

Халькогенидные кластеры металлов 5–7 групп

В.Е.Федоров, Ю.В.Миронов, Н.Г.Наумов, М.Н.Соколов, В.П.Федин

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383)330–9489

Проанализированы современное состояние и перспективы развития химии халькогенидных кластеров металлов 5–7 групп Периодической системы. Рассмотрены основные структурные типы, методы синтеза, реакционная способность и возможности применения халькогенидных кластеров ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама и рения с нуклеарностью три и выше. Библиография — 363 ссылки.

Оглавление

I. Введение	571
II. Основные структурные типы халькогенидных кластеров	572
III. Методы синтеза халькогенидных кластеров	581
IV. Реакционная способность халькогенидных кластеров	584
V. Перспективы применения халькогенидных кластеров	589
VI. Заключение	590

I. Введение

Успехи химии второй половины XX в. в значительной степени связаны с созданием фундаментальных основ химии кластерных соединений. В 1964 г. Ф.Коттон ввел понятие «кластер» (cluster — гроздь, рой, скопление) для обозначения веществ, молекулы которых содержат остов из атомов металлов, соединенных связями металл–металл.¹ Становление химии кластеров явилось революционным этапом в химии координационных соединений.² Среди разнообразных типов кластерных соединений особое место занимают комплексы, в которых металлокластеры координированы халькогенидными или полихалькогенидными лигандами. Халькогенидные кластеры являются типичными примерами так называемых неорганических, или высоковалентных, кластеров и наиболее характерны для 4d- и 5d-металлов 5–7 групп Периодической системы. В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза, строение и свойства сульфидных,

селенидных и теллуридных кластерных соединений ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама и рения с нуклеарностью металлокластеров от трех и выше.

Данный обзор приурочен к юбилею Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, и в этом есть глубокий смысл: с момента организации института и по сегодняшний день здесь проводятся систематические исследования халькогенидных кластерных комплексов переходных металлов, в результате которых открыто несколько ключевых типов халькогенидных кластеров. В середине 1960-х гг. в ИНХ СО РАН были получены трехъядерные комплексы молибдена $\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^{3,4} что положило начало широким исследованиям треугольных халькогенидных кластеров, и было установлено существование низших халькогенидов молибдена типа Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$).^{5,6} которые явились родоначальниками обширной группы родственных тройных кластерных соединений, позднее получивших в литературе название фаз Шверрёля (эти соединения также интенсивно исследовались в связи с их сверхпроводящими свойствами).⁷ Среди пионерских работ, выполненных в ИНХ СО РАН, можно назвать исследования по гекса- и тетраядерным кластерным соединениям рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$,⁸ $\text{Re}_6\text{Q}_4\text{X}_{10}$,⁹ $\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{TeX}_2)_4\text{X}_8$ (см.¹⁰) и халькоцианидным комплексам $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (см.¹¹) и $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (см.¹²), а недавно были открыты новые типы квадратных кластеров ванадия и тантала — $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ (см.¹³) и $\text{Ta}_4\text{Q}_9\text{X}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$)¹⁴ — и получены уникальные 12-ядерные кластеры рения с внедренным атомом углерода $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-/-6-}$ (см.¹⁵).

Халькогенидные кластеры переходных металлов 5–7 групп получают в основном высокотемпературным синтезом. Как правило, такие кластеры имеют полимерную структуру, поэтому они нерастворимы, обладают низкой реакционной способностью и их химические свойства долгое время не удавалось изучить. Прорыв в этой области был сделан после того, как были найдены¹⁶ способы перевода полимерных кластерных комплексов в молекулярные рас-

В.Е.Федоров. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383)330–9253, e-mail: fed@che.nsk.su

Ю.В.Миронов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза кластерных соединений и материалов того же института. Телефон: (383)330–9253, e-mail: yuri@che.nsk.su

Н.Г.Наумов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (383)330–9253, e-mail: naumov@che.nsk.su

М.Н.Соколов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (383)339–1845, e-mail: caesar@che.nsk.su

В.П.Федин. Доктор химических наук, профессор, директор того же института. Телефон: (383)330–9490, e-mail: cluster@che.nsk.su

Область научных интересов авторов: химия кластерных соединений, супрамолекулярная химия, координационные полимеры.

Дата поступления 2 апреля 2007 г.

творимые комплексы путем введения новых лигандов. Кроме того, было осуществлено замещение атомов кластерного ядра, включая получение гетерометаллических кластеров. Были открыты новые неорганические лиганды (SSe^{2-} , STe^{2-} , TeCl_2 , TeBr_2 , TeI_2 , Te_6), не известные ранее в координационной химии. Большинство исследований по теллурсодержащим кластерным комплексам также выполнено в ИХХ СО РАН.^{11, 17–20}

В настоящем обзоре мы подводим итоги сорокалетнего развития химии халькогенидных кластеров металлов начала переходных рядов. Особое внимание уделено новым направлениям в химии этого класса соединений, возникшим в последние годы, а также перспективам дальнейшего развития фундаментальных исследований и практического использования данных соединений.

II. Основные структурные типы халькогенидных кластеров

1. Треугольные кластеры с кластерным ядром M_3Q_4

Кластерное ядро $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3$ содержит треугольный металлокластер M_3 , который координирует четыре халькогенидных лиганда Q (один $\mu_3\text{-Q}$ и три $\mu_2\text{-Q}$). Кластерные комплексы с ядром M_3Q_4 наиболее характерны для молибдена, вольфрама, рения, в то время как для металлов 5 группы (V, Nb, Ta) подобные комплексы нетипичны и представлены лишь сульфидными кластерами ванадия $[\text{V}_3\text{S}_4(\text{edt})_3]^{3-}$ (H_2edt — этан-1,2-дитиол)²¹ и ниобия $[\text{Nb}_3\text{SO}_3(\text{NCS})_9]^{6-}$ (см.²²). Известны многочисленные примеры сульфидных и селенидных кластеров молибдена и вольфрама, но лишь один теллуридный кластер — $[\text{Mo}_3\text{Te}_4((\text{Pr}^i\text{O})_2\text{PS}_2)_3(\mu\text{-}o\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{PBu}_3^{\text{H}})]$.²³

В треугольных кластерах с числом валентных электронов, доступных для участия в образовании связей металл–металл (N_e), равном 6 (т.е. три двухэлектронные связи), ионы металлов имеют электронную конфигурацию d^2 . Соответственно, заряд кластерного ядра $\text{M}_3\text{Q}_4^{n+}$ определяется положением металла в Периодической системе: для V и Nb $n = 1$, для Mo и W $n = 4$, для Re $n = 7$. Длины связей M–M отвечают одинарным связям. Кроме того, в случае монодентатных лигандов каждый атом металла координирует три лиганда; типичными примерами могут служить анионные комплексы с однозарядными ацидолигандами $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{L}_9]^{5-}$, где L — цианид,²⁴ тиоцианат,^{25–29} формиат³⁰ и др. В таких комплексах имеется два типа лигандов L: находящиеся в *цис*- и *транс*-положении к лиганду $\mu_3\text{-Q}$. Примером кластерных комплексов с нейтральными лигандами являются хорошо изученные аквакомплексы молибдена и вольфрама $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (M = Mo, W; Q = S, Se) (рис. 1).^{25, 31, 32}

В кластерных комплексах $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ присутствуют одновременно бидентатные ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) и монодентатные (H_2O) лиганды, при этом монодентатные лиганды располагаются только в *транс*-положении к $\mu_3\text{-Q}$ (рис. 2).^{33–35} Комплексы с хелатирующими O-, N-, P- и S-

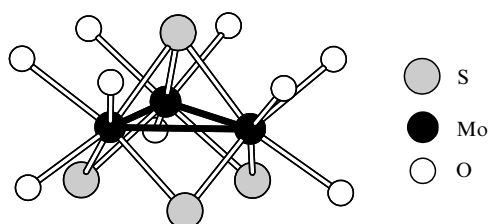


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$.

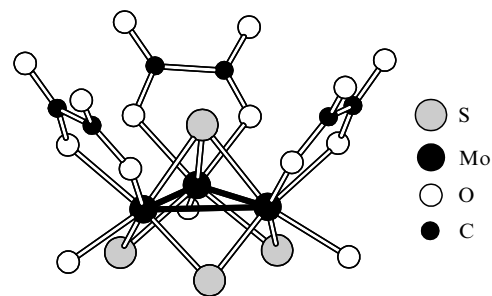


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$.

донорными лигандами наиболее распространены среди треугольных кластерных соединений. К ним относятся комплексы с оксалатными,^{33–35} иминодиацетатными,³⁶ нитрилотриацетатными,^{25, 37, 38} триэтилтетраамингексаацетатными³⁹ и другими лигандами. Известно также большое число комплексов с фосфиновыми лигандами. Объемные монодентатные фосфиновые лиганды, как правило, координируются в *транс*-положениях к халькогенидному μ_3 -лиганду, как, например, в $(\text{HPeEt}_3)[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_3]$ ⁴⁰ (рис. 3). В комплексах с бидентатными фосфинами, в отличие от оксалатных комплексов, один атом фосфора находится в *транс*-положении, а другой в *цис*-положении к халькогенидному μ_3 -лиганду, что приводит к хиральности образующихся кластерных катионов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ и $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$ (M = Mo, W; X = Cl, Br; dmpe — 1,2-бис-(диметилфосфино)этан, dppe — 1,2-бис-(дифенилфосфино)-этан) (рис. 4).^{18, 41}

В парамагнитном восстановленном электроноизбыточном комплексе $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_2(\text{PEt}_3)]$ ($N_e = 7$) связи Mo–Mo (2.807 Å) в кластере $\text{Mo}_3\text{S}_4^{3+}$ несколько длиннее,

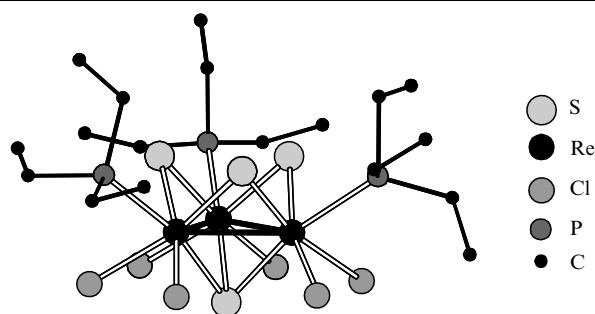


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_3]^-$.

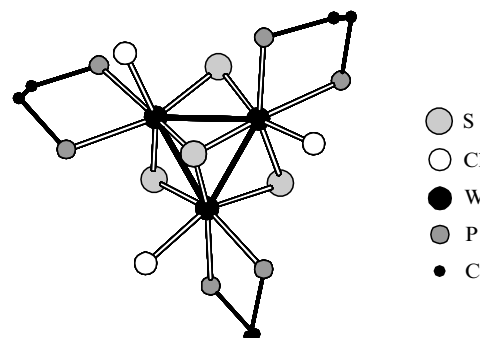
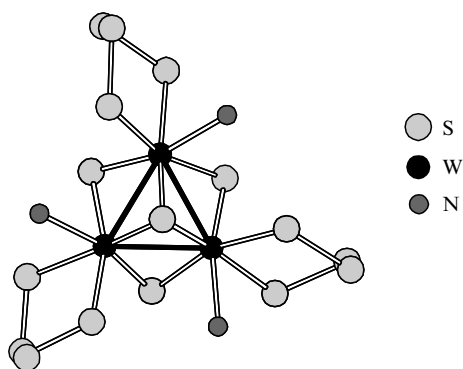


Рис. 4. Структура комплекса $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ (фенильные группы не показаны).

Рис. 5. Строение комплекса $[W_3S_4(S_4)_3(NH_3)_3]^{2-}$.

чем в фосфиновых аналогах с кластерным ядром $Mo_3S_4^{4+}$ (2.776 Å).^{42, 43}

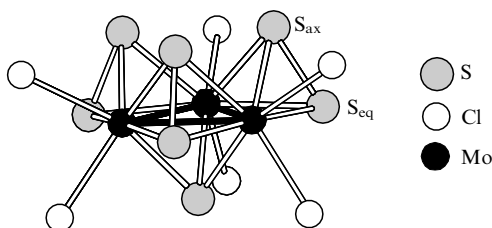
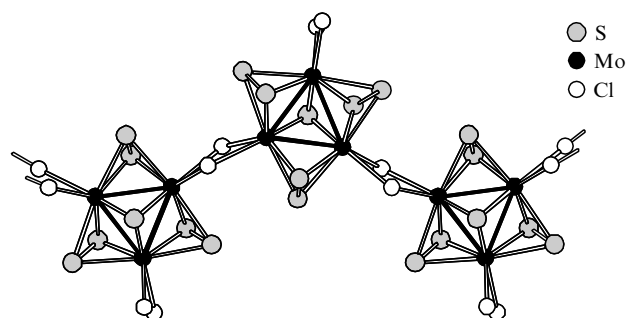
Соединения с S-донорными лигандами также достаточно многочисленны. В их число входят дитиофосфатные, дитиолатные, дитиофосфинатные и дитиокарбаматные комплексы.¹⁸ В соединении $(NH_4)_2[W_3S_4(S_4)_3(NH_3)_3] \cdot H_2O$ тетра-сульфидный лиганд координирован бидентатно и еще одно координационное место у атома вольфрама занято молекулой аммиака (рис. 5).⁴⁴

2. Треугольные кластеры с кластерным ядром M_3Q_7

В этом структурном типе, наиболее характерном для молибдена и вольфрама, металлокластер M_3 координирует один халькогенидный μ_3 -лиганд и три дихалькогенидных μ_2 -лиганда $M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3$ (рис. 6).

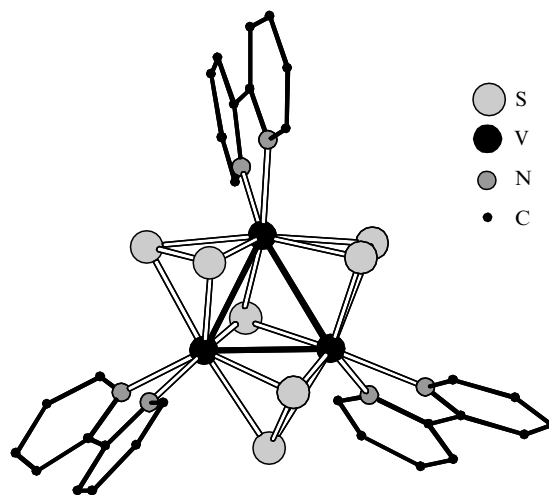
Бидентатно-мостиковые дихалькогенидные лиганды асимметрично координированы к связям металл–металл по $\mu_2-\eta^2:\eta^2$ -типу, что приводит к структурной и химической неэквивалентности атомов халькогена этих лигандов. Так, в $(Ph_4P)_2[Mo_3S_7Cl_6]$ расстояния $Mo-S_{eq}$ и $Mo-S_{ax}$ равны 2.485 и 2.391 Å соответственно.⁴⁵ Силовая постоянная связи $Mo-S_{eq}$ также меньше,⁴⁶ и экваториальные атомы серы оказываются весьма лабильными в реакциях замещения и элиминирования халькогена,^{44, 47–49} что позволяет провести их селективное замещение атомами селена с образованием кластерного ядра $Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3$.⁴⁷ Другой особенностью ядра M_3Q_7 является его склонность к специфическим невалентным взаимодействиям типа $M_3Q_7 \cdots Y$, при которых реализуются короткие контакты между аксиальными атомами халькогена и атомом Y; в качестве Y могут выступать галогенид- или халькогенид-ионы. Эти взаимодействия можно описывать как электростатические или как перенос электронной плотности от μ_3-Y на σ^* -орбиталь дихалькогенидного лиганда Y_2^{2-} (см.⁵⁰).

Впервые соединения с ядром M_3Q_7 были синтезированы в виде полимерных халькогалогенидов $Mo_3Q_7X_4$ ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$).^{3, 4} В этих соединениях кластерные ядра M_3Q_7 связаны друг с другом мостиковыми атомами галогенов в

Рис. 6. Строение комплекса $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3Cl_6]^{2-}$.Рис. 7. Строение полимера $Mo_3S_7Cl_4$.

бесконечные зигзагообразные цепочки (рис. 7). В настоящее время известно большое число комплексов, содержащих анионы $[M_3Q_7X_6]^{2-}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I, NCS$).¹⁸ Комплексы с N-донорными лигандами немногочисленны. Получены комплексы с анилином $[Mo_3S_7Br_3 \cdot (PhNH_2)_3]^+$,⁵¹ пиридином,⁵² 1,10-фенантролином $[M_3Se_7 \cdot (phen)_3]^{4+}$ (см.⁵³) и этилендиамином.⁵⁴ Напротив, кластерные соединения, в которых ядра M_3Q_7 координируют S-донорные лиганды, достаточно многочисленны и включают комплексы с различными тиолигандами: полисульфидными $[Mo_3S_7(S_2)_3]^{2-}$, дитиофосфатными $[Mo_3S_7(dtp)_3]^+$, дитиокарбаматными $[M_3Se_7(dtc)_3]^+$, дитиофосфинатными $[Mo_3S_7(R_2PS_2)_3]^+$ ($R = Et, Pr^n, Bu^n$) и др.^{55–58}

Треугольные кластеры с ядром M_3Q_7 хорошо изучены для молибдена и вольфрама, но известны также для ванадия и рения. В $[V_3^{III}S_7(bipy)_3]PF_6$ (рис. 8) расстояния металл–металл составляют 2.75–2.78 Å;⁵⁹ отвечающий окисленной форме кластерный фрагмент $V_3S_7^{2+}$ найден в $(Et_4N)[V_3S_7 \cdot (Me_2NCS)_2]_3$, где расстояния V–V несколько короче (2.74–2.75 Å).⁶⁰

Рис. 8. Строение комплекса $[V_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(bipy)_3]^+$.

Для рения получена^{61–63} серия изоструктурных комплексов $Re_3Q_7X_7$ ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$), в которых кластерное ядро $Re_3Q_7^{7+}$ изоэлектронно $Mo_3Q_7^{4+}$; при этом расстояния $Re-Re$ в $Re_3S_7Cl_7$ (2.698 Å) несколько короче, чем расстояния $Mo-Mo$ в $Mo_3S_7Cl_4$ (2.758 Å), что может быть связано с разницей в радиусах атомов Re^V и Mo^{IV} .

Теллуридные комплексы M_3Q_7 немногочисленны. Получены и структурно охарактеризованы $Mo_3Te_{10}I_{10}$, $[Mo_3Te_7(CN)_6]^{2-}$, $[W_3Te_7(CN)_6]^{2-}$ и $[Mo_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]I$, содержащие ядро $M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3^{4+}$ (см.^{50, 64–67}).

3. Другие примеры треугольных халькогенидных кластеров

Для кластеров M_3Q_4 известны примеры смешанных халькогенидных соединений.⁶⁸ В треугольном кластере $[Nb_3(\mu_3-S).(\mu_2-O)_3(NCS)_9]^{6-}$ в μ_3 -положении находится только атом серы.²² Известны также соединения $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-O)_x.(\mu_2-S)_{3-x}(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W; x = 1-3$) и $[Mo_3(\mu_3-Se).(\mu_2-O)_x(\mu_2-Se)_{3-x}(H_2O)_9]^{4+}$ (см.^{18, 69-71}). Описаны и дитиофосфатные производные кластера $Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-S)_3^{4+}$ (см.⁷²). Недавно получен⁶⁷ комплекс $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Se)_3(CN)_9]^{5-}$. Смешанные по халькогену кластеры M_3Q_7 более разнообразны: $Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-S)_3^{4+}$, $Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3^{4+}$, $M_3(\mu_3-S).(\mu_2-S)_3^{4+}$, $M_3(\mu_3-Se)(\mu_2-SSe)_3^{4+}$ ($M = Mo, W$), $Mo_3(\mu_3-S).(\mu_2-Te)_3^{4+}$, $Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-Te)_3^{4+}$, $W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-TeSe)_3^{4+}$ (см.^{47, 49, 50, 54, 67, 73, 74}). Замена μ_3 -атома халькогена на атом более легкого халькогена приводит к заметному укорочению связей металл-металл в треугольнике M_3 , что примерно соответствует разнице в размерах мостиковых атомов халькогена. Например, в дитиофосфатных комплексах $[Mo_3Q(S_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]X$ ($X = Cl, I, I_3$) это укорочение составляет $\sim 0.1 \text{ \AA}$: с $2.723 \text{ \AA}$ для $Q = S$ до $2.626 \text{ \AA}$ для $Q = O$.⁷³

Наряду с наиболее типичными треугольными кластерами M_3Q_4 и M_3Q_7 известен ряд других халькогенидных кластеров металлов. Кластер $[Cr_3(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_3(dmpe)_3]$ содержит два μ_3 -мостиковых атома халькогена (рис. 9).⁷⁵ Подобная «двухшапочная» координация реализуется также в $(Et_4N)_2[Cr_3(\mu_3-Se)_2(\mu_2-S)_2(\mu_2-Cl)Cl_3(PEt_3)_3]$ (см.^{76, 77}). В соединении $[(\eta^5-C_5EtMe_4)_3Nb_3\{\mu_3-(BS_3(SH))\}.(\mu_2-S)_3]$ равносторонний треугольник Nb_3 симметрично «накрыт» лигандом $[BS_3(SH)]^{4-}$ (см.⁷⁸). В этом кластере на связывание металл-металл остается только два электрона. Очень похожий кластер найден для тантала в соединении $[(\eta^5-C_5EtMe_4)_3Ta_3(\mu_3-(BS_3(H)))(\mu_2-S)_3]$. В нем в роли «шапочного» лиганда выступает гидридотритиоборатный анион $[BS_3(H)]^-$ (см.⁷⁹).

В полимерных халькогалогенидах ниобия и тантала M_3QX_7 содержится кластерное ядро $M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-X)_3^{4+}$ (см.⁸⁰⁻⁸³). Структура образована параллельными плос-

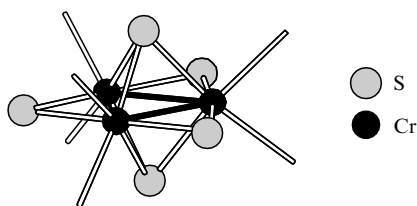


Рис. 9. Кластерное ядро в комплексе $[Cr_3(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_3(dmpe)_3]$ (лиганды $dmpe$ не показаны).

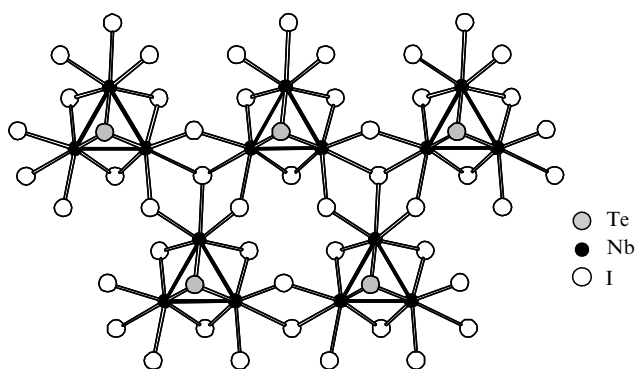


Рис. 10. Строение фрагмента полимера Nb_3TeI_7 .

костями, содержащими треугольные кластеры Nb_3 (длина связи $Nb-Nb$ $2.776 \text{ \AA}$). Треугольники связаны друг с другом в двумерную сетку мостиковыми атомами галогена (рис. 10).

4. Тетраэдрические металлокластеры с ядром M_4Q_4

В тетраэдрических кластерах с ядром $M_4(\mu_3-Q)_4$ каждая грань тетраэдра M_4 координирует мостиковые μ_3 -атомы халькогена таким образом, что атомы металла и халькогена образуют искаженную кубановую структуру. Кубановые кластеры топологически (и часто генетически) связаны с рассмотренными выше кластерами типа $M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3$, которые можно рассматривать как дефектные кубановые кластеры (без одного атома металла). Такой тип кластерных соединений известен для всех рассматриваемых переходных металлов. Для образования в тетраэдрическом кластере M_4 шести ковалентных двухэлектронных двухцентровых связей металл-металл требуется 12 валентных электронов ($N_e = 12$). Стехиометрия полученных соединений показывает, что в большинстве стабильных комплексов, в которых ион металла имеет электронную конфигурацию d^3 , это правило выполняется. Однако известно много примеров, когда кластеры не подчиняются этой простой модели и формально являются электронодефицитными.

Представительной группой тетраэдрических кластерных соединений являются полимерные тройные халькогалогениды и халькогалогениды состава $M_4Q_4X_4$ ($M = Nb, Mo; Q = S, Se; X = Cl, Br, I$).⁸⁴⁻⁸⁶ $Re_4S_4Te_4$ (рис. 11)⁸⁷ и MMo_4Q_8 ($M = Al, Ga$) (см.⁸⁸⁻⁹¹). Все эти соединения изоструктурны и кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Кубановые кластерные группировки связаны в трехмерный каркас мостиковыми атомами галогена или избыточными атомами халькогена по типу $[M_4Q_4X_{12/3}]_\infty^3$. Интересно, что в кластерном ядре тителлурида рения $Re_4S_4Te_4$ μ_3 -позиции занимают только атомы серы. Часть атомов рения в нем можно заместить на атомы молибдена с образованием гетерометаллического кластера $Re_{4-x}Mo_xS_4Te_4$ ($0 \leq x \leq 1.25$).⁹² Расстояния металл-металл в этих кластерах коррелируют со значениями N_e (табл. 1). При этом электронные и магнитные свойства определяются последовательным заполнением d -оболочки.

В молекулярных халькогалогенидных комплексах рения общей формулы $[Re_4Q_4(TeX_2)_4X_8]$ ($Q = S, Se, Te; X = Cl$ и $Q = Te, X = Br; N_e = 12$) атомы рения в кластерном ядре Re_4Q_4 дополнительно координируют два галогенидных лиганда и лиганд TeX_2 .^{10, 93} Тетраэдрические халькогенидные кластеры с монозамещенными циклопентадиенильными лигандами состава $[(\eta^5-C_5H_4R)_4M_4Q_4]$ известны для ряда рассматриваемых металлов: V ($Q = S, R = Me$),⁹⁴ Cr ($Q = S, Se, Te; R = Me$),⁹⁵⁻¹⁰⁰ Mo ($Q = S, Se; R = Pr^i$).¹⁰¹ Циклопентадиенильные кластерные комплексы элементов 5 группы в литературе представлены исключительно циклопентадиенильными тиокомплексами ванадия $[(\eta^5-C_5H_4R)_4V_4S_4]$

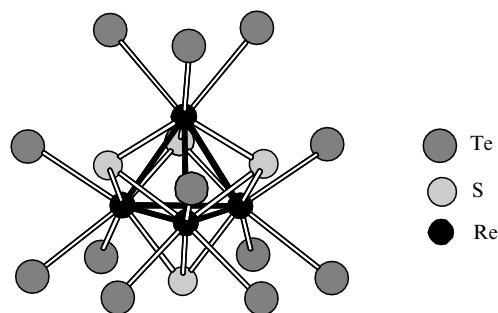


Рис. 11. Строение кластерного фрагмента $Re_4S_4Te_{12/3}$ в соединении $Re_4S_4Te_4$.

Таблица 1. Число валентных электронов, участвующих в связывании металл–металл, и расстояния металл–металл в тетраэдрических металлокластерах.

Соединение	N_e	Расстояние М–М, Å
GaNb ₄ Se ₈	7	3.03
Nb ₄ Se ₄ I ₄	8	2.96
GaMo ₄ Se ₈	11	2.89
Mo ₄ S ₄ Br ₄	12	2.80
Re ₄ S ₄ Te ₄	12	2.78

(R = H, Me).⁹⁴ В нейтральных комплексах значение N_e равно 8 для ванадия и 12 для хрома и молибдена.

Подробно изучен широкий ряд халькогенидных кластерных комплексов $[M_4Q_4(CN)_{12}]^{n-}$, где M = Mo, W, Re; Q = S, Se, Te (рис. 12).^{102–107} В комплексах $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ кластерное ядро координирует терминальные цианогруппы, которые связаны через атом углерода. При переходе от $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ к $[Mo_4Q_4(CN)_{12}]^{6-}$ кластер M₄ становится электронодефицитным. Для ниобия и тантала получены цианокислоты состава $[M_4OTe_4(CN)_{12}]^{6-}$, содержащие кластерное ядро M₄(μ₄-O)(μ₃-Te)⁶⁺ с включенным атомом кислорода.¹⁰⁸ В этих кластерах $N_e = 4$, а расстояния М–М значительно длиннее, чем в соответствующих металлах или соединениях, содержащих одинарную связь М–М.

Для кубановых кластеров молибдена, вольфрама и рения известен ряд комплексов общего состава M₄Q₄L₁₂ с различными терминальными лигандами L: H₂O (M = Mo, W; Q = S, Se),^{109–111} Cl (M = Re, Q = Te; M = Mo, Q = S),^{22, 70, 112–119} NCS (M = Re: Q = S, Se, Te; M = Mo, Q = S).^{111, 116, 120} Для рения известны комплексы с полисульфидными лигандами $[Re_4S_4(S_3)_6]^{4-}$ и $[Re_4Q_4(S_3)_4(S_4)_2]^{4-}$ (см.^{121–123}). В комплексе $[Re_4Se_4(S_3)_4(S_4)_2]^{4-}$ тетраэдр Re₄ координирует по ребрам четыре бидентатных полисульфидных лиганда S₃ и два лиганда S₄, расположенных в *транс*-положении относительно друг друга (рис. 13).

Серосодержащие лиганды стабилизируют электронодефицитное кластерное ядро Mo₄S₄⁶⁺ ($N_e = 10$): с таким кластерным ядром известны дитиофосфатные $[M_4S_4(μ_2-dtp)_2(dtp)_4]$ (M = Mo, W; Q = S)^{115, 124} и дитиокарбаматные $[Mo_4S_4(μ_2-Et_2NCS)_2(Et_2NCS)_4]^{115}$ комплексы.

Получена уникальная серия высоковалентных кубановых кластеров, основанных на *n*-толилимидных (tolN²⁻) производных Mo(V) и W(V).^{125, 126} В структуре $[Mo_4S_4(tolN)_4(S_2P(OEt)_2)_4]$ каждый атом металла связан с одной терминальной группой *p*-MeC₆H₄N=, одним хелатирующим дитиофосфатом и тремя мостиковыми сульфидными лигандами кластерного ядра. Четыре электрона, доступные для М–М-связывания, локализованы таким образом, что возникают две одинарные связи Mo–Mo (2.862 Å) на противо-

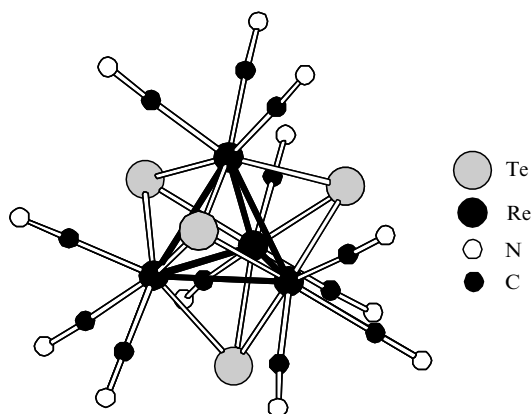


Рис. 12. Строение комплекса $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$.

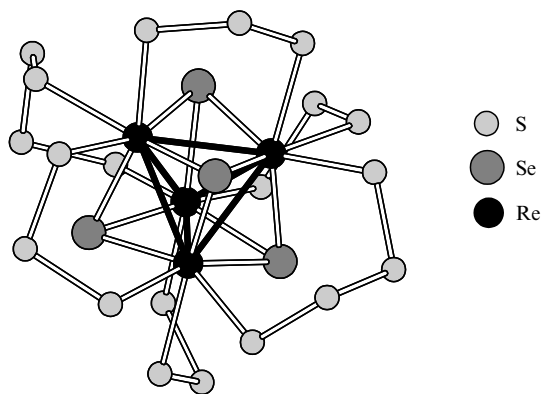


Рис. 13. Строение комплекса $[Re_4Se_4(S_3)_4(S_4)_2]^{4-}$.

положных ребрах тетраэдра. Остальные четыре расстояния металл–металл существенно больше (3.69 Å). Другим примером является комплекс $[W_4S_4(en)_4(S_4)_2]$ (en — этилендиамин), содержащий искаженный металлокластер ($N_e = 6$; W–W 2.801–2.878 Å).¹²⁷ Не исключена и альтернативная трактовка этого соединения как $[W_4S_4(en)_4(SH)_4]S$ с более обычным кластерным ядром W₄S₄⁶⁺.

5. Квадратные металлокластеры M₄

Первым соединением этого редкого типа был Li₄[Nb₄S₂(SPh)₁₂], в котором квадратный металлокластер координирует два μ₄-S-лиганда.¹²⁸ В этом диамагнитном соединении четыре атома Nb имеют восемь электронов, которые используются для образования четырех связей металл–металл с расстояниями Nb–Nb 2.83 Å. Другим примером является комплекс $[Nb_4S_2(SPh)_8(PMe_2R)_4]$ (R = Me, Ph).¹²⁹

Соединение ванадия V₄S₉Br₄ полимерного типа содержит кластерные ядра V₄(μ₄-S)(μ₂-S₂)₄⁴⁺ (рис. 14).¹³ Четыре лиганда S₂ координированы асимметрично. Мостиковые атомы брома связывают кластеры в слой $[V_4(μ_4-S)(μ_2-S_2)_4]_{n-}Br_{8/2}]_{\infty}$. Степень окисления ванадия в комплексе равна +3.5; только два электрона участвуют в связывании металл–металл (расстояния V–V = 3.01 Å), а четыре несвязывающих электрона локализованы на металлических центрах (по одному электрону на каждый атом металла), что вызывает парамагнетизм соединения. В молекулярных диамагнитных соединениях Ta₄Q₉X₈ (Q = S, Se; X = Br, I) атомы тантала кластерного ядра Ta₄(μ₄-Q)(μ₄-Q₂)₄⁸⁺ находятся в степени окисления +4.5, поэтому на связывание в металлокластере остается только два электрона.¹⁴ Подобные электронодефицитные квадратные кластеры характеризуются большими расстояниями Ta–Ta (3.30–3.39 Å).

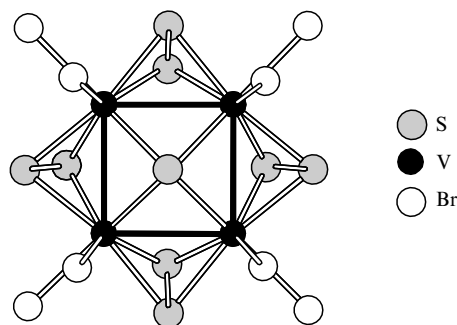


Рис. 14. Строение кластерного фрагмента V₄(μ₄-S)(μ₂-S₂)₄Br₈ в соединении V₄S₉Br₄.

6. Другие примеры четырехъядерных халькогенидных кластеров

Получены четырехъядерные комплексы, содержащие кластерное ядро $M_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4^{2+}$, в котором атомы металла лежат в одной плоскости. Сюда относятся $[Mo_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4(SH)_2(PMe_3)_6]$ (рис. 15)¹³⁰ и $[W_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4(SH)_2(PMe_2Ph)_6]$.¹³¹ Эти кластеры располагают 10 электронами для образования пяти локализованных связей металл–металл, длины которых находятся в узком интервале ($Mo-Mo$ 2.83–2.85 Å; $W-W$ 2.81–2.84 Å). Комплекс $[W_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4Cl_2(PMe_2Ph)_6]$ претерпевает двухэлектронное окисление с образованием соли двухзарядного катионного кластера $[W_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4Cl_2(PMe_2Ph)_6](CF_3SO_3)_2$.¹³¹ Восстановление того же кластера избытком амальгамы натрия приводит к образованию комплекса трехвалентного вольфрама $[W_4(\mu_2-S)_6(PMe_2Ph)_6]$, содержащего тетраэдрический металлокластер W_4 ($N_e = 12$, расстояния $W-W$ 2.634 Å).¹³¹

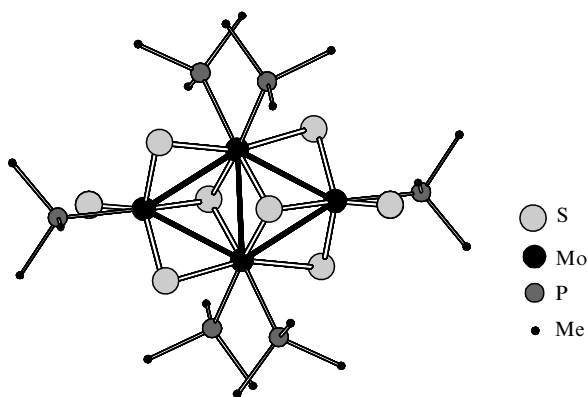


Рис. 15. Строение комплекса $[Mo_4(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_4(SH)_2(PMe_3)_6]$.

В комплексе $[Mo_4(\mu_3-S)_2(\mu-CO)_4(\eta^5-C_5H_4CO_2Me)_4]$ реализуется кластерное ядро M_4 типа «бабочки» с двумя μ_3 -лигандами; дополнительно ребра координируют четыре μ_2 -карбонильные группы (рис. 16).¹³²

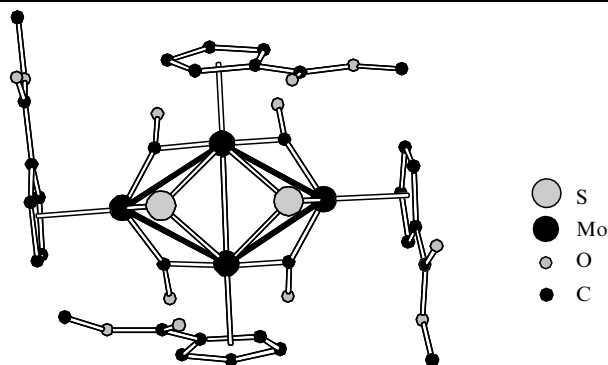


Рис. 16. Строение комплекса $[Mo_4(\mu_3-S)_2(\mu-CO)_4(\eta^5-C_5H_4CO_2Me)_4]$.

7. Октаэдрические кластеры

Среди гексаэдерных кластерных комплексов наиболее многочисленны октаэдрические кластеры (рис. 17). В них металлокластер M_6 окружен восемью лигандами μ_3-L^i , координированными по треугольным граням металлооктаэдра. Атомы металла дополнительно координируют терминальные лиганды L^a , что приводит к кластерному комплексу $[M_6L_8^iL_6^a]$. (Индексы i и a были введены¹³³ Шефером и фон Шнерингом от немецких слов *inner* (внутренний) и *ausser*

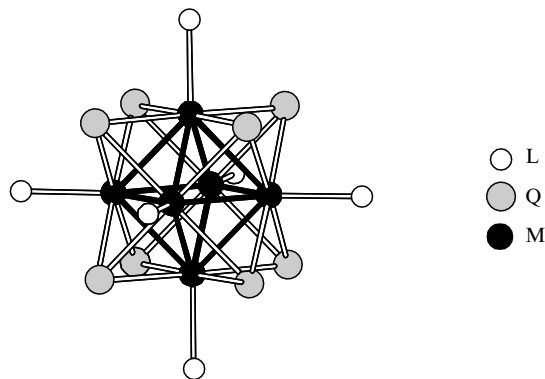


Рис. 17. Строение октаэдрического кластерного комплекса $[M_6Q_8]L_6^a$.

(внешний), причем к внутренним были отнесены и лиганды типа μ_2-L , координированные к ребрам металлокластера.) Тогда кластерное ядро можно рассматривать как комбинацию металлокластера и лигандов L^i . Общее число лигандов, окружающих октаэдр M_6 , равно 14. Соответственно, кластерные соединения со стехиометрией $L : M = 14 : 6$ имеют молекулярное строение с изолированными кластерными комплексами (например, $[Re_6S_4Br_{10}]$, $Cs_4[Mo_6S_2Br_{12}]$,¹³⁴ $[W_6S_8(py)_6]$ ¹³⁵ и др.). Когда соотношение $L : M$ оказывается меньше, реализуются полимерные структуры, в которых мостиковыми лигандами могут быть как лиганды типа L^i , так и лиганды L^a ; примеры таких структур приведены ниже.

Для заполнения в металлокластере M_6 двенадцати связывающих молекулярных орбиталей (МО), отвечающих связыванию металл–металл, требуются 24 валентных электрона ($N_e = 24$). Это достигается в соединениях, где ион металла имеет электронную конфигурацию d^4 , например в октаэдрических комплексах Re^{III} , содержащих кластерное ядро $Re_6Q_8^{2+}$ (см.¹³⁶). Для халькогенидных комплексов хрома, молибдена и вольфрама устойчивыми оказываются соединения с электронодефицитными кластерными ядрами ($N_e = 20-22$); наиболее яркими примерами таких соединений являются халькогениды молибдена — Mo_6Se_8 ($N_e = 20$) и $PbMo_6Se_8$ ($N_e = 22$).

Для металлов 5 группы октаэдрические халькогенидные кластеры практически неизвестны, вероятно, по причине сильного дефицита электронов для образования связей $M-M$ в кластере. Соединение $[V_6Se_8(O)(PMe_3)_6]$ (рис. 18), в котором металлокластер V_6 содержит внедренный (μ_6) атом кислорода, является единственным примером среди рассматриваемых халькогенидных кластеров.¹³⁷ Октаэдри-

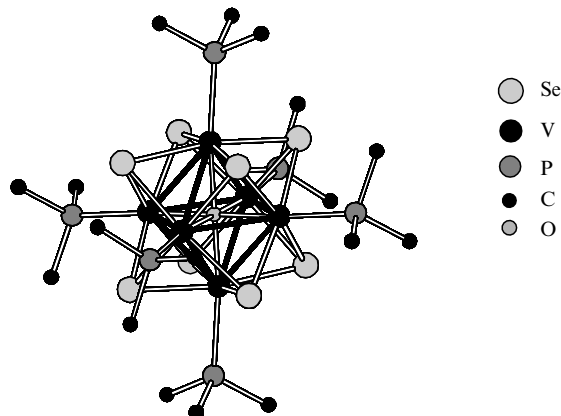
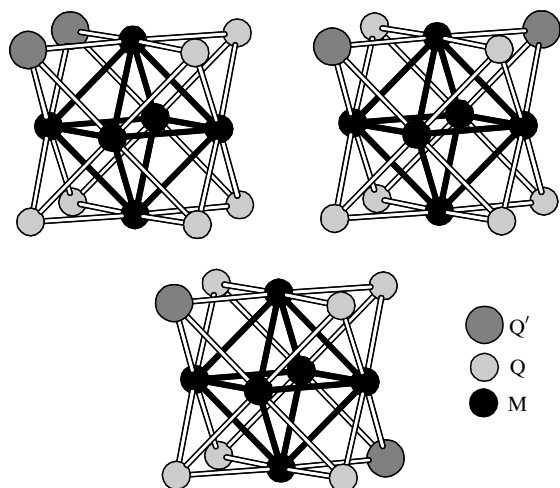


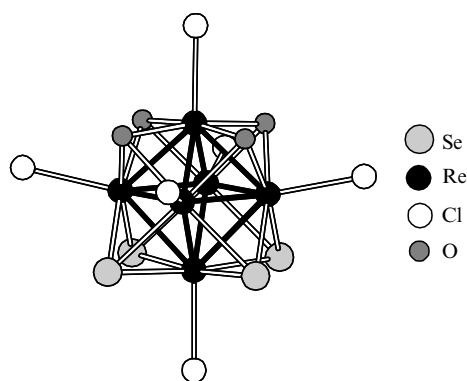
Рис. 18. Строение комплекса $[V_6Se_8(O)(PMe_3)_6]$.

Рис. 19. Геометрические изомеры кластерного ядра $[M_6Q_6Q'_2]$.

ческая геометрия такого электронодефицитного кластера ($N_e = 12$) сохраняется за счет образования связей V—O.

Изоэлектрическое или неизоэлектрическое замещение халькогенидных лигандов в кластерном ядре M_6Q_8 приводит к появлению изомеров, разделение которых является трудной задачей. Так, например, в случае $M_6Q_6Q'_2$ возможно три геометрических изомера (рис. 19), а в случае $M_6Q_4Q'_4$ — шесть. В большинстве случаев структура твердых тел со смешанными лигандами в кластерном ядре характеризуется разупорядоченностью гетероатомов по всем позициям. Однако имеются примеры соединений с упорядоченными структурами; как правило, они образуются в случае заметного различия в атомных радиусах лигандов L^i : Te и Cl в $Re_6Te_8Cl_{10}$ (см.¹³⁸) или Se и O в $[Re_6Se_4O_4Cl_6]^{4-}$ (см.¹³⁹). В соединении $Cs_{11}(H_3O)[Re_6Se_4O_4Cl_6]_3 \cdot 4H_2O$ металлокластер Re_6 окружен четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами селена, локализованными на противоположных гранях куба Se_4O_4 (рис. 20).¹³⁹ Такое лигандное окружение приводит к заметному искажению металлокластера: расстояния Re—Re изменяются в интервале от 2.46 Å (для граней, координирующих μ_3 -атомы кислорода) до 2.62 Å (для граней, координирующих μ_3 -атомы селена).

Известно несколько примеров октаэдрических гетерометаллических кластеров: $Mo_{6-x}M_xQ_8$ ($M = Re$; $Q = S, Se, Te$, $x = 4$; $M = Ru$; $Q = Se, Te$, $0 \leq x \leq 2$; $M = Rh$, $Q = Te$, $x = 0.5, 1.33$).¹⁴⁰ $Nb_{6-x}Ru_xTe_8$ ($2.50 \leq x \leq 3.17$).¹⁴¹ $Cs_5[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_6]$,¹⁴² $Cs_3[Re_5OsS_{11}]$,¹⁴³ $Cs_3[Re_{6-x}Os_xSe_8 \cdot Cl_6]$ ($x = 1, 2$) и $K_2[Re_3Os_3Se_8Cl_6][Re_4Os_2Se_7Cl_7]$.¹⁴⁴ Для рений-осмиевых кластеров изучены фосфиновые и цианидные комплексы.^{144, 145}

Рис. 20. Структура комплекса $[Re_6Se_4O_4Cl_6]^{4-}$.

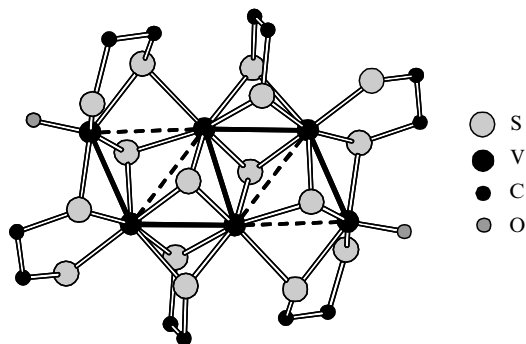
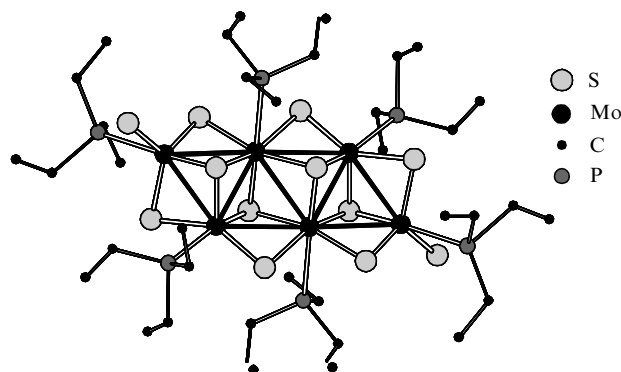
Получено большое число молекулярных комплексов молибдена, вольфрама и рения с кластерным ядром M_6Q_8 , в которых в роли лигандов L^a могут выступать ионы (галогениды, цианиды, роданиды, гидроксиды) или нейтральные молекулы (фосфины, пиридины и др.).^{19, 135, 136, 139, 146–178} Как правило, терминальные лиганды координируются монодентатно или по мостиковому типу, связывая соседние кластеры. При изучении координации дифосфинов общей формулы $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ к октаэдрическим кластерам рения было установлено, что хелатные комплексы получаются при $n \geq 6$.¹⁵³

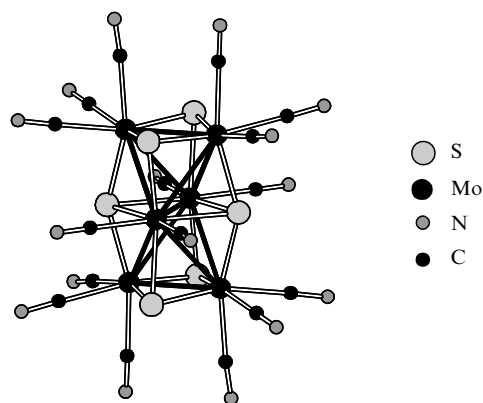
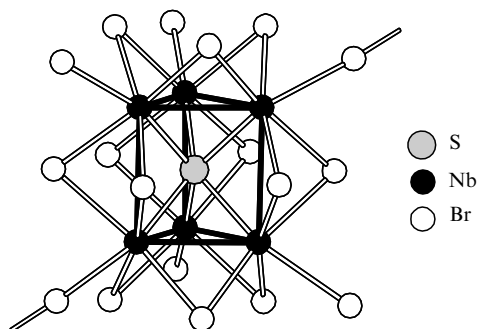
8. Другие типы гексаэдрических кластеров

В соединении $(Et_4N)_3[V_6S_4(edt)_6(O)_2]$ металлокластер V_6 является практически плоским. Девять валентных электронов участвуют в образовании пяти связей V—V (2.82–2.86 Å) (рис. 21).¹⁷⁹ В топологически близких гексаэдрических кластерах молибдена $[Mo_6S_{10}(SH)_2(PEt_3)_6]$ четыре треугольника Mo_3 с общими ребрами координируют четыре μ_3 - и шесть μ_2 -атомов халькогена (рис. 22).¹³⁰ На девять связей Mo—Mo приходится 14 электронов, что приводит к укороченным (по сравнению с ванадиевой структурой) расстояниям Mo—Mo, лежащим в интервале 2.73–3.06 Å. Подобное строение кластерного ядра наблюдается и в соединениях $[Mo_6Q_8Cl_6(PEt_3)_6]$.¹⁸⁰

В необычном комплексе $[Mo_6S_6(CN)_{16}]^{8-}$ (рис. 23) металлокластер Mo_6 можно представить как два сочлененных по ребру тетраэдра, четыре грани которых координируют атомы серы по μ_3 -типу, а две пары сопряженных граней (т.е. сочлененных по общему ребру) координируют атомы серы по μ_4 -типу.¹⁸¹

Для ниобия получен гексаэдрический кластер $[Nb_6SBr_{17}]^{3-}$ (рис. 24), в котором два треугольника Nb_3 связаны через μ_6 -атом серы.¹⁸² Связи Nb—Nb в треугольниках находятся в интервале 2.95–2.98 Å, расстояния между треугольниками больше и составляют 3.276 Å.

Рис. 21. Структура комплекса $[V_6(\mu_3-S)_4(edt)_6(O)_2]^{3-}$.Рис. 22. Структура комплекса $[Mo_6(\mu_3-S)_4(\mu-S)_6(SH)_2(PEt_3)_6]$.

Рис. 23. Структура [комплекса $\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{CN})_{16}]^{8-}$.Рис. 24. Структура комплекса $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]^{3-}$.

9. Соединения на основе октаэдрических кластерных комплексов с полимерной структурой

Уменьшение числа лигандов в молекулярных комплексах $[\text{M}_6\text{L}_8]_6^a$ приводит к полимерно-мостиковым структурам. По способу Шефера¹³³ межкластерные мостиковые лиганды обозначаются как L^{a-a} , L^{i-a} и L^{a-i} в зависимости от их структурной роли в каждом из металлокластеров, которые они связывают.

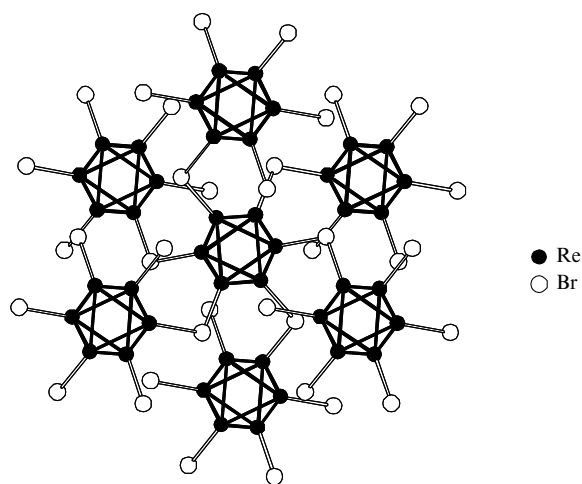
а. Связывание октаэдрических кластерных ядер через мостиковые галогенидные лиганды L^{a-a}

Одним из наиболее распространенных способов связывания кластерных ядер M_6L_8^i в полимерные цепи, слои, каркасы при уменьшении соотношения $\text{L}:\text{M}$ является связывание через апикальные галогенидные лиганды, которые становятся общими для двух кластерных ядер (табл. 2). Если все шесть апикальных лигандов мостиковые, такие структуры являются каркасными 3D-полимерами (рис. 25), если обобществлены четыре лиганда в экваториальной плоскости — слоистыми 2D-полимерами, в случае двух мостиковых лигандов — цепочечными 1D-структурами.

Тройные системы $\text{Re}-\text{Q}-\text{Y}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) служат модельными при рассмотрении влияния числа обобществленных лигандов на тип полимерной структуры. В этих системах в зависимости от соотношения $\text{Q}:\text{Y}$ реализуются все возможные типы структур: каркасная в $\{(\text{Re}_6\text{Q}_7^i\text{Y}^i)\text{Y}_{6/2}^{a-a}\}$ (см.¹⁸⁴), слоистая в $\{(\text{Re}_6\text{Q}_6^i\text{Y}_2^i)\text{Y}_{4/2}^{a-a}\}$,¹⁸⁴ цепочечная в $\{(\text{Re}_6\text{Q}_5^i\text{Y}_3^i)\text{Y}_{2/2}^{a-a}\}$ ¹⁸⁴ и островная с изолированными кластерными комплексами в $(\text{Re}_6\text{Q}_4^i\text{Y}_4^i)\text{Y}_6^a$.^{186–190} Подробно строение и свойства таких соединений рассмотрены в обзорах^{16, 136, 191}.

Таблица 2. Октаэдрические кластеры с межкластерными галогенидными лигандами.

Соединение	Тип структуры	Кристаллохимическая формула	Ссылки
$\text{Mo}_6\text{QCl}_{10}$	Каркас (3D)	$\{(\text{Mo}_6\text{Q}^i\text{Cl}_7^i)\text{Cl}_{6/2}^{a-a}\};$ $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$	183
$\text{Re}_6\text{Q}_7\text{X}_4$	Каркас (3D)	$\{(\text{Re}_6\text{S}_7^i\text{Br}^i)\text{Br}_{6/2}^{a-a}\}$	184
$\text{Re}_6\text{Q}_6\text{X}_6$	Слой (2D)	$\{(\text{Re}_6\text{Se}_6^i\text{Cl}_2^i)\text{Cl}_2^i\text{Cl}_{4/2}^{a-a}\},$ $\{(\text{Re}_6\text{S}_6^i\text{Br}_2^i)\text{Br}_2^i\text{Br}_{4/2}^{a-a}\}$	184
$\text{Re}_6\text{Q}_5\text{X}_8$	Цепочка (1D)	$\{(\text{Re}_6\text{Se}_5^i\text{Cl}_3^i)\text{Cl}_4^i\text{Cl}_{2/2}^{a-a}\},$ $\{(\text{Re}_6\text{S}_5^i\text{Br}_3^i)\text{Br}_4^i\text{Br}_{2/2}^{a-a}\}$	184
$\text{AgRe}_6\text{Se}_6\text{Cl}_7$	Цепочка (1D)	$\text{Ag}\{(\text{Re}_6\text{Se}_6^i\text{Cl}_2^i)\text{Cl}_4^i\text{Cl}_{2/2}^{a-a}\}$	185
$\text{ZnRe}_6\text{Se}_7\text{Cl}_6$	Цепочка (1D)	$\text{Zn}\{(\text{Re}_6\text{Se}_7^i\text{Cl}^i)\text{Cl}_4^i\text{Cl}_{2/2}^{a-a}\}$	185

Рис. 25. Фрагмент структуры $\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_4$ («внутренние» лиганды не показаны).

б. Связывание октаэдрических кластерных ядер через халькогенидные и полихалькогенидные межкластерные лиганды

Соединения с мостиковыми халькогенидными и полихалькогенидными лигандами получены только для рения и технеция;¹⁹² данные для них суммированы в табл. 3. На рис. 26 и 27 приведены примеры соединений с необычными мостиковыми лигандами spiro-Te_7^{2-} и Te_6 (см.^{8, 206}).

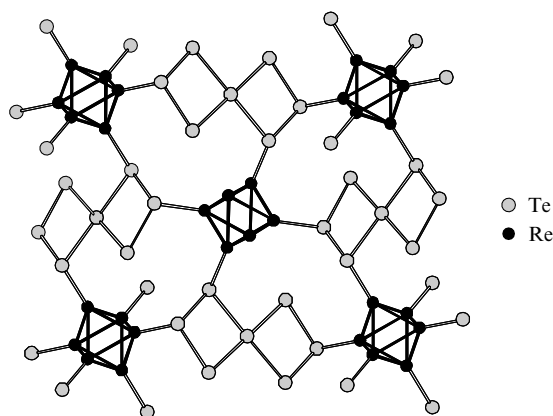
Рис. 26. Связывание металлокластеров Re_6 через Te_7 -лиганды в структуре $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$.

Таблица 3. Октаэдрические кластеры с халькогенидными и полихалькогенидными межкластерными лигандами.

Соединение	Тип структуры	Кристаллохимическая формула	Ссылки
<i>Соединения, содержащие только халькогенидные мостики</i>			
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$	Цепочка (1D)	$\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)(\text{CN})_4^a(\text{S})_{2/2}^{a-a}\}$	193
$\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2$	Слой (2D)	$\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)(\text{CN})_2^a(\text{S})_{4/2}^{a-a}\}$	194
$\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$	Слой (2D)	$\text{Cs}_6\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{4/2}^{a-a}\text{S}_2^a\}$	195
$\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$	Каркас (3D)	$\text{Li}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{6/2}^{a-a}\}$	196
$\text{M}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, M = Sr, Ba, Eu	Каркас (3D)	$\text{M}_2\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{6/2}^a\}$	197, 198
<i>Соединения, содержащие полихалькогенидные мостики</i>			
$\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4$	Цепочка (1D)	$\text{K}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)(\text{CN})_4^a(\text{Se}_2)_{2/2}^a\}$	194
$\text{M}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$, M = Na, K, Rb	Каркас (3D)	$\text{M}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{4/2}^{a-a}(\text{S}_2)_{2/2}^{a-a}\}$	199, 200
$\text{M}_4\text{Re}_6\text{Se}_{12}$, M = K, Rb	Каркас (3D)	$\text{M}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{Se}_{4/2}^{a-a}(\text{Se}_2)_{2/2}^{a-a}\}$	201
$\text{M}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$, M = (K,Rb), Rb, Cs	Каркас (3D)	$\text{M}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{2/2}^{a-a}(\text{S}_2)_{4/2}^{a-a}\}$	201, 202
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{Se}_{13}$	Каркас (3D)	$\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{Se}_{2/2}^{a-a}(\text{Se}_2)_{4/2}^a\}$	201
$\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13.5}$	Каркас (3D)	$\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)\text{S}_{2/2}^{a-a}(\text{S}_2)_{3/2}^{a-a}(\text{S}_3)_{1/2}^{a-a}\}$	202, 203
$\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{15}$	Каркас (3D)	$\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)(\text{S}_2)_{6/2}^{a-a}\} \cdot \text{Cs}_2\text{S}$	204
$\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{Se}_{15}$	Каркас (3D)	$\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{S}_8^i)(\text{Se}_2)_{6/2}\} \cdot \text{Cs}_2\text{Se}$	205
$\text{Re}_6\text{Te}_{15}$	Каркас (3D)	$\{(\text{Re}_6\text{Te}_8^i)(\text{Te}_7)_{6/6}^a\}$	8
$\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})$	Каркас (3D)	$\{(\text{Re}_6\text{Te}_8^i)(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})_{6/6}^a\}$	206
$\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$	Слой (2D)	$\{(\text{Re}_6\text{Te}_8^i)(\text{TeCl}_3)_2^a(\text{Te}_6)_{4/4}^a\}$	206

Для тройных сульфидов и селенидов рения характерно связывание кластерных ядер через атомы халькогена в слоистые или каркасные структуры. В соединении $\text{Cs}_4\{(\text{Re}_6\text{Se}_8^i)\}$.

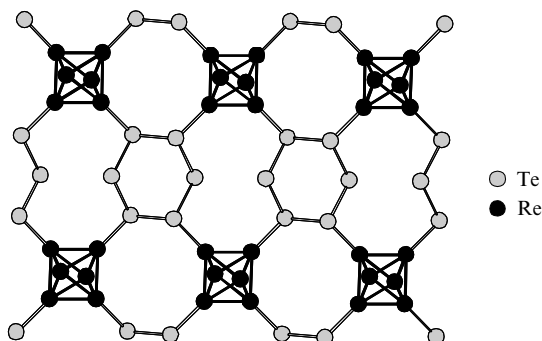


Рис. 27. Связывание металлокластеров Re_6 через Te_6 -лиганды в структуре $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$.

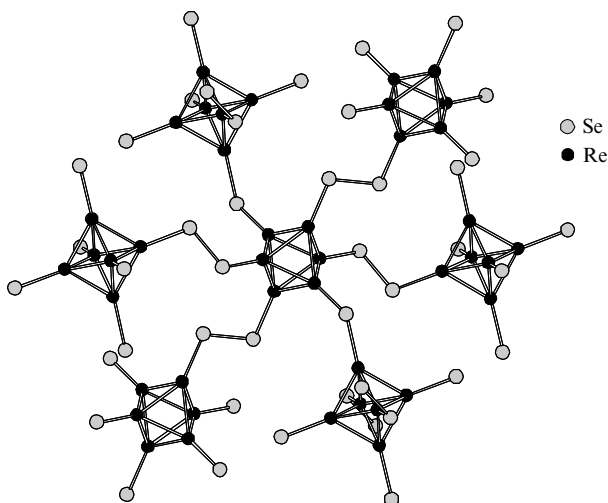
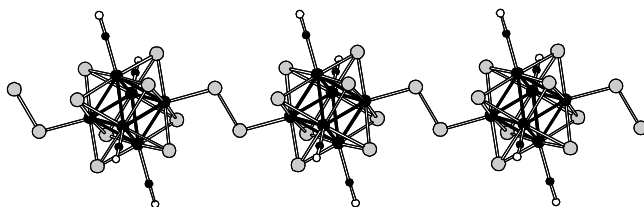


Рис. 28. Фрагмент полимерного слоя $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8^i\}\text{Se}_{2/2}^{a-a}(\text{Se}_2)_{4/2}^a]_{\infty}^{4-}$ в структуре $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{13}]$ (μ_3 -Se-лиганды не показаны).

$\text{Se}_{2/2}^{a-a}(\text{Se}_2)_{4/2}^a$ кластерные ядра связаны посредством двух селенидных и четырех диселенидных мостиков с образованием 3D-структуры (рис. 28).²⁰¹

Недавно были получены халькоцианидные октаэдрические комплексы рения с мостиковыми халькогенидными лигандами: в слоистой структуре $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2]$ и цепочечных структурах $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4]$ содержатся мостиковые сульфидные и диселенидные лиганды (рис. 29).^{193, 194}



○ — Se, ● — Re, ○ — N, ● — C.

Рис. 29. Фрагмент полимерной цепи $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8^i\}(\text{Se}_2)_{2/2}(\text{CN})_4]_{\infty}^{4-}$ в структуре $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$.

в. Связывание октаэдрических кластерных ядер через «внутренние» лиганды

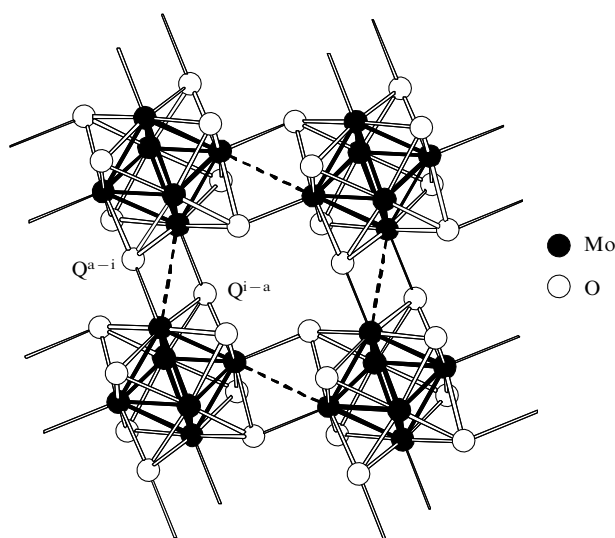
В низших халькогенидах в координационную сферу металла входят лиганды соседнего кластерного ядра, которые становятся межкластерными мостиками. Чем меньше соотношение L : M, тем больше «внутренних» лигандов вовлекается в образование межкластерных мостиков. Примеры таких соединений приведены в табл. 4.

В соединении Mo_6Se_8 каждый атом молибдена связан с внутренним лигандом соседнего кластера, выступающим в роли апикального лиганда.^{213, 214} В результате возникают прочные межкластерные взаимодействия за счет образования ромбических фрагментов Mo_2Se_2^2 (рис. 30) и наблюдается укороченное расстояние Mo—Mo между атомами молибдена соседних металлокластеров (3.266 Å).

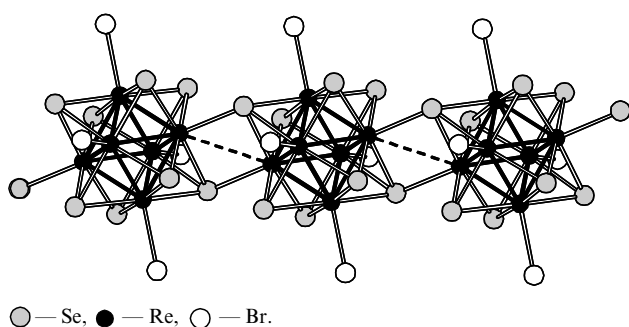
К другим соединениям, содержащим прочные межкластерные мостики, относятся халькогалогениды рения $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ (см.^{207–209}). В кри-

Таблица 4. Октаэдрические кластеры с дополнительной координацией внутренних лигандов кластерного ядра.

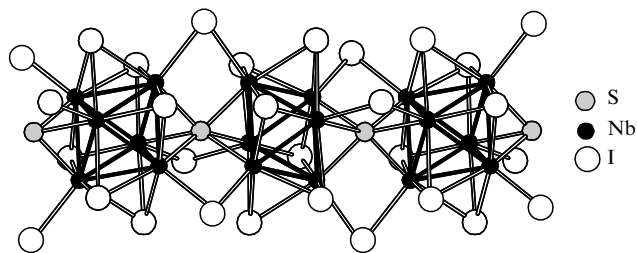
Соединение	Тип структуры	Кристаллохимическая формула	Ссылки
$\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$	Каркас (3D)	$\{(\text{Re}_6\text{Q}_6^{\text{I}-\text{a}}\text{Q}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Y}_{4/2}^{\text{a}-\text{a}})\}; \text{Q} = \text{S, Se}; \text{Y} = \text{Cl, Br}$	207–209
$\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$	Слой (2D)	$\{(\text{Re}_6\text{Se}_4^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{4/2}^{\text{a}-\text{i}})\text{Se}_{4/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}\}$	210
$\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$	Цепочка (1D)	$\text{Cs}_2\{(\text{Re}_6\text{Se}_6^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Br}_4^{\text{a}-\text{i}})\}$	211
$\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$	Слой (2D)	$\text{Tl}\{(\text{Re}_6\text{Se}_5^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{3/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Cl}_3^{\text{a}-\text{i}})\}$	212
$\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$	Слой (2D)	$\text{Cs}\{(\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{I}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}})\}$	211
$\text{M}_2\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Cl}_4$, $\text{M} = \text{Tl}; \text{Q} = \text{S, Se}; \text{M} = \text{Cs}, \text{Q} = \text{S}$	Цепочка (1D)	$\text{M}_2[\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Q}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Cl}_4^{\text{a}-\text{i}}\text{Q}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}]$	211, 212
$\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_4$	Слой (2D)	$\{(\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}-\text{a}}(\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_6^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}})\text{Cl}_4^{\text{a}-\text{a}}\text{Cl}_{2/2}^{\text{a}-\text{a}})\}$	144
Mo_6Q_8	Каркас (3D)	$\{(\text{Mo}_6\text{Q}_6^{\text{I}-\text{a}}\text{Q}_{6/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Q}_{6/2}^{\text{a}-\text{i}})\}; \text{Q} = \text{S, Se}$	213, 214
$\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$	Каркас (3D)	$\{(\text{Mo}_6\text{Br}_2^{\text{I}-\text{a}}\text{S}_{6/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{S}_{6/2}^{\text{a}-\text{i}})\}$	215
$\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Se}_2$	Каркас (3D)	$\{(\text{Mo}_6\text{I}_5^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{2/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{I}_{6/2}^{\text{a}-\text{a}})\}$	216
$\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$	Цепочка (1D)	$\{\text{Nb}_6\text{I}_6\text{S}_{2/2}^{\text{I}-\text{a}}\text{I}_{6/2}^{\text{a}-\text{a}}\}$	217

Рис. 30. Фрагмент структуры Mo_6Q_8 в фазах Шеврёля. Пунктиром показаны межкластерные взаимодействия $\text{Mo}-\text{Mo}$.

таллах $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$ ядра $\text{Re}_6\text{S}_8^{\text{I}}$ связаны между собой через две центросимметричные связи $\text{Re}-\text{S}$, образуя цепи. Цепи объединены в трехмерную структуру (3D) посредством мостиков $\text{Re}-\text{Cl}^{\text{a}-\text{a}}-\text{Re}$. Ромбические мостики Re_2Q_2 присутствуют и в ряде других соединений. Структура $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ (т.е. $\text{Tl}\{(\text{Re}_6\text{Se}_5^{\text{I}-\text{a}}\text{Se}_{3/2}^{\text{a}-\text{i}}\text{Cl}_3^{\text{a}-\text{i}})\}$ содержит слои, в которых связывание осуществляется через три Re_2Se_2 -мостика.²¹² В кристаллах $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$ ядра Re_6Se_8 объединены через Re_2Se_2 -ромбы в *транс*-положениях, образуя цепи (рис. 31).²¹¹

Рис. 31. Фрагмент полимерной цепи $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4\}^{2-}_{\infty}$ в структуре $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$.

В ряду полимерных халькогалогенидов особое место занимает $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$, содержащий электронодефицитное 19-электронное кластерное ядро $\text{Nb}_6\text{I}_6\text{S}_2^{\text{I}}$. В этом соединении сульфидные лиганды L^{I} обобществлены с соседними кластерами (рис. 32). Кроме того, апикальные атомы иода также являются мостиковыми, что приводит к образованию необычных линейных цепочек с кристаллохимической формулой $\{\text{Nb}_6\text{I}_6\text{S}_{2/2}^{\text{I}-\text{a}}\text{I}_{6/2}^{\text{a}-\text{a}}\}$.²¹⁷

Рис. 32. Фрагмент полимерной цепи $\{\text{Nb}_6\text{I}_6\text{S}_{2/2}^{\text{I}-\text{a}}\text{I}_{6/2}^{\text{a}-\text{a}}\}$ в структуре $\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$.

10. Кластеры высокой нуклеарности

Гомологическая серия кластеров $\text{Mo}_{6+3x}\text{Q}_{8+3x}$ ($\text{Q} = \text{S, Se}; x = 1-3$), обнаруженная в тройных халькогенидах молибдена, может быть описана как результат последовательной конденсации треугольников Mo_3 . Первый член этого ряда — $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ — содержит диоктаэдрический металлокластер Mo_9 (см.²¹⁸). Восемь атомов селена связаны с металлокластером по μ_3 -типу, а три атома селена, находящиеся в плоскости среднего треугольника Mo_3 , координированы по μ_4 -типу. В кристаллической структуре атомы металла кластерного ядра Mo_9Q_{11} , локализованные во внешних треугольниках Mo_3 , дополнительно координированы шестью атомами Se, которые являются мостиковыми между смежными кластерными фрагментами Mo_9Q_{11} . На рис. 33 приведено строение кластеров Mo_9Q_{11} , $\text{Mo}_{12}\text{Q}_{14}$ и $\text{Mo}_{15}\text{Q}_{17}$ (см.^{218–221}). Конденсация может продолжаться вплоть до объединения 11 октаэдров в структуре $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ (см.²²²). Соединения $\text{M}[\text{Mo}_3\text{Q}_3]$ ($\text{M} = \text{Li, In, Tl}; \text{Q} = \text{Se, Te}$), содержащие бесконечные цепочки $[\text{Mo}_3\text{Q}_3]_{\infty}^{-}$, представляют предельный случай конденсации треугольников Mo_3 .²²³

В смешановалентный кластерный комплекс $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ входят восемь атомов Re^{III} и один атом Re^{II} , это единственный пример ренийового кластера в семействе конденсированных октаэдрических кластеров.²²⁴ Комплекс содержит кластерное ядро, аналогичное $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, при этом в качестве терминальных лигандов выступают только атомы брома.

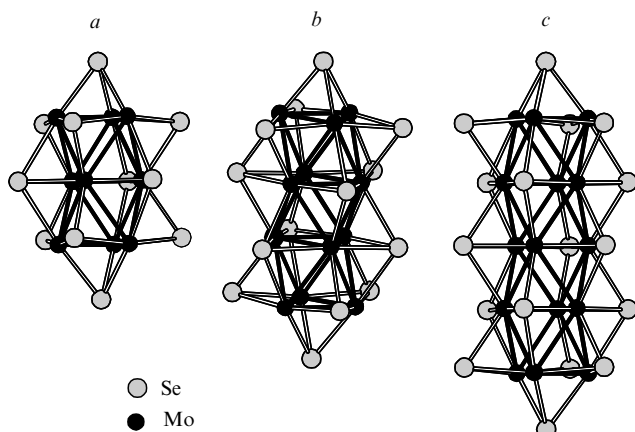


Рис. 33. Строение кластерных ядер $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (a), $\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ (b), $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{18}$ (c).

Уникальный двенадцатиядерный кластерный комплекс $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ (рис. 34) состоит из двух октаэдров Re_6 , связанных тремя μ_2 -S-мостиками и атомом углерода, координированным по μ_6 -типу.¹⁵ Каждый Re_6 -кластер координирует семь μ_3 -S-атомов, а также μ_6 -C-лиганд; таким образом достигается лигандное окружение, типичное для октаэдрических кластеров рения Re_6Q_8 . Важный фрагмент структуры — призма Re_6 , образованная «внутренними» треугольниками и центрированная μ_6 -атомом углерода. Усредненное расстояние между металлокластерами в анионе $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ составляет 3.17 Å. Это расстояние очень чувствительно к заряду кластерного аниона и уменьшается

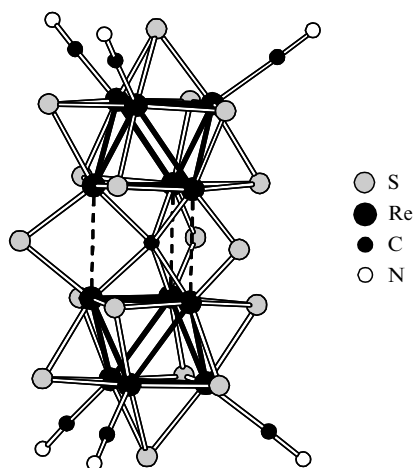


Рис. 34. Строение комплекса $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$.

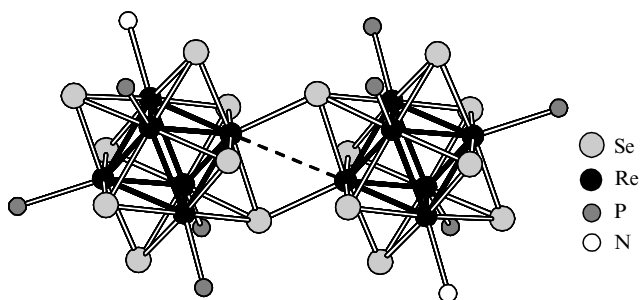


Рис. 35. Строение комплекса $\text{trans-}[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_8(\text{MeCN})_2]^{4+}$ (этильные и MeC-группы не показаны).

до 2.90 Å при двухэлектронном окислении кластера.¹⁵ Аналогично построен кластер $\text{Mo}_{12}\text{S}_{18}$, найденный в соединении $\text{Ba}_4\text{Mo}_{12}\text{S}_{18}$ (см. 225).

Двенадцатиядерные кластеры иного структурного типа образуются при конденсации октаэдрических кластеров, в которых имеются лабильные апикальные лиганды. Так, термоллиз $\text{cis-}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]$, содержащего два лабильных лиганда MeCN, приводит к образованию димеров $\text{trans-}[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_8(\text{MeCN})_2]^{4+}$ (рис. 35).^{152, 226}

III. Методы синтеза халькогенидных кластеров

Методы синтеза кластерных соединений можно разделить на две основные группы: высокотемпературные методы, которые осуществляют в закрытых системах (как правило, в запаянных вакуумированных ампулах), и методы синтеза в растворах. Для получения халькогенидных кластеров металлов 5–7 групп высокотемпературные реакции играют исключительно важную роль, поскольку часто формирование халькогенидного кластерного ядра, в особенности высококонuclearного, не удается осуществить в растворе. После получения кластерного соединения высокотемпературным синтезом дальнейшее химическое модифицирование можно проводить в растворах или расплавах.

1. Высокотемпературный ампульный синтез

Метод основан на том, что термодинамически стабильная в определенных экспериментальных условиях фаза может быть получена из различных исходных соединений, взятых в необходимом соотношении. В качестве исходных веществ для синтеза халькогенидных кластеров используют простые вещества и соединения (например, галогениды, халькогениды и халькогалогениды металлов). Помимо соотношения исходных веществ в реакционной смеси, важную роль играет правильный выбор температуры синтеза. Типичная методика получения кластерных халькогенидов металлов такова: в кварцевую ампулу загружают исходные реагенты, ампулу вакуумируют и запаивают. Если необходимо, перед вакуумированием ампулу охлаждают жидким азотом, чтобы избежать потерь летучих компонентов. Запаянную ампулу помещают в печь и нагревают в выбранном режиме. Для завершения реакции реакционную смесь выдерживают при определенной температуре необходимое время, обычно от десятков часов до нескольких суток. Во время подобных процессов, особенно в халькогалогенидных системах в условиях градиента температур, возможен массоперенос с выделением твердой фазы в холодной зоне. Как правило, в результате газотранспортных реакций происходит образование монокристаллов высокого качества, пригодных для рентгеноструктурного исследования и изучения других физико-химических свойств.

Халькогалогениды ниобия Nb_3QX_7 (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I)^{80, 83, 227} и тантала Ta_3QI_7 (Q = Se, Te),²²⁸ Ta_3SBr_7 ,⁸² $\text{Ta}_4\text{SI}_{11}$,²²⁹ $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$, $\text{Ta}_4\text{Se}_9\text{I}_8$ (см. 14) получены из простых веществ при температурах 450–550°C.

Трехъядерные комплексы молибдена и вольфрама состава $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) синтезируют при 350–400°C; такой температурный интервал обусловлен как кинетическими, так и термодинамическими факторами: при более высоких температурах эти соединения неустойчивы. В качестве исходных можно использовать самые разнообразные композиции, обеспечивающие суммарную стехиометрию продуктов: простые вещества, низшие галогениды (MoCl_3 или $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, WCl_6) с серой или селеном, сульфиды MS_3 (M = Mo, W) с PCl_5 и другие системы.^{3, 230, 231}

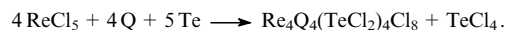
Методами высокотемпературного синтеза получены в виде монокристаллов теллуридные комплексы $[\text{Mo}_3\text{Te}_7.(\text{TeI}_3)_3]$,⁶⁶ $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{TeI}_3)_3]_2(\text{TeI}_3)\text{I}$, $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{TeI}_3)_2]\text{I}$ и

$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{TeBr}_3\text{Br}_2)_2[\text{Te}_2\text{Br}_{10}]]$, в которых кластерные фрагменты координируют лиганды TeX_3^- (см.²³²). Треугольные кластеры $\text{Re}_3\text{Q}_7\text{X}_7$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) получены из ReX_4 или ReOCl_4 , элементарной серы или селена и соответствующих галогенидов серы или селена Q_2X_2 или SeX_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) при 130–250°C.⁶¹ Соединения $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ и $[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6][\text{AlCl}_4]$ синтезированы реакцией Re_2O_7 с S_2Br_2 и с раствором AlCl_3 и S_2Cl_2 соответственно.^{62, 63}

Ампульный синтез используется для получения четырехъядерных кластерных соединений различного типа: ромбических, квадратных, тетраэдрических кластеров. Дихалькогениды рения ReQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), содержащие ромбические кластеры, получены ампульным синтезом из простых веществ при 600–800°C.^{233, 234} Таким же способом, но при более низких температурах (400–450°C) получены халькогалогениды ванадия $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ (см.¹³) и тантала $\text{Ta}_4\text{Q}_9\text{X}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^{14, 235} включающие квадратные кластеры.

Самая многочисленная группа четырехъядерных халькогенидных кластеров — кубановые. Высокотемпературным синтезом (880–1000°C) из различных исходных соединений, дающих необходимое соотношение металла, халькогена и галогена, получена^{84, 85} серия халькогалогенидов Mo и Nb состава $\text{M}_4\text{Q}_4\text{X}_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Изоструктурный смешанный халькогенид рения $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ синтезирован нагреванием стехиометрической смеси металлического рения, серы и теллура при 900°C в течение трех недель.⁸⁷ В эту же группу соединений входит семейство тройных халькогенидов — AM_4Q_8 ($\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{GaMo}_4(\text{Q}, \text{Q}')_8$ ($\text{Q}, \text{Q}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и $\text{MMo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$).^{88–91, 236–238}

Описан⁹³ синтез $\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$ из простых веществ при 550°C. Тетраэдрические кластерные халькогалогениды рения общей формулы $\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ получены из ReCl_5 реакцией с теллуром либо со смесью $\text{S}-\text{Te}$ или $\text{Se}-\text{Te}$ при 350–400°C.¹⁰



Халькоцианидные кластерные комплексы также получают методами высокотемпературного синтеза. Тетраэдрические теллурицианидные комплексы ниобия и тантала $[\text{M}_4\text{OTe}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ образуются при взаимодействии высших теллуридов NbTe_4 и TaTe_4 с KCN при температуре 440–460°C и 340–360°C соответственно.^{108, 239} Тетраэдрические теллурицианиды $[\text{Mo}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{7-}$ и $[\text{W}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ получены из дителлуридов этих металлов при нагревании с KCN при 400°C.¹⁰² Интересно, что взаимодействие трехъядерных халькогалогенидов $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с KCN при температурах 400°C также приводит к образованию кластеров более высокой нуклеарности $[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{7-}$ (см.¹⁰²).

Высокотемпературные методы синтеза являются основными для получения халькогенидных октаэдрических кластеров Mo , W , Re . Из простых веществ синтезируют бинарные и тройные халькогениды молибдена Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) и $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Q}_8$ (M — переходный или постпереходный металл), а также фазы с конденсированными кластерами, состоящие из двух, трех, четырех и более сочлененных октаэдров, вплоть до фазы MMo_3Q_3 (M — щелочной металл), структура которой содержит бесконечные цепочки $(\text{Mo}_3\text{Q}_3)^-$ (см.^{7, 214, 223}). Температуры синтеза таких соединений составляют 900–1500°C. Как правило, для синтеза более высокоядерных кластеров требуются более высокие температуры. Халькогенидные октаэдрические комплексы типа $\text{A}_4\text{M}_6\text{S}_x$ (A — щелочной металл или таллий; $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$; $x = 11, 12, 13, 13.5$) синтезируют при температурах 800–1400°C; источником халькогена служит сероводород или селеноводород, который пропускают над смесью порошка металлического рения с карбонатом щелочного металла.^{192, 196, 197, 199, 201, 203, 240} Кластерный теллурид рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ получен взаимодействием металлического рения с теллуром при 900°C в течение

двух недель.⁸ Реакцию можно заметно ускорить использованием высокодисперсного порошка рения, обладающего повышенной реакционной способностью. Халькогалогениды $\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{X}_{2+2n}$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $n = 1, 2, 3, 4$, синтезируют при 800–900°C из простых веществ или соответствующих соединений. В качестве источника хлора в синтезе халькохлоридов, как правило, используют ReCl_5 .¹³⁶ Теллуригалогенидные комплексы $\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})$, $\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2$ и $\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeBr}_2)_6\text{Br}_2$ с необычными лигандами TeX_2 , Te_6 , $\text{Te}_8\text{Cl}_{18}^{2-}$ получены при 450–500°C из ReCl_5 или Re_3Br_9 .^{138, 189, 206, 241} Необходимо отметить, что октаэдрические халькогалогениды рения образуются исключительно в результате высокотемпературных реакций. Помимо синтеза из простых веществ, октаэдрические халькогалогениды рения формируются при конденсации треугольных кластеров — при взаимодействии бромидов рения Re_3Br_9 с халькогенидами кадмия или свинца при 500–550°C.¹⁹⁰ При этом образуется и девятиъядерный диоктаэдрический комплекс $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$ (см.²²⁴). Двенадцатиъядерный сульфидно-карбидный кластер $[\text{Re}_{12}\text{S}_{17}\text{C}(\text{CN})_6]^{8-/6-}$ получен реакцией ReS_2 с KCN при 750°C.¹⁵

2. Методы синтеза в растворах

Методы синтеза в водных растворах или в органических растворителях используют главным образом для химического модифицирования кластерных комплексов, предварительного получения высокотемпературными методами синтеза. Для получения халькогенидных кластеров реакции в растворах применяются значительно реже, поскольку они протекают, как правило, с невысокими выходами и хорошо разработаны только для ограниченного числа кластеров. Синтезы в растворах чаще всего используют для получения тиокомплексов, реже — селенокомплексов и только в некоторых случаях — для получения теллурикомплексов. В качестве исходных веществ в этих реакциях используют мооядерные тетраметаллатные комплексы, галогениды металлов или металлоорганические производные. В некоторых случаях посредством реакций в растворах осуществляют восстановительную конденсацию двух- или трехъядерных комплексов в кластерные комплексы более высокой нуклеарности.

а. Синтез треугольных кластерных комплексов

В настоящее время трехъядерные комплексы ванадия получают только в растворах. Как правило, исходным веществом служит VCl_3 или $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$. Например, соединение $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_3\text{S}_7(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3]$ получено с низким выходом реакцией $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, CuCl , PhSNa , $\text{Na}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)$ и Et_4NCl в ДМФА,⁶⁰ а комплекс $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ синтезирован из $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, $\text{Na}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)$ и Et_4NCl в метаноле при пропускании через реакционную смесь тока H_2S .²⁴² Реакция $[\text{V}(\text{SPh})_2(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ с серой в MeCN дает $[\text{V}_3\text{S}_7(\text{bipy})_3]\text{PF}_6$ с выходом 35–40%.⁵⁹ Единственный кластерный комплекс с ядром $\text{V}_3\text{S}_4^{3+}$ состава $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{V}_3\text{S}_4(\text{edt})_3] \cdot 2 \text{MeCN}$ выделен с выходом 20% из сложной реакционной смеси, содержащей $\text{Na}_2(\text{edt})$, Et_4NBr , VCl_3 и серу.²¹

Кластерный комплекс ниобия $[\text{Nb}_3\text{SO}_3(\text{NCS})_9]^{6-}$ получен восстановлением $[\text{Nb}_2\text{Cl}_6(\text{THT})_3]$ (THT — тетрагидротриофен) в соляной кислоте с последующей обработкой NH_4NCS .²² Треугольный комплекс $[\text{Cr}_3\text{S}_5(\text{dmpe})_3]$ синтезирован реакцией безводного CrCl_2 с NaSH (78°C, метанол) с последующим добавлением фосфина.⁷⁵ Селенидный кластер $(\text{Et}_4\text{N})_2.[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_{10}]$ получен с выходом 52% взаимодействием SeO_2 с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в метанольном растворе щелочи с последующим добавлением Et_4NBr .⁷⁶

В синтезе треугольных комплексов Mo и W используют кластерные аквакомплексы, которые предварительно получают путем восстановительной конденсации мооядерных

или биядерных халькогенидных комплексов. В большинстве случаев эти реакции протекают неселективно, и в результате образуется смесь продуктов, требующая сложного хроматографического разделения. Так, аквакомплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ получен с выходом 15%, наряду с $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ (20%), реакцией $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ с безводным Na_2S в уксусном ангидриде.³⁵ С выходом 20% кластер $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ получается восстановлением $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_2\text{Cl}_8]$ действием Pb или In в концентрированной HCl .²⁴³ Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ может быть восстановлено водным раствором NaBH_4 в солянокислой среде с образованием $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$; после окисления последнего кислородом воздуха и применения ионообменной хроматографии получается $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с выходом 50%.²⁵ Селеновый аналог $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ труднодоступен, он получен восстановлением NaBH_4 солянокислого раствора $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{cys})_2]^{2-}$ (cysH — L-цистеин). Очистка на катионообменной колонке привела к выделению смеси комплексов $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{Se}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_3\text{OSe}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{Mo}_4\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ с общим выходом 10%. Кластер $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{Se}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с выходом 70% получен реакцией $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{cys})_2]^{2-}$ и $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ (90°C, 1 ч, 1 M HCl), а комплекс $[\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ — электрохимическим восстановлением $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cys})_2]^{2-}$ в присутствии порошка серого селена с выходом 3% или из $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{Se}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ с 30-кратным избытком NaBH_4 .^{28, 29} Катионный комплекс $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ получен при восстановлении действием NaBH_4 раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$ в присутствии HCl . При этом образуется смесь комплексов $[\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (0.3%), $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (5%) и $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (25%).²⁵ Комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]$ — исходное соединение для синтеза других производных $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$ — получен реакцией $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ при 90°C,²⁴⁴ а селенидный аналог $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Se}_2)_3]^{2-}$ — гидротермальный синтезом из Mo или MoO_3 и полиселенида.²⁴⁵ Кластер $[\text{Mo}_3\text{O}(\text{Te}_2)_3(\text{en})_3]\text{In}_2\text{Te}_6$ синтезирован нагреванием смеси Li_2Te , K_2Te , MoCl_5 , InCl_3 и Te в этилендиамина (180°C, 7 сут).⁵⁴

6. Синтез четырехъядерных кластерных комплексов

Синтез в растворах исключительно важен для получения тетраэдрических кластеров ванадия и хрома, поскольку высокотемпературные методы синтеза таких соединений пока не разработаны. Циклопентаденильные тиокомплексы ванадия с общей формулой $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_4\text{V}_4\text{S}_4]$ получены из соответствующих моноядерных комплексов ванадия реакцией с тиолами (как источниками серы) в углеводородных растворителях. Так, кипячение $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}]$ с Bu^tSH в гептане приводит к образованию $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{V}_4\text{S}_4]$ (с небольшой примесью пятиядерного $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{V}_5\text{S}_6]$).²⁴⁶ Соединение $[\text{Cr}_4\text{V}_4\text{S}_4]$ получается из ванадоцена и $\text{MeC}(\text{S})\text{SH}$ или H_2S .^{247, 248} Кластер $\text{V}_4\text{S}_4^{5+}$ получен в виде дитиокарбаматного комплекса $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_4\text{S}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_6]$ с выходом 67% из $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, пирролидиндитиокарбамата аммония и PPh_3 в присутствии Et_3N .²⁴⁹

Известны методы синтеза четырехъядерных кластеров ванадия путем восстановительной димеризации биядерных комплексов. Например, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{V}_4\text{S}_4]$ получен реакцией $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2\text{S}_4]$ с Bu^tP .²⁴⁷ Селенид $[\text{Cr}_2\text{V}_2\text{Se}_5]$ также реагирует с PBU_3 в CH_2Cl_2 с образованием $[\text{Cr}_4\text{V}_4\text{Se}_4]$ (выход 72%).⁹⁴ Теллуриды $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_4\text{V}_4\text{Te}_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) получены термоллизом $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{V}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Te})_2]$ в толуоле при 50–60°C с практически количественными выходами.⁹⁴

Кубановые кластеры $\text{Cr}_4\text{Q}_4^{n+}$ ($n = 4, 5$) известны только в составе циклопентаденильных производных. Соединения $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_4\text{Cr}_4\text{S}_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) получены из соответствующих хромоценов $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cr}]$ и элементарной серы или Bu^tSH при нагревании в высококипящих органических растворителях.^{250, 251} Термолиз $[\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-S})_2(\text{CO})_5]$ в толуоле при 100°C приводит к $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{S}_4]$.^{95–97} Кластер

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Cr}_4\text{S}_4]$ получен при термоллизе $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cr}_2(\text{SBU}^t)_2\text{S}]$ или в его реакции с CuBr_2 в ТГФ в присутствии триэтиламина.²⁵² Комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_4\text{Cr}_4\text{Se}_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) образуются при нагревании $[\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ или $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cr}]$ с серым селеном.^{95, 97} При взаимодействии $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cr}]$ с H_2Se в толуоле с выходом 90% выделен комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Cr}_4\text{Se}_4]$.^{252, 253} Кластер $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{Se}_4]$ получен из $[\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ и Ph_2Se_2 .^{98, 99} В случае теллура описаны только смешанные оксидно-теллуридные кластеры $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{Te}_2\text{O}_2]$, $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{Te}_2\text{O}_2]$ и $[\text{Cr}_4\text{Cr}_4\text{TeO}_3]$, полученные термоллизом $[\text{CrCr}(\text{CO})_3\text{TePh}]$.¹⁰⁰

В отличие от производных металлов 5 группы и хрома тетраэдрические кластеры Mo и W настолько устойчивы к действию кислорода и воды, что их можно получать и в водных растворах. В качестве исходных соединений для синтеза используют моноядерные карбонилы, галогениды или халькогениды. Значительным синтетическим потенциалом обладают также восстановительная конденсация биядерных халькогенидных комплексов и присоединение моноядерного фрагмента к треугольному кластеру. Синтезы тетраэдрических комплексов Mo и W весьма многочисленны, хорошо разработаны и подробно рассмотрены в ряде обзоров.^{18, 19} Следует отметить, что в большинстве случаев реакции получения кубановых кластеров в растворах протекают неселективно и в результате образуется сложная смесь продуктов, требующая трудоемкого разделения.

Известен пример синтеза комплекса $[\text{W}_4\text{S}_4(\text{en})_4(\text{S}_x)]\text{S}$ в условиях сольвенто-термальной реакции $[\text{W}(\text{CO})_6]$, K_2S_4 и этилендиамина при 300°C.¹²⁷ Комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{MoCl}_2]_2$ реагирует с LiHS или LiHSe , давая $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}^i)_4\text{Mo}_4\text{Q}_4]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с высоким выходом.^{101, 253}

Предложен уникальный способ синтеза $\text{Cs}_6[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{S}_x)_6]$ ($x = 3, 4$), заключающийся во взаимодействии $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ с Cs_2S_3 в воде. Это пока единственный пример превращения шестиядерного галогенидного кластера в четырехъядерный халькогенидный кластер.²⁵⁴

Тетраэдрический полисульфидный кластерный комплекс $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\mu\text{-S}_3)_6]^{4-}$ получен нагреванием раствора NH_4ReO_4 с водным раствором полисульфида аммония,^{122, 123} а цианидный комплекс $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ — взаимодействием трехъядерного тиобромида $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ с KCN в водном растворе при комнатной температуре.¹⁰⁴

в. Синтез октаэдрических кластерных комплексов

Молекулярный октаэдрический комплекс ванадия с включенным атомом кислорода $[\text{Cr}_6\text{V}_6\text{Se}_8(\text{O})(\text{PMe}_3)_6]$ получен из $[\text{CrVCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$.¹³⁷ Октаэдрические кластеры с ядром $\text{Cr}_6(\mu_3\text{-Te})_8$ синтезированы двумя способами: реакцией $[\text{CrCl}_2(\text{PET}_3)_2]$ с алкилмагниихлоридом и TePET_3 (источником теллура) и взаимодействием бис(2,4-диметилпентадиенил)-хрома с TePET_3 в присутствии избытка PET_3 .²⁵⁵ Реакция безводного CrCl_2 с Na_2Se или NaSH с последующей обработкой PET_3 в метаноле дает смесь комплексов $[\text{Cr}_6\text{Q}_8(\text{PET}_3)_6]$ и $[\text{Cr}_6\text{Q}_8(\text{H})(\text{PET}_3)_6]$.²⁵⁶

Восстановительной димеризацией трехъядерного кластера $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_4(\text{PET}_3)_x]$ ($x = 3, 4$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) под действием Mg были получены первые молекулярные октаэдрические кластеры молибдена в виде стабильных на воздухе комплексов $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6]$ и $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_6]$.^{257–259} Другой способ синтеза халькогенидных кластеров — замещение атомов галогена в октаэдрическом дигалогениде молибдена. Кластер $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{py})_6]$ получен реакцией $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ с NaSH , NaOBu^t и пиридином,¹⁷⁶ а комплексы $\text{Cs}_5[\text{Mo}_6\text{Se}_3\text{Cl}_4(\text{CN})_6]$ и $\text{Cs}_5[\text{Mo}_6\text{Se}_3\text{Br}_4(\text{CN})_6]$ — при кипячении дигалогенидов металлов и Cs_2Se_3 в воде с последующим добавлением к реакционной смеси KCN .²⁶⁰

Методы синтеза в растворах особенно важны для получения октаэдрических халькогенидных кластеров вольфрама. Реакция W_6Cl_{12} с NaSH и NaOBu^t в пиридине приводит к

$[W_6S_8(py)_6]$, при этом доказано промежуточное образование комплексов $[W_6Cl_6S_2Cl_2(py)_6]$ и $[W_6S_6Cl_2(py)_6]$.¹³⁵ Теллуридные октаэдрические кластеры вольфрама $[Na(py)_6][W_6Te_8.(py)_6] \cdot py$ и $[W_6Te_8(rip)_6] \cdot 6(rip)$ получены при взаимодействии Na_2Te с W_6Cl_{12} (3 сут, кипячение в пиперидине (rip) или пиридине (py)).^{175, 178}

IV. Реакционная способность халькогенидных кластеров

Разнообразные химические превращения халькогенидных кластерных комплексов можно объединить в две большие группы: превращения без изменения металлохалькогенидного кластерного ядра и превращения с изменением кластерного ядра. Реакции первого типа имеют много общего для кластерных комплексов различной нуклеарности, а превращения в кластерном ядре характеризуются большой специфичностью для кластеров различного типа.

1. Реакции замещения терминальных лигандов

Реакции замещения лигандов, как и в классической координационной химии, наиболее распространены и позволяют получать практически любые комбинации кластер–лиганд. В настоящем обзоре мы рассмотрим общие характеристики таких реакций для каждого типа кластеров, особо выделив лишь наиболее важные или необычные примеры.

Наиболее легко протекает замещение галогенидных или аквалигандов, поэтому неудивительно, что химия кластеров, способных к существованию в таком окружении, наиболее изучена. К ним относятся три основных класса соединений: халькогенидные треугольные кластеры M_3Q_4 и M_3Q_7 ($M = Mo, W$), тетраэдрические кластеры M_4Q_4 ($M = Mo, W, Re$) и октаэдрические кластеры M_6Q_8 ($M = Mo, Re$). Однако в некоторых случаях, например для $[Mo_3(\mu_3-S)_2.(Cl)_3Cl_6]^{2-}$,¹⁸ такие исследования пока отсутствуют. Весьма перспективны для изучения замещения лигандов октаэдрические кластеры $[M_6S_8L_6]$, в которых многие неорганические (гидроксид- и галогенид-ионы) и органические (ацетонитрил, амины и др.) лиганды весьма лабильны и легко замещаются на другие лиганды, например фосфины.¹⁸

а. Треугольные кластеры M_3Q_4

Для кластеров этого типа подробно изучено²⁶¹ замещение молекул воды в аквакомплексах $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$. Обмен координированной воды в $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ исследован методом ЯМР ^{17}O . При этом обнаружено, что обмен в неэквивалентных положениях протекает с разной скоростью. Молекулы воды, находящиеся в *транс*-позициях по отношению к μ_3 -атому серы (*c*- H_2O), обмениваются приблизительно в 10^5 раз медленнее, чем молекулы воды в *цис*-позиции к μ_3 -S и, соответственно, в *транс*-позиции к мостиковому атому серы (*d*- H_2O). Предполагается, что образуется сопряженное основание $[Mo_3S_4(H_2O)_8(OH)]^{3+}$, в котором активируются к замещению позиции *d*, но не *c*. Величина константы диссоциации (K_a) $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ с образованием этого сопряженного основания оказалась равной $0.18 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (25°C , ионная сила $I = 2.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).²⁶¹ В солянокислых растворах в зависимости от концентрации HCl устанавливаются равновесия с образованием смеси хлороаквакомплексов вплоть до $[Mo_3S_4(H_2O)_2Cl_7]^{3-}$, которые удается выделить посредством образования супрамолекулярных систем водородных связей с макроциклическими кавитандами кукурбит-[*n*]урилами. Выделить комплексы с полностью замещенными анионами $[M_3Q_4Cl_9]^{5-}$ пока не удалось.²⁶² На слабую конкурентоспособность хлоридных лигандов в водных растворах указывает низкое значение (3.0) константы образования комплекса $[Mo_3S_4(H_2O)_8Cl]^{3+}$ (см.²⁶²).

Замещение координированной воды на тиоцианат подробно изучено для ряда комплексов $[Mo_3O_xQ_{4-x}(H_2O)_9]^{4+}$ и $[W_3O_xQ_{4-x}(H_2O)_9]^{4+}$. При этом были установлены следующие закономерности: замещение μ_3 -O на μ_3 -S и затем на μ_3 -Se при переходе от $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ к $[Mo_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$ снижает скорость замещения в *d*-положении на 6 (для S) и 11 (для Se) порядков. В то же время замена μ_2 -мостиковых лигандов увеличивает скорость замещения на 10 (для S) и 20 (для Se) порядков для каждого мостикового атома.⁶⁹ В смешанных по металлу комплексах $[Mo_2WS_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[MoW_2S_4(H_2O)_9]^{4+}$ замещение у атома молибдена протекает быстрее, чем у атома вольфрама.²⁶⁴ Кинетические данные реакции $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ с NCS^- были интерпретированы с учетом образования промежуточного комплекса с S-координированным тиоцианатом, который затем изомеризуется в более устойчивый N-связанный изомер.²⁶³ Комплексы $[M_3Q_4(NCS)_9]^{5-}$ легко образуются при обработке аквакомплексов тиоцианатов, и во всех выделенных в твердом виде продуктах координация лиганда осуществляется через атом азота.^{25–28, 265, 266} Замещение воды на формиат-ион приводит к образованию η^1 -формиатных комплексов, выделенных и структурно охарактеризованных в виде солей $K_4[Mo_3S_4.(HCO_2)_8(H_2O)]$ и $K_6[W_3S_4(HCO_2)_9](HCO_2) \cdot 3H_2O$.³⁰ Комплексы подобного типа с другими карбоксилатными лигандами не описаны. Известны *n*-толуолсульфонаты, в структурах которых анион pts^- всегда находится во внешней координационной сфере, о чем свидетельствуют структуры соответствующих аквакомплексов $[M_3Q_4(H_2O)_9](pts)_4 \cdot xH_2O$.^{31, 118, 267} Из комплекса с ТГФ, полученного *in situ*, реакцией с $TiCr$ и $Tl(\eta^5-C_5H_4Me)$ синтезированы циклопентадиенильные производные $[Cr_3M_3S_4(pts)]$ и их аналоги с замещенным циклопентадиенильным лигандом.²⁶⁸

Замещение воды на оксалат или ацетилацетонат приводит к комплексам $[M_3Q_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ и $[M_3Q_4(acs)_3L_3]^+$ ($L = py, NH_3$) соответственно ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$).^{33, 34} Комплексы $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-dtp)(H_2O)]$ и $[Mo_3OS_3(dtp)_3(\mu-dtp).(H_2O)]$ (dtp — диэтилтиофосфат) образуются в реакции соответствующих аквакомплексов с $(EtO)_2PS_2H$. Оставшаяся молекула воды легко замещается на другие нейтральные лиганды, а мостиковый диэтилдитиофосфат — на карбоксилат.^{269, 270} Описана большая серия комплексов, полученных из $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-dtp)(H_2O)]$ и родственных соединений путем замещения координированной воды и мостикового дитиофосфата на различные лиганды — преимущественно азотсодержащие гетероциклы и карбоксилаты.¹⁸ Из аквакомплекса $[Mo_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$ по аналогичным методикам получен $[Mo_3Se_4(dtp)_3(\mu-AcO)(py)]$.²⁷¹ Попытка получения дитиофосфатных комплексов $[M_3Se_4(\mu-dtp)(dtp)_3(H_2O)]$ ($M = Mo, W$) из солянокислых растворов $[M_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$ добавлением P_4S_{10} в соответствующем спирте привела к образованию комплексов $[M_3(\mu_3-Se)(\mu-Se_qSe_{ax})_3(dtp)_3]Cl$ в результате присоединения серы к кластерному ядру $M_3(\mu_3-Se)(\mu-Se_{ax})_3^{4+}$ (см.²⁷¹).

Используя полиядерные карбоксилаты, можно конструировать достаточно сложные молекулы, например $[\{ Mo_3S_4(dtp)_3L \}_2(\mu-COO(CH_2)_nCOO)]$ ($n = 3, 4$), в которой две кластерные единицы связаны мостиковым глутаратным или адипинатным лигандом.²⁷² Сразу два мостиковых лиганда — глутарат и 1,3-бис(4-пиридил)пропан — соединяют две кластерные единицы в $[\{ Mo_3(\mu_3-O)S_3(dtp)_3 \}_2.(\mu-COO(CH_2)_3COO)(\mu-py'(CH_2)_3py')]$ (py' — 4-пиридил).²⁷³

Триденатный лиганд диэтилентриамин (dien) реагирует с $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[Mo_3OS_3(H_2O)_9]^{4+}$ с образованием продуктов состава $[Mo_3S_4(dien')(dien)_2]Cl_3 \cdot 4H_2O$ и $[Mo_3OS_3.(dien')(dien)_2]Cl_3 \cdot 3H_2O$, где один из трех лигандов *dien* депротонирован (*dien'*).²⁷⁴ Реакция $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[Mo_3OS_3(H_2O)_9]^{4+}$ с $KHB(pz)_3$ (pz — 1-пиразол) приводит к образованию соответствующих пиразолилборатных комплексов $[Mo_3Q_4\{HB(pz)_3\}_3]^{+}$.²⁷⁵ В результате частичного гидролиза лиганда образуется также соединение

$[(\text{HB}(\text{pz})_3)_2\text{Mo}_3\text{S}_4]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-pz})_2]$, в котором два кластерных фрагмента связаны мостиковым атомом кислорода и двумя пиразолильными лигандами.²⁷⁶

Из лигандов, содержащих в качестве донорных атомов и азот, и кислород, достаточно подробно изучались лишь полиаминокарбоксилаты. Получена¹⁸ серия иминодиацетатных (H_2ida) и нитрилтриацетатных (H_3nta) комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_x\text{O}_{4-x}(\text{ida})_3]^{2-}$ и $[\text{M}_3\text{S}_x\text{O}_{4-x}(\text{Hnta})_3]^{2-}$. Нитрилтриацетатный лиганд координирован тридентатно, оставляя свободной одну группу CH_2COOH . Во всех случаях атомы азота занимают *транс*-позицию по отношению к μ_3 -атому серы. Комплексы $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$ и $\text{W}_3\text{O}_3\text{S}^{4+}$ с полиаминокарбоксилатными лигандами (этиленгликольбис(2-аминоэтил)тетраацетатом, триэтиленгликольтетраацетатом, гидроксис(этиламин)тетраацетатом, 1,4-бутилендиаминтетраацетатом, 1,3-пропилендиаминтетраацетатом и его 2-метил-, 2-метокси- и 2-карбоксиметилпроизводными) были предложены в качестве рентгеноконтрастных диагностических препаратов нового поколения.^{39, 277, 278}

Получены комплексы $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ с 1,3,5-триамино-1,3,5-тридезоксид-*цис*-инозитом (*taci*) и его гекса-*N*-метилированным производным. В водном растворе $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{taci})_3]^{4+}$ присутствуют три связевых изомера с координацией лиганда по типу $\text{N}_3\text{N}_3\text{N}$; $\text{N}_2\text{N}_2\text{O}$ и N_2O_2 .²⁷⁹

Лакунарные анионы $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ также выступают в качестве лигандов, образуя с $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ наноразмерные гибридные полиоксометаллатно-кластерные комплексы $[\{(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})\}_2]^{10-}$ и $[\{(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})\}_2]^{14-}$. В их структурах полиоксометаллатные лиганды координированы вокруг центрального остова, построенного из двух фрагментов $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3^{4+}$, которые связаны через два гидроксильных мостика (оба в *цис*-положении к $\mu_3\text{-S}$). Эти комплексы устойчивы в растворах в интервале pH 1–7, а в более кислых растворах количественно образуют $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (см.²⁸⁰).

В фосфиновых комплексах $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ и $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$ галогенидный лиганд может быть замещен на гидридный реакцией с NaBH_4 . Выделены²⁷⁶ соли $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ и $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$. При обработке галогеноводородными кислотами они легко превращаются снова в галогенидные комплексы. По кинетическим данным, в присутствии воды реакция протекает в несколько стадий, причем первоначально образуется комплекс с диводородом $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{H}_2)\text{H}_2(\text{dmpe})_3]^+$. В отсутствие воды этого не происходит, а возникает связь $\text{H}\cdots\text{H}$ между гидридным комплексом и димером $(\text{HCl})_2$.^{281–283} Реакция с NaOH в ацетонитриле приводит к образованию $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ (см.^{281, 283}).

6. Треугольные кластеры M_3Q_7

В присутствии источников галогенид-ионов координационные полимеры $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ могут быть переведены в дискретные анионные комплексы $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_6]^{2-}$, причем для этого требуются достаточно жесткие условия: реакция в расплаве, механохимическое воздействие или радиолит.^{45, 53, 231, 284, 285} Соли $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_6]^{2-}$ в свою очередь могут быть превращены в аквакомплексы $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, вполне устойчивые в водном растворе Hpts , но не выделенные в твердом состоянии.^{24, 32} Для реакций замещения координированной воды на галогенид-ион в аквакомплексах молибдена $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ константы скорости не зависят от $[\text{H}^+]$ (для Cl^- : $1.83 \cdot 10^{-4}$ ($\text{Q} = \text{S}$); $6.7 \cdot 10^{-4}$ ($\text{Q} = \text{Se}$); для Br^- : $2.07 \cdot 10^{-4}$ ($\text{Q} = \text{S}$); $33 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ ($\text{Q} = \text{Se}$)).³² Наблюдаемые кинетические зависимости согласуются с предположением о замещении воды в *цис*-положении к $\mu_3\text{-Q}$ в одну стадию с образованием $[\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Галогенидные комплексы $[\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$ — удобные исходные вещества для получения других производных $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$ по реакциям замещения лигандов. С тиоцианатом образуются комплексы $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{NCS})_6]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{S}$,^{51, 286} Se (см.⁴⁴)), а с ани-

лином — $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_3(\text{PhNH}_2)_3]\text{Br} \cdot \text{Et}_4\text{NBr}$.^{51, 286} Реакцией обмена лигандов получены дитиокарбаматы $[\text{Mo}_3\text{S}_7.(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]\text{X}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{pdte})_3]\text{X}$ (pdte — *N*-пиперидилдитиокарбамат), дитиофосфаты и диселенофосфаты.^{53, 287–290} Из $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]$ и $\text{K}[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Q}))_2\text{N}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) синтезированы соединения $[\text{Mo}_3\text{Q}_7\{\text{N}(\text{QPPH}_2)_2\}_3]\text{Br}$, содержащие шестичленные хелатные циклы.^{287, 291} Был получен и структурно охарактеризован комплекс с толуол-3,4-дитиолатом $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{S}_2)_3]$.²⁹² Описаны катехолатные комплексы.^{293, 294} Трисхелатные комплексы Mo_3S_7 с бидентатными лигандами — 2-меркаптоянтарной кислотой (H_3msa), мезо-2,3-димеркаптоянтарной кислотой (H_4dsa), 2-меркаптобензойной кислотой, 3,4-дигидроксibenзойной кислотой, 8-гидроксхинолином и 6-меркаптопурином — получены по обменным реакциям из $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ в ацетонитриле или ДМФА.^{293–295} Хотя для соединения $(\text{Et}_3\text{NH})_2. [\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Hmsa})_3]$ выявлено присутствие только одного изомера, в котором атомы серы трех лигандов координированы в *цис*-позициях к $\mu_3\text{-S}$, результаты потенциометрического титрования $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsa})_3]^{2-}$ лучше соответствуют поведению менее симметричного изомера, в котором два хелатных цикла замкнуты с участием атомов серы (S, S'), а третий — через атомы S и O .²⁹³ Координация редокс-активных лигандов 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата (dmnt) и малеонитрилдитиолата (mnt) приводит к образованию комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmnt})_3]^{2-}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{mnt})_3]^{2-}$ (см.^{296, 297}).

Оксалатные комплексы $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{Q} = \text{S}$) получены механохимически из соответствующих координационных полимеров и оксалата калия или в растворе из бромидных комплексов и оксалата.^{34, 297} Оксалатные лиганды могут в дальнейшем координироваться к ионам других переходных металлов, лантанидов и актинидов, что приводит в ряде случаев к наноразмерным комплексам и пористым координационным полимерам.²⁹⁸

Сплавление селенобромидов $\text{M}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с 1,10-фенантролином дает очень прочные комплексы $[\text{M}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]^{4+}$, выделенные в виде солей с X^- или ZnX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) после экстракции плава горячими концентрированными растворами HCl или HBr .⁵³

Халькогалогениды составов $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$ и $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$ при нагревании с водным раствором KCN дают цианидные комплексы $[\text{M}_3\text{Te}_7(\text{CN})_6]^{2-}$. Кластер $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{TeI}_3)_3]\text{I}$ в твердофазной реакции с дитиофосфатами $\text{KS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i$) при 100°C образует $[\text{Mo}_3\text{Te}_7((\text{RO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$. В результате механохимических реакций между $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$ или $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$ и $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{K}$ также происходит «вычлениение» кластерного фрагмента M_3Te_7 и образование $[\text{Mo}_3\text{Te}_7((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$ или $[\text{W}_3\text{Te}_7((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$ с невысокими выходами.^{50, 64, 67, 299, 300}

в. Кубановые кластеры M_4Q_4

Кубановые аквакомплексы молибдена $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ могут существовать в трех состояниях окисления с $n = 4, 5$ (наиболее стабильное состояние) и 6. Хлорид-ион лишь слабо координируется к $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ ($K_1 = 1.98$, что примерно в 1000 раз меньше, чем для тиоцианата). По кинетическим данным, скорость замещения воды на тиоцианат возрастает в ряду $5+ < 4+ < 6+$ на несколько порядков. Замещение S на Se в аквакомплексе $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ ускоряет реакцию замещения приблизительно на порядок. Во всех случаях полное замещение сопровождается окислением кластерного ядра до состояния $\text{M}_4\text{Q}_4^{6+}$ с образованием изотиоцианатных комплексов $[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$, хотя кинетические данные свидетельствуют о возможности промежуточного образования *S*-координированного изомера.⁷⁰ Были получены и структурно охарактеризованы соли $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$, $[\text{Mo}_4\text{Se}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$, $[\text{W}_4\text{Q}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$, $[\text{MoW}_3\text{Q}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), $[\text{Mo}_3\text{WS}_4(\text{NCS})_{12}]^{6-}$ (см.^{22, 116–118}). Окисление кластера $\text{M}_4\text{Q}_4^{5+}$ до $\text{M}_4\text{Q}_4^{6+}$ происходит и при добавлении

дитиофосфатов $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i$) к солянокислым растворам аквакомплексов. При этом получают дитиофосфатные комплексы $[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{dtp})_6]$, существующие в виде двух изомеров — $[\text{M}_4\text{Q}_4(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_4]$ и $[\text{M}_4\text{Q}_4(\mu\text{-dtp})_3(\text{dtp})_3]$.¹¹⁶ Как и в треугольных кластерах M_3Q_4 , мостиковый дитиофосфат в $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_4]$ достаточно лабилен и замещается на другие бидентатные лиганды, например на ацетат или бензоат. При этом получают парамагнитные комплексы $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OOCeT})_2(\text{dtp})_4]$.^{114, 124} Мостиковые дитиокарбаматные лиганды могут быть селективно замещены на ксантогенатные с образованием смеси $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-Et}_2\text{NCS}_2)]$, $(\mu\text{-EtOCS}_2)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ и $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-EtOCS}_2)_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$.¹¹⁵ Напротив, обработка аквакомплекса $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ концентрированным водным раствором аммиака приводит к восстановлению кластерного ядра с образованием комплекса $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{NH}_3)_{12}]^{4+}$ (см.¹¹³). Реакция аквакомплекса $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ с трис(пиразолил)боратом калия не сопровождается окислительно-восстановительными переходами в кластерном ядре и дает $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_4(\text{pz})]$.³⁰¹ При попытке координировать оксалат к $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ был выделен только треугольный кластер $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ (см.³⁵).

В химии четырехядерных комплексов рения удобными исходными соединениями служат молекулярные комплексы состава $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).¹²¹ Координированные молекулы TeCl_2 и хлорид-ионы легко замещаются на различные лиганды.^{106, 107, 120, 302–304}

г. Октаэдрические кластеры Re_6Q_8

При проведении реакций замещения обычно исходят из галогенидных комплексов $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ ($N_e = 24$) и $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ ($N_e = 23$).¹³⁶ Замещение редко протекает полностью, и даже при избытке лиганда часто получают двух- и трехзамещенные продукты. Добавление ионов Ag^+ для связывания галогенид-ионов способствует полному замещению терминальных лигандов. Таким способом были получены комплексы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (из $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ и AgClO_4 в HClO_4)¹⁴⁷ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{MeCN})_6]^{2+}$ (из $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6]^{3-}$ и AgBF_4 в MeCN ; в этом случае замещение сопровождается восстановлением кластера).¹⁴⁶ Реакция $\text{Cs}_3[\text{Re}_6(\text{S}_7\text{Br})\text{Br}_6]$ (в круглые скобки внутри формулы кластерного комплекса заключены «внутренние» лиганды L^i) с водным раствором аммиака приводит к постадийному замещению всех терминальных лигандов на NH_3 с образованием $[\text{Re}_6(\text{S}_7\text{Br})(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (см.¹⁴⁸). В реакциях $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{3-}$ с пиридином образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{py})_2]$, а также граневые изомеры тризамещенных комплексов $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_3(\text{py})_3]^{n-}$ ($n = 0, 1$).^{149, 150} В случае фосфинов возможно более полное замещение. Так, в реакции $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ с PET_3 получены *fac*- и *mer*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_3\text{I}_3]^-$, *cis*- и *trans*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_4\text{I}_2]$, $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_5\text{I}]^+$ и полностью замещенный $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_6]^{2+}$. Реакция $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ с бидентатным лигандом 1,6-бис(дифенилфосфино)гексаном также протекает с образованием монохелатного, *цис*- и *транс*-бисхелатного и трисхелатного комплексов, как обычно, сопровождаясь одноэлектронным восстановлением кластерного ядра.¹⁵³ Оставшиеся незамещенными атомы галогена в смешанолигандных фосфиновых комплексах могут быть замещены на другие лиганды. Например, соединение $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_4\text{I}_2]$ в донорных растворителях претерпевает сольволиз с образованием катионных комплексов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_4\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{DMF}, \text{DMSO}$).^{152, 154} С использованием бидентатных мостиковых (дитопных) лигандов (4,4'-бипиридила и 1,2-дизамещенных этана, этилена и ацетиленов с 4-пиридильными заместителями ($\text{L}-\text{L}$)) из $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ получены бискластерные производные $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_5(\text{L}-\text{L})]^{4+}\}$ (см.¹⁵⁴). Использование $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$ в этих реакциях позволило синтезировать тетракластерные комплексы, в которых клас-

теры и биспиридиновые мостики образуют большие квадратные структуры.¹⁵⁵ Замещение молекул ацетонитрила в комплексе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{MeCN})_6]^{2+}$ на производные 4-гидроксипиридина с тремя терминальными бензильными группами стало первым шагом в создании дендримеров на основе редокс-активных шестиядерных кластеров.¹⁴⁶

Высоконуклеофильный цианид-ион способен заместить все мостиковые лиганды даже в трехмерных структурах $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с образованием $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (см.^{156, 157, 305}). Аналогично в расплаве КОН образуются соединения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_8]^{4-}$ (см.¹⁵⁸). В случае $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2]$ реакция может приводить и к замещению части селенидных мостиков на оксидные с образованием производных $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4^{2+}$. Примечательно, что происходит селективное замещение атомов селена, принадлежащих одной и той же грани куба Se_8 .¹³⁹ Другой способ получения гексацианидных комплексов основан на реакциях солей $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]^{4-}$ с расплавом NaCN .³⁰⁶ Теллурид $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_7)]$ в расплаве цианида образует $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (см.¹⁶³). Аналогично халькогениды ZnMo_6S_8 и Mo_6Se_8 с расплавом цианида калия дают $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ и $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$, последний легко окисляется до $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ (см.^{162, 307}).

При взаимодействии кластерных комплексов $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\text{Re}_6(\text{Q}_7\text{Br})\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Re}_6(\text{S}_6\text{Br}_2)\text{Br}_6]$ с расплавами 3,5-диметилпиразола (3,5- Me_2pzH) и трифенилфосфина происходит полное или частичное замещение галогенидных лигандов. При этом выделены и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})$, $[\text{Re}_6(\text{Q}_7\text{O}) \cdot (3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot (3,5\text{-Me}_2\text{pzH})$ (с замещением $\mu_3\text{-Br}$ на $\mu_3\text{-O}$), *trans*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$, *fac*- $[\text{Re}_6(\text{Q}_7\text{Br})(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$, *cis*- $[\text{Re}_6(\text{S}_6\text{Br}_2) \cdot (\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ и *trans*- $[\text{Re}_6(\text{S}_6\text{Br}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.^{159–161}).

2. Окислительно-восстановительные реакции

Для треугольных кластеров $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) обнаружены две волны восстановления, которые можно интерпретировать как последовательное восстановление $\text{M}_3^{\text{IV}}\text{O}_4^{4+} \rightarrow \text{M}_2^{\text{IV}}\text{M}^{\text{III}}\text{Q}_4^{3+} \rightarrow \text{M}^{\text{IV}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{Q}_4^{2+}$. Склонность к восстановлению убывает в ряду $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+} > \text{Mo}_3\text{Se}_4^{4+} > \text{W}_3\text{Se}_4^{4+} > \text{W}_3\text{S}_4^{4+}$ (см.^{24, 38, 269, 308}). В некоторых случаях удается выделить и структурно охарактеризовать продукты одноэлектронного восстановления.^{42, 309, 310} Восстановление кластеров $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$, как правило, носит необратимый характер и сопровождается элиминированием серы с образованием $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ (см.²⁹³).

Для кластеров $[\text{Mo}_x\text{W}_{4-x}\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($x = 0-4$) методом ЦВА показана возможность обратимого одноэлектронного восстановления (до $n = 4$) и окисления (до $n = 6$).^{116, 117} Как для пары $5+/4+$, так и для пары $6+/5+$ наблюдается практически линейное уменьшение значения потенциала полуволны ($E_{1/2}$) с увеличением числа атомов вольфрама в кластере: каждый атом вольфрама вызывает сдвиг потенциала в область более отрицательных значений примерно на 0.2 В. Это отражает склонность вольфрама к более высоким степеням окисления. Замена серы на селен в кластерном ядре вызывает меньший эффект: замена четырех атомов S на Se понижает потенциал менее чем на 0.1 В.^{116, 117} Для цианидных кластеров $[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) метод ЦВА также показывает две волны одноэлектронного восстановления. Интересно отметить, что замена координированных молекул воды на цианид-ионы заметно сдвигает потенциалы в положительную область (на 0.6–0.7 В), так что становится возможным восстановление $[\text{W}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{7-}$ до $[\text{W}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). При этом цианидный лиганд оказывает определенное нивелирующее действие на изменение электродного потенциала, вызванное заменой металла: в то время как для пары $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}/[\text{W}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ $\Delta E_{1/2}$ составляет 825 мВ, для пары

$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}/[\text{W}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6-}$ эта разница составляет всего 411 мВ. Это связано, вероятно, со способностью π -орбиталей цианид-иона участвовать в перераспределении заряда на кластерном ядре. Переход от $\text{Q} = \text{S}$ к Se и Te закономерен (примерно на 100 мВ) снижает окислительно-восстановительный потенциал, стабилизируя наиболее окисленное состояние кластера ($\text{M}_4\text{Q}_4^{6+}$).¹⁰² В то же время в случае $[\text{Mo}_4\text{Q}_4(\text{edta})_2]^{n-}$ ($n = 2-4$) замена S на Se вообще не оказывает влияния на значение $E_{1/2}$.³¹¹ Циклопентадиенильные кластеры $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}^i)_4\text{M}_4\text{Q}_4]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) также способны к обратимому двухэлектронному окислению, при этом селеновые кластеры окисляются при существенно более отрицательных потенциалах.^{101, 253} В отличие от молибденовых и вольфрамовых аналогов тетраэдрические кластеры рения не способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям.

Для халькогенидных кластеров Re_6Q_8 ($N_e = 24$) достаточно легко происходит одноэлектронное окисление.¹³⁶ Для соединений $[\text{Re}_6(\text{Q}_5\text{Cl}_3\text{Cl})_6]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) методом ЦВА зафиксировано обратимое электронное восстановление при отрицательных потенциалах, в то время как окисления не происходит.¹⁸⁸ Такое поведение согласуется как с ростом отрицательного заряда на кластерном анионе по мере накопления атомов халькогена в кластерном ядре, так и с меньшей электроотрицательностью атомов халькогена. В некоторых случаях удается выделить вполне стабильные продукты окисления, например соли $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.^{312, 313} Для комплексов с гетероциклическими аминами установлено увеличение потенциала окисления в соответствии с основностью лиганда. В области отрицательных потенциалов происходит восстановление гетероциклических лигандов, при этом было обнаружено электронное взаимодействие двух гетероциклических лигандов через кластер.¹⁴⁹ Окисление цианидных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ происходит при существенно более низких потенциалах, чем их галогенидных аналогов. Переход от сульфидного кластера к теллуридному резко (на 0.5 В) снижает потенциал окисления.³¹⁴

Для электронодефицитных кластеров молибдена $[\text{Mo}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $N_e = 20$) возможно как обратимое одноэлектронное восстановление, так и одноэлектронное окисление. Несмотря на сильную электронодефицитность кластеров, восстановление происходит при больших по абсолютной величине отрицательных потенциалах. При этом для сульфидного и селенидного кластеров оба электродных процесса протекают при практически одинаковых потенциалах.²⁵⁹ Монохалькогенидные кластеры $[\text{Mo}_6(\text{QX}_7)\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), напротив, способны обратимо терять один или два электрона. Введение второго атома халькогена приводит к резкому сдвигу потенциалов в отрицательную область, как это наблюдалось для цианидных кластеров $[\text{Mo}_6\text{Q}_2\text{X}_6(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).¹³⁴ Следует отметить практическое отсутствие разницы в значениях $E_{1/2}$ для $[\text{Mo}_6(\text{QCl}_7)\text{X}_6]^{3-/2-}$, в то время как для двух геометрических изомеров $[\text{Mo}_6(\text{Se}_2\text{Cl}_6)\text{Cl}_6]^{4-/3-/2-}$ различия в значениях $E_{1/2}$ достигают ~ 0.1 В.^{164, 165}

3. Кластеры кластеров, координационные полимеры и супрамолекулярные соединения

Цианидные производные халькогенидных кластеров вызывают интерес как «строительные блоки» для получения координационных полимеров, в частности имеющих большие полости и высокую пористость. Для этих целей используют как тетраэдрические кластеры $\text{M}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}$, так и октаэдрические $\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).^{11, 12, 315-330} Недавно синтезированы координационные полимеры на основе гидроксокомплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).³³¹

Конденсация кластеров происходит при термоллизе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})_2]^{2+}$ и *cis*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$. При этом лабильные молекулы ацетонитрила замещаются на атом $\mu_3\text{-Se}$ другого кластерного ядра с образованием $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]^{4+}$ и *trans*- $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_8(\text{MeCN})_2]^{4+}$ (см.¹⁵²). Подобный процесс с образованием $[\text{Mo}_{12}\text{Q}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]$ наблюдается при отщеплении координированного триэтилфосфина от комплекса $[\text{Mo}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_6]$ под действием серы.³³²

Благодаря образованию комплементарных связей между карбонильными группами макроциклического кавитанда кукурбит[6]урилы и молекулами воды хлороаквакомплексов удалось выделить и структурно охарактеризовать кластерные комплексы $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_{9-x}\text{Cl}_x]^{(4-x)+}$ ($x = 1-3$) из растворов в 2–4 М HCl в виде супрамолекулярных аддуктов с кукурбит[6]урилом. Порталы из шести карбонильных групп кукурбитурилы хорошо подходят по размерам и симметрии к шести аквалигандам в *cis*-положении по отношению к μ_3 -мостиковому халькогену в треугольных кластерных аквакомплексах. Использование большего по размеру и хуже растворимого в воде кукурбит[8]урилы позволяет выделить хлороаквакомплексы с большим содержанием хлорид-ионов (вплоть до $x = 7$) даже при потере комплементарности, поскольку кластерные хлороаквакомплексы входят в пустоты между различным образом упакованными крупными молекулами кукурбит[8]урилы и дополнительная стабилизация структуры происходит за счет образования водородных связей.^{262, 333, 334}

4. Реакции замещения «внутренних» мостиковых лигандов

Реакции сульфогалогенидов $[\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$ с PPh_3Se или KNCS приводят к селективному замещению атома серы в экваториальном положении дисульфидного лиганда на атом селена. Эта реакция необратима, и даже избыток KNCS или PPh_3S не переводит кластеры $\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3^{4+}$ обратно в $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$. Примером может служить синтез соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4.\text{Se}_3(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]^+$ из $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]^+$ и KNCS в MeCN при комнатной температуре.^{47, 49} Повышенная подвижность атома серы в экваториальном положении доказывается селективным изотопным обменом при обработке $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]$ раствором полисульфида аммония, содержащим изотоп ^{34}S (см.^{44, 48}). В расплаве KNCS при 200–220°C замещение халькогена в $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ идет глубже через $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_6(\text{CN})_6]^{2-}$ с образованием $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{CN})_6]^{2-}$ в качестве конечного продукта.⁶⁷ Относительная лабильность атомов халькогена в трех разных позициях ядер $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q}_{\text{ax}}\text{Q}_{\text{eq}})_3^{4+}$ убывает в ряду $\text{Q}_{\text{eq}} > \text{Q}_{\text{ax}} > \mu_3\text{-Q}$. Селеноцианат служит одновременно источником селена для образования селенидных кластеров и источником цианид-ионов. В реакции $\text{M}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$ с KNCS установлена аналогичная последовательность замещения Te на Se . Выделен и структурно охарактеризован комплекс $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-TeSe})_3(\text{CN})_6]^{2-}$, содержащий новый неорганический лиганд TeSe^{2-} (см.⁶⁷). Расплавленный KNCS превращает халькобромиды $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ и $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ в $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$ с промежуточным образованием $[\text{W}_3\text{S}_x\text{Se}_{4-x}(\text{NCS})_9]^{5-}$ ($x = 1-3$).³³⁵ Превращение кластера $\text{Mo}_3\text{Se}_7^{4+}$ в $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$ наблюдалось и в реакции $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ в гидротермальных условиях.⁴⁴

Для октаэдрических комплексов рения характерно замещение μ_3 -мостиковых атомов галогена на ионы Q^{2-} ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), NR^{2-} , P^{3-} , As^{3-} . Легче всего этот процесс, по-видимому, протекает для наиболее «богатых» галогеном кластерных ядер. Так, уже при нагревании соединения $[\text{Re}_6(\text{Se}_4\text{Cl}_4)\text{Cl}_6]$ во влажном ДМФА образуется $[\text{Re}_6(\text{Se}_4\text{O}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, причем были выделены оба изомера, отличающиеся взаимным расположением атомов кислорода. В сложной реакции сульфобромид $[\text{Re}_6(\text{S}_4\text{Br}_4)\text{Br}_6]$ с

расплавом KNCS одним из продуктов является $[\text{Re}_6(\text{S}_7\text{Br})\text{Br}_6]^{3-}$ (см.³³⁶).

Наиболее подробно исследованы кластеры $[\text{Re}_6(\text{Q}_5\text{Cl}_3)\text{Cl}_6]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). С силилированными переносчиками халькогена $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Q})$ легко образуются комплексы $[\text{Re}_6(\text{Q}_5\text{Q}'\text{Cl}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\text{Q}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).³³⁷ Использование силиламидных реагентов $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR})$, где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^n$ привело к получению $[\text{Re}_6(\text{Q}_5\text{EX}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\text{E} = \text{NSiMe}_3, \text{NMe}, \text{NBu}^n$). Триметилсилильная группа может быть удалена обработкой реакционной смеси Bu_4^nNF с образованием $[\text{Re}_6(\text{Q}_5(\text{NH})\text{X}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$. Атом азота в этом кластере сохраняет свои нуклеофильные свойства и может быть проалкилирован бутилхлоридом в присутствии основания, при этом получается комплекс $[\text{Re}_6(\text{Q}_5(\text{NBu}^n)\text{X}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ (см.³³⁸). В случае оксидного кластера реакция сопровождается замещением одного из терминальных хлоридных лигандов с образованием $[\{\text{Re}_6(\text{S}_5\text{OCl}_2)\text{Cl}_5\}_2\text{O}]^{4-}$ (см.³³⁹). В гексахалькогенидных кластерах $[\text{Re}_6(\text{S}_6\text{Cl}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ возможно замещение двух μ_3 -атомов хлора на $\text{O}, \text{S}, \text{NH}$ под действием силильных реагентов. При использовании $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ или $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ получены $[\text{Re}_6(\text{S}_6\text{E}_2)(\text{PPR}_3)_6]^{2+}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), в которых в кластерном ядре присутствуют μ_3 -атомы элемента 15 группы.¹³⁶

Мостиковые халькогенидные лиганды менее подвижны и замещаются только в жестких условиях. Например, реакция $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_7)]$ с KNCS в расплаве приводит к замещению μ_3 -атомов теллура на серу с образованием смеси $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Te}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ (см.^{163, 340}). Формирование смешанных по халькогену кластеров было подтверждено методом ЯМР на ядрах ^{77}Se и ^{125}Te (см.³⁴¹). В реакции $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{Te}_7)]$ с бромом образуется $[\text{Re}_6(\text{Te}_4\text{Br}_4)\text{Br}_6]$.^{8, 187} Более мягкий окислитель — иод — превращает *спиро*-анион Te_7^{2-} в лиганды TeI_2 , не затрагивая кластерного ядра, с образованием $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeI}_2)_6\text{I}_2]$ (см.³⁴²).

В ряду октаэдрических халькогенидных кластеров молибдена Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) повышенной реакционной способностью обладает теллурид, который превращается в $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ под действием хлора или других хлорирующих агентов. Эксперименты с изотопмерными соединениями показали, что октаэдр Mo_6 при этом сохраняется без изменений.^{343, 344}

5. Реакции элиминирования халькогена кластеров M_3Q_7

К этому типу реакций относится хорошо изученный переход от треугольных кластеров M_3Q_7 к M_3Q_4 под действием таких реагентов, как цианид-ион или фосфины.¹⁸ С помощью изотопного замещения показано, что элиминированию подвергается экваториальный атом дихалькогенидного лиганда.^{46, 48} В кластерах $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3^{4+}$ отщепляется атом селена.^{32, 47} Склонность к отщеплению халькогена убывает в ряду $\text{Mo}_3\text{S}_7 > \text{Mo}_3\text{Se}_7 > \text{Mo}_3\text{Te}_7$. В случае теллуридных кластеров отщепить атом теллура под действием цианидов или фосфинов, как правило, не удается, за исключением реакции $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{Pr}^i\text{O})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$ с трибутилфосфином (в присутствии бензойной кислоты) с образованием комплекса $[\text{Mo}_3\text{Te}_4(\text{Pr}^i\text{O})_2\text{PS}_2)_3(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{PBU}^n)]$.²³

Аквакомплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ реагирует с водорастворимым фосфином PR_3^{3-} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$) с количественным образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Зависимость констант скорости этой реакции от $[\text{H}^+]$ описывается уравнением

$$k = k_1[\text{H}^+] + k_{-1}[\text{H}^+]^{-1}$$

($k_1 = 3.14 \cdot 10^4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{-1} = 2.78 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$); на основании этого было сделано предположение, что процесс протекает с участием как протонированной по $\mu\text{-S}_2$ формы $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{HS}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{5+}$, так и сопряженного основания $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$. Для селенидного комплекса $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ эта реакция протекает приблизительно в 1000 раз медленнее, чем для сульфидного аналога.³² Реакции с цианидом или фосфинами приводят, как правило, к соот-

ветствующим цианидным или фосфиновым комплексам,^{18, 24, 308, 345} в эти реакции вступают даже координационные полимеры.^{24, 53} Получающиеся в реакции с лигандом dmpe комплексы $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ служат удобными исходными соединениями для синтеза гетерометаллических кубановых кластеров.³⁴⁶ Недавно получены комплексы с хиральными фосфинами.³⁴⁷ Исследования с применением изотопов показывают, что образование аниона $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$ из $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ протекает по механизму элиминирования — присоединения в экваториальной позиции, т.е. через промежуточное образование кластера Mo_3S_4 .^{44, 48} В случае $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ продуктом является комплекс $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{S}_4)(\text{NH}_3)_3]^{2-}$ (см.^{44, 231}). В целом вольфрамовые кластеры $\text{W}_3\text{Q}_7^{4+}$ менее стабильны и легко теряют три атома халькогена, превращаясь в кластеры $\text{W}_3\text{Q}_4^{4+}$, например при получении оксалатных комплексов.³³ Комплекс $[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ образует $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$ уже при нагревании с KNCS в ацетонитриле.²³¹ Сульфобромид $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ в расплаве KHF_2 претерпевает элиминирование атомов серы из дисульфидных лигандов с образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_7 \cdot (\text{HFH}_2)]^{5-}$ (см.³⁴⁸).

Реакция $[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$ с ионной жидкостью (смесью бромида 3-метил-1-этилимидазолия и AlBr_3) приводит к анионному комплексу $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}_9]^{2-}$ (см.³⁴⁹). В то же время реакции с фосфинами сопровождаются восстановлением и трансформацией кластерного ядра.³⁵⁰

6. Реакции с изменением числа атомов металла

Для треугольных кластеров M_3Q_4 характерно встраивание в кластерный остов металлов 6–15 групп (более 20 различных элементов) в низких степенях окисления с образованием гетерометаллических кубановых кластеров. Эти реакции были предметом интенсивного изучения, результаты исследований суммированы в ряде обзорных работ.^{18, 19, 346} Если встраивается атом переходного металла ($\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$), он вовлекается в связывание с Mo (W) с образованием металлтетраэдров. Металлы 12–15 групп не принимают участия в формировании связей металл–металл. В случае переходных металлов наиболее устойчивы кластеры, общее число валентных электронов (KBЭ) в которых, включая вносимые лигандами, равно 60, в соответствии со схемой построения МО тетраэдрических кластеров. Исключением являются производные $\text{Mo}_3\text{CuQ}_4^{4+}$ ($\text{KBЭ} = 61$), $\text{Mo}_3\text{CoQ}_4^{4+/3+}$ ($\text{KBЭ} = 58$ и 59), $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ ($\text{KBЭ} = 58$). При встраивании атомов постпереходных металлов гетерометаллические кластеры образуются только в том случае, если входящий металл формально находится в нулевой степени окисления ($\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) или имеет неподеленную электронную пару ($\text{Ga}^I, \text{In}^I, \text{Ge}^{II}, \text{Sn}^{II}, \text{Pb}^{II}, \text{Sb}^{III}, \text{Bi}^{III}$). Склонность к образованию гетерометаллических кластеров убывает в ряду $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+} > \text{Mo}_3\text{Se}_4^{4+} > \text{W}_3\text{Se}_4^{4+} > \text{W}_3\text{S}_4^{4+}$, т.е. в том же порядке, в котором уменьшается легкость восстановления кластерного ядра.^{18, 19, 346}

Гетерометаллические кубановые кластеры при окислении легко превращаются в исходные треугольные кластеры $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$ (см.¹⁹). Легкость окисления возрастает в той же последовательности, в которой убывает склонность к восстановлению треугольного кластера. В случае гетерокубановых кластеров $[\text{Mo}_x\text{W}_{4-x}\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ ($x = 1-3$) при окислении всегда отщепляется атом вольфрама, что можно использовать для селективного получения труднодоступных смешанных по металлу треугольных кластеров $[\text{Mo}_x\text{W}_{3-x}\text{Q}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 1, 2$).^{116, 117} Получены первые гетерометаллические кластеры Re_3MS_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$).^{40, 351, 352}

В некоторых случаях кубановые кластеры M_4S_4 образуются в результате сложных реакций из треугольных кластеров при попытках восстановления или лигандного обмена последних. Так, аквакомплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ при восста-

новлении дает смесь кубанового $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ и семи-ядерного бискубанового $[\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ кластеров,³⁵³ а попытка получить производное Re_3S_4 из $[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$ реакцией с KCN неожиданно привела к образованию $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (см.⁸⁷). Цианидные кластерные комплексы $[\text{M}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ получаются при высокотемпературных реакциях треугольных координационных полимеров $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с KCN.¹⁰²

Восстановление фосфиновых комплексов $[\text{Mo}_3\text{Q}_4.(\text{PEt}_3)_{3-4}\text{X}_4(\text{MeOH})_{1-2}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) магнием приводит к восстановительной конденсации двух треугольников из атомов металла в октаэдр с образованием фосфиновых кластерных комплексов $[\text{Mo}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_6]$ — молекулярных аналогов фаз Шеврёля.²⁵⁷ Аналогичным образом получен и комплекс $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$.[†] Формально октаэдрические кластеры M_6Q_8 являются продуктами димеризации восстановленных треугольных кластеров M_3Q_4 . Если реакцию восстановления проводить при низких температурах, то димеризация двух треугольных кластеров происходит уже на стадии одно-электронного восстановления; при этом образуются продукты состава $[\text{Mo}_6\text{Q}_8\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_6]$, в которых два металло-треугольника связаны одной связью металл — металл.¹⁷⁹ Аналогично построенный кластер $[\text{Mo}_6\text{S}_{10}(\text{SH})_2(\text{PEt}_3)_6]$ получается из $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]$ и триэтилфосфина.¹³⁰

Реакции превращения тетраэдрических кластеров в октаэдрические чрезвычайно редки. Примером может служить образование (одновременно с заменой атома халькогена в кластерном ядре) комплекса $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ из $[\text{Re}_4\text{Te}_4.(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8]$ и KNCSe (последний играет одновременно роль восстановителя, а также источника селена и цианид-иона) в ацетонитриле при 200°C. Кластер $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ реагирует с KCN при 850°C с образованием октаэдрического комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_6(\text{S}_{0.34}\text{Te}_{0.66})_2(\text{CN})_6]^{4-}$. Эта реакция была использована для получения гетерометаллических кластеров $[\text{Re}_5\text{MoS}_8.(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ из $\text{Re}_3\text{MoS}_4\text{Te}_4$.¹⁴²

V. Перспективы применения халькогенидных кластеров

Успехи химии халькогенидных кластеров металлов начала переходных рядов имеют большое значение для понимания процессов в живых системах, протекающих с участием переходных металлов. Хорошо известно, что по крайней мере семь элементов ($\text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и Zn) в живых системах достаточно часто связаны с атомами серы (и/или селена) для выполнения тех или иных биологических функций. Среди металлов начала переходных рядов особое значение имеет молибден, входящий в различные ферменты. Вольфрам — самый тяжелый из элементов, биологическая роль которых надежно установлена. Халькогенидные кластеры представляют интерес как модельные соединения для твердых халькогенидов металлов; кроме того, они находят применение при создании новых катализаторов и современных материалов (сверхпроводников, материалов для рентгеноконтрастной диагностики и материалов с нелинейными оптическими свойствами).

Катализ. Сульфиды переходных металлов, нанесенные на различные носители, служат катализаторами гидроочистки нефти.³⁵⁴ Для удаления серы в промышленности широко используют в качестве катализаторов нанесенные на оксид алюминия CoMoS и NiMoS . Их традиционно готовят путем пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гептамолибдатом аммония и нитратом кобальта или никеля с последующей кальцинацией и превращением оксидов в сульфидные фазы при нагревании до 400°C в смеси $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$. Описаны способы приготовления более эффективных катализаторов с использованием различных

солей сульфидного кластера $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$, в том числе с комплексными катионами, содержащими никель или кобальт.³⁵⁵ В гетерометаллических кубановых кластерах M_3NiS_4 и M_3CoS_4 соотношение металлов соответствует составам лучших катализаторов гидроочистки, а координационное окружение гетерометалла, как полагают, подобно окружению кобальта или никеля в активном центре такого катализатора.³⁵⁶ Треугольные $[(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{4+}]$ и гетерометаллические кубановые $[(\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10})^{4+}]$ катионные аквакомплексы реакцией ионного обмена были включены в цеолиты.^{357–359} Показано, что активность таких катализаторов в реакции гидрирования тиафена сильно зависит от природы цеолита. Внедренный в цеолитную полость комплекс $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ катализирует также синтез этана и этилена при гидрировании CO.

Пентаметилциклопентадиенильный треугольный кластер $[\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{S}_4]^+$ реагирует с $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod — циклоокта-1,5-диен) при комнатной температуре в хлористом метиле с образованием гетерометаллического кубанового кластера $[(\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{NiS}_4)_2(\text{cod})]^{2+}$, который является очень эффективным катализатором внутримолекулярной циклизации алкиновых кислот в соответствующие еноллактоны в присутствии Et_3N . Полагают, что реакция идет через промежуточное образование алкинового комплекса атома никеля.³⁶⁰

Гетерометаллический 1,4,7-триазаациклононановый (tacn) кластер $[\text{Mo}_3(\text{PdCl})\text{S}_4(\text{tacn})]^{3+}$ демонстрирует уникальную способность в очень мягких условиях координировать и активировать такие π -кислотные лиганды, как CO, изонитрилы, алкены и алкины. Так, реакция с CO протекает уже при комнатной температуре в растворе с образованием комплекса $[\text{Mo}_3(\text{PdCO})\text{S}_4(\text{tacn})]^{3+}$ коричневого цвета. Активированные алкины (например, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ и $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$) также координируются только по атому палладия кластера, но образуют очень лабильные комплексы, которые не были выделены в индивидуальном виде. Однако в присутствии метанола происходит селективное нуклеофильное присоединение последнего к активированному координированному алкину, в результате получается $(Z)\text{-MeO}_2\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ практически с количественным выходом. Важно, что реакции нуклеофильного присоединения протекают как каталитические процессы и более эффективны, чем каталитические реакции с участием моноядерных комплексов палладия.³⁶¹

На основе халькогенидных кластеров возможно создание уникальных катализаторов с хиральным металлхалькогенидным остовом.³⁴⁷ В треугольных дифосфиновых комплексах молибдена и вольфрама $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{diphospane})_3\text{X}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) каждый дифосфиновый лиганд связан только с одним атомом металла, а атомы фосфора расположены в *цис*- и *транс*-положениях по отношению к μ_3 -атому халькогена. Такие дифосфиновые кластеры являются хиральными. С хиральным дифосфином $(+)\text{-1,2-bis}[(2R,5R)\text{-2,5-(диметилфосфан-1-ил)}]\text{этан } ((R,R)\text{-MeBPE})$ получены хиральный треугольный кластер $[\text{Mo}_3\text{S}_4\{(R,R)\text{-MeBPE}\}_3\text{Cl}_3]^+$ и гетерометаллическое производное $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\{(R,R)\text{-MeBPE}\}_3\text{Cl}_3]^+$. Гетерометаллический кластер оказался эффективным катализатором для двух реакций — внутримолекулярной циклизации 1-диазогекс-5-ен-2-она и межмолекулярной реакции циклопропанирования стирола или 2-фенилпропена с этилдиазоацетатом. Реакции протекают с высокими выходами соответствующих циклопропанов (до 95%), энантиомерный избыток составляет от 12 до 25%.³⁴⁷

Проводники и сверхпроводники. Уникальный материал получен при двухэлектронном окислении анионного треугольного кластера молибдена $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ (см.³⁶²). Электрохимическое окисление в ацетонитриле его тетрабутиламмониевой соли дает устойчивые на воздухе темно-фиолетовые игольчатые кристаллы. Другой метод синтеза с количественным выходом продукта — химическое окисление

[†] T.Saito, A.Yoshikawa, T.Yamagata, H.Imoto, K.Unoura. *Inorg. Chem.*, **28**, 3588 (1989)

иодом в хлористом метиле. Нейтральные молекулы кластера кристаллизуются в гексагональной пространственной группе; в структуре образуются цепочки за счет коротких контактов S...S между аксиальными атомами серы мостиковых дисульфидных лигандов и атомов μ_3 -S. Контакты S...S между атомами серы кластерных комплексов из различных цепочек приводят к формированию каркасной сотовой структуры с большими свободными каналами диаметром ~ 10 Å. Измерения проводимости при комнатной температуре показывают, что $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ является квазиодномерным полупроводником с очень низким значением энергии активации. Измерение магнитной восприимчивости доказывает наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами нейтральных кластеров $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$. Можно надеяться, что химическое модифицирование этого уникального кластера (например, путем замены металла, халькогена, редокс-активного лиганда), а также использование повышенного давления могут привести к стабилизации металлического состояния.

Нелинейные оптические свойства. С этой точки зрения систематически изучены халькогенидные треугольные кластеры молибдена и вольфрама и их гетерометаллические кубановые производные. Все треугольные кластеры $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{L}_3\text{X}_4]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{L} = \text{dmpc}, \text{dppe}$) и их медьсодержащие кубановые производные $[\text{M}_3\text{CuQ}_4\text{L}_3\text{X}_4]^+$ оказались перспективными оптическими лимитерами, причем пороговое значение интегральной плотности потока уменьшается при переходе от кубановых кластеров к треугольным, а также от кластеров вольфрама к кластерам молибдена.^{296, 308, 346}

Рентгеноконтрастные вещества. Кластерные тиокомплексы вольфрама (производные $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$) представляют собой новый класс рентгеноконтрастных веществ для диагностики. Кластерные соединения тяжелых металлов ($Z > 50$) имеют высокий коэффициент поглощения рентгеновского излучения, что позволяет существенно улучшить качество получаемого изображения и/или уменьшить дозу рентгеновского излучения. Треугольные тиокластеры вольфрама хорошо растворимы в воде, не гидролизуются в водных растворах и образуют стабильные хелатные комплексы с разнообразными лигандами. Важно, что производные $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$ существенно менее токсичны по сравнению с водорастворимыми гетерополивольфраматами.³⁶³

VI. Заключение

Как видно из представленного материала, химия халькогенидных кластерных комплексов металлов 5–7 групп обширна и разнообразна. Многие специфические свойства кластерных соединений определяются кластерным ядром: его составом, геометрией и электронными свойствами. Возможность химического модифицирования кластерного ядра путем изовалентного и неизовалентного замещения как «внутренних» лигандов, так и атомов металла позволяет получать кластерные комплексы с определенными свойствами. Такой подход лежит в основе целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами, в котором кластерные комплексы используют как строительные блоки с заранее сформированными размерными, электронными, оптическими или магнитными характеристиками. Перечень практически полезных свойств халькогенидных кластерных соединений уже достаточно представительен, и он, несомненно, будет расширяться по мере дальнейшего изучения этого класса веществ. В данную область исследований вовлекается все большее число не только химиков-синтетиков, но и физиков, теоретиков, материаловедов, усилиями которых делаются важные шаги в конструировании новых материалов и в понимании принципов регулирования их свойств.

Рассмотренный материал свидетельствует о прогрессе в исследованиях кластерных халькогенидных комплексов

переходных металлов. Интересна эволюция в исследовании подобных систем. Если после открытия ключевых соединений их изучение проводилось в основном методами химии твердого тела, арсенал которых был весьма ограничен, то в последнее время в связи с разработкой способов превращения полимерных кластерных соединений в молекулярные комплексы главенствующее положение заняла химия растворов. Это привлекло в данную область новые группы исследователей, благодаря чему возможности по выявлению специфических свойств кластерных комплексов существенно расширились.

Может показаться, что в результате интенсивных исследований химия халькогенидных кластерных комплексов металлов 5–7 групп приобретает завершенность, однако недавний синтез металлокластерных комплексов новых неожиданных типов — квадратных кластеров ванадия $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ и тантала $\text{Ta}_4\text{Q}_9\text{X}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), двенадцатиатомных комплексов рения с внедренным атомом углерода $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-/-6-}$ — вселяет уверенность в том, что впереди нас ждут новые открытия.

Литература

1. F.A.Cotton. *Inorg. Chem.*, **3**, 1217 (1964)
2. F.A.Cotton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1961 (2000)
3. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров, К.А.Халдоияниди. *Докл. АН СССР*, **182** 1095 (1968)
4. A.V.Nikolaev, A.A.Opalovsky, V.E.Fedorov. *Thermal Analysis. Vol. 2*. Academic Press, New York, 1969
5. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **2**, 447 (1966)
6. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **2**, 443 (1966)
7. *Сверхпроводимость в тройных соединениях. Т. 1. Структурные, электронные и решеточные свойства.* (Под ред. Ф.Фишера, М.Мейпла). Мир, Москва, 1985
8. V.E.Fedorov, N.V.Podbereskaya, A.V.Mishchenko, G.F.Khudorozko, I.P.Asanov. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 1335 (1986)
9. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров, Е.У.Лобков, Б.Г.Эренбург. *Журн. неорг. химии*, **16**, 3175 (1971)
10. Yu.V.Mironov, T.E.Albrecht-Schmitt, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **36**, 944 (1997)
11. Н.Г.Наумов, А.В.Вировец, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **41**, 609 (2000)
12. О.А.Ефремова, Yu.V.Mironov, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2533 (2006)
13. Yu.V.Mironov, S.S.Yarovoi, D.Yu.Naumov, S.G.Kozlova, V.N.Ikorsky, R.K.Kremer, A.Simon, V.E.Fedorov. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23804 (2005)
14. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, P.A.Abramov, A.V.Virovets, E.V.Peresypkina, S.G.Kozlova, B.A.Kolesov, C.Vicent, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **44**, 8756 (2005)
15. Yu.V.Mironov, N.G.Naumov, S.G.Kozlova, S.J.Kim, V.E.Fedorov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6867 (2005)
16. В.Е.Федоров, А.В.Мищенко, В.П.Федин. *Успехи химии*, **54**, 694 (1985)
17. В.Е.Федоров, Н.Г.Наумов, Ю.В.Миронов, А.В.Вировец, С.Б.Артекина, К.А.Брылев, С.С.Яровой, О.А.Ефремова, У.Х.Пэк. *Журн. структ. химии*, **43**, 721 (2002)
18. M.N.Sokolov, V.P.Fedin, A.G.Sykes. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 4*. Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 761
19. R.Hernandez-Molina, M.N.Sokolov, A.G.Sykes. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 223 (2001)
20. M.N.Sokolov, V.P.Fedin. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 925 (2004)
21. J.K.Money, J.C.Huffman, G.Christou. *Inorg. Chem.*, **27**, 507 (1988)
22. F.A.Cotton, M.P.Diebold, R.Llugar, W.J.Roth. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1276 (1986)
23. X.Lin, H.Y.Chen, L.S.Chi, C.Z.Lu, H.H.Zhuang. *Polyhedron*, **19**, 925 (2000)

24. V.P.Fedin, G.J.Lamprecht, T.Kohzuma, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1747 (1997)
25. T.Shibahara, M.Yamasaki, G.Sakane, K.Minami, T.Yabuki, A.Ichimura. *Inorg. Chem.*, **31**, 640 (1992)
26. T.Shibahara, T.Yamada, H.Kuroya, E.F.Hills, P.Kathirgamanathan, A.G.Sykes. *Inorg. Chim. Acta.*, **113**, L19 (1986)
27. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, V.Ye.Fedorov. *Polyhedron*, **11**, 2973 (1992)
28. M.Nasreldin, G.Henkel, G.Kampmann, B.Krebs, G.J.Lamprecht, C.A.Routledge, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 737 (1993)
29. G.J.Lamprecht, M.Martinez, M.Nasreldin, C.A.Routledge, N.Alshatti, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 747 (1993)
30. M.Brorson, A.Hazell, C.J.H.Jacobsen, I.Schmidt, J.Villadsen. *Inorg. Chem.*, **39**, 1346 (2000)
31. H.Akashi, T.Shibahara, H.Kuroya. *Polyhedron*, **9**, 1671 (1990)
32. D.M.Saysell, V.P.Fedin, G.J.Lamprecht, M.N.Sokolov, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **36**, 2982 (1997)
33. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, D.Yu.Naumov, O.A.Gerasko, V.P.Fedin. *J. Cluster Sci.*, **16**, 309 (2005)
34. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, D.Yu.Naumov, O.A.Gerasko, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **44**, 2431 (2005)
35. F.A.Cotton, Z.Dori, R.Llusar, W.Schwotzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6734 (1985)
36. T.Shibahara, S.Yoshida, M.Maeyama, M.Kojima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2271 (1999)
37. M.Yamasaki, T.Shibahara. *Anal. Sci.*, **8**, 727 (1992)
38. T.Shibahara, M.Yamasaki, T.Watase, A.Ichimura. *Inorg. Chem.*, **33**, 292 (1994)
39. S.-B.Yu, M.Droege, B.Segal, S.-H.Kim, T.Sanderson, A.D.Watson. *Inorg. Chem.*, **39**, 1325 (2000)
40. N.Miyake, H.Imoto, T.Saito. *Chem. Lett.*, 913 (1997)
41. F.A.Cotton, R.Llusar. *Inorg. Chem.*, **27**, 1303 (1988)
42. J.Mizutani, H.Imoto, T.Saito. *J. Cluster Sci.*, **6**, 523 (1995)
43. F.Estevan, M.Feliz, R.Llusar, J.A.Mata, S.Uriel. *Polyhedron*, **20**, 527 (2001)
44. В.П.Федин, М.Н.Соколов, О.С.Кибирев, А.В.Вировец, Н.В.Подберезская, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **36**, 3089 (1991)
45. А.В.Вировец, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков, В.Е.Федоров, Н.Г.Наумов, О.А.Гераско, В.П.Федин. *Коорд. химия*, **16**, 332 (1990)
46. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, Yu.V.Mironov, B.A.Kolesov, S.V.Tkachev, V.Ye.Fedorov. *Inorg. Chim. Acta*, **167**, 39 (1990)
47. V.P.Fedin, Yu.V.Mironov, M.N.Sokolov, B.A.Kolesov, V.Ye.Fedorov, D.S.Yufit, Yu.T.Struchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 275 (1990)
48. V.P.Fedin, B.A.Kolesov, Yu.V.Mironov, V.Ye.Fedorov. *Polyhedron*, **8**, 2419 (1989)
49. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, V.Ye.Fedorov. *Polyhedron*, **11**, 2395 (1992)
50. А.В.Вировец, А.Л.Гущин, П.А.Абрамов, Н.И.Алферова, М.Н.Соколов, В.П.Федин. *Журн. структ. химии*, **47**, 332 (2006)
51. V.P.Fedin, Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, V.Ye.Fedorov. *Polyhedron*, **11**, 2083 (1992)
52. J.Mizutani, H.Imoto, T.Saito. *Chem. Lett.*, 2117 (1994)
53. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, O.A.Geras'ko, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, V.Ye.Fedorov. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 81 (1991)
54. J.Li, Z.Chen, T.J.Emge, D.M.Proserpio. *Inorg. Chem.*, **36**, 1437 (1997)
55. H.Keck, W.Kuchlen, J.Mathow, B.Meyer, D.Mootz, H.Wunderlich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 975 (1981)
56. G.Borgs, H.Keck, W.Kuchen, D.Mootz, R.Wiskemann, H.Wunderlich. *Z. Naturforsch., B*, **46**, 1525 (1991)
57. R.Yu, S.Lu, X.Huang, Q.Wu, J.Huang. *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **17**, 137 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 330305 (1998)
58. X.Lin, J.Lu, J.Huang, J.Huang. *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **9**, 236 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 177119 (1991)
59. N.S.Dean, K.Folting, E.Lobkovsky, G.Christou. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 594 (1993)
60. Y.Yang, Q.T.Liu, D.X.Wu. *Inorg. Chim. Acta*, **208**, 85 (1993)
61. J.Beck, K.Muller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1212 (1999)
62. Н.Н.Тимошенко, В.Л.Колесниченко, С.В.Волков, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **16**, 1062 (1990)
63. Л.А.Асланов, С.В.Волков, В.Л.Колесниченко, В.Б.Мисчанчук, В.Б.Рыбаков, Н.Н.Тимошенко. *Укр. хим. журн.*, **57**, 675 (1991)
64. V.P.Fedin, H.Imoto, T.Saito, W.McFarlane, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **34**, 5097 (1995)
65. Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская, И.В.Калинина, В.П.Федин. *Журн. структ. химии*, **41**, 1027 (2000)
66. V.P.Fedin, H.Imoto, T.Saito. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1559 (1995)
67. M.N.Sokolov, P.A.Abramov, A.L.Gushchin, I.V.Kalinina, D.Yu.Naumov, A.V.Virovets, E.V.Peresyphkina, C.Vicent, R.Llusar, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **44**, 8116 (2005)
68. J.-Q.Huang, J.-L.Huang, M.-Y.Shang, S.-F.Lu, X.-T.Lin, Y.-H.Lin, M.-D.Huang, H.-H.Zhuang, J.-X.Lu. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1185 (1988)
69. D.T.Richens. In *The Chemistry of Aqua Ions*. Wiley, Chichester, 1997. P. 302
70. R.Hernandez-Molina, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3137 (1999)
71. T.Shibahara, G.Sakane, S.Mochida. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10408 (1993)
72. J.-Q.Huang, S.-F.Lu, X.-Y.Huang, Q.-J.Wu, R.-M.Yu. *J. Cluster Sci.*, **8**, 47 (1997)
73. Y.Peng, S.-F.Lu, H.-J.Fan, Q.-J.Wu, R.-M.Yu, J.-Q.Huang. *Polyhedron*, **19**, 733 (2000)
74. J.Hu, H.H.Zhuang, S.X.Liu, J.L.Huang. *Trans. Met. Chem.*, **23**, 547 (1998)
75. A.M.Arif, J.G.Hefner, A.Jones, T.A.Albright, S.-K.Kang. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1701 (1986)
76. M.Shie, L.-F.Ho, L.-F.Jang, C.-H.Ueng, S.-M.Peng, Y.-H.Liu. *Chem. Commun.*, 1014 (2001)
77. S.Yamada, N.Miyake, H.Imoto, T.Saito. *Chem. Lett.*, 671 (1997)
78. H.Brunner, G.Gehart, J.Wachter, B.Nuber, M.L.Ziegler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1021 (1992)
79. H.Kawaguchi, K.Tatsumi. *Organometallics*, **16**, 307 (1997)
80. G.V.Khvorykh, A.V.Shevelkov, V.A.Dolgikh, B.A.Popovkin. *J. Solid State Chem.*, **120**, 311 (1995)
81. M.D.Smith, G.J.Miller. *J. Alloys Compd.*, **281**, 202 (1998)
82. M.Smith, G.J.Miller. *J. Solid State Chem.*, **140**, 226 (1998)
83. P.J.Schmidt, G.Thiele. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **53**, 1743 (1997)
84. В.Е.Федоров, В.К.Евстафьев, С.Д.Кирик, А.В.Мищенко. *Журн. неорг. химии*, **26**, 2701 (1981)
85. C.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **280**, 949 (1975)
86. C.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **281**, 23 (1975)
87. V.E.Fedorov, Yu.V.Mironov, V.P.Fedin, H.Imoto, T.Saito. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 1065 (1996)
88. H.Barz. *Mater. Res. Bull.*, **8**, 983 (1973)
89. D.Brasen, J.M.Vandenberg, M.Robbins, R.H.Willens, W.A.Reed, R.C.Sherwood, X.J.Pinder. *J. Solid State Chem.*, **13**, 298 (1975)
90. J.M.Vandenberg, D.Brasen. *J. Solid State Chem.*, **14**, 203 (1975)
91. J.M.Vandenberg, B.T.Matthias. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1085 (1974)
92. Г.Ф.Худорожко, Э.А.Кравцова, Л.Н.Мазалов, В.Е.Федоров, Л.Г.Булусева, И.П.Асанов, Г.К.Парошина, Ю.В.Миронов. *Журн. структ. химии*, **37**, 901 (1996)
93. E.S.Lang, U.Abram, J.Strähle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 251 (1996)
94. M.Herberhold, M.Schrepfermann, J.Darkwa. *J. Organomet. Chem.*, **430**, 61 (1992)
95. W.Chen, L.Y.Goh, E.Sinn. *Organometallics*, **7**, 2020 (1988)
96. L.Y.Goh, T.W.Hambley, G.B.Robertson. *Organometallics*, **6**, 1051 (1987)
97. И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, А.С.Катугин, Б.Оразсахатов, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **1**, 166 (1988)
98. I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, A.A.Pasynskii, B.Orazsakhmatov, O.G.Ellert, Yu.T.Struchkov, A.I.Yanovsky, D.V.Zagorevsky. *J. Organomet. Chem.*, **368**, 185 (1989)
99. L.Y.Goh, M.S.Tay, T.C.W.Mak, R.-G.Wang. *Organometallics*, **11**, 1712 (1992)
100. L.Y.Goh, W.Chen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2697 (1994)

101. J.A.Bandy, C.E.Davies, J.C.Green, M.L.H.Green, K.Prout, D.P.S.Rodgers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1395 (1983)
102. V.P.Fedin, I.V.Kalinina, D.G.Samsonenko, Yu.V.Mironov, M.N.Sokolov, S.V.Tkachev, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, M.R.J.Elsegood, W.Clegg, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **38**, 1956 (1999)
103. В.П.Федин, Д.Г.Самсоненко, А.В.Вировец, Н.В.Калинина, Д.Ю.Наумов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 18 (2000)
104. V.P.Fedin, M.R.J.Elsegood, W.Clegg, A.G.Sykes. *Polyhedron*, **15**, 485 (1996)
105. Yu.V.Mironov, T.E.Albrecht-Schmitt, J.A.Ibers. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **212**, 308 (1997)
106. Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, W.S.Sheldrick, V.E.Fedorov. *Polyhedron*, **20**, 969 (2001)
107. Ю.В.Миронов, А.В.Вировец, С.Б.Артемикина, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **40**, 374 (1999)
108. V.P.Fedin, I.V.Kalinina, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, I.S.Neretin, Yu.L.Slovokhotov. *Chem. Commun.*, 2579 (1998)
109. M.Martinez, B.L.Ooi, A.G.Sykes. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4615 (1987)
110. T.C.W.Mak, K.S.Jasim, C.Chieh. *Inorg. Chem.*, **24**, 1587 (1985)
111. M.N.Sokolov, D.N.Dybtshev, A.V.Virovets, V.P.Fedin, P.Esparza, R.Hernandez-Molina, D.Fenske, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **41**, 1136 (2002)
112. Ю.В.Миронов, В.Е.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 529 (2002)
113. T.Shibahara, E.Kawano, M.Okano, M.Nishi, H.Kuroya. *Chem. Lett.*, 827 (1986)
114. H.-H.Zhuang, D.-M.Wu, J.-Q.Huang, J.-L.Huang. *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 553 (1991)
115. C.L.Coyle, K.A.Eriksen, S.Farina, J.Francis, Y.Gea, M.A.Greaney, P.J.Guzi, T.R.Halbert, H.H.Murray, E.I.Stiefel. *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 565 (1992)
116. M.Sokolov, P.Esparza, R.Hernandez-Molina, J.G.Platas, A.Mederos, J.A.Gavin, R.Llusar, C.Vicent. *Inorg. Chem.*, **44**, 1132 (2005)
117. I.J.McLean, R.Hernandez-Molina, M.N.Sokolov, M.-S.Seo, A.V.Virovets, M.R.J.Elsegood, W.Clegg, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 2557 (1998)
118. T.Shibahara, H.Kuroya, H.Akashi, K.Matsumoto, S.Ooi. *Inorg. Chim. Acta*, **212**, 251 (1993)
119. F.A.Cotton, Z.Dori, R.Llusar, W.Schwotzer. *Inorg. Chem.*, **25**, 3654 (1986)
120. Yu.V.Mironov. *Polyhedron*, **19**, 437 (2000)
121. Yu.V.Mironov, M.A.Pell, T.E.Albrecht-Schmitt, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **40**, 5472 (2001)
122. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Böge. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 272 (1986)
123. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Böge. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **554**, 61 (1987)
124. S.-F.Lu, J.-Q.Huang, H.-H.Zhuang, J.-Q.Li, D.-M.Wu, Z.-X.Huang, C.-Z.Lu, J.-L.Huang, J.-X.Lu. *Polyhedron*, **10**, 2203 (1991)
125. A.W.Edelblut, K.Folting, J.C.Huffman, R.A.D.Wentworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1927 (1981)
126. M.L.Sampson, J.F.Richardson, M.E.Noble. *Inorg. Chem.*, **31**, 2726 (1992)
127. P.T.Wood, W.T.Pennington, J.W.Kolis, B.Wu, C.J.O'Connor. *Inorg. Chem.*, **32**, 129 (1993)
128. J.L.Seela, J.C.Huffman, G.Christou. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1258 (1987)
129. E.Babaiian-Kibala, F.A.Cotton, P.A.Kibala. *Polyhedron*, **9**, 1689 (1990)
130. K.Tsuge, H.Imoto, T.Saito. *Inorg. Chem.*, **31**, 4715 (1992)
131. S.Kuwata, Y.Mizobe, M.Hidai. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1753 (1997)
132. L.-C.Song, J.-Q.Wang, Q.-M.Hu, X.-Y.Huang. *Polyhedron*, **15**, 2453 (1996)
133. H.Schäfer, H.G.Schnering. *Angew. Chem.*, **76**, 833 (1964)
134. S.Cordier, N.G.Naumov, D.Salloum, F.Paul, C.Perrin. *Inorg. Chem.*, **43**, 219 (2004)
135. X.Zhang, R.E.McCarley. *Inorg. Chem.*, **34**, 2678 (1995)
136. J.C.P.Gabriel, K.Boubekeur, S.Uriel, P.Batail. *Chem. Rev.*, **101**, 2037 (2001)
137. D.Fenske, A.Grissinger, M.Loos, J.Magull. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598**, 121 (1991)
138. Yu.V.Mironov, M.A.Pell, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **35**, 2709 (1996)
139. S.S.Yarovoi, Yu.V.Mironov, S.F.Solodovnikov, D.Yu.Naumov, N.K.Moroz, S.G.Kozlova, A.Simon, V.E.Fedorov. *Chem. Commun.*, 719 (2005)
140. A.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent, Ø.Fischer. *J. Solid State Chem.*, **33**, 43 (1980)
141. J.Neuhausen, E.W.Finckh, W.Tremel. *Inorg. Chem.*, **35**, 5622 (1996)
142. N.G.Naumov, K.A.Brylev, Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, D.Fenske, V.E.Fedorov. *Polyhedron*, **23**, 599 (2004)
143. W.Bronger, C.Koppe, M.Loevenich, D.Schmitz, T.Schuster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 695 (1997)
144. E.G.Tulsky, J.R.Long. *Inorg. Chem.*, **40**, 6990 (2001)
145. K.Ramaswamy, E.G.Tulsky, J.R.Long, J.L.F.Kao, S.E.Hayes. *Inorg. Chem.*, **46**, 1177 (2007)
146. R.Wang, Z.Zheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3549 (1999)
147. V.P.Fedin, A.A.Virovets, A.G.Sykes. *Inorg. Chim. Acta*, **271**, 228 (1998)
148. Ю.В.Миронов, Н.Г.Наумов, С.С.Яровой, С.Кордиер, С.Перрин, В.Е.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1766 (2002)
149. T.Yoshimura, K.Umakoshi, Y.Sasaki, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **38**, 5557 (1999)
150. T.Yoshimura, S.Ishizaka, K.Umakoshi, Y.Sasaki, H.-B.Kim, N.Kitamura. *Chem. Lett.*, 697 (1999)
151. M.W.Willer, J.R.Long, C.C.McLauchlan, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **37**, 328 (1998)
152. Z.P.Zheng, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **36**, 5173 (1997)
153. Z.-N.Chen, T.Yoshimura, M.Abe, Y.Sasaki, S.Ishizaka, H.-B.Kim, N.Kitamura. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 239 (2001)
154. Z.P.Zheng, T.G.Gray, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **38**, 4888 (1999)
155. H.D.Selby, Z.P.Zheng, T.G.Gray, R.H.Holm. *Inorg. Chim. Acta*, **312**, 205 (2001)
156. Н.Г.Наумов, А.В.Вировец, Н.В.Подберезская, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **38**, 1018 (1997)
157. Х.Имото, Н.Г.Наумов, А.В.Вировец, Т.Сайто, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **39**, 885 (1998)
158. S.S.Yarovoi, Yu.V.Mironov, D.Yu.Naumov, Yu.V.Gatilov, S.G.Kozlova, S.J.Kim, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3945 (2005)
159. M.A.Shestopalov, Yu.V.Mironov, K.A.Brylev, S.G.Kozlova, V.E.Fedorov, H.Spies, H.-J.Pietzsch, H.Stephan, G.Geipel, G.Bernhard. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3714 (2007)
160. Yu.V.Mironov, K.A.Brylev, M.A.Shestopalov, S.S.Yarovoi, V.E.Fedorov, H.Spies, H.J.Pietzsch, H.Stephan, G.Geipel, G.Bernhard, W.Kraus. *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1129 (2006)
161. Yu.V.Mironov, M.A.Shestopalov, K.A.Brylev, S.S.Yarovoi, G.V.Romanenko, V.E.Fedorov, H.Spies, H.J.Pietzsch, H.Stephan, G.Geipel, G.Bernhard, W.Kraus. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 657 (2005)
162. Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, N.G.Naumov, V.N.Ikorski, V.E.Fedorov. *Chem. Eur. J.*, **6**, 1361 (2000)
163. Yu.V.Mironov, J.A.Cody, T.E.Albrecht-Schmitt, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 493 (1997)
164. M.Ebihara, K.Isobe, Y.Sasaki, K.Saito. *Inorg. Chem.*, **31**, 1644 (1992)
165. M.Ebihara, K.Toriumi, Y.Sasaki, K.Saito. *Gazz. Chim. Ital.*, **125**, 87 (1995)
166. S.Jin, D.Venkataraman, F.J.DiSalvo. *Inorg. Chem.*, **39**, 2747 (2000)
167. D.Venkataraman, L.L.Rayburn, L.I.Hill, S.Jin, A.-S.Malik, K.J.Turneau, F.J.DiSalvo. *Inorg. Chem.*, **38**, 828 (1999)
168. G.M.Ehrlich, C.J.Warren, D.A.Vennos, D.M.Ho, R.C.Haushalter, F.J.DiSalvo. *Inorg. Chem.*, **34**, 4454 (1995)
169. L.I.Hill, S.Jin, R.Zhou, D.Venkataraman, F.J.DiSalvo. *Inorg. Chem.*, **40**, 2660 (2001)
170. S.Jin, R.Zhou, E.M.Scheuer, J.Adamchuk, L.L.Rayburn, F.J.DiSalvo. *Inorg. Chem.*, **40**, 2666 (2001)
171. S.Jin, F.J.DiSalvo. *Chem. Commun.*, 1586 (2001)
172. S.Jin, J.Adamchuk, B.Xiang, F.J.DiSalvo. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9229 (2002)
173. S.Jin, F.Popp, S.W.Boettcher, M.Yuan, C.M.Oertel, F.J.DiSalvo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3096 (2002)
174. S.Jin, F.J.DiSalvo. *Chem. Mater.*, **14**, 3448 (2002)

175. T.Yoshimura, Z.N.Chen, A.Itasaka, M.Abe, Y.Sasaki, S.Ishizaka, N.Kitamura, S.S.Yarovoi, S.F.Solodovnikov, V.E.Fedorov. *Inorg. Chem.*, **42**, 4857 (2003)
176. S.J.Hilsenbeck, V.G.Young, R.E.McCarley. *Inorg. Chem.*, **33**, 1822 (1994)
177. X.Xie, R.E.McCarley. *Inorg. Chem.*, **35**, 2713 (1996)
178. X.Xie, R.E.McCarley. *Inorg. Chem.*, **36**, 4665 (1997)
179. K.A.York, K.Folting, G.Christou. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1563 (1993)
180. J.Mizutani, S.Yamada, H.Imoto, T.Saito. *Inorg. Chem.*, **35**, 244 (1996)
181. Н.Г.Наумов, К.А.Брылев, С.Кордиер, О.Хернандез, К.Перрин, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **44**, 760 (2003)
182. H.Womelsdorf, H.-J.Meyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1943 (1994)
183. C.Perrin, M.Sergent, F.Le Traon, A.Le Traon. *J. Solid State Chem.*, **25**, 197 (1978)
184. A.Perrin, L.Leduc, M.Sergent. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 919 (1991)
185. L.Leduc. Ph.D. Thesis. University of Rennes, Rennes, France, 1983
186. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров, Е.У.Лобков. *Журн. неорг. химии*, **16**, 790 (1971)
187. А.А.Опаловский, В.Е.Федоров, Е.У.Лобков. *Журн. неорг. химии*, **16**, 1685 (1971)
188. J.C.Gabriel, K.Koubek, P.Batail. *Inorg. Chem.*, **32**, 2894 (1993)
189. Yu.V.Mironov, J.A.Cody, J.A.Ibers. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 281 (1996)
190. S.S.Yarovoi, Yu.I.Mironov, Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, V.E.Fedorov, U.-H.Pack, S.C.Shin, M.-L.Seo. *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1271 (1997)
191. A.Perrin, M.Sergent. *New J. Chem.*, **12**, 337 (1988)
192. W.Bronger, M.Kanert, M.Loevenich, D.Schmitz, K.Schwochau. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 576 (1993)
193. N.G.Naumov, S.J.Kim, A.V.Virovets, Yu.V.Mironov, V.E.Fedorov. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 635 (2006)
194. Yu.V.Mironov, V.E.Fedorov, C.C.McLauchlan, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **39**, 1809 (2000)
195. W.Bronger, M.Loevenich, D.Schmitz. *J. Alloys Compd.*, **216**, 25 (1994)
196. W.Bronger, H.J.Miessen, P.Mueller, R.Neugroeschel. *J. Less-Common Met.*, **105**, 303 (1985)
197. W.Bronger, H.J.Miessen, D.Schmitz. *J. Less-Common Met.*, **95**, 275 (1983)
198. W.Bronger, H.J.Miessen. *J. Less-Common Met.*, **83**, 29 (1982)
199. W.Bronger, M.Loevenich. *J. Alloys Compd.*, **216**, 29 (1994)
200. W.Bronger, M.Spangenberg. *J. Less-Common Met.*, **76**, 73 (1980)
201. W.Bronger, H.-J.Miessen, R.Neugroeschel, D.Schmitz, M.Spangenberg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **525**, 41 (1985)
202. W.Bronger, M.Loevenich, D.Schmitz, T.Schuster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **587**, 91 (1990)
203. M.Spangenberg, W.Bronger. *Angew. Chem.*, **90**, 382 (1978)
204. W.Bronger, T.Schuster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **587**, 74 (1990)
205. W.Bronger, C.Koppe, D.Schmitz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 239 (1997)
206. Yu.V.Mironov, M.A.Pell, J.A.Ibers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2854 (1996)
207. C.Fischer, N.Alonso-Vante, S.Fiechter, H.Tributsch, G.Reck, W.Schulz. *J. Alloys Compd.*, **178**, 305 (1992)
208. C.Fischer, S.Fiechter, H.Tributsch, G.Reck, B.Schultz. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 1652 (1992)
209. N.L.Speziali, H.Berger, G.Leicht, R.Sanjines, G.Chapuis, F.Lévy. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1597 (1988)
210. L.Leduc, A.Perrin, M.Sergent. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 1503 (1983)
211. J.R.Long, L.S.McCarty, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4603 (1996)
212. J.R.Long, A.S.Williamson, R.H.Holm. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 226 (1995)
213. R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent. *J. Solid State Chem.*, **3**, 515 (1971)
214. R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1487 (1974)
215. C.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent, Ø.Fischer. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1505 (1979)
216. C.Perrin, M.Sergent. *J. Chem. Res.*, 38 (1983)
217. H.J.Meyer, J.D.Corbett. *Inorg. Chem.*, **30**, 963 (1991)
218. R.Chevrel, M.Potel, M.Sergent, M.Decroux, Ø.Fischer. *J. Solid State Chem.*, **34**, 247 (1980)
219. S.Picard, P.Gougeon, M.Potel. *Inorg. Chem.*, **45**, 1611 (2006)
220. R.Gautier, S.Picard, P.Gougeon, M.Potel. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 93 (1999)
221. S.Picard, P.Gougeon, M.Potel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **57**, 335 (2001)
222. S.Picard, M.Potel, P.Gougeon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2034 (1999)
223. W.Hoenle, H.G.von Schnering, A.Lipka, K.Yvon. *J. Less-Common Met.*, **71**, 135 (1980)
224. V.E.Fedorov, S.S.Yarovoi, Yu.V.Mironov, M.R.J.Elsegood. *Chem. Commun.*, 1861 (1998)
225. D.Salloum, R.Gautier, M.Potel, P.Gougeon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 1363 (2005)
226. Z.Zheng, J.R.Long, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2163 (1997)
227. G.J.Miller. *J. Alloys Compd.*, **229**, 93 (1995)
228. M.D.Smith, G.J.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12238 (1996)
229. M.D.Smith, G.J.Miller. *Inorg. Chem.*, **42**, 4165 (2003)
230. В.П.Федин, Ю.В.Миронов, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2531 (1988)
231. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, O.A.Geras'ko, B.A.Kolesov, V.Ye.Fedorov, A.V.Mironov, D.S.Yufit, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **175**, 217 (1990)
232. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, P.A.Abramov, A.V.Virovets, E.V.Peresyphkina, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **46**, 4677 (2007)
233. H.H.Murray, S.P.Kelty, R.R.Chianelli, C.S.Day. *Inorg. Chem.*, **33**, 4418 (1994)
234. N.W.Alcock, A.Kjekshus. *Acta Chem. Scand.*, **19**, 79 (1965)
235. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, A.V.Virovets, E.V.Peresyphkina, S.G.Kozlova, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **43**, 7966 (2004)
236. C.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent. *J. Solid State Chem.*, **19**, 305 (1976)
237. H.Ben Yaich, J.C.Jegaden, M.Potel, M.Sergent, A.K.Rastogi, R.Tournier. *J. Less-Common Met.*, **102**, 9 (1984)
238. H.Ben Yaich, J.C.Jegaden, M.Potel, R.Chevrel, M.Sergent, A.Berton, J.Chaussy, A.K.Rastogi, R.Tournier. *J. Solid State Chem.*, **51**, 212 (1984)
239. В.П.Федин, И.В.Калинина, А.В.Вировец, Д.Фенске. *Изв. АН. Сер. хим.*, 892 (2001)
240. W.Bronger, M.Kanert, M.Loevenich, D.Schmitz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 2015 (1993)
241. Yu.V.Mironov, S.J.Kim, V.E.Fedorov. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 939 (2006)
242. H.Zhu, Q.Liu, Y.Deng, T.Wen, C.Chen, D.Wu. *Inorg. Chim. Acta*, **286**, 7 (1999)
243. М.Н.Соколов, О.А.Герасько, В.А.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **43**, 407 (1998)
244. A.Muller, E.Krickemeyer. *Inorg. Synth.*, **27**, 47 (1990)
245. J.-H.Liao, J.Li, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **34**, 2658 (1995)
246. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, A.S.Katugin, G.S.Gasanov, E.A.Turchanova, O.G.Ellert, Yu.T.Struchkov, V.E.Shklover, N.T.Berberova, A.G.Sogomonova, O.Y.Okhlobystin. *J. Organomet. Chem.*, **344**, 195 (1988)
247. C.M.Bolinger, J.Darkwa, G.Gammie, S.D.Gammon, J.W.Lyding, T.B.Rauchfuss, S.R.Wilson. *Organometallics*, **5**, 2386 (1986)
248. C.E.Davies, J.C.Green, N.Kaltsoyannis, M.A.MacDonald, J.Qiu, T.B.Rauchfuss, C.M.Redfern, G.H.Stringer, M.G.Woolhouse. *Inorg. Chem.*, **31**, 3779 (1992)
249. H.Zhu, Q.Liu, C.Chen, D.Wu. *Inorg. Chim. Acta*, **306**, 131 (2000)
250. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, O.G.Ellert, V.T.Kalinnikov, V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, S.V.Lindeman, T.Kh.Kurbanov, G.S.Gasanov. *J. Organomet. Chem.*, **248**, 309 (1983)
251. А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, В.Т.Калинников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2843 (1976)
252. Ю.Л.Словохотов, М.Ю.Антипин, Р.Г.Герр, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Докл. АН СССР*, **285**, 1413 (1985)
253. P.Baird, J.A.Bandy, M.L.H.Green, A.Hamnett, E.Marseglia, D.S.Obertelli, K.Prout, J.Qin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2377 (1991)
254. Yu.V.Mironov, A.S.Gardberg, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **41**, 1333 (2002)
255. B.Hessen, T.Siegrist, T.Palstra, S.M.Tanzler, M.L.Steigerwald. *Inorg. Chem.*, **32**, 5165 (1993)

256. S.Kamiguchi, H.Imoto, T.Saito, T.Chihara. *Inorg. Chem.*, **37**, 6852 (1998)
257. T.Saito, N.Yamamoto, T.Yamagata, H.Imoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1646 (1988)
258. J.Mizutani, S.Amari, H.Imoto, T.Saito. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 819 (1998)
259. T.Saito, N.Yamamoto, T.Nagase, T.Tsuboi, K.Kobayashi, T.Yamagata, H.Imoto, K.Unoura. *Inorg. Chem.*, **29**, 764 (1990)
260. Yu.V.Mironov, V.N.Ikorskii, V.E.Fedorov, J.A.Ibers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 214 (2005)
261. D.T.Richens, P.A.Pittet, A.E.Merbach, M.Humanes, G.J.Lamprecht, B.-L.Ooi, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2305 (1993)
262. Е.В.Чубарова, М.Н.Соколов, Д.Г.Самсоненко, К.Висент, В.П.Федин. *Журн. структ. химии*, **47**, 948 (2006)
263. Y.J.Li, C.A.Routledge, A.G.Sykes. *Inorg. Chem.*, **30**, 5043 (1991)
264. J.E.Varey, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3293 (1993)
265. Z.Dori, F.A.Cotton, R.Llusar, W.Schwotzer. *Polyhedron*, **5**, 907 (1986)
266. P.Kathirgamanathan, M.Martinez, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953 (1985)
267. R.Hernandez-Molina, M.R.J.Elsegood, W.Clegg, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2173 (2001)
268. B.Rink, M.Brorsen, I.J.Scowen. *Organometallics*, **18**, 2309 (1999)
269. R.Hernandez-Molina, M.Sokolov, W.Clegg, P.Esparza, A.Mederos. *Inorg. Chim. Acta*, **331**, 52 (2002)
270. Y.Yao, H.Akashi, G.Sakane, T.Shibahara, H.Ohtaki. *Inorg. Chem.*, **34**, 42 (1995)
271. R.Hernandez-Molina, M.Sokolov, P.Núñez, A.Mederos. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1072 (2002)
272. Y.H.Tang, Y.-G.Yao, L.-Wu, Y.-Y.Qin, Y.Kang, Z.J.Li. *Chem. Lett.*, 542 (2001)
273. Y.-B.Chen, Y.-H.Wen, Y.-Y.Qin, Y.Kang, Z.-J.Li, J.-K.Cheng, Y.-G.Yao. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 718 (2004)
274. T.Shibahara, N.Kurimoto, S.Kiyoda, Y.Kobayashi, G.Sakane. *J. Cluster Sci.*, **11**, 333 (2000)
275. T.Yamauchi, H.Takagi, T.Shibahara, H.Akashi. *Inorg. Chem.*, **45**, 5429 (2006)
276. F.A.Cotton, R.Llusar, W.Schwotzer. *Inorg. Chim. Acta*, **155**, 231 (1989)
277. S.-B.Yu, M.Droege, S.Downey, B.Segal, W.Newcomb, T.Sanderson, S.Crofts, S.Suravajjala, E.Bacon, W.Earley, D.Delecki, A.D.Watson. *Inorg. Chem.*, **40**, 1576 (2001)
278. S.-B.Yu, M.Droege, B.Segal, S.Downey, T.Sanderson, J.Fellmann, A.Watson. *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 61 (1997)
279. K.Hegetschweiler, M.Wörle, M.D.Meienberger, R.Nesper, H.W.Schmalle, R.D.Hancock. *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 35 (1996)
280. A.Müller, V.P.Fedin, C.Kuhlmann, H.Böge, B.Hauptfleisch, H.-D.Fenske, G.Baum. *Chem. Commun.*, 1189 (1999)
281. M.G.Basallote, F.Estevan, M.Feliz, M.J.Fernandez-Trujillo, D.A.Hoyos, R.Llusar, S.Uriel, C.Vicent. *Dalton Trans.*, 530 (2004)
282. M.G.Basallote, M.Feliz, M.J.Fernandez-Trujillo, R.Llusar, V.S.Safont, S.Uriel. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 1463 (2004)
283. A.G.Algarra, M.G.Basallote, M.Feliz, M.J.Fernandez-Trujillo, R.Llusar, V.S.Safont. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 1413 (2006)
284. V.P.Fedin, A.Müller, K.Filipek, R.Rohlfing, H.Böge, A.V.Virovets, J.O.Dziegielewski. *Inorg. Chim. Acta*, **223**, 5 (1994)
285. К.Г.Мякишев, В.П.Федин, М.Н.Соколов, Г.С.Воронина, В.В.Волков. *Журн. неорг. химии*, **44**, 223 (1999)
286. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, V.Ye.Fedorov, D.S.Yufit, Yu.T.Struchkov. *Inorg. Chim. Acta*, **179**, 35 (1991)
287. V.Bereau, J.A.Ibers. *C.R. Acad. Sci., Ser. II, Chim.*, **3**, 123 (2000)
288. В.П.Федин, А.Мюллер, Г.Беге, А.Арматаж, М.Н.Соколов, С.С.Яровой, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1677 (1993)
289. М.Н.Соколов, С.С.Яровой, В.П.Федин, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1862 (1996)
290. V.P.Fedin, M.N.Sokolov, O.A.Geras'ko, A.V.Virovets, N.V.Podberezskaya, V.Ye.Fedorov. *Polyhedron*, **11**, 3159 (1992)
291. V.Bereau, C.G.Pernin, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **39**, 854 (2000)
292. S.Lu, Q.Wu, H.Chen, R.Yu, J.Huang. *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **13**, 389 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 95147 (1995)
293. K.Hegetschweiler, T.Keller, W.Amrein, W.Schneider. *Inorg. Chem.*, **30**, 873 (1991)
294. H.Zimmermann, K.Hegetschweiler, T.Keller, V.Gramlich, H.W.Schmalle, W.Petter, W.Schneider. *Inorg. Chem.*, **30**, 4336 (1991)
295. K.Hegetschweiler, T.Keller, M.Baeumle, G.Rihs, W.Schneider. *Inorg. Chem.*, **30**, 4342 (1991)
296. J.M.Garriga, R.Llusar, S.Uriel, C.Vicent, A.J.Usher, N.T.Lucas, M.G.Humphrey, M.Samoc. *Dalton Trans.*, 4546 (2003)
297. R.Llusar, S.Triguero, C.Vicent, M.N.Sokolov, B.Domercq, M.Fourmigué. *Inorg. Chem.*, **44**, 8937 (2005)
298. M.N.Sokolov, A.L.Gushchin, K.A.Kovalenko, E.V.Peresypkina, A.V.Virovets, J.Sanchiz, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **46**, 2115 (2007)
299. H.Chen, X.Lin, L.S.Chi, C.Lu, H.Zhuang, J.Huang. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 331 (2000)
300. X.Lin, H.-Y.Chen, L.-S.Chi, H.-H.Zhuang. *Polyhedron*, **18**, 217 (1999)
301. F.A.Cotton, Z.Dori, R.Llusar, W.Schwotzer. *Inorg. Chem.*, **25**, 3529 (1986)
302. Yu.V.Mironov, S.S.Yarovi, D.Yu.Naumov, N.V.Kuratieva, S.G.Kozlova, A.Simon, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2476 (2005)
303. Yu.V.Mironov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 997 (1999)
304. Yu.V.Mironov, T.E.Albrecht-Schmitt, D.M.Smith, J.A.Ibers. *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.*, **216**, 517 (2001)
305. N.G.Naumov, A.V.Virovets, Yu.I.Mironov, S.B.Artemkina, V.E.Fedorov. *Укр. хим. журн.*, **65**, 21 (1999)
306. L.G.Beaavais, M.P.Shores, J.R.Long. *Chem. Mater.*, **10**, 3783 (1998)
307. К.А.Брылев, А.В.Вировец, Н.Г.Наумов, Ю.В.Миронов, Д.Фенске, В.Е.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1088 (2001)
308. M.Feliz, R.Llusar, S.Uriel, C.Vicent, M.G.Humphrey, N.T.Lucas, M.Samoc, B.Luther-Davies. *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 69 (2003)
309. R.E.Cramer, K.Yamada, H.Kawaguchi, K.Tatsumi. *Inorg. Chem.*, **35**, 1743 (1996)
310. W.Beck, W.Danzer, G.Thiel. *Angew. Chem.*, **85**, 625 (1973)
311. W.McFarlane, M.Nasreldin, D.M.Saysell, Z.-S.Jia, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, K.S.Murray, B.Moubaraki, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 363 (1996)
312. C.Guilbaud, A.Deluzet, B.Domercq, P.Molinié, K.Boubekeur, P.Batail, C.Coulon. *Chem. Commun.*, 1867 (1999)
313. Н.Г.Наумов, Е.В.Останина, А.В.Вировец, М.Шмидтман, А.Мюллер, В.Е.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 799 (2002)
314. T.Yoshimura, S.Ishizaka, Y.Sasaki, H.-B.Kim, N.Kitamura, N.G.Naumov, M.N.Sokolov, V.E.Fedorov. *Chem. Lett.*, 1121 (1999)
315. I.V.Kalinina, A.V.Virovets, F.M.Dolgushin, M.Yu.Antipin, R.Llusar, V.P.Fedin. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3390 (2004)
316. V.P.Fedin, I.V.Kalinina, A.Gerasimenko, A.V.Virovets. *Inorg. Chim. Acta*, **331**, 48 (2002)
317. V.P.Fedin, A.V.Virovets, I.V.Kalinina, V.N.Ikorskii, M.R.J.Elsegood, W.Clegg. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2341 (2000)
318. В.П.Федин, И.В.Калинина, А.В.Вировец, Д.Фенске. *Изв. АН. Сер. хим.*, 119 (2003)
319. Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, S.B.Artemkina, V.E.Fedorov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2507 (1998)
320. Yu.V.Mironov, O.Oeckler, A.Simon, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2751 (2001)
321. Yu.V.Mironov, V.E.Fedorov, I.Ijjaali, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **40**, 6320 (2001)
322. Yu.V.Mironov, O.A.Efremova, D.Yu.Naumov, W.S.Sheldrick, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2591 (2003)
323. Yu.V.Mironov, N.G.Naumov, K.A.Brylev, O.A.Efremova, V.E.Fedorov, K.Hegetschweiler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1297 (2004)
324. К.А.Брылев, Yu.V.Mironov, N.G.Naumov, V.E.Fedorov, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **43**, 4833 (2004)
325. Ю.В.Миронов, О.А.Ефремова, Д.Ю.Наумов, В.Е.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 718 (2006)
326. N.G.Naumov, A.V.Virovets, M.N.Sokolov, S.B.Artemkina, V.E.Fedorov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1943 (1998)
327. N.G.Naumov, S.B.Artemkina, A.V.Virovets, V.E.Fedorov. *J. Solid State Chem.*, **153**, 195 (2000)
328. N.G.Naumov, D.V.Soldatov, J.A.Ripmeester, S.B.Artemkina, V.E.Fedorov. *Chem. Commun.*, 571 (2001)

329. М.С.Тарасенко, Н.Г.Наумов, А.В.Вировец, Д.Ю.Наумов, Н.В.Куратьева, Ю.В.Миронов, В.Н.Икорский, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **46**, S134 (2005)
330. N.G.Naumov, M.S.Tarasenko, A.V.Virovets, Y.Kim, S.J.Kim, V.E.Fedorov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 298 (2006)
331. Yu.V.Mironov, V.E.Fedorov, H.J.Bang, S.J.Kim. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 553 (2006)
332. S.Amari, H.Imoto, T.Saito. *Chem. Lett.*, 967 (1997)
333. Д.Н.Дыбцев, М.Н.Соколов, В.П.Федин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 987 (2003)
334. O.A.Gerasko, M.N.Sokolov, V.R.Fedin. *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1633 (2004)
335. O.M.Yaghi, M.J.Scott, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **31**, 4778 (1992)
336. V.P.Fedin, H.Imoto, T.Saito, V.E.Fedorov, Yu.V.Mironov, S.S.Yarovoi. *Polyhedron*, **15**, 1229 (1996)
337. S.Uriel, K.Boubekeur, P.Batail, J.Orduna, E.Canadell. *Inorg. Chem.*, **34**, 5307 (1995)
338. S.Uriel, K.Boubekeur, P.Batail, J.Orduna. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1544 (1996)
339. F.Simon, K.Boubekeur, J.-C.P.Gabriel. *Chem. Commun.*, 845 (1998)
340. Yu.V.Mironov, A.V.Virovets, V.E.Fedorov, N.V.Podberezskaya, O.V.Shishkin, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **14**, 3171 (1995)
341. В.Е.Федоров, С.В.Ткачев, Н.Г.Наумов, Ю.В.Миронов, Ю.И.Миронов. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1683 (1998)
342. V.P.Fedin, V.E.Fedorov, H.Imoto, T.Saito. *Polyhedron*, **16**, 1615 (1997)
343. М.Шеер, В.П.Федин, Ю.В.Миронов, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **36**, 138 (1991)
344. A.Müller, V.Fedin, K.Hegetschweiler, W.Amrein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1795 (1992)
345. М.Н.Соколов, В.П.Федин, А.Мюллер, К.Хегечвайлер, В.Амрейн, В.Е.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **38**, 891 (1993)
346. R.Llusar, S.Uriel. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1271 (2003)
347. M.Feliz, E.Guillamon, R.Llusar, C.Vicent, S.E.Stiriba, J.Perez-Prieto, M.Barberis. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 1486 (2006)
348. Yu.V.Mironov, S.S.Yarovoi, S.F.Solodovnikov, V.E.Fedorov. *J. Mol. Struct.*, **656**, 195 (2003)
349. H.Sakamoto, Y.Watanabe, T.Saito. *Inorg. Chem.*, **45**, 4578 (2006)
350. T.Saito. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 97 (1999)
351. N.Sakai, T.Saito. *Polyhedron*, **23**, 2611 (2004)
352. K.Iijima, T.Sunaga, M.Hirose, T.Saito. *Inorg. Chem.*, **45**, 3452 (2006)
353. M.N.Sokolov, N.Coichev, H.D.Moya, R.Hernandez-Molina, C.D.Borman, A.G.Sykes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1863 (1997)
354. T.Kabe, A.Ishihara, W.Qian. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
355. V.P.Fedin, J.Czyzniewska, R.Prins, T.Weber. *Appl. Catal. A: General*, **213**, 123 (2001)
356. *Transition Metal Sulfur Chemistry. Biological and Industrial Significance*. (Eds E.I.Stiefel, K.Matsumoto). American Chemical Society, Washington, DC, 1996
357. M.Taniguchi, D.Imamura, H.Ishige, Y.Ishii, T.Murata, M.Hidai, T.Tatsumi. *J. Catal.*, **187**, 139 (1999)
358. T.Tatsumi, M.Taniguchi, H.Ishige, Y.Ishii, T.Murata, M.Hidai. *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 500 (1997)
359. M.Taniguchi, Y.Ishii, T.Murata, T.Tatsumi, M.Hidai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2533 (1995)
360. I.Takei, Y.Wakebe, K.Suzuki, Y.Enta, T.Suzuki, Y.Mizobe, M.Hidai. *Organometallics*, **22**, 4639 (2003)
361. M.Hidai, S.Kuwata, Y.Mizobe. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 46 (2000)
362. R.Llusar, S.Uriel, C.Vicent, J.M.Clemente-Juan, E.Coronado, C.J.Gómez-García, B.Braïda, E.Canadell. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12076 (2004)
363. S.B.Yu, A.D.Watson. *Chem. Rev.*, **99**, 2353 (1999)

GROUP 5–7 METAL CHALCOGENIDE CLUSTERS

V.E.Fedorov, Yu.V.Mironov, N.G.Naumov, M.N.Sokolov, V.P.Fedin

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9489*

The state-of-the-art and prospects for the development of the chemistry of chalcogenide clusters of the metals of Groups 5–7 of the Periodic Table are discussed. The main structural types, methods of synthesis, the reactivity and possible applications of vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten and rhenium chalcogenide clusters with nuclearity of three and above are considered.

Bibliography — 363 references.

Received 2nd April 2007