

УДК 541.57+546.7/8

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ СЛАБОГО И СИЛЬНОГО ПОЛЯ

*Костикова Г. П., Корольков Д. В.*

Систематизированы и обобщены результаты квантовохимического и спектроскопического исследований электронной структуры кластерных комплексов переходных металлов. В терминах теории канонических молекулярных орбиталей и теории лигандов слабого и сильного поля сформулирована концепция строения и устойчивости кластеров, учитывающая влияние природы лигандов и атомов переходных металлов на характеристики связей М—М. Обсуждены особенности делокализации валентных электронов атомов М в  $M_n$ -группах, межкластерное взаимодействие, валентность атомов М в кластерах, эффекты кластерообразования в оптических и рентгеновских спектрах.

Библиографий — 137 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	591
II. Электронная структура хлоридных и карбонильных кластеров	591
III. Области распространения кластеров в периодической системе	597
IV. Влияние типа лигандов на строение кластеров	599
V. Эффекты кластерообразования	606
VI. Спектроскопия кластерных комплексов	607
VII. Природа связей М—М в хлоридных кластерах 4d- и 5d-элементов	614

### I. ВВЕДЕНИЕ

В современной химии и физике кластеров одна из главных задач состоит в создании общей теоретической концепции строения и устойчивости кластеров, способной объяснить существование и принципы строения этих комплексов в зависимости от положения переходного металла в периодической системе, от формальной валентности атомов М и от индивидуальной природы лигандов; такая концепция была бы общим решением проблемы взаимного влияния природы переходного металла и лигандов на устойчивость кластерных структур. Основой для понимания строения, устойчивости и реакционной способности кластеров является, безусловно, знание их электронной структуры. Электронная структура кластерных комплексов переходных металлов в последние 20 лет была предметом многих теоретических исследований. Настоящий обзор посвящен обсуждению результатов этих работ, а также результатов экспериментальных исследований спектроскопических свойств кластерных соединений, дополняющих и уточняющих квантовохимические расчеты электронной структуры.

### II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ХЛОРИДНЫХ И КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ

Для квантовохимических расчетов электронной структуры изолированных кластерных комплексов используются неэмпирические и полумэмпирические методы теории делокализованных молекулярных орбиталей [1—6], метод электронного газа [7], топологические методы [8, 9], теория поля лигандов [10]. Здесь цитированы работы обобщающего характера, опубликованные в последнее десятилетие. Результаты спектроскопических и теоретических исследований природы связей М—М в кластерных (за исключением биядерных) комплексах переходных металлов

Параметры электронной структуры кластеров

Кластер	Симметрия	$R_{M-M}$ А	$B_{M-M}$	Связывающие МО «М—М»	$N_{M-M}$	$n_{M-M}$	$P_{M-M}$	Ссылки
$Mo_2Cl_8^{4-}$	$D_{4h}$	2,14	1	$a_{1g}eb_{2g}$	8	8	$4(\sigma+2\pi+\delta)$	[1, 6, 14]
$W_2Cl_8^{3-}$	$D_{3h}$	2,41	1	$a_1'e'$	6	6	$3(\sigma+2\pi)$	[2—4]
$Re_3Cl_{12}^{3-}$	$D_{3h}$	2,47	3	$a_1'a_2''e'e''$	12	4	$2(\sigma+\pi)$	[2—4]
$Nb_4Cl_{16}^{6-}$	$C_{2h}$	2,86	5	$a_u a_g b_u a_g b_g$	10	2	$1(\sigma)$	[2]
$Mo_5Cl_8^{3+}$	$C_{4v}$	2,58	8	$a_1 a_1 a_1 a b_1 e b_2 e$	19	2,4	$1,2(\sigma+[\pi])$	[4]
$Ta_6Cl_{12}^{3+}$	$O_h$	2,93	12	$a_{1g} t_{1u} t_{2g} a_{2u}$	15	1,2	$0,6(\sigma)$	[2, 19]
$Re_2(CO)_{10}$	$D_{4v}$	3,02	1	$a_1$	2	2	$1(\sigma)$	[2—4]
$Os_3(CO)_{12}$	$D_{3h}$	2,88	1	$a_1'e'$	6	2	$1(\sigma)$	[2—4, 11]
$Ir_4(CO)_{12}$	$T_d$	2,68	1	$a_1 e t_2$	12	2	$1(\sigma)$	[2—4, 11]
$Mo_2(O_2CR)_4$	$D_{4h}$	2,11	1	$a_{1g} e_u b_{2g}$	8	8	$4(\sigma)$	[6, 15]
$Ru_2(O_2CR)_4^{+}$	$D_{4h}$	2,28	1	$a_{1g} e_u$	6	6	$3(\sigma+2\pi)$	[4, 17]
$Mo_3O_{13}^{14-}$	$C_{3v}$	2,52	3	$a_1 e$	6	2	$1(\sigma)$	[4]
$Ru_3O_{12}^{12-}$	$C_{3v}$	2,55	2	$a_1 e e$	8	4	$2(\sigma+\pi)$	[4]

Обозначения:  $R_{M-M}$  — расстояние М—М;  $B_{M-M}$  — число двухцентровых связей М—М;  $N_{M-M}$  — суммарное число валентных электронов в связях М—М;  $n_{M-M}$  — число валентных электронов на одну двухцентровую связь М—М;  $P_{M-M}$  — кратность двухцентральной связи М—М.

с сильными взаимодействиями М—М содержатся в недавнем обзоре [11].

И в экспериментальном, и в теоретическом отношении наиболее полно изучены к настоящему времени кластерные хлориды и карбонилы переходных металлов; именно им в нашем обзоре уделено основное внимание. Слабые  $\pi$ -доноры (атомы Cl) и сильные  $\pi$ -акцепторы (молекулы CO) занимают места в противоположных концах общего ряда лигандов, и поэтому изучение кластеров, включающих именно эти лиганды, наиболее плодотворно для решения упомянутых выше вопросов в самой общей форме.

Результаты полуэмпирических [1—6, 11—15] и неэмпирических [16—19] молекулярно-орбитальных расчетов (некоторые примеры приведены в табл. 1) выявили наиболее важные черты электронной структуры хлоридных и карбонильных кластеров и принципиальные различия между кластерами с лигандами разного типа.

В хлоридных кластерах расщепление по энергии валентных  $d$ -орбиталей атомов М моноядерного фрагмента в поле слабых  $\pi$ -донорных ли-

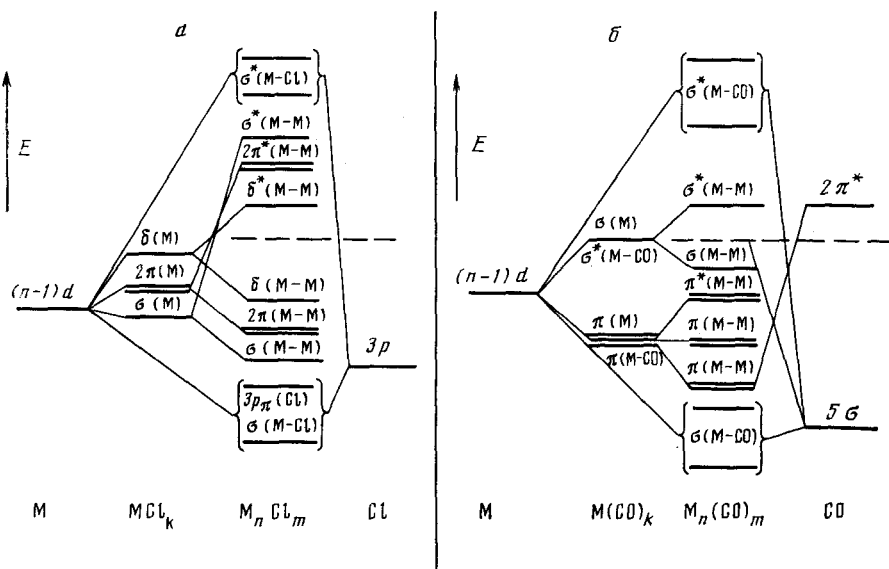


Рис. 1. Молекулярные орбитали в хлоридном и карбонильном кластерах; ниже пунктирных линий — заселенные электронами МО, выше — вакантные МО [4]

гандов (атомов  $\text{Cl}$ ) невелико и значительно меньше соответствующего расщепления этих АО при возникновении связей  $\text{M—M}$ , т. е. при образовании кластера (рис. 1). При этом в электронной структуре хлоридного кластера возникают связывающие и разрыхляющие, а иногда и несвязывающие молекулярные  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -орбитали связей  $\text{M—M}$ . Число и симметрия этих МО строго индивидуальны для каждого хлоридного кластера, определяются его стереохимией и являются важнейшей характеристикой его электронной структуры [1, 4].

В электронной структуре карбонильных кластеров наблюдается иная картина: расщепление по энергии валентных  $d$ -орбиталей атомов  $\text{M}$  моноядерного фрагмента в поле сильных  $\pi$ -акцепторных лигандов ( $\text{CO}$ -групп) велико и значительно превышает их расщепление, вызванное образованием связей  $\text{M—M}$  при возникновении кластера (рис. 1 [4, 20, 21]).

Это первое важное различие в электронных структурах хлоридных и карбонильных кластеров обусловлено тем, что в карбонильных кластерах из-за сильного  $\pi$ -акцепторного характера  $\text{CO}$ -групп двухцентровые связи  $\text{M—L}$  характеризуются повышенной кратностью (донорно-акцепторные  $\sigma$ -взаимодействия  $\text{M} \leftarrow \text{CO}$  и дативные  $\pi$ -взаимодействия  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ ), в отличие от хлоридных кластеров, где двухцентровые взаимодействия  $\text{M—L}$  являются практически одинарными двухэлектронными связями преимущественно ковалентного  $\sigma$ -типа. Результатом столь различного поведения валентных  $d$ -орбиталей атомов  $\text{M}$  в поле разных лигандов оказывается следующее: в электронной структуре хлоридного кластера занятые электронами ответственные за взаимодействия  $\text{M—M}$  молекулярные орбитали всегда составляют единую (и достаточно обособленную по энергии) группу, в которую входят в общем случае  $\sigma$ -,  $\pi_1$ -,  $\pi_2$ - и  $\delta$ -МО (по мере вовлечения все большего числа валентных  $d$ -орбиталей атомов  $\text{M}$  в связывание с атомами  $\text{Cl}$  и по мере увеличения координационного числа каждого атома  $\text{M}$  в кластере, из взаимодействий  $\text{M—M}$  последовательно исключаются сначала  $\delta$ -, потом  $\pi_1$ - и  $\pi_2$ -компоненты, и остается только  $\sigma$ -компонент). В подавляющем большинстве известных систем заняты электронами только связывающие молекулярные орбитали  $\sigma$ -,  $\pi_1$ -,  $\pi_2$ - или  $\delta$ -взаимодействий  $\text{M—M}$ , и лишь в редких случаях заселенными всего лишь одним — двумя электронами оказываются соответственные разрыхляющие МО [1—4].

Напротив, в электронной структуре карбонильного кластера занятые электронами МО взаимодействий  $\text{M—M}$  всегда отчетливо распадаются на две не инвертирующие по энергии группы: первая включает все связывающие и разрыхляющие  $\pi$ -МО, а вторая — связывающие  $\sigma$ -МО взаимодействий  $\text{M—M}$ . Электронные энергии МО первой группы заметно понижены по той причине, что эти МО одновременно являются только связывающими относительно дативных  $\pi$ -связей  $\text{M—CO}$ ; электронные энергии МО второй группы значительно повышены потому, что эти МО одновременно являются только разрыхляющими относительно  $\sigma$ -связей  $\text{M—CO}$ . Поскольку в электронной структуре карбонильного кластера всегда полностью заселены электронами все связывающие относительно дативных  $\pi$ -связей  $\text{M—CO}$  молекулярные орбитали, и тем самым все связывающие и разрыхляющие МО  $\pi$ -связей  $\text{M—M}$ , постольку единственно ответственными за взаимодействия  $\text{M—M}$  в карбонильном кластере оказываются лишь верхние по энергии занятые МО  $\sigma$ -связей  $\text{M—M}$  [4, 20, 21].

Указанные особенности электронной структуры карбонильных кластеров являются причиной того, что в них связывающий и разрыхляющий вклады в  $\pi$ -связывание  $\text{M—M}$  примерно компенсируют друг друга,  $\pi$ -вклад в энергию взаимодействий  $\text{M—M}$  или вообще отсутствует, или носит слегка разрыхляющий характер,  $\pi$ -электронная плотность сконцентрирована в области связей  $\text{M—CO}$ , и образуются в основном только одинарные  $\sigma$ -связи  $\text{M—M}$ , которые характеризуются сравнительно большими межъядерными расстояниями и пониженной прочностью. Решение вариационной задачи для кластера  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  [22] показало, что за повышение его полной энергии при уменьшении расстояния  $\text{M—M}$  ниже

равновесного значения 3,02 Å практически целиком ответственно понижение суммарной энергии связи  $M-M$ ; последнее в свою очередь обусловлено  $\pi$ -разрыхляющими эффектами, т. е. энергетической дестабилизацией карбонильного кластера за счет  $\pi$ -взаимодействий  $M-M$ .

Электронная структура хлоридных кластеров предопределяет связывающий характер не только  $\sigma$ -, но часто  $\pi$ - и даже  $\delta$ -взаимодействий  $M-M$ . Поэтому в них кратность двухцентровых связей  $M-M$  меняется в широких пределах, достигая предельного уникального значения  $4(\sigma + 2\pi + \delta)$  в случае связей  $M-M$  в биядерных кластерах  $Re_2Cl_8^{2-}$ ,  $Tc_2Cl_8^{3-}$ ,  $Mo_2Cl_8^{4-}$  и им подобных. В хлоридных кластерах кратные двухцентровые связи  $M-M$  возникают при любой возможности, регламентируемой стереохимией кластерной группировки и эффективным числом электронов, участвующих во взаимодействиях  $M-M$ . Именно поэтому в хлоридных кластерах энергии двухцентровых связей  $M-M$  и расстояния  $M-M$  меняются в широких пределах от слабых и длинных в некоторых шестиядерных кластерах до очень прочных и чрезвычайно коротких в биядерных группировках [23, 24].

Итак, только в хлоридных кластерах образуются связи  $M-M$  с очень высокими кратностью и энергией и резко укороченными расстояниями  $M-M$ ; такие двухцентровые связи включают  $\sigma$ -, часто  $\pi_1$ -,  $\pi_2$ - и иногда даже  $\delta$ -взаимодействия, электронная плотность которых сосредоточена в области связи  $M-M$  и почти не затрагивает лиганды. Высокая прочность кластерных хлоридов формально низковалентных 4*d*- и 5*d*-элементов (Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re) определяемая большими величинами энергии связей  $M-M$ , сопровождается нестабильностью соответствующих моноядерных анионов ( $TaCl_6^{4-}$ ,  $MoCl_6^{4-}$ ,  $WCl_6^{3-}$ ,  $ReCl_6^{3-}$ ), что согласуется с экспериментальными фактами [25].

Второе важное различие электронных структур хлоридных и карбонильных кластеров касается характера связей  $M-M$ . В хлоридном кластере основной вклад в МО связей  $M-M$  и в суммарные порядки этих связей вносят лишь валентные  $(n-1)d$ -орбитали атомов  $M$ , и связи между атомами металла образуются практически при взаимодействии лишь  $(n-1)d$ -электронов атомов  $M$  [1-4, 26]. В карбонильном кластере наряду с  $(n-1)d$ -орбиталями уже и валентные  $ns$ - и особенно  $np$ -орбитали атомов  $M$  вносят весьма существенный, иногда даже преобладающий вклад в  $\sigma$ -связывающие молекулярные орбитали  $M-M$  и в суммарные порядки  $\sigma$ -связей  $M-M$  [21]. Это различие электронных структур вызвано, вероятно, тем, что в хлоридных кластерах атомы  $M$  поставляют на образование связей с лигандами наиболее для этого пригодные по симметрии и по энергии валентные  $ns$ - и  $np$ -электроны, а большая часть  $(n-1)d$ -электронов сохраняется для образования различных связей  $M-M$ . В карбонильных же кластерах (за счет высокой  $\pi$ -акцепторной способности лигандов) в дативные  $\pi$ -связи  $M-CO$  вовлекается значительная доля валентной  $(n-1)d$ -электронной плотности, более пригодной по симметрии и по энергии в сравнении с  $ns$ - и  $np$ -состояниями атомов  $M$ ; в результате для образования непосредственных  $\sigma$ -связей  $M-M$  остающихся  $(n-1)d$ -электронов оказывается явно недостаточно, и необходимо использование валентных  $ns$ - и особенно  $np$ -электронов атомов  $M$ . Повышенный  $np$ -характер молекулярных орбиталей  $\sigma$ -связей  $M-M$  в карбонильных кластерах приводит (вместе с уже отмеченным антисвязывающим характером этих МО относительно донорно-акцепторных  $\sigma$ -связей  $M-CO$ ) к повышению энергий этих МО, что объясняет заметно пониженную энергию двухэлектронных двухцентровых связей  $M-M$  в кластерных карбонилах по сравнению с кластерными хлоридами [3, 21].

Это второе различие крайне существенно в химии кластерных соединений еще в одном отношении. Именно оно играет решающую роль в том, что 3*d*-элементы образуют кластерные карбонилы, но не образуют кластерных хлоридов. В частности, образование связи  $M-M$  в  $Mn_2(CO)_{10}$  (т. е. образование кластера) обязано участию в этой  $\sigma$ -связи валентных 4*s*- и 4*p*-электронов атомов  $Mn$ , не вовлеченных в дативное  $\pi$ -связывание

с лигандами; участие же всех  $4s$ - и  $4p$ -электронов атомов Cr в связях с лигандами в  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  объясняет отсутствие в этом анионе какой бы то ни было связи  $\text{M—M}$  (т. е. отсутствие кластера), поскольку одни лишь валентные  $3d$ -электроны атомов M не могут из-за пространственной сжатости своих зарядовых облаков обеспечить образование сколь-нибудь прочной связи  $\text{M—M}$  на таких больших расстояниях  $\text{M—M}$ , которые свойственны как  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , так и  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$  (2,92 и 3,12 Å) [22, 27].

Третье различие заключается в том, что в хлоридных кластерах молекулярные орбитали связей  $\text{M—M}$  являются чисто «металлическими» по своему характеру, и вклад в них валентных орбиталей лигандов мал; в карбонильных же кластерах этот вклад значителен. Важная особенность электронного строения хлоридного кластера состоит в следующем: в единой системе МО кластера ответственные за взаимодействия  $\text{M—M}$  молекулярные орбитали всегда отчетливо выделяются в обособленную по энергии и по характеру группу и являются преимущественно  $(n-1)d$ -электронными; эта их обособленность не зависит ни от энергетических и пространственных характеристик валентных орбиталей атомов M (т. е. от природы переходного элемента), ни от симметрии кластерной группировки. Это означает, что в хлоридных кластерах электронные взаимодействия  $\text{M—M}$  и  $\text{M—L}$  в значительной мере изолированы друг от друга, их взаимовлияние выражено очень слабо, и свойства связей  $\text{M—M}$  и  $\text{M—L}$  (прежде всего их энергии) аддитивны; в кластерных карбонилах все совершенно иначе и характеристики связей  $\text{M—M}$  и  $\text{M—L}$  в них не аддитивны.

Обособленность электронных взаимодействий  $\text{M—M}$  и  $\text{M—L}$  в хлоридных кластерах позволяет решать задачу об их стабильности в обобщенном виде. В [2, 28—30] рассчитаны молекулярные орбитали  $\text{M}_n$ -групп, представляющих собой «металлические ядра» всех известных хлоридных кластеров  $4d$ - и  $5d$ -элементов (в скобках дана симметрия точечной группы кластера):  $\text{M}_2$  для  $\text{M}_2\text{X}_8$  ( $D_{4h}$ ),  $\text{M}_2$  для  $\text{M}_2\text{X}_9$  ( $D_{3h}$ ),  $\text{M}_2$  для  $\text{M}_2\text{X}_8$  ( $C_{2v}$ ),  $\text{M}_3$  для  $\text{M}_3\text{X}_9$  или  $\text{M}_3\text{X}_{12}$  ( $D_{3h}$ ),  $\text{M}_3$  для  $\text{M}_3\text{X}_{13}$  ( $C_{3v}$ ),  $\text{M}_4$  для  $\text{M}_4\text{X}_{16}$  ( $C_{2h}$ ),  $\text{M}_4$  для  $\text{M}_4\text{X}_{16}$  ( $T_d$ ),  $\text{M}_6$  для  $\text{M}_6\text{X}_8$  или  $\text{M}_6\text{X}_{14}$  ( $O_h$ ),  $\text{M}_6$  для  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  или  $\text{M}_6\text{X}_{18}$  ( $O_h$ ). Возникающие в типичных случаях электронные взаимодействия в пределах каждой  $\text{M}_n$ -группы (непосредственные связи  $\text{M—M}$ ) выражаются характеристической совокупностью связывающих, несвязывающих и разрыхляющих МО. Это и есть молекулярные орбитали связей  $\text{M—M}$  в единой электронной структуре хлоридного кластера,  $\text{M}_n\text{X}_m$  в целом. Количество и характер таких МО определяются не только числом атомов M в  $\text{M}_n$ -группе, но также числом лигандов и симметрией их расположения в соответствующей кластерной группировке, т. е. детальной стереохимией всего хлоридного кластера  $\text{M}_n\text{X}_m$  [2, 4, 28, 29].

Существуют только такие хлоридные кластеры, где из ответственных за взаимодействия  $\text{M—M}$  молекулярных орбиталей заселены электронами (не участвующими в связях  $\text{M—L}$ ) только связывающие МО (и, как правило, полностью), в то время как соответствующие разрыхляющие МО вакантны или в редких случаях заселены одним—двумя электронами [10]. Поэтому стабильность хлоридного кластера  $\text{M}_n\text{X}_m$  в целом и его  $\text{M}_n$ -группы в отдельности надлежит связывать именно с такой (оптимальной) электронной заселенностью молекулярных орбиталей непосредственных связей  $\text{M—M}$ . Для каждой  $\text{M}_n$ -группы можно определить характеристическое число электронов, обеспечивающих наибольшую стабильность  $\text{M}_n$ -группы при возникновении в ней связей  $\text{M—M}$  за счет полного заселения электронами всех ее связывающих (и только связывающих) МО.

Таким образом можно очертить пределы устойчивости каждого кластера  $\text{M}_n\text{X}_m$ , принимая во внимание это характеристическое число электронов и учитывая индивидуальность  $d$ -элемента (суммарное число валентных электронов атома M) и его формальную валентность (число валентных электронов атома M в связях  $\text{M—L}$ ). А именно, перебирая переходные металлы разных групп периодической системы, т. е. сканируя число валентных электронов в их атомах, можно очертить круг

4*d*- и 5*d*-элементов (и одновременно указать их формальные валентности), которые могут образовывать устойчивые хлоридные кластеры [4]. При этом оказывается, что кластеры могут быть стабильными только в структурах низших хлоридов тяжелых *d*-элементов V, VI, и VII групп периодической системы, так как суммарное число валентных электронов в их атомах таково, что позволяет им при невысокой степени окисления обеспечить стабильность одной или (чаще) нескольких форм кластеров. В атомах же *d*-элементов III и IV групп число валентных электронов слишком мало, и электронов атомов М (при любых реальных степенях окисления металла), не занятых в связях с лигандами, явно недостаточно для заселения связывающих молекулярных орбиталей М—М в кластере  $M_n$  любой формы, и тем самым — для возникновения более или менее стабильного хлоридного кластера. В атомах 4*d*- и 5*d*-элементов VIII группы число валентных электронов слишком велико, что приводит к заселению не занятыми в связях М—L электронами не только связывающих, но и разрыхляющих молекулярных орбиталей связей М—М в кластере любой формы, и тем самым — к решающей дестабилизации структуры (и отсутствию любого кластера); при высокой формальной валентности М, когда большое число валентных электронов атомов М занято в связях М—L и когда на образование связей М—М остается, казалось бы, оптимальное их число, возможность образования связей М—М и возникновения кластера  $M_n$  резко ограничена (из-за большого числа связей каждого атома М с лигандами) чисто стерическими факторами.

Результаты расчетов молекулярных орбиталей как  $M_n$ -групп [2, 28—30], так и кластерных группировок  $M_nX_m$  в целом [2, 3, 11], во-первых, указывают критерии устойчивости одной или нескольких форм хлоридных кластеров для данной формальной валентности конкретного *d*-элемента. Эти результаты показывают, что для Тс и Ре стабильными должны быть двух- и трехъядерные, но не шестиядерные хлоридные кластеры; для Nb и Та сравнительно мало устойчивыми должны быть биядерные кластеры и наиболее характерны октаэдрические группировки; для Мо и W с разными степенями окисления (2—4) должны быть стабильными почти все известные формы кластерных группировок. Указанный подход обладает предсказательной способностью в отношении почти всех *d*-элементов.

Во-вторых, эти результаты объясняют устойчивость целочисленных степеней окисления одних *d*-элементов ( $MoCl_2—Mo_6Cl_{12}$ ,  $WCl_3—W_6Cl_{18}$ ,  $ReCl_3—Re_3Cl_9$  и т. д.) и нецелочисленность других ( $NbCl_{2,33}—Nb_6Cl_{14}$ ,  $NbCl_{2,67}—Nb_3Cl_8$ ,  $TaCl_{2,50}—Ta_6Cl_{15}$  и т. д.), т. е. причины нестехиометричности их низших хлоридов; при наличии шести (Мо, W) или семи (Тс, Ре) валентных электронов у атома М наибольшая стабильность тех или иных хлоридных кластеров достигается при целочисленной электронной конфигурации атома М ( $d^2$ ,  $d^3$  и др.), т. е. при целочисленной формальной валентности М; характеризующей число его валентных электронов в связях с лигандами. При наличии у атома М пяти (Nb, Та) валентных электронов преимущественной устойчивостью обладают кластерные группировки с нецелочисленной (между  $d^2$  и  $d^3$ ) электронной конфигурацией атомов М, что и объясняет их дробную формальную валентность в соответствующих нестехиометрических хлоридах.

В-третьих, результаты расчетов обнаруживают и объясняют уникальную способность тяжелых *d*-элементов VI группы образовывать наибольшее число стабильных кластеров почти всех известных форм. Оказалось, что для молибдена и вольфрама термодинамически устойчивы все потенциально пригодные для кластерообразования степени окисления (2, 3, 4), поскольку в этих степенях окисления атомы Мо и W имеют электронные конфигурации ( $d^4$ ,  $d^3$ ,  $d^2$ ), наиболее подходящие в том смысле, что число валентных *d*-электронов на каждом атоме М, могущих участвовать в связях М—М, обеспечивает стабильность по крайней мере одной или даже нескольких различных форм кластеров за счет заселения только связывающих (но не разрыхляющих) молекулярных орбиталей М—М.

Эти результаты позволили установить отчетливую взаимосвязь между устойчивой формой хлоридного кластера (и его стабильностью вообще), формальной валентностью переходного металла и его положением в периодической системе, и, наконец, объяснить, почему хлоридные кластеры устойчивы в основном только для тяжелых переходных элементов V, VI и VII групп периодической системы (Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re) и, как правило, нестабильны для элементов III, IV и VIII групп (La, Hf, Os, Ir, Pt и их аналоги) [3, 4].

Обнаруженные в результате расчетов особенности электронного строения карбонильных кластеров показывают, что на образование необходимых (для существования карбонильного кластера) дативных  $\pi$ -связей  $M-CO$  каждый атом  $M$  предоставляет (независимо от стереохимии кластера и составляющих его моноядерных фрагментов) ровно шесть валентных электронов. Занятые этими электронами молекулярные орбитали (связывающие относительно дативных  $\pi$ -взаимодействий  $M-CO$ ) оказываются одновременно и связывающими, и разрыхляющими относительно  $\pi$ -взаимодействий  $M-M$ . Поэтому занятые в дативных  $\pi$ -связях  $M-CO$  валентные электроны атомов  $M$  в целом «заморожены» в связях  $M-L$ , а в связях  $M-M$  не участвуют. Именно поэтому устойчивы кластерные карбонилы только тех переходных металлов, в атомах которых число валентных электронов больше шести (т. е. не меньше семи). Только тогда заселяются электронами также и вышележащие по энергии  $\sigma$ -связывающие молекулярные орбитали  $M-M$ , ответственные за возникновение связей  $M-M$  в карбонильном кластере. Этим объясняется тот известный факт, что кластерные карбонилы образуются в основном только переходными металлами VII (Mn, Tc, Re) и особенно VIII (Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir) групп периодической системы и оказываются нестабильными в случае металлов первых половин переходных рядов [10].

Интересно, что до сих пор не обнаружены какие-либо кластеры, для образования связей  $M-M$  в которых каждый атом  $M$  поставлял бы ровно шесть своих валентных электронов. С одной стороны, это может быть обусловлено особой стабильностью спин-спаренной  $d^6$ -электронной конфигурации [31—33]. С другой стороны, это прямо вытекает из изложенного выше: шести электронов слишком много для возникновения энергетически стабильного кластера с  $\pi$ -донорными лигандами (Cl), но мало для того, чтобы обеспечить заполнение  $\sigma$ -связывающих молекулярных орбиталей  $M-M$  в кластере с  $\pi$ -акцепторными лигандами (CO) и тем придать ему энергетическую стабильность.

### III. ОБЛАСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КЛАСТЕРОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Обособленность взаимодействий  $M-M$  и  $M-L$  в хлоридных кластерах и, напротив, сильное взаимовлияние этих взаимодействий в карбонидных кластерах позволяют заключить, что основные черты кластеров с  $\pi$ -донорными лигандами практически не должны зависеть от индивидуальных особенностей лигандов этого типа и должны сохраняться почти неизменными при переходе от одних  $\pi$ -донорных лигандов к другим. Кластеры с  $\pi$ -акцепторными лигандами, напротив, должны быть весьма чувствительны к индивидуальным особенностям лигандов этого типа, и их строение должно существенно изменяться при замене одних  $\pi$ -акцепторных лигандов другими [4].

Известные экспериментальные факты подтверждают такие представления или, по крайней мере, не противоречат им [31—42]. Действительно, сходные в общих чертах свойства имеют кластеры со многими разными  $\pi$ -донорными лигандами (их замена не сильно влияет на строение и устойчивость кластера), хотя для полной унификации нет достаточных оснований. Замена же  $\pi$ -акцепторных лигандов приводит к существенным изменениям в строении и устойчивости кластера; одна из причин

этого состоит, вероятно, в том, что  $\pi$ -акцепторные лиганды в зависимости от своих индивидуальных качеств в разной мере обеспечивает делокализацию валентных электронов атомов  $M$  при образовании дативных  $\pi$ -связей  $M-L$ . Так, в отличие от  $Tc$ ,  $Re$ ,  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Os$ ,  $Ir$  для  $Pd$  и  $Pt$ , атомы которых обладают наибольшим числом (10) валентных электронов, «чистые» карбонильные кластеры неизвестны, но зато устойчивы или молекулярные биядерные катионы типа  $[Pd_2(CO)_2]^{q+}$  с уменьшенным (за счет ионизации комплекса) эффективным числом валентных электронов атомов  $M$  [43], или биядерные соединения  $Pd_2(PPh_3)_4(NO)_2$  и  $Pt_2(PPh_3)_4(NO)_2$ , где лигандами являются молекулы  $NO$  с еще более сильными, чем у  $CO$ -групп,  $\pi$ -акцепторными свойствами [44]. Новые черты в электронной структуре связей  $M-M$  могут быть обнаружены в кластерных группировках с  $PR_3$ -лигандами:  $Ru_2(\mu-PPh_2)_2(NO)_2$ ,  $Rh_2(PPh_3)_4(CO)_2$ ,  $Rh_2Cl_2(PF_3)_4$ ,  $Ir_2Cl_2(PF_3)_4$ ,  $Rh_2(PF_3)_8$ ,  $Ir_2(PF_3)_8$  и т. д., известных пока лишь для некоторых элементов платиновой группы [45–50].

Таким образом, главный вывод из результатов изучения электронного строения кластеров  $d$ -элементов можно сформулировать так: взаимодействия  $M-M$  в кластерах определяются не только природой  $d$ -элемента, но существенно зависят и от природы лигандов, поскольку электронная структура различных связей  $M-L$  далеко не одинаковым образом воздействует на электронную структуру связей  $M-M$ . У кластеров с лигандами разного типа наблюдаются принципиальные различия в стереохимии, энергии и кратности связей  $M-M$ , в устойчивости кластеров в зависимости от положения переходного металла в периодической системе и т. д. Следует, однако, отметить, что наряду с естественной близостью свойств изоэлектронных кластеров в пределах какой-либо разновидности (например, 40-электронных  $Mo_6Cl_8^{4+}$  и  $Nb_6Cl_{12}^{2+}$  или 8-электронных  $Mo_2$  из  $Mo_2Cl_8^{4-}$  и  $Re_2$  из  $Re_2Cl_8^{2-}$ ), существуют указания [4] на определенные черты сходства в свойствах изоэлектронных кластеров, относящихся к разным категориям (например, 72-электронных  $Mo_2Cl_8^{4-}$  и  $Mo_2(O_2CR)_4$ , 108-электронных  $Re_2Cl_{12}^{3-}$  и  $Ru_3O_{12}^{12-}$  или 18-электронных  $W_6$  из  $W_6Cl_{18}$  и  $Rh_6$  из  $Rh_6(CO)_{16}$ ). Это надо учитывать во избежание преувеличения различий в строении хлоридных, карбонильных, кислородных, карбоксилатных и других кластеров  $4d$ - и  $5d$ -элементов.

Взаимное влияние атомов металла и лигандов в кластерах проявляется главным образом в том, что для каждого лиганда характерна своя область распространения кластерных структур  $d$ -элементов в периодической системе. Обсуждение влияния лигандов на характер взаимодействий  $M-M$  в кластерах переходных металлов и тем самым — на строение и свойства кластерных структур в целом носит в данном обзоре обобщающий характер, поскольку атомы  $Cl$  являются прототипом целого ряда сравнительно слабых  $\pi$ -донорных лигандов, а молекулы  $CO$  — прототипом ряда активных  $\pi$ -акцепторных лигандов; этот общий подход помогает получить ответ на главный вопрос о том, какие переходные металлы и с какими лигандами могут образовывать стабильные кластерные структуры.

Лиганды  $\pi$ -донорного ряда должны способствовать возникновению кластерных структур в соединениях тяжелых ( $4d$ ,  $5d$ ) переходных элементов только первых половин рядов при низких степенях окисления металла, когда не занятые в связях с лигандами валентные электроны атомов  $M$  могут образовывать прочные  $\sigma$ -,  $\pi$ - и даже  $\delta$ -связи  $M-M$ . Наиболее затруднено возникновение кластерных структур в соединениях иттрия, лантана, циркония, гафния в связи с малочисленностью валентных электронов в их атомах. Кластерные структуры с  $\pi$ -донорными лигандами не могут возникать в формально низковалентных соединениях остальных  $4d$ - и  $5d$ -элементов из-за критически большого числа валентных электронов в их атомах, приводящего к избытку электронов в связях  $M-M$ , за счет чего эффективно заселяются разрыхляющие молекулярные орбитали  $M-M$  и исчезают связи между атомами металла.



Лиганды  $\pi$ -акцепторного ряда должны способствовать возникновению кластерных структур в соединениях всех (3d, 4d, 5d) переходных элементов только вторых половин рядов, атомы которых имеют достаточно валентных электронов и для образования дативных  $\pi$ -связей  $M-L$ , необходимых для устойчивости соединения, и для образования связей  $M-M$ . Наиболее затруднено возникновение кластерных структур в соединениях элементов подгруппы меди и, особенно, цинка из-за пересыщенности их атомов валентными электронами. Кластерные структуры с  $\pi$ -акцепторными лигандами не могут возникать в соединениях  $d$ -элементов начала переходного ряда в связи с небольшим числом валентных электронов в их атомах, часто недостаточным даже для образования прочных связей  $M-L$  в моноядерных комплексах. Итак, границы устойчивости кластерных соединений переходных металлов в периодической системе можно представить следующей схемой:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

$\pi$ -донорные лиганды
 $\pi$ -акцепторные лиганды

Аналогичная концепция образования и строения кластерных комплексов переходных металлов была разработана в рамках теории поля лигандов [10].

Таким образом, несмотря на то, что подробное объяснение сходства и различия всех характеристик кластеров с лигандами разного типа пока невозможно, уже теперь можно дать надежную и простую интерпретацию принципиального момента теории кластеров — вопроса о стабильности кластеров в зависимости от природы лигандов, а также от электронного состояния атомов переходного металла и от его положения в периодической системе, т. е. от природы  $d$ -элемента.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ТИПА ЛИГАНДОВ НА СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРОВ

Влияние природы лигандов на свойства кластерных соединений проявляется не только в том, что тип лигандов (точнее характер связей  $M-L$ ) во многом определяет электронную структуру связей  $M-M$  и что для каждого типа лигандов характерна своя область распространения кластеров в периодической системе, но и в том, что ключевые свойства одних (например, хлоридных) кластеров заключены в их «металлическом ядре» (в  $M_n$ -группе), тогда как свойства других (карбоксилатных, карбонильных, кислородных) во многом определяются лигандным окружением.

Далее, характер взаимодействия кластеров в кристаллах различных соединений переходных металлов также во многом определяется природой лигандов. Кластеры значительно различаются по способности вступать или не вступать в межкластерное взаимодействие: одни из них (хлоридные и родственные им системы) чаще всего остаются кристаллохимически изолированными в виде островных комплексов, другие же (кислородные и подобные группировки) вступают, как правило, в сильные межкластерные взаимодействия, и за счет этого все кластерные фрагменты по всему кристаллу стягиваются в некий «сверхкластер». Это сказывается на свойствах кластерного соединения, и прежде всего на таких структурно-чувствительных свойствах, как рентгеноэлектронные и рентгеновские эмиссионные спектры, химические сдвиги линий металла в этих спектрах, оптические электронные и колебательные (ИК-, Раман-) спектры, магнитные свойства кристалла, его проводимость и т. д.

## 1. Безмостиковые биядерные хлоридные кластеры

Одно из самых ярких проявлений «невмешательства» лигандного окружения в формирование электронной структуры связей М—М имеет место в безмостиковых биядерных кластерах  $M_2L_8$  симметрии  $D_{4h}$  (рис. 2). Такие кластеры образуются 4*d*- и 5*d*-элементами VI и VII групп (Mo, W, Tc, Re) при участии лигандов типа  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  и др.

Наиболее хорошо изучены хлоридные кластеры  $M_2Cl_8$  [1, 12, 14, 15, 17, 30, 51—54]. Необычная стереохимия кластеров  $M_2Cl_8$  (особо короткое расстояние М—М и заслоненная ориентация фрагментов  $MCl_4$ , связанных друг с другом непосредственно связью М—М без каких-либо мостиковых лигандов), их весьма высокая энергетическая стабильность,

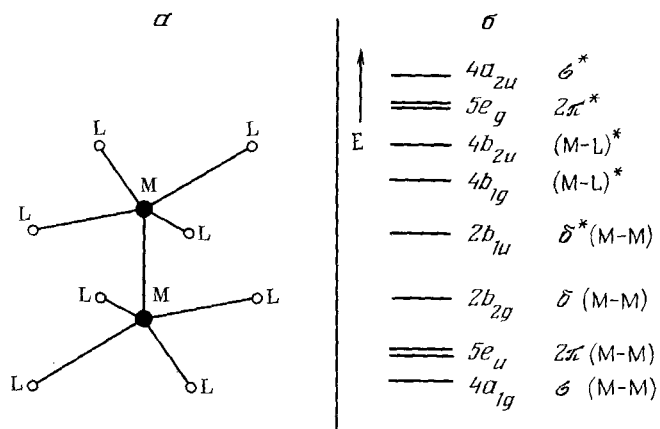


Рис. 2. Молекулярная структура (а) и диаграмма одноэлектронных энергий (б) верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей биядерных кластеров  $M_2L_8$  симметрии  $D_{4h}$  [17]

специфичность процессов замещения лигандов и окислительно-восстановительных процессов, а также многие другие свойства — все это, безусловно, прямо связано с особенностями электронной структуры кратной связи М—М и на электронном уровне находит свое объяснение в образовании четверной ( $\sigma + 2\pi + \delta$ ) связи М—М.

Итак, в кластерах  $M_2Cl_8$  существует двухцентровая связь М—М с максимально возможной кратностью (4) и самой высокой из всех известных до сих пор энергией. В этой сильной связи эффективно участвуют восемь валентных *d*-электронов (по четыре электрона от каждого атома М), и одна ( $\delta$ ) компонента этой связи ограничивает взаимное вращение двух фрагментов  $MCl_4$  вокруг линии связи М—М, т. е. вокруг поворотной оси четвертого порядка кластера, способствуя тем самым осуществлению заслоненной ( $D_{4h}$ ), а не скрещенной ( $D_{4d}$ ) конформации биядерной группировки. Именно потому, что энергия  $\delta$ -связи М—М достаточно велика, кластер  $M_2Cl_8(D_{4h})$  не переходит в  $D_{4d}$ -форму, где был бы резко снижен эндоэффект межлигандного отталкивания, но зато отсутствовала бы  $\delta$ -связь М—М. Барьер внутреннего вращения  $M_2Cl_8$ , вычисленный как разность полных энергий кластера для заслоненной ( $D_{4h}$ ) и скрещенной ( $D_{4d}$ ) конформаций, близок к энергии  $\delta$ -связи М—М [12, 30, 54], и этот результат еще раз свидетельствует о том, что необычная ( $D_{4h}$ ) конформация кластера  $M_2Cl_8$  обязана своим происхождением прочной  $\delta$ -связи М—М, без которой наблюдаемая  $D_{4h}$ -форма безмостиковых хлоридных кластеров оказалась бы энергетически нестабильной.

## 2. Биядерные карбоксилатные комплексы

В отличие от безмостиковых хлоридных кластеров  $M_2Cl_8$ , где главную роль играет электронная структура связей М—М, биядерные карбоксилаты (кластеры с  $O_2CR$ -лигандами) — пример активного участия лигандного окружения в формировании кластерного комплекса в целом. Клас-

терные группировки  $M_2(O_2CR)_4$ , характерные в основном для тяжелых  $d$ -элементов VI, VII и VIII групп периодической системы [55—58], также имеют симметрию  $D_{4h}$  (рис. 3). Но, в отличие от  $M_2Cl_8$ , где связи  $M—L$  носят преимущественно одинарный  $\sigma$ -характер без заметного  $\pi$ -вклада и где участие валентных орбиталей лигандов в молекулярных орбиталях связей  $M—M$  мало, в карбоксилатных кластерах  $M_2(O_2CR)_4$  значительный вклад в связи  $M—L$  вносит также и  $\pi$ -взаимодействие, и кратность связи  $M—L$  выше единицы; к тому же молекулярные орбитали связей  $M—M$  и  $M—L$  здесь не так отчетливо различаются по своим одноэлектронным энергиям и по вкладам валентных  $d$ -орбиталей атомов металла.

По сравнению с  $M_2Cl_8$  роль лигандов в образовании связей  $M—M$  в  $M_2(O_2CR)_4$  заметно повышена, особенно в отношении  $\pi_1$ - и  $\pi_2$ -взаимодействий  $M—M$  [15, 59]. В кластере  $M_2(O_2CR)_4$  энергия  $\pi$ -взаимодействия  $M—L$ , обеспечивающего его дополнительную стабилизацию, оптимальна тогда, когда кластер имеет симметрию  $D_{4h}$ . Действительно, при бидентатных лигандах, какими являются  $O_2CR$ -группы, именно  $D_{4h}$ -форма обеспечивает наиболее благоприятные условия для образования в кластере  $M_2(O_2CR)_4$  единой системы делокализованных  $\pi$ -связей с участием как атомов  $M$ , так и лигандов. Схематически такая система делокализованных  $\pi$ -связей для каждого полуфрагмента кластера  $M_2(O_2CR)_4$  показана на рис. 3; эта схема, вероятно, может быть распространена и на  $\sigma$ -связи  $M—M$  и  $M—L$ . Результаты квантовохимических расчетов, на основании которых сделаны эти выводы, не противоречат рентгеноэлектронным спектрам  $M_2(O_2CR)_4$  [59—61].

Итак, при монодентатных лигандах (биядерные хлоридные кластеры  $M_2Cl_8$ ) стабилизация  $D_{4h}$ -формы кластера без образования  $\delta$ -связи  $M—M$  невозможна. С другой стороны, стабильность  $D_{4h}$ -формы карбоксилатных кластеров  $M_2(O_2CR)_4$  следует объяснять не наличием  $\delta$ -связи  $M—M$ , а скорее бидентатным характером  $O_2CR$ -лигандов и указанными выше особенностями  $\pi$ - (и, возможно,  $\sigma$ -) связей  $M—M$  и  $M—L$  в этих биядерных кластерах.

Убедительным доказательством этого служит тот факт, что хлоридные  $D_{4h}$ -кластеры  $M_2Cl_8$  существуют лишь для атомов  $M$  с  $d^4$ -электронной конфигурацией, т. е. когда в связи  $M—M$  эффективно участвуют восемь валентных электронов и когда эта двухцентровая связь действительно является четверной (полностью заняты электронами все связывающие  $\sigma$ -,  $2\pi$ - и  $\delta$ -молекулярные орбитали  $M—M$  и вакантны соответствующие разрыхляющие МО) с сильной  $\delta$ -компонентой. Даже при небольшом отклонении электронной конфигурации атомом  $M$  от  $d^4$  в ту или другую сторону, т. е. при любом изменении числа электронов, участвующих в связи  $M—M$ , хлоридные  $D_{4h}$ -кластеры  $M_2Cl_8$ , как правило, не образуются. В такой ситуации образование  $\delta$ -компоненты связи  $M—M$  невозможно или из-за отсутствия валентных электронов на  $\delta$ -связывающей молекулярной орбитали  $M—M$  (при общем числе электронов в двухцентровой связи  $M—M$ , меньшем восьми), или из-за появления электронов на  $\delta^*$ -разрыхляющей МО (при общем числе электронов, большем восьми).

Напротив, карбоксилатные кластеры  $M_2(O_2CR)_4$  существуют в  $D_{4h}$ -форме не только при  $d^4$ -электронной конфигурации атомов  $M$ , когда

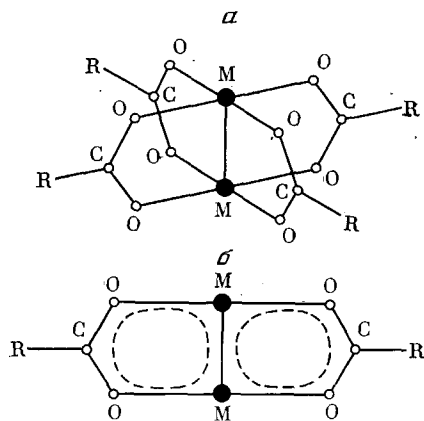


Рис. 3. Молекулярная структура биядерных карбоксилатных кластеров  $M_2(O_2CR)_4$  симметрии  $D_{4h}$  (а) и система делокализованных  $\pi$ -связей  $M—M$  и  $M—L$  (б) [59]

Параметры электронной структуры связей М—М в кластерах  $M_2(O_2CR)_4$ 

Параметры	Кластер			
	$Mo_2(O_2CR)_4$	$Re_2(O_2CR)_4^{2+}$	$Ru_2(O_2CR)_4^+$	$Rh_2(O_2CR)_4$
Электронная конфигурация атомов М	$d^4$	$d^4$	$d^5-d^6$	$d^7$
Расстояние М—М, Å	2,11	2,24	2,28	2,45
Кратность связи М—М	$4(\sigma+2\pi+\delta)$	$4(\sigma+2\pi+\delta)$	$3(\sigma+2\pi)$	$3(\sigma+2\pi)$
Число валентных электронов связи М—М	8	8	11	14
Ссылки	[17, 59]	[17, 59]	[17, 59]	[17, 59]

реализуется четверная связь М—М с сильной  $\delta$ -компонентой, но и при значительных отклонениях от этой конфигурации — для  $d^5$ -,  $d^6$ - и даже  $d^7$ -атомов М, когда  $\delta$ -компонента связи М—М отсутствует, и в целом двухцентровое взаимодействие М—М существенно ослаблено. Действительно, в кластерах  $M_2(O_2CR)_4$  электронная структура двухцентровой связи М—М достаточно разнообразна: от четверной связи М—М с высокой энергией в молибденовом и ренийевом кластерах до связи М—М с пониженными энергией и кратностью в рутениевом и родиевом кластерах, где эффективные числа электронов в связях М—М значительно больше восьми (табл. 2).

Увеличенные расстояния М—М и парамагнетизм комплексов  $Ru_2(O_2CC_3H_7)_4Cl$  и  $Rh_2(O_2CCN_3)_4 \cdot 2H_2O$  говорят о том, что связи М—М в них существенно ослаблены; по-видимому, они тройные ( $\sigma+2\pi$ ), а не четверные ( $\sigma+2\pi+\delta$ ) и не включают  $\delta$ -компоненту, поскольку избыточные (свыше восьми) валентные электроны в  $Ru_2(O_2CC_3H_7)_4^+$  (11 электронов) и в  $Rh_2(O_2CCN_3)_4$  (14 электронов) заселяют прежде всего анти-связывающую  $\delta^*$ -молекулярную орбиталь М—М, т. е. препятствуют появлению  $\delta$ -компоненты в связях М—М; остальные избыточные электроны заселяют разрыхляющие МО связей М—L (рис. 2). При этом разрыхляющие  $2\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -молекулярные орбитали М—М остаются еще незанятыми; это сохраняет тройную ( $\sigma+2\pi$ ) связь М—М в кластере, что, по-видимому, характерно для  $Ru_2(O_2CR)_4^+$  и  $Rh_2(O_2CR)_4$ .

Большое влияние бидентатных  $O_2CR$ -лигандов на стереохимию кластеров проявляется также в том, что хлоридные  $D_{4h}$ -кластеры  $M_2Cl_8$  устойчивы лишь для тяжелых ( $4d$ ,  $5d$ ) элементов, тогда как карбоксилатные биядерные  $D_{4h}$ -группировки  $M_2(O_2CR)_4$  стабильны и в случае легких ( $3d$ ) элементов; примером тому являются димерные ацетаты меди и хрома.

### 3. Конформационные превращения карбонильных кластеров

Хлоридные и карбонильные кластеры переходных металлов имеют существенно различную стереохимию, особенно в случае самых тяжелых ( $5d$ ) переходных элементов: здесь различия заключаются в том, что в хлоридных кластерах лиганды очень часто образуют мостиковые связи с атомами М, тогда как в карбонильных кластерах все лиганды всегда терминальные.

Одна из главных стереохимических особенностей карбонильных кластеров состоит в тенденции к *транс*-расположению СО-групп относительно связей М—М, т. е. примерно на линии двухцентровых связей М—М. Из-за отсутствия в карбонильных кластерах  $\pi$ -компоненты в связях М—М такое расположение лигандов наиболее благоприятно для образования прочных дативных  $\pi$ -связей М—СО, т. е. для наибольшей энергетической стабилизации карбонильного кластера в целом [21, 22, 62]. Такова, в частности, молекулярная и электронная структуры тетраэдрического карбонильного кластера  $Ir_4(CO)_{12}$  симметрии  $T_d$  [63, 64]

(рис. 4). Однако стерические факторы препятствуют идеальному *транс*-расположению СО-групп относительно двухцентровых связей М—М; эти группы «отогнуты» к центру тетраэдра  $\text{Ir}_4$ , и валентный угол С—Iг—Iг равен  $150^\circ$ , т. е. значительно меньше  $180^\circ$ . Такое искажение молекулярной структуры  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  приводит к некоторой дестабилизации дативных  $\pi$ -связей Иг—СО.

В изоэлектронном четырехъядерном карбонильном кластере  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  связи М—СО значительно короче [40], и поэтому обсуждаемые стерические ограничения возрастают настолько резко, что  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  с тетраэдрической структурой оказывается энергетически нестабильным: в тетраэдрическом  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  СО-группы были бы слишком далеки от *транс*-расположения относительно двухцентровых связей М—М, при ко-

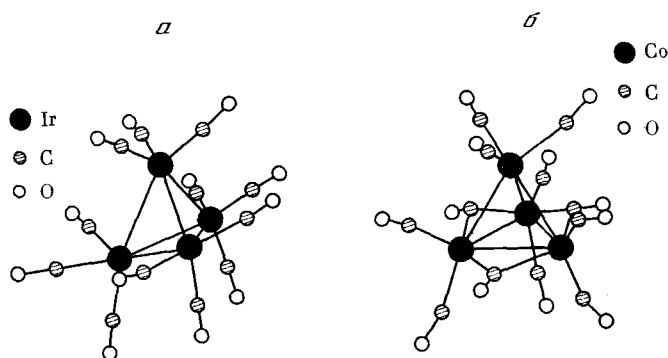


Рис. 4. Молекулярная структура четырехъядерных карбонильных кластеров: а —  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  ( $T_d$ ), б —  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  ( $C_{3v}$ ) [62]

тором возможно образование прочных дативных  $\pi$ -связей М—СО. Поэтому, вероятно,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  оказывается конформационно измененным по сравнению с  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , и в энергетически стабильном состоянии приобретает молекулярную структуру  $C_{3v}$ , где 3 лиганда из 12 оказываются мостиковыми (рис. 4).

Аналогичное явление для  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  вряд ли достижимо. Для возникновения мостиковых СО-групп в молекулярной структуре любого карбонильного кластера длины связей М—М и М—СО должны подчиняться жестким требованиям, строго регламентированным протяженностью и угловым распределением виртуальных (незанятых электронами в свободных молекулах СО) молекулярных  $2\pi^*$ -орбиталей СО-групп, только за счет которых возможно образование дативных  $\pi$ -связей М—СО, обязательных для существования карбонильного кластера. Действительно, во всех без исключения карбонильных соединениях с мостиковыми СО-группами величина валентного угла М—С—М лежит в очень узких пределах ( $80$ — $87^\circ$ ) [65]. Ясно, что при переходе от атомов  $3d$ -элементов (Со) к атомам  $5d$ -элементов (Иг), характеризующимся значительно большей протяженностью валентных орбиталей, необходимость сохранения присущего мостиковой М—С—М-группировке углового распределения приводила бы в карбонильном кластере  $5d$ -элемента с мостиковыми лигандами к такому сильному отклонению длин связей М—СО от нормальных значений, при котором достаточно прочные связи М—СО (и, прежде всего  $\sigma$ -связи) вряд ли вообще могут существовать.

В целом же мостиковые СО-группы, как правило, стабилизируют карбонильный кластер, и единственным ограничением является «жесткость» валентной электронной структуры СО-групп. Именно поэтому карбонильные кластеры с мостиковыми лигандами образуют в основном  $3d$ -элементы, тогда как  $5d$ -элементы образуют карбонильные кластеры только с терминальными лигандами ( $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  и др. [40]). При этом кластеры  $3d$  элементов ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  и др.) могут существовать как в форме с мостиковыми лигандами (и это для них наиболее характерно), так и в форме, включающей

только терминальные лиганды. В этом смысле конформационные превращения карбонильных кластеров представляют собой вполне реальный физический процесс. Появление карбонильного кластера  $3d$ -элемента в форме без мостиковых лигандов требует особых условий (высокая температура, молекулярные растворы), обеспечивающих необходимую для такого конформационного превращения энергетическую активацию [65].

Карбонильные кластеры  $4d$ -элементов занимают в этом отношении промежуточное положение: в одних случаях они включают мостиковые СО-группы ( $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ), в других — все лиганды оказываются терминальными ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ).

Неспособность  $5d$ -элементов образовывать карбонильные кластеры с мостиковыми СО-группами приводит к важному следствию:  $3d$ - и  $4d$ -элементы той или иной группы периодической системы образуют карбонильные кластеры таких форм, которые отсутствуют у самых тяжелых ( $5d$ ) переходных металлов. В качестве примеров укажем на стабильность  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и на отсутствие аналогичных производных осмия и иридия [40, 42].

Причины преимущественного существования хлоридных кластеров  $5d$ -элементов в форме, включающей мостиковые лиганды, и отсутствия мостиковых лигандов в молекулярных структурах карбонильных кластеров этих  $d$ -элементов подробно обсуждены в [66] на основе результатов расчетов одноэлектронных молекулярных орбиталей трехъядерных группировок  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$  и  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .

Таким образом, отсутствие в карбонильных кластерах  $\pi$ -связей  $\text{M}—\text{M}$  и, главное, угловое распределение валентных молекулярных  $2\pi^*$ -орбиталей СО-групп, образующихся необходимые для карбонильного кластера дативные  $\pi$ -связи  $\text{M}—\text{CO}$ , объясняют конформационные превращения карбонильных кластеров  $3d$ -элементов, их существование в виде молекулярных структур с мостиковыми лигандами и отсутствие подобных явлений в химии кластерных карбониллов  $5d$ -элементов [21, 62].

#### 4. Кислородсодержащие кластерные соединения $4d$ - и $5d$ -элементов и их особенности; межкластерные взаимодействия

Влияние лигандного окружения на строение кластеров и на электронную структуру связей  $\text{M}—\text{M}$  в них особенно ярко проявляется в случае кластерных окислов. Отчетливо выраженные кластеры с атомами кислорода в качестве лигандов обнаружены пока для сравнительно небольшого числа окислов переходных металлов:  $\text{La}_2\text{Re}_6\text{O}_{19}$  (группировки  $\text{Re}_3$ ),  $\text{A}_2^{II}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{A}_2^{II}\text{W}_3\text{O}_8$ , где  $\text{A}^{II}=\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  (группировки  $\text{Mo}_3$ ,  $\text{W}_3$ ),  $\text{Ba}_3\text{Ru}_3\text{O}_9$  (группировки  $\text{Ru}_3$ ) и для некоторых других [25, 40, 67—81]. Кислородные кластеры образуют только  $4d$ - и  $5d$ -элементы (четко идентифицированные кислородные кластеры  $3d$ -элементов пока не обнаружены), и к тому же элементы лишь середины переходного ряда.

Отметим, что в кристаллических структурах двуокисей прочные связи  $\text{M}—\text{M}$  существуют также лишь для  $4d$ - и  $5d$ -элементов именно VI и VII групп периодической системы ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{TcO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$ , здесь связи  $\text{M}—\text{M}$ , вероятно, двойные). В двуокисях же  $\text{NbO}_2$  и  $\text{TaO}_2$  эти связи сильно ослаблены, а в двуокисях металлов платиновой группы ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$  и др.) связи  $\text{M}—\text{M}$  скорее всего отсутствуют; заведомо отсутствуют связи  $\text{M}—\text{M}$  в  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  по причине высшей степени окисления металла. Переход к  $3d$ -элементам сопровождается резким понижением прочности связей  $\text{M}—\text{M}$  и их исчезновением ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$  и др.).

В кислородных кластерах (как и в хлоридных) связи  $\text{M}—\text{M}$  возникают при преимущественном участии валентных  $d$ -электронов атомов  $\text{M}$  и могут быть как одинарными, так и кратными (в частности, двойными). Но, в противоположность хлоридным, в кислородных кластерах связи  $\text{M}—\text{L}$  имеют кратность выше единицы (со значительным  $\pi$ -вкла-

дом), и взаимодействия  $M-M$  и  $M-L$  не обособлены; напротив, взаимосвязь взаимодействий  $M-M$  и  $M-L$  (смешение молекулярных орбиталей этих связей по энергиям и по вкладам атомных орбиталей  $M$  и  $L$ ) составляют неперенный элемент строения любого кислородного кластера. Связи  $M-M$  в них (особенно  $\pi$ -компоненты) образуются при участии мостиковых атомов кислорода; решающая роль мостиковых атомов кислорода атомов в образовании системы делокализованных  $\pi$ -связей между атомами металла является, по-видимому, причиной отсутствия безмостиковых кислородных кластеров. В кислородном кластере мостиковые лиганды способствуют делокализации валентных электронов атомов  $M$  по связям  $M-M$   $\pi$ -типа; смешение молекулярных орбиталей связей  $M-M$  и  $M-O$  происходит за счет перехода электронной плотности от мостиковых атомов кислорода, являющихся  $\pi$ -донорами (этот эффект присущ полиядерным кислородным комплексам, без которых они, по-видимому, не могут существовать).

Все эти отличительные черты электронного строения кислородных кластеров достаточно надежно (экспериментально и теоретически прослеживаются в частности, в трехъядерных группировках  $Mo_3O_{13}^{14-}$  и  $Ru_3O_{12}^{12-}$  [67, 79, 80]). Отмеченная специфика  $\pi$ -взаимодействий  $M-M$  и  $M-O$  в кислородных кластерах объясняет ту неожиданную особенность электронного строения  $Ru_3O_{12}^{12-}$  (рис. 5), что в линейной группе  $Ru_3$  (с двойными связями  $Ru=O$ )  $\pi$ -связи  $M-M$  образуются не только между соседними ( $Ru(1)-Ru(2)$ ,  $Ru(2)-Ru(3)$ ), но и непосредственно между концевыми ( $Ru(1)-Ru(3)$ ) атомами металла, блокированными друг от друга «мостиковым» атомом  $M$  ( $Ru(2)$ ). Обе же  $\sigma$ -связи  $M-M$  в сильной мере локализованы в двухцентровых фрагментах  $Ru(1)-Ru(2)$  и  $Ru(2)-Ru(3)$ .

Результаты анализа магнитных свойств кристалла  $Ba_3Ru_3O_9$  и особенностей обменного взаимодействия в изолированном кластере  $Ru_3O_{12}^{12-}$ , проведенного [79] в рамках модели Гейзенберга — Дирака — Ван-Флека (которая позволяет изучать магнетизм кластерных парамагнетиков), вполне согласуется с наличием двух неспаренных электронов на молекулярных орбиталях  $Ru_3O_{12}^{12-}$  и с сильным электронным взаимодействием концевых атомов металла в линейном кластере  $Ru_3$ . Концевые атомы тримера  $Ru_3$  обособлены друг от друга лишь формально, геометрически. По-видимому, атомы  $M$  в кластере стремятся к выравниванию своих состояний, не только образуя группировки с заведомо эквивалентными атомами  $M$  (например, треугольные кластеры  $Mo_3$ , как в  $Mo_3O_{13}^{14-}$ ), но и за счет образования связей между «неконтактирующими» атомами  $M$ , к тому же еще разделенными «третьим» атомом  $M$ . В линейном кластере  $Ru_3$  все три атома  $M$  находятся, вероятно, в близких электронных состояниях, что априори никоим образом не вытекает из его стереохимии. (Напротив, из геометрии линейного кластера  $Ru_3$  должна, казалось бы, вытекать неэквивалентность электронных состояний среднего атома  $Ru(2)$ , с одной стороны, и концевых атомов  $Ru(1)$  и  $Ru(3)$ , с другой.)

В случае кластерных окислов лигандное окружение не только во многом определяет электронную структуру связей  $M-M$ , но (и это особенно важно) обуславливает сильное межкластерное взаимодействие в кристаллической структуре. Мостиковые атомы кислорода, связывающие каждый два атома  $M$  из двух разных (соседних) кластеров, обеспечивают (также за счет образования  $\pi$ -донорных связей с каждым таким атомом  $M$ ) возникновение единой системы делокализованных  $\pi$ -связей

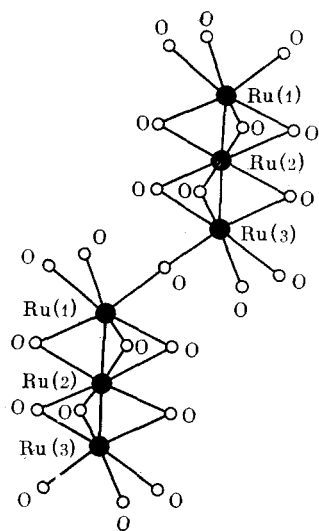


Рис. 5. Фрагменты  $Ru_3O_{12}^{12-}$  (или  $Ru_3O_6O_{6/2}^{6-}$ ) кристаллической структуры рутенита бария  $Ba_3Ru_3O_9$  [78]

$M-M$  и  $M-O$  с участием одновременно всех кластеров (т. е. обеспечивает делокализацию валентной  $\pi$ -электронной плотности атомов  $M$  сразу на всех кластерах). Такое сильное межкластерное взаимодействие (см. рис. 5) отчетливо отражается почти на всех свойствах соответствующего кристалла, и, прежде всего, проявляется в его высокой проводимости ( $Ba_3Ru_3O_9$ , например, обладает металлической проводимостью [78]). В противоположность этому, в кластерных хлоридах (являющихся диэлектриками) подобная делокализация валентной электронной плотности атомов  $M$  пренебрежимо мала, и в этом смысле можно говорить об отсутствии заметного межкластерного взаимодействия в их кристаллических структурах.

### У. ЭФФЕКТЫ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ

Образование кластерных группировок в кристаллических структурах соединений переходных металлов, естественно, накладывает в большей или меньшей мере свой отпечаток на все физические характеристики этих соединений и тем отличает их от соответствующих моноядерных комплексов.

Очевидно, что первым в этом ряду свойств должны быть названы особенности кристаллической структуры кластерных соединений, отчетливо проявляющиеся при рентгеноструктурных исследованиях и заключающиеся в том, что в кристалле существуют более или менее обособленные друг от друга группировки непосредственно контактирующих друг с другом нескольких (двух и больше) атомов  $M$  [31—40]; при этом межъядерные расстояния  $M-M$  в пределах таких группировок близки к величинам в соответствующем металлическом кристалле или даже значительно меньше их. Расстояния между атомами  $M$ , входящими в разные (соседние) кластеры, как правило, намного больше.

Уже одно это обстоятельство свидетельствует об образовании в кластерном кристалле связей  $M-M$  наряду с обычными связями  $M-L$ . Образование связей  $M-M$  подтверждается магнитными свойствами кластерных соединений (или, по крайней мере, не противоречат им) [31—40]: в подавляющем большинстве случаев эффективные магнитные моменты кластерных соединений сильно (вплоть до диамагнетизма) понижены по сравнению с величинами, ожидаемыми на основе формальной валентности атомов  $M$ . Здесь имеется в виду следующее. В кластерном соединении атомы  $M$  всегда имеют невысокую формальную валентность (это неперемное условие кластерообразования), и поэтому на каждом атоме  $M$  должны были бы оставаться несколько валентных электронов ( $d^m$ ), не участвующих в связывании с лигандами и обуславливающих достаточно высокий парамагнетизм. Но экспериментально обнаруживаемый эффективный магнитный момент кластерных соединений из-за спаривания спинов валентных электронов атомов  $M$  в связях  $M-M$  всегда значительно меньше значения, ожидаемого исходя из  $d^m$ -конфигурации, и не только в приближении чисто спиновых значений, но и с учетом таких эффектов, как спин-орбитальное взаимодействие, антиферромагнетизм и т. д. [27, 34].

Образование кластеров с прочными связями  $M-M$  вносит важный дополнительный (сверх связей  $M-L$ ) вклад в общую энергию кристаллической структуры. Энергетические эффекты кластерообразования (энергии связей  $M-M$ ) в хлоридах и окислах тяжелых  $d$ -элементов, в карбонилах и некоторых других соединениях переходных металлов были оценены по энтальпиям образования этих соединений [4, 23, 24, 34, 79, 82—84], полуэмпирическими расчетами молекулярных орбиталей соответствующих изолированных кластеров [2—4, 12, 21, 23, 51, 79, 84] и даже прямым масс-спектрометрическим измерением энергий диссоциации кластеров на моноядерные фрагменты [85].

Как экспериментальные, так и теоретические результаты показывают, что в кластерных хлоридах и окислах тяжелых  $d$ -элементов энергии взаимодействий  $M-M$  (в расчете на один участвующий в них электрон)



Параметры двухцентровых связей М—М в хлоридных и карбонильных кластерах

Кластер	$R_{M-M}$ , Å	$n_{M-M}$	$E_{M-M}$ , ккал	$k_{M-M}$ , мдин/Å	Ссылки
$Re_2Cl_8^{2-}$	2,24	8	270	4,2	[6]
$Mo_2Cl_8^{4-}$	2,14	8	297	3,4	[6, 53]
$W_2Cl_9^{3-}$	2,41	6	155	1,2	[26]
$W_6Cl_8^{4+}$	2,61	2	59	0,3	[26]
$Mo_6Cl_8^{4+}$	2,61	2	44	0,3	[26]
$Nb_6Cl_{12}^{2+}$	2,92	1,3	34	0,3	[2]
$Ta_6Cl_{12}^{3+}$	2,93	1,2	33	0,3	[2]
$Mn_2(CO)_{10}$	2,92	2	17	0,6	[22]
$Tc_2(CO)_{10}$	3,04	2	31	0,7	[22]
$Re_2(CO)_{10}$	3,02	2	38	0,8	[22]
$Os_3(CO)_{12}$	2,88	2	28	0,9	[66]
$Ir_4(CO)_{12}$	2,68	2	31	1,2	[64]

Обозначения.  $R_{M-M}$  — расстояние М—М;  $n_{M-M}$  — число валентных электронов на двухцентровую связь М—М;  $E_{M-M}$  — энергия этой связи;  $k_{M-M}$  — силовая постоянная валентных колебаний М—М.

чаще всего лежит в интервале 25—35 ккал, т. е. достаточно стабильна, несмотря на то, что эти соединения включают кластеры различных  $d$ -элементов, с разными значениями формальной валентности атомов М и с весьма различной стереохимией. Именно этот интервал наиболее характерен для энергии взаимодействия М—М в металлических кристаллах  $4d$ - и  $5d$ -элементов; последнее обстоятельство позволяет заключить, что образование связи М—М в кластерах является одним из главных энергетических факторов, обеспечивающих компенсацию эндоэффекта разрушения структуры (т. е. компенсацию энтальпии атомизации) кристалла переходного металла при образовании его формально низковалентных хлоридов и окислов. Вместе с тем, отмеченная стабильность значений  $E_{M-M}$  не исключает образования (особенно в хлоридных кластерах, табл. 3) двухцентровых связей М—М с различными значениями энергии, вплоть до очень высоких, в зависимости от числа электронов в этих связях и, как следствие, от расстояний М—М.

В карбонильных кластерах  $4d$ - и  $5d$ -элементов энергии взаимодействия М—М (также в расчете на один электрон) примерно в полтора-два раза ниже [4, 20, 85]. Причина заключается в том, что в электронной структуре карбонильного кластера ответственные за связи М—М  $\sigma$ -связывающие МО обладают повышенной энергией, поскольку эти МО являются одновременно антисвязывающими относительно  $\sigma$ -взаимодействий М—*транс*-СО и, кроме того, большой вклад в них вносят не только  $(n-1)d$ -, но также и обладающие повышенными электронными энергиями валентные  $np$ -орбитали атомов М. Кроме того, следует иметь в виду, что в карбонильных кластерах образуются чаще всего лишь одинарные (двухэлектронные) двухцентровые М—М-связи  $\sigma$ -типа (без значительного  $\pi$ -вклада) со сравнительно большими межъядерными расстояниями.

Итак, большой вклад связей М—М в полную энергию кластера подтверждает доминирующую роль взаимодействий М—М в явлении кластерообразования (особенно в соединениях формально низковалентных хлоридов и окислов  $4d$ - и  $5d$ -элементов), и в высокой прочности связей М—М следует видеть главную причину существования кластеров.

## VI. СПЕКТРОСКОПИЯ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Образование кластеров проявляется в спектрах ЭПР, ЯКР, на мессбауэровских спектрах, на спектрах магнитного кругового дихроизма [11, 86—90]. Но отчетливее всего кластерообразование проявляется в оптических электронных и колебательных, в рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектрах; последние дают наиболее прямые сведения о состоянии валентных электронов атомов М и лигандов, о валент-

ности атомов М, о природе связей М—М в кластерах и об их электронном строении в целом, а также выявляют качественные и количественные характеристики, которые свойственны только кластерным соединениям и отсутствуют у моноядерных комплексов; эти значительные различия в свойствах кластерных и моноядерных соединений и отражают явление кластерообразования.

## 1. Оптические электронные спектры

Экспериментально наблюдаемые максимумы поглощения в оптических электронных спектрах кластерных соединений в основном отражают переходы электронов с занятых связывающих молекулярных орбиталей связей М—М на соответственные вакантные несвязывающие или разрыхляющие МО. Эти переходы «металл — металл», характерные, по-видимому, для кластеров вообще, лучше всего изучены на кластерных хлоридах 4*d*- и 5*d*-элементов [11, 26, 27, 51, 92—103].

Общепринятая интерпретация оптических электронных спектров основана здесь на предположении, что за поглощение в видимой области спектра в основном ответственны одноэлектронные переходы с участием молекулярных орбиталей М—М, делокализованных в кластерах между атомами М и имеющих преимущественный *d*-электронный характер. Несмотря на такое допущение, длинноволновые электронные переходы в спектрах изученных соединений достаточно точно отражают электронную структуру связей М—М в кластерах: число полос, их положение в спектре и относительные интенсивности согласуются с числом молекулярных орбиталей связей М—М, их энергетической последовательностью и электронной заселенностью, наконец, с их симметрией, позволяющей отличать (в рамках правил отбора для оптического спектра) разрешенные и запрещенные переходы [26, 51].

В противоположность кластерным соединениям, оптические электронные спектры поглощения комплексов, не содержащих связи М—М просто описываются в терминах *d*—*d*-переходов, существенно локализованных на каждом атоме М; поэтому часто вид спектра служит указанием на кластерную или моноядерную природу комплекса.

## 2. Колебательные спектры

При изучении кластерных соединений методами колебательной спектроскопии основное внимание уделяется, естественно, колебаниям связей М—М, которые можно рассматривать как характеристические для связей М—М (лишь с небольшим вкладом за счет связей М—L). Эта характеристичность заключается в том, что оптические спектры поглощения кластерных соединений в инфракрасном диапазоне содержат полосы с частотами 100—400 см<sup>-1</sup>, причем для кластеров со сравнительно слабыми (одинарными) связями М—М характерны частоты ближе к нижнему пределу, тогда как для кластеров с очень сильными (четверными) связями М—М частоты лежат вблизи верхнего предела указанного интервала.

Результаты исследования кластерных хлоридов, окислов, карбониллов переходных металлов методами инфракрасной и рamanовской спектроскопии [11, 79, 103—121] — частоты  $\nu_{M-M}$  и силовые постоянные  $k_{M-M}$  валентных колебаний для двухцентровых связей М—М — дают информацию о прочности этих связей. Имеющиеся данные (часть из них приведена в табл. 3) позволяют сопоставить силовые постоянные (или частоты) валентных колебаний, эффективные числа электронов, энергии и межъядерные расстояния для двухцентровых связей М—М в кластерах. Корреляции между этими характеристиками носят однозначный характер, и обычно наблюдается симбатное изменение величин  $k_{M-M}(\nu_{M-M})$ ,  $n_{M-M}$ ,  $E_{M-M}$ , в частности, их возрастание по мере сокращения расстояний М—М.

Сложнее обстоит дело с кластерными окислами при наличии сильных межкластерных взаимодействий. Если в ИК-спектрах  $Mg_2Mo_3O_8$  и  $Zn_2Mo_3O_8$ , где межкластерное взаимодействие сравнительно невелико, проявляются частоты ( $\sim 200\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний связей  $Mo-Mo$  в трехъядерных кластерах  $Mo_3$  [79], то уже в ИК-спектрах  $Ba_3Ru_3O_9$  и  $MoO_2$ ,  $WO_2$ ,  $RuO_2$  с прочными (двойными) связями  $M-M$  практически полностью отсутствует поглощение в интервале частот  $100-1700\text{ см}^{-1}$ , т. е. валентные колебания  $M-M$  не проявляются [79]. Это объясняется спецификой строения  $Ba_3Ru_3O_9$ ,  $MoO_2$ ,  $WO_2$ ,  $RuO_2$ , выражающейся в том, что эти соединения имеют не островную, а координационную структуру, которая обеспечивает их металлическую проводимость [121] и не позволяет проявляться в спектре колебаниям, локализованным в квазимолекулярных фрагментах.

### 3. Рентгеновские эмиссионные спектры

Этим методом наиболее полно исследованы кластерные хлориды и окислы некоторых  $4d$ -элементов (главным образом, Nb, Mo и Ru [4, 79]). Для рентгеноспектрального изучения валентной электронной структуры этих атомов  $M$  в кластерных соединениях использованы  $L_{\beta_2}$ - и  $L_{\gamma_1}$ -линии атомов  $M$ , которые отражают распределение ответственных за образование связей  $M-M$  валентных  $4d$ -электронов атомов  $M$  по занятым молекулярным орбиталям кластеров. На рис. 6 в качестве примера приведен  $L_{\beta_2}$ -спектр молибдена для  $Cs_3Mo_2Cl_8$ . Из рентгеновских спектров кластерных хлоридов, дающих информацию об энергетической последовательности занятых МО кластера, их электронной заселенности, вкладе в них валентных  $4d$ -орбиталей атомов  $M$  и т. д., можно сделать следующие выводы:

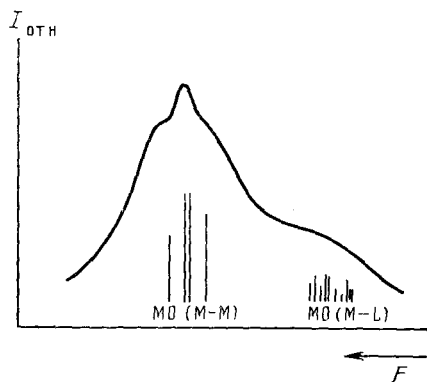


Рис. 6. Рентгеновский эмиссионный  $L_{\beta_2}$ -спектр молибдена для  $Cs_3Mo_2Cl_8$  [4]

1) молекулярные орбитали  $M-M$  имеют основной вклад  $4d$ -орбиталей атомов  $M$ , являются верхними по энергии и лежат выше, чем МО связей  $M-Cl$ , образованных преимущественно при участии  $5p$ -орбиталей атомов  $M$ ; это означает, что электронные взаимодействия  $M-M$  и  $M-L$  здесь действительно в сильной мере изолированы друг от друга, причем как по энергиям ответственных за них молекулярных орбиталей, так и по вкладам валентных АО;

2)  $4d$ -электроны атомов  $M$  участвуют главным образом в связях  $M-M$  и значительно меньше — в связях  $M-Cl$ ; взаимодействия  $M-M$ , преимущественно  $d$ -электронные по своему характеру, скорее всего в сильной мере локализованы в пределах  $M_n$ -группы «металлического ядра» кластера.

В то же время параметры  $K_{\beta_{1,3}}$ -линии  $Cl$  в рентгеновских спектрах тех же кластерных хлоридов указывают на то [4], что не все валентные  $3p$ -электроны атомов  $Cl$  участвуют в связях  $M-Cl$ , не противоречат представлениям об образовании главным образом  $\sigma$ -связей  $M-Cl$ , о малом  $\pi$ -вкладе во взаимодействие металл — лиганд и о сохранении большей части  $3p\pi$ -электронов атомов  $Cl$  в псевдоатомном состоянии.

Рентгеновские спектры кластерных окислов выглядят несколько иначе. В кислородном кластере занятые МО носят «смешанный» характер (они одновременно ответственны за связи  $M-M$  и  $M-O$ ), и валентные  $4d$ -орбитали атомов  $M$  вносят значительный вклад во все эти МО, в том числе и в МО связей  $M-L$ . Поэтому в кислородном кластере молекулярные орбитали с большим вкладом  $d$ -АО металла охватывают

значительно более широкий интервал энергий, чем в хлоридном кластере, где большой (иногда подавляющий) вклад  $d$ -АО металла содержат лишь верхние по энергии занятые МО, ответственные почти исключительно за взаимодействия  $M-M$ , но не МО связей  $M-Cl$ . Интервал энергий, охватывающий молекулярные орбитали хлоридного кластера с большим вкладом валентных  $d$ -орбиталей атомов  $M$ , оказывается значительно более узким.

Все это в конечном счете объясняет, почему рентгеновские спектры металла, отражающие распределение валентных  $d$ -электронов атомов  $M$  по молекулярным орбиталям кластеров (в частности,  $L_{\beta_2}$ -спектр молибдена), содержат более широкую полосу в случае кластерного окисла (с большим участием  $d$ -электронов атомов  $M$  в связях  $M-L$ ) по сравнению с кластерным хлоридом (с малым участием  $d$ -электронов атомов  $M$  в связях  $M-L$ ) того же самого переходного металла [79].

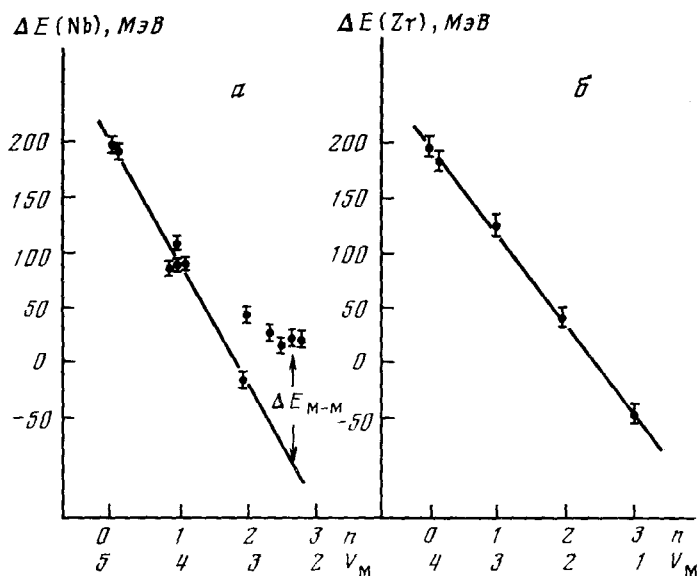


Рис. 7. Величины химического сдвига  $L_{\alpha_{1,2}}$ -линии металла ( $\Delta E$ ) в рентгеновских спектрах хлоридов ниобия (а) и циркония (б) в зависимости от формальной валентности металла ( $V_M$ ) и от числа валентных электронов атома  $M$ , не участвующих в связях  $M-Cl$  ( $n$ ) [4, 124]; а: 1 —  $NbCl_5$ , 2 —  $KNbCl_6$ , 3 —  $NbCl_4$ , 4 —  $K_2NbCl_6$ , 5 —  $Rb_2NbCl_6$ , 6 —  $Cs_2NbCl_6$ , 7 —  $Cs_3Nb_2Cl_9$ , 8 —  $K_3NbCl_6$ , 9 —  $Nb_3Cl_8$ , 10 —  $CsNb_4Cl_{11}$ , 11 —  $Nb_6Cl_{14}$ , 12 —  $K_4Nb_6Cl_{18}$ ; б: 1 —  $ZrCl_4$ , 2 —  $Na_2ZrCl_6$ , 3 —  $ZrCl_3$ , 4 —  $ZrCl_2$ , 5 —  $ZrCl$

Важную информацию дает изучение химического сдвига эмиссионных линий ( $K$ ,  $L$  и т. д.) тяжелых  $d$ -элементов в рентгеновских спектрах их различных соединений. Известны результаты измерения химического сдвига  $K$ - и  $L$ -линий  $Nb$ ,  $Mo$ ,  $W$  в эмиссионных рентгеновских спектрах многочисленных кластерных и мономерных хлоридов [4, 122—124]. Величины химического сдвига ( $\Delta E$ ) измерены для парных сочетаний кластерное соединение — соответствующий металл. Оказалось, что величины  $\Delta E$  линий металла линейно возрастают по мере увеличения формальной валентности атомов  $M$  для тех хлоридов, в структурах которых нет кластеров и связи  $M-M$  заведомо отсутствуют; на рис. 7 в качестве примера приведены величины  $\Delta E$  ( $Nb$ ) в системе хлоридов ниобия. Линейность изменения величин  $\Delta E$  объясняется последовательным изменением эффективного числа валентных электронов атома  $M$ , не участвующих в связывании с лигандами и локализованных в псевдоатомном  $4d$ - или  $5d$ -состоянии на основе атома  $M$ . Число таких электронов ( $n$ ) равно разности суммарного числа валентных электронов атомов  $M$  и их формальной валентности ( $V_M$ ), т. е. числа их валентных электронов



тере  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$  ( $d^4$ ) существует четверная ( $\sigma + 2\pi + \delta$ )-связь  $\text{Mo—Mo}$ , расстояния  $\text{Mo—Mo}$  2,14 Å, и величина химического сдвига за счет участия восьми  $4d$ -электронов обоих атомов  $\text{Mo}$  во взаимодействиях  $\text{Mo—Mo}$  оказывается наибольшей из всех известных [123].

Кроме того, еще один важный пример явно указывает на большую роль валентной  $d^m$ -электронной конфигурации атома металла в образовании связей  $\text{M—M}$ . В ряду соединений формально трехвалентного ( $d^3$ ) молибдена —  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  — величины  $\Delta E$  сильно различаются. Это означает, что атомы  $\text{Mo}$  с конфигурацией  $d^3$  образуют прочные связи  $\text{M—M}$  —  $\text{M}$  повышенной кратности лишь при стерически благоприятных условиях, и решающим фактором здесь является, скорее, расстояние  $\text{M—M}$ . Напротив, в ряду хлоридов формально двухвалентного ( $d^4$ ) молибдена величины  $\Delta E$  практически одинаковы, несмотря на сильно различающиеся расстояния  $\text{M—M}$  и на резко меняющуюся стереохимию кластеров от биядерного  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$  ( $D_{4h}$ ) к шестиядерному  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$  ( $O_h$ ); в этом случае решающим фактором оказывается эффективное число электронов, способных к образованию прямых связей  $\text{M—M}$  [4, 123].

Таким образом, величины химического сдвига в эмиссионных рентгеновских спектрах кластерных хлоридов тяжелых  $d$ -элементов выявляют избыточную делокализацию валентных электронов атомов  $\text{M}$  сверх той, которая обусловлена связями металл — лиганд, т. е. не отвечают существованию в них одних лишь связей  $\text{M—Cl}$ , но могут быть объяснены одновременным образованием связей  $\text{M—M}$  в кластерах. Величины  $\Delta E$  являются прямым подтверждением существования эффективных электронных взаимодействий  $\text{M—M}$  в хлоридах тяжелых  $d$ -элементов.

#### 4. Рентгеноэлектронные спектры

Кластерные хлориды, окислы, карбонилы и карбоксилаты некоторых тяжелых  $d$ -элементов исследованы методом рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА) [126], позволяющим измерять распределение по энергии (орбитальные энергии) валентных электронов, а также энергию внутренних уровней атомов в молекулярных комплексах в кристаллах.

Рентгеноэлектронные спектры валентной области упомянутых кластерных соединений [4, 11, 59—61, 79, 80, 127—129] дают возможность определить потенциалы ионизации (абсолютные энергии) занятых валентных МО, их электронную заселенность, вклад базисных АО в валентные МО и некоторые другие характеристики электронной структуры кластеров. Параметры этих спектров уточняют и дополняют результаты квантовохимических расчетов электронной структуры кластеров. В частности, фотоэлектронные спектры (He-I—He-II) трех-, четырех- и шестиядерных карбонильных кластеров подтверждают рассчитанные характеристики молекулярных орбиталей связей  $\text{M—M}$  и  $\text{M—CO}$  [11, 128]. Фото- и рентгеноэлектронные спектры биядерных хлоридных и карбоксилатных  $d^4$ -комплексов  $\text{M}_2\text{L}_8$  прямо указывают на образование четверной связи  $\text{M—M}$  [59—61, 127].

Параметры рентгеноэлектронных спектров валентной области хлоридных кластеров отчетливо указывают на обособленность молекулярных орбиталей  $\text{M—M}$  от всех остальных МО и на их верхнее по энергии положение; это особенно ярко проявляется при совместном описании электронной структуры одного и того же хлоридного кластера по данным рентгеноэлектронного и рентгеновского эмиссионного спектров [129]. При таком согласованном исследовании электронной структуры кластера  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$  [129] в рентгеноэлектронном спектре были измерены энергии внутренних уровней  $\text{Mo}(3d_{5/2})$  и  $\text{Cl}(2p_{3/2})$ , а в рентгеновском эмиссионном спектре — энергии рентгеновских линий  $L_{\alpha_1}$ - $\text{Mo}$ ,  $L_{\beta_2}$ - $\text{Mo}$ ,  $K_{\alpha_1}$ - $\text{Cl}$  и  $K_{\beta_{1,3}}$ - $\text{Cl}$ . Затем было проведено совмещение в единой энергетической шкале спектров  $K_{\alpha_1}$ - $\text{Cl}$  и  $K_{\beta_{1,3}}$ - $\text{Cl}$  с валентным ЭСХА-спектром (рис. 9). При этом показано, что верхними занятыми МО кластера  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$  действительно являются практически чистые  $4d$ -электронные состояния атомов  $\text{Mo}$  (кратные связи  $\text{Mo—Mo}$ ), тогда как  $\text{Mo}$  с участием

валентных электронов лигандов (атомов Cl) расположены по энергии значительно ниже и отражают связи  $M-L$  и  $3p_d$ -АО лигандов.

Рентгеноэлектронные спектры валентной области для кластерных хлоридов, оксидов и димерных карбоксилатов с сильными связями металл—металл ( $K_3Mo_2Cl_8$ ,  $K_3Re_3Cl_{12}$ ,  $K_3W_2Cl_9$ ,  $Zn_2Mo_3O_8$ ,  $Ba_3Ru_3O_9$ ,  $Mo_2(O_2CCH_3)_4$  и др.) значительно отличаются от таковых для соответствующих моноядерных соединений тех же тяжелых  $d$ -элементов ( $K_3MoCl_6$ ,  $K_2ReCl_6$ ,  $K_2WCl_6$  и др.). Образование кластерной группировки (за счет связей  $M-M$ ) в структуре хлорида  $4d$ - или  $5d$ -элемента вызывает специфическое изменение ЭСХА-спектра такого кластерного хлорида.

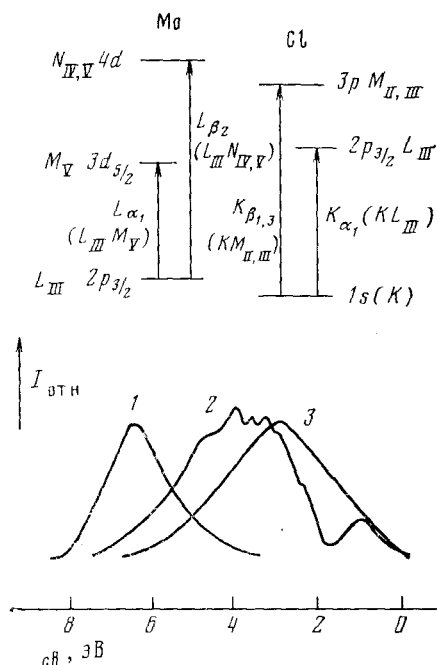


Рис. 9

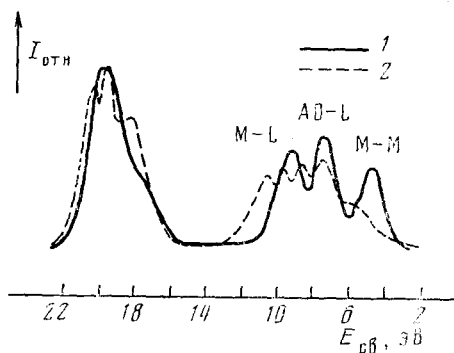


Рис. 10

Рис. 9. Схема совмещения и совмещенные по энергии рентгеновские эмиссионные спектры  $\text{ClK}_{\beta 1,3}$  (1),  $\text{MoL}_{\beta 2}$  (3) и рентгеноэлектронный спектр валентной области кластера  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$  (2) [129]

Рис. 10. Рентгеноэлектронные спектры валентной области  $K_3Re_3Cl_{12}$  (1) и  $K_2ReCl_6$  (2) [4]

этого комплекса по их энергиям [4, 59, 60, 79]. Возможно, что влияние связей  $M-M$  в хлоридном кластере сокращает ту область энергий, в пределах которой могут находиться молекулярные орбитали связей  $M-L$ , псевдоатомные орбитали лигандов и т. д. по сравнению с более широкими возможностями энергетического распределения МО в моноядерном комплексе. В таком случае понятно, почему валентные рентгеноэлектронные спектры кластерных хлоридов состоят из сравнительно узких полос, сгруппированных по типам электронных взаимодействий ( $M-M$ ,  $M-L$ ,  $AO-L$  и др.).

Экспериментально найденные энергии внутренних уровней атомов  $M$  в хлоридах, димерных карбоксилатах и окислах  $4d$ -элементов ( $Mo$ ,  $Ru$ ) показывают следующее (рис. 11). В ряду мооядерных хлоридов молибдена эти энергии последовательно увеличиваются по мере повышения формальной валентности молибдена при переходе от металла к высшим хлоридам. Это объясняется увеличением числа валентных электронов атома  $Mo$  в связях  $Mo-Cl$  и соответственным возрастанием эффективного положительного заряда на атоме  $Mo$ . Для кластерных хлоридов молибдена (особенно с сильными связями  $M-M$ ) величины химического сдвига значительно превышают соответствующие значения  $\Delta E(Mo)$

для мооядерных хлоридов с той же формальной валентностью металла; этот эффект обусловлен дополнительной (сверх связей  $M-Cl$ ) делокализацией валентных  $4d$ -электронов атомов  $M$  в связях  $M-M$  в хлоридных кластерах [124]. Эффекты химического сдвига внутренних уровней атомов переходного металла в рентгеноэлектронных спектрах так же, как и химические сдвиги в рентгеновских эмиссионных спектрах [122, 123], указывают на повышение величины  $\Delta E$  для кластерного хлорида по сравнению с мооядерным хлоридом с той же формальной валентностью атомов  $M$ .

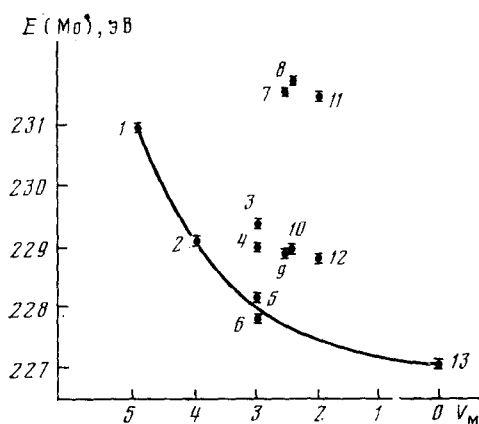


Рис. 11. Энергия  $3d_{5/2}$ -уровня атомов молибдена ( $E_{св}$ ) в рентгеноэлектронных спектрах хлоридов молибдена в зависимости от его формальной валентности ( $V_M$ ) [4, 124]

Несколько сложнее выглядит картина химических сдвигов  $3d_{5/2}$ -уровня атомов  $M$  для мооядерных и кластерных окислов молибдена и рутения [79, 80].

Причина заключается в особом характере связей металл — кислород, включающих, по-видимому, донорно-акцепторную  $\pi$ -компоненту ( $M \equiv O$  или  $M \leftarrow O \rightarrow M$ ), которая способствует «натеканию» валентного электронного заряда на атомы  $M$ , особенно при образовании кластеров со связями  $M-M$ , а также — в кооперативных взаимодействиях в этих кристаллах, проявляющихся в их электропроводности. Но и здесь эффекты кластерообразования

выражены достаточно отчетливо, хотя и в несколько иной форме. Таким образом, рентгеноэлектронные исследования рядов формально разновалентных соединений тяжелого  $d$ -элемента позволяет обнаружить образование кластеров (особенно с сильными связями  $M-M$ ) и дает разнообразную информацию об их электронном строении.

## VII. ПРИРОДА СВЯЗЕЙ $M-M$ В ХЛОРИДНЫХ КЛАСТЕРАХ $4d$ - и $5d$ -ЭЛЕМЕНТОВ

Рентгеноспектральные характеристики кластерных хлоридов  $4d$ - и  $5d$ -элементов дают предварительный ответ на вопрос: какова физическая природа существующих в хлоридных кластерах связей  $M-M$ , напоминают ли они связи между атомами  $M$  в соответствующих металлах или представляют собой иной вид взаимодействий.

В любой системе хлоридов тяжелого  $d$ -элемента при появлении валентных  $d$ -электронов атомов  $M$  в связях  $M-M$  (образование кластера) и при дальнейшем увеличении их числа сразу происходит отклонение величины химического сдвига рентгеновской  $K$ - или  $L$ -линии металла (по сравнению с величинами  $\Delta E$  соответствующих мооядерных хлоридов без связей  $M-M$  с той же формальной валентностью  $M$ ) именно в сторону высшего хлорида, где все валентные электроны атома  $M$  заняты в связях  $M-Cl$  и где реализуется максимальная валентность металла. Другими словами, образование связей  $M-M$  в кластерном хлориде всегда смещает величину  $\Delta E$  в том же направлении, что и при возрастании числа валентных электронов атома  $M$  в ковалентном связывании с лигандами ( $M-Cl$ ). В рентгеновском спектре кластерного хлорида вклады в суммарную величину химического сдвига  $K$ - или  $L$ -линии металла за счет образования связей  $M-Cl$  и за счет образования связей  $M-M$  всегда одинаковы «по знаку».

Все это означает, что в кластерном хлориде  $4d$ - или  $5d$ -элемента связи  $M-M$  образуются подобно связям  $M-Cl$ . Именно в этом смысле



валентность атомов  $4d$ - или  $5d$ -элементов в его кластерном хлориде значительно (иногда в два-три раза) превышает формальное значение [3, 130], обеспечиваемое участием определенного числа валентных электронов каждого атома  $M$  в образовании одних лишь связей  $M-Cl$ .

Итак, связи  $M-M$  в кластерных хлоридах тяжелых переходных металлов близки по своей природе к гомоатомным ковалентным связям. По результатам молекулярно-орбитальных расчетов [4, 11] связи  $M-M$  — это локализованные (несмотря на то, что за исключением биядерных кластеров являются многоцентровыми в пределах островной кластерной группировки) связи, отличающиеся от обычных металлических связей с их кооперативным характером.

Если бы связи  $M-M$  в хлоридных кластерах были похожи на обычные металлические связи по способу распределения зарядовой плотности участвующих в них валентных электронов атомов  $M$ , то при измерении величин химического сдвига относительно линий металла вклад в суммарную величину химического сдвига за счет образования связей  $M-M$  был бы равен нулю. Следовательно, не было бы отклонений величины  $\Delta E$  (для кластерных хлоридов) от линейной зависимости, наблюдаемой для моноядерных производных.

Последнее полностью подтверждается рентгеноспектральными характеристиками хлоридов циркония [124]. Кристаллы его формально низковалентных хлоридов не содержат кластеров и имеют цепочечную или слоистую структуру [131], связи между атомами  $M$  в них скорее близки к обычным металлическим связям в кристаллическом цирконии. В соответствии с этим зависимость величин химического сдвига  $L_{\alpha_{1,2}}$ -линии циркония от его формальной валентности и от числа валентных электронов каждого атома циркония, не участвующих в связях с лигандами, носит четкий линейный характер, что подтверждает обычную металлическую природу связей  $M-M$  с присущим ей кооперативным характером и делокализацией валентных электронов атомов  $M$  по всей решетке некластерного хлорида циркония ( $ZrCl$ ,  $ZrCl_2$  или  $ZrCl_3$ ; рис. 7).

Таким образом, исследование химического сдвига эмиссионных  $K$ - и  $L$ -линий тяжелых переходных металлов в рентгеновских спектрах их моноядерных и кластерных хлоридов позволяет фиксировать образование связей  $M-M$  в кластерах, изучать электронную структуру этих связей и, главное, дает возможность выяснить природу взаимодействий  $M-M$  в кластерных хлоридах  $4d$ - и  $5d$ -элементов.

К кластерным хлоридам, основная структурная особенность которых заключается в наличии квазиизолированной, «островной» группировки  $M_nX_m$ , по-видимому, вплотную примыкают кластерные карбонилы, которые чаще всего существуют в виде молекулярных кристаллов, включающих слабо взаимодействующие фрагменты  $M_n(CO)_m$ . Кластерные окислы — пример кристаллических структур иной природы, с сильным межкластерным взаимодействием и высоким уровнем делокализации валентных электронов атома  $M$  в связях  $M-M$  не только в пределах кластера, но и между контактирующими кластерами.

\* \*  
\*

Квантовохимические и спектроскопические исследования хлоридных, кислородных, карбоксилатных, карбонильных кластеров  $4d$ - и  $5d$ -элементов выявили основные принципы их электронного строения и, в частности, показали, что в кластерах существуют непосредственные (без решающего влияния мостиковых лигандов) и эффективные (с высокой энергией) связи  $M-M$ . Соответствующие молекулярные орбитали вызывают на высокую степень делокализации валентных электронов атомов  $M$  в связях  $M-M$  сверх связей  $M-L$ , и поэтому валентность атомов  $M$  в кластерах всегда значительно выше своего формального значения.

Одной из главных отличительных черт электронной структуры кластеров является пространственное распределение электронной плотности

связей М—М. Экспериментальные и теоретические результаты [3, 132] показывают, что электронная плотность связей М—М локализована преимущественно на «металлическом ядре» кластера (на его  $M_n$ -группе), хотя в кислородных (особенно), карбоксилатных и отчасти в карбонильных кластерах природа связей М—М значительно сложнее из-за взаимосвязанности взаимодействий М—М и М—L, а также из-за межкластерного взаимодействия и «распространения» валентных электронов связей М—М по всему кристаллу. Особенности распределения валентных электронов связей М—М в кластерах (особенно в хлоридных, но во многом по-видимому, и в кластерах с другими лигандами) придает им свойства, существенно отличные от мооядерных комплексов и играющие, вероятно, первостепенную роль в каталитической способности многих кластерных соединений [133—137]. При использовании теории МО ЛКАО и вибронной теории [137] недавно была объяснена высокая каталитическая способность кластерных комплексов (особенно их стереохимически открытых форм) в катализе редокс-реакций малых молекул, включая фотохимические реакции с участием кластеров в электронно-возбужденных состояниях [136, 137].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton F. A. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4, p. 27.
2. Воронович Н. С., Корольков Д. В., Мисснер Х., Пак В. Н. В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений/Под ред. С. А. Шукарева. Л.: Изд. ЛГУ, 1975, вып. 5, с. 208.
3. Корольков Д. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 316.
4. Корольков Д. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1978.
5. Johnson B. F. G., Lewis J. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1981, v. 24, p. 225.
6. Cotton F. A., Walton R. A. Multiple Bonds Between Metal Atoms. New York: Wiley Intersci., 1982.
7. Müller H. Z. Phys. Chem., 1972, B. 249, S. 1.
8. King R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 95.
9. Teo B. K., Longoni G., Chung F. R. K. Inorg. Chem., v. 23, p. 1257.
10. Шусторович Е. М., Корольков Д. В. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 682.
11. Manning M. C., Trogler W. C. Coord. Chem. Rev., 1981, v. 38, p. 89.
12. Рейнгерц М. Д., Корольков Д. В. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 596.
13. Brown D. A., Chambers W. J., Fitzpatrick N. J., Rawlinson S. R. M. J. Chem. Soc., 1971, p. 720.
14. Norman J. G., Kolari H. J. Chem. Commun., 1975, p. 649.
15. Norman J. G., Kolari H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 33.
16. Hay P. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 2897.
17. Mortola A. P., Moskowitz J. W., Rosch N., Cowman C. D., Gray H. B. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 32, p. 283.
18. Cotton F. A., Fanwick P. E., Gage L. D., Kalbacher B., Martin D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5642.
19. Bernard M. Ibid., 1978, v. 100, p. 2354.
20. Мисснер Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1971.
21. Korolkov D. V., Miessner H. Z. Phys. Chem., 1973, B. 253, S. 25.
22. Мисснер Х., Корольков Д. В. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 689.
23. Воронович Н. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1975.
24. Воронович Н. С., Морозова М. П., Брусков В. А., Корольков Д. В. В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений/Под ред. С. А. Шукарева. Л.: ЛГУ, 1978, вып. 6, с. 132.
25. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. 3. М.: Мир, 1969.
26. Пак В. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1970.
27. Корольков Д. В., Мисснер Х. Теор. эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 336.
28. Cotton F. A., Haas T. E. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 10.
29. Воронович Н. С., Корольков Д. В. В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений/Под ред. С. А. Шукарева. Л.: Изд. ЛГУ, 1978, вып. 6, с. 117.
30. Воронович Н. С., Кораблева Т. П., Корольков Д. В. Вестн. ЛГУ, 1977, № 10, с. 74.
31. Lewis J., Nyholm R. S. Sci. Progr., 1964, v. 52, p. 557.
32. Lewis J. Pure Appl. Chem., 1965, v. 10, p. 11.
33. Льюис Дж. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 847.
34. Schäfer H., Schnering H.-G. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 833.
35. Cotton F. A. Quart. Rev., 1965, v. 20, p. 389.
36. Robin M. B., Day P. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1967, v. 10, p. 247.
37. Cotton F. A. Rev Pure Appl. Chem., 1967, v. 17, p. 25.
38. Коттон Ф. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1799.
39. Bulkin B. J., Rundle C. A. Coord. Chem. Rev., 1967, v. 2, p. 371.

40. Baird M. C. Progr. Inorg. Chem., 1968, v. 9, p. 1.
41. Cotton F. A. Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 240.
42. Johnston R. D. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1970, v. 13, p. 471.
43. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Вестн. АН СССР, 1966, № 7, с. 12.
44. Pheumathicakis G. A. Chem. Commun., 1968, v. 5, p. 275.
45. Singh P., Dammann C. B., Hodgson D. J. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1335.
46. Reed J., Schultz A. J., Pierpont C. G., Eisenberg R. Ibid., 1973, v. 12, p. 2949.
47. Benneth M. A., Palmore D. J. Ibid., 1971, v. 10, p. 2387.
48. Flood M. T., Ziolo R. F., Early J. E., Gray H. B. Ibid., 1973, v. 12, p. 2153.
49. Chatt J., Chini P. J. Chem. Soc., 1970, p. 1538.
50. Taylor N. J., Chieh P. C., Carty A. J. Chem. Commun., 1975, N 11, p. 448.
51. Cotton F. A., Harris C. B. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 924.
52. Cotton F. A. Ibid., 1965, v. 4, p. 334.
53. Зачеславская Р. Х., Корольков Д. В. Теор. эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 21.
54. Зачеславская Р. Х., Воронович Н. С., Корольков Д. В. Вестн. ЛГУ, 1977, № 4, с. 69.
55. Benneth M. J., Bratton W. K., Cotton F. A., Robinson W. R. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 1570.
56. Benneth M. J., Caulton K. G., Cotton F. A. Ibid., 1969, v. 8, p. 1.
57. Dubicki L., Martin R. L. Ibid., 1970, v. 9, p. 673.
58. Dubicki L., Martin R. L. Austral. J. Chem., 1969, v. 22, p. 1571.
59. Костикова Г. П., Костилов Ю. П., Мартынов В. Б., Корольков Д. В. Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 223.
60. Green J. C., Hayes A. J. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 31, p. 306.
61. Костикова Г. П., Костилов Ю. П., Мартынов В. Б., Корольков Д. В. В сб.: Физические и математические методы в координационной химии/Под ред. А. В. Аблова. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 38.
62. Корольков Д. В. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 160.
63. Wei C. H., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1821.
64. Корольков Д. В., Мисснер Х. Вестн. ЛГУ, 1974, № 22, с. 82.
65. Lewis J., Johnson B. F. G. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 245.
66. Корольков Д. В., Мисснер Х. Вестн. ЛГУ, 1974, № 10, с. 74.
67. Cotton F. A. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1217.
68. Abraham F., Nowogrocki G., Thomas D. Compt. rend., 1975, v. 280c, p. 1397.
69. Doumerc J.-P., Pouchard M., Hagenmuller P. Ibid., 1975, v. 280c, p. 279.
70. Sleight T. P., Hare C. R., Sleight A. W. Mater. Res. Bull., 1968, v. 3, p. 437.
71. Longo J. M., Sleight A. W. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 108.
72. Pogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W., Gillson J. L. Ibid., 1969, v. 8, p. 841.
73. McCarrol W. H., Katz L., Ward R. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5410.
74. Ansell G. B., Katz L. Acta Cryst., 1966, v. 21, p. 482.
75. Donohue P. C., Katz L. Nature, 1964, v. 201, p. 180.
76. Tourne G., Czeskleba H. Compt. rend., 1970, v. 271c, p. 136.
77. Donohue P. C., Katz L., Ward R. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 306.
78. Callaghan A., Moeller C. W., Ward R. Ibid., 1966, v. 5, p. 1572.
79. Авраменко А. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1976.
80. Авраменко А. Г., Иванов И. К., Костилов Ю. П., Корольков Д. В. В сб.: Физические и математические методы в координационной химии/Под ред. А. В. Аблова. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 36.
81. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974.
82. Ария С. М. В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений/Под ред. С. А. Шукарева. Л.: Изд. ЛГУ, 1966, вып. 1, с. 183.
83. Ария С. М., Хернбург М. М. Ж. неорг. химии, 1964, т. 9, с. 1525.
84. Корольков Д. В., Мисснер Х., Овчинников К. В. Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 717.
85. Junk G. A., Svec H. J. J. Chem. Soc., 1970, p. 2102.
86. Boyd P. D. W., Smith P. W., Wedd A. G. Austral. J. Chem., 1969, v. 22, p. 653.
87. Edwards P. A., McCarley R. E., Torgeson D. R. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1185.
88. Lindauer M. W., Spiess H. W., Sheline R. K. Ibid., 1970, v. 9, p. 1694.
89. Carty A. J., Ejrady A., Birchall T. Ibid., 1970, v. 9, p. 1263.
90. Robbins D. J., Thomson A. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 2350.
91. Schneider R. F., Mackay R. A. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 843.
92. Mackay R. A., Schneider R. F. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 549.
93. Saillant R., Wentworth R. A. D., Hayden J. Ibid., 1967, v. 6, p. 1501.
94. Saillant R., Wentworth R. A. D. Ibid., 1968, v. 7, p. 1606.
95. Saillant R., Wentworth R. A. D. Ibid., 1969, v. 8, p. 1226.
96. Robin M. B., Kuebbler N. A. Ibid., 1965, v. 4, p. 978.
97. Cotton F. A., Harris C. B. Ibid., 1965, v. 4, p. 330.
98. Bronsweyk W. J. Chem. Soc., 1968, p. 692.
99. Bronsweyk W., Sheldon J. C. Austral. J. Chem., 1967, v. 20, p. 2323.
100. Нгуен Хыу Чи, Зеленцов В. В., Субботина Н. А., Спицын В. И., Фалькенгоф А. Г. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 3260.
101. Корольков Д. В., Пак В. Н. Ж. структ. химии, 1970, т. 11, с. 734.
102. Пак В. Н., Корольков Д. В. Там же, 1971, т. 12, с. 342.
103. Delphin W. H., Wentworth R. A. D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7920.

104. Clark R. J. H., Kepert D. L., Nyholm R. S., Rodley G. A. *Spectrochem. Acta*, 1966, v. 22, p. 1697.
105. Grey I. E., Smith P. W. *Austral. J. Chem.*, 1969, v. 22, p. 1627.
106. Mattes R. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1968, B. 357, S. 30.
107. Mattes R. *Ibid.*, 1969, B. 364, S. 279.
108. Bratton W. K., Cotton F. A., Debeau M., Walton R. A. *J. Coord. Chem.*, 1971, v. 1, p. 1.
109. Spiro T. G. *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, v. 11, p. 1.
110. Ketteringham A. F., Oldham C. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 1067.
111. Quicksall C. O., Spiro T. G. *Inorg. Chem.*, 1969, v. 8, p. 2363.
112. Quicksall C. O., Spiro T. G. *Ibid.*, 1969, v. 8, p. 2011.
113. Quicksall C. O., Spiro T. G. *Ibid.*, 1968, v. 7, p. 2365.
114. Quicksall C. O., Spiro T. G. *Ibid.*, 1970, v. 9, p. 1095.
115. Evans G. O., Sheline R. K. *Ibid.*, 1971, v. 10, p. 1598.
116. Evans G. O., Wozniak W. T., Sheline R. K. *Ibid.*, 1970, v. 9, p. 979.
117. Cotton F. A., Wing R. M., Zimmermann R. A. *Ibid.*, 1967, v. 6, p. 11.
118. Knox S. A. R., Hoxmeier R. J., Kaesz H. D. *Ibid.*, 1971, v. 10, p. 2636.
119. Ziegler R. G., Riesen W. M. *Ibid.*, 1972, v. 11, p. 2796.
120. Angell C. L., Cotton F. A., Frenz B. A., Webb T. R. *Chem. Commun.*, 1973, v. 12, p. 399.
121. Goodenough J. B. *Progr. Solid State Chem.*, 1971, v. 5, p. 145.
122. Кости́кова Г. П., Корольков Д. В., Кости́ков Ю. П. *Теор. эксперим. химия*, 1973, т. 9, с. 87.
123. Кости́кова Г. П., Морозова М. П., Кости́ков Ю. П., Корольков Д. В. *Теор. эксперим. химия*, 1974, т. 10, с. 69.
124. Kostikova G. P., Kostikov Yu. P., Troyanov S. I., Korolkov D. V. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 2279.
125. Сумбаев О. И. *Ж. эксперим. теор. физики*, 1969, т. 57, с. 1716.
126. Зигбан К. и др. *Электронная спектроскопия*. М.: Мир, 1971.
127. Hillier I. H., Garner C. D., Mitcheson G. R., Guest M. F. *Chem. Commun.*, 1978, p. 204.
128. Green I. C., Mingos D. M. P., Seddon E. A. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 2595.
129. Кости́кова Г. П., Кости́ков Ю. П., Корольков Д. В. В сб.: *Физические и математические методы в координационной химии*/Под ред. И. Б. Берсукера. Кишинев: Штиинца, 1980, с. 104.
130. Jorgensen C. K. *Oxidation Number and Oxidation States*. Berlin: Springer Verlag, 1969.
131. Dahl L. F., Chiang T., Seabaugh P. W., Larsen E. M. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 1237.
132. Johnson O. *Chem. Scripta*, 1974, v. 6, p. 202.
133. Корольков Д. В. *Вестник ЛГУ*, 1976, № 22, с. 76.
134. Берсукер И. Б. В сб.: *Физические и математические методы в координационной химии*/Под ред. А. В. Аблова. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 3.
135. Miessner H., Korolkov D. V. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1983, B. 496, S. 175.
136. Корольков Д. В. *Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук*, 1982, № 9, с. 54.
137. Корольков Д. В. *Коорд. химия*, 1984, т. 10, с. 680.

Ленинградский государственный университет