обоснованную модель связывающего взаимодействия в кластере. Отказываясь от априорных предположений о числе и виде АО, занятых в экзополитрической электронной системе, Стоун использует в своей работе единственный постулат, согласно которому образующие кластерный полиэдр атомы находятся приблизительно на одинаковом расстоянии от его центра. Исходя из этого строится простая модель полиэдрической молекулы, атомы которой равномерно распределены по поверхности сферы. Таким образом, если схема Кинга и Роурей вообще не рассматривает симметрию молекулы, то модель Стоуна имеет максимально высокую из возможных в трехмерном пространстве сферическую симметрию. С помощью этой модели оказывается, однако, возможным вывести закономерности, пригодные для любых, сколь угодно низкосимметричных кластеров.

В работе Стоуна [41] использована волновая функция сферически симметричной оболочки, которую в полярных координатах можно преобразовать к виду $R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, где угловая часть Y_{lm} представляет собой хорошо известные в квантовой механике сферические функции, определяемые двумя квантовыми числами (орбитальным моментом l и магнитным моментом m) и $(2l+1)$ -кратно вырожденные, подобно подуровням изолированного атома (см. например, [42]). Волновую функцию кластера Стоун строит по схеме МО ЛКАО в виде суммы базисных АО составляющих атомов $\psi = \sum c_i \chi_i$; в качестве коэффициентов c_i в разложении ψ по базисным функциям $\{\chi_i\}$ он использует сферические функции Y_{lm} . Это позволяет классифицировать полученные МО кластера по значениям квантового числа l аналогично тому, как это осуществляется для изолированного атома, вводя одну кластерную S -МО ($l=0$), три кластерных P -МО ($l=1$), пять D -МО ($l=2$) и т. д. Однако не все эти МО будут существовать в конкретном кластере, поскольку входящие в разложение волновой функции ψ сферические функции Y_{lm} при некоторых значениях l могут обращаться в нуль в вершинах полиэдра. В действительности из n базисных функций χ_i можно составить лишь n линейно независимых кластерных МО. Так, для октаэдрического кластера из шести s -АО атомов металла можно составить шесть независимых МО σ -типа (рис. 5): одну полностью симметричную S^σ , три вырожденных антисимметричных относительно инверсии P^σ - и две D^σ -МО из пяти, так как остальные D^σ обращаются в нуль (поскольку равны нулю соответствующие функции Y_{2m} в вершинах октаэдра) [41]. Расположение кластерных МО по энергии качественно выводится уже из числа их узловых поверхностей и соответствует обычной картине: связывающей A_{1g} , несвязывающей T_{1u} и разрыхляющей E_g -МО для октаэдрического кластера (см. рис. 4, а).

Отличие МО «сферического» кластера от АО изолированного атома состоит в том, что они имеют различный вид в зависимости не только от квантовых чисел l и m , но также и от типов базисных функций (s -, p -, d -) и их перекрывания (σ -, π -, δ -). В соответствии с этим для кластера из атомов переходного металла можно выделить ряды уровней $S_s^\sigma, P_s^\sigma, D_s^\sigma, \dots, S_p^\sigma, P_p^\sigma, D_p^\sigma, \dots, P_p^\pi, D_p^\pi, F_p^\pi, \dots, P_d^\pi, D_d^\pi, F_d^\pi, \dots, D_d^\delta, F_d^\delta, G_d^\delta, \dots$ и т. д. Переход от кластерных МО σ -типа к МО π - и δ -типов потребовал и соответствующих изменений математического аппарата, а именно введения вместо скалярных сферических функций Y_{lm} соответственно векторных и тензорных сферических функций. Основным следствием такой замены оказывается разделение $2n$ линейно независимых π - или δ -МО на n низкоэнергетических четных (т. е. симметричных относи-

тельно операции инверсии) и n высокоэнергетических нечетных (антисимметричных относительно инверсии) орбиталей. Так появляются пары МО из четной P_p^π и нечетной \bar{P}_p^π , четной D_d^δ и нечетной \bar{D}_d^δ и т. д., в которых первая МО, вообще говоря, является связывающей, а вторая — разрыхляющей.

Несмотря на большое число разнотипных МО кластера, их относительное расположение по энергии оказывается весьма закономерным. Так, из всех МО σ -типа только S_s^σ является связывающей, остальные — разрыхляющими. В n -вершинном кластере P^π -МО распадаются на две группы: n четных связывающих P_p^π - и n нечетных разрыхляющих \bar{P}_p^π -

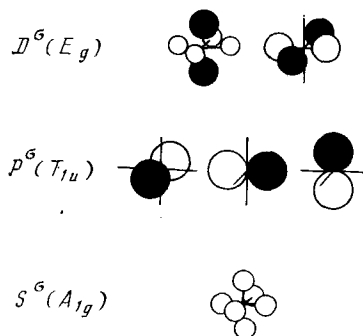


Рис. 5. Сферические МО s, σ -типа в октаэдрическом кластере [41]

МО, что аналогично образованию n молекулярных орбиталей τ - и n орбиталей τ^* -типа в схеме Кинга и Роурея. Кластер из n атомов элементов второго периода содержит, таким образом, $n+1$ связывающую МО. Расщепление четной и нечетной составляющих π - и δ -МО, составленных из d -АО, по данным расчетов Стоуна, незначительно [41], и все МО этого типа в кластере заполнены электронами (как показано выше, тот же результат получен в расчетах РМХ). Так в данном случае получает обоснование правило $2n+2$ (наличие n связывающих P_p^π - и одной связывающей S_s^σ -МО в кластере). Выражение для энергии связи в кластере, согласно модели Стоуна, содержит произведение вида $Af(\omega)$, где $f(\omega)$ зависит

только от углового расстояния между соседними атомами на поверхности сферы, а фактор A есть отношение числа ребер кластера к числу его вершин и максимален для *клозо*-полиэдра с треугольными гранями. В этом случае предпочтительность кластерных *клозо*-структур также оказывается обоснованной.

На первый взгляд, схема Стоуна не имеет отношения к топологии, поскольку в ней используется хорошо разработанная в квантовой механике модель сферической оболочки. Однако из факта приложимости к произвольной полиэдрической молекуле систематики МО в соответствии со значением орбитального квантового числа l идеализированной сферически симметричной системы, по-видимому, следует, что симметрия модели сама по себе не имеет здесь решающего значения и в некотором смысле лишь усложняет описание связывания, порождая большое число мультиплетов. В работе [41] подчеркивается родство модели сферической оболочки с другими простыми моделями систем с электронной дelokализацией — такими, как линейный потенциальный ящик для сопряженных полиенов и замкнутое проводящее кольцо для циклических π -систем. Последняя модель является чисто топологической: действительно, правило Хюккеля проще всего вывести для идеального кольцевого потенциального ящика симметрии $D_{\infty h}$ (нижний невырожденный Σ_u -уровень и бесконечная последовательность дважды вырожденных Π -, Δ - и т. д. уровней требуют наличия $4n+2$ π -электронов в системе со спаренными спинами), однако оно справедливо для всех плоских ароматических молекул сколь угодно низкой симметрии и обусловлено именно свойством замкнутости π -электронной системы. Аналогично и адекватность модели Стоуна для описания кластеров обусловлена, по-видимому, такими ее свойствами, как замкнутость трехмерной электронной оболочки кластера, ее однородная проводимость и наличие внутренней полости (отметим, что те же свойства суперароматического кластера с дополнительным предположением о числе скелетных орбиталей использованы в работах Кинга и Роурея).

При анализе кластерных МО Стоун не рассматривает последствий появления открытых граней в полиэдре (т. е. нарушения заложенного в модель принципа равномерного распределения атомов по сфере), и в

сущности предлагает одно и то же правило $2n+2$ для всякого кластера, начиная с двухатомной молекулы (в качестве примера в [41] рассмотрена молекула N_2). Несмотря на использование сложного математического аппарата, схема включает и существенно качественные соображения, в ряде случаев призванные объяснить расхождение предсказываемого и истинного числа валентных электронов в молекуле. Особый интерес представляет положение о малом взаимодействии МО, локализованных в разных областях полиэдра (внутренних, поверхностных и экзополитических), которое фактически соответствует рассмотренному выше постулату о разделении МО кластера на подсистемы (с тем, однако, отличием от работ [2] и [40], что у Стоуна этот постулат оказывается расчетным фактом, вытекающим из предложенной модели). Разделение МО, относящихся к топологически различным областям кластера, подтверждается в настоящее время и экспериментально [9]; однако квантовая химия, по-видимому, пока не имеет математических методов, пригодных для анализа этого чрезвычайно интересного явления.

Итак, качественные схемы МО позволяют не только упорядочить экспериментально наблюдаемые в химии кластеров закономерности, но и достичь существенного прогресса в понимании причин этих закономерностей. Можно далее отметить, что своих основных успехов теоретическое описание достигло для кластеров, подчиняющихся правилу $2n+2$, которые сейчас рассматривают как трехмерные сверхароматические системы с преобладанием многоцентрового связывания. Однако правила подсчета электронов, выведенные для таких систем, оказываются применимыми лишь к ограниченному кругу каркасных соединений. В следующей главе рассмотрены некоторые конкретные структуры металлокластеров с целью более определенного установления границ применимости изложенных выше качественных теоретических схем строения.

III. СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Трех- и четырехъядерные кластеры⁵

В этих наиболее простых многоядерных производных все связи металл — металл можно считать двухэлектронными двухцентровыми; поэтому магические числа валентных электронов кластера легко определяются по правилу ЭАН (см. рис. 1). Связывающие и разрыхляющие (относительно атомов металла) МО в таких кластерах, конечно, остаются делокализованными по всему полиэдру, однако их можно выразить математически в виде комбинации локализованных двухэлектронных двухцентровых взаимодействий. Правилу ЭАН подчиняется большое число трех- и четырехъядерных кластеров переходных элементов VI—VIII групп с карбонильными и η -олефиновыми лигандами (см. например, [1, 2]).

В данном обсуждении, однако, нас будут интересовать именно те кластеры, которые не соответствуют наиболее распространенным магическим числам и по этой причине реже рассматриваются в работах обзорного характера. Некоторые представители весьма многочисленной группы таких соединений собраны в табл. 1, где приведены также основные характеристики кластерного фрагмента в молекуле. Сравнение расстояний $M-M$ в кластере и в кристаллической решетке металла не дает однозначного критерия существования (и тем более кратности) связи металл — металл, однако суммы радиусов атомов металлов по Полингу также приведены в табл. 1 для характеристики общих тенденций изменений межатомных расстояний.

Трех- и четырехъядерные комплексы переходных металлов, не подчиняющиеся правилу ЭАН, условно можно разделить на три неравноценные группы. Первую, наиболее малочисленную из них, составляют

⁵ Электронное строение трехъядерных металлоциклов подробно рассмотрено в обзоре Губина С. П. (см. с. 529 настоящего выпуска журнала).

Некоторые трех- и четырехъядерные кластеры, не подчиняющиеся правилу ЭАН *

Формула	$N_{\text{вал}}$	$k_{\text{M-M}}$	$R(\text{M-M}), \text{\AA}$	$R^{\text{M}}, \text{\AA}$	Ссылки
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$	46	3	2,81; 2,68	2,67	[44]
$\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$	56	6	2,91	2,74	[45]
$\text{Cr}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$	63	6	2,46	2,49	[46]
$[\text{Re}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{3-}$	42	3	2,48	2,74	[49]
$[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$	42	3	2,75	2,74	[50]
$[\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$	36	3	2,39	2,74	[51]
$\text{Pd}_3(\text{SO}_2)_2[\text{CN}(\text{трет-Bu})]_5$	42	3	2,74	2,75	[53]
$\text{Pt}_3\text{H}_6[\text{P}(\text{трет-Bu})_3]_3$	42	3	2,82	2,77	[54]
$\text{Pt}_3[\text{CN}(\text{трет-Bu})]_6$	42	3	2,63	2,77	[55]
$\text{Pt}_3(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_4$	44	3	2,71	2,77	[56]
$\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$	44	3	2,72	2,75	[57]
$\text{Pt}_4\text{H}_8[\text{P}(\text{трет-Bu})_3]_4$	50	6	2,67; 2,80	2,77	[54]
$\text{Pt}_4\text{H}_8[\text{P}(\text{изо-Pr})_2\text{Ph}]_4$	56	6	2,87; 3,08	2,77	[54]
$[\text{Pd}_4(\text{phen})_4(\text{CO})]_2^{4+}$	56	6	2,72; 2,89	2,75	[58]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$	58	5	2,76	2,75	[57]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$	58	5	2,76	2,77	[59]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_4$	60	6	2,78	2,75	[60]
$\text{Cu}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$	48	4	2,42	2,55	[65]
$\text{Cu}_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_4$	48	4	2,44	2,55	[66]
$\text{Ag}_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_4$	48	4	2,74	2,88	[67]
$\text{Cu}_4[\text{O}(\text{трет-Bu})]_4$	56	0	2,71	2,55	[68]
$[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$	64	0	2,76	2,55	[69]
$\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\text{Py}_4$	72	0	2,69	2,55	[70]
$[(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{AuCl}]_4$	56	4	3,30	2,88	[71]
$\text{Au}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{PPh}_3)_4$	58	6	2,74	2,88	[72]

Обозначения: $k_{\text{M-M}}$ — число связей металл — металл в кластере, $R(\text{M-M})$ — среднее расстояние металл — металл, R^{M} — сумма металлических радиусов по Полингу [43].

кластеры типа $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$, в которых последствия отклонения от ЭАН легко интерпретировать, оставаясь в рамках того же правила. Так, малое расстояние Os—Os (2,680 Å) в $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$ можно приписать двойной связи металл — металл; связям Re—Re (2,913 Å) в $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ и Ni—Ni (2,464 Å) в $\text{Cr}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$ можно приписать кратности 4/3 и 3/4 соответственно; действительно, в 60-электронном дианионе $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_6]^{2-}$ среднее расстояние Re—Re (3,111 Å) на 0,20 Å больше наблюдаемого в $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ [47]. Ситуация с производным никеля несколько сложнее, поскольку в 60-электронном кластере $\text{Cr}_4\text{Co}_4\text{H}_4$ средняя длина связей Co—Co равна 2,467 Å [47], а ковалентные радиусы атомов Co и Ni близки; существуют и другие электроноизбыточные производные никеля, например никелецен, в которых наличие «лишних» электронов не приводит к структурно значимому разрыхлению связей. Представляя собой несчастый пример исключения, подтверждающего правило, кластеры $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$ и $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ регулярно упоминаются в теоретических работах [2, 23, 25].

Гораздо реже обсуждаются в литературе, посвященной электронному строению кластеров, трехъядерные (рис. 6) комплексы второй группы, с галогенидными и халькогенидными лигандами типа $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ [49] или $[\text{W}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{OH}_2)_3]^{4+}$ [50]. Число валентных электронов в этих кластерах (42e) формально согласуется с существованием двойных связей $\text{M}=\text{M}$, однако такие связи в $[\text{Re}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{3-}$ на 0,4 Å короче связи Re—Re в биядерном кластере $\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ (2,896 Å [52]), которая, если судить по общему числу электронов в молекуле, тоже может считаться двойной. По «неорганической» (см. с. 557) схеме подсчета электронов в рассматриваемых трехъядерных комплексах также предполагают [49] наличие двойных связей. Синтезированы и еще более электронодефицитные кластеры, например $\text{Re}_3\text{Cl}_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$, в котором треугольный фрагмент $\text{Re}_3(\mu_2\text{-Cl})_3$, согласно подсчету по «неорганической» схеме, также содержит двойные связи Re=Re длиной 2,384—2,389 Å. Одна-

ко по «металлоорганической» схеме подсчета, исходя из общего числа валентных электронов, этим же связям следует приписать кратность 3. Предоставляя известные удобства при обсуждении электронного строения, существование двух несовпадающих по выводам схем подсчета электронов все же показывает, что описание химической связи в кластерах с галогенидными и халькогенидными лигандами в настоящее время не вполне разработано.

Третья и наиболее разнообразная группа «неправильных» трех- и четырехъядерных кластеров состоит из производных Pd, Pt и металлов подгруппы Cu. В отличие от галогенидных комплексов эти кластеры в последнее время привлекли внимание теоретиков [23, 33, 35], однако говорить о разработке схемы подсчета электронов для них представляется пока преждевременным. Эмпирически в производных Pd и Pt можно установить некоторые аналоги магических чисел — обычно меньшие, чем в соответствующих комплексах металлов середины переходного ряда, подобно тому, как в моноядерных производных этих элементов 16-электронная оболочка устойчивее 18-электронной. Известны 42- и 44-электронные трехъядерные комплексы Pt и Pd, 56-электронные тетраэдрические кластеры, 58-электронные с конфигурацией «бабочки» (табл. 1). Ситуация осложняется частым отклонением и от этих эмпирических магических чисел. Так, существуют 50-электронный тетраэдрический $Pt_4H_2[P(трет-Bu)_3]_4$, 60-электронный тетраэдрический $Pd_4(CO)_6[P(н-Bu)_3]_4$ кластеры (последний, помещенный в табл. 1 в противоречии с ее заголовком, подчиняется правилу ЭАН, что в классе производных Pd и Pt представляет скорее исключение). Полагая в пятиядерном кластере $Pt_5(CO)_6(PPh_3)_4$ (рис. 7) экзополіэдрические связи Pt—Pt двухэлектронными двухцентровыми, получим еще одно магическое число — 58 \bar{e} на тетраэдр Pt_4 [61].

Термодинамически устойчивые кластеры Pd и Pt способны, кроме того, расширять координационную сферу атома металла, реагируя в мягких условиях с металлической ртутью или ее производными. Так, были получены битетраэдрический кластер $\{[Ph(изо-Pr)_2P]_3Pt_2(CO)_3Hg\}_2$ (рис. 8), 54- или 53-электронный в зависимости от того, считать или не

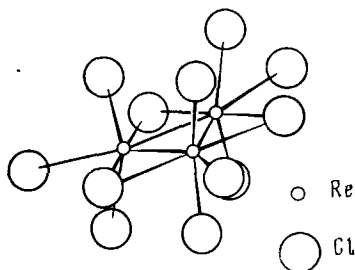


Рис. 6. Структура кластера $[Re_3(\mu_2-Cl)_3Cl_6]^{3-}$ [49]

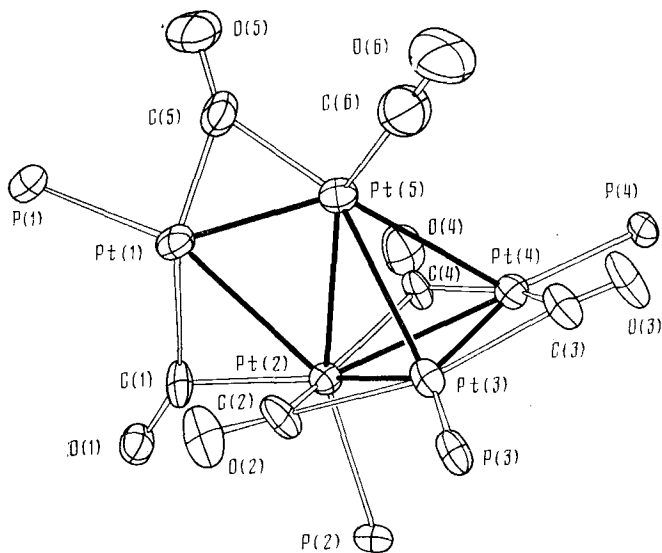


Рис. 7. Молекула $Pt_5(CO)_6(PPh_3)_4$ (фенильные заместители не показаны) [61]

считать контакт Hg...Hg длиной 3,225 Å химической связью [62], ком-мо-кластер сэндвичевого типа $[L_3Pt_3(\mu_2-L)_3]_2Hg$ (где $L=Me_2C_6H_3NC$) [63] и реберно-конденсированный кластер $Pd_4Hg_2Br_2(\mu_2-CO)_4(PEt_3)_4$ [64], электронное строение которых трудно интерпретировать на существующем уровне теоретических представлений.

Еще менее поддаются классификации структуры четырехъядерных комплексов Cu, Ag и Au. Для производных меди характерно существование плоского четырехугольника M_4 , проявляющего в ферроценильном

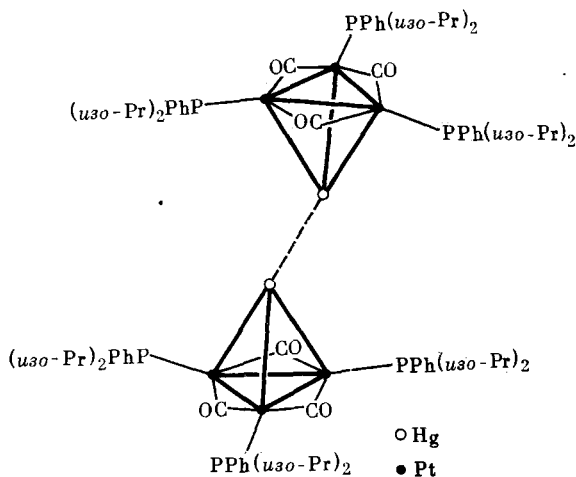


Рис. 8. Кластер $\{[Ph(u3o-Pr)_2P]_3Pt_3(CO)_3Hg\}_2$ (углеводородные фрагменты не показаны) [62]

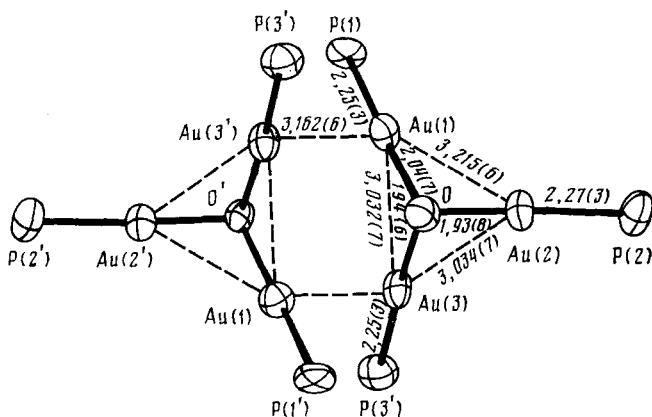


Рис. 9. Структура катиона $[(Ph_3PAu)_3O]^{2+}$ [74] (фенильные заместители не показаны)

производном $Cu_4(C_5H_4FeC_5H_4R)_4$ ($R=CH_2NMe_2$) [66] (и его Ag-аналоге [67]) склонность к образованию четырех дополнительных связей $M...Fe$. Расстояние $Cu-Cu$ в 56-электронном кластере $Cu_4[O(trer-Bu)]_4$ (параллелограмм) и 64-электронном кластере $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ (тетраэдр) при этом больше, чем в формально 72-электронном комплексе $Cu_4(\mu_3-I_4)Pu_4$, где по правилу ЭАН связи металл — металл отсутствуют. Расстояния $Cu-Cu$ в изоэлектронных кубаноподобных кластерах последнего типа варьируют в пределах 2,65—3,21 Å [70]. Контакты $Cu-Cu$ длиной 2,6—2,8 Å обычно не принято считать соответствующими непосредственному взаимодействию металл — металл [68—70].

В некоторую противоположность этому производные золота определенно проявляют склонность к слабому «вторичному» взаимодействию $Au...Au$ на расстояниях 3,0—3,5 Å, наблюдаемому, например, в $[C_5H_9NAuCl]_4$ [71]. В структуре $Au_4(\mu_2-I)_2(PPh_3)_4$ присутствует 58-электронный тетраэдр Au_4 , а в пятиядерном дикатионе $[Au_5(PPh_2CH_2PPh_2)_3]^{2+}$

$\cdot\text{CN}(\text{PPh}_2)_2]^{2+}$ формально 56-электронный тетраэдр Au, одной из своих вершин связан с 14-электронным линейно координированным атомом Au [73]. Наконец, два 42-электронных катиона $(\text{LAu})_3\text{Э}^+$ в серии димеров вида $[(\text{LAu})_3\text{Э}]_2^{2+}$ (где $\text{L}=\text{PPh}_3$, Э — атом халькогена [74, 75]) связаны в пары вторичными взаимодействиями Au...Au на расстояниях 3,15—3,40 Å (рис. 9).

На основании рассмотренного материала, по нашему мнению, можно предположить, что трех- и четырехъядерные кластеры постпереходных металлов, палладия и платины в целом не обнаруживают однозначной связи между геометрическими характеристиками существующих в их молекулах полиэдров и числами валентных электронов.

2. Тригонально-бипирамидальные кластеры

Фрагмент тригональной бипирамиды считается первым «уэйдовским» *клозо*-полиэдром и как таковой существует в структуре ряда кластеров, удовлетворяющих правилу $2n+2$ (табл. 2, левая половина). В соответствии с этим правилом, имеющие 12 скелетных электронов кластеры, построенные из атомов переходных или непереходных элементов, представляют собой аналоги *клозо*-карборана $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ (рис. 10). Особенностью структур тригонально-бипирамидального типа является, однако, их промежуточное положение между полиэдрами с локализованными и с многоцентровыми связями, поскольку тригональную бипирамиду равным образом можно рассматривать как одношапочный тетраэдр, для локализованного связывания в котором также требуется 12 электронов. Вследствие этого к смешанным тригонально-бипирамидальным кластерам иногда, относят, например, производные типа $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{NMe}$ с тетраэдром M_4 , координированным по треугольной грани μ_3 -NMe-лигандом, «бабочкой» M_4C или M_4N с включенным в нее атомом неметалла или с треугольником M_3 и двумя μ_3 -X-лигандами.

Своего рода пограничное положение тригонально-бипирамидальных структур выражается также в существовании среди них значительного числа исключений из правила $2n+2$ (правая половина табл. 2), причем, в отличие от треугольных и тетраэдрических (см. предыдущий раздел) или октаэдрических кластеров (см. следующий раздел), эти исключения в настоящее время нельзя с уверенностью связать с наличием в полиэдре атомов постпереходного элемента. Смешанные кластеры $[\text{PtRh}_4(\text{CO})_{12}]^2$ (12 $\bar{\epsilon}$) и $[\text{PtRh}_4((\text{CO})_{14})]^{2-}$ (16 $\bar{\epsilon}$) обнаруживают, например, изомерию кластерного ядра, в котором атом Pt занимает, соответственно, апикальную или экваториальную позиции.

Особенности тригонально-бипирамидальных комплексов заставили предположить для них существование двух магических чисел — 12 и 16 скелетных электронов, или (для кластеров из атомов переходных металлов), 72 и 76 валентных электронов [22, 88]. Экспериментально наблюдаемое удлинение экваториально-апикальных связей металл — металл по

ТАБЛИЦА 2

Примеры тригонально-бипирамидальных кластеров *

Формула	$N_{\text{ск}}$	Ссылки	Формула	$N_{\text{ск}}$	Ссылки
$\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5$	12	[76]	$\text{Ph}_3\text{PAuRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}$	10	[83]
Sn_5^{2-}	12	[77]	$\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{Co}(\mu_3\text{-S})_2[\mu_2\text{-S}(\text{трет-Bu})](\text{CO})_2$	10	[84]
$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	12	[78]	$\text{Cp}_5\text{V}_5\text{O}_6$	14	[85]
$[\text{PtRh}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$	12	[79]	$\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})_2$	14	[86]
$\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-NMe})$	12	[80]	$[\text{RuIr}_4(\text{CO})_{15}]^{2-}$	16	[79]
$\text{HRu}_4\text{N}(\text{CO})_{11}\text{P}(\text{OMe})_3$	12	[81]	$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$	16	[87]
$[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$	12	[82]	$[\text{PtRh}_4(\text{CO})_{14}]^{2-}$	16	[79]
			$\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2$	17	[88]

* $N_{\text{ск}}$ — число скелетных электронов в кластере.

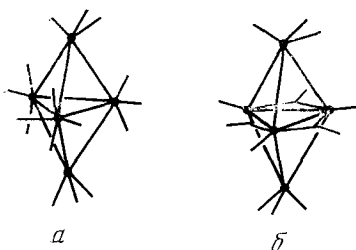


Рис. 10

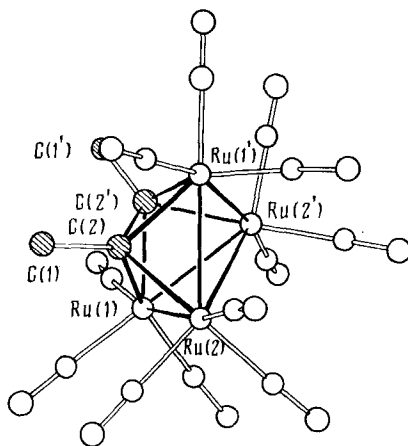


Рис. 11

Рис. 10. Примеры «уэйдовского» (а) и «неуэйдовского» (б) тригонально-бипирамидальных кластеров, и числа скелетных электронов в них: а — $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$, 12 е; б — $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$, 16 е

Рис. 11. Структура $\text{Ru}_4\text{C}_2\text{Me}_2(\text{CO})_{12}$ [92]

сравнению с экваториально-экваториальными в 76-электронных производных объяснено с помощью расчета РМХ [22]. Однако, как видно из табл. 2, существуют и кластеры с 10 и 14 скелетными электронами. Среди полиядерных комплексов металлов подгруппы Fe и Co тригонально-бипирамидальные производные встречаются значительно реже, чем октаэдрические.

3. Производные октаэдрических кластеров

Для октаэдрических кластеров переходных металлов подгруппы Fe и Co с карбонильными лигандами, часть из которых может быть замещена на другие «мягкие» лиганды (η^n -олефиновые, фосфиновые, нитрозильные), правило $2n+2$ выполняется наиболее строго. Примеры табл. 3 показывают, что в этих кластерах полиэдр может состоять из атомов различных элементов (в частности, интересен гетероядерный комплекс $\text{Ru}_4\text{C}_2\text{Me}_2(\text{CO})_{12}$ (рис. 11), в котором «бабочка» $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ построена до октаэдра ацетиленовым лигандом сложной мостиковой функции) [92] или может включать в полость полиэдра атом C или H. Следует отметить, что по 14 скелетных электронов имеют даже кластер титана $\text{Cr}_6\text{Ti}_6\text{O}_8$ с μ_3 -оксомостиками и гетероядерный карбидный кластер

ТАБЛИЦА 3

«Уэйдовские» октаэдрические кластеры переходных металлов IV—VIII групп и их производные

Формула	$N_{\text{вал}}$	$N_{\text{ск}}$	$R(\text{M}—\text{M}), \text{\AA}$	$R^{\text{M}}, \text{\AA}$	Ссылки
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	86	14	2,78	2,68	[13]
$[\text{Co}_6\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$	86	14	2,58	2,48	[89]
$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_3)$	86	14	2,88	2,65	[90]
$\text{Cr}_6\text{Ti}_6\text{O}_8$	86	14	2,89	2,98	[91]
$\text{Ru}_4\text{C}_2\text{Me}_2(\text{CO})_{12}$	66	14	2,75	2,65	[92]
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Au}_2\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}$	86	14	2,92 (Fe—Au) 2,65 (Fe—Fe) 3,02 (Au—Au)	2,88 (Au) 2,49 (Fe)	[93]
$\text{HFe}_5\text{N}(\text{CO})_{14}$	74	14	2,58	2,49	[95]
$\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}\text{NCMe}$	76	16	2,85	2,65	[96]
Cr_6Ni_6	90	18	2,42	2,49	[97]
$[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$	90	18	2,62	2,49	[98]

$(Et_3PAu)_2Fe_4C(CO)_{12}$, отличаясь этим от большинства исследованных полиядерных соединений металлов начала и конца переходных рядов. Известны также пятиядерные *нидо*- и *арахно*-производные, которые могут быть синтезированы из октаэдрических кластеров. Так, 14-электронная тетрагональная пирамида может быть получена при снятии одной вершины октаэдра (это открывает общий путь синтеза гетероядерных кластеров в результате последующего введения на место недостающей вершины атомов других переходных элементов [94]), а 16-электронный *арахно*-кластер можно получить присоединением к соответствующим *нидо*-производным двухэлектронных доноров (рис. 12).

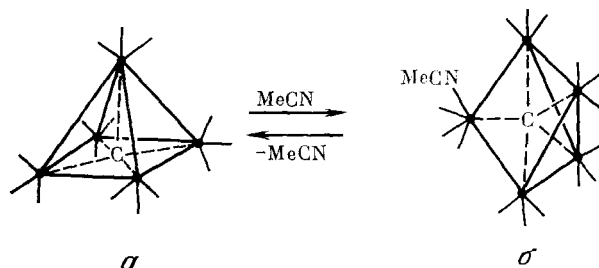


Рис. 12. Взаимные переходы карбидных *нидо*- и *арахно*-кластеров рутения: а — $Ru_5C(CO)_{15}$, 14 e^- ; б — $Ru_5C(CO)_{15}(MeCN)$ 16 e^-

Исключение из правила Уэйда составляют циклопентадиенильный кластер никеля Cr_6Ni_6 (известен также его монокатион [97]) и кластер железа [98] с фосфиновыми и μ_3 -сульфидными лигандами $Fe_6S_8(PEt_3)_8$, обнаруживающие существенное разрыхление связей металл — металл. Интересно отметить, что для никеля, в отличие от его аналогов по периодической системе, довольно характерны электроноизбыточные кластеры ($Cr_4Ni_4H_3$ [46], $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ [87], Cr_6Ni_6 [97]).

Среди октаэдрических кластеров существует и большое число «неуэйдовских» производных, включающих, в частности, галогенидные комплексы переходных металлов III—VI групп (табл. 4). В этих кластерах, отличающихся фиксированной конфигурацией лигандного окружения относительно металлополиэдра, распространены мотивы $M_6(\mu_2-X)_{12}$ и $M_6(\mu_3-X)_8$, где атомы галогена образуют мостики соответственно по всем ребрам или по всем граням октаэдра с дополнительной апикальной координацией лигандов по его вершинам. Качественное описание химической связи в кластерном ядре таких соединений проводится обычно по «неорганической» схеме подсчета электронов, не совпадающей с принятой в настоящем обзоре «металлорганической» схемой.

Попытка объединить два подхода сделана Уэйдом [2] на основе предположения об участии в скелетном связывании в «неуэйдовских» кластерах четырех АО от каждого атома металла. Связи в модельных

ТАБЛИЦА 4

Кластерные галогениды переходных металлов

Формула *	$N_{\text{гал}}$	$R(M-M), \text{\AA}$	$R^M, \text{\AA}$	Ссылки
$Zr_6(\mu_2-I)_{12}$	72	3,20	3,13	[99]
$[Nb_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6]^{2-}$	74	3,02	2,85	[100]
$Nb_6(\mu_2-Cl)_{12}(Cl_{4/2})$	75	2,92	2,85	[101]
$[Ta_6(\mu_2-Cl)_{12}(CN)_6]^{4-}$	76	2,93	2,85	[102]
$W_6(\mu_2-Cl)_{12}Cl_6$	78	2,92	2,74	[103]
$[Nb_6(\mu_3-I)_8(I_{6/2})]^-$	80	2,83	2,85	[104]
$[Mo_6(\mu_3-Cl)_8Br_6]^{2-}$	84	2,62	2,72	[105]

* Дробные индексы соответствуют соединениям, в кристаллах которых вершины двух соседних кластеров соединены мостиковыми галогенидными лигандами.

кластерах $[\text{Nb}_6(\mu_2\text{-Cl})_{12}]^{2+}$ и $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8]^{4+}$ при этом полагают соответственно двухэлектронными трехцентровыми (восемь связей, $16\bar{e}$) или двухэлектронными двухцентровыми (12 связей, $24\bar{e}$). Помимо уменьшения предсказательной способности такой модели вследствие введения в однотипные соединения связей разной степени локализации, следует отметить, что формальное разделение зарядов в молекуле позволяет выделить кластерные фрагменты указанных типов далеко не во всех существующих октаэдрических металлокомплексах с галогенидными лигандами.

Подсчет валентных электронов в металлополиэдрах соединений, перечисленных в табл. 4, позволяет предположить, что характерной чертой

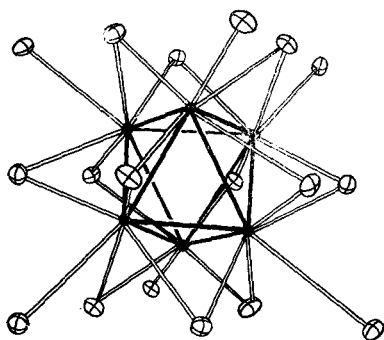


Рис. 13

Рис. 13. Кристаллическая структура $\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}$ (« ZrCl_2 »). Выделен металлополиэдр; атомы Cl экваториального пояса координируют вершины соседних октаэдрических кластеров

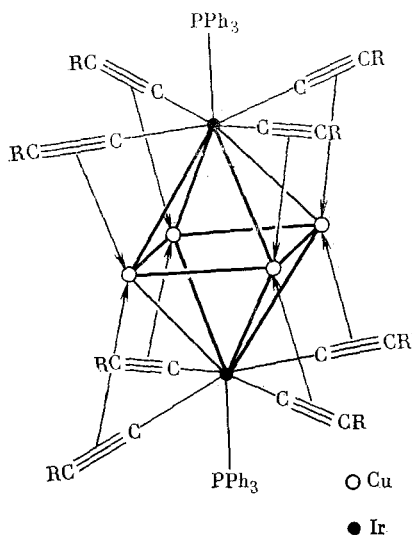


Рис. 14

Рис. 14. Кластер $\text{Ir}_2\text{Cu}_4(\sigma, \eta\text{-C}_2\text{Ph})_8(\text{PPh}_3)_2$

этих многоядерных комплексов является не существование иных, чем в карбонильных кластерах, магических чисел (при имеющемся объеме экспериментального материала они могли бы быть найдены эмпирически), а, скорее, отсутствие магических чисел как таковых. Причина этого, по нашему мнению, может состоять в «сверхэлектрондефицитности» кластерных производных металлов начала переходных рядов, вследствие которой соответствующий металлополиэдр оказывается координационно насыщенным еще до того, как исчерпана его способность принимать поставляемые лигандами электроны, т. е. раньше, чем будут заполнены все его низкоэнергетические ВМОК. Следует отметить, что кластер $\text{Cr}_6\text{Ti}_6\text{O}_8$ с многоэлектронными лигандами удовлетворяет правилу $2n + +2$ [91].

Еще одной особенностью кластерных галогенидов переходных металлов является нарушение принципа равномерного заполнения лигандами координационной сферы металлополиэдра, справедливого для соответствующих карбонильных аналогов [6]. Так, в структуре $\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}$, где $\mu_2\text{-Cl}$ -лиганды экваториальной части координационной оболочки дополнительно координированы по вершинам соседних октаэдров, наблюдается послойное расположение Cl-лигандов (рис. 13). Рассмотренные структурные мотивы распространены и в неорганических кластерах с халькогенидными лигандами (фазах Шевреля); известны металлооктаэдры и со смешанным галогенидно-халькогенидным лигандным окружением.

Еще одну группу неуэйдовских октаэдрических кластеров, по аналогии с не соответствующими правилу ЭАН трех- и четырехъядерными

Шестиядерные кластеры постпереходных элементов

Формула	$N_{\text{вал}}$	$N_{\text{ск}}$	$R (M-M), \text{\AA}$	$R^M, \text{\AA}$	Ссылки
$\text{Ir}_2\text{Cu}_4 (\sigma, \pi\text{-C}\equiv\text{CPh})_8 (\text{PPh}_3)_2$	90	18	2,74 (Cu—Cu) 2,87 (Cu—Ir)	2,52 (Cu) 2,71 (Ir)	[106]
$\text{H}_6\text{Cu}_6 (\text{PPh}_3)_6$	84	12	2,60	2,55	[107]
$\text{Cu}_6 (o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4 (\mu_2\text{-Br})_2$	84	12	2,61	2,55	[108]
$\text{Cu}_6 (o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4 (\mu\text{-C}_2\text{Ph})_2$	80	8	2,58	2,55	[109]
$\{\text{Ag}_6 [\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]_6\}^{6-}$	96	24	3,01	2,88	[110]
$[\text{Au}_6 (\text{PTol}_3)_6]^{2+}$	76	4	3,02	2,88	[30]
$\text{Au}_6 (\text{PPh}_3)_4 [\text{Co}(\text{CO})_4]_2^*$	76	4	2,75	2,88	[111]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_3 (\mu_3\text{-O})]_2^{2+}$	84	12	3,11	2,88	[74]

* Фрагменты $\text{Co}(\text{CO})_4$ выступают в роли лигандов, образуя экзополлиэдрические связи Au—Co.

структурами, составляют производные постпереходных металлов. Структурные исследования для данного класса полиядерных соединений пока немногочисленны, однако можно видеть (табл. 5), что, как и в кластерных галогенидах металлов начала переходных рядов, приходится говорить скорее об отсутствии магических чисел, чем о заметной предпочтительности тех или иных электронных конфигураций. Характерными лигандами для элементов подгруппы меди становятся амминовые, фосфиновые и σ -арильные (реже алкильные) группировки.

Так, кластер $\text{Ir}_2\text{Cu}_4 (\text{C}_2\text{Ph})_8 (\text{PPh}_3)_2$ (рис. 14) содержит 18 скелетных электронов, если каждый σ, π -ацетиленидный лиганд считать донором пяти электронов, или оказывается сверхэлектронодефицитным, если считать эти лиганды поставляющими по три электрона (что более принято в случае одноцентровой π -координации алкинов). Задача объяснения не согласующегося с расчетными данными факта существования октаэдрического $[\text{Au}_6 (\text{PTol}_3)_6]^{2+}$ (Tol — *para*-толил) и изоэлектронного ему битетраэдрического $\text{Au}_6 (\text{PPh}_3)_4 [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ еще более затрудняется наличием аналогичной последнему кластеру битетраэдрической конфигурации у рассмотренного выше 82-электронного полиэдра в $\text{Pd}_2\text{Hg}_2\text{Br}_2 \cdot (\text{CO})_4 (\text{PEt}_3)_4$. В то же время дикатионы вида $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{E}]_2^{2+}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ см. рис. 9), изоэлектронные октаэдрическим кластером меди $\text{H}_6\text{Cu}_6 (\text{PPh}_3)_6$ и $\text{Cu}_6 (o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4 (\mu_2\text{-Br})_2$, содержат открытый трициклический каркас Au_6 . Наконец, в структуре $\{\text{Ag}_6 [\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]_6\}^{6-}$ [110] присутствуют искаженные октаэдры Ag_6 с контактами $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ длиной 3,01 и 3,74 Å, вообще характерными для полиядерных соединений серебра, которые обычно содержат сложные многоатомные каркасы.

Подсчет скелетных электронов в достаточно представительных группах кластеров октаэдрического строения на основе различных переходных и постпереходных элементов позволяет установить, таким образом, закономерный характер электронной структуры в производных металлов середины переходных рядов и видимое отсутствие закономерностей такого рода в кластерах элементов начала и конца переходных рядов. Причины невыполнения правила магических чисел $(2n+2)$ для элементов слева и справа от Fe и Co и их аналогов, очевидно, различны, но сам факт такого поведения металлокластеров, по нашему мнению, вскрывает тесную связь правил $2n+2$ и ЭАН, поскольку области применимости этих двух правил в ряду переходных элементов практически одинаковы.

4. Кластеры на основе полиэдров средних размеров

К этой группе полиядерных соединений мы отнесем металлокластеры, содержащие полиэдры M_n с числом вершин n от 7 до 12. Большая часть таких кластеров представлена производными осмия и родия; исследованы также соединения Co, Pd и Au. В табл. 6 приведены примеры таких кластеров; числа валентных электронов в них сопоставлены с найденными по правилу $2n+2$ и вычисленными по схеме ВМОК в работах

Кластеры средних размеров

Формула	Опорный полиэдр	Число шапок	$N_{\text{вал}}$	$N_{\text{вал ВМОК}}$	$N_{\text{ск}}$	$N_{(2n+2)}^{\text{К}}$	Ссылки
$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$	октаэдр	1	98	98	14	14	[112]
$[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$	то же	2	110	110	14	14	[113]
$[\text{Re}_8\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$	»	2	110	110	14	14	[114]
$[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$	»	4	134	140	14	14	[29]
$\text{Pd}_7(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_7$	»	1	98	98	14	14	[116]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_6$	»	4	136	140	16	14	[60]
$\text{Hg}_5\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}$	»	4	132	140	12	14	[117]
$[\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{24}\text{H}]^{3-}$	»	6	160	160	16	14	[118]
$[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$	два октаэдра с общей гранью	0	122	124	14	14	[121]
$[\text{Ru}_{10}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$	два октаэдра с общим ребром	0	138	130	18	18	[122]
$[\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{23}]^{3-}$	три октаэдра с общими гранями	0	148	—	16	14	[124]
$[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$	тетрагональная антипризма	1	130	130	22	22	[125]
$[\text{Rh}_{10}\text{S}(\text{CO})_{22}]^{2-}$	то же	2	142	142	22	22	[127]
$[\text{Sn}_9\text{I}]^{3-}$	»	2	42	—	22	22	[128]
$[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}\text{C}]^{2-}$	»	0	114	114	18	22	[129]
$[\text{PtRh}_{10}\text{N}(\text{CO})_{21}]^{3-}$	тригональная призма	5	150	146	18	20	[132]
$[\text{Bi}_9]^{5+}$	то же	3	40	—	22	20	[133]
$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$	икосаэдр	0	170	170	26	26	[135]

Обозначения: $N_{\text{вал}}$ — число валентных электронов в кластере, $N_{\text{вал ВМОК}}^{\text{гал}}$ — число валентных электронов, рассчитанное по схеме Лауэра; $N_{\text{ск}}$ — число скелетных электронов в кластере, $N_{2n+2}^{\text{ск}}$ — число скелетных электронов, предсказываемое правилом Уэйда.

[22—24]. Среди рассматриваемых соединений можно выделить несколько типов структур, различающихся «опорными» полиэдрами, которые могут иметь одну или несколько шапок. Полиэдры каждого типа мы будем рассматривать далее в порядке усложнения их опорного многогранника.

а) Октаэдры с центрированными гранями

Кластеры данного типа не имеют аналогий в структурах боранов и карборанов. Согласно схеме $2n+2$, добавление к октаэдрическому кластеру шапки (т. е. вершины, центрирующей треугольную грань) не приводит к увеличению числа скелетных электронов октаэдра. В соответствии с этим в известных кластерах металлов — аналогов Mn, Fe и Co со структурой одно-, двух- и четырехшапочного октаэдра соблюдается магическое число скелетных электронов $N_{\text{ск}}=14$. Электронное строение десятиядерного кластера $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ [29], не интерпретируемое в рамках схемы ВМОК на основании результатов расчетов РМХ, в действительности строго соответствует правилу Уэйда, что подтверждается в серии недавно выполненных работ по производным кластеров этого типа [115].

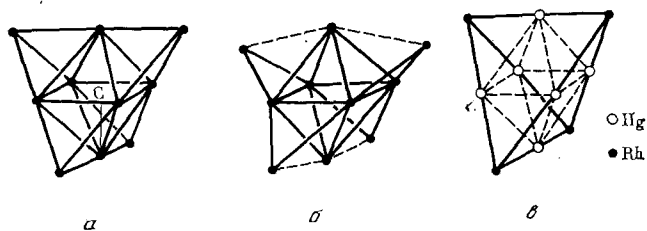


Рис. 15. Десятивершинные кластеры с четырехшапочным октаэдром из атомов металла, и числа скелетных электронов в них: а — $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, 14 е⁻ [29]; б — $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6$, 16 е⁻ [60]; в — $\text{Hg}_5\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}$, 12 е⁻ [117]

В аналогичных производных палладия уже появляются отклонения от правила Уэйда: наблюдаемое «раскрывание шапок» требует появления сверх замкнутой электронной конфигурации двух дополнительных электронов в $\text{Pd}_7(\text{CO})_7(\text{PMe}_3)_7$ и восьми электронов в $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_6$, что не соответствует реальным числам валентных электронов в этих кластерах. Число $N_{\text{вал}}=160$ в двенадцатиатомном кластере $[\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{24}\text{H}]^{3-}$ [118] соответствует не отвечающему правилу $2n+2$ числу $N_{\text{ск}}=16$, однако воспроизводится в схеме ВМОК; в настоящее время не вполне ясно, являются ли наблюдаемые искажения тригонально-антипризматического типа внутреннего октаэдра Pd_6 результатом отклонения от уэйдовского магического числа $N_{\text{ск}}=14$. В случае кластера $\text{Hg}_6\text{Rh}_4(\text{PMe}_3)_{12}$ установление корреляции между числом электронов и геометрическими характеристиками полиэдра представляет собой еще более трудную задачу. Примеры десятиатомных кластеров (рис. 15) еще раз иллюстрируют потерю предсказательной способности правила Уэйда для кластеров металлов конца переходного ряда.

6) Полиоктаэдрические кластеры

На кластеры, состоящие из двух или нескольких многогранников, имеющих общие вершины (коммо-кластеры, полиэдры с общим ребром и общей гранью), по-видимому, можно распространить правило $2n+2$ (при условии его справедливости для составляющих многогранников),

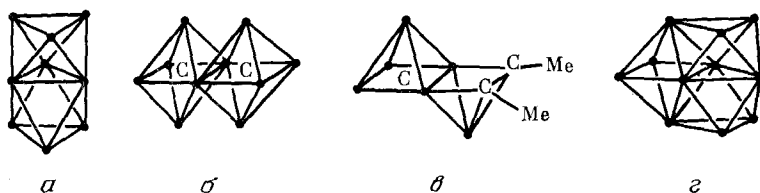


Рис. 16. Полиоктаэдрические кластеры и наблюдаемые для них числа скелетных электронов: а — $[\text{Rh}_8(\text{CO})_{15}]^{3-}$, 14 \bar{e} [121]; б — $[\text{Ru}_{10}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$, 18 \bar{e} [122]; в — $\text{Os}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{C}_2\text{Me}_2)$, 18 \bar{e} [123]; г — $[\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{23}]^{3-}$, 16 \bar{e} [124]

если число скелетных электронов в таких соединениях соотносить с числом необщих вершин, т. е. вершин, не принадлежащих одновременно двум или нескольким полиэдрам. В согласии с этим, в недавно синтезированных кластерах $[\text{Rh}_8(\text{CO})_{15}]^{3-}$ и $[\text{Ru}_{10}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$, а также в смешанном кластере $\text{Os}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ [121] числа скелетных электронов аналогичны требуемым для соответствующих *клозо*-6-, *клозо*-8- и *арахно*-6-вершинников (рис. 16).

Более общее правило для вычисления магических чисел валентных электронов для любых многополиэдрических кластеров предложено в настоящее время Мингосом [120]: общее магическое число валентных электронов кластера равно сумме магических чисел составляющих его полиэдров минус сумма магических чисел граничных фрагментов (18 \bar{e} для одного атома в коммо-кластерах, 34 \bar{e} для двух атомов, расположенных по общему ребру кластера и 48 \bar{e} для трех атомов общей треугольной грани или 50 \bar{e} для общей грани в полиэдрах с электронной делокализацией). Правило Мингоса позволяет, например, получить магическое число валентных электронов в тригональной бипирамиде, рассматриваемой как два тетраэдра с общей гранью ($60+60-48=72\bar{e}$), и справедливо для большого числа кластеров разнообразных типов⁶. Напомним, что числа валентных и скелетных электронов в кластере различаются на $12n$, где n — число атомов в кластере.

⁶ В недавней работе Мингоса и Ивенса [148] предложены аналогичные правила для кластеров платины. В этом случае магические числа граничных фрагментов составляют 16 \bar{e} для общей вершины, 30 \bar{e} для общего ребра и 44 \bar{e} для общей треугольной грани. В пятиатомном кластере $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_4$ схема предсказывает соответствующее действительности число 70 \bar{e} (см., однако, с. 575 настоящего обзора).

Следует отметить, что уэйдовские магические числа в случае составных полиэдров характеризуют уже скорее тенденцию, чем строгое правило геометрического строения кластеров — так, расстояния между валентно не связанными апикальными атомами двух октаэдров в $[\text{Ru}_{10}(\text{C})_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (контакты $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ длиной 3,112 и 3,138 Å) лишь незначительно превышают длины некоторых ребер (2,803—3,098 Å). Однако схема ВМОК для этих кластеров даст числа валентных электронов, не соответствующие наблюдаемым [24]. *трис*-Октаэдрический кластер приведенного в табл. 6 состава $[\text{Rh}_{11}(\text{CO})_{23}]^{3-}$ уже отклоняется от правила $2n+2$; расчеты его электронного строения по схеме ВМОК не проводились. Наличие в полиэдре Rh_{11} пяти длинных ребер (2,96—3,06 Å) авторы [124] рационально объяснили деформацией образующих его конденсированных октаэдров, поскольку идеальные октаэдры в этом случае не заполняют трехмерное пространство.

в) Кластеры на основе тетрагональной (архимедовой) антипризмы

Недавно синтезированные производные данного типа с одной (*нидо*- M_9) или двумя (*клозо*- M_{10}) шапками над «открытыми» четырехугольными гранями опорного полиэдра в соответствии с правилом $2n+2$ содержат 22 скелетных электрона. Во внутренней полости кластеров родия находятся атомы Р, S или As. Интересно, что и в этой группе кластеров конкретные расстояния металл — металл могут варьировать в довольно широких пределах (особенно в полиядерных анионах $\text{Sn}_8\text{Ti}^{3-}$ и $\text{Sn}_9\text{Ti}^{3-}$ [128]). По существу, на основе правила $2n+2$ в данном типе соединений удастся предсказать лишь идеализированную конфигурацию полиэдра, которая в реальной структуре может претерпевать значительные искажения. Следует отметить, что в карборановых производных аналогичного строения правило $2n+2$ выполняется весьма строго [2].

г) Полиэдры нерегулярного строения

Под этим термином мы будем понимать металлокластеры сложной формы, в структурах которых выделить опорный полиэдр можно лишь предположительно. Такие соединения обычно характеризуются довольно существенными отклонениями от правила $2n+2$. Кластер $[\text{Co}_9\text{C}(\text{CO})_{13}]^{2-}$ занимает промежуточное положение между рассмотренными в данном и в предыдущем разделах: он построен по типу тетрагональной антипризмы, но вследствие искажения структуры близок также к двухшапчной тригональной призме (одна из открытых граней антипризмы «перетянута» контактом $\text{Co} \cdots \text{Co}$ длиной 3,225 Å); число скелетных электронов в этом кластере не согласуется с правилом Уэйда (однако правильно воспроизводится в схеме ВМОК [22]). Искажения рассматриваемого полиэдра объяснены в [1] как результат несовпадения ковалентного радиуса атома С (0,77 Å) с несколько большим размером внутренней по-

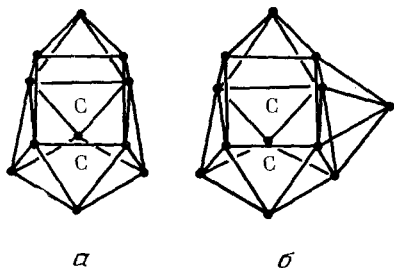


Рис. 17

Рис. 17. а — $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO}_{22})]^{3-}$, б — $\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}$

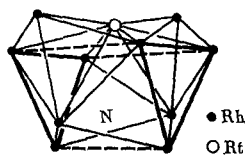


Рис. 18

Рис. 18. Кластер $[\text{PtRh}_{10}\text{N}(\text{CO})_{21}]^{3-}$ [132] (выделен опорный полиэдр)

лости в кластерах тетрагонально-антипризматического типа (способных включать, как видно из предыдущего раздела, атомы неметаллов III и IV периодов).

Еще менее поддаются «идеализированному» описанию одиннадцатиядерный кластер $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$ [130] и двенадцатиядерный кластер $\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}$ [131] (рис. 17), содержащие во внутренней полости двухатомную группу C_2 с расстояниями $\text{C}-\text{C}$, равными 1,62 и 1,48 Å соответственно. В сложных полиэдрах этих кластеров, каждый из которых имеет по две открытых четырехугольных грани, присутствуют по 22 скелетных электрона — т. е. соблюдено число $N_{\text{ск}}$, характерное для *клозо*-10-вершинника. Наличие открытых граней, таким образом, перестает сказываться на суммарном числе скелетных электронов, которое также не изменяется в результате появления шапки над такой гранью.

Гетероядерный нитридный кластер $[\text{PtRh}_{10}\text{N}(\text{CO})_{21}]^{3-}$ можно представить в виде трехшапочной тригональной призмы с двумя дополнительными шапками, каждая из которых центрирует сразу две прямоугольные грани; однако боковые ребра такой призмы удлинены до «несвязывающих» расстояний $\text{Rh} \cdots \text{Rh}$ и составляют $\sim 3,50$ Å (рис. 18). Аналогичное строение имеют сверхэлектрондефицитные металлоборановые и металлокарборановые кластеры (см. обзор Яновского, с. 724).

Искажения указанного типа вообще характерны для тригонально-призматических кластеров с шапками, что можно иллюстрировать структурой Bi_9^{5+} [133]. В этом полиядерном катионе боковые ребра опорной призмы удлинены до 3,704—3,979 Å, тогда как прочие расстояния $\text{Bi}-\text{Bi}$ в полиэдре находятся в интервале 3,078—3,286 Å. Число электронов в Bi_9^{5+} больше уэйдовского на 2, что соответствует предсказаниям схемы ВМОК для кластеров родия [22].

д) Кластеры на основе центрированного икосаэдра

Среди карборанов и металлокарборанов наиболее многочисленный класс, лучше всего соответствующий правилу $2n+2$, составляют икосаэдрические производные [134]. В металлокластерах с увеличением размеров полиэдра, напротив, возникает тенденция к нарушению этого пра-

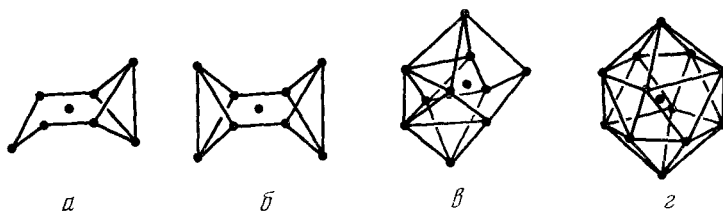


Рис. 19. Центрированные кластеры золота: а — $\text{Au}_8\text{L}_7^{2+}$, б — $\text{Au}_8\text{L}_8^{3+}$, в — $\text{Au}_{11}\text{L}_{10}^{3+}$, з — $\text{Au}_{13}\text{L}_{10}\text{Cl}_2^{3+}$

вила. В единственном структурно исследованном искаженно-икосаэдрическом кластере родия $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ внутренняя полость занята атомом Sb (расстояния $\text{Sb}-\text{Rh}$ равны 2,712 и 2,922 Å) и, при среднем связывающем расстоянии $\text{Rh}-\text{Rh}$ в полиэдре 2,912 Å, три ребра кластера растянуты до 3,334 Å [135]. Несмотря на существование «полуоткрытых» граней, кластер содержит 26 скелетных электронов, что типично для *клозо*-икосаэдра. Близость ковалентных радиусов атомов Sb (1,36 Å) и Rh (1,32 Å) [43] обуславливает возможность существования гомоатомных центрированных полиэдров. Действительно, задолго до синтеза $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ были получены изоэлектронные ему производные $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_n]^{(5-n)-}$ [1], структуры которых будут рассмотрены в следующем разделе (вследствие их тесного родства с большими карборанильными кластерами).

Известен еще один чрезвычайно интересный класс многоядерных комплексов, построенных по икосаэдрическому мотиву — это кластеры золота (рис. 19). Старший представитель данного ряда, кластер

Центрированные кластеры золота на основе икосаэдра *

Формула	$n_{\text{нед}}$	$N_{\text{гал}}$	$N_{\text{ск}}$	Ссылки
$[\text{Au}_8\text{L}_7]^{2+}$	5	100	16	[136]
$[\text{Au}_8\text{L}_8]^{2+}$	5	102	18	[136]
$[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$	4	112	16	[137]
$[\text{Au}_{11}\text{L}_{10}]^{3+}$	2	138	18	[138]
$[\text{Au}_{13}\text{L}_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$	0	162	18	[32]

* $n_{\text{нед}}$ — число недостающих вершин.

$[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ [32] был первоначально предсказан Мингосом на основе расчетов РМХ [31]. В табл. 7 собраны структурно исследованные к настоящему времени кластеры, полиэдры которых можно представить икосаэдром с тем или иным числом недостающих вершин (L — фосфиновый лиганд) ⁷.

Как видно из табл. 7, кластеры этого типа в отличие от рассмотренных ранее производных золота проявляют определенную тенденцию к сохранению магического числа $N_{\text{ск}}=18$, не соответствующего требованию для икосаэдра по правилу $2n+2$ числу $N_{\text{ск}}=26$. В случае $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ это достигается благодаря слабой координации одного из Ph_3P -лигандов центральным атомом Au [136]. Исходя из преимущественного вклада взаимодействия между центральным и периферийными атомами Au в связывание в данном кластере (что установлено как расчетным путем [131], так и экспериментально [139]), можно предположить, что магическое число $N_{\text{ск}}=18$ характеризует стремление электронной оболочки центрального атома Au в соединениях этого типа принять конфигурацию инертного газа.

В отличие от моноядерных комплексов Au, для многих из которых характерна линейная координация и 14-электронная оболочка, в кластерах, приведенных в табл. 7, периферийные атомы Au достаточно равномерно заполняют координационную среду центрального атома, что, по-видимому, является условием выполнения правила ЭАН в моноядерных комплексах переходных металлов. Это позволяет ожидать существование пока не полученных кластеров $[\text{Au}_{10}\text{L}_9]^{2+}$ и $[\text{Au}_{12}\text{L}_{11}]^{4+}$ (или изоэлектронных им производных с замещением части фосфиновых лигандов на галогенидные, что уменьшает общий положительный заряд), и, возможно, катионов типа $[\text{Au}_{14}\text{L}_{11}\text{X}_2]^{4+}$ или $[\text{Au}_{14}\text{L}_{10}\text{X}_3]^{3+}$ (где X — галоген) с 18-электронной конфигурацией центрального атома Au во всех таких гипотетических структурах. В случае 16-электронных кластеров $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ несколько более ажурный уплощенный каркас Au_9 (см. рис. 19, б), по-видимому, способен перегруппировываться в структуру центрированной короны [140].

5. Решеточные кластеры

Этим термином мы обозначим здесь полиядерные анионы переходных металлов, преимущественно Rh и Pt, где полиэдр M_n фактически представляет собой фрагмент кристаллической решетки металла. Уже и рассмотренные кластеры типа $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ или $[\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{21}\text{H}]^{3-}$ (табл. 6) можно считать содержащими слои из атомов металла, плотно упакованных по гексагональному типу, однако их электронное строение еще можно рационально интерпретировать, исходя из модели опорного октаэдра с электронной делокализацией, надстроенного шапками с локализованными связями. В противоположность этому, перечисленные в табл. 8 примеры больших кластеров с карбонильными лигандами не под-

⁷ Опубликовано предварительное сообщение [149] о синтезе и структурном исследовании смешанного кластера $[(\text{Ph}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\mu\text{-Cl})_6]^{m+}$, построенного из трех взаимопроникающих икосаэдров и содержащего три внутриполиэдрических атома Au.

Некоторые решеточные кластеры Rh и Pt

Формула	$n_{\text{вн}}$	$n_{\text{шап}}$	n_0	$N_{\text{вал}}$	$N_{\text{ск}}$	$N_{(2n+2)}^{\text{ск}}$	$N_{\text{ВМОК}}^{\text{вал}}$	Ссылки
$[\text{Rh}_{13}\text{H}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$	1	0	6	170	26	38	170	[141]
$[\text{Rh}_{14}\text{H}(\text{CO})_{25}]^{3-}$	1	1	5	180	24	38	182	[142]
$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$	1	2	4	192	24	38	194	[143]
$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{30}]^{3-}$	1	2	4	198	30	38	—	[144]
$[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{30}]^{3-}$	1	4	2	216	24	38	—	[145]
$[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{4-}$	1	6+3	0	276	24	38	280	[4]
$[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{35}\text{H}_x]^{5-}$	2	8	2	$273+x$	$33+x$	46	—	[146]
$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$	2	0	10	238	34	56	—	[147]
$[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$	3	0	6	326	50	60	—	[4]
$[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$	6	0	6	470	86	78	—	[4]

Обозначения: $n_{\text{вн}}$ — число внутренних атомов, $n_{\text{шап}}$ — число шапок, n_0 — число открытых граней; остальные обозначения см. ранее.

даются систематизации на основе правила $2n+2$ и, тем более, правила ЭАН. Для некоторых из них соответствующие реальности числа валентных электронов могут быть найдены по схеме ВМОК, однако, вообще говоря, именно в данном классе полиядерных соединений эта схема на-

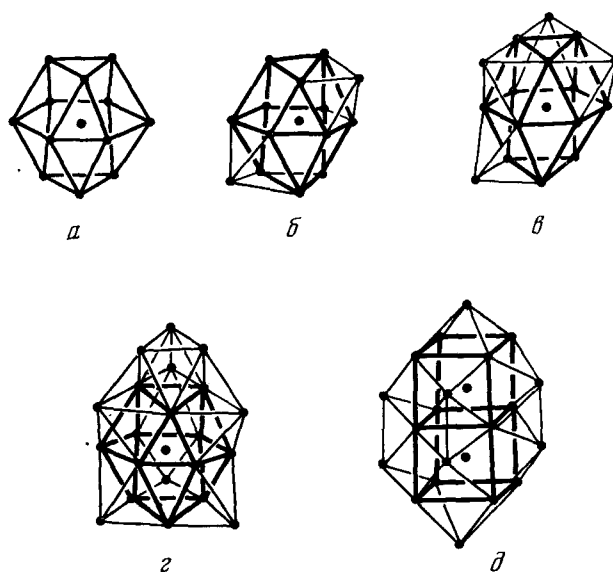


Рис. 20. Примеры структур больших металлокластеров (выделен опорный центрированный полиэдр): а — $[\text{Rh}_{13}\text{H}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$, б — $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, в — $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{30}]^{3-}$, г — $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{4-}$, д — $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{35}\text{H}_x]^{5-}$.

чинает становиться неадекватной поставленной задаче (см. гл. II). Со- поставление теоретических магических чисел валентных электронов со значениями для конкретных структур осложняется здесь еще и трудностью выявления карбонильных (и, тем более, гидридных) лигандов при рентгеноструктурном исследовании больших кластеров из-за значительной рассеивающей способности атомов металла и большого поглощения, вследствие чего, например, число CO-лигандов в последнем кластере табл. 8 $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$, было установлено лишь предположительно.

По отношению к качественным теоретическим схемам решеточные кластеры, в общем, обнаруживают в полной мере тенденцию, уже отмечавшуюся выше для полиэдров средних размеров: с увеличением размеров полиэдра его идеализированная форма, соответствующая правилу $2n+2$, оказывается способной претерпевать все более значительные иска-

жения, не изменяющие числа валентных (или скелетных) электронов. В соответствии с этим кластер $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{21}\text{H}_3]^{2-}$, который можно получить из кубооктаэдра при повороте на 180° одной из треугольных граней (так называемый «двойник кубооктаэдра»), изоэлектронен *клозо*-икосаэдру, несмотря на наличие шести открытых граней, формально требующих дополнительно 12 скелетных электронов.

Анализ структур с полиэдрами Rh_{14} — Rh_{17} (рис. 20), возникающими при добавлении шапок к исходному кластеру Rh_{13} , показывает, что в случае больших карбонильных кластеров, в сущности, нет различия между треугольными и нетреугольными гранями в смысле влияния на число скелетных электронов полиэдра. Сами эти числа, однако, не предсказываются ни одной из существующих теоретических схем и, по-видимому, могут быть различными для полиэдров однотипного строения. Таким образом, удовлетворительной теоретической схемы для больших кластеров переходных металлов с карбонильными лигандами в настоящее время еще не разработано⁸.

* * *

На основе рассмотренных структур кластеров переходных металлов представляется возможным обрисовать границы применимости существующих схем подсчета электронов в полиэдрах. Как следует из примеров, представленных в главе II, «область порядка» в полиядерных комплексах переходных металлов располагается, в общем, вблизи элементов середины переходных рядов (металлы VI—VIII групп периодической системы), «мягких» лигандов (в первую очередь CO) и относительно простых полиэдров M_n с числом вершин n в интервале от 3 до 12. Для таких кластеров наилучшие результаты дают правило $2n+2$ и тесно с ним связанное правило ЭАН (представляющее частный случай для кластеров с вершинами порядка ≤ 3 , в которых могут существовать локализованные связи).

Наиболее корректным выглядит применение схемы $2n+2$ к октаэдрическим металлокластерам; увеличение размеров металлополиэдра приводит ко все более значительным отклонениям строения кластеров от уэйдовских структур и соответствующих магических чисел (в некоторую противоположность производным карборанов, где «наиболее уэйдовскими» являются икосаэдрические кластеры).

Эмпирически-расчетная схема ВМОК в общем удовлетворительно воспроизводит числа валентных электронов кластеров в области применимости правила $2n+2$, несколько лучше описывает электронное строение кластеров средних размеров, иногда отклоняющихся от этого правила, и простирается немного дальше в область больших кластеров; однако для ряда уэйдовских полиэдров эта схема может предсказывать не отвечающие действительности магические числа. Поиск общих закономерностей за пределами указанного выше, эмпирически выделенного круга соединений пока не увенчался заметными достижениями.

Вследствие этого достаточно логичным представляется предположение о том, что в кластерах, электронное и геометрическое строение которых регламентируется правилом $2n+2$, существует некоторый особый тип химической связи, не присутствующий в других кластерах и учитываемый явно или неявно схемами подсчета электронов. По совокупности теоретических и экспериментальных работ, химическая связь такого типа в уэйдовских кластерах (и только в них) допускает выделение независимых топологически различных экзополіэдрической, поверхностной и

⁸ В последнее время для кластеров подобного типа на основе модифицированного правила Юма—Розери предложена зависимость типа упаковки атомов в металлополиэдре от среднего числа валентных электронов, приходящихся на внутривершинный атом металла [150]. Вычисленные исходя из идеализированных типов упаковки суммарные числа валентных электронов в исследованных кластерах совпадают с реально наблюдаемыми с точностью до 4% (расхождения лежат в пределах от 0 до 13 валентных электронов).

внутриполиэдрической электронных систем с полной делокализацией электронов в последних двух системах, которые в совокупности составляют скелетную систему связываний в кластерах [40]. Таким образом, уэйдовские кластеры (и только они), по-видимому, обладают замкнутой конфигурацией скелетной делокализованной электронной системы, т. е. свойством «трехмерной» суперароматичности, в настоящее время иногда не вполне обоснованно приписываемое всякой полиэдрической молекуле.

В суперароматических молекулах связывающая внутриполиэдрическая система электронов обеспечивает устойчивость кластерного каркаса, а поверхностная — электронную делокализацию. Для проявления суперароматичности в реальных кластерных комплексах, подобно проявлению обычной ароматичности в циклических органических молекулах, требуется выполнение определенных геометрических условий, по-видимому, вытекающих из требования оптимального перекрывания орбиталей во внутриполиэдрической электронной системе. Увеличение размеров внутренней полости, появление открытых граней или введение атомов постпереходных элементов в полиэдрический каркас приводят к постепенной потере свойства суперароматичности и переходу к структурам кластеров, не удовлетворяющих правилу $2n+2$.

Сопоставление структурных данных с теоретическими предсказаниями позволяет, таким образом, выделить среди множества полиядерных соединений область таких кластеров, для которых справедлива разработанная к настоящему времени модель химического связывания в суперароматической трехмерной системе. Однако сама эта модель на нынешнем уровне химической теории носит по преимуществу эмпирический характер, не являясь строго математически обоснованной. Поиски путей такого математического обоснования, по-видимому, должны осуществляться в области топологии; результаты таких исследований (в том случае, если они увенчаются успехом) могли бы внести существенную модификацию в теоретический аппарат химии кластерных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chini P., Longoni G., Albano V. G. *Adv. Organometal. Chem.* 1976, v. 14, p. 285.
2. Wade K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, v. 18, p. 1; in: *Transition Metal Clusters*/Ed. by B. F. G. Johnson. Chichester: Wiley, 1980, p. 195.
3. Mingos D. M. P. *Adv. Organometal. Chem.*, 1977, v. 15, p. 1.
4. Chini P. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 200, p. 37.
5. Muetterties E. L. *Ibid.*, 1980, v. 200, p. 177.
6. Johnson B. F. G., Benfield R. E. *Topics in Stereochem.*, 1981, v. 12, p. 254; in: *Transition Metal Clusters*/Ed. by B. F. G. Johnson, Chichester: Wiley, 1980, p. 472.
7. Rathby P. R. In: *Transition Metal Clusters*/Ed. by B. F. G. Johnson Chichester: Wiley, 1980, p. 7.
8. Garner C. D. *Ibid.*, p. 267.
9. Wooley R. G. *Ibid.*, p. 607.
10. Леменовский Д. А. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1982, вып. 4, с. 5.
11. Минкин В. И., Миняев Р. М. *Успехи химии*, 1982, т. 51, с. 586.
12. Cotton F. A., Haas T. E. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 10.
13. Corey E. R., Dahl L. F., Beck W. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 1202.
14. Александров Г. Г., Звильникова Г. П., Крицкая И. И., Стручков Ю. Т. *Коорд. химия*, 1980, т. 6, с. 626.
15. Cotton F. A., Troup J. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 4155.
16. Maria A. A. F., Carrondo C. G., Skapski A. C. *Chem. Commun.*, 1976, p. 410.
17. Churchill M. R., Bau R. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 2606.
18. Wei C. H. *Ibid.*, 1969, v. 8, p. 2384.
19. Pasyanskii A. A., Eremenko I. L., Orazsakhov B., Kalinnikov V. T., Aleksandrov G. G., Struchkov Yu. T. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 214, p. 367.
20. Albano V. G., Sansoni M., Chini P., Martinengo S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 651.
21. Lower L. D., Dahl L. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 5046.
22. Lauher J. W. *Ibid.*, 1978, 100, p. 5305; *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 2604.
23. Lauher J. W. *J. Catalysis*, 1980, v. 66, p. 237; *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 213, p. 25.
24. Ciani G., Sironi A. *J. Organometal. Chem.* 1980, v. 197, p. 233.
25. Hoffman R., Schilling B. E. R., Bau R., Kaesz H. D., Mingos D. M. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 6088.
26. Wade K. *Chem. Commun.*, 1971, p. 792.

27. *Lipscomb W. N.* Boron Hydrides. New York: Benjamin Press, 1963.
28. *Дяткина М. Е.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 285.
29. *Jackson P. F., Johnson B. F. G., Lewis J., McPartlin M., Nelson W. J. H.* Chem. Commun., 1980, p. 224.
30. *Bellon P. L., Manassero M., Sansoni M. J.* Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 2423.
31. *Mingos D. M. P.* Ibid., 1976, p. 1163; Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 705.
32. *Briant C. E., Theobald B. R. C., White J. W., Bell L. K., Mingos D. M. P., Welch A. J.* Chem. Commun., 1981, p. 201.
33. *Evans D. G., Mingos D. M. P.* J. Organometal. Chem., 1982, v. 232, p. 171.
34. *Evans D. G., Mingos D. M. P.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 435.
35. *Evans D. G., Mingos D. M. P.* J. Organometal. Chem., 1982, v. 240, p. 321.
36. *Eliañ M., Chen M. M. L., Mingos D. M. P., Hoffman R.* Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1148.
37. *Burgess K., Johnson B. F. G., Kaner D. A., Lewis J., Railhby P. R., Azman S. N., Syed-Mustaffa B.* Chem. Commun., 1983, p. 455.
38. *Baleman L. W., Green M., Howard J. A. K., Mead K. A., Mills R. W., Salter I. D., Stone F. G. A., Woodward P.* Ibid., 1982, p. 773.
39. *Тринайстич Н. В.* кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980, с. 13.
40. *King R. B., Rouvray D. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7834; Theor. Chim. Acta, 1978, v. 48, p. 207.
41. *Stone A. J.* Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 563.
42. *Мессиа А.* Квантовая механика. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 24.
43. *Поллинг Л.* Природа химической связи, М.—Л.: Госхимиздат, 1947, с. 392.
44. *Mason R.* Pure and Appl. Chem., 1973, v. 33, p. 513.
45. *Wilson R. D., Bau R. J.* Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4687.
46. *Hüttner G., Lorenz H.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 996.
47. *Kaeszi H. D., Fontal B., Bau R., Kirtley S. W., Churchill M. R. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1021.
48. *Hüttner G., Lorenz H.* Chem. Ber., 1974, B. 108, S. 973.
49. *Bertrand J. A., Cotton F. A., Dollase W. A.* Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1166.
50. *Garner C. D.* Coord. Chem. Reviews, 1982, v. 85, p. 153.
51. *Hursthouse M. B., Abdul Malik K. M. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 1334.
52. *Bennett M. J., Graham W. A. G., Hoyano J. K., Hutcheon W. L. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6232.
53. *Otsuka S., Tatsuno Y., Miki M., Aoki T., Matsumoto M., Yoshioka H., Nakatsu K.* Chem. Commun., 1973, p. 445.
54. *Frost P. W., Howard J. A. K., Spencer J. L., Turner D. G., Gregson D.* Ibid., 1981, p. 1104.
55. *Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.* Ibid., 1975, p. 3.
56. *Albinati A., Carturan G., Musco A.* Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 16, p. L3.
57. *Медников Е. Г., Еременко Н. К., Губин С. П.* Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 711.
58. *Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Ходашева Т. С., Порай-Кошиц М. А., Мусеев И. И.* Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 132.
59. *Vranka R. G., Dahl L. F., Chini P., Chatt J. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1574.
60. *Mednikov E. G., Eremenko N. K., Gubin S. P., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T.* J. Organometal. Chem., 1982, v. 239, p. 401.
61. *Barbier J.-P., Bender R., Braunstein P., Fischer J., Ricard L. J.* Chem. Res., 1978, S, p. 230, M. p. 2913.
62. *Albinati A., Moor A., Pregosin P. S., Venanzi L. M. J.* Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 7672.
63. *Yamamoto Ya., Yamazaki H., Sakurai T.* Ibid., 1982, v. 104, p. 2329.
64. *Mednikov E. G., Bashilov V. V., Sokolov V. I., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T.* Polyhedron, 1983, v. 2, p. 141.
65. *Jarvis J. A. J., Kilbourn B. T., Pearce R., Lappert M. F.* Chem. Commun., 1973, p. 475.
66. *Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Sedova N. N., Andrianov V. G., Volgin Yu. V., Sazonova V. A. J.* Organometal. Chem., 1977, v. 137, p. 217.
67. *Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Stakheeva E. N., Sazonova V. A.* Ibid., 1978, v. 153, p. 115.
68. *Greiser T., Weiss E.* Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 3142.
69. *Coucovanis D., Murphy C. N., Kanodia S. K.* Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2993.
70. *Raston C. L., White A. H. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2153.
71. *Guy J. J., Jones P. G., Mays M. J., Sheldrick G. M.* Ibid., 1977, p. 8.
72. *Demartin F., Manassero M., Naldini L., Ruggero R., Sansoni M.* Chem. Commun., 1981, p. 222.
73. *van der Velden J. W. A., Bour J. J., Vollenbroek V. A., Beurskens P. T., Smits J. M. M.* Ibid., 1979, p. 1162.
74. *Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Struchkov Yu. T., Antipin M. Yu., Djadchenko V. P. J.* Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 343.
75. *Jones P. G., Sheldrick G. M., Hadicke E.* Acta Cryst., 1980, v. B36, p. 2777.
76. *Shapiro I., Good C. D., Williams R. E. J.* Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3837.
77. *Edwards P. A., Corbett J. D.* Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 903.
78. *Eady C. R., Johnson B. F. G., Lewis J., Reichert B. E., Sheldrick G. M.* Chem. Commun., 1976, p. 271.

79. Fumagalli A., Koetzle T. F., Takusagawa F. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 213, p. 365.
80. Lin Y. C., Knobler C. B., Kaesz H. D. *Ibid.*, 1981, v. 213, p. C41.
81. Braga D., Johnson B. F. G., Lewis J., Mace J. M., McPartlin M., Puga J., Nelson W. J. H., Raithby P. R., Whitmore K. H. *Chem. Commun.*, 1982, p. 1081.
82. Chilarid C. A., Midollini S., Sacconi L. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, v. 31, p. L431.
83. Bruce M. I., Nicholson B. K. *Chem. Commun.*, 1982, p. 1141.
84. Pasyński A. A., Eremenko I. L., Orazsakhov B., Rakiin Yu. V., Novotortsev V. M., Elleri O. G., Kalinnikov V. T., Aleksandrov G. G., Struchkov Yu. T. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 214, p. 351.
85. Bottomley F., White P. S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 28.
86. Frisch P. D., Dahl L. F. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 5082.
87. Longoni G., Chini P., Lower L. D., Dahl L. F. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 5034.
88. Vahrenkamp H., Uchman V. A., Dahl L. F. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 3272.
89. Hart D. W., Teller R. G., Wei C.-Y., Bau R., Longoni G., Campanella S., Chini P., Koetzl T. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, v. 18, p. 80.
90. Mason R., Robinson W. R. *Chem. Commun.*, 1968, p. 468.
91. Huffman J. C., Stone J. G., Krusekl W. C., Caulion K. G. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5829.
92. Jackson P. F., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Will G. J., McPartlin M., Nelson W. J. H. *Chem. Commun.*, 1980, p. 1190.
93. Johnson B. F. G., Kaner D. A., Lewis J., Raithby P. R., Rosales M. J. J. *Organometal. Chem.*, 1982, v. 231, p. C59.
94. Лопатин В. Е., Мукоев Н. М., Губин С. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, с. 1925.
95. Tachikawa M., Stein J., Muetterties E. L., Teller R. G., Beno M. A., Gebert E., Williams J. M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6648.
96. Johnson B. F. G., Lewis J., Nichols J. N., Oxtan I. A., Raithby P. R., Rosales M. J. *Chem. Commun.*, 1982, p. 289.
97. Paquette M. S., Dahl L. F. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6621.
98. Cecconi F., Chilarid C. A., Midollini S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 640.
99. Corbett J. D., Daake R. L., Poeppelmeier K. R., Guthrie D. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 652.
100. Koknat F. W., McCauley R. E. *Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 812.
101. Simon A., Schnering H. G., Wohrle H., Schafer H. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1965, B. 339, S. 155.
102. Basson S. S., Leipoldt J. G. *Transition Metal Chemistry*, 1982, v. 7, p. 207.
103. Siepmann R., Schnering H. G., Schafer H. *Angew. Chem.*, 1967, B. 79, S. 650.
104. Imoto H., Corbett J. D. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 1241.
105. Healy P. C., Kepert D. L., Taylor D., White A. H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 648.
106. Churchill M. R., Bezman S. A. *Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 1418.
107. Bezman S. A., Churchill M. R., Osborn J. A., Wormald J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 2063.
108. Guss J. M., Mason R., Thomas K. M., van Koten G., Nolles J. G. J. *Organometal. Chem.*, 1972, v. 40, p. C79.
109. ten Hoedt R. W. M., Nolles J. G., van Koten G., Spek A. L. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 1800.
110. Dietrich H., Storck W., Manecke G. *Chem. Commun.*, 1982, p. 1036.
111. van der Velden J. W. A., Bour J. J., Otterloo B. F., Bosman W. P., Noordik J. H. *Ibid.*, 1981, p. 583.
112. Albano V. G., Bellon P. L., Ciani G. F. *Ibid.*, 1969, p. 1024.
113. Jackson P. F., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R. *Ibid.*, 1980, p. 60.
114. Ciani G., D'Alfonso G., Freni M., Romili P., Sironi A. *Ibid.*, 1982, p. 705.
115. Braga D., Henrick K., Johnson B. F. G., Lewis J., McPartlin M., Nelson W. J. H. *Ibid.*, 1982, p. 1083.
116. Goddard R., Jolly P. W., Krüger C., Schick K.-P., Wilke G. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 1709.
117. Jones R. A., Real F. M., Wilkinson G., Galas A. M. R., Hursthouse M. B. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, p. 126.
118. Longoni G., Manassero M., Sansoni M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 7973.
119. Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 258, p. 47.
120. Mingos D. M. P. *Chem. Commun.*, 1983, p. 706.
121. Martinengo S., Fumagalli A., Bonfichi R., Ciani G., Sironi A. *Ibid.*, 1982, p. 825.
122. Hayward C. M., Shapley J. R., Churchill M. R., Bueno C., Rheingold A. L. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 7347.
123. Eady R. C., Fernandez J. M., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Sheldrick G. M. *Chem. Commun.*, 1978, p. 421.
124. Fumagalli A., Martinengo S., Ciani G., Sironi A. *Ibid.*, 1983, p. 453.
125. Vidal J. L., Walker W. E., Pruet R. L., Schoening R. C. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 129.
126. Vidal J. L. *Ibid.*, 1981, v. 20, p. 243.
127. Ciani G., Garlaschelli G., Sironi A., Martinengo S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 563.
128. Burns R. S., Corbett J. D. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 2804.
129. Albano V. G., Chini P., Ciani G., Martinengo S., Sansoni M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 463.

130. Albano V. G., Braga D., Ciani G., Martinengo S. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 213, p. 293.
131. Albano V. G., Chini P., Martinengo S., Sansoni N., Strumolo D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 459.
132. Martinengo S., Ciani G., Sironi A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 328.
133. Corbett J. D. *Progr. Inorg. Chem.*, 1980, v. 21, p. 129.
134. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974.
135. Vidal J. L., Troup J. M. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 213, p. 351.
136. van der Velden J. W. A., Bour J. J., Bosman W. P., Noordik J. H. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1218.
137. Bellon P. L., Cariati F., Manassero M., Naldini L., Sansoni M. *Ibid.*, 1971, p. 1423.
138. Cooper M. V., Dennis G. R., Henrick K., McPartlin M. *Inorg. Chim. Acta*, 1980, v. 45, p. 151.
139. van Attekum P. M., van der Velden J. W. A., Trooster J. M. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 701.
140. Hall K. P., Theobald B. R. C., Gilmour D. I., Mingos D. M. P., Welch A. J. *Chem. Commun.*, 1982, p. 528.
141. Albano V. G., Ceriotti A., Chini P., Ciani G., Martinengo S., Anker M. *Ibid.*, 1975, p. 859.
142. Ciani G., Sironi A., Martinengo S. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 192, p. C42.
143. Martinengo S., Ciani G., Sironi A., Chini P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7096.
144. Vidal J. L., Kapicak L. A., Troup J. M. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 215, p. C11.
145. Ciani G., Magni A., Sironi A., Martinengo S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1280.
146. Vidal J. L., Schoening R. C., Troup J. M. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 227.
147. Washecheck D. M., Wucherer E. J., Dahl L. F., Ceriotti A., Longoni G., Manassero M., Sansoni M., Chini P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 6110.
148. Mingos D. M. P., Evans D. G. J. *Organometal. Chem.*, 1983, v. 251, p. C13.
149. Teo B. K., Keating K. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 2224.
150. Teo B. K. *Chem. Commun.*, 1983, p. 1362.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва