

УДК 546.22 : 542. 945 : 546.725

ХАЛЬКОГЕНКАРБОНИЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЖЕЛЕЗА

Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Кукина М. А.

Обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза, строению и физико-химическим свойствам халькогенкарбонильных кластеров железа и их производных.

Библиография — 163 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	815
II. Методы синтеза	815
III. Структура и физические методы исследования	826
IV. Химические свойства	828

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди карбонильных комплексов переходных металлов с серусодержащими лигандами особенно большое распространение получили кластеры железа [1]. Типичными представителями халькогенкарбонильных кластеров железа являются дихалькогендижелезогексакарбонил $(\mu\text{-X})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (I) и дихалькогентрижелезононакарбонил $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3\cdot(\text{CO})_9$ (II), где X=S, Se, Te (в дальнейшем для краткости соответственно $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и $\text{X}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$).

Химия этих кластеров к настоящему времени получила значительное развитие, однако некоторые их особенности не нашли еще достаточного объяснения. Исследование методов синтеза и свойств кластеров (I) и (II) в сопоставимых условиях встречает значительные экспериментальные трудности. В настоящее время известно пока очень немного хорошо разработанных методов синтеза данных кластерных соединений. Химические свойства таких кластеров также не изучались систематически.

Халькогенжелезокарбонильные комплексы, являющиеся родоначальниками большого класса кластерных соединений, в частности, кубановых систем $[\text{S}_4\text{Fe}_4(\text{SR}_4)]^{n-}$, сами по себе обладают рядом уникальных свойств, которые рассматриваются в данном обзоре. Так, например, серусодержащие кластеры железа входят в состав многоядерных ферментов (ферредоксинов) — нового класса биокатализаторов, которые играют исключительную роль в таких жизненно важных процессах, как фиксация молекулярного азота. Химическое моделирование каталитических свойств кластерных ферментов позволило бы создать принципиально новые эффективные катализаторы многих промышленных процессов.

Целью настоящего обзора является критическое рассмотрение методов синтеза и строения халькогенкарбонильных кластеров железа наряду с обсуждением их физико-химических свойств. Хотя на эту тему опубликовано свыше 150 работ, до сих пор не сделано попытки их обобщения и систематизации. Обзор методов синтеза и химических свойств халькогенкарбонильных кластеров железа, на наш взгляд, весьма актуален в связи с интенсивным развитием нового научного направления — химии кластерных соединений [2].

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Как уже отмечалось, хорошо разработанных методов синтеза халькогенкарбонильных кластеров железа пока еще очень мало. Большинство из этих кластеров было получено нецеленаправленно. Наиболее

общим методом получения таких соединений следует считать взаимодействие водно-спиртовых растворов тетракарбонилферратных солей щелочных металлов с сернистой (соответственно селенистой и теллуростой) кислотами. Этот метод синтеза до настоящего времени является наиболее удобным и наиболее часто используется в препаративных целях. Обзор методов синтеза показывает, что различные по химическим свойствам молекулы становятся источником получения одних и тех же халькогенкарбонильных кластеров железа. Так, для серы — это такие разные с точки зрения ее формальной валентности молекулы, как S_8 , H_2S , SO_2 , CS_2 , RSH и т. п. На рассмотрении этих соединений как источников серы мы подробнее остановимся ниже.

Анализ литературных данных (см. далее таблицу) показал, что наиболее эффективными методами синтеза карбонильных кластеров железа являются реакции элементной серы S_8 [3] или сероводорода [4] с додекакарбонилтриангулори железом (ДДКЖ) — $Fe_3(CO)_{12}$. Следует отметить оригинальный метод синтеза кластеров типа (I) и (II), где $X=S$, основанный на взаимодействии элементной серы с триэтиламмонийной солью гидрида ундекакарбонилтрижелеза (ТСГУТ) $[(C_2H_5)_3NH]^+ \cdot [HFe_3(CO)_{11}]^-$ [3]. Хорошие результаты получены также при синтезе соединения $S_2Fe_3(CO)_9$ из ДДКЖ и 3-хлорпропенсульфида [5] или реакцией $(C_6H_5)_3CSH$ с ДДКЖ [6]. По-видимому, условия проведения реакций и метод выделения продуктов играют существенную роль при синтезе халькогенкарбонильных кластеров железа.

Вначале рассмотрим методы синтеза халькогенкарбонильных кластеров, при использовании которых образуется смесь соединений (I) и (II).

1. Взаимодействие элементной серы и сероводорода с карбонилами железа

Соединения $X_2Fe_2(CO)_6$ и $X_2Fe_3(CO)_9$ (где $X=S$, Se, Te) можно рассматривать как продукты замещения мостиковых карбонильных групп в $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ на халькогены [7].

В литературе до недавнего времени не было сведений о непосредственном взаимодействии серы, селена и теллура с карбонилами железа. Сообщалось лишь о том, что пентакарбонил железа (ПКЖ) на холода в растворах четыреххлористого углерода и ксиола не взаимодействует с элементной серой [8]. В работах [9—11] показано, что элементная сера, реагируя с пента-, нона-(НКЖ) и додекакарбонилом железа в растворе бензола, в течение 1—2 ч при 80° образует незначительные количества (2—5%) серусодержащих кластеров состава $S_2Fe_2(CO)_6$ и $S_2Fe_3(CO)_9$ в соотношении 1 : 3.

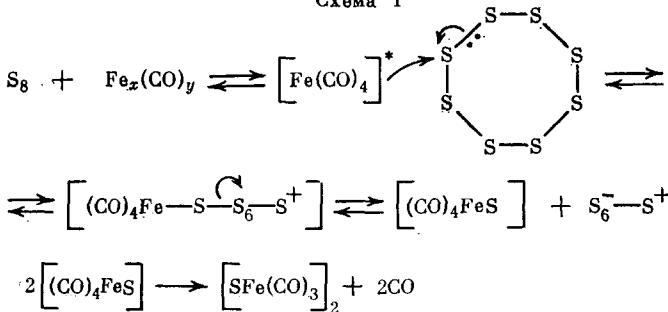
В работе [3] более подробно изучена реакция элементной серы с карбонилами железа, рассмотрено влияние на выход и соотношение соединений типа (I) и (II) состава карбонила железа, продолжительности реакции, температуры процесса, соотношения реагентов, природы растворителя и активирующих агентов и описаны условия хроматографического разделения этих кластеров.

Возрастание реакционной способности карбонилов железа в ряду $Fe(CO)_5 < Fe_2(CO)_9 < Fe_3(CO)_{12}$ в реакции с элементной серой хорошо согласуется с предположением, что активность карбонилов железа зависит не только от скорости образования и количества координационно-ненасыщенного промежуточного соединения $[Fe(CO)_4]^*$, но и от нуклеарности кластера [12—15].

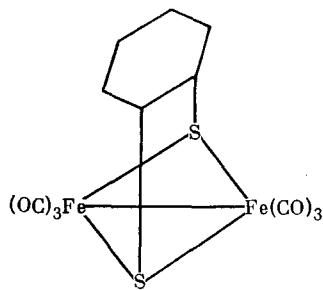
Исходя из имеющихся данных по взаимодействию сернистых соединений с карбонилом железа [16—19], можно предположить, что реакция протекает по схеме 1.

В некоторых случаях при использовании больших загрузок исходных веществ (0,075 моля S_8 , 0,1 моля $Fe_3(CO)_{12}$) удалось выделить дополнительно еще два вещества в незначительных количествах [3]. Одно из этих соединений представляет собой дитиодижелезогептакарбонил $S_2Fe_2(CO)_7$ (III). Это кристаллическое вещество бледно-оранжевого цве-

Схема 1



та с т. пл. 81—82°, хорошо растворимое в органических растворителях и относительно устойчивое в твердом состоянии, в растворах при стоянии количественно превращается в $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с выделением CO. Строение кластера (III) подтверждено данными элементного анализа, ИК-, масс-спектрами и рентгеноструктурным анализом [20]. При взаимодействии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с метанольным раствором NaOH и последующем подкислении раствора в присутствии Na_2SO_3 получен кластер $\text{SFe}_3(\text{CO})_{10}$ (IV) [21]. Одновременно с этим в работе [22] при взаимодействии S_8 с избытком циклогексена или гексена-1 в присутствии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ кроме (IV) были получены $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ и дитиолановый дижелезогексакарбонильный кластер следующей структуры:



При использовании циклогексена происходит внедрение атомов серы по двойной связи с образованием циклических полисульфидов. Проведено рентгеноструктурное исследование строения кластера (IV) [22].

Второе соединение, образующееся наряду с (III), по-видимому, представляет собой полиядерный высокомолекулярный кластер $[\text{S}_x\text{Fe}_y \cdot (\text{CO})_z]_n$ (V), растворимый только в полярных органических растворителях и генерируемый при нагревании (I) или (II). Образование полиядерного кластера отмечено также при взаимодействии элементной серы с дикобальтоктакарбонилом [23—25].

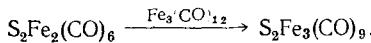
Смесь кластеров типа (I) и (II) в соотношении 2:1 с выходом 90% выделена при пропускании избытка сероводорода через бензольный раствор ДДКЖ (52—54°, 2 ч) [4]:



Показано, что ТСГУТ, являющаяся промежуточным продуктом при синтезе ДДКЖ, может быть с успехом использована для получения серусодержащих соединений типа (I) и (II) (выход 33%, C_6H_6 , 6 ч, 60°, соотношение (I):(II) равно 1:3) [3]. Этот метод может иметь препаративное значение в связи с доступностью ПКЖ и возможностью регенерации триэтиламина, который обладает относительно низкой активностью в реакции замещения CO-групп в получаемых кластерах.

Следует отметить, что при взаимодействии карбонилов железа с элементной серой или сероводородом, а также ТСГУТ с серой первоначальным продуктом реакций, по данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), является дитиодижелезогексакарбонил, который далее превра-

щается в соединение типа (II) [3]:

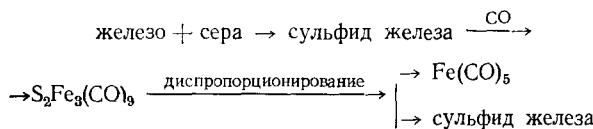


В ранних работах сообщалось, что реакция ДДКЖ с 2-меркаптобензотиазолом, тиосемикарбазидом, тиоацетамидом или *пара*-тиоформальдегидом приводит к образованию соединения состава $(H_2C)S_2Fe_3(CO)_{10}$ [26] с низким выходом. Позднее было показано, что в действительности это соединение является дитиотрижелезонакарбонилом $S_2Fe_3(CO)_9$ [27].

При промышленном получении ПКЖ в качестве железосодержащего сырья используют обычно губчатые железо и штейн, гранулированное железо и некоторые природные руды [28]. Железный штейн представляет собой сплав железа (в виде опилок) с серным колчеданом FeS_2 в соотношении 3 : 1. Этот сплав содержит приблизительно 92% железа и 8% серы. Влиянию сернистых соединений на образование карбонилов железа, молибдена и никеля посвящен ряд работ [29—31].

При разработке препаративных методов получения ПКЖ из металла в отсутствие растворителей установлено, что небольшие количества серы или селена оказывают благоприятное действие на реакцию [29]. В связи с этим проведено систематическое исследование влияния добавок серы, селена и теллура на образование ПКЖ [7]. Было высказано предположение, что эти элементы действуют как катализаторы, образуя промежуточные кластеры, такие, как $S_2Fe_3(CO)_9$, которые затем могут разлагаться под действием оксида углерода, давая ПКЖ и серу. Показано, что образование карбонила никеля под влиянием сероводорода заметно ускоряется [31]. При этом в качестве первого промежуточного продукта появляется γ -сульфид никеля, который в результате последующих превращений одновременно с выделением $Ni(CO)_4$ образуется снова и уже в очень маленьких концентрациях катализирует реакцию.

Интересное явление активирования трением образования карбонилов Fe, Mo, Ni в присутствии серусодержащих веществ описано в работе [31]. При воздействии трения, по мнению авторов, разрушаются кристаллические решетки железа и сульфида металла, и реакция протекает через диспропорционирование образующегося карбонилсульфида:



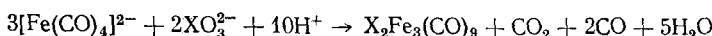
Вероятно, описанный ранее механизм образования карбонила железа [29] через стадию получения промежуточного соединения $S_2Fe_3(CO)_9$ осуществляется не только в реакторе высокого давления, но и в условиях механической обработки.

Из анализа литературных данных по синтезу ПКЖ в различных условиях из железа и оксида углерода в присутствии небольших количеств элементной серы следует, что в некоторых случаях образуется дитиотрижелезонакарбонил, являющийся катализатором этой реакции [29—31].

Таким образом, как показано выше, взаимодействие элементной серы и сероводорода с карбонилами железа и ТСГУТ приводит к получению смеси кластеров (I) и (II) с хорошими выходами.

2. Синтез из тетракарбонилферратов

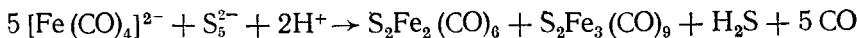
Халькогенжелезокарбонилы типа (II) впервые были получены [32] взаимодействием водно-спиртовых растворов тетракарбонилферратных солей щелочных металлов с сернистой (соответственно селенистой и теллуростой) кислотами:



Таким же образом проходят реакции с $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ и $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$, но

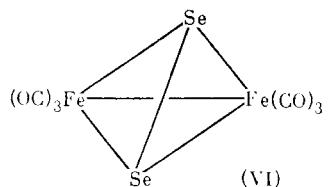
при этом образуется также $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Следует отметить, что, как было установлено позднее, во всех случаях получается смесь (I) и (II) [27–31, 33].

В аналогичных условиях тетракарбонилферрат-ион при подкислении раствора соляной кислотой реагирует с полисульфидом натрия с образованием смешанного осадка $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, [32] (эти соединения можно разделить, возгоняя первое из них в вакууме при 40°):

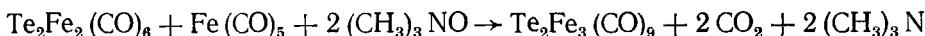


Кластер $\text{Se}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (VI) получен также обработкой KOH раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в метаноле при 0° в атмосфере N_2 , с последующим добавлением селена, а затем раствора $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в H_2O , перемешиванием реакционной смеси в течение 1 ч и подкислением смеси 15%-ным раствором HCl [32]. Свойства кластера (VI) недавно были подробно описаны в работе [34].

Аналогичным образом синтезирован и кластер $\text{Se}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (VII) [32], структура которого определена в работе [35] методом рентгеноструктурного анализа.

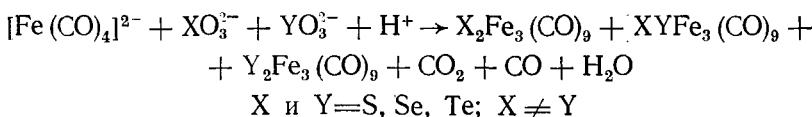


Добавлением K_2TeO_3 к раствору $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и KOH в водном метаноле с последующим подкислением реакционной смеси HCl получены кластеры $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (VIII) [32, 36] и $\text{Te}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (IX) [36]. В аналогичных условиях ПКЖ реагирует с (IX) с образованием $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (X), который, как полагают авторы [36], является промежуточным соединением при образовании (VIII). Реакция $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с (IX) в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ дает (VIII):



Строение кластера (VIII) установлено методом рентгеноструктурного анализа [37].

Кластеры железа, имеющие в одной молекуле два разных атома халькогена, впервые были получены из тетракарбонилферрат-иона [38]. Несмотря на определенные трудности в выделении этих веществ (многократное хроматографирование в тонком слое), реакция представляет практический интерес, так как приводит к получению в одну стадию труднодоступных кластеров.



Соединения $\text{XYFe}_3(\text{CO})_9$ являются твердыми кристаллическими веществами, очень сходными по внешнему виду и свойствам с уже известными кластерами типа (II). Они не растворяются в воде, растворяются в органических растворителях, алифатических и ароматических углеводородах, эфире, CCl_4 , CHCl_3 и особенно в CS_2 ; стабильны в твердом состоянии на воздухе; а в растворах остаются устойчивыми в инертной атмосфере, тогда как на воздухе разлагаются, образуя коричневые аморфные нерастворимые осадки [38].

В работе [39] упоминается о получении кластера типа (II) с хорошим выходом при реакции тетракарбонилферрат-иона с сульфоксиловой кислотой.

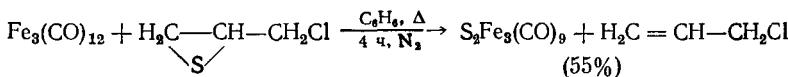
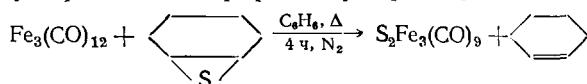
Таким образом, синтез смеси халькогенкарбонильных кластеров железа (I) и (II) из водно-спиртовых растворов тетракарбонилферратных солей щелочных металлов и соответствующих кислот следует считать наиболее общим препаративным методом их получения.

Рассмотрим реакции различных сераорганических соединений с карбонилами железа, в результате которых образуется в качестве побочного продукта соединение $S_2Fe_3(CO)_9$.

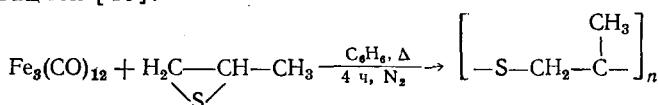
а) Реакции циклогексенсульфида и 3-хлорпропенсульфида с ДДКЖ

При взаимодействии ДДКЖ с циклогексенсульфидом или 3-хлорпропенсульфидом в кипящем бензоле происходит расщепление связи углерод — сера и образуется вещество, которое сначала считали изомером $S_2Fe_3(CO)_9$ [5].

Разрушение тииранового цикла с отщеплением атома серы и образованием алканов является характерным свойством тииранов [40]. На реакции десульфирования тииранов основан способ получения $S_2Fe_3(CO)_9$ из циклогексенсульфида и 3-хлорпропенсульфида [5].



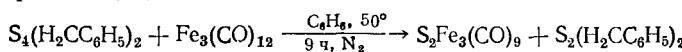
Условия элиминирования серы в этих случаях значительно мягче по сравнению с термическим десульфированием, что говорит о предварительной координации ДДКЖ или продуктов его распада с атомом серы. В то же время неясно, почему основным продуктом реакции метилтиирана с $Fe_3(CO)_{12}$ является соответствующий полимерный продукт, т. е. почему в этом случае происходит раскрытие тииранового цикла с последующей полимеризацией [40]:



б) Реакции диоксида серы, полисульфидов и тиоциклобутенсульфона с карбонилами железа

Взаимодействие НКЖ с диоксидом серы в отсутствие облучения приводит к $Fe_2(CO)_8SO_2$; наряду с этим продуктом выделено небольшое количество $S_2Fe_3(CO)_9$ [41]. Реакцию проводили, пропуская SO_2 , через петролейный эфир, содержащий взвесь $Fe_2(CO)_9$, или в жидком SO_2 при -10° или -20° . Однако авторы работы [42] не обнаружили в продуктах реакции $S_2Fe_3(CO)_9$ (-10° , инертная атмосфера, 2 ч); реакционная смесь содержала $Fe_2(CO)_8SO_2$ и $Fe(CO)_5$. Аналогичные продукты были выделены при использовании ДДКЖ.

Одним из продуктов взаимодействия дibenзилтетрасульфида с ДДКЖ был кластер типа (II) [16]:

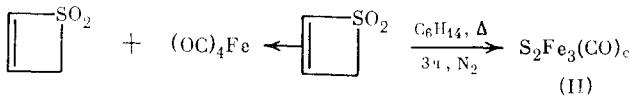


Суспензия тиоциклобутен-1,1-диоксиджелезотетракарбонила, полученного из тиоциклобутенсульфона и $Fe_2(CO)_9$, при взаимодействии с тиоциклобутенсульфоном в гексане при кипении образует кластер (II) с выходом 19% [43] (схема 2). Интересно отметить, что в продуктах реакции не было замечено даже следов $Fe_2(CO)_8SO_2$ и соединения типа (I).

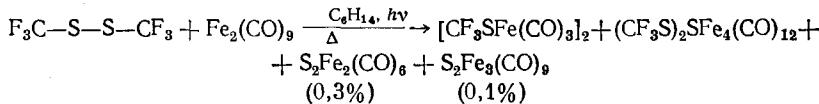
в) Реакции тиолов и дисульфидов с карбонилами железа

Хорошо известно, что dialкилсульфиды, dialкилдисульфиды, первичные алифатические тиолы, а также соответствующие арильные производные реагируют с карбонилами железа с образованием *bis*(алкил-,

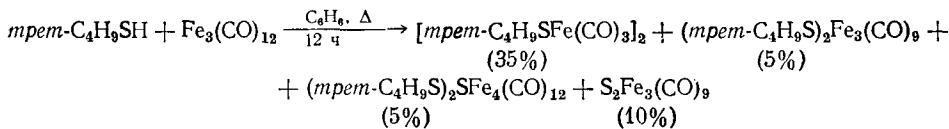
Схема 2



арилтиожелезотрикарбонилов) (*бис*-АТЖТК) общей формулы $[\text{RSFe} \cdot (\text{CO})_3]_2$ (XI) [44—46]. Описаны только два случая, когда из дисульфидов и тиолов происходило элиминирование атома серы. Так, незначительные количества кластеров типа (I) и (II) выделены при действии $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ на *бис*(трифторметил)дисульфид. Основным продуктом был соответствующий *бис*(трифторметилтиожелезотрикарбонил) [47]. При использовании $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образование (I) и (II) не происходило.

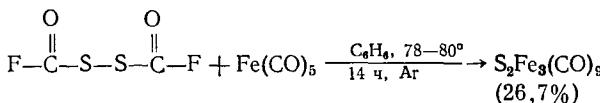


Более высокий выход (10%) соединения (II) был достигнут в реакции $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ со вторичными и третичными алифатическими тиолами [48, 49].



Авторами [6, 50—53] проведена серия работ по изучению депротонирования и реакций замещения трехъядерных кластеров железа $(\text{RS})(\text{H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (XII) и $(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (XIII), где $\text{X}=\text{PR}$, AsR , SO . Взаимодействием $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с RSH , где $\text{R}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, (толуол, 80°, 4 ч) наряду с кластерами (XII) получено с высоким выходом (57%) соединение $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [6].

бис(Фторкарбонил)дисульфан, разлагаясь, также действует как источник элементной серы и при взаимодействии с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образует кластер типа (II) [54]:



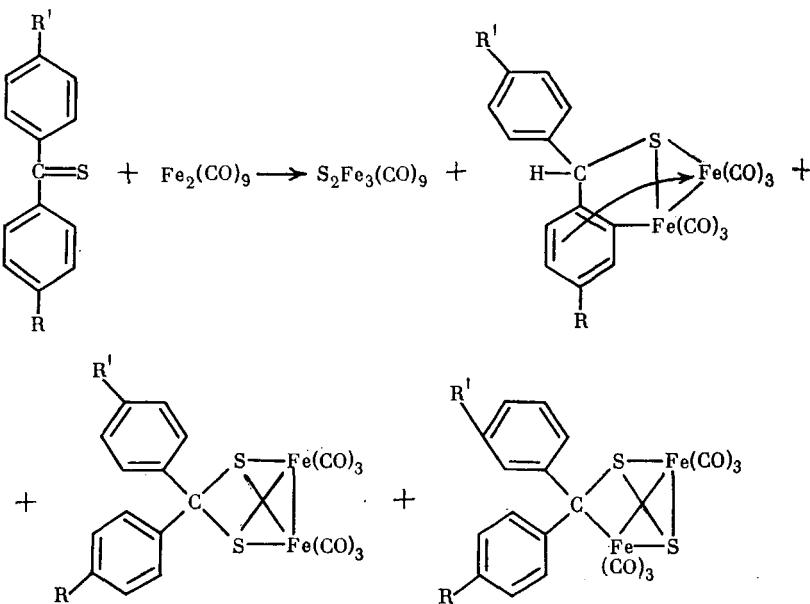
Соединение типа (II) было обнаружено при разборке промышленных трубопроводов, по которым в течение продолжительного времени под большим давлением пропускали смесь оксида углерода и метана [55]. Образование этого кластера, возможно, проходило с участием сернистых соединений, являющихся донорами атомарной серы и находящихся в газовой смеси в качестве примеси, через стадию предварительного образования карбонилов железа.

г) Реакции тиобензофенонов с НКЖ

Кластер типа (II) получен в качестве побочного продукта с выходом 5,4—18,3% при реакции различных тиобензофенонов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в бензole при комнатной температуре наряду с кластерами типа $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (схема 3) [56, 57].

Основными соединениями являлись соответствующие орто-металлированные комплексы, образующиеся в большинстве случаев с высокими выходами.

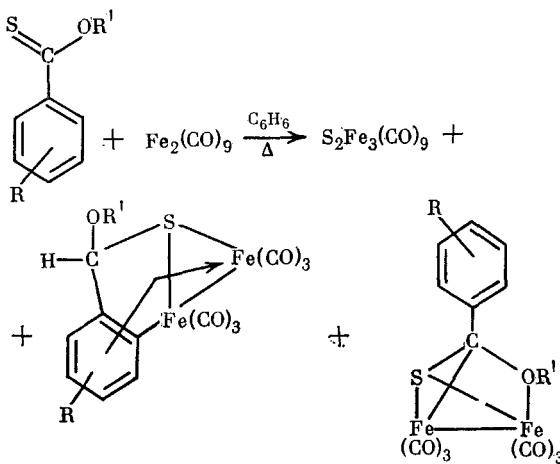
Схема 3



д) Реакции тиоэфиров с НКЖ

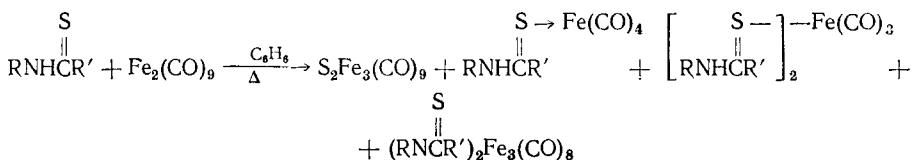
В противоположность описанной выше реакции, действие НКЖ на различные *o*-алил- и арилтиоэфиры в бензole при комнатной температуре приводит в основном к образованию смешанных изомерных дижелезогексакарбонильных кластеров, содержащих кислород и серу в качестве донорных лигандов (схема 4). Выделены незначительные количества *ортo*-металлизированного продукта и соединения типа (II) (0,7—7,5%) [51, 58, 59].

Схема 4



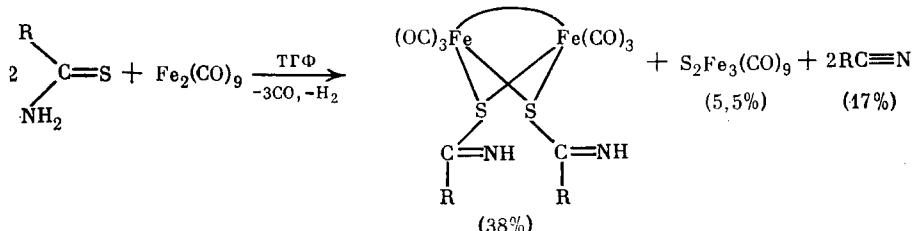
е) Реакции тиомочевины и тиоамидов с НКЖ

В аналогичных условиях замещенная тиомочевина и ряд тиоамидов при взаимодействии с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, дают железотетракарбонильные кластеры, содержащие в качестве лиганда серу, дижелезогексакарбонильные кластеры со смешанными лигандами и следовые количества (0,1—2,5%) кластера (II) [17, 60—62].



С выходом 5,5% соединение (II) образуется при действии *n*-метоксибензоамида на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в ТГФ при комнатной температуре в течение 24 ч [17]. Интересно отметить, что образование (II) происходит через стадию получения дижелезогексакарбонильного кластера (38%) с последующим замещением части лиганда на железотрикарбонильный фрагмент и выделением *n*-метоксибензонитрила (выход 17%, схема 5) [60, 61].

Схема 5

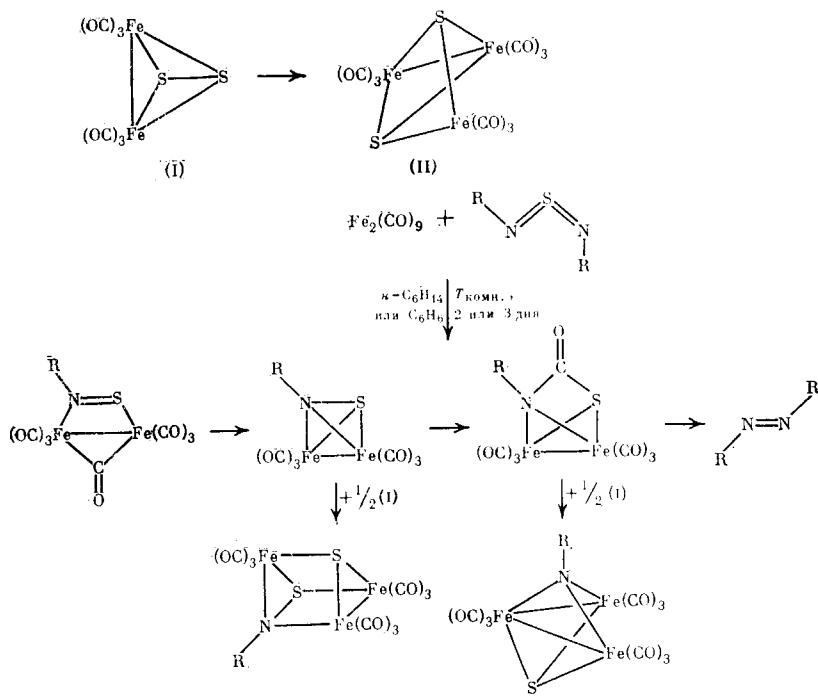


ж) Реакции адамантантионов с НКЖ

Главным продуктом взаимодействия адамантантиона с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ является чувствительный к воздействию воздуха комплекс $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ (71,5%), который отличается от продуктов реакции тиобензофенона и содержит как мостиковые, так и терминальные карбонильные группы и два атома серы, находящиеся у одного и того же атома углерода.

В то же время для тиокамфенолона наряду с упомянутыми выше комплексами в качестве побочного продукта выделено соединение (II) (1,9%), а в случае тиофенхона образуется смесь (I) и (II) (4,6 и 15,7% соответственно) [61].

Схема 6



Кроме того, следовые количества соединения (II) выделены при реакции 1,3-диксалан-2-тионпентакарбонила хрома с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при облучении в ТГФ [63] и при взаимодействии дифенилциклогептенона с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в ТГФ [64]. Позднее в работе [65] описано образование лигандов нового типа при обработке дифенилциклогептенона карбонилом $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и изучена кристаллическая структура карбеновых комплексов с кластерным остовом Fe_3S_2 , $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$ и производного дитиодикетона $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. При действии $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ на дитиimid серы $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$, $4-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$) были выделены и проанализированы методом высокочувствительной жидкостной хроматографии [66] незначительные количества кластеров (I) и (II) наряду с двух- и трехъядерными железокарбонильными кластерами (схема 6) [67, 68].

3) Реакции сероуглерода с ДДКЖ

В реакции сероуглерода с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (в гексане при 80° , 10 атм, $\text{CO} : \text{Ar} = 1 : 1$, 7,5 ч) наряду с основным продуктом $(\text{CS})\text{SF}_4(\text{CO})_{12}$ и двумя неидентифицированными комплексами получено соединение $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [69]. Приводится лишь суммарный выход этих четырех соединений (4%). Кроме того, при взаимодействии 1,3-дитиол-2-тиона с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, наряду с основным октакарбонильным кластером $(\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{S}_2$ (43%) выделено соединение $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ с выходом 8% [70].

Кластер $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ получен также в качестве побочного продукта при взаимодействии $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ с ДДКЖ в присутствии Mg в ТГФ наряду с трехъядерным смешанно-лигандным кластером $(\mu_3-\text{S})(\mu_3-\text{PC}_6 \cdot \cdot \text{H}_5)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (17%) и известным ранее $(\mu_3-\text{PC}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [71].

О получении гидридных железокарбонилсульфидных кластерных анионов $\text{H}_{2-n}\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}^{n-}$ ($n=1, 2$) сообщалось в работе [72]. Те же анионы $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{S}^-$ или $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}^{2-}$ образуются при нагревании в полярных растворителях гидридных кластеров $\text{HFe}_3(\text{CO})_9(\text{SR})$ [73, 74].

Таким образом, из изложенного выше видно, что трехъядерный кластер $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ является постоянным побочным продуктом при взаимодействии карбонилов железа с различными сераорганическими соединениями; первоначальным продуктом реакции, по данным ТСХ, как показано в работе [3], является дитиоджелезогексакарбонил $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, который далее превращается в соединение типа (II). В той же работе [3] описаны методы разделения смеси соединений (I) и (II). Найдено, что при хроматографировании на колонке с окисью алюминия (элюент — n -гексан) происходит полное разложение кластера (II) и количественное выделение кластера (I). Кипячение спиртовых растворов смеси (I) и (II) также полностью разрушает соединение (II), а кластер (I) выделяется с выходом 72% (метанол) и 92% (изопропиловый спирт). Напротив, кипячение бензольных растворов приводит к образованию только трехъядерного кластера (II) с выходом 92%. Описанные результаты имеют значение не только для получения в чистом виде того или иного кластера, но и для подбора условий проведения реакций с этими соединениями.

Основные способы синтеза соединений $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ обобщены в таблице. Анализ литературных данных, приведенных в таблице, показывает, что наиболее перспективны для синтеза смеси кластера (I) и (II) три метода: 1) из элементной серы и ДДКЖ (в ТГФ) [3], 2) из сероводорода и ДДКЖ (в бензole) [4] и 3) из элементной серы и ТСГУТ (в бензole) [3]. Наиболее эффективными методами получения трехъядерного кластера (II) следует считать взаимодействие $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ [5] или $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSH}$ [6] с ДДКЖ.



Методы синтеза кластеров типа (I) и (II)

Исходные соединения		Условия реакции	Продукт (выход, %)	Ссылки
сернистое соединение	карбонил железа			
S_8	$Fe(CO)_5$	CCl_4 ; $(CH_3)_2C_6H_4$; холод	—	[8]
S_8	$Fe(CO)_5$; $Fe_2(CO)_9$; $Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 80° ; 1—2 ч	(I):(II)=1:3 (2—5)	[9]
S_8	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 60° ; 4 ч	(I):(II)=4:1 (23,6)	[3]
S_8	$Fe_3(CO)_{12}$	ТГФ; 60° ; 6 ч	(I)+(II); (36,7)	[3]
H_2S	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 52 — 54° , 2 ч	(I):(II)=2:1 (90)	[4]
S_8	$[(C_2H_5)_3NH] \times$ $\times [HFe_3(CO)_{11}]$	C_6H_6 ; 60° ; 6 ч	(I):(II)=1:3 (33)	[3]
H_2XO_3 ; $Na_2S \times$ $\times 9H_2O$, $X=S$, Se , Te	$Fe(CO)_5 + CH_3OH +$ $+ KOH$	H_2O ; 0°	(I)+(II) *	[32]
	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 80° ; 4 ч	(II) (10)	[5]
$H_2C-CH-CH_2Cl$ 	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 80° ; 4 ч	(II) (55)	[5]
SO_2	$Fe_2(CO)_9$	Петролейный эфир; -10 — -20° ; 2 ч	(II) **	[41]
$S_4(H_2CC_6H_5)_2$	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 50° ; 9 ч	(II)	[16]
	$Fe_2(CO)_9$	C_6H_{14} ; 70° ; 3 ч	(II) (19)	[43]
$Fe_3S-S-CF_3$	$Fe_2(CO)_9$	C_6H_{14} ; 70°	(I) (0,3); (II) (0,1)	[47]
<i>tpem</i> - C_4H_9SH	$Fe_3(CO)_{12}$	C_6H_6 ; 80° ; 12 ч	(II) (10)	[49]
$(C_6H_5)_3CSH$	$Fe_3(CO)_{12}$	$CH_3C_6H_5$; 80° ; 4 ч	(II) (57)	[6]
O \parallel $F-C-S-S-C-F$	$Fe(CO)_5$	C_6H_6 ; 78 — 80° ; 14 ч	(II) (26,7)	[54]
$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ 	$Fe_2(CO)_9$	C_6H_6 ; комнатная	(II) (5,4—18,3)	[56,57]
	$Fe_2(CO)_9$	C_6H_6 ; комнатная	(II) (0,7—7,5)	[58,59]
RNHCR' 	$Fe_2(CO)_9$	C_6H_6 ; комнатная	(II) (0,4—2,5)	[17]

Таблица (продолжение)

Исходные соединения		Условия реакции	Продукт (выход, %)	Ссылки
сернистое соединение	карбонил железа			
$\text{R}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	ТГФ; комнатная	(II) (5,5)	[17, 60]
Тиокамфенон	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	—	(II) (1,9)	[61]
Тиофенхон	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	—	(I) (4,57); (II) (15,7)	[61]
1,3-Диоксалан-2-тион-пентакарбонилхрома	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	ТГФ	(II) **	[62]
Дифенилциклогептен-тион	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	ТГФ	(II) **	[63]
$\text{R}-\text{N}=\text{S}-\text{N}-\text{R}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	C_6H_{14} или C_6H_6 ; 70–80°; 2–3 дня	(II) (1,5)	[65, 67]
CS_2	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	C_6H_{14} ; 80°; 7,5 ч	(II) **	[68]
1,3-Дитиол-2-тион	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	—	(II) (8,0)	[69]

* Выход не приводится.

** Следы.

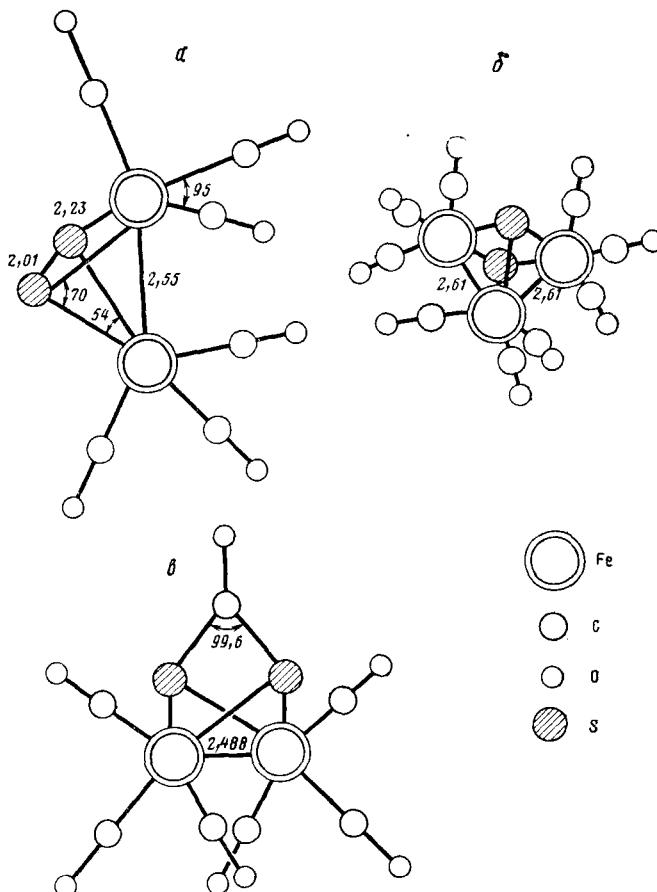
III. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Строение соединений $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [75], $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ [20], $\text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [76], $\text{SFe}_3(\text{CO})_{10}$ [22], $\text{Se}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [35] и $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [37] установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

На рисунке *a* изображено строение серусодержащего кластера типа (I). Видно, что лиганд $-\text{S}-\text{S}-$ является мостиком, симметрично связывающим два атома железа; расстояние железо — железо соответствует образованию связи металл — металл. Из рисунка *b* видно, что в серусодержащем кластере типа (II) имеется треугольник из атомов железа: длина двух связей $\text{Fe}-\text{Fe}$ равна в среднем 2,6 Å, в то время как третья сторона треугольника составляет 3,37 Å. В дальнейшем было установлено, что при переходе к аналогичным кластерам, содержащим Se [35] и Te [37], все связи металл — металл удлиняются настолько, что в структуре кластера $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ по существу три фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ связаны друг с другом только посредством μ_3 -мостиков теллура.

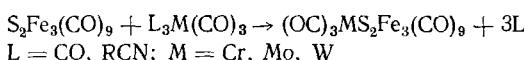
Методом РСА показано, что кластер $(\mu-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ структурно соответствует внедрению CO по S—S-связи (рисунок *b*) [20]. Также с помощью метода РСА показано, что в кластере $(\mu_3-\text{S})\cdot(\mu_3-\text{CO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ μ_3 -мостиковые сульфидный и CO лиганды «достраивают» треугольник из атомов Fe до тригональной бипирамиды (число валентных электронов на три атома Fe составляет 48) [22].

В работах [77, 78] рассмотрена связь между числом атомов, числом связывающих электронных пар (скелетных электронов) и геометрическим строением кластерных соединений, дана классификация типов геометрических структур кластерных соединений в зависимости от числа атомов кластера и сформулированы простые правила подсчета числа связывающих электронных пар для кластерных соединений различных типов. Такой подсчет позволяет объяснить известные структуры и предсказать неизвестные структуры известных соединений, а также существование новых соединений и пути их синтеза. В частности, рассмотрены некоторые возможные превращения одних геометрических структур в другие при протекании реакций, сопровождающихся изменением числа



Структуры кластеров $(\mu\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (a), $(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (б), $(\mu\text{-S}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (в)

скелетных электронов данного кластера, и описано взаимодействие (II) с $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$, которое пока еще не получило экспериментального подтверждения:



В работах [79, 80] результаты квантовохимических расчетов по методу самосогласованного поля (SCF— X_α —SW) сопоставлены с данными, полученными на основании фотоэлектронных спектров молекулы $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Установлено, что связь Fe—Fe лучше всего описывается в терминах простой «изогнутой» связи, а соответствующая ей орбиталь носит характер высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО).

Изучение ИК- и КР-спектров $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и изомеров $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ показало [81], что валентные колебания связи Fe—Fe проявляются при 191 cm^{-1} ; силовая постоянная этой связи равна $1,3 \text{ мдин/}\text{\AA}$ и близка к величине, ожидаемой для простой связи Fe—Fe. При изучении ИК-спектров в области валентных колебаний CO-группы в растворах гексана для серии двухъядерных мостиковых карбонильных комплексов типа $\text{Y}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$, где $\text{Y}=\text{CO, P, As, CR}$, и $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, где $\text{X}=\text{S, SR, Se, PRR', Br, I}$, обычных и обогащенных ^{13}CO , установлено, что разность силовых постоянных для аксиальной и экваториальных групп CO (последние находятся в транс-положении к мостиковому лиганду) характеризует π -взаимодействие металла с мостиковой группой [82].

Димерный характер кластеров $[\text{XFe}(\text{CO})_3]_2$ где $\text{X}=\text{S, Se, SC}_2\text{H}_5$, SeC_2H_5 , SC_6H_5) доказан их диамагнетизмом, а также результатами их криоскопических исследований (в C_6H_6). Дипольные моменты рассмат-

риемых кластеров типа (I), где $X=S$, Se , SC_2H_5 , в бензоле и соединения типа (I), где $X=SC_2H_5$, растворенного в циклогексане, равны соответственно $1,63 \pm 0,1$, $2,20 \pm 0,07$, $2,69 \pm 0,05$ и $2,66 \pm 0,04$ \AA [83], что также указывает на их димерный характер. Авторы предложили для них неплоские мостиковые структуры, аналогичные тем, которые позднее были установлены методом РСА (см. рисунок *a*).

В серии работ [84–87] проведено исследование спектров ЯМР ^{13}C (в том числе наблюдение сателлитов от ядра ^{57}Fe) для ряда кластеров: $S_2Fe_2(\text{CO})_6$, син- и анти-изомеров $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и $Fe_3(\text{CO})_{12}$. Полученная информация указывает на сохранение в растворе структур, установленных для этих соединений в кристаллическом состоянии. При варьировании температуры эксперимента выявлены внутримолекулярные динамические процессы, природа которых точно не установлена.

Электронное строение двухъядерных кластеров (I) и их аналогов, содержащих связи металл — металл, изучено в работе [88] с помощью фотоэлектронных спектров $He(I)$ и $He(II)$.

Методом ядерного γ -резонанса были исследованы мессбауэровские спектры соединений $S_2Fe_3(\text{CO})_9$, $Se_2Fe_3(\text{CO})_9$, $R_3PS_2Fe_3(\text{CO})_8$ [89–92].

В работе [93] приведены масс-спектры $X_2Fe_2(\text{CO})_6$ ($X=S$, Se) и $X_2Fe_3(\text{CO})_9$ ($X=S$, Se , Te). Полученные данные сравнивали с результатами термогравиметрического анализа термического декарбонилирования тех же кластеров в интервале температур 25 – 600° . Остатки после декарбонилирования были подвергнуты рентгенографическим и магнитным исследованиям [93].

В масс-спектре соединения (II) имеется молекулярный ион, а также ионы, образующиеся в результате последовательного элиминирования девяти CO-групп. Максимальным является пик иона $S_2Fe_3^{+}$, который далее распадается с образованием $S_2Fe_2^{+}$ и Fe_2^{+} [94]. Имеется сообщение по масс-спектрометрии отрицательных ионов, образующихся из $X_2Fe_3(\text{CO})_9$ ($X=S$, Se , Te) [95]. Наиболее интенсивным оказался пик иона $X_2Fe_3(\text{CO})_7^{-}$, обнаружен также слабый молекулярный пик $Te_2Fe_3(\text{CO})_8^{-}$.

При изучении методом циклической вольтамперометрии окислительно-восстановительных превращений кластера $Cp_3Fe_3(\text{CO})_2(S)(SR)$ на вольтамперограмме установлено наличие двух волн, отвечающих двум обратимым окислительно-восстановительным процессам [96, 97]. На вольтамперограмме $S_2Fe_3(\text{CO})_9$ имеется только одна волна, потенциал которой более отрицателен, чем для $Cp_3Fe_3(\text{CO})_2(S)(SR)$. Меньшая величина химического сдвига в мессбауэровских спектрах ^{57}Fe кластера $Cp_3Fe_3(\text{CO})_2(S)(SR)$ по сравнению с $S_2Fe_3(\text{CO})_9$ показывает, что группы CO в первой из них являются менее сильными π -акцепторными лигандами, чем концевые CO-группы во втором [97].

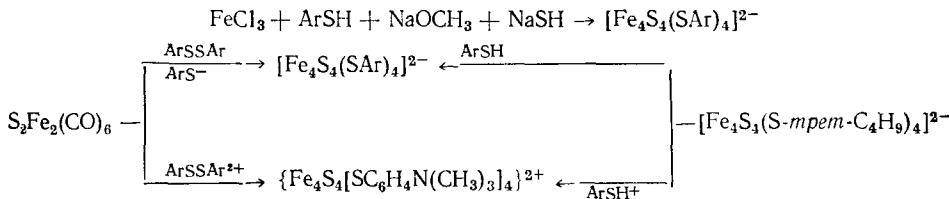
IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Достигнутые на сегодняшний день успехи в химии и физике кластерных соединений выдвигают на первый план задачу исследования их реакционной способности и уникальных свойств, которые во многом изменяют традиционные представления о реакционной способности координационных и металлогорганических соединений.

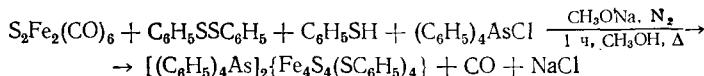
1. Переход кластеров типа I в кубановые кластеры

Значительные успехи достигнуты в приготовлении и исследовании кластеров общей формулы $[Fe_4S_4(SR)_4]^{n-}$, где R — алкильная или ариальная группа. По своему строению, установленному методом РСА, а также по спектральным и магнитным свойствам эти синтетические аналоги белков весьма близки к кластерам, найденным в так называемых «белках с высоким потенциалом» (БВП) и в окисленном ферредоксине [98]. В работе [99] описан синтез кубановых кластеров типа Fe_4S_4 из карбонилсодержащего соединения типа (I). Получение соответствующего кластера и встречный синтез из известных соединений протекают

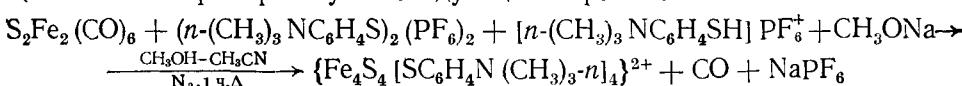
по следующей схеме:



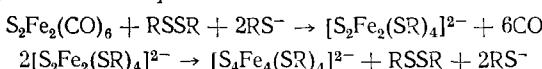
Реакционная смесь, содержащая $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ в мольном соотношении 1 : 1 : 2, дает $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$ в качестве единственного продукта, который был выделен и идентифицирован в виде тетрафениларсониевой соли (выход 65%).



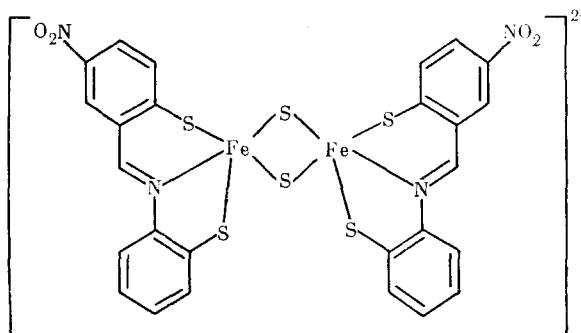
Катионный тетramer получен следующим образом:



По мнению авторов [99], первоначально происходит полное замещение карбонильных групп в (I) на тиильный фрагмент с образованием кластера Fe_2S_2 , а затем термическая или катализитическая димеризация:



В этой же работе [99] исследовано взаимодействие 2,2-бис(бензо[d]тиазолин)-4,4-динитродифенилдисульфида с (I) в присутствии метилата натрия. Соответствующий анионный кластер, не содержащий карбонильных групп, идентифицирован в виде тетрафениларсониевой соли. Авторы предполагают, что кластер содержит пятикоординированное железо(III). Аналогичный кластер получается при взаимодействии FeCl_3 , NaSH и основания с тиазолиндисульфидом.



2. Реакции восстановления кластеров типа (I)

Воздействие восстанавливающих агентов, таких, как KH , металлический натрий, система $\text{RLi}-\text{LiBr}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$), приводит к расщеплению $\text{S}-\text{S}$ -связи в соединениях (I) [100, 101]. Авторы предполагают первоначальное образование какmono-(A), так и соответствующего диниона (Б), который далее легко вступает в реакции конденсации, например, по следующей схеме:

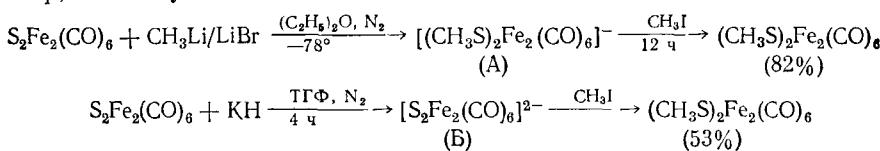
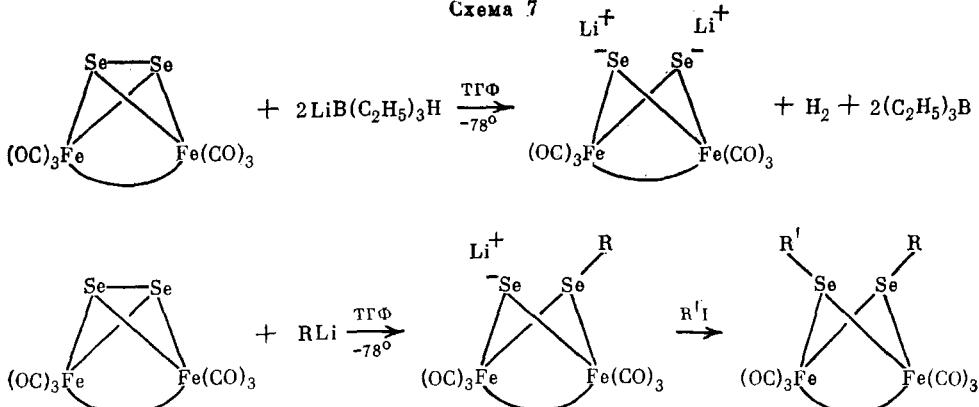


Схема 7



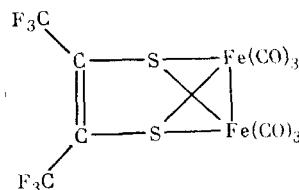
Это открывает путь для синтеза различных несимметричных *бис*(алкилтио)дижелезогексакарбонильных кластеров, исходя из моноаниона (А). Дианион (Б) представляет значительный интерес для синтеза известных ранее железосернистых кластеров, содержащих как ациклические, так и циклические группы [101]. Улучшенный метод синтеза дианиона (Б) из соединения (I) в ТГФ под действием $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ предложен в работе [102].

Сообщается также [102] о реакциях дианиона (Б) с органическими галогенидами и с галогенидами Sn, Ge, Si и Ni. Протонирование дианиона (Б) под действием CF_3COOH приводит к образованию с количественным выходом мостикового тиольного кластера $(\text{HS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, синтез и некоторые свойства которого более подробно описаны в работах [103, 104]. Этот тиольный кластер использован для получения кластеров $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ при изучении химии этих соединений [105].

Как найдено в работе [34], диселенодижелезокарбонил $\text{Se}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (VI) обладает такой же реакционной способностью, что и обычные органические диселениды RSeSeR . Так, реакция с двумя мольными эквивалентами $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ превращает (VI) в дианион $(\text{LiSe})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{2-}$. Литийорганические реагенты расщепляют связь Se—Se в (VI), давая $(\mu\text{-LiSe})(\mu\text{-RSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [34], по аналогии с серусодержащим кластером $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ при изучении химии этих соединений [101].

3. Взаимодействие соединений типа (I) с активированными ацетиленами

Фотохимическое воздействие активированных ацетиленов (гексафторбутина-2 или диметилового или диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты) на дитиодижелезогексакарбонил $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ в ТГФ приводит к их внедрению в кластер не по связи Fe—Fe, как это происходит в случае $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [106], а по связи S—S [107] с образованием дитиоленового кластера типа



строение которого было доказано встречным синтезом [107].

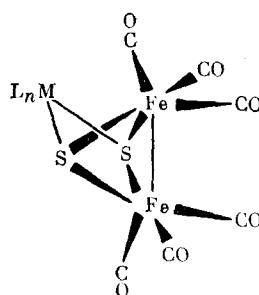
4. Реакции присоединения к кластерам типа (I)

Как было недавно показано в работе [108], присоединение алкилтиевых реагентов к $S_2Fe_2(CO)_6$ также происходит по связи S—S.

В работе [109] обнаружено неожиданное внутримолекулярное нуклеофильное замещение в анионном комплексе $Fe_2(CO)_6$ с сераорганическим лигандом. Его можно рассматривать как новый способ получения комплексов $Fe_2(CO)_6$ с эфирами дитиомуравьиной кислоты. Позднее теми же авторами [110] было найдено образование экзо-кластерной сульфониевой группировки из продукта депротонирования дижелезогексакарбонильного комплекса эфира тиомуравьиной кислоты [111].

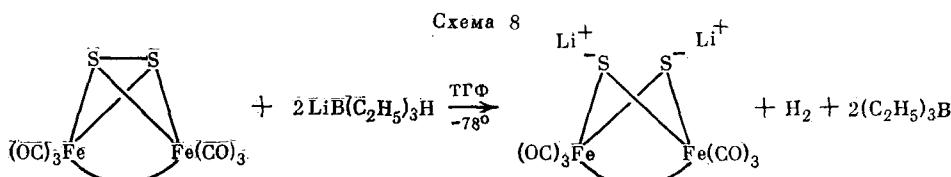
5. Реакции соединений типа (I) с комплексами металлов

Реакции дитиодижелезогексакарбонила в основном затрагивают S—S-связь, что сближает это соединение с органическими дисульфидами. При взаимодействии (I) с комплексами металлов в нульвалентном состоянии, такими, как $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$, $[(C_6H_5)_3P]_3Pd(CO)$ и $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]Ni(CO)_2$, происходит внедрение Ni, Pt и Pd по S—S-связи, и в мягких условиях (бензол, 20°, 2,5–24 ч) образуются окрашенные, устойчивые на воздухе кристаллические комплексы $QM(S)_2Fe_2(CO)_6$, где $Q = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, $[(PC_6H_5)_3]_2$; $M = Ni, Pd, Pt$ [112].



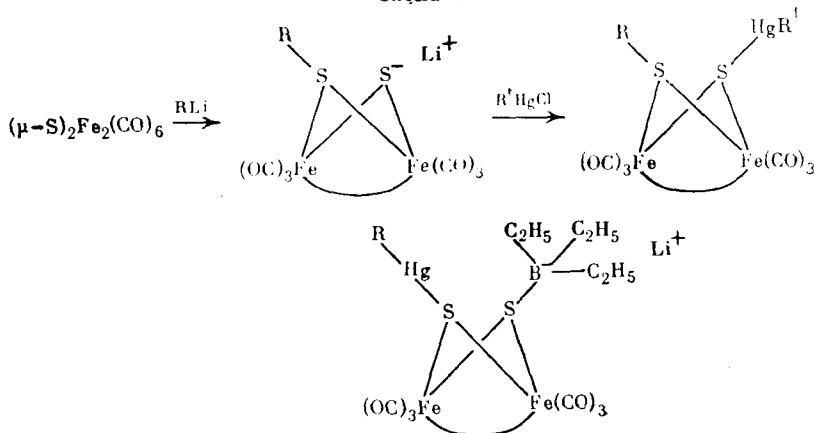
Аналогичные продукты получали взаимодействием дианиона (Б) с соответствующими хлоридами металлов [112].

В работе [113] описан перенос алкильной группы от атома бора к атому серы в реакциях литийтриэтилборгидридных производных бис(μ-тиолато)-бис(трикарбонилжелезо)дианиона с меркурохлоридом и алкилмеркурохлоридами. Реакции $(\mu-LiS)_2Fe(CO)_6$, получаемого взаимодействием $S_2Fe_2(CO)_6$ и $LiB(C_2H_5)_3H$ с $HgCl_2$ в ТГФ по схеме 8



в метиловом, этиловом или пропиловом спирте или в ТГФ, дают продукт неизвестного ранее переноса алкильного радикала от атома бора к атому серы $(\mu-SC_2H_5)(\mu-SHgC_2H_5)Fe_2(CO)_6$. Образование элементной ртути в этой реакции дало авторам [112] основание предположить, что $RHgCl$ действует как окислитель. Окисление этого промежуточного комплекса приводит к переносу этильной группы от бора к сере, давая в конечном счете наблюдаемый продукт, для которого, согласно спектрам ЯМР 1H и ^{13}C , возможны четыре изомера (схема 9) [113].

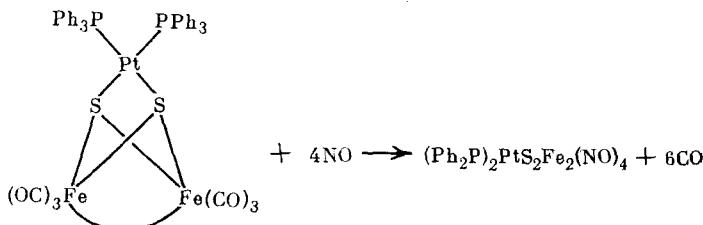
Схема 9



Интересное сравнение реакционной способности карбонильного дианиона $[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ и красной соли Рассина $[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ проведено в работе [114], где описаны и некоторые химические свойства красной соли Рассина, в частности ее реакции с монофункциональными электрофилами RX ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{Sn}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ или $\text{CpFe}(\text{CO})_2$; $\text{X}=\text{галоген}$), в результате которых образуются родственные нитрозильные комплексы $(\text{RS})_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{NO})_4$ и NaX .

В последующем сообщении тех же авторов [115] описывается синтез и строение платинового мостикового производного красной соли Рассина (схема 10).

Схема 10



То же производное синтезировано взаимодействием $[\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S})_2(\text{NO})_4]]$ с *цикло*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{PtCl}_2$ в ТГФ [115].

6. Внедрение элементов IV б группы в кластеры типа (I)

Внедрение элементов IV б группы в кластер (I) может происходить как по связи $\text{S}-\text{S}$, так и по связи $\text{Fe}-\text{Fe}$. Образующиеся соединения могут представлять определенный интерес, поскольку в обоих случаях остаются фрагменты, способные вступать в многочисленные реакции.

В работе [116] показано, что при взаимодействии (I) с триэтиламинным комплексом трихлорсилана (пентан, 1 ч, 40°), образуется *бис*(дитиодижелезогексакарбонил)кремний (73%):



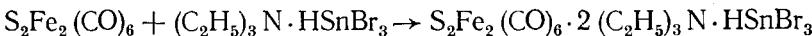
При смешивании метанольных растворов (I) и триэтиламинного комплекса трихлоргермана моментально при комнатной температуре образует осадок кирпично-красного цвета — *бис*(дитиодижелезо)германий (82%) [116, 117]:



Строение этого кластера установлено в работе [118].

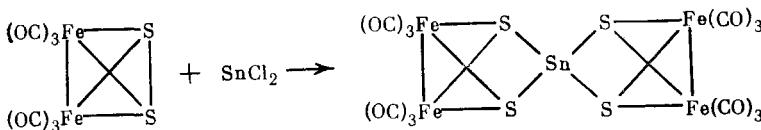
Осуществлена также реакция разрыва $\text{S}-\text{S}$ -связи в (I) после предварительного использования различных восстановляющих агентов (с

образованием соответствующих дианионов) и получен комплекс, содержащий фрагмент $(CH_3)_2Sn$ [101]. В отличие от триэтиламмонийных солей тригалогенгеммана (силана), соответствующая соль $HSnCl_3$ не вступает в реакцию с дитиодижелезогексакарбонилом [3]. В то же время кипячение раствора кластера типа (I) в абсолютном C_2H_5OH с аминатом трибромстанина приводит к получению продукта, содержащего две молекулы амината и одну молекулу кластера (I) (по данным элементного анализа и ИК-спектру):



Действие двуххлористого олова на (I) в растворе CH_3OH , C_2H_5OH или CH_3OH — этилацетат (4 ч, 65°) дает соединение, в котором соотношение $SnCl_2$: (I) равно 1:2 (на основании данных элементного анализа) (схема 11) [3]

Схема 11



7. Реакции (I) с диазометаном

При взаимодействии соединения (I) с диазометаном в эфире при $-40 \div 20^\circ$ получен коричневый осадок, который состоит из фракций с различной молекулярной массой [119]. При обработке осадка пентаном с последующим хроматографированием на Al_2O_3 или силикагеле выделены различные метилен-, *бис*-метилен-, метил-, *трис*-метилендиодижелезогексакарбонильные кластеры и основная высокомолекулярная фракция $[H_2C=S_2Fe_2(CO)_6]_x$, не растворимая в обычных органических растворителях [119].

8. Действие галогенов на соединения (I) и (II)

Первые данные о действии галогенов на сернистые кластерные комплексы содержатся в работе [120]. Реакции биядерных железокарбонилмеркаптидов $(C_2H_5S)_2Fe_2(CO)_6$ с галогенами приводят к соединениям типа $[C_2H_5SFe(CO)_3X]_2$ ($X=Br$, I). Фосфинзамещенные $[Fe(CO)_2 \cdot LX]_2$ ($L=P(C_6H_5)_3$, $X=S, SC_2H_5, SC_6H_5$) образуют с иодом периодиды $[Fe(CO)_2LX]_2^+I_3^-$, в то время как из незамещенных соединений $[Fe(CO)_3LX]_2$ с хлором, бромом или иодом (Hal) образуются соли трехъядерного катиона типа $[Fe_3(CO)_4L_2X_2Hal_4]^+Hal^-$. Соединения двух последних типов выделяют из водной среды в виде соли, например $[Fe(CO)_2LXHal_{0.5}]_2^+ [PF_6]^-$ [120].

Реакция трехъядерного железокарбонилсульфида типа (II) с галогенами приводит в тех же условиях к образованию трехъядерного кластерного катиона $[Fe_3(CO)_6S_2Hal_4]^+Hal^-$ [120].

9. Реакции замещения лигандов в соединениях (I)

Вначале рассмотрим реакции, приводящие к расщеплению $S-S$ -связи в соединениях (I), а затем — те же реакции для соединений (II).

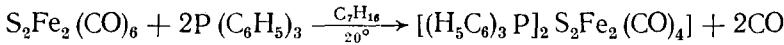
Для рассматриваемых карбонилсернистых кластеров имеется два примера полного замещения карбонильных групп. Первый относится к получению синтетических аналогов железосерусодержащих белков — ферредоксинов [99], второй — к реакции (II) с *бис*(трифторметил)дитиоэтаном [121].

При реакции (II) с $S_2C_2(CF_3)_2$ с низким выходом образуется $S_2Fe_3[S_2C_2(CF_3)_2]_4$ [121], который синтезирован также из $(CF_3)_2C_2S_2$.

$\cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ и серы [122]. Это оригинальный метод синтеза трехъядерных кластеров, не содержащих карбонильных фрагментов.

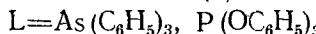
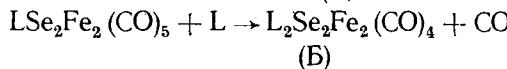
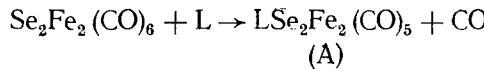
Известно, что некоторые карбонильные группы металлокарбонильных соединений легко замещаются фосфинами, арсинами и стибинами, но для большинства карбонилов металлов удаление всех карбонильных групп представляет значительные трудности; этого можно достигнуть лишь в реакциях с трифенилфосфином [7, 45, 123, 126].

Описано взаимодействие серусодержащего кластера (I) с трифенилфосфином при комнатной температуре, приводящее к получению дизамещенного кластера, для которого определен молекулярный вес [127]:



Реакции $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, где $\text{X}=\text{S, Se}$, с лигандом L приводят к различным продуктам, образование которых зависит от природы как L , так и X .

При действии $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ или $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ на менее реакционноспособный $\text{Se}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ образуется в основном монозамещенный продукт (A) и в меньшей степени дизамещенное соединение (B); полиядерные комплексы не были обнаружены [127].

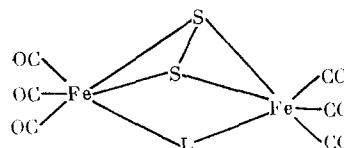
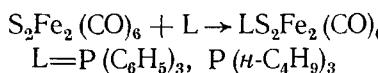


Важно отметить, что взаимодействие (I) с $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в первоначальный момент приводит к образованию соединения $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, которое, однако, не было выделено [127]. Его характеризовали только с помощью ИК-спектров наряду с $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Трудность выделения данного кластера вероятно связана с его нестабильностью и высокой реакционной способностью. Основными продуктами реакции являлись соответствующие моно- и дизамещенные производные (I) и (II).

Те же авторы [127] показали, что в случае использования $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ промежуточным продуктом реакции является нестабильное соединение $(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})_3\text{PS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.

Реакционная смесь также содержит моно- и дизамещенные производные соединений (I) и (II). Предполагают, что образование трехъядерных кластеров протекает через стадию формирования промежуточного комплекса при взаимодействии (I) с монопроизводным или с аддуктом [127].

Большое различие реакционной способности $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ в реакции с (I) указывает на то, что предварительная диссоциация исходного комплекса маловероятна, а происходит координация лиганда с (I) и образование аддукта:



Для аддукта предложена структура, в которой лиганд формально координирован по двум атомам железа, образуя лабильную трехцентровую донорно-акцепторную связь.

Подобную структуру нередко имеют биядерные халькогенжелезокарбонильные кластеры $\text{L}_2(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, образующиеся в реакциях (I) с протоном [128] и HgCl_2 [129], а также солеобразные комплексы с га-

логенами, $[\text{Fe}(\text{CO})\text{LL}'(\text{SR})]_2$ ($\text{L}' = \text{CO}$, фосфин или фосфит) [130]. Дополнительным доказательством образования аддуктов в рассматриваемых системах, по мнению авторов [131], служит окислительное присоединение $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2$ или NOPF_6 к (I), приводящее к образованию катионного комплекса $[\text{Fe}_2(\text{SR})_3(\text{CO})_6]^+$, в котором SR -группа внедряется по связи $\text{Fe}-\text{Fe}$. Строение этого соединения было установлено на основании PCA [132].

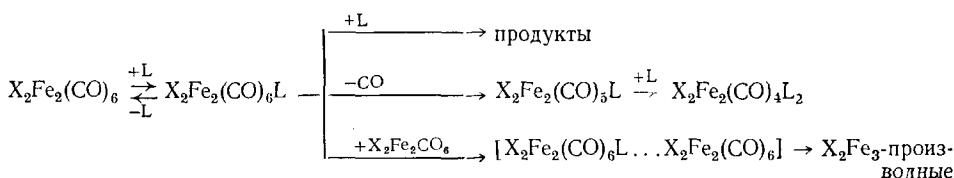
Монозамещенное производное соединения (I) легко генерируется из аддукта путем миграции лиганда к одному из атомов железа с одновременным элиминированием CO-группы в соответствии с уравнением



Последующая атака атомом железа второй молекулы L приводит к образованию дизамещенного производного (I) [130].

Стабильность продуктов замещения зависит от природы лиганда [45]. Это связано, по-видимому, с образованием при последовательном замещении системы, обладающей избыточной электронной плотностью на атомах железа, что способствует взаимному отталкиванию последних. Аналогичное влияние природы лигандов на стабильность соединения со связью Fe—Fe показано в работе [133].

Методами ИК- и УФ-спектроскопии изучена кинетика реакции замещения групп CO в кластерах $X_2Fe_2(CO)_6$ (где X=S или Se) на такие лиганды, как $As(C_6H_5)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$ или $P(C_6H_5)_3$ [134]. Предложен возможный механизм реакций соединений (I) с L, согласно которому на стадии, определяющей скорость реакции, образуется ассоциат $X_2Fe_2(CO)_6L$, который далее либо теряет группу CO с образованием монозамещенного продукта, либо вновь реагирует с молекулой (I), давая трехъядерное производное через промежуточное соединение типа $X_2Fe_2(CO)_6L \cdots X_2Fe_2(CO)_6$:



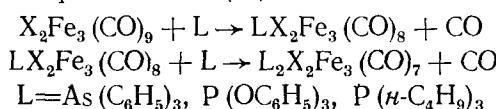
Предполагаемая структура «вторичного» аддукта является крайне сомнительной, хотя и не противоречит возможности координации (I) с первоначальным аддуктом по связи $S-S$ [134].

Аддукт может реагировать по различным механизмам, являясь исходным соединением для получения полиядерных кластеров. Замечено [134], что выход этих кластеров является наибольшим, когда концентрации (I) и L максимальны.

Значения констант скоростей изученных реакций указывают на высокую чувствительность (I) к природе атакующего лиганда L , что объясняется, по мнению авторов [134], легкостью их координации на атоме Fe.

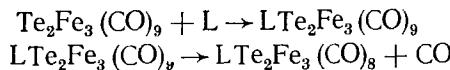
10. Реакции замещения лигандов в соединениях (II)

Большое количество работ связано с замещением CO-групп в соединениях $X_2Fe_3(CO)_9$ ($X=S$, Se, Te) фосфинами, фосфитами и арсинами [126, 135–140]. Показано [135] что при $X=S$, Se образуется смесьmono- и дизамещенных производных (II):



Иначе в рассматриваемых реакциях ведет себя $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_8$, для которого характерно образование на первой стадии соответствующего ад-

дукта с последующим элиминированием CO-групп [135]:



Недавно были описаны синтез и свойства гетерометаллических кластерных соединений, полученных из $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [141].

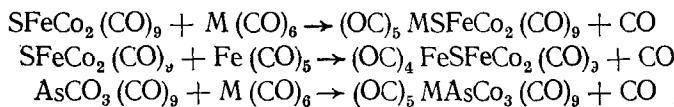
Реакционная способность смешанного кластера $\text{XYFe}_3(\text{CO})_9$, ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$; $\text{X} \neq \text{Y}$) в реакции вытеснения CO-группы трифениларсенином и трифенилфосфином соответствует реакционной способности $\text{X}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [138].

Комплексы $\text{LXYFe}_3(\text{CO})_8$ и $\text{L}_2\text{XYFe}_3(\text{CO})_7$ имеют более чем один изомер. Вероятно, что в монозамещенных комплексах L координирован с атомом Fe, примыкающим к атомам халькогена, а в диазамещенных комплексах две молекулы L координированы с двумя атомами железа из-за стерических затруднений. Однако не исключено, что наличие двух и более изомеров является результатом обмена лигандами между атомами железа в кластере [138].

Описан синтез производных (II) замещением одной, двух или трех CO-групп трифенилфосфином и азотсодержащими лигандами (фенантролин, α, α' -дипиридинил, ацетонитрил, триэтиламин, пиридин, пиперидин) [140]. Характер ИК-спектров полученных соединений в карбонильной области зависит от прочности d_{π} -связей между лигандом и металлом.

11. Реакции соединений (I) и (II) с карбонилами переходных металлов

Быстрые перегруппировки аддукта $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L} \cdots \text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ приводят к образованию $\text{X}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, или $\text{LX}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_8$ с потерей L или CO соответственно. В этом случае аддукт выступает как лиганд, содержащий в качестве нуклеофильного фрагмента атом серы. Имеются сообщения о подобном поведении кластеров $\text{AsCo}_3(\text{CO})_9$ [84] и $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ [142, 143], в которых атомы As и S проявляют характер льюисовских оснований в реакциях с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$).

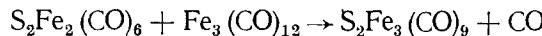


В аддукте лиганд ослабляет S—S-связь за счет увеличения электронной плотности во фрагменте X_2Fe_2 . Стерические и электронные факторы влияют на донорный характер аддукта. Например, трибутилфосфит, который является сильным донорным лигандом, обеспечивает высокий выход трехъядерного кластера. Приведенная выше схема позволяет описать различие между реакциями прямого замещения CO-групп (II) и образования $\text{LX}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_8$ из аддукта. На основании спектров ЯМР ^{13}C авторы [143] констатировали идентичность замещенных трехъядерных кластеров, синтезированных двумя различными методами.

Показано [144], что нагревание смеси $(\text{PR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ приводит к образованию $(\text{PR})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ наряду с кластерами $(\text{PR})_2 \cdot \text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$ и $(\text{PR})_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}$.

Недавно определена структура кластера $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (где $\text{R} = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), полученного по реакции $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с реагентом Лавессона цикло-[$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})\text{S}_2$] [145, 146].

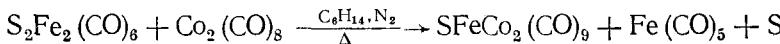
При действии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ на (I) образуется соединение типа (II) [3]



Присутствие в реакционной смеси в незначительных количествах дитиоди железогептакарбонила $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ и неустойчивость этого кластера, который в растворе количественно превращается в соединение (I), позволяют предполагать, что данный биядерный кластер может быть

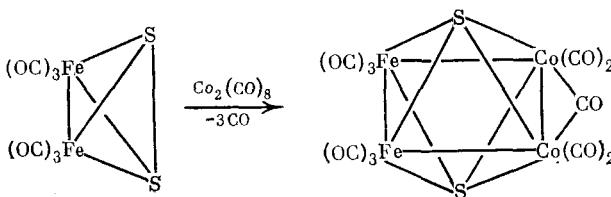
промежуточным соединением при образовании трехъядерного кластера (II) [3]. По-видимому, реакция проходит через стадию образования (I) с последующим внедрением фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ по связи S—S.

Дикобальтотаккарбонил не взаимодействует с (II), тогда как серу-содержащий кластер (I) в мягких условиях с относительно высоким выходом (56%) образует $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ [147], структура которого установлена на основании рентгеноструктурного исследования [148]:

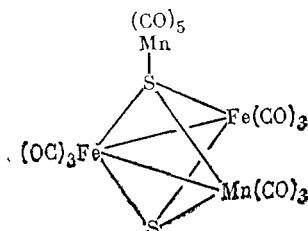


Авторам [149] впервые из двух исходных двухъядерных комплексов типа (I) удалось синтезировать четырехъядерный кластер. Замещение карбонилом кобальта, как и ожидалось, в мягких условиях приводит к образованию нового четырехъядерного кластера $\text{S}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}$ (схема 12).

Схема 12



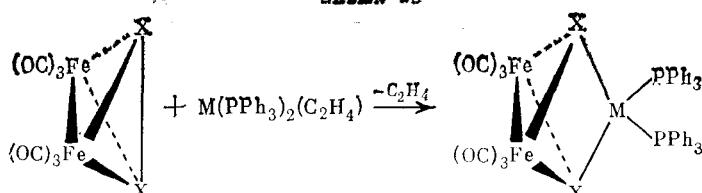
Фотоиндуцированная реакция $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в тетрагидрофурановом растворе дает кластер состава $\text{S}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_{14}$ [150]. Состав и структура этого кластера, установленные на основании элементного анализа, масс- и мессбауэровской спектроскопии, а также методом PCA, могут быть представлены в виде $\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_9 \cdot (\mu_3\text{-S}) \cdot (\mu_4\text{-S}) \text{Mn} \cdot (\text{CO})_5$, где система Fe_2Mn содержит одну связь Fe—Fe и одну связь Fe—Mn [150].



12. Окислительное присоединение комплексов металлов

Реакцией окислительного присоединения $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ к $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ с количественными выходами получены новые гетерометаллические халькогенидные кластеры $\text{X}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{M}(\text{PPh}_3)_2$ (где $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$), охарактеризованные с помощью элементного анализа, изменения молекулярного веса, на данных ИК- и ЯМР-спектроскопии (схема 13) [151].

Схема 13



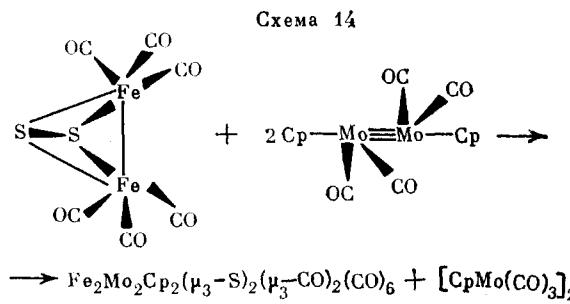
Эта реакция использована для получения гетероядерных кластеров

[152]. Она формально включает в себя гомолитическое расщепление X—X-связи в исходных комплексах μ -X₂ и открывает новый путь к получению смешанных металлических кластеров [152, 153].

13. Взаимодействие соединений (I) с π -комплексами переходных металлов

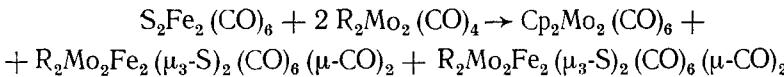
При взаимодействии S₂Fe₂(CO)₆ с [(η-C₅H₅)Ni(CO)]₂ в гептане с выходом 15% синтезирован первый железоникелевый кластер, у которого атом серы в вершине (центре) симметрично связан с тремя атомами металла: (η-C₅H₅)₂Ni₂Fe(CO)₃S. Его строение было подтверждено рентгеноструктурным анализом [154].

В сообщении [155] описано взаимодействие S₂Fe₂(CO)₆ с (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄ в толуоле при 0°, приводящее к получению красного кристаллического димера [(C₅H₅Mo(CO)₃)₂] и красно-коричневых кристаллов нового железомолибденового серусодержащего кластера типа «бабочки» состава Fe₂Mo₂(η⁵-C₅H₅)₂(μ₃-S)₂(μ₃-CO)₂(CO)₆, охарактеризованного ИК-спектроскопически (схема 14).



Строение полученного кластера доказано методом РСА [155].

В работе [156] исследована реакция (I) с R₂Mo₂(CO)₄, где R=Cp, Cp', η⁵-C₅H₅, приводящая к новым изомерным железо-молибден-сернистым кластерам:

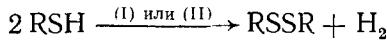


Для кластера Cp₂'Mo₂Fe₂(μ₃-S)₂(CO)₆(μ-CO)₂ проведен рентгеноструктурный анализ [156].

Путем кипячения S₂Fe₂(CO)₆ с [(η⁵-C₅H₅)₂Cr(CO)₃]₂ в течение 30 мин в смеси гексан — толуол получен новый гетеротетраметаллический кластер (η⁵-C₅H₅)₂Cr₂Fe₂(μ₃-CO)₂(μ₃-S)₂(CO)₆, структура которого доказана методом РСА [157].

14. Каталитические свойства кластеров (I) и (II)

В работе [3] установлено, что кластеры (I) и (II) обладают каталитической активностью в реакции превращения тиолов в дисульфиды [158, 159]:

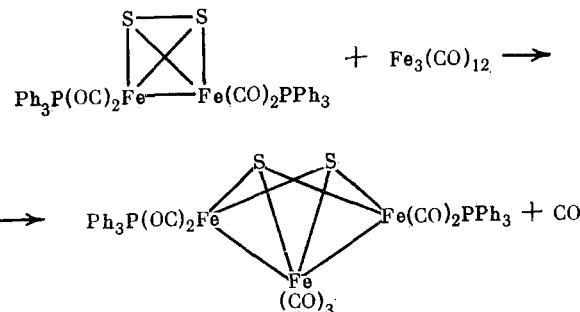


Эта реакция положена в основу нового способа очистки углеводородных смесей от меркаптанов [160]. Большой по сравнению с (I) каталитической активностью в данной реакции обладает кластер (II).

Для выяснения причины различного поведения кластеров (I) и (II) в реакции превращения тиолов в дисульфиды автором [3] были использованы трифенилфосфинзамещенные (I) и (II) и испытана их относительная активность в этом процессе. Оказалось, что монопроизводные (I) и (II) по своей активности незначительно отличаются от соответствующих незамещенных кластеров. В то же время дитрифенилфосфиновые кластеры (I) практически теряют способность превращать тиолы в

дисульфиды. В этом случае, по-видимому, значительное влияние на скорость реакции оказывают стерические факторы, связанные с присутствием такого громоздкого лиганда, как трифенилфосфин, который препятствует координации тиола. Иная картина наблюдается при использовании дизамещенного производного трехъядерного кластера (II), полученного реакцией $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с дизамещенным производным соединения (I):

Схема 15.



Активность последнего кластера сравнима с активностью незамещенного кластера (II). Учитывая данные о взаимодействии биядерного кластера (I) с карбонилами железа и элементами IVб группы, полученные в [3], можно полагать, что и в этом случае происходит внедрение фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ по связи S—S.

* * *

Из всего изложенного выше можно сделать вывод о том, что обилие реакций для кластеров (I) и (II) по сравнению с моноядерными комплексами объясняется, по-видимому, наличием нескольких активных центров на атомах Fe. Вероятно, при переходе к тетра- и полиядерным кластерам их активность будет еще больше возрастать.

* * *

За время подготовки рукописи к печати опубликованы работы [161—163], касающиеся синтеза и свойств халькогенкарбонильных кластеров железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Markó L. The Organic Chemistry of Iron, v. 2, N. Y., 1981, p. 284.
2. Губин С. П. Вестн. АН СССР, 1984, с. 55.
3. Мавлонов М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1979.
4. Наметкин Н. С., Тюрина В. Д., Кукина М. А., Нехаев А. И., Мавлонов М., Алексеева С. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2384.
5. King R. B. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 326.
6. Winter A., Szolnai L., Huttner G. J. Organometal. Chem., 1982, v. 234, p. 337.
7. Органические синтезы через карбонилы металлов/Под ред. Несмиянова А. Н. М.: Мир, 1970, с. 24, 25, 99, 100, 172.
8. Dewar J., Jones H. O. Proc. Roy. Soc. 1905, v. 76A, p. 558.
9. Кукина М. А., Трусова Е. А., Тюрина В. Д. В сб.: Нефть и газ. М.: Изд. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1976, с. 171.
10. Наметкин Н. С., Тюрина В. Д., Нехаев А. И., Мавлонов М., Кукина М. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2846.
11. Наметкин Н. С., Тюрина В. Д., Нехаев А. И., Мавлонов М. Тез. III Всесоюз. конф. «Синтезы и исследование неорганических соединений в неводных средах». Ростов-на-Дону, 1976, ч. II, с. 24.
12. Poliakoff M., Turner J. J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1973, p. 1351.
13. Poliakoff M., Turner J. Ibid., 1974, p. 2276.
14. Poliakoff M. Ibid., 1974, p. 210.
15. McCleverty J. A. J. Organometal. Chem., 1976, v. 119, p. 261.
16. Krause R. A., Ruggles C. R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, v. 4, p. 556.
17. Alper H., Chan A. S. K. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 225.
18. Cane D. J., Graham W. A. G., Wancea L. Canad. J. Chem., 1978, v. 56, p. 1538.

19. Shaver A., Fitzpatrick P. J., Stetton K., Butler J. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1313.
20. Nametkin N. S., Kolobkov B. I., Tyurin V. D., Muratov A. N., Nekhaev A. I., Mavlonov M., Sideridu A. Ya., Aleksandrov G. G., Lebedev A. V., Tashev M. T., Dussov H. B. J. Organometal. Chem., 1984, v. 276, p. 393.
21. Markó L., Madach T., Vahrenkamp H. Ibid., 1980, v. 190, p. C67.
22. Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Александров Г. Г., Петросян И. В., Колобков Б. И., Крапивин А. М., Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2572.
23. Markó L., Bor G., Almasý G. Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 847.
24. Markó L., Bor G., Klumpp E. Chem. Ind., 1961, p. 1491.
25. Markó L., Bor G., Klumpp E., Marko B., Almasý G. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 955.
26. Hieber W., Schargenber C. Ber., 1940, B. 73, S. 1012.
27. Havlin R., Knox G. R. J. Organometal. Chem., 1965, v. 4, p. 247.
28. Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов. М.: Химия, 1972, с. 21, 41, 42.
29. Hieber W., Geisenberger O. Z. anorg. allgem. Chem., 1950, B. 262, S. 15.
30. Hieber W. Adv. Organometal. Chem., 1970, v. 8, p. 1.
31. Heinicke G., Bock N., Harenz H. Z. anorg. allgem. Chem., 1970, B. 372, S. 162.
32. Hieber W., Gruber J. (Ibid.), 1958, B. 296, S. 91.
33. Синтезы неорганических соединений, т. 2/Под ред. Джолли Д. М.: Мир, 1966, с. 285.
34. Seydel D., Henderson R. S. J. Organometal. Chem., 1981, v. 204, p. 333.
35. Dahl L. F., Sutton P. W. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1067.
36. Lesch D. A., Rauchfuss T. B. Ibid., 1981, v. 20, p. 3583.
37. Schumann H., Magerstädt M., Pickardt J. J. Organometal. Chem., 1982, v. 240, p. 407.
38. Rossetti R., Cetini G., Gambino O., Stanghellini P. L. Atti Accad. Sci. Torino, 1969—1970, v. 104, p. 127.
39. Hieber W., Beutner H. Z. Naturforsch., 1960, B. 15b, S. 324.
40. Фокин А. В., Коломиц А. Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978.
41. Braye E. H., Hübel W. Angew. Chem., Int. Ed., 1963, v. 2, p. 217.
42. Field D. S., Newlands M. J. J. Organometal. Chem., 1971, v. 27, p. 221.
43. McCaskie J. E., Chang P. L., Nelsen T. R., Ditmer D. C. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3963.
44. Abel E. W., Grosse B. C. Organometal. Chem. Rev., 1967, v. 2, p. 443.
45. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Соколик Р. А., Юрьева Л. П., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В., Никитина Т. В., Перевалова Э. Г., Крицкая И. И. Методы элементоорганической химии, типы металлоорганических соединений переходных металлов, кн. 1. М.: Наука, 1975, с. 74, 84, 109.
46. Nemetkin N. S., Tyurin V. D., Kukina M. A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 355.
47. Davidson J. L., Sharp D. W. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 107.
48. De Beer J. A., Haines R. J. Chem. Commun., 1970, p. 288.
49. De Beer J. A., Haines R. J. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 757.
50. Winter A., Zsolnai L., Huttner G. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 1286.
51. Winter A., Zsolnai L., Huttner G. J. Organometal. Chem., 1982, v. 232, p. 47.
52. Winter A., Jibril J., Huttner G. Ibid., 1983, v. 247, p. 259.
53. Winter A., Zsolnai L., Huttner G. Ibid., 1983, v. 250, p. 409.
54. Chaudhuri M. K., Haas A., Welcman N. Ibid., 1975, v. 85, p. 85.
55. Cole-Hamilton D. J., Stephenson T. A., Whan D. A. Chem. Ind., 1975, p. 649.
56. Alper H., Chan A. S. K. Chem. Commun., 1971, p. 1203.
57. Alper H., Chan A. S. K. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4905.
58. Alper H., Chan A. S. K. Chem. Commun., 1973, p. 724.
59. Alper H., Foo C. K. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2928.
60. Alper H., Edward J. T. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3112.
61. Rjang M. Organometal. Chem. Rev., A, 1970, v. 5, p. 67.
62. Alper H., Chan A. S. K. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 232.
63. Dayb J., Kappler J. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. C5.
64. Dettlaf G., Behrens U., Weiss E. Ibid., 1978, v. 152, p. 95.
65. Dettlaf G., Hübener P., Klimes J., Weiss E. Ibid., 1982, v. 229, p. 63.
66. Gast C. H., Nooitgedacht F., Kraak J. C. Ibid., 1980, v. 184, p. 221.
67. Meij R., Helm J. V. D., Stuifkens D. J., Vrieze K. Chem. Commun., 1978, p. 506.
68. Meij R., Stuifkens D. J., Vrieze K., Brouwers A. M. F., Schagen J. D., Zwinckelman J. J., Overbeek A. R., Stam C. H. J. Organometal. Chem., 1979, v. 170, p. 337.
69. Broadhurst P. V., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R. Chem. Commun., 1980, p. 812.
70. Benoit A., Le Marouille J.-Y., Mahe C., Patin H. J. Organometal. Chem., 1982, v. 233, p. C51.
71. Seydel D., Withers H. P., Jr. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1294.
72. Markó L., Takács J., Papp S., Markó-Monosty B. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L189.
73. Takács J., Markó L. J. Organometal. Chem., 1983, v. 247, p. 223.
74. Takács J., Markó L. Transition Met. Chem., 1985, v. 10, p. 21.
75. Wei C. H., Dahl L. F. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1.
76. Wei C. H., Dahl L. F. Ibid., 1965, v. 4, p. 493.
77. Wade K. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 559.

78. Connelly N. G. In: *Organometallic Chemistry*/Ed. by Abel E. W., Stone F. G. A. London: The Chemical Society, Burlington House, 1973, v. 2, ch. P, p. 234.
79. Teo B. K., Hall M. B., Fenske R. F., Dahl L. F. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 3103.
80. DeKock R. L., Beerends E. J., Oskam A. *Ibid.*, 1983, v. 22, p. 4158.
81. Scovell W. M., Spiro T. G. *Ibid.*, 1974, v. 13, p. 304.
82. Bor G. J. *Organometal. Chem.*, 1975, v. 94, p. 181.
83. Hieber W., Beck W. Z. *anorg. allgem. chem.*, 1960, B. 305, S. 265.
84. Aime S., Milone L., Rossetti R., Stanghellini P. L. XVII Int. Conf. on Coordination Chemistry, Abstracts, Hamburg, 1976, p. 233.
85. Aime S. *Inorg. Chim. Acta*, 1982, v. 62, p. 51.
86. Aime S., Milone L., Rossetti R., Stanghellini P. L. *Transition Met. Chem.*, 1979, v. 4, p. 322.
87. Aime S., Osella D. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 214, p. C27.
88. Dam H. V., Louwen J. N., Oskam A., Dorak M., Hillier J. H. J. *Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 1980, v. 21, p. 57.
89. Kalvins M., Wiedmann W., Zahn U., Kienle P. *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1964, v. 9, p. 634.
90. Burger K. *Kem. Közlem.*, 1969, v. 32, p. 69.
91. Burger K., Korecz L., Bor G. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, v. 31, p. 1527.
92. Grow J. P., Cullen W. R. *Canad. J. Chem.*, 1971, v. 49, p. 2948.
93. Chandhuri M. K., Haas A., Rosenberg M., Velicescu M., Welchman M. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 124, p. 37.
94. Smith S. R., Krause R. A., Dudek G. O. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, p. 1533.
95. Ferrari R. P., Vaglio G. A., Valle M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 1164.
96. Haines R. J., De Beer J. A., Greatrex R. J. *Organometal. Chem.*, 1973, v. 55, p. C30.
97. Haines R. J., De Beer J. A., Greatrex R. J. *Ibid.*, 1975, v. 85, p. 89.
98. Торчинский Ю. М. *Сера в белках*. М.: Наука, 1977, с. 255.
99. Mayerle Y. Y., Denmark S. E., De Pamphilis B. V., Ibers Y. A., Holm R. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1032.
100. Seydel D., Henderson R. S. IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Abstracts, Dijon (France), 1979, p. A40.
101. Seydel D., Henderson R. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 508.
102. Seydel D., Henderson R. S., Song L.-C. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 192, p. C1.
103. Seydel D., Henderson R. S. *Ibid.*, 1981, v. 218, p. C34.
104. Seydel D., Womack G. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 6839.
105. Seydel D., Henderson R. S., Song L.-C. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 125.
106. Mathieu R., Poilblanc R. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 142, p. 351.
107. Seydel D., Henderson R. S. *Ibid.*, 1979, v. 182, p. C39.
108. Seydel D., Womack G. B., Song L.-C. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 776.
109. Seydel D., Womack G. B., Song L.-C., Cowie M., Hames B. W. *Ibid.*, 1983, v. 2, p. 928.
110. Seydel D., Womack G. B., Cowie M., Hames B. W. *Ibid.*, 1983, v. 2, p. 1696.
111. Seydel D., Kiwan A. M. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 286, p. 219.
112. Seydel D., Henderson R. S., Gallagher M. K. *Ibid.*, 1980, v. 193, p. C75.
113. Seydel D., Song L.-C., Henderson R. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 5103.
114. Seydel D., Gallagher M. K. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 218, p. C5.
115. Mazany A. M., Fackler J. P. Jr., Gallagher M. K., Seydel D. *Inorg. Chem.*, 1983, v. 22, p. 2593.
116. Nametkin N. S., Tjurin V. D., Kuzmin O. V., Nekhaev A. I., Mavlonov M. VII Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Abstracts, Kyoto, 1977, p. 75.
117. Наметкин Н. С., Тюрина Д., Кузьмин О. В., Некаев А. И., Мавлонов М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2143.
118. Наметкин Н. С., Тюрина В. Д., Александров Г. Г., Кузьмин О. В., Некаев А. И., Андрианов В. Г., Мавлонов М., Стручков Ю. Т. Там же, 1979, с. 1353.
119. Наметкин Н. С., Тюрина В. Д., Кузьмин О. В., Некаев А. И., Мавлонов М., Сидериду А. Я. Там же, 1979, с. 2649.
120. Hieber W., Keiser K. *Chem. Ber.*, 1969, B. 102, S. 4043.
121. Jones C. J., McCleverty J. A., Orhard D. G. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 26, p. C19.
122. Balch A. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 6962.
123. Кондлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970, с. 306, 311.
124. Басало Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М.: Мир, 1971, с. 468.
125. Angelici R. J. *Organometal. Chem. Rev.*, 1968, v. 3, p. 173.
126. Brown D. A. *Inorganical Chemistry*, Ser. II/Ed. by Tobe M. L., London. Butterworth, 1975, v. 9, p. 116.
127. Hieber W., Zeidler A. Z. *anorg. allgem. chem.*, 1964, B. 329, S. 99.
128. Fauvel K., Mathieu R., Poilblanc R. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 13, p. 976.
129. Arabi M. S., Mathieu R., Poilblanc R. *Inorg. Chim. Acta*, 1977, v. 23, p. L17.
130. Haines R. J., De Beer J. A., Greatrex R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, p. 1749.
131. Jones C. J., McCleverty J. A. *Ibid.*, 1975, p. 701.
132. Schulz A. J., Eisenberg R. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 518.
133. Barrett P. F., Jacobs W. J. *Canad. J. Chem.*, 1972, v. 50, p. 972.
134. Aime S., Gervasio G., Rossetti R., Stanghellini P. L. *Inorg. Chim. Acta*, 1980, v. 40, p. 131.

135. *Cetini G., Stanghellini P. L., Rossetti R., Gambino O.* J. Organometal. Chem., 1968, v. 15, p. 373.
136. *Cetini G., Stanghellini P. L., Rossetti R., Gambino O.* Inorg. Chim. Acta, 1968, v. 2, p. 433.
137. *Stanghellini P. L., Cetini G., Gambino O., Rossetti R.* Ibid., 1969, v. 3, p. 651.
138. *Rossetti R., Stanghellini P. L., Gambino O., Cetini G.* Ibid., 1972, v. 6, p. 205.
139. *Crow J. P., Cullen W. R.* Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2948.
140. *Chaudhuri M. K., Haas A., Welcman N.* J. Organometal. Chem., 1975, v. 91, p. 81.
141. *Bogar L. E. Jr., Lesch D. A., Rauchfuss T. B.* Ibid., 1983, v. 250, p. 429.
142. *Vahrenkamp H.* III European Inorganic Chemistry Symposium, Abstracts, Cortona (Italy), 1978, p. 60.
143. *Richter F., Vahrenkamp H.* Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 474.
144. *Vahrenkamp H., Wolters D.* J. Organometal. Chem., 1982, v. 224, p. C17.
145. *Fackler J. P. Jr., Mazany A. M., Seyferth D., Withers H. P. Jr., Wood T. G., Campana C. F.* Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 82, p. 31.
146. *Kruger G. J., Lotz S., Linford L., Dyk M. V., Raubenheimer H. G.* J. Organometal. Chem., 1985, v. 280, p. 241.
147. *Kattab S. A., Marko L., Bor G., Marko B.* Ibid., 1964, v. 1, p. 373.
148. *Stevenson D. L., Wei C. H., Dahl L. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6027.
149. *Vahrenkamp H., Wucherer E.* J. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 715.
150. *Seyferth D., Henderson R. S., Fackler J. P. Jr., Mazany A. M.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. C21.
151. *Lesch D. A., Rauchfuss T. B.* Ibid., 1980, v. 199, p. C6.
152. *Day V. W., Lesch D. A., Rauchfuss T. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1290.
153. *Hoots J. E., Lesch D. A., Rauchfuss T. B.* Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 3130.
154. *Braunstein P., Sappa E., Tiripicchio A., Tiripicchio-Camellini M.* Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L191.
155. *Braunstein P., Jud J.-M., Tiripicchio A., Tiripicchio-Camellini M., Sappa E.* Angew. Chem., 1982, b. 94, s. 318.
156. *Williams P. D., Curtis M. D., Duffy D. N., Butler W. M.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 165.
157. *Braunstein P., Tiripicchio A., Tiripicchio-Camellini M., Sappa E.* Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3586.
158. *Наметкин Н. С., Тюрик В. Д., Мавлонов М., Муратов А. Н., Петросян И. В., Нехаев А. И.* IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Рига, 1980, с. 175.
159. *Наметкин Н. С., Тюрик В. Д., Муратов А. И., Сидериду А. Я.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2841.
160. *Наметкин Н. С., Соболев В. М., Тюрик В. Д., Кукина М. А., Давыдова С. Л., Альмова Н. В., Нехаев А. И., Иванов В. И., Лебедева А. Г., Муратов А. Н., Лупандин В. С.* Авт. свид. СССР 724559 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 12, с. 96.
161. *DeKock R. L., Baerends E. J., Hengelmolen R.* Organometallics, 1984, v. 3, p. 289.
162. *Seyferth D., Henderson R. S., Song L.-C., Womack G. B.* J. Organometal. Chem., 1985, v. 292, p. 9.
163. *Seyferth D., Kiwan A. M.* Ibid., 1985, v. 286, p. 219.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва