

УДК 546.0+548.736

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДМОСТИКОВЫЕ КЛАСТЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пасынский А. А., Еременко И. Л.

Систематизированы и обсуждены литературные данные по гетерометаллическим кластерам с сульфидными мостиками. Рассмотрены методы направленного синтеза кластеров и зависимость их геометрии от электронного строения металлоостова. Обсуждены возможности моделирования каталитических систем и материалов типа магнитных полупроводников и сверхпроводников.

Библиография -- 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	303
II. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе серосодержащих комплексов металлов Va группы	304
III. Синтез и геометрия сульфидмостиковых гетерометаллических кластеров, полученных с использованием в качестве лигандов серосодержащих комплексов металлов VIa группы	307
IV. Серосодержащие комплексы металлов VIIa группы, как лиганды, и кластеры на их основе	322
V. Кластеры на основе серосодержащих комплексов металлов VIII группы	323

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы у нас в стране и за рубежом значительно возрос интерес к изучению кластеров — полиядерных соединений, в которых три и более атомов переходных или непереходных элементов связаны между собой связями металл — металл, мостиковыми лигандами или тем и другим способами [1]. Эти системы замечательны тем, что они за счет лигандов экранированы от кооперативных взаимодействий по всей решетке, типичных для химии твердого тела; поэтому кластеры достаточно растворимы и могут изучаться обычными методами координационной химии. С другой стороны, при достаточном числе атомов металла внутри кластера возникают фрагменты упаковки металлических решеток (треугольники, тетраэдры, квадраты, тригональные бипирамиды, октаэдры и т. п.). Тем самым моделируются небольшие части металлической поверхности с хемосорбированным органическим лигандом [2]. Последнее обстоятельство делает кластеры перспективными в практическом плане в качестве исходных для получения полиметаллических покрытий, а также гомогенных и иммобилизованных катализаторов.

Особенно интересными объектами среди такого рода соединений являются гетерометаллические кластеры (ГМК), содержащие несколько атомов различных металлов [3, 4]. Среди ГМК важное место занимают сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры (СГМК). В частности, активная часть кофактора фермента нитрогеназы состоит из сульфидмостиковых тетраэдров, содержащих атомы железа и молибдена. Атомы Mo преимущественно фиксируют молекулы азота, а кластер в целом, вместе с кластерами $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{4-}$, обеспечивает перенос электронов в процессе восстановления азота в аммиак [5].

Кроме того, присутствие в одной молекуле СГМК атомов различных металлов в точно известном (и зачастую заданном) соотношении делает возможным получение материалов типа смешанных сульфидов с высо-

кой степени гомогенности и нужным соотношением элементов. Примерами таких практически важных систем являются халькохромиты $M^{II}Cr_2X_4$ со структурой шпинели, обладающие свойствами магнитных полупроводников [6]. В последнее время большое внимание привлекают сверхпроводящие системы, так называемые «фазы Шевреля», содержащие кластеры Mo_6S_8 (октаэдр из атомов молибдена, включенный в кубановую структуру из атомов серы), которые связаны между собой посредством гетерометаллических атомов M (Pb, Sn, Cu, Ag , редкоземельные элементы), также находящихся внутри кубанов из атомов серы [7].

Одной из основных проблем исследования и применения сульфидмостиковых гетерометаллических кластеров остается их синтез, принципы которого будут рассмотрены в данном обзоре. Отметим, что методы направленного синтеза различных типов ГМК [8—10], в том числе оптически активных [10, 11], появились лишь в самые последние годы и пока не составляют стройной системы.

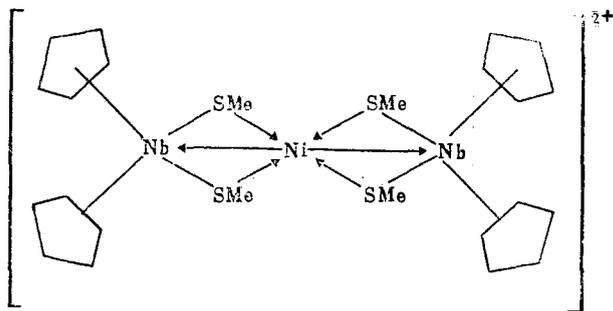
Для направленного синтеза СГМК важным аспектом является принцип «кластерного дизайна» — ступенчатое наращивание кластерного остова за счет использования моно- и биядерных серосодержащих комплексов металлов как лигандов по отношению к другим металлам (M'). При этом нужно учитывать такие электронные характеристики «строительных блоков», как наличие неподеленных электронных пар на атомах серы, или атомах металлов, участвующих в образовании новых связей с M' , присутствие связей $S—S$ и $M—M$, по которым возможно внедрение атома M' , наличие пустых или полузаполненных орбиталей на атомах металла, за счет которых также возможно образование новых дативных связей с M' . Эти факторы, наряду со стерическими, будут рассмотрены при обсуждении синтеза и строения кластеров, причем материал сгруппирован в соответствии с природой основных «строительных блоков», а внутри разделов — в порядке расположения гетерометаллов в периодической системе.

Поскольку сложность состава и геометрии СГМК предъявляет особые требования к однозначности установления строения комплексов, в данном обзоре обсуждаются, главным образом, кластеры, которые были получены в виде аналитически чистых монокристаллов и идентифицированы полным рентгеноструктурным анализом. При этом включены литературные данные по 1985 г. включительно.

II. СУЛЬФИДМОСТИКОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ Va ГРУППЫ

Моноядерный трианион VS_4^{3-} выступает в качестве центрального комплексообразователя в реакциях с $(Me_4N)_2FeX_4^{2-}$ ($X=Cl$ или SPh) в ацетонитриле. В результате получены [12, 13] трианионы $X_2Fe(S)_2 \cdot V(S)_2FeX_2^{3-}$, содержащие металлоцепь $Fe—V—Fe$ (при $X=Cl$ длина связей $V—Fe$ 2,727 Å) с двумя парами сульфидных мостиков и концевыми группами X у атомов железа. Кластеры парамагнитны ($\mu_{эф}$ 4,96 м. Б. при $X=Cl$ и 4,80 м. Б. при $X=SPh$).

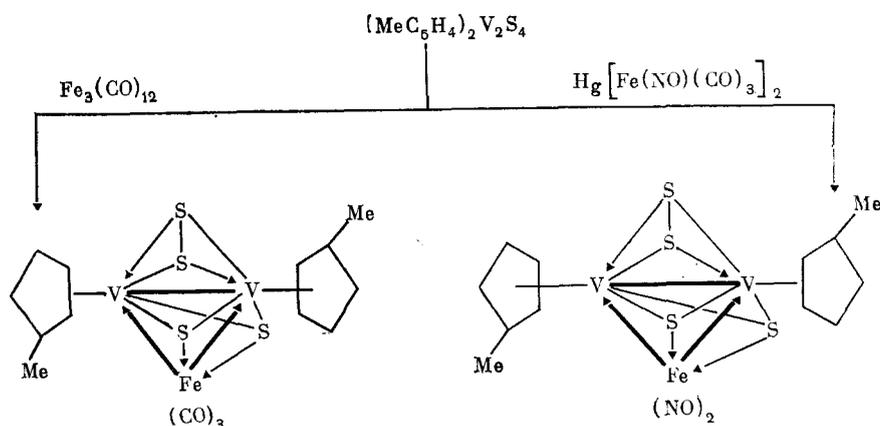
Концевыми комплексообразователями могут служить моноядерные сэндвичевые фрагменты $(C_5H_5)_2M$, содержащие группировки SR , которые вынуждены располагаться в биссекторной плоскости между двумя циклопентаденильными кольцами, используя граничные орбитали симметрии $1a_1, b_2$ и $2a_1$ (их энергия увеличивается в этом ряду) [14]. Так, координация двух хелатирующих лигандов $(C_5H_5)_2Nb(SMe)_2$ наблюдается в случае замещения легко вытесняемых молекул воды у иона $Ni(II)$. В комплексе $[(C_5H_5)_2Nb \cdot (SMe)_2Ni(SMe)_2Nb(C_5H_5)_2](BF_4)_2$ атомы никеля связаны с четырьмя атомами серы групп SMe (длины связей $Ni—S$ 2,186—2,206 Å) и образуют прямые связи $Nb—Ni$ (2,78 Å) за счет орбиталей, лежащих в биссекторной плоскости угла между кольцами [15, 16]:



В качестве исходного для синтеза СГМК были недавно использованы [17] комплексы $(RC_5H_4)_2V_2S_4$ [18], полученные при обработке $(RC_5H_4)_2V_2S_5$ [19] трибутилфосфином. По данным рентгеноструктурного анализа комплекс $(RC_5H_4)_2V_2S_4$ (при $R = \text{изо-Pr}$) содержит два сульфидных мостика и фрагмент $V-S-S-V$, имеющий короткую связь $V-V$ (2,610 Å). Вследствие электронного дефицита наблюдается существенное дополнительное π -связывание $S-V$, приводящее к укорочению связей $V-S$ (2,217—2,280 Å). Наличие вакантных орбиталей в $(MeC_5H_4)_2V_2S_4$ в сочетании с присутствием сульфидных группировок, различных по типу связывания, обеспечивает богатую химию этого комплекса.

Так исходный тетрасульфидный комплекс $(MeC_5H_4)_2V_2S_4$ реагирует с $IrCl(N_2)(PPh_3)_3$, давая трехъядерный кластер $(MeC_5H_4)_2V_2(\mu, \eta^2-S_2) \cdot (\mu_3-S)_2IrCl(PPh_3)_3$, в котором атом иридия (по данным ЯМР-спектров) находится в плоско-квадратном окружении [17].

Присоединение фрагмента C_5H_5Co с образованием треугольного диамагнитного кластера $(MeC_5H_4)_2V_2S_4Co(C_5H_5)$ происходит в реакциях $(MeC_5H_4)_2V_2S_4$ с $(C_5H_5)Co(C_5H_{12})$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $[(C_5H_5)Co(CO)]_2$ или с системой $(C_5H_5)Co(CO)I_2/Zn$ (в последнем случае выход достигает 25%). Взаимодействием $(MeC_5H_4)_2V_2S_4$ с $Fe_3(CO)_{12}$ [17] (или с $Fe(CO)_5$ в присутствии Me_3NO [20]) получен трехъядерный кластер $(MeC_5H_4)_2V_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu_3-S)_2Fe(CO)_3$ (в качестве побочных продуктов образуются $Fe_3S_2(CO)_9$ и $Fe_2S_2(CO)_6$):



Изоэлектронный карбонилсодержащему кластеру нитрозильный кластер $(MeC_5H_4)_2V_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu_3-S)_2Fe(NO)_2$ получен реакцией $(MeC_5H_4)_2V_2S_4$ и $Hg[Fe(CO)_3(NO)]_2$ в ТГФ при 20°С. Выход повышается до 60% при использовании $Fe(CO)_2(NO)_2$, который генерируется из $(PPh_3)_2N^+ \cdot Fe(CO)_3NO^-$ и $NOBF_4$ в присутствии Et_3N [17, 21]. При образовании обоих диамагнитных кластеров с остовом V_2Fe фрагмент S_2 меняет свой тип координации, переходя из μ, η^1 -мостикового (двухэлектронный донор) в μ, η^2 -мостиковый (шестиэлектронный донор). При этом происходит заметное удлинение связей $V-(\mu-S)$ (до 2,318—2,347 Å) и

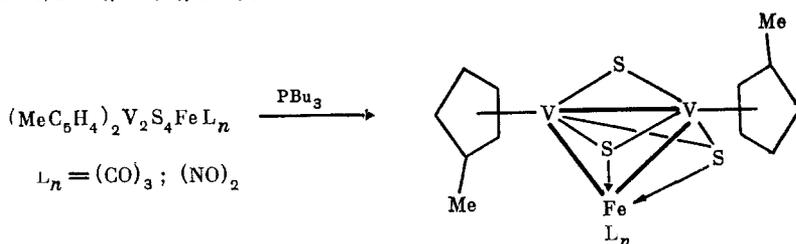
Основные геометрические характеристики ванадийсодержащих СГМК [17, 21]

Соединение	Длина связи, Å (среднее значение)					
	V—V	V—M	V—(μ_3 -S)	M—(μ_3 -S)	V—(μ, η^2 -S)	V—(μ -S)
(MeC ₅ H ₄) ₂ V ₂ S ₄ Fe(CO) ₃	2,510	2,896	2,318	2,256	2,406	—
(MeC ₅ H ₄) ₂ V ₂ S ₄ Fe(NO) ₂	2,482	2,849	2,347	2,230	2,398	—
(MeC ₅ H ₄) ₂ V ₂ S ₃ Fe(CO) ₃	2,506	2,813	2,315	2,266	—	2,235
(MeC ₅ H ₄) ₂ V ₂ S ₄ Fe ₂ (NO) ₂	2,957	2,750	2,280	2,241	—	—
[(MeC ₅ H ₄) ₂ V ₂ S ₄] ₂ Ni	2,484	2,817	2,334	2,193	2,403	—

V—(μ, η^2 -S) (до 2,406—2,398 Å) (табл. 1). По-видимому, оба факта (поворот группы S₂ и удлинение связей V—S) определяются уменьшением

дополнительного π -связывания \downarrow V—S_{мост.}, так как неподеленные электронные пары атомов серы используются для связи с атомом железа. Кроме того, поворот дисульфидного мостика из положения вдоль связи V—V в перпендикулярное положение заметно уменьшает (по стерическим причинам) длину связи V—V (2,510 и 2,482 Å соответственно) по сравнению с длиной связи V—V в исходном димере (V—V 2,610 Å). Упрочнению связей V—V не мешает образование новых связей V—Fe (2,8956 и 2,849 Å), вероятно, вследствие взаимодействия вакантных орбиталей атомов ванадия с заполненными орбиталями атома железа.

При обработке обоих кластеров с остовом V₂Fe трибутилфосфином группировка S₂ теряет один атом серы, давая трисульфидные кластеры (MeC₅H₄)₂V₂(μ -S)(μ_3 -S)₂FeL_n [17, 20]:



В трикарбонильном кластере общая геометрия фрагмента V₂Fe(μ_3 -S)₂ (V—V 2,505; V—Fe 2,8132; V—(μ_3 -S) 2,308—2,312 Å) сохраняется такой же, как в исходном тетрасульфидном кластере. Однако связи V—S (2,242 Å) группировки V(μ -S)V упрочняются за счет π -связывания \downarrow V—S, так как на атомах ванадия возникает электронный дефицит при замене 6-электронодонорной группы μ, η^2 -S₂ на формально двухэлектронодонорный мостик μ -S.

С другой стороны, активные дисульфидные группировки способны к реакциям внедрения атомов новых металлов. Так, действие Pt(C₂H₄)₂ (L=PPh₃) на (MeC₅H₄)₂V₂S₄Fe(CO)₃ при 25° С приводит к внедрению атома платины по связи S—S и образованию кластера (MeC₅H₄)₂V₂·(μ_3 -S)₄Fe(CO)₃Pt(PPh₃)₂ [17].

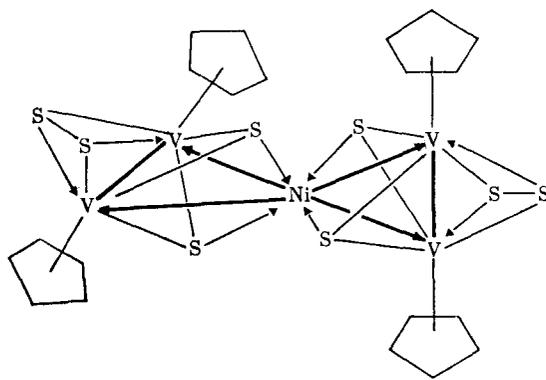
Нитрозильный кластер (MeC₅H₄)₂V₂S₄Fe(NO)₂ также содержит активную группировку V₂(μ, η^2 -S₂), поэтому его реакция с Hg[Fe(CO)₃·(NO)]₂ или прямое взаимодействие (MeC₅H₄)₂V₂S₄ с Hg[Fe(CO)₃·(NO)]₂ в жестких условиях (в кипящем толуоле) приводит к присоединению двух группировок Fe(NO) и образованию четырехъядерного кластера (MeC₅H₄)₂V₂S₄Fe₂(NO)₂ [17, 21].

Остовом молекулы является искаженный тетраэдр V₂Fe₂ (V—V 2,957; V—Fe 2,750; Fe—Fe 2,590 Å), имеющий μ_3 -сульфидные мостики над каждой гранью [(Fe—S)_{ср} 2,241; (V—S)_{ср} 2,280 Å] и дополненный координацией кольца π -MeC₅H₄ у каждого атома ванадия и одной нитрозильной группы у каждого атома железа. Кластер содержит 58 электронов и

его магнитный момент ($\mu_{эф} = 1,98$ м. Б. при 27°C) понижен по сравнению с чисто спиновым значением 2,84 м. Б. для двух неспаренных электронов, вероятно, из-за антиферромагнитных обменных взаимодействий. В свою очередь, парамагнитный (2,8 м. Б.) 60-электронный тетраэдрический кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4\text{Co}_2(\text{NO})_2$ легко образуется (выход до 95%) в прямой реакции $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4$ с $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ в кипящем толуоле [21].

Смешанный парамагнитный 59-электронный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\cdot\text{V}_2\text{S}_4\text{CoFe}(\text{NO})_2$ получен переметаллированием кластера с остовом V_2Fe_2 при реакции с $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ в присутствии Me_3NO [21]. Трисульфидный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_3\text{Fe}(\text{NO})_2$ при обработке металлическим цинком и $[\text{CoI}(\text{NO})_2]_x$ [17] дает диамагнитный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V} \cdot (\mu_3\text{-S})_3\text{FeCo}_2(\text{NO})_6$, который имеет 66 электронов и, по мнению авторов [17], построен подобно черной соли Руссина, $\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7$ [22].

Попытки получения трехъядерного кластера, содержащего остов V_2Ni , не увенчались успехом, и в реакциях $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4$ с Ni-содержащими реагентами — $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $(\text{COD})_2\text{Ni}$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)$ — образовывался пентаядерный кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_8\text{Ni}$ с металлоспирановым остовом V_4Ni [17]:



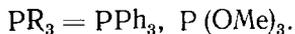
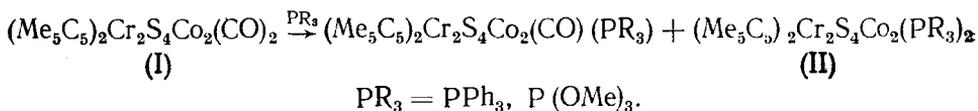
Периферийные мостиковые группировки S_2 могут отщеплять один атом серы при действии небольшого избытка PPh_3 , давая кластер $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_3]_2\text{Ni}$ с остовом V_4NiS_6 [17]. Наконец, внедрение по связям S—S наблюдается в реакциях с одним или двумя молями $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{PPh}_3)_2$ и приводит к наращиванию остова за счет одного или двух фрагментов $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$. Кластеры $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4]_2\text{Ni}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ и $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4]_2\text{Ni}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ идентифицированы химическим анализом, ИК- и ПМР-спектрами и, вероятно, не содержат связей Pt—V [17].

Для получения производных $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_4$ может непосредственно использоваться $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{S}_5$, в котором короткая связь V—V (2,658 Å) дополняется мостиками $\mu\text{-S}$, $\mu, \eta^1\text{-S}_2$ и $\mu, \eta^2\text{-S}_2$ (т. е. один фрагмент S_2 координируется вдоль связи V—V , а второй — перпендикулярно ей) [19]. Однако выходы гетерометаллических кластеров в этом случае очень низки.

III. СИНТЕЗ И ГЕОМЕТРИЯ СУЛЬФИДМОСТИКОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ VIa ГРУППЫ

Для синтеза хромсодержащих СГМК используются биядерные комплексы хрома $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ [23] и, особенно широко, описанные ниже антиферромагнитные комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)_2\text{S}$ и $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2 \cdot (\text{SCMe}_3)_2\text{S}$. Комплекс $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ [23] отличается от аналогичного по составу ванадиевого комплекса тем, что содержит, кроме мостиков $\mu\text{-S}$ и $\mu, \eta^2\text{-S}_2$ необычный мостик S_2 , который связан с двумя атомами хрома лишь через один атом серы (второй атом серы присоединен к нему ослабленной ординарной связью (2,101 Å), вероятно, донорно-акцепторного типа). В результате этот мостик является двухэлектронным лигандом и атомы хрома имеют d^2 -электронную конфигурацию. Комплекс

диамагнитен, вероятно, из-за сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий через прямую связь Cr—Cr (2,489 Å). При этом периферийный атом серы легко отщепляется при действии PPh_3 , давая тетрасульфидный комплекс $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ [24]. Атом серы легко отрывается и в реакции с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, которая приводит к образованию диамагнитного кубаноподобного кластера $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}_2(\text{CO})_2$ (I) [25]. Кластер устойчив на воздухе и содержит 60 электронов. При действии на него PR_3 ($\text{R}=\text{Ph}$, OMe) выделены продукты замещения одной и двух CO-групп [26]:



По данным рентгеноструктурного анализа в бис-фосфиновом производном (II) [$\text{PR}_3=\text{P}(\text{OMe})_3$] остовом молекулы является искаженный металлотетраэдр Cr_2Co_2 (Co—Co 2,511; Co—Cr 2,638—2,660; Cr—Cr 2,872 Å) с тридентатно-мостиковыми сульфидными лигандами над каждой гранью (Co—S 2,155—2,179; Cr—S 2,256—2,278 Å) [26]. 60-Электронные кластеры $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Mo}_2(\text{Me}_5\text{C}_5)_2$ и $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с псевдокубановым остовом, содержащим атомы хрома и молибдена, образуются в фотохимических реакциях $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{M}_2\text{S}_n$ ($\text{M}=\text{Cr}$, $n=5$, $\text{M}=\text{Mo}$, $n=4$) с биядерными комплексами $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}'_2(\text{CO})_4$ ($\text{M}'=\text{Cr}$ или Mo), содержащими тройные связи $\text{M}'\equiv\text{M}'$ [27]. Если же кольца в димерных карбонилах также содержат метильные группы, то образуются устойчивые парамагнитные трехъядерные кластеры $(\text{Me}_5\text{C}_5)_3\text{CrMo}_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ [27].

Для синтеза широкого ряда магнитоактивных СГМК был использован $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\mu\text{-S})$ (III), в котором атомы хрома (III) находятся на коротком расстоянии (Cr—Cr 2,689 Å). Он образуется в реакции хромовца с *трет*-бутилмеркаптаном и его антиферромагнитные свойства описываются ($\mu_{\text{эф}}$ понижается от 0,96 м. Б. до нуля в интервале 295—79 К) обменным параметром $-2J=430 \text{ см}^{-1}$ при спинах ионов Cr(III), равных $3/2$ [28, 29]. По той же схеме, исходя из $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}$, получен метилированный аналог $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\mu\text{-S})$ (IIIa), который также антиферромагнитен ($-2J=478 \text{ см}^{-1}$) [30]. С формальной точки зрения это означает, что после образования ординарной σ -связи Cr—Cr у каждого атома хрома остаются по две полузаполненные орбитали, от которых зависят магнитные свойства. С другой стороны, наряду с наличием неподеленных электронных пар на сульфидном и тиолатных мостиках, присутствие указанных полузаполненных орбиталей определяет химическое поведение комплексов (III) и (IIIa).

1. Ферромагнитные кластеры с остовом Cr_2Pd

Комплексы (III) и (IIIa) легко реагируют в мягких условиях (бензол, 20° С) с $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$, давая темно-зеленые кристаллические комплексы $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SCMe}_3)_2(\text{S})(\text{Cl})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ ($\text{R}=\text{H}$ или Me). Состав кластеров формально соответствует аддуктам 1:1, однако, в отличие от исходных биядерных комплексов, в новых кластерах проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия (при $\text{R}=\text{H}$ $\mu_{\text{эф}}=4,11(296 \text{ К}) \div 4,57(79 \text{ К})$ м. Б., $+2J=28 \text{ см}^{-1}$; при $\text{R}=\text{Me}$ $\mu_{\text{эф}}=3,87(296 \text{ К}) \div 4,20(95 \text{ К})$ м. Б., $+2J=11 \text{ см}^{-1}$) [13]. По данным рентгеноструктурного исследования кластера с $\text{R}=\text{Me}$ в возникших кластерах происходит глубокая перестройка в соответствии с принципом Пирсона [32]: атомы Cl (жесткие основания Льюиса) переходят от атома палладия (мягкая кислота Льюиса) к атомам хрома (III) (жесткие кислоты Льюиса). При этом группы SCMe_3 (мягкие основания Льюиса), ранее бывшие мостиковыми между атомами хрома, становятся мостиковыми между атомами хрома и палладия. В итоге возникает хелатный лиганд $(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{SCMe}_3)_2$ (Pd—S 2,350 и 2,381 Å), координирую-

щийся с двумя атомами хрома за счет тиолатных мостиков (Cr—S 2,396 и 2,403 Å; Cr...Pd 3,230 и 3,380 Å). Атомы хрома в этой ситуации координируются с кольцами π -MeC₅H₄ и атомами хлора (Cr—Cl 2,308 Å), расположенными в *транс*-положении по отношению к плоскости Cr₂Pd. В результате такого лигандного окружения каждого атома хрома (угол MeC₅H₄(центр)—Cr—Cr равен 124,5° вместо 180° в (III)) становится невозможным эффективное перекрывание d_{z^2} -орбиталей, которым в основном определяется связывание атомов хрома в биядерных комплексах (III) и (IIIa). Расстояния Cr...Pd в кластерах также велики для связывания и в отсутствие связей M—M антиферромагнитный вклад в обменные взаимодействия резко уменьшается, и оказывается возможным наблюдать ферромагнитный обмен через сульфидный мостик (угол Cr—S—Cr 121,77°).

2. Аддукты (C₅H₅CrSCMe₃)₂S·ML

Ход взаимодействия комплекса (III) с карбонилами металлов определяется координационным числом соответствующего металла (КЧ М). При КЧ М, равном 6, для M(CO)₆ (M=Cr, Mo, W) при УФ-облучении образуются лишь аддукты, в которых фрагмент M(CO)₅ связан с практически неизменным комплексом (III) (Cr—Cr 2,73 Å) через сульфидный мостик (M—S 2,58 Å для M=Mo, W). В итоге неизменными остаются магнитные свойства ($-2J=440$ см⁻¹) [33, 34]. Аналогичным образом протекает реакция (III) с Mn₂(CO)₁₀ в ТГФ при 10° С, где под действием УФ-облучения генерируется фрагмент Mn₂(CO)₉ [35]. Он присоединяется к сульфидному мостику в исходном комплексе хрома (III) в *цис*-положение по отношению к связи Mn—Mn. Здесь КЧ М также равно шести и дихромовый фрагмент остается практически неизменным (Cr—Cr 2,739; Cr—SCMe₃ 2,35; Cr—S 2,31 Å), как и магнитные свойства ($-2J=440$ см⁻¹), хотя расстояние Mn—S (2,448 Å) меньше, чем Mo—S в описанных выше аддуктах.

Наконец, циклопентадиенилтрикарбонил марганца (C₅H₅)Mn(CO)₃ с КЧ М, равным шести (кольцо C₅H₅ занимает 3 координационных места), в результате фотохимической реакции с (III) в мягких условиях ($h\nu$, 7° С) также дает простой аддукт исходного комплекса с «подвеской» (C₅H₅)Mn(CO)₂, связанной только через сульфидный мостик, причем связь Mn—S сокращается до 2,334 Å. Геометрия дихромового фрагмента практически также не изменяется при координации атома марганца (Cr—Cr 2,704; Cr—SCMe₃ 2,350—2,364; Cr—S 2,295 Å) [36]. Все эти аддукты имеют общую геометрическую особенность координации «подвески» с октаэдрически окруженным атомом М (т. е. при координационном числе равном 6) — возможность дальнейшего взаимодействия атома М (Mo, W или Mn) с тиолатным атомом серы стерически блокируется двумя карбонильными группами.

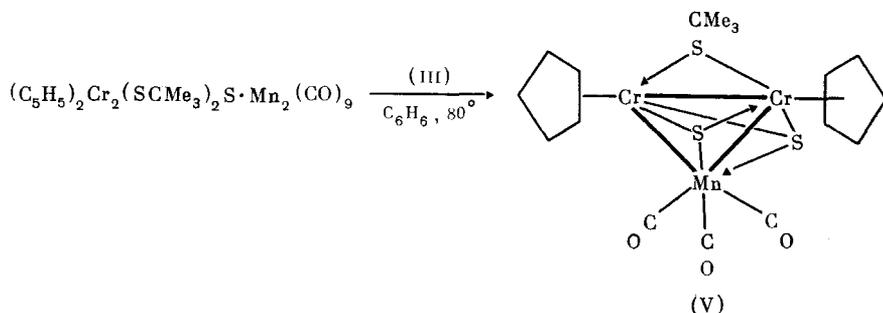
3. Треугольные кластеры с остовом Cr₂M

Иначе идут реакции для комплексов, в которых КЧ М меньше шести, т. е. когда в интермедиах есть возможность взаимодействия орбиталей атома М с тиолатным атомом серы.

Так, фотохимическая реакция (III) с Fe(CO)₃ в ТГФ происходит с потерей двух СО-групп и одной *трет*-бутильной группировки, причем возникает кластер (C₅H₅)₂Cr₂(μ -SCMe₃)(μ_3 -S)₂Fe(CO)₃ (IV) [37]. В нем замена σ -связи S—CMe₃ на связь Fe—S мало изменяет геометрию фрагмента (C₅H₅)₂Cr₂S₂(SCMe₃) по сравнению с (III) (Cr—Cr 2,707 Å). Однако появление парамагнитного иона Fe(I) с электронной конфигурацией d^7 приводит к неэквивалентности связей Cr—Fe (2,726 и 3,110 Å) и к описанию магнитных свойств тремя параметрами антиферромагнитных обменных взаимодействий ($-2J_{Cr-Cr}$ 380 см⁻¹, $-2J_{Cr-Fe}$ 2600 см⁻¹, $-2J_{Cr...Fe}$ 170 см⁻¹). По-видимому, во взаимодействии с двумя полузаполненными орбиталями в дихромовом фрагменте участвуют полузаполненная и заполненная орбитали Fe(CO)₃, образуя с одним из атомов

хрома двухэлектронную (ординарную) связь Fe—Cr (2,726 Å), а с другим — одноэлектронную (половинную) связь Fe—Cr (3,110 Å).

Хотя в вышеупомянутом аддукте (III) с фрагментом $Mn_2(CO)_8$ атом Mn имеет КЧ М, равное шести, при УФ-облучении в более жестких условиях (кипящий бензол или ТГФ) возможен разрыв связи Mn—Mn с уменьшением КЧ М до пяти [38].



В результате образуется антиферромагнитный металлоциклический кластер $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-S CMe_3)(\mu_3-S)_2Mn(CO)_3$, по составу аналогичный железосодержащему кластеру (IV), однако отличающийся по геометрии и магнитным свойствам. Так, оба расстояния Cr—Mn соответствуют наличию связей $M-M'$, хотя и наблюдается некоторая их неэквивалентность (2,716 и 2,828 Å), вызванная асимметрией фрагмента $Mn(CO)_3$ относительно Cr_2S_2 . По-видимому, при переходе от железо- к марганецсодержащему кластеру, в котором ион Mn(I) имеет электронную конфигурацию d^6 , электрон удаляется с разрыхляющей орбитали, что приводит к резкому упрочнению металлоостова в (V). Ион Mn(I) диамагнитен и магнитные свойства кластера (V) соответствуют антиферромагнитным обменным взаимодействиям с параметром $-2J_{Cr-Cr}$ 670 cm^{-1} , который сильно увеличен по сравнению с аддуктами $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2S \cdot ML$ (~ 440 cm^{-1}). Поскольку связь Cr—Cr в (V) (2,646 Å) практически не изменилась по сравнению с (III) (2,689 Å), усиление обменных взаимодействий, очевидно, объясняется участием мостикового атома марганца.

Изоэлектронным аналогом кластера (V) является антиферромагнитный кластер $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu_3-S)_2Fe(C_5H_5)$ [39] (электронная конфигурация атома железа в кластере d^6), который образуется в виде черно-коричневых кристаллов при длительном облучении (17 ч) кипящего раствора (III) и $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ в ТГФ (соотношение реагентов 2 : 1).

В отличие от карбонилы Cr, Mo, W, Mn и Fe или циклопентадиенилкарбонилы Mn и Fe, реакции которых с $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2S$ требуют УФ-облучения и повышенных температур, биядерный карбонил кобальта $Co_2(CO)_8$ реагирует с дихромовыми комплексами (III) и (IIIa) уже при комнатной температуре. Комплекс $Co_2(CO)_8$ в растворах существует в немостиковой форме (КЧ Co равно 5) с легко диссоциирующей связью Co—Co ($E=9$ ккал/моль [40]), поэтому координация с атомами серы и замена связи S—CMe₃ в (III) или (IIIa) на связь S—Co идет особенно легко. При этом должен образовываться кластер $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-S CMe_3) \cdot (\mu_3-S)_2Co(CO)_3(A)$, по составу аналогичный железосодержащему кластеру (IV) и марганецсодержащему кластеру (V). Однако из-за d^8 -электронной конфигурации Co(I) интермедиат (A) должен содержать два электрона на разрыхляющих орбиталях металлоостова. В результате обе связи Cr—Co должны иметь порядок 0,5 (или одна будет ординарной, а другая отсутствовать). Стабилизация (A) легко достигается путем отщепления одной карбонильной группы при вакуумировании или нагревании реакционной смеси, в результате чего образуется кластер $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu_3-S)_2Co(CO)_2$ (VI) [35]. По данным рентгеноструктурного анализа (VI) имеет прочный металлоостов с короткими связями Cr—Co, которые практически эквивалентны (2,579 и 2,592 Å), так как

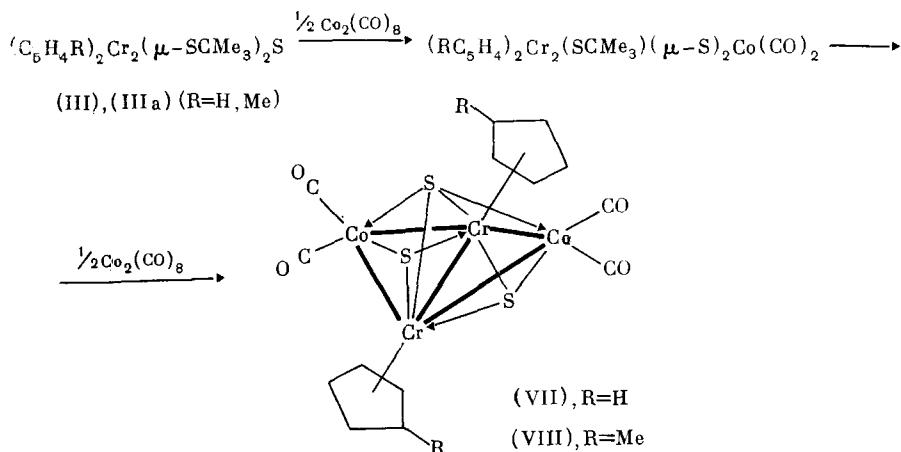
две группы CO размещены симметрично относительно пар атомов хрома и серы. Что касается связи Cr—Cr, то ее длина (2,617 Å) относительно мало (на 0,07 Å) изменилась по сравнению с исходным (III). Поэтому увеличение параметра $-2J$ до 530 см^{-1} определяется наличием диамагнитного мостикового атома кобальта.

Аналогично получен кластер $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$, строение которого отличается от неметилированного аналога появлением скрещенной конформации колец вместо заслоненной. Кроме того, при метилировании кольца наблюдается небольшое, но отчетливое упрочнение металлоостова по сравнению с (VI) (соответственно Cr—Cr 2,590 и 2,617; Cr—Co 2,530, 2,569, 2,579 и 2,592 Å). Наблюдается также усиление антиферромагнитных обменных взаимодействий ($-2J$ 578 см^{-1}) [38].

Таким образом, введение метильного заместителя в циклопентадиенильные кольца приводит к упрочнению остова и увеличению обменных взаимодействий, что, по-видимому, связано с увеличением электронной плотности на атомах хрома. Это согласуется с данными об электрохимическом окислении $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$. Оба кластера по данным вольтамперометрии и микрокулонометрии в ДМФА дают две обратимые волны одноэлектронного окисления при потенциалах 0,63 и 1,47 (при R=H) и 0,44 и 1,10 В (при R=Me).

4. Кластеры-«металлобабочки» с остовом Cr₂M₂

После образования (VI) и его метилированного аналога две оставшиеся полузаполненные орбитали у атомов хрома могут участвовать в дальнейшем связывании Cr—M при наращивании кластерного остова в результате реакции с дополнительным количеством $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, что приводит к образованию диамагнитных кластеров общего состава $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2(\text{S})_3\text{Co}_2(\text{CO})_4$, где R=H (VII) или Me (VIII), с металлоостовом из двух атомов хрома и двух атомов кобальта [39]. Отметим, что наряду с заменой σ -связи S—CMe₃ в (VI) на новую связь S—Co, возникает мостик $\mu_4\text{-S}$ за счет использования еще одной электронной пары у μ_3 -сульфидного мостика.

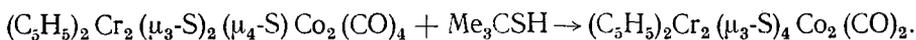


В 62-электронных кластерах (VII) и (VIII) с остовом «металлобабочек» нет электронов на разрыхляющих орбиталях связей Cr—Co, поэтому все связи Cr—Co являются короткими и практически выравненными (в (VII) — 2,617 и 2,622, в (VIII) — 2,614—2,636 Å) благодаря симметричному расположению обеих групп $\text{Co}(\text{CO})_2$ относительно фрагмента Cr_2S_2 . При этом не затрагиваются электроны, участвующие в образовании σ -связи Cr—Cr, а удаление объемистых групп CMe_3 , затруднявших сближение атомов хрома, приводит к укорочению связей Cr—Cr до 2,544 Å (в обоих кластерах).

Продукт формальной замены 13-электронных фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_2$ в кластере (VII) на 15-электронные фрагменты $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ получается реакцией $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\mu\text{-S})$ (III) с биядерным циклопентадиенилкарбониллом никеля $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, который, подобно изоlobalьному комплексу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, в растворе существует в немостиковой форме (КЧ Ni равно 5) и, вероятно, легко диссоциирует по связи Ni—Ni. Поэтому, как и в случае $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, реагенты взаимодействуют в эквимольных количествах уже при комнатной температуре с образованием 66-электронного кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (IX) [41]. Кластер имеет остов несимметричной «металлобабочки» с попарно неэквивалентными расстояниями Cr—Ni (ср. 2,620 и 2,844 Å) и содержит 4 лишних электрона по сравнению с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{S})_3\text{Co}_2(\text{CO})_4$ (VII). По-видимому, эти электроны находятся на разрыхляющих орбиталях металлоостова, причем оказываются удлинненными не только связи Cr—Ni, несмотря на меньший ковалентный радиус никеля по сравнению с кобальтом, но и связь Cr—Cr (2,620 вместо 2,544 Å в (XVII)). Кроме того, это приводит к появлению антиферромагнитных свойств ($-2J = 418 \text{ см}^{-1}$).

5. Гетерометаллические тетраэдрические кластеры

Выше были описаны кластеры $(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2(\text{S})_4\text{Co}_2(\text{PR}_3)_2$ [25], содержащие тетраэдрический остов Cr_2Co_2 . Аналогичный кластер можно получить введением в «металлобабочку» $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})\text{Co}_2 \cdot (\text{CO})_4$ (VII) четвертого атома серы вместо двух карбонильных групп в реакции с *трет*-бутилмеркаптаном [39]:



Аналогичного строения 60-электронный диамагнитный кластер получается при формальной замене одного фрагмента $\text{Co}(\text{CO})$ на изоэлектронный фрагмент $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$. Кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-S})_4\text{Co}(\text{CO})$ (X) и его метилциклопентадиенильный аналог были синтезированы при обработке дифенилацетиленом металлотреугольных кластеров $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}_2 \cdot (\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ типа (VI) ($\text{R}=\text{H}$ или Me), что приводит к связыванию части атомов кобальта (вероятно, в виде устойчивых ацетиленовых комплексов) [42]. Псевдокубановый остов при метилировании колец C_5H_5 слегка разрыхляется (в остовах Cr_3CoS_4 при $\text{R}=\text{H}$ или Me соответственно длины связей равны: Cr—Co 2,650 и 2,692; Cr—Cr 2,810 и 2,816 Å). При этом весьма короткими оказываются связи M—S (Co—S 2,163 и 2,171; Cr—S 2,244 и 2,263 Å), что указывает на несомненное наличие дополнительного π -взаимодействия $\text{M} \downarrow \text{S} \uparrow$.

Связи $\text{M}—\text{M}'$ еще более разрыхляются при введении добавочных электронов в металлоостов за счет новых донорных лигандов, например при образовании кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-S})_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{HOOCSCMe}_3$ (XI) [43]. Он образовался в результате обработки триметилуксусной кислотой реакционной смеси (III) и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в бензоле (смесь получена без концентрирования в вакууме и без нагревания, т. е. в условиях, когда может сохраняться интермедиат, содержащий фрагмент $\text{Co}(\text{CO})_3$; см. с. 310). В результате добавления двух карбонильных групп в металлотетраэдре (XI) оказывается на четыре электрона больше, чем в (X). Они занимают антисвязывающие орбитали металлоостова, но влияют главным образом на связи с участием атома кобальта. При этом оказываются сильно удлинненными не только связи Cr—Co (2,875, 3,219 и 3,230 Å), но и связи Co—S (2,47 Å) и Co—O (2,16 Å). В то же время в металлотреугольнике $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3$ длины связей Cr—Cr (2,692—2,884 Å) находятся в пределах, характерных для трихромового фрагмента в металлотетраэдрическом кластере (X). Триметилуксусная кислота является удобным реагентом, связывающим часть атомов гетерометаллов в треугольных кластерах, причем не расщепляются связи $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}$ и сохраняются сульфидные мостики. Так, при действии Me_3CCOOH на металлотреугольный кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (IV)

был получен гетерометаллотетраэдрический кластер $(C_5H_5)_3Cr_3(\mu_3-S)_4 \cdot Fe(OOCMe_3)$ (XII), который содержит при атоме Fe карбоксилатную группу, связанную только через один атом кислорода (Fe—O 1,896, C—O 1,32, C=O 1,25 Å) и является структурным аналогом кластера $(C_5H_5)_3Cr_3(\mu_3-S)_4Co(CO)$ (X) с близкой геометрией (Fe—Cr 2,758, Cr—Cr 2,830, Fe—S 2,218, Cr—S 2,270 Å) [44]. Однако замена 11-электронного фрагмента $Co(CO)$ на девятиэлектронный фрагмент $Fe(OOCMe_3)$ делает кластер (XII) электронодефицитным (58 электронов вместо 60 в (X)). При этом две верхние вырожденные орбитали, являющиеся занятыми в (X), в (XII) оказываются полузаполненными, что соответствует наблюдаемому парамагнетизму кластера ($\mu_{эф} = 2,81$ м. Б. близок к чисто спиновому значению для двух неспаренных электронов и не зависит от температуры).

Отметим, что в тех же условиях реакция (IV) с бензойной кислотой приводит к потере циклопентадиенильных лигандов и тиолатного мостика. При этом сохраняются все атомы металла и один μ_3 -сульфидный мостик и образуется комплекс $Cr_2Fe(\mu_3-S)(OOCPh)_6$ [44]. К аналогичным комплексам, в которых атом железа заменен на атомы Cr(II) и Mn(II), привели реакции бензойной кислоты с аддуктами $(C_5H_5)_2Cr_2 \cdot (SCMe_3)_2S \cdot ML_n$ ($ML_n = Cr(CO)_5$ или $Mn_2(CO)_9$). Комплексы антиферромагнитны, причем величины обменных параметров $-2J_{Cr...Cr}$ (54, 84 и 60 $см^{-1}$ соответственно), и $-2J_{Cr...M}$ (6, 36 и 28 $см^{-1}$) [44] примерно в 2 раза превышают соответствующие значения для известных μ_3 -оксо-мостиковых аналогов [45]. Это говорит о значительном вкладе обмена через центральный мостиковый атом по сравнению с обменом через карбоксилатные мостики, а малые величины обменных параметров отчетливо указывают на отсутствие прямых связей M—M.

6. Пентаядерные гетерометаллоспирановые кластеры

Выше был описан кластер $[(MeC_5H_4)_2V_2S_4]_2Ni$ [17] (см. с. 307), имеющий строение гетерометаллоспирана с остовом $V_4(\mu_3-S)_4Ni$. Первый представитель хромсодержащих металлоспирановых кластеров имеет в качестве центрального атома—кобальт. Он возник весьма неожиданно в реакции металлотреугольника $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(\mu_3-S)_2Co(CO)_2$ (VII) с Me_3CCOOH в жестких условиях (ксилол, 100°С). При этом происходит связывание части атомов кобальта в виде $[Co(OOCMe_3)_2]_n$ и образуются коричневые кристаллы антиферромагнитного кластера $[(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(\mu_3-S)_2]_2Co$ (XIII) ($\mu_{эф}$ падает от 3,26 (292 К) до 2,19 (81 К) м. Б.) [43]. По данным полного рентгеноструктурного анализа в спирановом остове два металлотреугольных фрагмента Cr_2Co расположены под углом 94,6° и соединены общим атомом кобальта. С одной стороны, геометрия каждого треугольного фрагмента подобна наблюдаемой в исходном треугольнике (VI). При этом дихромовые фрагменты $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(S)_2$ (обозначенные далее, как Q) остаются практически неизменными (Cr—Cr 2,679 и 2,665 Å) (табл. 2). С другой стороны, наблюдается резкое разрыхление и асимметрия длин гетерометаллических связей Cr—Co (2,766 и 2,744 Å в одном треугольнике, 2,809 и 2,959 Å в другом).

Если биядерный пятиэлектронный фрагмент Q рассматривать, как необычный антиферромагнитный хелатный лиганд, то кластер (XIII) является формальным продуктом замещения двух CO-групп в исходном (VI) на фрагмент Q, причем атомы серы занимают места CO-групп. В результате такого связывания у атома кобальта возникает 19-электронное окружение, причем один лишний электрон является разрыхляющим по отношению к связям Co—Cr и Co—S (связи Co—S в (XIII) удлиненны в среднем на 0,075 Å по сравнению с исходным (VI)). Отметим, что, как и в металлотреугольном кластере (IV) с остовом Cr_2Fe , это происходит, несмотря на общий электронный дефицит кластера (на каждом атоме хрома по-прежнему остается по одной полузаполненной орбитали, что обеспечивает антиферромагнитные свойства кластера).

Сопоставление основных геометрических параметров для металлоспирановых кластеров
 $[(RC_5H_4)_2Cr(\mu-SMe_3)(\mu_3-S)_2]_2M$

Параметр	Центральный атом металла М в металлоспиране				
	Cr(R=H)	Mn(R=H)	Mn(R=Me)	Fe(R=Me)	Co(R=H)
Cr—Cr (расстояние в периферийных фрагментах), Å	2,665	2,690	2,726; 2,657	2,693; 2,658	2,679; 2,665
Cr—M, Å	2,933; 2,889	2,947; 2,936	2,839—3,104	2,736—2,982	2,774—2,959
Cr—SCMe ₃ , Å	2,361—2,354	2,388—2,356	2,302—2,414	2,392—2,313	2,341—2,353
Cr—(μ ₃ -S), Å	2,302—2,327	2,307—2,323	2,250—2,372	2,275—2,329	2,248—2,270
M—(μ ₃ -S), Å	2,328—2,337	2,393—2,383	2,318—2,502	2,167—2,234	2,243—2,275
CrSRCr, град.	68,82	69,90	69,2—69,9	68,39—69,89	69,44—69,49
CrSCr, град.	70,02—70,62	71,00	70,9—72,1	71,92—70,08	71,08—71,23
CrSM, град.	76,6—78,1	77,6—77,7	73,6—82,0	73,75—81,03	75,25—80,42
Угол между плоскостями Cr ₂ M, град.	90	90	109,60	113,80	94,60

Удаление электрона с разрыхляющих орбиталей происходит при формальной замене центрального иона Co(II) на ион Fe(II). Такой кластер $[(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu_3-S)_2]_2Fe$ (XIV) был получен реакцией двух молей (III) с одним молем $Fe(CO)_5$ при длительном УФ-облучении в кипящем ТГФ, причем реакция (по данным ИК-спектроскопии) протекает через промежуточное образование вышеописанного треугольного кластера $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu_3-S)_2Fe(CO)_3$ (IV) [39]. Кластер (XIV) выделен в виде устойчивых на воздухе мелких черно-зеленых призм перекристаллизацией из смеси ТГФ—гептан; состав кластера установлен данными элементного анализа, а его ИК-спектр практически полностью совпадает со спектром кластера (XIII). Кластер (XIV) антиферромагнитен, его $\mu_{эф}$ уменьшается от 3,32 до 2,37 м. Б. в интервале температур 290—80 К. К сожалению, кристаллы кластера (XIV) оказались непригодными для рентгеноструктурного исследования.

Метилциклопентадиенильный аналог, $[(MeC_5H_4)_2Cr_2(\mu-SCMe_3) \cdot (\mu_3-S)_2]_2Fe$ (XV) был получен длительной реакцией (IIIa) с $[(C_5H_5) \cdot Fe(CO)_2]_2$ при соотношении реагентов 4:1 в кипящем толуоле [46]. В этом случае геометрия металлоостова кластера в значительной степени определяется стерическими эффектами отталкивания $Me_{C_5H_4} \cdots S$ (2,9—3,1 Å), приводящими к сильному изменению угла между треугольниками Cr_2Fe (до 113,8°). Этим эффектом, вероятно, определяется неэквивалентность расстояний Fe—Cr и Fe—S в спираповом остове: в одном треугольнике Fe—Cr 2,749 и 2,827 Å, Fe—S 2,166 и 2,242 Å; в другом треугольнике Fe—Cr 2,910 и 2,969 Å, а Fe—S 2,293 и 2,368 Å. С учетом разницы в ковалентных радиусах железа и кобальта (1,34 и 1,29 Å) расстояния Fe—Cr в (XV) свидетельствуют о некотором упрочнении гетерометаллических связей в остове по сравнению с (XIII), т. е. при удалении электрона с разрыхляющих орбиталей металлоостова. При этом геометрия фрагментов $(MeC_5H_4)_2Cr_2(\mu-SCMe_3)(S)_2$ (Q') (в частности среднее расстояние Cr—Cr (2,675 Å)) остается очень близкой к пайденой в (III). Кластер (XV) проявляет антиферромагнитные свойства.

Те же стерические эффекты метильных групп в кольцах наблюдаются в аналогичном кластере $[(MeC_5H_4)_2Cr_2(SCMe_3)(\mu_3-S)_2]_2Mn$ (XVI), содержащем центральный ион Mn(II). Кластер (XVI) был получен реакцией (IIIa) в кипящем толуоле с манганоценом, $(C_5H_5)_2Mn$, легко терпящим лиганды C_5H_5 [46]. Из-за коротких контактов $Me_{C_5H_4} \cdots S$ (2,95—3,12 Å) плоскости треугольников Cr_2Mn повернуты на угол 109,6°. При этом различаются между собой не только связи Mn—Cr, но также неодинаковы длины связей Cr—Cr, причем сильно удлиненным связям Mn—Cr (3,104 и 3,019 Å) соответствует более короткая связь Cr—Cr (2,657 Å). Обратная картина наблюдается для другого треугольника: укороченным связям Mn—Cr (2,839 и 2,967 Å) соответствует удлиненная связь Cr—Cr (2,726 Å). Следует отметить, что все связи Mn—Cr и Mn—S (2,318—2,502 Å) существенно удлинены по сравнению с соответствующими связями в трехъядерном кластере $QMn(CO)_3$. По-видимому, это определяется большой степенью ионности связей с высокоспиновым ионом Mn(II) (электронная конфигурация d^5). Это предствление согласуется с магнитными свойствами: $\mu_{эф}$ уменьшается от 2,51 до 1,26 м. Б. в интервале температур 295—80 К, что описывается параметрами антиферромагнитного обмена $-2J_{Cr-Cr}$ 668 cm^{-1} и $-2J_{Cr-Mn}$ 418 cm^{-1} при спинах ионов Cr(III) $3/2$ и Mn(II) $5/2$.

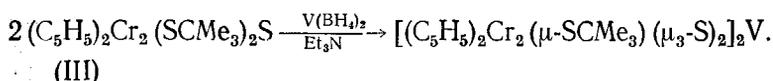
Стерическая природа искажений геометрии кластеров (XV) и (XVI) доказывается снятием этих искажений при переходе к неметилированному кластеру $[(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)(S)_2]_2Mn$ (XVII), который был получен реакцией двух молей (III) с одним молем $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ в жестких условиях (при УФ-облучении в кипящем толуоле) [47]. Промежуточно возникает аддукт $(C_5H_5)_2Cr_2(SCMe_3)_2S \cdot Mn(C_5H_5)(CO)_2$, который реагирует со второй молекулой (III), давая кластер (XVII) в виде темно-зеленых призм. В (XVII) угол между плоскостями Cr_2Mn равен 90° и остается неизменной геометрия фрагментов Q (Cr—Cr 2,690; Cr—S 2,307—2,324 Å), однако из-за повышенной ионности оказываются удли-

ненными связи Cr—Mn (2,947 и 2,936 Å) и Mn—S (2,393 и 2,324 Å) по сравнению с треугольным кластером QMn(CO)₃ (V).

Практически ту же геометрию имеет гомоядерный кластер [(C₅H₅)₂·Cr₂(SCMe₃)(S)]₂Cr, содержащий центральный ион Cr(II) (электронная конфигурация d⁴), который был получен взаимодействием (III) с C₆H₆Cr(CO)₃ в ТГФ при УФ-облучении (при этом замещаются не только карбонильные группы, но и фотолabile ареновый лиганд) [48]. Периферийные связи Cr—Cr весьма коротки (2,665 Å) по сравнению со связями Cr_{периф}—Cr_{центр} (2,933 и 2,889 Å). Однако с учетом разницы ковалентных радиусов Cr и Mn (1,46 и 1,34 Å соответственно) последние связи усилены по сравнению с Cr—Mn в (XVII). По-видимому, это объясняется уменьшением ионности связей при переходе от d⁵ к d⁴.

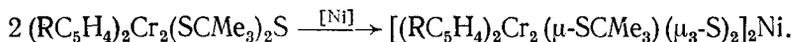
Отметим, что металлоспирановые кластеры Q₂M (M=Cr, Mn, Fe, Co) представляют собой новый класс комплексов с хелатными антиферромагнитными лигандами Q, характер связывания которых с центральным металлом зависит от электронной конфигурации M и стерических эффектов метильных заместителей в циклопентадиенильных лигандах при атомах хрома.

Представленный ряд структурно охарактеризованных кластеров с остовами Cr₄Co, Cr₄Fe, Cr₄Mn и Cr₄Cr дополняется кластерами с остовами Cr₄V и Cr₄Ni. Ванадийсодержащий кластер был получен реакцией V(BH₄)₂ с (III) в присутствии Et₃N [39]:



Коричневые антиферромагнитные кристаллы охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектрами, которые совпадают со спектрами кластеров Q₂M с M=Co, Fe, Mn, Cr.

Наконец, для синтеза кластеров [(RC₅H₄)₂Cr₂(μ-SCMe₃)(μ₃-S)₂]₂Ni (R=H или Me) были использованы реакции (III) и (IIIa) с комплексами никеля [Ni], легко теряющими свои лиганды (Ni(CO)₄, Ni(COD)₂, (MeC₅H₄)₂Ni) [39]:



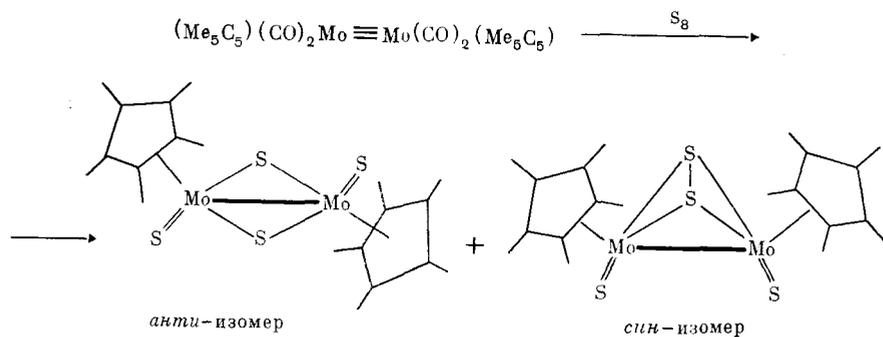
Оба антиферромагнитных кластера выделены в виде темно-зеленых кристаллов и охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектрами.

7. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе (R₅C₅)₂Mo₂S₄ и (R₅C₅)₂Mo₂(SH)₂(S)₂

Биядерные тетрасульфидные комплексы молибдена существуют в виде трех изомеров, возникающих в зависимости от длительности реакции (Me₅C₅)₂Mo₂(CO)₄ с элементарной серой. Так, в горячем толуоле в течение 17 ч возникает изомер (Me₅C₅)₂Mo₂(μ-S)₂(μ,η²-S₂). Он содержит, помимо двух сульфидных мостиков, фрагмент S₂, координированный перпендикулярно короткой связи Mo—Mo (2,599 Å) [49]. Аналогичный комплекс (MeC₅H₄)₂Mo₂(μ-S)₂(μ-S₂) описан в работе [50]. Диамагнетизм обоих комплексов молибдена, вероятно, указывает на наличие двойной связи Mo=Mo, а некоторая укороченность связей Mo—S — на значительный вклад дополнительного π-взаимодействия Mo—S.

Если реакцию (Me₅C₅)₂Mo₂(CO)₄ с S₈ вести в течение трех дней, то вышеописанный тетрасульфидный комплекс превращается в два изомера с концевыми атомами серы, размыкая либо связь S—S, либо мостиковые связи Mo—S. В первом случае изомер содержит атомы Mo(V) и, по данным рентгеноструктурного анализа [51], в комплексе присутствуют лишь два сульфидных мостика (Mo—S 2,297 Å), тогда как два других атома серы являются концевыми (Mo=S 2,144 Å). При этом атомы Mo(V) образуют ординарную связь Mo—Mo (2,905 Å). Комплекс имеет анти-конфигурацию в отношении связей Mo=S и Me₅C₅-колец.

Преращение по второму направлению дает с небольшим выходом *син*-изомер, сохраняющий дисульфидную группировку:



анти-Изомеры $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S})_2$ образуются с небольшим выходом также в реакциях $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$, где $n=0, 1, 5$, с S_8 , однако основными продуктами оказываются нерастворимые полимерные комплексы $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_4$ [51].

Геометрия остовов Mo_2S_2 циклопентадиенильного [52] и метилциклопентадиенильного [51] комплексов практически не отличается от геометрии остова в пентаметилциклопентадиенильном аналоге. Атомы молибдена в этих системах имеют 16-электронное окружение (с учетом связи $\text{Mo}-\text{Mo}$), что приводит к резкому укорочению связей с мостиковыми атомами серы (до 2,297 Å), в соответствии с существенным вкладом дополнительного π -связывания $\text{Mo}-\text{S}$.

Выше (см. с. 308) были описаны тетраэдрические кластеры $(\text{R}_5\text{C}_5) \cdot \text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Cr}_2(\text{R}'_5\text{C}_5)_2$ ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$, или $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$), полученные реакциями *анти*-изомеров $(\text{R}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ с $(\text{R}'_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ [27]. Если все кольца метилированы, то взаимодействие $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ с $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2 \cdot \text{M}'_2(\text{CO})_4$ ($\text{M}'=\text{Cr}$ или W) дает устойчивые парамагнитные трехъядерные кластеры $(\text{Me}_5\text{C}_5)_3\text{Mo}_2\text{M}'(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ [27].

60-Электронный тетраэдрический кластер, в котором группы $(\text{R}_5\text{C}_5)\text{Cr}$ заменены на изoeлектронные группы $\text{Fe}(\text{NO})$, образуется в реакции $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)$ с $(\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3)^+\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$ [53]. С другой стороны, реакция $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)$ с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при 25° в ТГФ или с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при УФ-облучении дает тетраэдрический кластер $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2(\mu_3\text{-S})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, содержащий два фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_2$ [54]. Поэтому кластер имеет 62 электрона и атомы металлов образуют структуру «бабочки» с «туловищем» $\text{Mo}-\text{Mo}$ (2,761 Å), «крыльями» Mo_2Fe ($\text{Mo}-\text{Fe}$ 2,792—2,832 Å) и несвязывающим расстоянием $\text{Fe} \dots \text{Fe}$ (3,334 Å). Кроме того, образуются трехъядерные кластеры $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2 \cdot (\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-SC}(\text{O})\text{S})(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$, которые содержат металлотреугольный фрагмент Mo_2Fe ($\text{Mo}-\text{Mo}$ 2,592 и 2,574 Å; $\text{Mo}-\text{Fe}$ 2,777 и 2,826 Å соответственно в первом и во втором треугольных кластерах). Отличительной чертой второго кластера является внедрение молекулы CO в дисульфидный мостик, присутствующий в исходном димере и первом треугольнике ($\text{S}-\text{S}$ 2,071 Å).

Коротко сообщалось об образовании трехъядерного кластера состава $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ в реакции $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn} \cdot (\text{CO})_2$ ТГФ. Он, вероятно, имеет структуру аддукта с координацией фрагмента $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ через один сульфидный мостик, хотя авторы не исключают структуру с внедрением атома Mn по связи $\text{S}-\text{S}$ [24].

Все изомеры $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2\text{S}_4$, $n=0, 1, 5$, включая и нерастворимые полимеры, при действии H_2 переходят в биядерные тетраэдрические комплексы $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2$. Эти комплексы интересны тем, что содержат два типа функциональных группировок: MoSMo с неподеленными электронными парами на атомах серы и $\text{Mo}(\text{SH})\text{Mo}$ с тиольной группой SH [55]. Тиольные группы в этих комплексах легко замещаются при действии HSR , давая $(\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n})_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SR})_2$

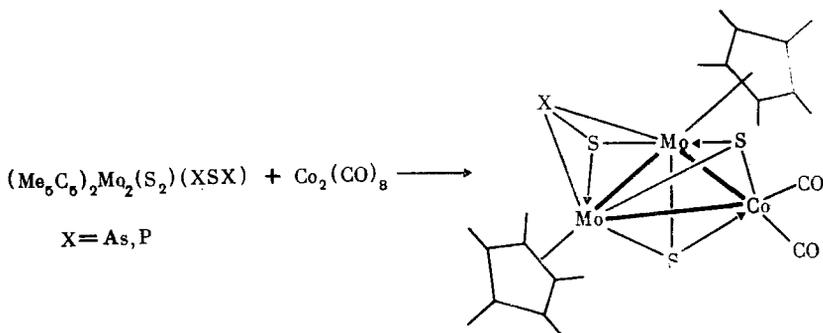
(R=Me, Et, *изо*-Pr, Ph). По данным рентгеноструктурного анализа в метильном аналоге сульфидные мостики (Mo—S 2,352 Å) чередуются с меркаптидными (Mo—SMe 2,479 Å), а атомы Mo(IV) (электронная конфигурация d^2) с 16-электронным окружением образуют двойную связь Mo=Mo (2,582 Å).

Комплекс $(Me_5C_5H_4)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2$ реагирует с $Fe(CO)_5$ в присутствии Me_3NO , присоединяя два фрагмента $Fe(CO)_3$. Получается кластер $(Me_5C_5H_4)_2Mo_2(\mu_3-S)_4Fe_2(CO)_6$, который имеет 66 электронов и соответственно плоский металлоостов с диагональной связью Mo—Mo (2,853 Å) и лишь двумя связями Mo—Fe (2,826 Å) (над и под каждым фрагментом Mo_2Fe расположены сульфидные мостики). В результате металлоостов приобретает конфигурацию «металлозигзага» Fe—Mo—Mo—Fe [56] в отличие от «металлобабочки», полученной для (Me_5C_5) -производного.

Влияние природы циклопентадиенильных лигандов при атоме Mo проявляется также в реакциях с $Co_2(CO)_8$. В случае изомера $(Me_5C_5)_2Mo_2 \cdot (\mu-S)_2(\mu,\eta^2-S_2)$ образуется 60-электронный тетраэдрический кластер $(Me_5C_5)_2Mo_2(\mu_3-S)_4Co_2(CO)_2$ [25]. С другой стороны, если исходить из $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2$, то получается 62-электронный кластер $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu_3-S)_2(\mu_4-S)Co_2(CO)_4$ с остовом «металлобабочки», содержащий лишь три атома серы. Как в описанном выше кластере $(C_5H_5)_2 \cdot Cr_2(\mu_3-S)_2(\mu_4-S)Co_2(CO)_4$, один из них оказывается тетрадентатным и располагается между крыльями Mo_2Co_2 (Mo—Mo 2,646; Mo—Co 2,640 Å). Два других атома серы — тридентатные; они находятся под крыльями Mo_2Co . Каждый атом кобальта связывается с двумя CO-группами, а каждый атом Mo — с кольцом C_5H_5 [57].

Также 62-электронным является кластер $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu_3-S)_4Ni_2(CO)_2$, содержащий четыре тридентатных сульфидных мостика и два фрагмента $Ni(CO)$. Он образуется в реакции $(C_5H_5)_2Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2$ с $Ni(CO)_4$ имея остов «металлобабочки» Mo_2Ni_2 (Mo—Mo 2,829; Mo—Ni 2,772 Å) с несвязывающим расстоянием Ni...Ni (2,962 Å) [57].

Внедрение фрагмента $Co(CO)_2$ в связь S—S наблюдается в реакции $(Me_5C_5)_2Mo_2(\mu,\eta^2-S_2)(\mu-XSX)$ (X=As, P), с $Co_2(CO)_8$ (толуол, 25°С), причем отщепляется один из мостиковых атомов X [58]:

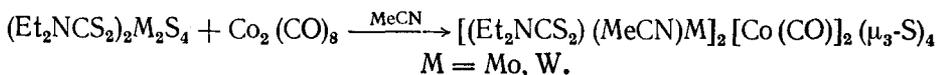


По данным рентгеноструктурного анализа As-содержащего производного, кластер содержит металлотреугольный остов Mo_2Co (Mo—Mo 2,610 Å; Mo—Co 2,722—2,725 Å) с тридентатными сульфидными мостиками, расположенными над и под металлотреугольником. На периферии кластера между атомами молибдена расположена μ,η^2 -мостиковая группировка AsS (As—S 2,237 Å), которая является 5-электронным донором. В этой ситуации кластер с остовом Mo_2Co оказывается изоэлектронным аналогом описанного выше комплекса $(Me_5C_5)_2Mo_2S_4Fe(CO)_2$ [54], содержащего шестиэлектронную группировку μ,η^2-S_2 в сочетании с группой $Fe(CO)_2$, имеющей на один электрон меньше по сравнению с фрагментом $Co(CO)_2$.

Из других циклопентадиенилсодержащих СГМК для металлов VIa группы отметим $\{[(C_5H_5)_2Mo(SMe)_2]_2Ni\}^{2+}(BF_4^-)_2$, полученный из $(C_5H_5)_2Mo(SMe)_2$ и $Ni(BF_4)_2$ [17]. В отличие от вышеописанного анало-

гичного комплекса Nb(IV) (электронная конфигурация d^4) в данном комплексе Mo(IV) (электронная конфигурация d^2) на два электрона больше. По-видимому, они оказываются на разрыхляющих орбиталях кластера, что приводит к резкому удлинению связей Mo—Ni до 3,39 Å (порядок связи 0,5).

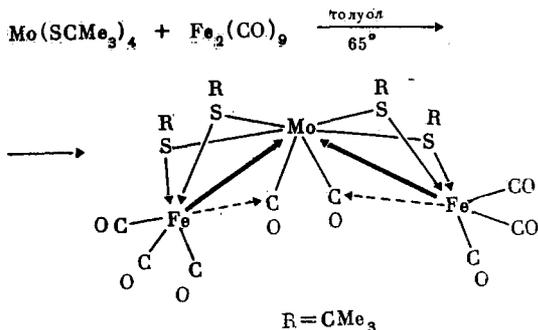
Наконец, кубаноподобные кластеры с остовом $M_2Co_2(\mu_3-S)_4$ ($M=Mo$ или W) (Mo—Mo 2,788; Co—Co 2,533; Mo—Co 2,680 и 2,672 Å) получены в реакции биядерных диэтилдитиокарбаматсульфидов Mo или W с карбонилом кобальта [59]:



В таком 60-электронном кластере хелатная группа Et_2NCS_2 и молекула MeCN занимают три орбитали у атома M, донируя пять электронов, т. е. вся система подобна описанным выше кластерам $(C_5H_5Mo)_2Co_2(CO)_2 \cdot (\mu_3-S)_4$. Отмечено, что исходные димеры Mo или W не координируют MeCN из-за дополнительного π -связывания с атомами серы (Mo—S удлиняются от 2,09 до 2,312 Å).

8. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе $Mo(SCMe_3)_4$

Триметаллический комплекс $Mo(\mu_3-SCMe_3)_4(\mu-CO)_2Fe_2(CO)_6$ образуется в реакции $Mo(SCMe_3)_4$ с избытком $Fe_2(CO)_9$. Реакция может рассматриваться, как присоединение двух фрагментов $Fe(CO)_3$ к парам групп SR при атоме Mo(IV) с дополнительным дативным взаимодействием Fe—Mo и неполным переносом двух CO-групп на атом молибдена [60]. Остовом молекулы является почти линейная металлоцепь Fe—Mo—Fe (Mo—Fe 2,757 Å; FeMoFe 160,43°) с двумя мостиковыми $SCMe_3$ -группами над каждой связью Mo—Fe, причем фрагменты FeS_2Mo имеют конфигурацию «бабочки»:



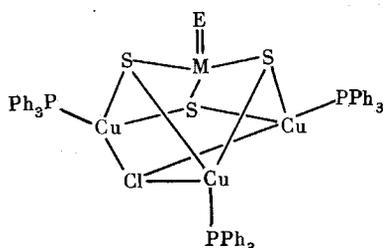
При действии $Mo(SCMe_3)_4$ на $Fe_4S_4(SPh)_4^{2-}$ наблюдается переметаллирование, вероятно, за счет большей прочности связей Mo—Fe по сравнению с Fe—Fe. При этом был выделен дианион $(Me_3CS)MoFe_3S_4 \cdot (SPh)_3^{2-}$, который восстанавливается аценафтенидом натрия в присутствии $(Bu_4N)Br$ в соль $(Bu_4N)_3[(Me_3CS)MoFe_3S_4(SPh)_3]$, содержащую трианион [61]. Эти кубановые кластеры моделируют активный MoFeS-центр кофактора нитрогеназы.

9. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе тиометаллатов MS_4^{2-} ($M=Mo, W$)

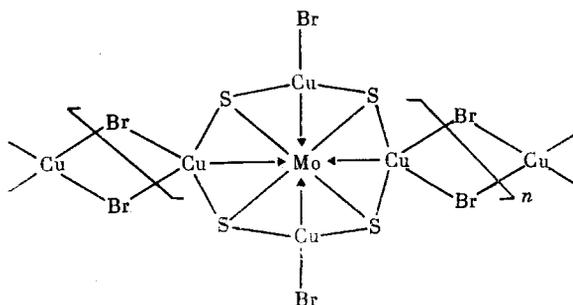
Весьма распространенными исходными для получения СГМК являются легкодоступные тиометаллатные комплексы переходных металлов VI группы MS_4^{2-} (в основном $M=Mo$ и W), которые выделяют, как правило, в виде аммониевых или фосфониевых солей. Такие мономерные анионы содержат тетраэдрический фрагмент MS_4 (Mo—S 2,175 Å [62]). Сильно электронодефицитный характер $M(VI)$ (электронная конфигу-

рация d^0) способствует образованию дативных связей $M \leftarrow M'$ с солями других металлов (в их отсутствие легко идет образование MS_3 и сульфида гетерометалла). Их реакциям посвящены обзоры [63—65] и здесь будут рассмотрены только примеры Cu- и Fe-содержащих комплексов, строение которых подтверждено данными рентгеноструктурных исследований.

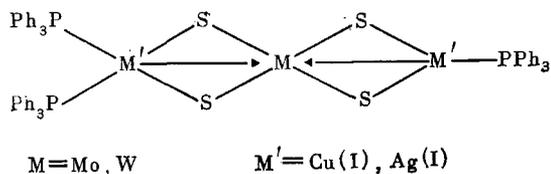
Первые из них интересны с точки зрения антагонизма меди и молибдена в биологических системах, проливая свет на природу взаимодействия $Cu-Mo-S$ [66]. Дианионы MS_4^{2-} ($M=Mo, W$) при взаимодействии с Cu^{2+} восстанавливают медь до Cu^+ с образованием полимеров состава $\{[NH_4][Cu(MoS_4)]\}_n$ [67] или $\{[NH_4][Cu(WS_4)]\}_n$ [68]. Дискретные молекулы с атомами Cu и M (Mo или W) можно получить действием $KSPh$ в $MeCN$ на $(CN)_nCu_n(MS_4)^{m-}$. При этом выделены $[PhSCu(S)_2 \cdot Mo(S)_2]^{2-}$ и $[PhSCu(S)_2Mo(S)_2CuSPh]^{2-}$. В обоих случаях атомы молибдена имеют тетраэдрическое окружение, а атомы меди — плоскотригональное. Кроме того, образуются дативные связи $Mo \leftarrow Cu$ (2,636 Å) [69]. Аналогично построена металлоцепь $Et_3PAu(S)_2Mo(S)_2AuPEt_3$ (длина связей $Mo \leftarrow Au$ 2,815 Å) [70]. При взаимодействии MS_4^{2-} (или MoS_3^{2-}) с $CuCl_2$ в присутствии PPh_3 в CH_2Cl_2 образуются кластеры с искаженным псевдокубановым остовом $(PPh_3)_3Cu_3S_3ClM(E)$ ($M=Mo$ или W ; $E=S$ или O) [71]:



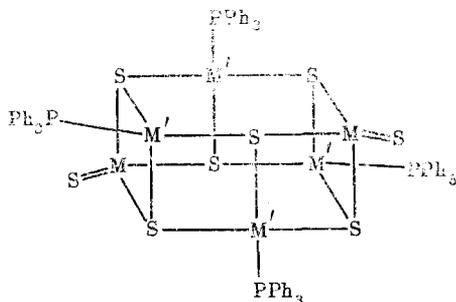
Кластер с соотношением $Cu:Mo$ 3:1 также образуется при реакции стехиометрических количеств $CuCl$ и $(Ph_4P)_2(MoS_4)$. В $(ClCu)_3MoS_4^{2-}$ два атома серы бидентатны, а два тридентатны [72, 73]. Возможна ситуация, когда все четыре атома серы становятся тридентатными. Это реализуется в кластере состава $(CuBr)_4MoS_4^{2-}$, который является одномерным полимером [74]. В этом полимерном кластере два *транс*-атома Cu имеют плоско-тригональное окружение, а два других — тетраэдрическое (при этом все атомы металла лежат в одной плоскости):



В работе [75] наблюдали частичный разрыв мостиков $Cu-S-M$ при действии PPh_3 на полимерные $[Cu(MS_4)]_n$ и $[Cu_2(MS_4)]_n$. При этом образуются комплексы с неэквивалентным окружением атомов меди. Аналогичного типа кластер, содержащий атомы серебра, выделен при реакции MS_4^{2-} с $AgNO_3$ в присутствии PPh_3 в CH_2Cl_2 [71].

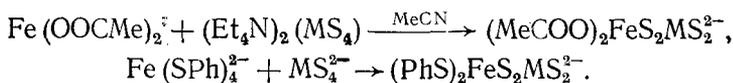


Наконец, связывание каждой группы MS_4 с другими металлами осуществляется в комплексах $(Ph_3P)_4M'_4'(MS_4)_2$ ($M = Mo, W$; $M' = Cu, Ag$) [76].

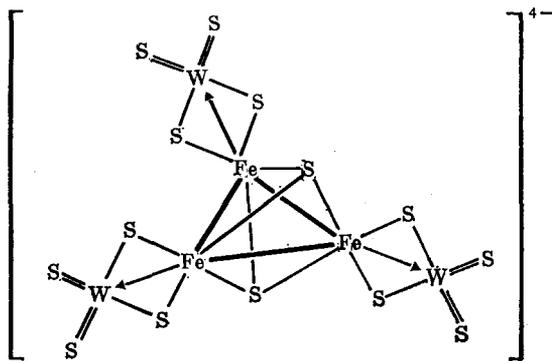


Остовом этого кластера является сложный полиэдр, образованный связыванием двух фрагментов $MS_2M'_2S$.

Состав железосодержащих комплексов зависит от соотношения реагентов. При соотношении реагентов $MS_4^{2-} : [M']^{2+} = 1 : 1$ или $1 : 2$ были выделены, например, комплексы $MoS_4FeCl_2^{2-}$ или $Cl_2FeS_2MoS_2FeCl_2^{2-}$ [64], в которых фрагмент MoS_2 хелатирует атом железа. Аналогичным образом идут реакции MS_4^{2-} ($M = Mo, W$) с карбоксилатами [77] и тиолатами железа [78]:



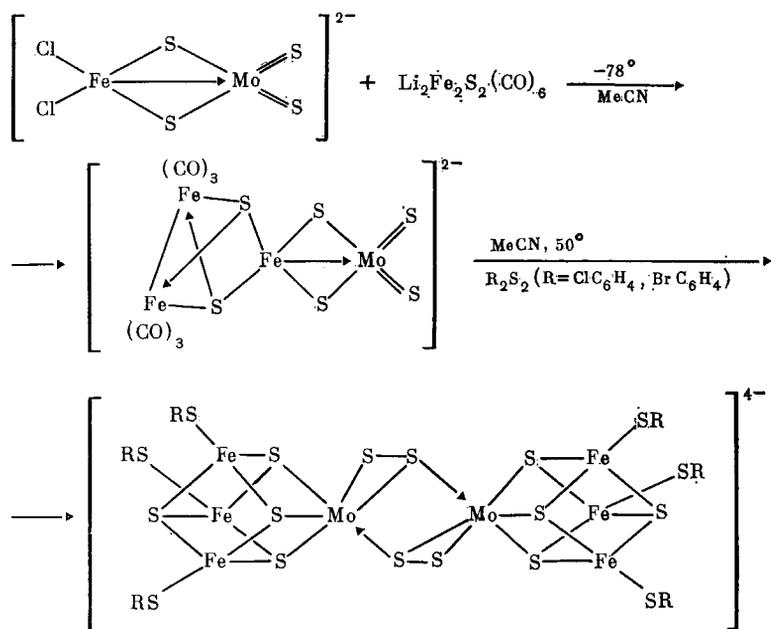
С другой стороны, избыток MS_4^{2-} реагирует с различными солями переходных металлов $[M']^{2+}$, давая анионные комплексы $M'(MS_4)_2^{n-}$ (в частности, $TcO(MoS_4)_2^-$, $(Ph_3P)_2Tc(MoS_4)_2$ [79], $Fe(MoS_4)_2^{2-}$ [80], $Fe(MoS_4)_2^{3-}$ [81], $Co(MoS_4)_2^{3-}$ [82], $Co(WS_4)_2^{2-}$, $Fe(WS_4)_2^{2-}$, $Fe(WS_4)_2^{3-}$ [83], а также $Fe(WS_4)_2^{4-}$), в которых все атомы металлов имеют тетраэдрическое окружение из атомов серы. В присутствии избытка катионов Ph_3P^+ и Et_4N^+ комплекс $Fe(WS_4)_2^{2-}$ превращается в более стабильный кластерный анион $Fe_3W_3S_{14}^{4-}$ (с потерей части вольфрамсульфидных фрагментов) [84, 85]:



Кластер содержит треугольное ядро $Fe_3(\mu_3-S)_2$, в котором атомы железа хелатно связаны с тремя фрагментами WS_4 через сульфидные мостики и имеют прямые дативные связи $Fe \rightarrow W$ (2,774 Å) [84].

10. МоFe-Содержащие сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры, моделирующие активный центр кофактора нитрогеназы

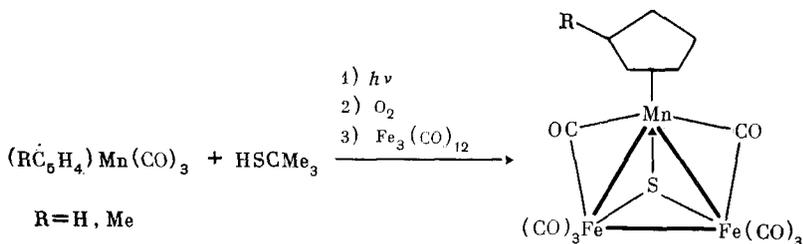
Тиометаллат-анионы являются хорошими исходными для синтеза основных типов Мо—Fe—S-кластеров, моделирующих железо-молибденовый центр кофактора нитрогеназы [86—88]. Такие системы получают, как правило, одностадийным взаимодействием простых реагентов (FeCl_3 , NaSR и MoS_4^{2-}) в метаноле. В зависимости от условий реакции и соотношения реагентов образуются три основных типа комплексов: $\text{Mo}_2\text{Fe}_3\text{S}_8 \cdot (\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})_2(\text{SR})_6^{3-}$, $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\mu\text{-SR})_3(\text{SR})_6^{3-}$ и $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\mu\text{-SR})_6(\text{SR})_6^{n-}$ ($n=3, 4$) [89—96]. Все эти кластеры имеют структуру двух кубанов Fe_3MoS_4 , соединенных мостиковыми лигандами. Механизм образования такого типа Мо—Fe—S-кластеров пока неясен, однако удалось провести постадийный синтез такого типа соединений из $\text{Cl}_2\text{FeMoS}_4^{2-}$ и карбонильных комплексов железа [97]:



В промежуточном кластере $\text{MoFe}_3\text{S}_6(\text{CO})_6^{2-}$ дижелезодисульфидный фрагмент (Fe—Fe 2,491 Å) присоединяется к атому Fe исходного комплекса через μ_3 -S-мостики ($\text{Fe—}(\mu\text{-S})$ 2,288; Mo—Fe 2,762; Mo=S 2,156; $\text{Mo—}(\mu\text{-S})$ 2,263 Å). Дальнейшая обработка этого кластера дисульфидом $(\text{XC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) дает кластер с двойным кубановым остовом, в котором атомы молибдена связаны двумя мостиковыми группами S_2 ($\text{Mo} \dots \text{Mo}$ 3,97 Å). Этот кластер получен также встречным синтезом по традиционной схеме из MoS_4^{2-} , FeCl_2 , Na_2S_2 , $(\text{XC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ и NaOMe в MeOH .

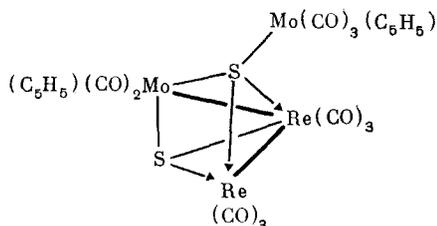
IV. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ VIIA ГРУППЫ КАК ЛИГАНДЫ, И КЛАСТЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Серосодержащих комплексов VIIA группы, используемых в качестве кластерообразующих агентов, пока очень мало. Одним из них является парамагнитный комплекс $(\text{R}_5\text{C}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SCMe}_3)$ ($\text{R}=\text{H}$ или Me), охарактеризованный рентгеноструктурным анализом (при $\text{R}=\text{Me}$ длина связи Mn—SR 2,187 Å) [98]. Вероятно, именно он является кластерообразующим агентом в фотохимической реакции $(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с HSCMe_3 с последующим действием O_2 и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, в результате чего получен кластер $(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) [99]:



В этом металлотреугольном кластере (Mn—Fe 2,660 и 2,689 Å, Fe—Fe 2,609 Å) атом серы располагается над плоскостью треугольника Fe₂Mn (Fe—S 2,176 Å, Mn—S 2,206 Å), а его стороны дополнительно связаны мостиковыми СО-группами.

Другим исходным для образования СГМК является комплекс [(CO)₄Re(μ-SnMe₃)₂] [100]. Его реакция с (C₅H₅)Mo(CO)₃Cl в бензоле приводит к отщеплению двух молей ClSnMe₃ и трех молей СО и образованию тетраядерного кластера, в котором первоначально плоский фрагмент Re₂S₂ превратился в «бабочку» и электронный дефицит у частично декарбонилированных атомов рения компенсируется связыванием Мо—Re и Re—Re:



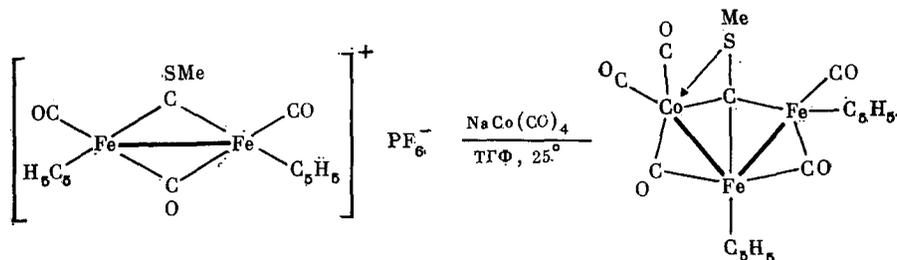
В результате возникает «металлоцепь» Мо—Re—Re (Mo—Re 2,909; Re—Re 2,985 Å), над и под плоскостью которой расположены три- и тетраденатные мостиковые атомы серы (последний образует σ-связь с группировкой Mo(CO)₃(C₅H₅) [101].

Кластер, содержащий три различных типа атомов металла, может быть получен при использовании M(SAsMe₂)(CO)₃(PMe₃)₂ (M=Mn, Re) как лигандов по отношению к FeCo(μ-AsMe₂)(CO)₇ [102]. В этом случае образуется трехъядерный кластер (PMe₃)₂(CO)₃M(μ-SAsMe₂)Co(CO)₃·(μ-AsMe₂)Fe(CO)₄, содержащий металлоцепь M—Co—Fe (M=Mn, Re) [103].

V. КЛАСТЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ

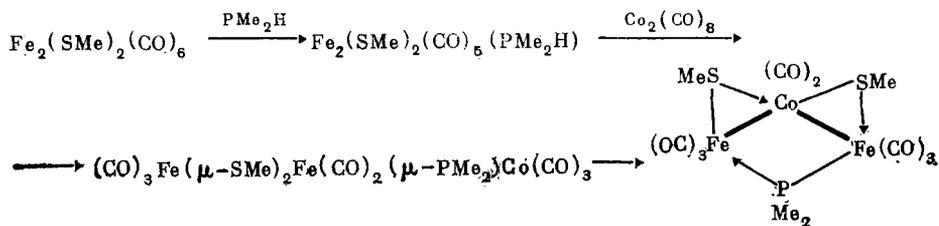
Среди этих соединений наибольшее количество СГМК получено, исходя из серосодержащих комплексов железа. Так, например, в работе [104] показано, что действие (C₅H₅)Fe(CO)₂SR на 1/2 моля Rh₂(CO)₄Cl₂ приводит к образованию трехъядерного линейного кластера [(C₅H₅)·(CO)₂Fe]₂(μ-SR)₂Rh⁺.

Кластер с двумя атомами железа и атомом кобальта образуется в реакции ионного комплекса (C₅H₅)(CO)Fe(μ-CO)(μ-CSMe)Fe(CO)(C₅H₅)⁺ с NaCo(CO)₄ в ТГФ при 25°С [105]:



Кластер имеет остов нелинейной металлоцепи с двумя короткими расстояниями Fe—Co (2,500 Å) и Fe—Fe (2,537 Å). При этом атом серы в этом соединении играет роль стабилизирующего агента, дополняя координационную сферу у атома кобальта (Co—S 2,313 Å) до 18-электронной оболочки.

Известные уже около 30 лет биядерные карбонилтиолатные комплексы железа $\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6$ сами по себе оказались инертными по отношению к другим карбонилам металлов (например, $\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{CO})_6$ не реагирует с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ даже в жестких условиях) [106]. Однако после предварительной обработки PMe_2 дальнейшая реакция с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ идет по схеме [107]:

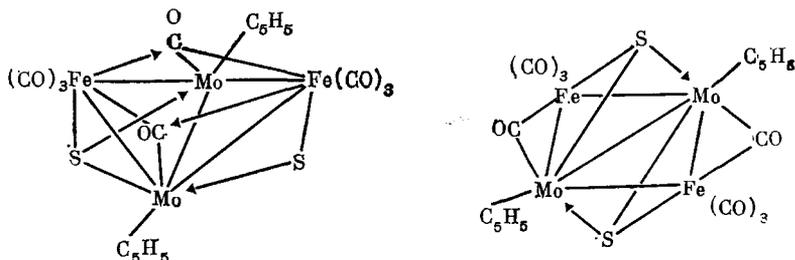


Тот же продукт получен в реакции $\text{Fe}_2(\text{SMe})_2(\text{CO})_6$ с $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ в присутствии PMe_2H [108].

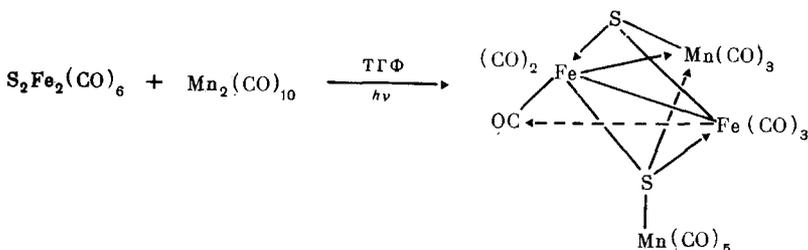
Наиболее распространенным исходным для синтеза железосодержащих СГМК является комплекс $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, впервые синтезированный в работе [109]. По данным рентгеноструктурного исследования [110] два атома железа в этом комплексе расположены на коротком расстоянии 2,552 Å и образуют с дисульфидным фрагментом (S—S 2,007 Å) искаженный тетраэдр Fe_2S_2 с углом между плоскостями треугольников Fe_2S 54°, причем по три CO-группы у каждого атома железа направлены в сторону от группировки S_2 . Эта группировка является местом атаки металлсодержащего реагента $\text{M}'\text{L}_n$, донирующего электроны на LUMO, разрыхляющую относительно связи S—S [111, 112].

При взаимодействии $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ был выделен кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ с остовом «металлобабочки» Cr_2Fe_2 . При образовании кластера разрывается связь Fe—Fe, а группа CO у каждого атома Cr становится тридентатно-мостиковой, связываясь с двумя атомами железа [113].

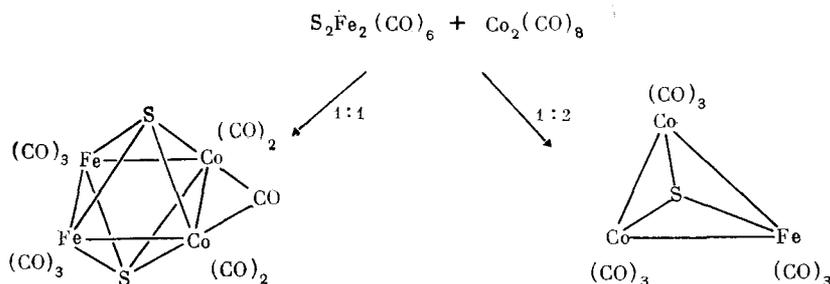
Аналогичного состава кластер-«бабочка», содержащий атомы молибдена, получен реакцией $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ [114]. Позже удалось выделить его изомер с плоским расположением четырех атомов металла и мостиковыми группами CO между атомами железа и молибдена [115]:



Четырехъядерный кластер сложного строения $\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_{14}$ образуется в реакции $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. В нем можно выделить металлоцепь MnFeFe с полумостиковой CO-группой между атомами железа. При этом тетрадентатный мостиковый атом серы, расположенный над плоскостью MnFe_2 , σ-связан с атомом марганца группировки $\text{Mn}(\text{CO})_5$ [116].



Реакция $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в эквимольных количествах при 20°C дает кластер $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}$ с плоско-квадратным металлоостовом. «Шапочные» атомы серы в кластере имеют тетраэдрическую координацию, а атомы кобальта дополнительно связаны мостиковой CO-группой [117]. Реакция $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ при комнатной температуре с избытком $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ идет с разрывом связей S—S и Fe—Fe, давая трехъядерный кластер $\text{FeCo}_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9$ [118]. Выход кластера повышается при УФ-облучении [106]. По данным рентгеноструктурного анализа этот диамагнитный 48-электронный кластер имеет металлотреугольный остов Co_2Fe с выравненными расстояниями M—M (2,550—2,556 Å), над которым расположен тридентатный атом серы (M—S 2,152—2,164 Å) [118].



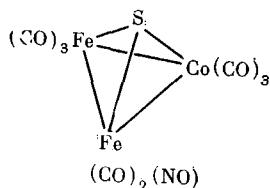
Диссоциация $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ на два фрагмента наблюдается также в реакции с $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, который изолюбален $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. При этом образуется металлотреугольный кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-S})$ [119]. По мнению авторов работы [120], образование кластеров с остовом Fe_2M_2 является общей стадией в реакциях биядерных комплексов металлов с $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, а далее идут процессы элиминирования и присоединения фрагментов ML или S, обеспечивающие разнообразие выделяемых структур.

Действием $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ на $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ в кипящем гексане получен кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ в виде двух изомеров (металлоцепь с центральным или концевым атомами родия) [121]. Наконец, трехъядерные кластеры без связей Fe—M получены реакцией $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $\text{L}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (L = PPh_3 ; M = Pt, Pd) [122]. Строение сульфидмостиковых кластеров $(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (M = Pt, Pd) предположено на основании рентгеноструктурных данных для селенсодержащего аналога $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (Fe—Fe 2,533; Pt—Fe 3,45 Å) [122]. Pd-содержащий комплекс также получается в реакции $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ или реакцией переметаллирования — замещением фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ в $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})_2$ при действии $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ с отщеплением FeCl_2 . Кластер не содержит связей Fe...Pd, атом Pd имеет плоско-квадратное окружение из атомов P (Pd—P 2,313 и 2,348 Å) и серы (Pd—S 2,305 и 2,326 Å). Плоскость PdS_2 перпендикулярна связи Fe—Fe (2,504 Å) [123].

1. Реакции железосодержащих сульфидмостиковых гетерометаллических кластеров

Кластер $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ в реакции с $\text{TГФ} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ способен координировать дополнительный фрагмент $\text{Cr}(\text{CO})_5$ через μ_4 -сульфидный мостик [124]. Аналогично реагируют смешаннолигандные кластеры $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S}) \cdot (\mu_3\text{-ER})(\text{CO})_9$ (R = алкил, арил; E = P, As) при 0°C с $(\text{TГФ})\text{M}(\text{CO})_5$

[125]. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что остов $\text{Fe}_3\text{S}(\text{ER})$ при $\text{ER} = \text{PCMe}_3$ не изменяется по сравнению с исходным кластером и фрагмент $\text{Cr}(\text{CO})_5$ или $\text{W}(\text{CO})_5$ остается на периферии молекулы, присоединяясь за счет достаточно длинной связи $\text{S} \rightarrow \text{M}$ ($\text{Cr}-\text{S}$ 2,428; $\text{W}-\text{S}$ 2,547 Å) [126]. Особый интерес представляют синтезы хиральных железосодержащих СГМК. Так, при реакции $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}^{2-}$ в CH_2Cl_2 выделен $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu\text{-S})^-$ в виде соли с катионом Et_4N^+ . Анион имеет треугольный металлоостов с «шапочным» атомом серы и превращается в нейтральный при нитрозилировании путем подкисления в присутствии нитрит-иона [127].

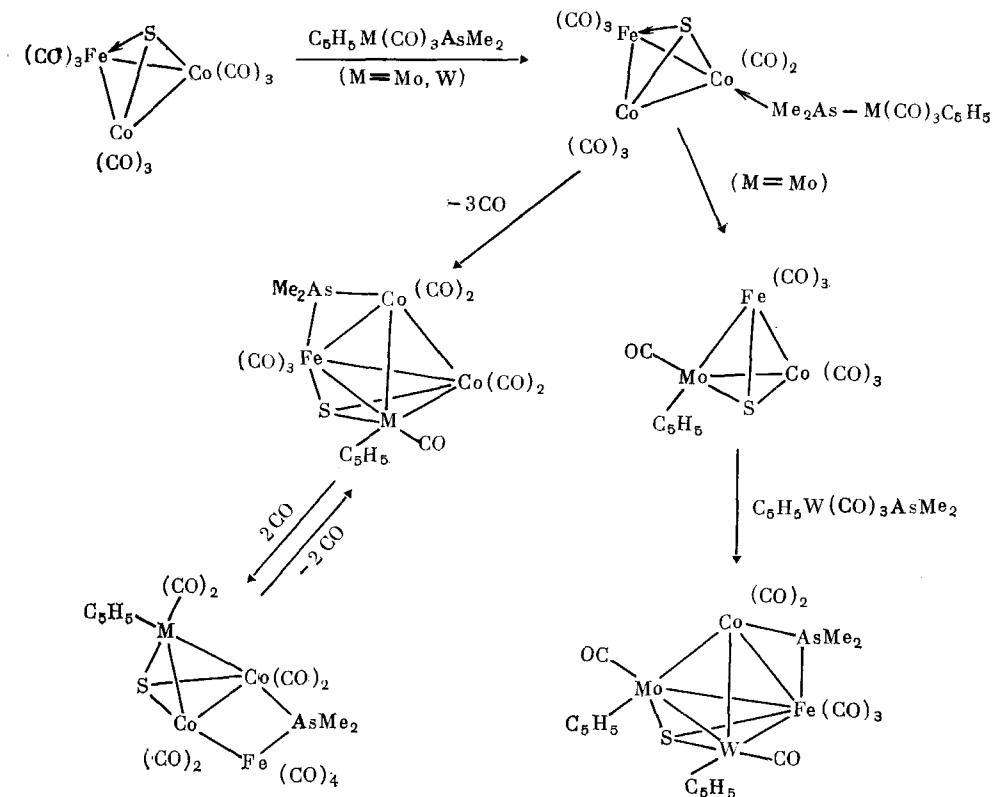


Второй путь к синтезу хиральных кластеров — получение сульфидвершинных тетраэдров, в основании которых лежит треугольник с тремя различными атомами металлов. Такие кластеры были впервые получены [128] в 1978 г. специально разработанной реакцией «переметаллирования» кобальтсодержащих кластеров под действием диметиларсенидных комплексов Mo, W и Fe [128]. Так, был синтезирован кластер $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3\text{-S})\text{FeCo}(\text{CO})_6$, замещение в котором одной CO у атома Co на хиральный лиганд (*R*)-*P*MePrPh дает диастереомеры кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMePrPh})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}(\text{CO})_3$, разделенные кристаллизацией ((*—*)*R* с т. пл. 119° С — менее растворим; (*+*)*S* с т. пл. 133° С — легко растворим). Затем соответствующие энантиомеры были получены при действии CO в условиях связывания фосфина иодистым метилом [129].

При переметаллировании выделены также интермедиаты, в которых фрагмент AsMe_2 присутствует в качестве мостиковой группировки, например, $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_8-\text{AsMe}_2-\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Дальнейшее элиминирование CO приводит к металлтетраэдрическим кластерам $\text{FeCo}_2\text{M}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-AsMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_8$, которые в свою очередь, могут обратимо присоединять 2 молекулы CO с разрывом двух связей Fe—M и Fe—Co, причем возникает новая система $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MFeCo}_2(\mu\text{-AsMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [130].

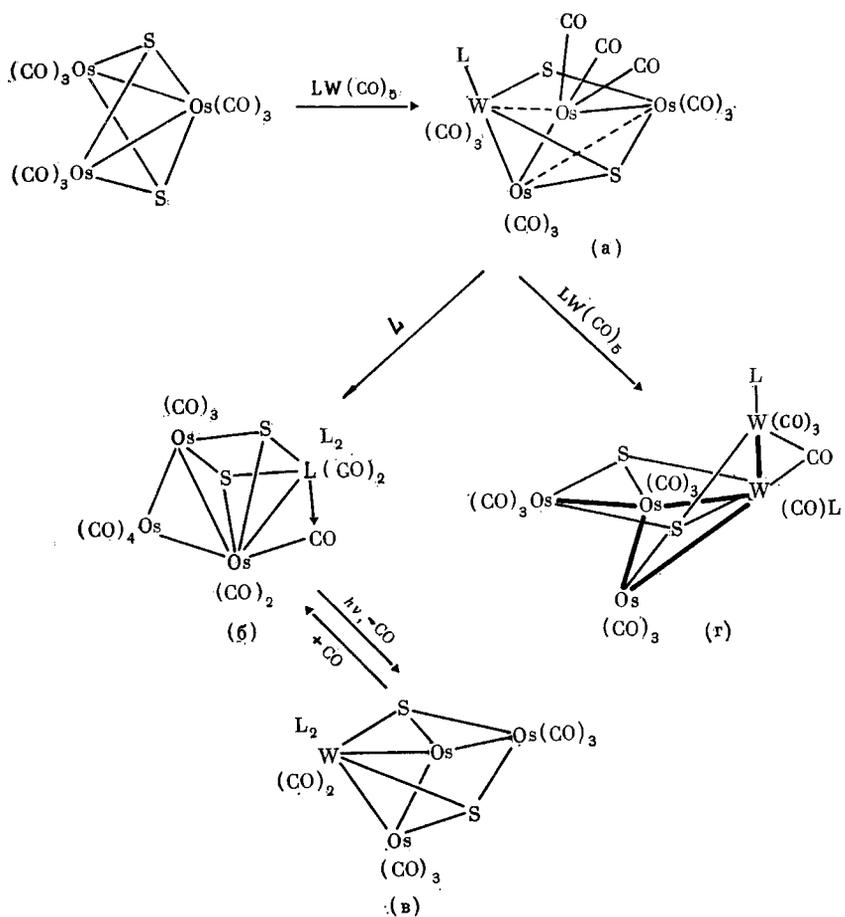
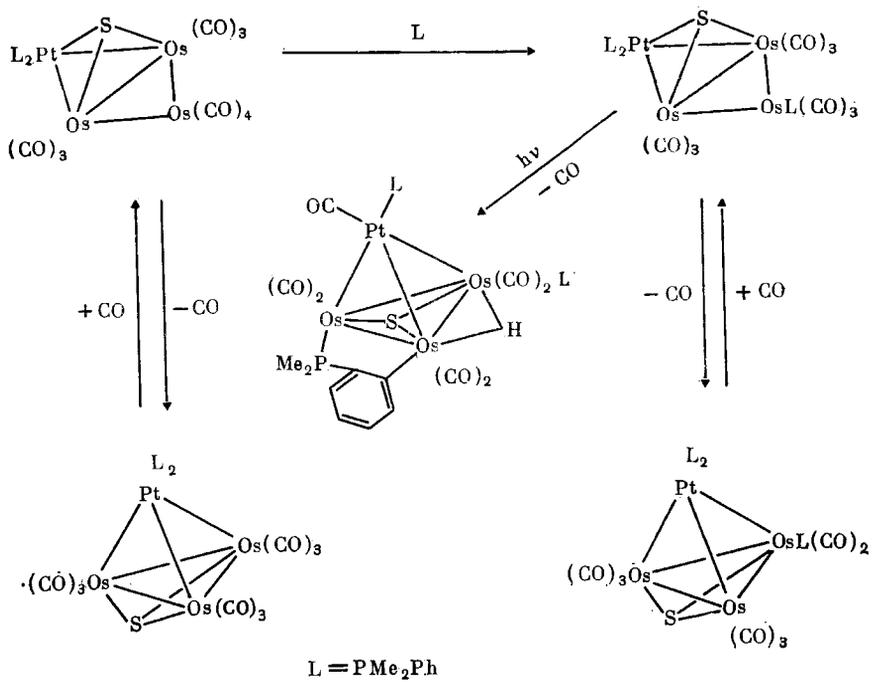
С другой стороны, с помощью аналогичных превращений, исходя из вышеописанного кластера $\text{FeCoMo}(\mu_3\text{-S})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_8$, был впервые получен кластер с четырьмя атомами различных металлов [131] (с. 327).

Аналогично реагируют кластеры, в которых атом железа заменен на атом рутения, например, $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$, полученный реакцией $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в присутствии EtSH при соотношении реагентов 3 : 1 : 3,5 в автоклаве под давлением H_2 и CO (60 и 140 атм соответственно) [132]. При действии металлоорганических арсинов $\text{Me}_2\text{AsM}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_5)$ (L) образуются кластеры $\text{RuCo}_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_{9-n}\text{AsMe}_2\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 1, 2$), которые при $n = 1$ существуют в виде двух изомеров, в которых лиганд L связан либо с атомом кобальта, либо с атомом рутения. При нагревании первого изомера в циклогексане в атмосфере CO ($T = 75 \div 85^\circ \text{C}$) отщепляется фрагмент $\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2$ и образуются хиральные кластеры $(\mu_3\text{-S})\text{RuCoM}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_8$, полученные также прямым переметаллированием в реакции $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ с $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M} \cdot (\text{CO})_3\}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [132]. Заменой одной группы CO на оптически активные фосфины (L') получены соответствующие диастереомеры $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoRuCo}(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7\text{L}'$, в которых L' связан с атомом кобальта [132].



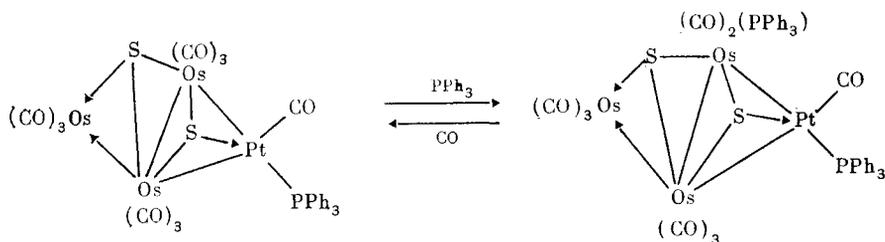
2. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе трехъядерных кластеров осмия

Описано использование трехъядерного кластера осмия $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S}) \cdot (\text{CO})_{10}$ как металлсодержащего лиганда при фотохимической реакции с $\text{W}(\text{CO})_6$ в гексане, дающей кластер $(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{W}(\text{CO})_5$ [133]. При этом группировка $\text{W}(\text{CO})_5$ находится на периферии молекулы ($\text{W}-\text{S}$ 2,550 Å) и структура остова Os_3S практически не меняется по сравнению с исходным кластером ($\text{Os}-\text{Os}$ 2,804 и 2,895 Å соответственно). Кластер $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-S})$ легко реагирует с $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ при 20° С, образуя четыре кластера: $\text{PtOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\mu_3\text{-S})$, $\text{PtOs}_3(\text{CO})_9(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \cdot (\mu_3\text{-S})$, $\text{PtOs}_3(\text{CO})_9(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\mu_3\text{-S})$ и $\text{PtOs}_3(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\mu_3\text{-S})$ [134]. Первый и второй кластеры с плоским металлоостовом PtOs_3 ($\text{Pt}-\text{Os}$ 2,768 и 2,838; $\text{Os}-\text{Os}$ 2,869 и 2,833—2,907 Å соответственно) изоэлектронны и имеют близкую геометрию, причем первый кластер переходит во второй при действии фосфина. Они легко декарбонилируются, давая третий и четвертый изоэлектронные кластеры, в которых содержится металлтетраэдрический остов PtOs_3 ($\text{Pt}-\text{Os}$ 2,740, 2,766 и 2,853; $\text{Os}-\text{Os}$ 2,770, 2,896 и 3,064 Å) с тридентатным атомом серы под треугольником Os_3 . Длительный фотолиз второго кластера приводит к образованию кластера с мостиковым гидридным атомом над стороной треугольного основания кластера Os_3 ($\text{Pt}-\text{Os}$ 2,684, 2,806 и 2,816; $\text{Os}-\text{Os}$ 2,837, 2,930 и 2,972 Å). При этом один из фосфиновых лигандов становится мостиковым между двумя атомами осмия за счет связей $\text{Os}-\text{P}$ и $\text{Os}-\text{C}_6\text{H}_4$ [134]. Кластер $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$, содержащий два сульфидных мостика, в формально аналогичной реакции с фосфинкарбонильным комплексом $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$) дает четыре кластера: $\text{LWOs}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_{12}$ (а), $\text{L}_2\text{WOs}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_{12}$ (б), $\text{L}_2\text{WOs}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_{11}$ (в) и $(\text{LW})_2\text{Os}_3(\mu_3\text{-S}) \cdot (\mu_4\text{-S})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{13}$ (г) [135].

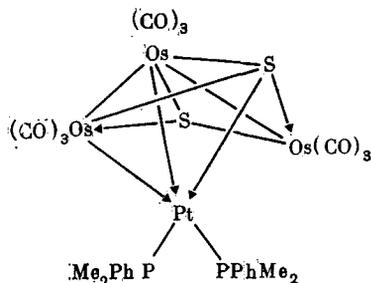


В трех из них (а), (в) и (г) в той или иной степени реализуется остов «металлобабочки» Os_3W с осевым расстоянием $Os-Os$ 2,963, 2,923 и 2,924 Å соответственно для (а), (в) и (г) и тридентатными мостиковыми атомами серы, расположенными между «крыльями» Os_3 и Os_2W . При этом в 64-электронном кластере (а) две противоположные связи $M-M$ в «крыльях» разрыхлены ($M-Os$ 3,050 и 3,054 Å). В изоэлектронном кластере (в) одно крыло WOs_2 содержит неэквивалентные связи $W-Os$ (2,814 и 3,016 Å), а во втором крыле отсутствует одна связь $Os-Os$ (2,829 и 3,813 Å). Наконец, в кластере (г) общая геометрия остова-«бабочки» близка к (в), однако при этом атом W связывается со вторым атомом вольфрама короткой связью (2,711 Å), поддержанной мостиковой группой CO , а один из мостиковых атомов серы становится тетрадентатным. В этой ситуации расстояние $Os-W$ (в крыле Os_2W) укорачивается до 2,703 Å (второе расстояние 2,991 Å). На основании анализа геометрии и данных ЯМР-спектроскопии авторы предполагают существование (г) в двух изомерных формах с кратными связями $W=W$ и $Os=W$. Четвертый кластер (б) имеет плоскую геометрию ромбообразного металлоостова Os_3W с короткими связями $Os-Os$ (2,895 и 2,887 Å), $Os-W$ (3,044 Å) и большим расстоянием $W \dots Os$ (3,612 Å). В этом случае атомы серы, оставаясь тридентатными, связывают два атома осмия и атом вольфрама [135].

Дисульфидный кластер $Os_3(CO)_9(\mu_3-S)_2$ реагирует также с $Pt(PPh_3)_4$ или $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ с образованием изоэлектронных кластеров $PtOs_3(CO)_{11-n}(PPh_3)_nS_2$ ($n=1, 2$), переходящих друг в друга при действии фосфина или CO соответственно [135].



Оба кластера содержат плоский металлоостов Os_3Pt с металлотреугольным фрагментом Os_2Pt ($Os-Pt$ 2,858—2,905, и 2,868—2,904 Å; $Os-Os$ 2,990 и 2,998 Å соответственно) и одним атомом Os , который связан с Os_2Pt за счет одной прямой связи $Os-Os$ и одной связи $Os-S$ ($Os-Os$ 2,826 и 2,819; $Os-S$ 2,399 и 2,403 Å соответственно) [136]. Если PPh_3 в комплексе Pt заменить на PMe_2Ph , то в $Os-Pt$ -содержащем кластере $(PMe_2Ph)_2PtOs_3(\mu_3-S)(CO)_9$ оба фосфиновых лиганда связываются с атомом Pt , будучи неэквивалентными [137].

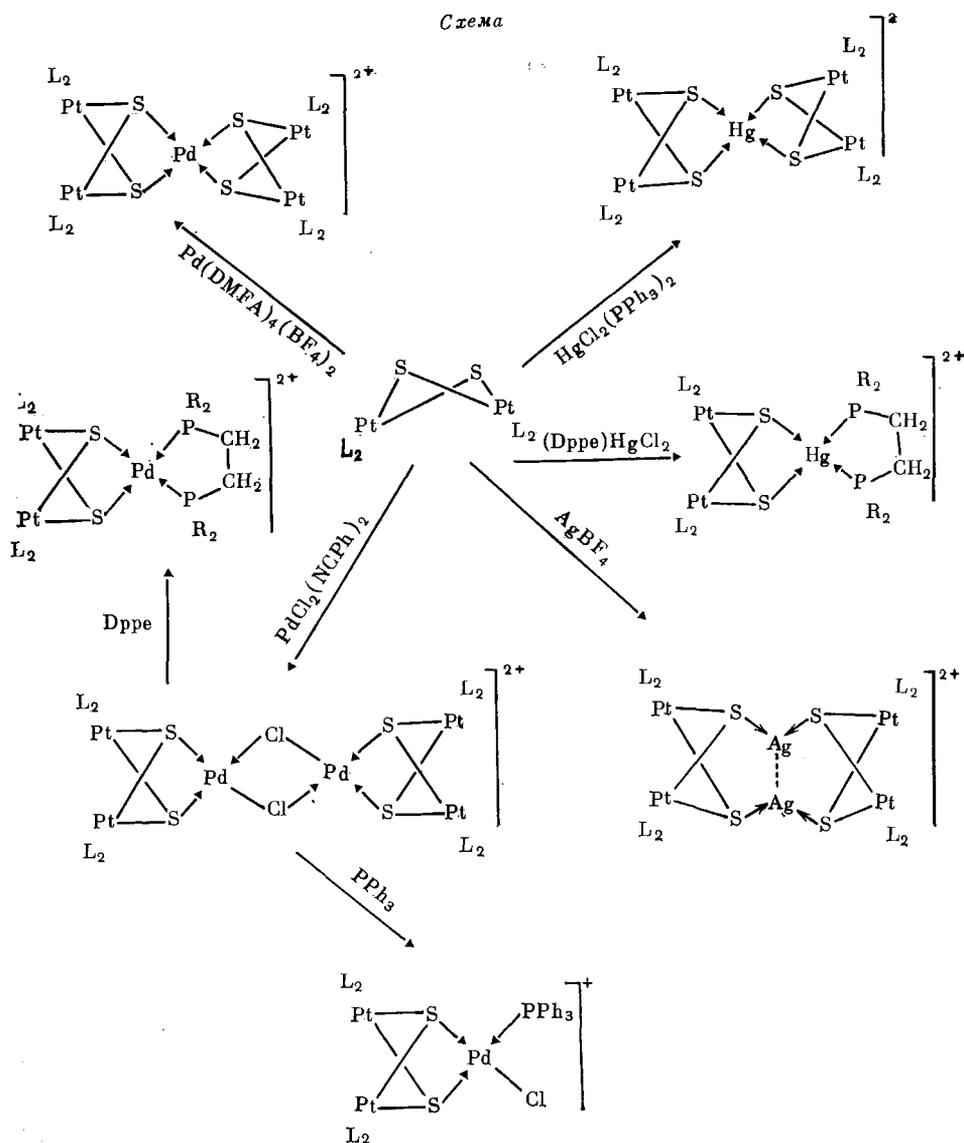


Хотя атом платины образует прочные связи лишь с двумя соседними атомами Os ($Os-Pt$ 2,789 и 2,936 Å), в растворе (по данным ЯМР) наблюдается миграция Pt по всем атомам Os , причем всегда сохраняется связь $Pt-(\mu_4-S)$ [137].

3. Сульфидмостиковые гетерометаллические кластеры на основе платиносодержащих комплексов

В комплексе $(S)_2Pt_2L_4$ ($L=PPh_3$) реализуется остов «бабочки» Pt_2S_2 [138], однако здесь нет ни связей S—S ($S \dots S$ 3,1 Å), ни связи Pt—Pt [139]. При этом атомы платины(II) имеют традиционное плоско-квадратное окружение из двух атомов серы и двух атомов фосфора. В результате фосфиновые лиганды направлены в сторону от сульфидных мостиков, не препятствуя координации по ним атомов металла.

Хелатная координация только за счет сульфидных мостиков без образования новых связей M—M наблюдается при использовании $L_4Pt_2(\mu-S)_2$ как металлсодержащего лиганда. Комплекс реагирует с различными моноядерными соединениями палладия и дает, в зависимости от условий реакции, СГМК с числом ядер от 3 до 6 [139]. На схеме также приведены продукты реакций $L_4Pt_2(\mu-S)_2$ с соединениями ртути [139] и серебра [140]. По данным рентгеноструктурного анализа, пентаядерный кластер $L_8Pt_4(\mu_3-S)_4Pd^{2+}$ ($L=PPh_3$) не содержит связей M—M ($M \dots M$ более 3,15 Å). При этом атом палладия имеет плоско-квадратное окружение из 4 атомов серы ($Pd-S$ 2,348; $Pt-S$ 2,344—2,351 Å), в результате чего все пять атомов металла находятся в одной плоскости (среднее отклонение $\pm 0,088$ Å) [139].



В шестиядерном $\text{Ag}_2\text{Pt}_4(\mu_3\text{-S})_4\text{L}_8^{2+}$ два фрагмента $\text{L}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$ ($\text{Pt} \dots \text{Pt}$ 3,278 и 3,350 Å) связаны двумя атомами серебра (в плоско-тригональном окружении из атомов серы) ($\text{Ag}-\text{S}$ 2,381—2,399; $\text{Pt}-\text{S}$ 2,350—2,374 Å), которые находятся между собой на довольно коротком расстоянии (2,815 Å). При этом расстояния $\text{Ag} \dots \text{Pt}$ (3,450—3,905 Å) обозначают отсутствие связей между этими атомами [140].

ЛИТЕРАТУРА

1. Transition Metal Clusters/Ed. by Johnson B. F. G. Chichester: Wiley, 1980.
2. Muetterties E. L.//Bull. Soc. chim. Belg. 1975. V. 84. P. 959.
3. Roberts D. A., Geoffray G. L.//Comprehensive Organometallic Chemistry/Ed. by Stone F. G. A. et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 6. Ch. 40. P. 763.
4. Gladfelter W. L., Geoffray G. L.//Adv. Organometal. Chem. 1980. V. 18. P. 207.
5. Muller A., Dieman E., In: Transition Metal Chemistry—Current problems of general, biological and catalitical relevance.—Ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1981, P. 221.
6. Baltzer P. K., Wojtowicz P. J., Robbins M., Lopatin E.//Phys. Revs. 1966. V. 151. P. 367.
7. Banks C. K., Kammerdiner L.//J. Sol. State Chem. 1975. V. 15. P. 271.
8. Stone F. G. A.//Phil. Trans. Royal Soc. London. 1982. V. 308A, P. 87.
9. Gubin S. P.//Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 567.
10. Vahrenkamp H.//Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1982. V. 308A. P. 17.
11. Blumhofer R., Vahrenkamp H.//Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 683.
12. Do Y., Simhon E. D., Holm R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6731.
13. Do Y., Simhon E. D., Holm R. H.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4635.
14. Lauher J. W., Hoffmann R.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 1729.
15. Douglas W. R., Green M. L. H., Prout C. K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 896.
16. Prout K., Crytchley S. R., Reeds G. V.//Acta Crystallogr. 1974. V. 30B. P. 2305.
17. Bolinger C. M., Weatherill T. D., Rauchfuss T. B. et al.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 634.
18. Bolinger C. M., Rauchfuss T. B., Rheingold A. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6321.
19. Bolinger C. M., Rauchfuss T. B., Rheingold R. L.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1551.
20. Bolinger C. M., Rauchfuss T. B., Wilson S. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7313.
21. Rauchfuss C. M., Weatherill T. D., Wilson S. R., Zebrowski J. P.//Ibid. 1983. V. 105. P. 6508.
22. Chu C. T.-W., Dahl L. F.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 3245.
23. Brunner H., Wachter J., Guggolz E., Ziegler M. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1765.
24. Brunner H., Kauermann H., Meier W., Wachter J.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 263. P. 183.
25. Brunner H., Wachter J.//Ibid. 1982. V. 240. P. C41.
26. Brunner H., Meier W., Wachter J. et al.//Z. Naturforsch., 1985. B. 40b. S. 923.
27. Brunner H., Kauermann H., Wachter J.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 265. P. 189.
28. Пасынский А. А., Еременко И. Л., Оразсахатов Б. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 733.
29. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Rakitin Yu. V. et al.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 165. P. 57.
30. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Rakitin Yu. V. et al.//Ibid. 1983. V. 248. P. 309.
31. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Gasanov G. Sh. et al.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 775.
32. Басоло Ф., Пирсон В. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
33. Пасынский А. А., Еременко И. Л., Оразсахатов Б., Калинин В. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1227.
34. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Rakitin Yu. V. et al.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 210. P. 377.
35. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhato B. et al.//Ibid. 1981. V. 214. P. 351.
36. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhato B. et al.//Ibid. 1981. V. 216. P. 211.
37. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhato B. et al.//Ibid. 1981. V. 210. P. 385.
38. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhato B. et al.//Ibid. 1984. V. 270. P. 53.
39. Еременко И. Л. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1985.
40. Bidinosti B. A., McIntyre N. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. P. 1.
41. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Ellert O. G. et al.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 234. P. 315.
42. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Orazsakhato B. et al.//Ibid. 1981. V. 214. P. 367.
43. Eremenko I. L., Pasyanski A. A., Gasanov G. Sh. et al.//Ibid. 1984. V. 275. P. 71.
44. Eremenko I. L., Pasyanski A. A., Orazsakhato B. et al.//Inorg. chim. acta. 1983. V. 73. P. 225.
45. Blake A. B., Yavari A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1247.
46. Pasyanski A. A., Eremenko I. L., Gasanov G. Sh. et al.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 276. P. 349.

47. Eremenko I. L., Pasynskii A. A., Gasanov G. Sh. et al.//Ibid. 1984. V. 275. P. 183.
48. Pasynskii A. A., Eremenko I. L., Orazsakhatorov B. et al.//Ibid. 1984. V. 269. P. 147.
49. Brunner H., Meier W., Wachter J. et al.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1107.
50. Rajan O. A., McKenna M., Noordik J. et al.//Ibid. 1984. V. 3. P. 831.
51. Rakowski DuBois M., DuBois D. L., VanDerveer M. C., Haltiwanger R.//Inorg. Chem. 1984. V. 20. P. 3064.
52. Vahrenkamp H.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975. V. 14. P. 322.
53. Brunner H., Kauermann H.//Angew. Chem. 1983. B. 95. S. 567; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983. V. 22. P. 549.
54. Brunner H., Janietz N., Wachter J. et al.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 122.
55. Rakowski DuBois M., VanDerveer M. C., DuBois D. L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7456.
56. Cowens B., Noordik J., Rakowski DuBois M.//Organometallics, 1983. V. 2. P. 931.
57. Curtis M. D., Williams P. D.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2661.
58. Brunner H., Kauermann H., Klement U. et al.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 122.
59. Halbert Th. R., Cohen S. A., Stiefel E. I.//Organometallics, 1985. V. 4. P. 1689.
60. Lu S., Okura N., Yoshida T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7470.
61. Oisuka S., Kamata M.//Molybdenum chemistry of biological significance/Eds. Newton W. E. et al. New York — London: Plenum Press, 1981. P. 229.
62. Kanatzidis M. G., Coucouvanis D. C.//Acta Crystallogr. 1983. V. 39C. P. 835.
63. Muller A., Diemann E., Jostas R.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 934.
64. Coucouvanis D. C.//Accounts Chem. Res. 1981. V. 20. P. 2.
65. Coulton R.//Coord. Chem. Rev. 1985. V. 62. P. 145.
66. Sarkar S., Mishra S. B. S.//Ibid. 1984. V. 59. P. 239.
67. Binnic W. P., Redman M. J., Mallic W. J.//Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1449.
68. Muller A., Menge R.//Z. anorg. und allg. Chem. 1972. B. 393. S. 259.
69. Acott S. R., Garner C. D., Nicholson J. R., Clegg W.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 713.
70. Kinsch E. M., Stephan D. W.//Inorg. chim. acta. 1985. V. 96. P. L87.
71. Muller A., Bogge H., Schimanski U.//Ibid. 1983. V. 69. P. 5.
72. Clegg W., Garner C. D., Nicholson J. R.//Acta Crystallogr. 1983. V. 39C. P. 552.
73. Polwin C., Manoli J. M., Salis M., Secheresse F.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 83. P. L19.
74. Nicholson J. R., Flood A. C., Garner C. D., Clegg W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1179.
75. Muller A., Bogge H., Schimanski U.//Inorg. chim. acta, 1980. V. 45. P. L249.
76. Muller A., Dommrose A. M., Romer C. et al.//Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 1119.
77. Zhuang B., McDonald J. W., Newton W. E.//Inorg. chim. acta. 1983. V. 77. P. L221.
78. Coucouvanis D., Stremple P., Simhimon E. D. et al.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 293.
79. DuPreez J. G. H., Gerber T. I. A.//Inorg. chim. acta. 1985. V. 110. P. 59.
80. Muller A., Sarkar S.//Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 748.
81. Coucouvanis D., Simhon E. D., Baenziger N. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6644.
82. Pan W.-H., Johnston D. C., McKenna S. et al.//Inorg. chim. acta. 1985. V. 97. P. L17.
83. Muller A., Mohan N., Bogge H.//Z. Naturforsch., 1978. B. 33B. S. 978.
84. Muller A., Hellman W., Bogge H. et al.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. V. 21. P. 860.
85. Muller A., Dieman E., Jostas R., Bogge H.//Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 957.
86. Holm R. H.//Chem. Soc. Rev. 1981. V. 10. P. 455.
87. Averill B. A.//Struct. Bonding. Berlin: Springer Verlag, 1983. V. 53. P. 59.
88. Schultz F. A., Gheller S. F., Burgess B. K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5364.
89. Wolff T. E., Berg J. M., Warrick C. et al.//Ibid. 1978. V. 100. P. 4630.
90. Wolff T. E., Berg J. M., Hodgson K. O. et al.//Ibid. 1979. V. 101. P. 4140.
91. Wolf T. E., Berg J. M., Power P. P. et al.//Ibid. 1979. V. 101. P. 5454.
92. Wolff T. E., Power P. P., Frankel R. B., Holm R. H.//Ibid. 1980. V. 102. P. 4694.
93. Christon G., Garner C. D., Mabbs F. E., King T. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 740.
94. Acott S. R., Christon G., Mabbs F. E., et al.//Inorg. chim. acta. 1979. V. 35. P. L337.
95. Christon G., Garner C. D., Mabbs F. E., Drew M. G. B.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 91.
96. Wolff T. E., Berg J. M., Power P. P., et al.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 430.
97. Kovacs J. A., Bashkin J. K., Holm R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1784.
98. Winter A., Huttner G., Zsolnai L., et al.//Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 986.
99. Winter A., Zsolnai L., Huttner G.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 269. P. C29.
100. Vahrenkamp H.//Chem. Ber. 1970. B. 103. S. 3580.
101. Vergamini F. J., Vahrenkamp H., Dahl L. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6326.
102. Muller A., Vahrenkamp H.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 2322.
103. Kury R., Vahrenkamp H.//J. Chem. Res. 1982. V. (S)31. P. M(0417).
104. Haines R. J., Mason R., Zubieta J. A., Nolte C. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 990.
105. Schroeder N. C., Richardson J. W., Wang S.-L., et al.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1226.

106. Seyferth D., Henderson R. S.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 204. P. 333.
107. Keller E., Vahrenkamp H.//Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 1111.
108. Bruce M. I.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 257. P. 417.
109. Hieber W., Gruber J.//Z. anorg. und allg. Chem. 1958. B. 296. S. 91.
110. Wei C. H., Dahl L. F.//Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1.
111. Teo B. K., Hall M. B., Fenske R. F., Dahl L. F.//Ibid. 1975. V. 14. P. 3103.
112. Dekock R. L., Baerends E. F., Hengelmolen R.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 288.
113. Braunstein P., Tiripicchio A., Tiripicchio-Camellini M., Sappa E.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 3586.
114. Braunstein P., Jud J. M., Tiripicchio A., et al.//Angew. Chem. 1982. V. 94. P. 318.
115. Williams P. D., Curtis M. D., Duffy D. N., Butler W. D.//Organometallics. 1982. V. 2. P. 165.
116. Seyferth D., Henderson R. S., Fackler J. P., Mazany A. M.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 213. P. C21.
117. Vahrenkamp H., Wuoherer E. J.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 373.
118. Stevenson D. L., Wei C. H., Dahl L. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6027.
119. Braunstein P., Sappa E., Tiripicchio A., Tiripicchio-Camellini M.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 45. P. L191.
120. Bogan L. E., Rauchfuss T. B., Rheingold A. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3843.
121. Lesch D. A., Rauchfuss T. B.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1854.
122. Day V. W., Lesch D. A., Rauchfuss T. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1290.
123. Еременко И. Л., Оразсахатов Б., Абдуллаев А. С. и др.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Менделеева. 1987. Т. 32. С. 109.
124. Richter E., Vahrenkamp H.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 444.
125. Winter A., Jibril I., Huttner G.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 247. P. 259.
126. Fackler J. P., Mazany A. M., Seyferth D., et al.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 82. P. 31.
127. Marko L.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 213. P. 271.
128. Richter F., Vahrenkamp H.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 864.
129. Richter F., Vahrenkamp H.//Angew. Chem. 1980. V. 92. P. 66.
130. Richter F., Vahrenkamp H.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 756.
131. Richter F., Vahrenkamp H.//Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 566; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. P. 531.
132. Roland E., Vahrenkamp H.//Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 1039.
133. Adams R. D., Horvath I. T., Wang S.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1728.
134. Adams R. D., Hor T. S. A.//Ibid. 1984. V. 23. P. 4723.
135. Adams R. D., Horvath I. T., Mathur P.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6296.
136. Adams R. D., Hor T. S. H., Horvath I. T.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 4733.
137. Adams R. D., Wang S.//Ibid. 1985. V. 24. P. 4449.
138. Ugo R., LaMonica G., Cenini S. et al.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 522.
139. Briant C. F., Hor T. S. A., Nowells N. D., Mingos D. M. P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1118.
140. Briant C. E., Hor T. S. A., Nowells N. D. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 256. P. C15.

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