

**ФАНО РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**  
**ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА**  
**СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ЛАРИЧЕВА Юлия Анатольевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХ-  
И ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРОВ Mo и W  
С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
к.х.н. Гуцин Артем Леонидович

Новосибирск – 2016

Моим родителям

The Road goes ever on and on  
Down from the door where it began.  
Now far ahead the Road has gone,  
And I must follow, if I can,  
Pursuing it with eager feet,  
Until it joins some larger way  
Where many paths and errands meet.  
And whither then? I cannot say.

J. R. R. Tolkien, 1967.

## Список сокращений

- АФМ** – антиферромагнитное (взаимодействие или состояние)  
**КСЭ** – кластерные скелетные электроны  
**МО** – молекулярные орбитали  
**НВЭ** – нормальный (стандартный) водородный электрод  
**НКЭ** – нормальный каломельный электрод  
**ПОМ** – полиоксометаллаты  
**РСА** – рентгеноструктурный анализ  
**РФА** – рентгенофазовый анализ  
**ТГА** – термогравиметрический анализ  
**ТГФ** – тетрагидрофуран  $C_4H_8O$   
**ТЭОС** – тетраэтилортосиликат  
**ФМ** – ферромагнитное (взаимодействие или состояние)  
**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия  
**ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения
- acac** – ацетилацетонат  $C_5H_7O_2^-$   
**adc** – ацетилендикарбоновая кислота  
**bdt** – 1,2-бензодитиолат  
**bpy** – 2,2'-бипиридин  $C_{10}H_8N_2$   
**btd** – 2-бутин-1,4-диол  
**BEST** – бис(этилендиселено)тетратиафульвален  
**BEDT** – бис(этилендитио)тетратиафульвален  
 **$(C_3H_5)_2cat$**  – 3,6-диаллилкатехолат  
**CID** – индуцированная столкновением диссоциация, Collision-Induced Dissociation  
**COD** – 1,5-циклооктадиен  $C_8H_{12}$   
**COE** – циклооктен,  $C_8H_{14}$   
**Cr** – циклопентадиенил  $C_5H_5^-$   
**Cr\*** – пентаметилциклопентадиенил  $C_5Me_5^-$   
**Cr'** – метилциклопентадиенил  $C_5H_4Me^-$   
**CCDC** – Кембриджский банк структурных данных  
**Cys** – цистеин  
**dba** – дибензилиденацетон  
**dbbpy** – 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-бипиридин  $C_{18}H_{24}N_2$

**DFT** – теория функционала плотности

**dhbupе** – 1,2-бис(бис(гидрокси-н-бутил)фосфино)этан

**dhmpe** – 1,2-бис(бис(гидроксиметил)фосфино)этан

**dhprpe** – 1,2-бис(бис(гидроксипропил)фосфино)этан

**dmad** – диметилацетилендикарбоксилат

**dmbpy** – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин  $C_{12}H_{12}N_2$

**dmdcbpy** – 4,4'-диметилдикарбоксилато-2,2'-бипиридин  $C_{14}H_{12}N_2O_4$

**dmen** – N, N'-диметилэтилендиамин

**dmid** – 1,3-дитиа-2-он-4,5-дитиолат

**dmit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат

**Dmp** – 2,6-(мезитил) $_2C_6H_3$

**dmpe** – 1,2-бис(диметилфосфино)этан  $C_6H_{16}P_2$

**dmphen** – 5,6-диметил-1,10-фенантролин  $C_{14}H_{12}N_2$

**dnbpy** – 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин  $C_{28}H_{44}N_2$

**dpe** – 1,2-дифосфиноэтан;

**dppe** – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан  $C_{26}H_{24}P_2$

**dsit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат

**dte** – диэтилдитиокарбамат

**dtp** – диэтилдитиофосфат,  $(EtO)_2PS_2^-$

**edpp** – (2-аминоэтил)дифенилфосфин

**ep** – этилпропиолат

**ESI-MS** – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле

**ELF** – функция локализации электронной плотности

**Fc** – ферроцен,  $Cp_2Fe$

**HDS** – гидродесульфуризация

**HDF** – гидродефторирование

**HDN** – гидродеазотирование

**HDO** – гидродеоксигенация

**HDM** – гидродеметаллирование

**HER** – реакции выделения водорода

**Hnta** – дважды депротонированная нитрилотриуксусная кислота

**HMBC** – гетероядерная многосвязная корреляционная ЯМР-спектроскопия

**НОМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь

**Hpts** – пара-толуолсульфоновая кислота

**HSQC** – гетероядерная одноквантовая корреляционная ЯМР-спектроскопия



**LUMO** – низшая свободная молекулярная орбиталь

**mnt** – малеонитрилдитиолат

**MPTES** – (3-меркаптопропил)триэтоксисилан

**NHC** – замещенные в 1,3-положения имидазол-2-илидены

**nor** – норборнен

**nta** – нитрилотриуксусная кислота

**OAc** – ацетат,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

**OTs** – *p*-толуолсульфонат

***p*-cymene** – 1-метил-4-(1-метилэтил)бензол

**PCu<sub>3</sub>** – трициклогексилфосфин

**PhA** – фенилацетилен

**PrA** – пропаргиловый спирт

**pts<sup>-</sup>** – пара-толуолсульфонат

**py** – пиридин,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

**py<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>** – 2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин

**phen** – 1,10-фенантролин  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

**tacn** – 1,4,7-триазациклононан

**TCNQ** – 7,7,8,8-тетрацианохинометан

**tdas** – 1,2,5-тиадиазол-3,4-дитиолат

**tdci** – цис-1,3,5-трис(диметиламино)инозитол

**tfd** – бис(трифторметил)-1,2-дитиолат

**TON** – число оборотов - число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора до его инактивации.

**TOF** – частота оборота - число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в секунду.

**Tr** – трис(пиразолил)гидроборат(1-)

**tpy** – 2,2',6',2''-терпиридин  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$

**TRISPHAT** – трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V)

**tcc** – тетрачлорокатехолат

**TTF** – 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетрафлуорэтилен

**tu** – тиомочевина

**ZFS** – расщепление в нулевом поле

## Содержание

Список сокращений .....	3
Введение .....	9
Глава 1. Литературный обзор .....	13
1. 1. Каталитические свойства .....	15
1. 1. 1. Каталитические свойства трехъядерных комплексов .....	15
1. 1. 1. 1. Гидродефторирование перфторароматических соединений .....	15
1. 1. 1. 2. Восстановление нитро- и азосоединений .....	19
1. 1. 1. 3. Фото- и электрохимический катализ .....	23
1. 1. 1. 3. 1. Фото- и электрохимическое разложение воды и реакции выделения водорода (HER) .....	23
1. 1. 1. 3. 2. Обесцвечивание органических красителей .....	29
1. 1. 1. 4. Механизм каталитического газофазного получения альдегидов .....	31
1. 1. 2. Каталитические свойства гетерометаллических кубановых кластеров .....	36
1. 1. 2. 1. Гидроочистка нефти: удаление серы с помощью сульфидных катализаторов .....	36
1. 1. 2. 2. Различные органические превращения .....	40
1. 1. 2. 2. 1. Внутримолекулярное циклопропанирование диазосоединений .....	40
1. 1. 2. 2. 2. Аллилирование по Фриделю-Крафтсу .....	46
1. 1. 2. 2. 3. Реакции присоединения по тройной связи, катализируемые $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$ .....	49
1. 1. 2. 3. Моделирование активных центров биологически активных молекул (нитрогеназы) .....	52
1. 1. 2. 4. Диспропорционирование связи N–N .....	57
1. 2. Электрохимические и магнитные свойства .....	58
1. 2. 1. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ .....	58
1. 2. 1. 1. Электронная структура .....	58
1. 2. 1. 2. Редокс-свойства .....	60
1. 2. 1. 3. Магнитные свойства .....	64
1. 2. 2. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$ .....	67
1. 2. 2. 1. Электронная структура .....	68
1. 2. 2. 2. Редокс-свойства .....	68
1. 2. 2. 3. Магнитные свойства .....	72
1. 2. 3. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$ .....	76

1. 2. 3. 1. Электронная структура . . . . .	76
1. 2. 3. 2. Редокс-свойства . . . . .	78
1. 2. 3. 3. Магнитные свойства . . . . .	81
1. 3. Гибридные соединения и материалы на основе трехъядерных кластеров . . . . .	84
1. 3. 1. Координационные полимеры и наноразмерные комплексы с лантаноидами и актиноидами . . . . .	84
1. 3. 2. Гибридные соединения на основе кластеров $\{Mo_3S_4\}$ и мезопористого оксида кремния . . . . .	87
1. 3. 3. Гибридные соединения кластеров $\{Mo_3S_4\}$ и полиоксометаллатов (ПОМ) . . . . .	88
1. 4. Реакционная способность и кинетические данные . . . . .	90
1. 4. 1. Реакционная способность аква-комплексов . . . . .	90
1. 4. 1. 1. Реакции обмена и замещения воды в комплексах $\{M_3Q_4\}_{aq}$ . . . . .	90
1. 4. 1. 2. Реакции обмена и замещения воды в комплексах $\{M_4Q_4\}_{aq}$ и $\{M_3Q_4M'\}_{aq}$ . . . . .	91
1. 4. 1. 3. Реакции образования кубановых кластеров "3+1" . . . . .	94
1. 4. 1. 4. Реакции восстановления . . . . .	95
1. 4. 2. Реакционная способность других комплексов . . . . .	95
1. 4. 2. 1. Реакции замещения в комплексах $\{M_3Q_4\}$ . . . . .	95
1. 4. 2. 2. Реакции замещения в комплексах $\{M_3Q_4M'\}$ . . . . .	101
1. 4. 3. Реакции циклоприсоединения алкинов . . . . .	102
Глава 2. Экспериментальная часть . . . . .	107
2. 1. Реактивы и методы . . . . .	107
2. 2. 1. Получение $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$ (I) . . . . .	108
2. 2. 2. Получение $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$ (II) . . . . .	108
2. 2. 3. Получение $[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)] \cdot CHCl_3$ (III) . . . . .	109
2. 2. 4. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]Cl \cdot 4H_2O$ (IV) . . . . .	109
2. 2. 5. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (V) . . . . .	110
2. 2. 6. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]Cl$ (VIa) . . . . .	110
2. 2. 7. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]PF_6$ (VIb) . . . . .	111
2. 2. 8. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl \cdot 5H_2O$ (VIIa) . . . . .	112
2. 2. 9. Получение $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3](PF_6)$ (VIIb) . . . . .	112
2. 2. 10. Получение $[W_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]Cl \cdot 2H_2O$ (VIIIa) . . . . .	113
2. 2. 11. Получение $[W_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]PF_6 \cdot 2H_2O$ (VIIIb) . . . . .	113
2. 2. 12. Получение $[W_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$ (IXa) . . . . .	114
2. 2. 13. Получение $[W_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ (IXb) . . . . .	114

2. 2. 14. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ ( <b>Xa</b> ) . . . . .	114
2. 2. 15. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ ( <b>Xb</b> ) . . . . .	115
2. 2. 16. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ ( <b>IX</b> ) . . . . .	116
2. 2. 17. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ ( <b>XII</b> ) . . . . .	116
2. 2. 18. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ ( <b>XIII</b> ) . . . . .	117
2. 2. 19. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]$ ( <b>XIV</b> ) . . . . .	117
2. 2. 20. Взаимодействие комплекса <b>IXa</b> с $\text{Ni}^0$ . . . . .	118
2. 2. 21. Взаимодействие комплекса <b>VIIb</b> с $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и $\text{C}_{60}$ . . . . .	118
2. 2. 22. Взаимодействие комплекса <b>VIb</b> с $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и $\text{C}_{60}$ . . . . .	118
Глава 3. Результаты и обсуждение . . . . .	120
3. 1 Комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) . . . . .	120
3. 1. 1. Смешанно-лигандный комплекс, содержащий 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин . . . . .	120
3. 1. 2. Комплексы с тиомочевинной как новые прекурсоры . . . . .	124
3. 1. 3 Гомолептические комплексы с гетероциклическими дииминами . . . . .	130
3. 1. 3. 1. Комплексы с незамещенными 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином . . . . .	130
3. 1. 3. 2. Комплексы с замещенными в 4,4'-положениях 2,2'-бипиридинами . . . . .	135
3. 1. 3. 3. Реакционная способность комплексов по отношению к алкинам . . . . .	139
3. 1. 3. 4. Каталитические свойства . . . . .	143
3. 1. 3. 4. 1. Каталитическое восстановление нитробензола . . . . .	143
3. 1. 3. 4. 2. Фотокаталитическое выделение водорода из воды (HER) . . . . .	144
3. 2. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}$ . . . . .	145
3. 2. 1. Комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}\}^{5+}$ . . . . .	146
3. 2. 1. 1. Взаимодействие комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с галогенидами и тиоцианатом . . . . .	150
3. 2. 1. 2. Кинетика образования $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}^{5+}$ . . . . .	157
3. 2. 2. Комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Ni}\}^{4+}$ и $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Pd}\}^{4+}$ . . . . .	159
3. 2. 3. Взаимодействие комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Pd}\}^{4+}$ с фуллереном $\text{C}_{60}$ . . . . .	163
Выводы . . . . .	168
Заключение . . . . .	169
Список литературы . . . . .	170

## Введение

**Актуальность темы.** Комплексы переходных металлов с гетероциклическими дииминами, такими как 2,2'-бипиридин (**bpy**), 1,10-фенантролин (**phen**) и их аналоги, являются объектами систематических исследований начиная с 1970-х годов. Этот класс соединений обладает уникальной комбинацией структурных, электронных и фотофизических свойств. В частности, доступность низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей обуславливает сильные  $\pi$ -акцепторные свойства этих лигандов и, следовательно, способность стабилизировать ионы металлов в низших степенях окисления. Кроме того, в комплексах металлов с этими дииминами часто реализуется перенос заряда с металла на лиганд, что проявляется в виде интенсивных полос поглощения в видимой области и обуславливает флуоресцентные свойства [1]. Еще одной особенностью таких лигандов является их способность существовать в трех различных состояниях, а именно, в нейтральном,  $\pi$ -радикальном моноанионном и диамагнитном дианионном. Например, восстановлением комплекса хрома(III)  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$  получена серия комплексов  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+/1+/0}$ , в которых сохраняется степень окисления хрома, а бипиридин присутствует в анион-радикальной форме [2]. Другие примеры моноядерных комплексов металлов 6 группы с гетероциклическими дииминами,  $[\text{M}(\text{dmbpy})_3]$  и  $[\text{M}(\text{tpy})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  и  $\text{W}$ ; **dmbpy** = 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин и **tpy** = 2,2',6',2''-терпиридин) были описаны группой Вигхардта [3,4].

Несмотря на большое разнообразие моноядерных комплексов переходных металлов с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их аналогами, примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам не так много, а дииминовые комплексы на основе хорошо изученного и важного семейства кубановых кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  и  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$  и вовсе не были известны до настоящей работы. С учетом  $\pi$ -акцепторной природы этих лигандов можно ожидать, что их координация к кластерам  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  и  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$  повлияет на электронное строение этих кластеров и появятся новые особенности их редокс-поведения, реакционной способности и других физико-химических свойств.

**Цель работы** заключалась в получении и исследовании физико-химических свойств трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама с гетероциклическими дииминами ряда дипиридила и фенантролина.

Для этого были поставлены **задачи**:

а) синтез и характеристика трехъядерных комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и их гетерометаллических четырехъядерных производных  $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ni}^{\text{0}}, \text{Pd}^{\text{0}}$ ) с гетероциклическими дииминами (**phen**, **bpy**, **dmbpy**, **dbbpy** = 4,4'-ди-*meta*-бутил-2,2'-бипиридин и **dnbpy** = 4,4'-ди-нонил-2,2'-бипиридин);

б) изучение электронной структуры и электрохимических свойств полученных комплексов;

в) исследование кинетико-механистических аспектов взаимодействий полученных соединений с алкинами, галогенидами, тиоцианатом,  $\text{Cu}^+$

г) исследование каталитических свойств полученных комплексов в реакциях восстановления нитробензола и фотохимической генерации водорода из воды.

**Научная новизна.** Разработаны методики синтеза 13 новых соединений с кластерным ядром  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и 6 новых соединений с ядром  $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ni}^0, \text{Pd}^0$ ), содержащих гетероциклические диимины. Полученные комплексы с тиомочевинной  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{tu}$  = тиомочевина) можно рассматривать как доступные и удобные исходные соединения для синтеза широкого ряда комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$  с разнообразными лигандами. Впервые получены гибридные комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{PdC}_{60}]^+$  и  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{Pd}\}_2\text{C}_{60}]^{2+}$ , содержащие координированный к палладию фуллерен  $\text{C}_{60}$  – первые примеры координации халькогенидных кластеров к фуллерену. Установлено, что диимины в полученных комплексах ведут себя как не-инноцентные и вместе с металлокластером участвуют в процессах восстановления. Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  проявляют высокую каталитическую активность в реакциях восстановления нитробензола с образованием анилина. Кроме того, комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , нанесенный на частицы  $\text{TiO}_2$ , обладает каталитической активностью в реакции выделения водорода из воды под действием видимого света. Обнаружено, что комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  взаимодействует с алкинами по механизму [3+2]-циклоприсоединения с образованием продуктов  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с одним дитиолоновым фрагментом. Кинетические данные, полученные для реакции образования комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  являются уникальными, поскольку кинетика образования кубановых кластеров, за исключением одной работы, ранее не изучалась. Найдена необычная реакционная способность соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  по отношению к галогенидам и  $\text{SCN}^-$ , связанная с элиминированием фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластера и образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Установлено важное участие аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$  в этих процессах.

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области синтетической и координационной химии трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама. Основной частью работы является получение и выделение новых координационных соединений, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались следующие методы: РСА, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализы (СНН), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и твердотельная ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электриче-

ском поле (**ESI-MS**). Для изучения электронного строения и электрохимических свойств использовались методы циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) и квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности (**DFT**). Кинетико-механистические исследования проводились в сотрудничестве с Университетом Кадиса (Испания) с использованием метода остановленного потока, ЭСП, а также ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и квантовохимических расчетов. Изучение каталитической активности проходило в сотрудничестве с ИК СО РАН и Университетом Хайме I (Испания).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе получена новая информация о способах получения, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных свойствах, каталитических свойствах и кинетико-механистических аспектах комплексов трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами. Разработанная методика синтеза дииминовых комплексов молибдена и вольфрама из лабильных комплексов с тиомочевинной  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$  носит универсальный характер и может быть распространена на получение комплексов с широким набором других лигандов. Полученные данные о каталитической активности некоторых дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитробензола можно использовать при разработке новых эффективных каталитических систем. Данные о реакционной способности дииминовых комплексов по отношению к алкинам представляют собой теоретическую ценность и способствуют развитию представлений о путях активации органических молекул на металл-сульфидных системах.

Кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, депонированы в Кембриджский банк структурных данных (**CCDC**) и доступны для мировой научной обществу.

**На защиту выносятся:**

- данные по методам синтеза, строению и электронным свойствам комплексов  $[Mo_3S_4(dmbpy)(dtp)_2(OOCCH_3)Cl] \cdot CHCl_3$  (**dtp** = диэтилдитиофосфат,  $(EtO)_2PS_2^-$ ),  $[M_3S_4Cl_3L_3]A$  и  $[M_3S_4M'XC_3L_3]A$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$ ;  $L = phen, bpy, dnbpy, dbbpy$ ;  $X = tu, Cl$ ;  $A = Cl^-, CuCl_2^-, PF_6^-$ ) с гетероциклическими дииминами;
- данные о взаимодействии комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3L_3]^+$  ( $L = dnbpy, dbbpy$ ) с комплексом  $Pd^0$  и фуллереном  $C_{60}$ ;
- данные по исследованию полученных комплексов методами РСА, масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии поглощения, элементного и термогравиметрического анализа;
- данные о редокс-поведении полученных комплексов;

- данные о каталитической активности комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  в реакциях гидрирования нитробензола и фоторазложения воды;
- данные по исследованию кинетико-механистических аспектов взаимодействий комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с алкинами и комплексом Cu(I), а также реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  с галогенидами и  $\text{SCN}^-$ .

**Личный вклад автора.** Автором выполнена вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик и выращивание кристаллов для PCA). Запись ЭСП, подготовка образцов для аналитических процедур и квантовохимические расчеты также проводились диссертантом. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Интерпретация полученных аналитических данных, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров "Кластер – 2012" (Новосибирск, 2012), Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Иерусалим, 2013), Школа-конференция молодых ученых посвященная памяти профессора С.В. Земскова "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2013), IV<sup>th</sup> International Workshop on Transition Metal Clusters (Новосибирск, 2014), XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014), Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, 2015), Школа-конференция молодых ученых "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2015), 42<sup>nd</sup> International Conference on Coordination Chemistry ICC2016 (Брест, Франция, 2016) и семинаре CLUSPOM-1 (Ренн, Франция, 2016).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в отечественных (2 статьи) и международных (3 статьи) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Кроме того, результаты были представлены в тезисах девяти докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 195 страницах, включая 116 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (309 источников).

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (12-03-00305, 12-03-33028 и 15-03-02775) и гранта компании Haldor Topsøe.



## Глава 1. Литературный обзор

Литературный обзор посвящен треугольным и гетерометаллическим кубановым халькогенидным кластерам молибдена и вольфрама. Они содержат устойчивую группу из трех или четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами халькогена (чаще всего серы). Остальные координационные места атомов металла занимают терминальные лиганды (рис. 1). Наиболее распространены следующие структурные типы: "халькоген-насыщенные" кластеры  $\{M_3Q_7\}^{4+}$  с тремя дихалькогенидными мостиковыми лигандами, и "халькоген-ненасыщенные" кластеры  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  с монохалькогенидными лигандами (рис. 1а и 1в). В обоих случаях реализуется прямое связывание металл-металл, атомы металла образуют треугольник. Гетерометаллические кубановые кластеры  $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$  можно рассматривать как продукт координации халькофильного переходного или постпереходного гетерометалла  $M'$  (в низкой степени окисления) к треугольному остову  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  (рис. 1б). В результате такой координации образуется кластер, в котором атом гетерометалла координирован тремя халькогенидными мостиковыми лигандами и чаще всего не образует связей металл-металл с другими атомами металла; количество вакантных мест для координации лигандов к гетерометаллу зависит от его природы. Атомы молибдена или вольфрама имеют (без учета связей металл-металл) искаженное октаэдрическое окружение из трех мостиковых атомов халькогена и трех донорных атомов терминальных лигандов.

Химия этих трех- и четырехъядерных кластеров с различными моно- и полидентатными лигандами интенсивно развивается с начала 80-х годов прошлого столетия в различных научных центрах мира. Можно сказать, что это научное направление стало традиционным и для ИХХ СО РАН. К настоящему времени в ИХХ СО РАН защищено более 10 кандидатских и докторских диссертаций (М. Н. Соколов, "Синтез, строение и химические свойства треугольных кластерных тио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама", 1992, кандидатская, "Халькогенидные кластеры ниобия, молибдена и вольфрама и гетерометаллические кластеры на их основе", 2003, докторская; В. П. Федин, "Синтез, строение и химические свойства тио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама", 1994, докторская; Д. Н. Дыбцев, "Халькогенидные кластерные комплексы Мо и W и супрамолекулярные соединения на их основе", 2002, кандидатская; Д. Г. Самсоненко, "Синтез и строение супрамолекулярных соединений кукурбитурила с моно- и полиядерными аквакомплексами металлов", 2002, кандидатская; Е. В. Чубарова, "Синтез, строение и реакционная способность треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама и их гетерометаллических кубановых производных", 2005, кандидатская; А. Л. Гущин, "Синтез и реакционная способность новых халькогенидных кластерных комплексов тантала, молибдена и вольфрама", 2007, кандидатская; П. А. Петров, "Парамагнитные халькогенидные треугольные кластеры молибдена, вольфрама и рения с дифосфиновыми лигандами : синтез, строение и свойства", 2010, кандидатская; П. А. Абрамов, "Новые подходы к синтезу халькогенид-

ных комплексов металлов 6-9 групп", 2010, кандидатская; А. В. Вировец, "Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование соединений, содержащих кластерные фрагменты  $\{M_3X_7\}^{4+}$  и  $\{M_3X_4\}^{4+}$  ( $M = Mo, W, X = S, Se$ )", 1993, кандидатская, "Кристаллохимия халькогенидных кластерных соединений Mo, W, Re, Nb, Ta, координационных полимеров и супрамолекулярных соединений на их основе", 2013, докторская; И. В. Калинина, "Синтез, структура и свойства халькогенидных кубановых комплексов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама", 2001, кандидатская), которые полностью или частично связаны с химией халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама.

На данный момент опубликованы многочисленные обзорные статьи и главы в книгах, посвященные различным аспектам химии этих кластеров (методам синтеза, изучению строения и электронной структуры, реакционной способности, физико-химическим свойствам) [5–10]. Несмотря на это, аспекты, связанные с изучением функциональных свойств этих кластеров и поиском потенциальных областей их применения, затронуты в этих работах лишь фрагментарно. Отчасти это связано с тем, что интенсивное развитие работ в этом направлении началось только в 2000-х годах. К примеру, изучение каталитической активности трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама началось лишь в конце 2000-х - начале 2010-х годов. На сегодняшний день накоплен большой объем материала, касающегося потенциального применения этих кластеров для создания новых функциональных материалов, который пока не был систематизирован ни в одной из работ, включая литературные обзоры диссертаций. Поэтому одна из задач настоящего литературного обзора заключалась в том, чтобы заполнить эту нишу. В соответствующих разделах обзора собрана информация по каталитическим, электрохимическим и магнитным свойствам кластеров. В другом разделе суммированы данные по механизмам реакций с участием трех- и четырехъядерных кластеров. Несмотря на то, что изучение реакционной способности этих кластеров кинетическими методами началось еще в 80-х годах (работы проф. Д. Сайкса), этот аспект химии также мало затрагивался при обсуждении в других обзорах. Таким образом, основной упор в литературном обзоре сделан на работы последних 15 лет, касающиеся функциональных свойств и реакционной способности. Наибольшее число публикаций относится к сульфидным кластерам, как наиболее устойчивым и доступным.

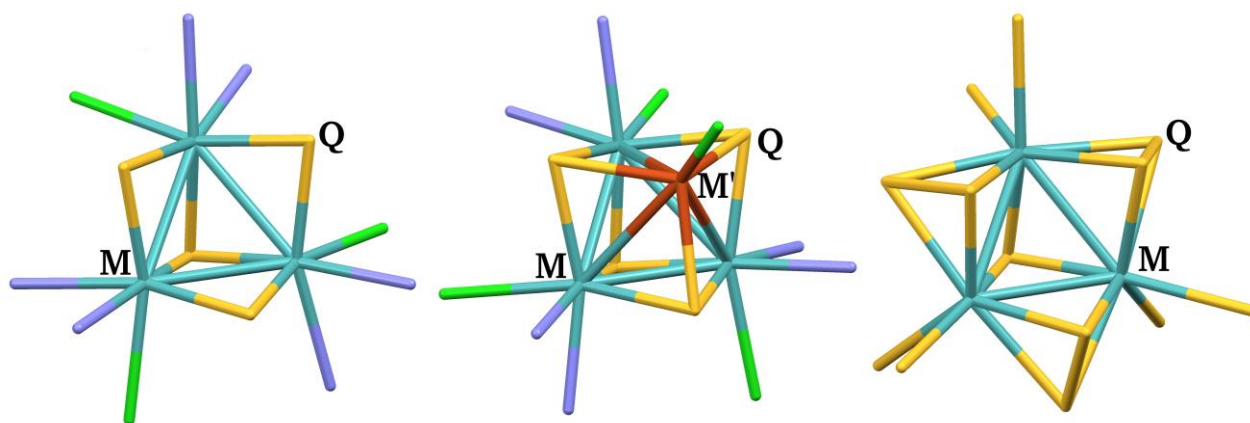


Рис. 1. Кластерные ядра  $\{M_3Q_4\}$ ,  $\{M_3Q_4M'\}$  и  $\{M_3Q_7\}$

## 1. 1. Каталитические свойства

В последние несколько десятилетий наблюдается растущий интерес к изучению трехъядерных и гетерометаллических кубановых кластеров Mo и W, модифицированных разнообразными лигандами, в качестве катализаторов (пре-катализаторов) различных химических реакций. Это связано со стремлением к оптимизации условий, удешевлению, повышению специфичности и селективности каталитических процессов, чего можно добиться при замене относительно простых металл-содержащих соединений на более сложные металлокластеры. Каталитические свойства трех- и четырехъядерных кластеров молибдена и вольфрама суммированы в таблицах 1 и 2.

### **1. 1. 1. Каталитические свойства трехъядерных комплексов**

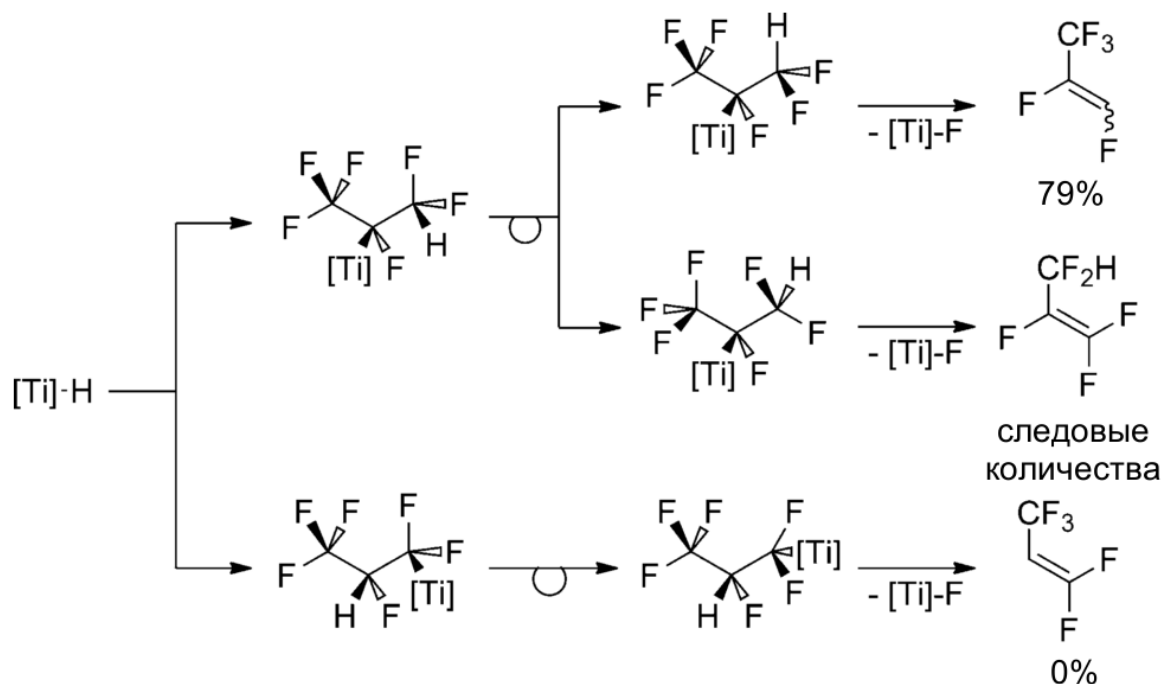
#### **1. 1. 1. 1. Гидродефторирование перфторароматических соединений**

Растущий спрос на фторсодержащие фармацевтические препараты и агрохимикаты спровоцировал интенсивную разработку различных синтетических стратегий для получения легкодоступных производных фторированных соединений [11,12]. Селективное удаление атомов фтора обеспечивает разнообразие строительных блоков для получения фторорганических продуктов тонкого органического синтеза [13]. В этом смысле наиболее простым и наиболее перспективным подходом является замена C-F связи на связь C-H в процессе гидродефторирования (**HDF**) в присутствии комплексов переходных металлов и источника водорода [14]. Один из наиболее распространенных типов реакций, описанных для межмолекулярного процесса HDF, включает в себя обмен водорода с фтором между гидридными комплексами переходных металлов и фторированным органическим субстратом (ур. 1), с образованием гидрированного органического продукта и фтор-содержащего металлокомплекса.



Высокое сродство ранних переходных металлов к фтору обеспечивает термодинамическую выгоду гидродефторирования органических субстратов R-F. В качестве катализаторов

гидрирования ароматических, виниловых и алифатических фторированных субстратов использовались различные соединения, в том числе гидридные комплексы лантаноидов и металлов IVa группы [15,16]. Считается, что в этих реакциях происходит нуклеофильная атака гидридным лигандом электрофильного центра органического субстрата через  $\beta$ -внедрение алкена с последующим отщеплением  $\beta$ -фторида (в случае гидрирования виниловых субстратов) (рис. 2) или метатезис по  $\sigma$ -связи с образованием четырехцентрового переходного состояния M-H/C-F [17].



**Рис. 2.** Механизм гидродефторирования гексафторпропена с использованием димерного силил-гидридного катализатора  $[\text{Ti}]\text{-H} = [\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-SiH}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})\text{TiCp}_2]$  (**Cp** – циклопентадиенил)

Комплексы других переходных металлов также проявляют каталитическую активность в реакциях HDF в присутствии силанов. Например, гидридные комплексы рутения,  $\text{Ru}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}_2$  (**NHC** = замещенные в 1,3-положения имидазол-2-илидены), катализируют гидродефторирование перфторароматических и фторароматических соединений (например, гекса- и пентафторбензола или пентафторпиридина) с высокой региоселективностью [18]. При этом в случае пентафторбензола реакция протекает селективно во 2e-положение, поскольку происходит первоначальная активация C-H, а не C-F связи, как показано на схеме (рис. 3):

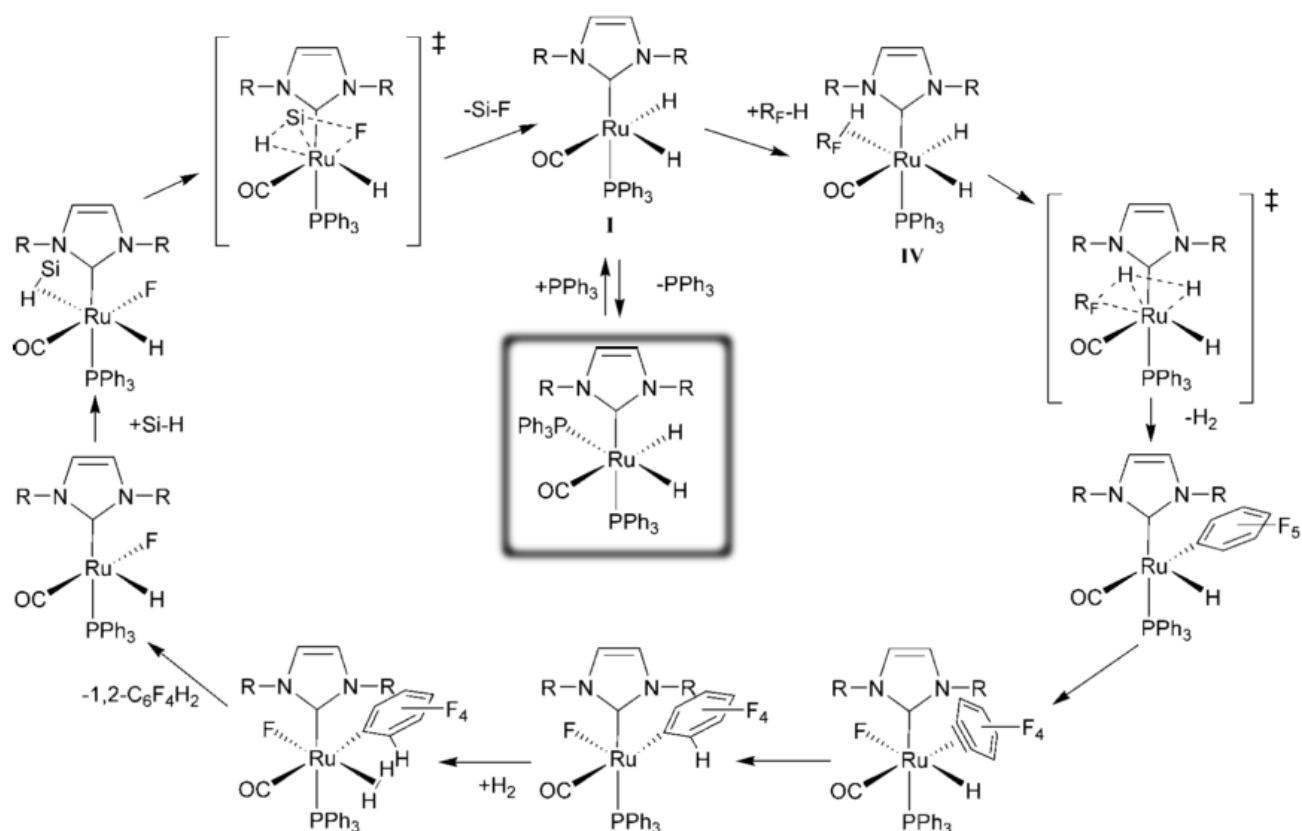


Рис. 3. Механизм гидродефторирования перфторбензола,  $R_F-H = C_6F_5H$ ,  $Si-H = Et_3SiH$ ,  $Si-F = Et_3SiF$

Гидридные комплексы на основе трехъядерных кластеров также оказались активными в этих превращениях. Впервые трехъядерные гидридные кластеры  $[W_3S_4H_3(L)_3]A$ , ( $L = \mathbf{dmpe}$  – 1,2-бис(диметилфосфино)этан,  $\mathbf{dppe}$  – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан;  $A = PF_6, BPh_4$ ) были получены в 1989 году [19] при взаимодействии их хлоридных прекурсоров  $[W_3S_4Cl_3(L)_3]A$  с борогидридом лития или натрия. Затем последовало расширение синтетической процедуры на молибденовые аналоги, а также бром-содержащие производные [20]. В 2011 году реакцией соответствующих гидридных комплексов с избытком  $HPF_6$  были впервые получены фторсодержащие трехъядерные комплексы молибдена и вольфрама  $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ . Было показано, что в условиях необходимого микроволнового излучения и нагрева до  $180^\circ C$  в присутствии силанов в качестве источника водорода данные гидридные и фторидные комплексы проявляют высокую эффективность и региоселективность в реакции гидродефторирования пентафторпиридина [21], рис. 4. Эти реакции приводят к образованию единственного пара-замещенного продукта 2,3,5,6-тетрафторопиридина.

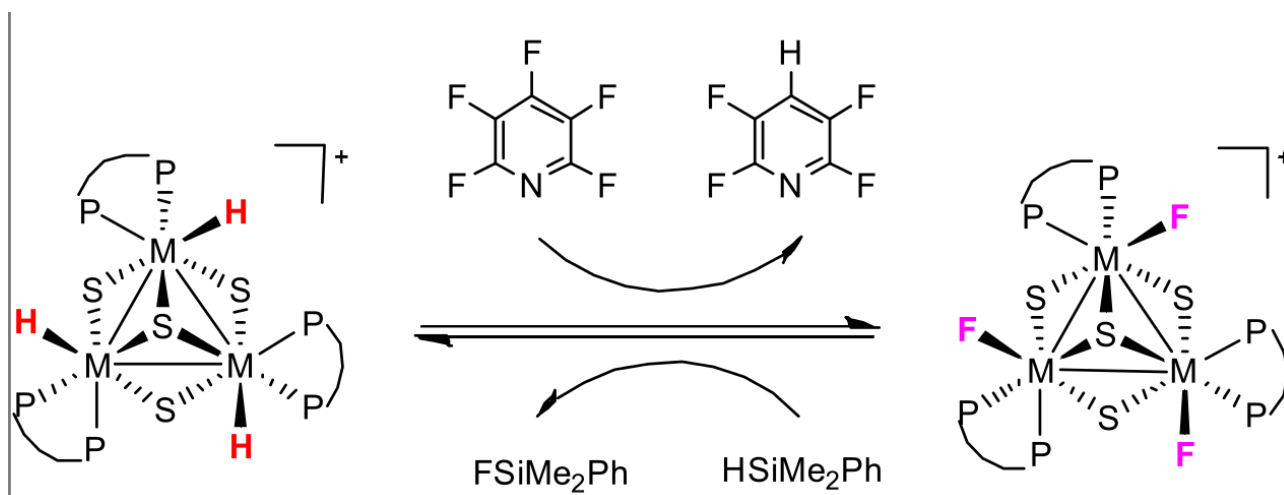


Рис. 4. Гидродефторирование пентафторпиридина, катализируемое трехъядерными кластерами

Гидридные комплексы показали себя в целом более эффективными, чем фторидные, что объясняется ключевой ролью гидридного интермедиата в реакции. При этом гидридные комплексы вольфрама оказались активнее молибденовых, а в случае фторидных комплексов - наоборот, молибденовые соединения были активнее вольфрамовых аналогов. Для вольфрамового комплекса  $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  выход продукта составил 90% и число оборотов (число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора до его инактивации)  $TON = 90$  (моль продукта на 1 моль катализатора), в то время как молибденовый  $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  позволил достичь 60% выхода продукта и  $TON = 60$ . Для соединения  $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$  выход составил 51% ( $TON = 51$ ), а для  $[W_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$  всего 31% ( $TON = 31$ ). Было показано, что реакция происходит через частичную декоординацию дифосфинового лиганда, а строение интермедиата (рис. 5) обуславливает селективность по пара-положению:

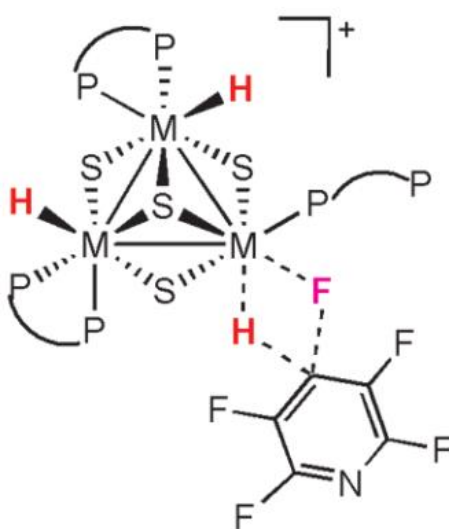


Рис. 5. Четырехцентровый интермедиат  $M \cdots H \cdots F \cdots C$

Совсем недавно было показано, что замена лиганда *dmpe* на менее основной *dppe* в гидридных или фторидных кластерах приводит к увеличению каталитической активности до такой степени, что микроволновая активация реакционной смеси перестает быть необходимой, а температура может быть понижена до 115°C [22]. При этом гидридный комплекс вольфрама  $[W_3S_4H_3(dppe)_3]^+$  по-прежнему остается наиболее активным, выход продукта в его случае составляет 55% (87% в случае дополнительной микроволновой активации), а TON возрастает до 124. Молибденовый комплекс проигрывает в эффективности даже аналогу с лигандом *dmpe*, приводя всего лишь к 21%-ному выходу и максимальному числу оборотов 31. В отличие от фторидных комплексов с *dmpe*, для комплексов  $[M_3S_4F_3(dppe)_3]^+$  вольфрамовые производные активнее молибденовых и демонстрируют 65% выход и TON = 94 по сравнению с 19% выходом и числом оборотов 27, соответственно.

### 1. 1. 1. 2. Восстановление нитро- и азосоединений

Ароматические амины являются важнейшими интермедиатами в процессах производства красителей и пигментов, агрохимикатов, фармацевтических препаратов и полимеров. Чаще всего их производство основано на восстановлении нитроаренов или (реже) соответствующих азосоединений [23–27]. Каталитическое гидрирование в присутствии гетерогенных катализаторов является предпочтительным для промышленного использования среди различных хорошо зарекомендовавших себя методов восстановления. Однако, несмотря на значительный прогресс, достигнутый за последние десятилетия, этот метод гидрирования все еще имеет ограничения в отношении субстратов, содержащих различные функциональные группы, способные восстанавливаться [27–32]. По этой причине использование селективных гомогенных катализаторов, позволяющих получать структурно-сложные функционализированные амины, является по-прежнему наиболее приемлемым подходом. Как правило, каталитическое восстановление нитроаренов проводят при сравнительно высокой температуре и высоком давлении с использованием горючего молекулярного водорода. Поэтому, особенно в лабораторных масштабах, неизменный интерес представляет разработка более безопасных, эффективных и хемоселективных каталитических методик восстановления для синтеза анилинов, которые могут быть выполнены в более мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). В этом отношении приемлемым методом для восстановления нитрогруппы и азосоединений является каталитическое гидросилилирование (в присутствии силанов в качестве восстановителей). Интересно отметить, что до сих пор вызывает сомнение общий механизм восстановительного расщепления азосоединений (в отличие от нитросоединений, см. ниже, для которых механизм гидрирования детально изучался начиная с 1898 года [33,34]) в условиях гидросилилирования, и лишь немногие гомогенные катализаторы доступны для восстановления нитрогрупп [35–39].

Недавно было показано, что кластерные комплексы с ядром  $\{Mo_3S_4\}$ , функционализованные внешними дифосфиновыми лигандами, катализируют не только процессы частичного гидродефторирования пентафторпиридина (см. выше) [21], но и реакции селективного гидрирования ароматических нитросоединений (рис. 6) [40]. Эти реакции изучались в присутствии смеси  $HCOOH/Et_3N$  в качестве восстановителя.

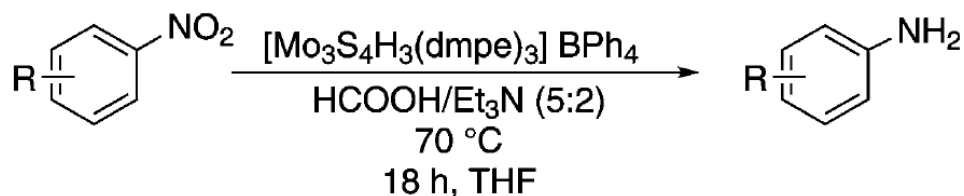


Рис. 6. Реакция каталитического гидрирования функционализованных производных нитробензола

Было установлено, что активными являются как гидридный  $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ , так и хлоридный комплекс  $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$ . Хлоридный комплекс является пре-катализатором, который, (см. рис. 7) взаимодействуя с муравьиной кислотой с последующим отрывом  $CO_2$ , превращается в гидридный комплекс  $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ , который, согласно масс-спектрометрическим данным, является каталитически активной формой и не подвергается фрагментации в ходе реакции. Первоначально  $HCOOH$  реагирует с гидридным лигандом кластера с образованием неустойчивой водородной связи между гидридом и протоном формиата. Затем происходит  $\beta$ -элиминирование водорода с образованием формиатного комплекса, а водород восстанавливает нитробензол. Гидрирование нитрогруппы происходит селективно по отношению к большому ряду потенциально восстанавливаемых функциональных групп R, например, таких как алкилы, винилы, галогениды, амиды, карбоксильные, простые и сложноэфирные, амино- и кетогруппы, спирты и тиоспирты, а также в присутствии нескольких разных групп в кольце. Селективность гидридного комплекса выше, чем хлоридного. В случае гидридного комплекса для всех исследованных субстратов (кроме 2,5-диметил-нитробензола, для которого конверсия составила 98%) конверсия превышала 99%. Минимальный выход продукта составил 89% в случае сульфонамидного производного, в большинстве случаев выход был близок к количественному. Стоит заметить, что эти реакции практически не идут, если использовать водород вместо  $HCOOH/Et_3N$ . Это исключает возможность прямого гидрирования водородом, получаемым в результате разложения муравьиной кислоты, что согласуется с предложенным механизмом переноса водорода.

Для доказательства того, что реакции в действительности катализируются кластером, а не продуктами его разрушения, были проведены аналогичные исследования с комплексами молибдена более низкой нуклеарности в присутствии и отсутствии свободного  $dmpe$ . В этих условиях нитросоединения не восстанавливались. Другим свидетельством сохранения кластера



в каталитической реакции является мониторинг реакций с помощью масс-спектрометрии (ESI-MS), как упоминалось выше.

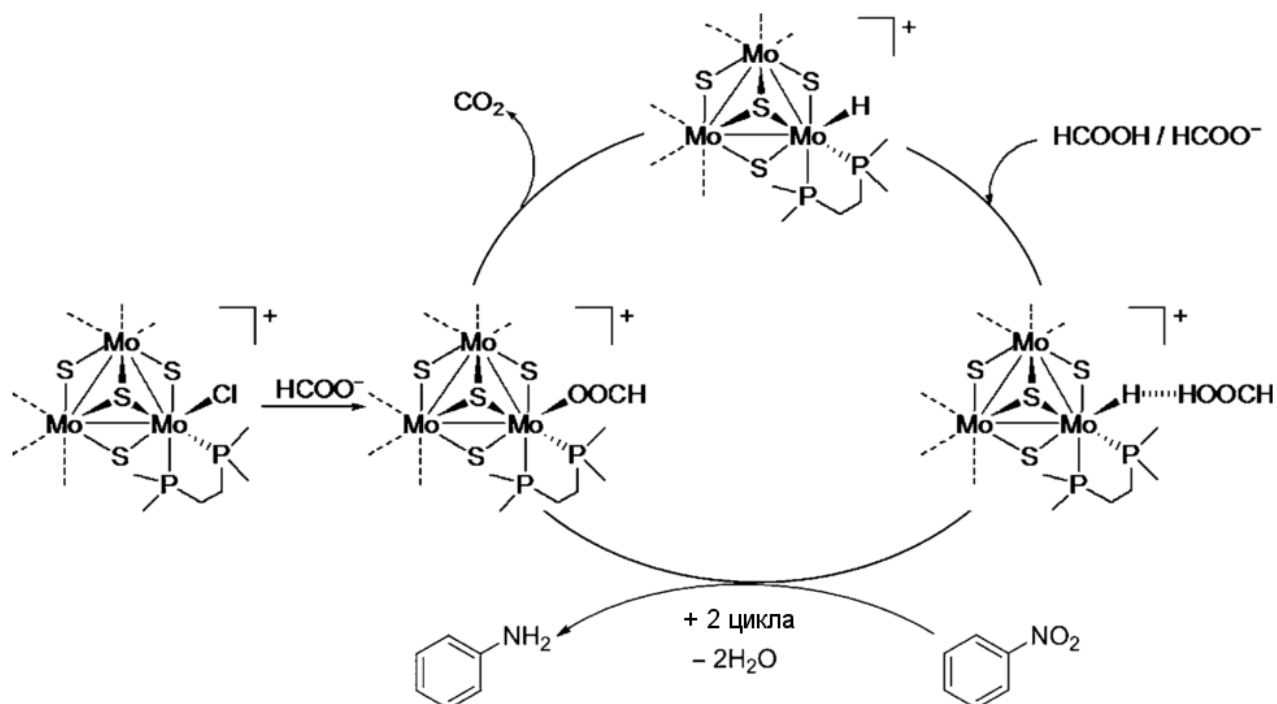


Рис. 7. Каталитический цикл молибденового кластера, участвующего в восстановлении нитробензола

Поскольку дифосфиновые лиганды отличаются высокой стоимостью и низкой окислительной стабильностью [41], исследования в данном направлении были распространены на комплексы {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} с более доступными и устойчивыми N-донорными лигандами, в частности, диаминами. Комплекс [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dmen)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>) (**dmen** – N, N'-диметилэтилендиамин) был получен обработкой (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>6</sub>] избытком трифенилфосфина с последующим добавлением dmen и свежеприготовленного аддукта HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O, который является первым примером треугольного кластера с диамином. По аналогии с дифосфиновым комплексом данный комплекс использовался в качестве катализатора в реакциях гидрирования ароматических нитросоединений. В этом случае вместо смеси HCOOH/Et<sub>3</sub>N использовались силаны, в частности, Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>. В этих условиях диаминовый комплекс также демонстрировал высокую активность и селективность в присутствии различных групп (алкильные, аллильные, галогенидные, амидные, цианидные, карбоксилатные и др.) с получением соответствующих анилинов в мягких условиях [42]. Важным отличием диаминовой системы является то, что более чем 99% конверсию и выход можно достичь, используя мягкие условия (комнатная температура), в то время как дифосфиновый комплекс работает только при нагревании (80 °С). Кроме того, диаминовый катализатор также хорошо работает и в случае гидросилилирования азосоединений (рис. 8), хотя в этом случае требуется нагревание.

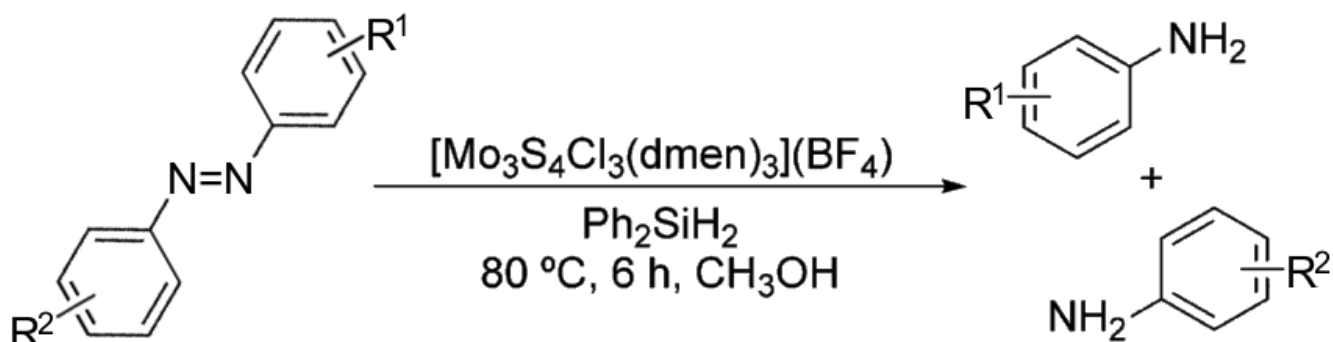


Рис. 8. Реакция гидросилилирования азо-соединений с использованием катализатора  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$

Считается, что восстановление нитроаренов до соответствующих анилинов может протекать по двум различным маршрутам (рис. 9): 1) прямое восстановление с участием нитроарена и производных гидросиламина и 2) реакции конденсации этих интермедиатов с получением соответствующих азоксиаренов с последующим восстановлением *in situ* посредством образования азо- и гидразо- производных [33,34].

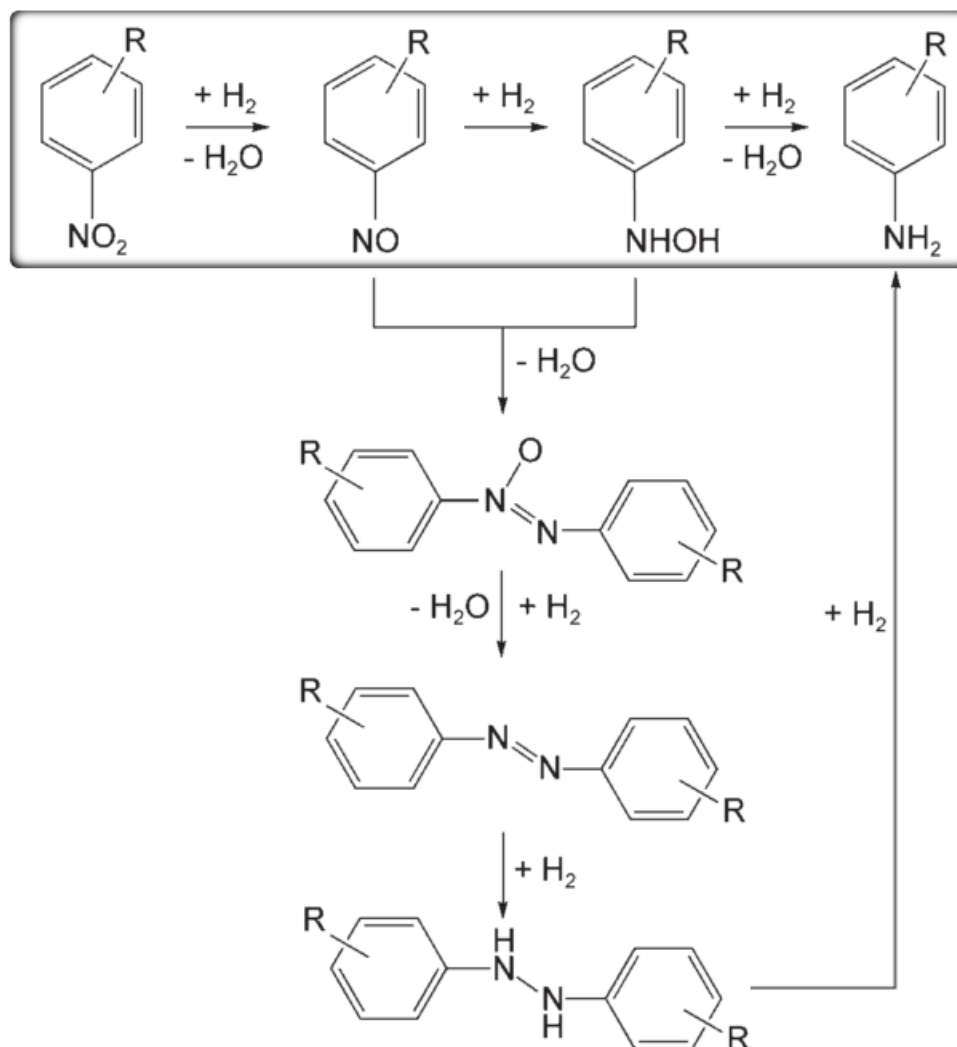


Рис. 9. Предлагаемые пути реакции восстановления нитроаренов до соответствующих анилинов.

В рамке выделен путь прямого восстановления, остальное — путь конденсации

Проведя реакции каталитического восстановления наиболее вероятных интермедиатов гидрирования нитробензола (а именно N-фенилгидроксиламина, нитрозобензола, азоксибензола и азобензола) в присутствии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$ , было показано, что азоксибензол лишь частично превращался в анилин (конверсия – 39 %, выход – 32 %), при этом N-фенилгидроксиламин и нитрозобензол давали анилин с 92 и 86 % выходами, соответственно. Это доказывает предпочтительное протекание реакции по механизму прямого восстановления (на схеме выделен рамкой).

С помощью масс-спектрометрии ESI-MS было установлено, что в ходе каталитических реакций кластерный катализатор не подвергается деструкции, что позволяет предположить образование четырехцентровых гидридных интермедиатов  $\text{Mo}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{Si}$  по аналогии с дифосфиновыми комплексами [20,40,43], однако точный механизм гидрирования пока не ясен. Интересно, что дополнительные эксперименты с водородом вместо силана показали отсутствие реакционной способности нитроаренов, что опровергает возможность прямого гидрирования водородом, образующимся при взаимодействии силана с метанолом.

До этой работы был описан только один пример гидросилилирования данного типа субстратов, катализируемого комплексом молибдена. Было показано, что нитрогруппа метил-4-нитробензоата селективно восстанавливается фенилсиланом  $\text{PhSiH}_3$  в присутствии  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  в качестве катализатора в жестких условиях (длительное кипячение в толуоле) [35]. Напротив, в случае комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3]^+$  реакции гидрирования нитро- и азоаренов протекают при комнатной температуре или при нагревании (до  $80^\circ\text{C}$ ). При этом многие реакции не затрагивают введенные в кольцо заместители, а продуктами являются соответствующие замещенные анилины.

### **1. 1. 1. 3. Фото- и электрохимический катализ**

#### **1. 1. 1. 3. 1. Фото- и электрохимическое разложение воды и реакции выделения водорода (HER)**

Фотокаталитическое разложение воды с использованием солнечной энергии является перспективным и привлекательным способом получения молекулярного водорода в качестве экологически чистого и возобновляемого источника энергии [44,45]. В последнее время в качестве недорогих альтернатив комплексам платиновых металлов появились материалы на основе сульфидов молибдена для фото- и электрокаталитического восстановления воды [46].

Выделение водорода (ур. 2, 3) посредством фоторазложения воды включает в себя три основных стадии: а) генерация электронно-дырочных пар в полупроводнике, который способен поглощать свет, б) миграция электронов и дырок на поверхность полупроводника, и в) эффективный перенос фотогенерированных электронов на молекулы воды с помощью сокатализатора, который адсорбирован на поверхности полупроводника. Одновременно с этим,

дырки должны переноситься либо на воду, либо на другие электрон-донорные формы в растворе, например, на  $S^{2-}$  или  $SO_3^{2-}$ .



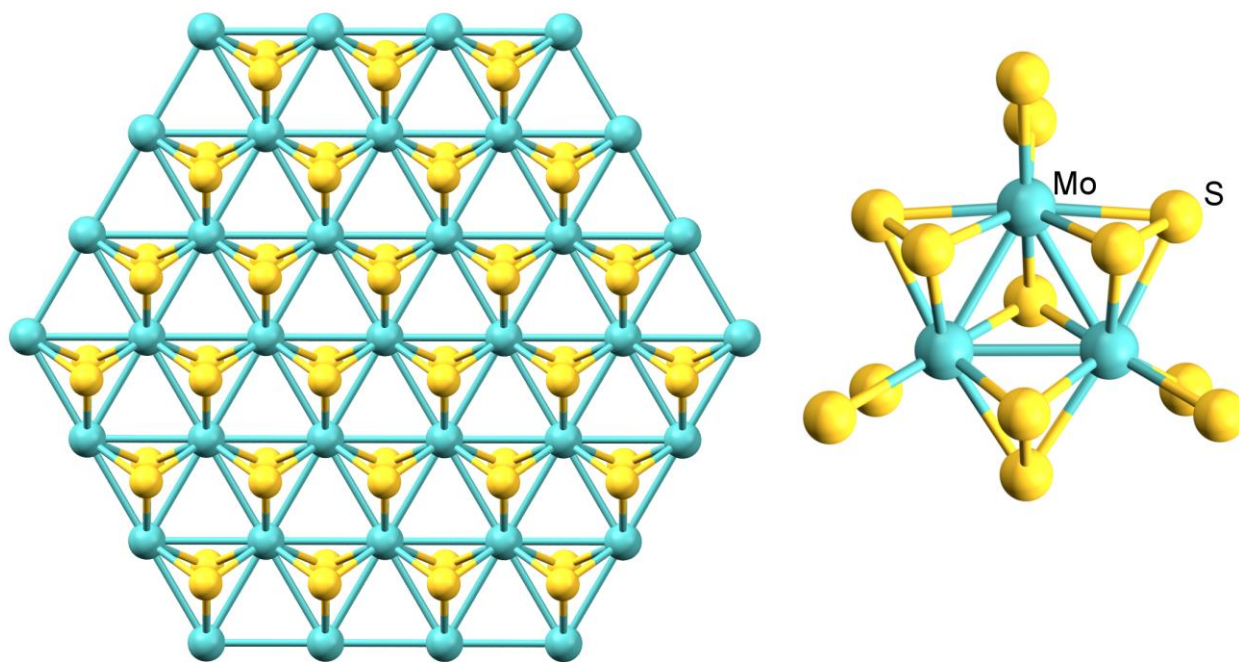
Реакции выделения водорода: (3)



б) в щелочных электролитах:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ . Следует обратить внимание, что в щелочных электролитах также может происходить окисление воды с отщеплением кислорода:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$  [47].

Наноструктурированный дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  с развитой поверхностью, в отличие от аморфного вещества, продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакциях выделения  $\text{H}_2$  (**HER**) [48,49]. Было показано, что модификация наночастицами  $\text{MoS}_2$  с различной морфологией поверхностей  $\text{TiO}_2$  [49,50],  $\text{CdS}$  [51],  $\text{Si}$  [52,53] и оксидов меди (I/II) [54] приводит к увеличению фотокаталитической активности.

После того, как с помощью микроскопии была идентифицирована треугольная геометрия (рис. 10) каталитически активных центров в нанокристаллах  $\text{MoS}_2$ , начались исследования молекулярных кластеров с аналогичной топологией.



*Рис. 10.* Топологическое сходство кристаллической структуры  $\text{MoS}_2$  (слева) и кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  (справа)

Наиболее хорошо изученным оказался аква-комплекс молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Было найдено, что этот комплекс, нанесенный на высокоупорядоченный пиролитический графит, также как и  $\text{MoS}_2$  [55], обладает высокой электрокаталитической активностью в процессе выде-

ления водорода. Частота оборота (число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в секунду) **TOF** на молекулу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  равен  $0.07 \text{ c}^{-1}$ , что в 3.5 раза больше, чем для наноразмерного  $\text{MoS}_2$  [56], на порядок меньше, чем для Pt или Pd, и сопоставим с катализаторами на основе неблагородных металлов Ni, Cu или W [57].

Аквакомплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , а также ряд гетерометаллических кубановых кластеров  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4](\text{pts})$  и  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{X})](\text{pts})$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ,  $\text{M}'\text{X} = \text{Co}(\text{CO}), \text{Cu}(\text{Cl})$ ; **Cp'** = метилциклопентадиенил), нанесенные на полупроводниковый носитель p-типа (рис. 11), например, Si, также катализируют расщепление воды на кислород и водород [58,59].

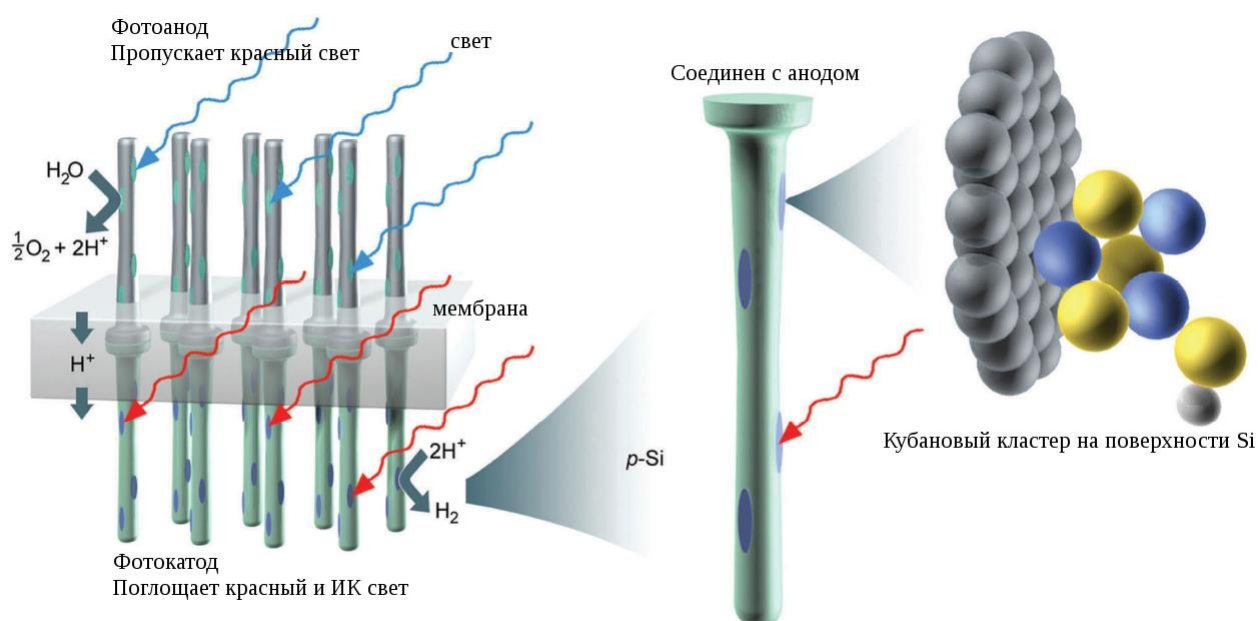
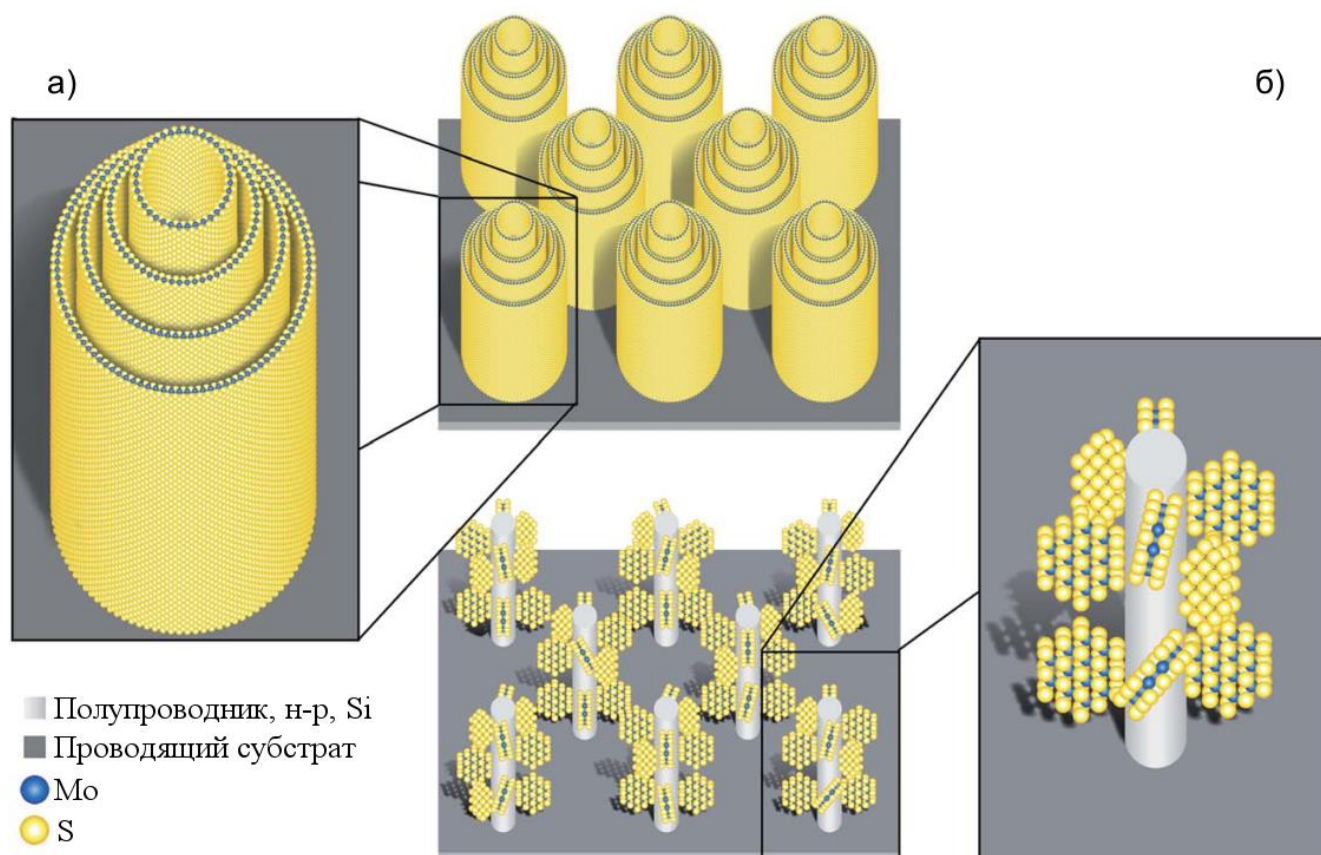


Рис. 11. Художественное представление тандемной установки для фотоэлектрокаталитического расщепления воды

Было показано, что использование кластеров на основе W приводит к более интенсивному выделению водорода, чем для их Mo аналогов, а фотоэлектроды, декорированные кобальтсодержащими кластерами нестабильны под влиянием излучения из-за окисления и деструкции. Фототок линейно зависит от интенсивности света, а эффективность преобразования фотонов в ток может достигать 80%.

Перенапряжение (разность потенциалов между термодинамически определенным потенциалом восстановления полуреакции и экспериментально полученным редокс потенциалом) системы выделения водорода при плотности тока  $8 \text{ mA/cm}^2$  составляет  $-0.81 \text{ В}$  для W- и  $-0.55 \text{ В}$  отн. нормального водородного электрода **НВЭ** для Mo-содержащего кластера, и  $-0.82 \text{ В}$  и  $-0.53 \text{ В}$  отн. НВЭ для их  $\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}$  кубановых производных, соответственно. При этом недекорированный p-Si демонстрирует плотность тока  $8 \text{ mA/cm}^2$  при потенциале  $-0.6 \text{ В}$  отн. НВЭ. При декорировании кластерами (рис. 12) происходит существенный положительный сдвиг потенциала в диапазоне от  $0.3$  до  $0.35 \text{ В}$  для W-содержащих кластеров и до  $0.6 \text{ В}$  для кластеров на Mo

основе. При данной плотности тока разность потенциалов между кластером на Si в темноте и кластером на Si при облучении составляет около 0.55 В во всех случаях (кроме нестабильной при облучении системы  $\{Mo_3S_4Co\}/p-Si$ ).



**Рис. 12.** Предполагаемые варианты декорирования фотокатода с помощью  $MoS_2$  или кубановых кластеров: (а) концентрические нанотрубки  $\{MoS_x\}$ , укорачивающиеся в радиальном направлении для оптимизации количества активных граней при сохранении слоистой структуры  $\{MoS_x\}$ , который отвечает за поглощение фотона материалом. Эти нанотрубки в идеале должны быть не очень длинными. В случае подобной конструкции фотокатализатора  $\{MoS_x\}$  используется одновременно как полупроводник и электрокатализатор. (б) нанопластинки  $\{MoS_x\}$  прикрепляются к полупроводнику в базисной плоскости перпендикулярно оси полупроводникового "столба". Такая конструкция позволяет оптимизировать транспорт (энергии) от полупроводника (Si), захватывающего кванты света, через электропроводящую подложку к активным граням электрокатализатора  $\{MoS_2\}$  [58]

Скорость выделения водорода в этих системах сопоставима с результатами, полученными при использовании платинового со-катализатора на поверхности p-Si. Полученная двухфотонная химическая солнечная ячейка (электрон в результате поглощения двух фотонов внешнего излучения переходит из одного связанного состояния в другое, при этом разность энергий между состояниями электрона равна сумме энергий двух фотонов) выделяет водород при облучении красным и инфракрасным светом.



Адсорбция кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на поверхности  $\text{NaTaO}_3$  в десятки раз увеличивает собственную фотокаталитическую активность танталата натрия в реакции разложения воды с образованием кислорода и водорода. При этом активность катализатора зависит от правильно подобранного pH раствора, и наилучший результат достигается при  $\text{pH} = 2$ . По сравнению с описанными ранее со-катализаторами для  $\text{NaTaO}_3$ , аква-комплекс является наименьшим по размеру, порядка 1 нм в диагонали. Если предположить, что  $\text{NaTaO}_3$  имеет характерную длину 1 мкм, объемное соотношение кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  к  $\text{NaTaO}_3$  составляет около  $5 \cdot 10^{-8}\%$ . Было показано, что кластер наносится только на поверхность или краевые участки подложки, предоставляя таким образом большое количество эффективных активных-центров для выделения  $\text{H}_2$  [60].

Каталитической активностью в процессах восстановления воды также обладают и кластеры  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ . Так, нанесенные на графитовую подложку субмонослои комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$  с терминальными дисульфидными лигандами обладают высокой активностью в процессе HER и стабильностью в кислой среде [61]. Значение TOF составляет  $3 \text{ c}^{-1}$  при перенапряжении 0.20 В. Это сравнимо с активностью катализатора на основе наночастиц  $\text{Au}(111)$  с нанесенным в высоком вакууме  $\text{MoS}_2$ , частота оборотов которого составляет  $1 \text{ c}^{-1}$  и  $10 \text{ c}^{-1}$  (в расчете на один активный центр  $\{\text{MoS}_2\}$ ) при перенапряжении 0.10 В и 0.16 В, соответственно [56]. Повышенная каталитическая активность кластерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$  по сравнению с аква-комплексом  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}_{\text{aq}}$  ( $0.07 \text{ c}^{-1}$ , [55]) объясняется большим количеством атомов серы в структуре, имитирующих электроактивные фрагменты в  $\text{MoS}_2$ . Это также согласуется с высокой активностью мооядерного комплекса молибдена  $[(\text{py}_5\text{Me}_2)\text{MoS}_2]^{2+}$  (**py<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>** – 2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин) с координированным дисульфидным фрагментом (рис. 14), в аналогичном процессе, TON достигает  $\sim 3.5 \cdot 10^3$  моль  $\text{H}_2$  на моль катализатора [62].

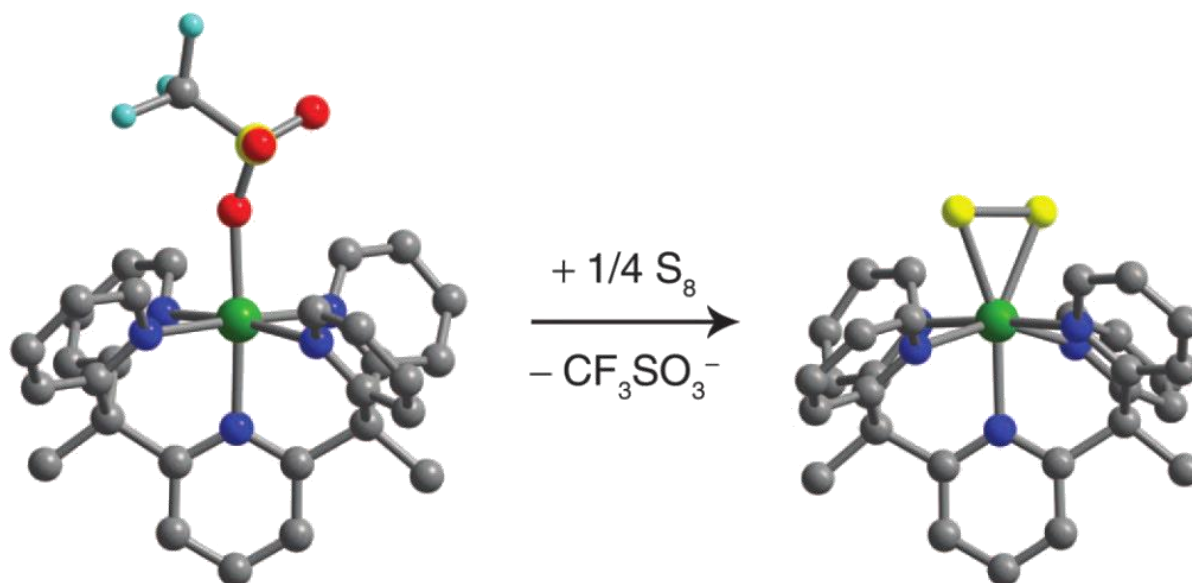
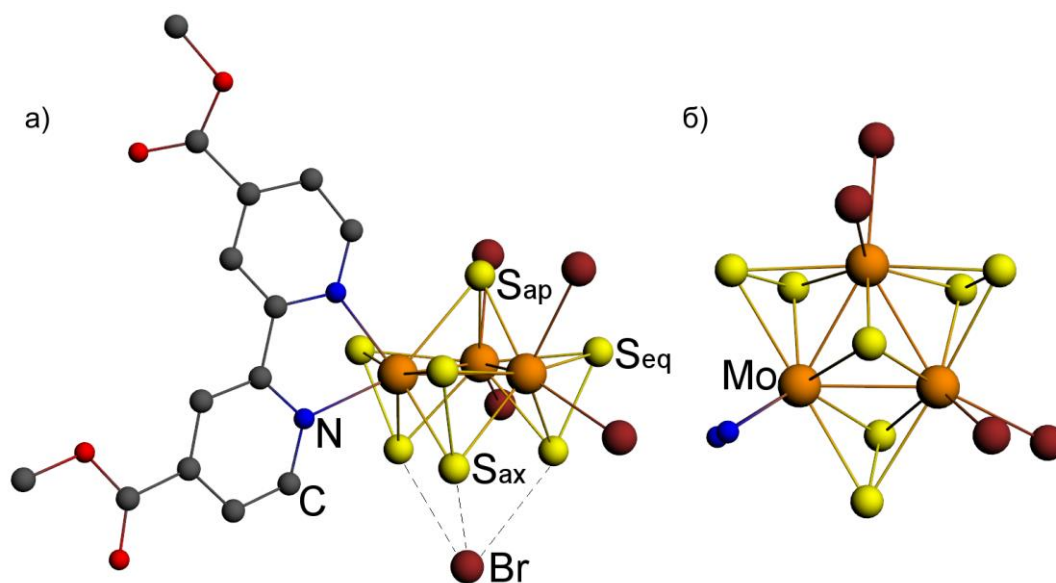


Рис. 13. Образование  $[(\text{py}_5\text{Me}_2)\text{MoS}_2]^{2+}$  из  $[(\text{py}_5\text{Me}_2)\text{Mo}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$  и  $\text{S}_8$

Недавно были получены ранее не известные гетеролептические треугольные халькоген-насыщенные комплексы с дииминовыми лигандами [63–66]. В частности, при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  с 4,4'-диметилдикарбоксилато-2,2'-бипиридином (**dmdcbpy**) или 4,4'-динонил-2,2'-бипиридином (**dnbpy**) происходит селективно замещение только двух бромидных лигандов и координация одной молекулы диимина к кластерному ядру, продукты взаимодействия были выделены в виде аддукта  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmdcbpy})]\text{Br}$  (рис. 14) и нейтрального комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$ . Было найдено, что эти комплексы гомогенно адсорбируются на наночастицах  $\text{TiO}_2$  марки P25 и проявляют каталитическую активность в реакции выделения водорода из воды в присутствии смеси  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в качестве донора электронов [64]. Оба комплекса вне зависимости от лиганда демонстрируют практически идентичное электрохимическое поведение (необратимое восстановление дисульфидных лигандов с образованием ядра  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ ), что говорит о незначительной роли бипиридинного лиганда в редокс поведении и об ответственности кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  за электрокаталитические свойства комплексов. Кластеры являются прекатализаторами, которые фото- или электрохимически восстанавливаются в каталитически активную сульфидную форму молибдена  $\text{MoS}_x$ . Карбоксилатный комплекс нанесенный на  $\text{TiO}_2$  при перенапряжении 0.3 В (плотность тока 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) демонстрирует скорость выделения водорода 30  $\text{nmol}/\text{min}$ , что соответствует квантовой эффективности 0.6%, а максимальное значение TOF достигает 1.4  $\text{s}^{-1}$  (на атом Mo в катализаторе). В целом, найденные молибденовые со-катализаторы уменьшают перенапряжение системы на 0.3-0.4 В по отношению к чистому  $\text{TiO}_2$ , что является преимуществом со-катализатора для практического применения и эффективного протекания HER.



**Рис. 14.** (а) Строение анионного ассоциата  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmdcbpy})]\text{Br}^-$  (атомы водорода не показаны для ясности), построенного на аксиальных контактах  $\text{S}\cdots\text{Br}$ ; (б) комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmdcbpy})]$ , координация лиганда **dmdcbpy** показана атомами азота



### 1. 1. 1. 3. 2. Обесцвечивание органических красителей

В последнее время для фотодegradации органических соединений стали использоваться оксогоалогениды висмута  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в качестве фотокатализаторов. Преимущество их состоит в том, что они способны работать и в видимой области, в отличие от классических фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , работающих только в УФ-области (что составляет только 4 % от всего солнечного спектра). Наиболее перспективным фотокатализатором является оксобромид  $\text{BiOBr}$  - стабильный, обладающий подходящей шириной запрещенной зоны и активный в процессах фотодegradации таких красителей как родамина В, бисфенола А и метиленового синего [67–69], фотодegradации микроцистина-LR (токсин, производимый цианобактерией) и декарбоксилирования D-глутаминовой и метил-D-аспарагиновой кислот (рис. 15) [70]. В качестве со-катализаторов в этих процессах используются, например, комплексы благородных металлов. Однако, они не подходят, если речь идет об очистке жидких отходов промышленных процессов, связанных с производством красителей, которые обычно содержат значительные количества серы (например, в виде  $\text{S}^{2-}$ ). Поэтому поиск других со-катализаторов, не содержащих благородные металлы, по-прежнему является актуальной задачей.

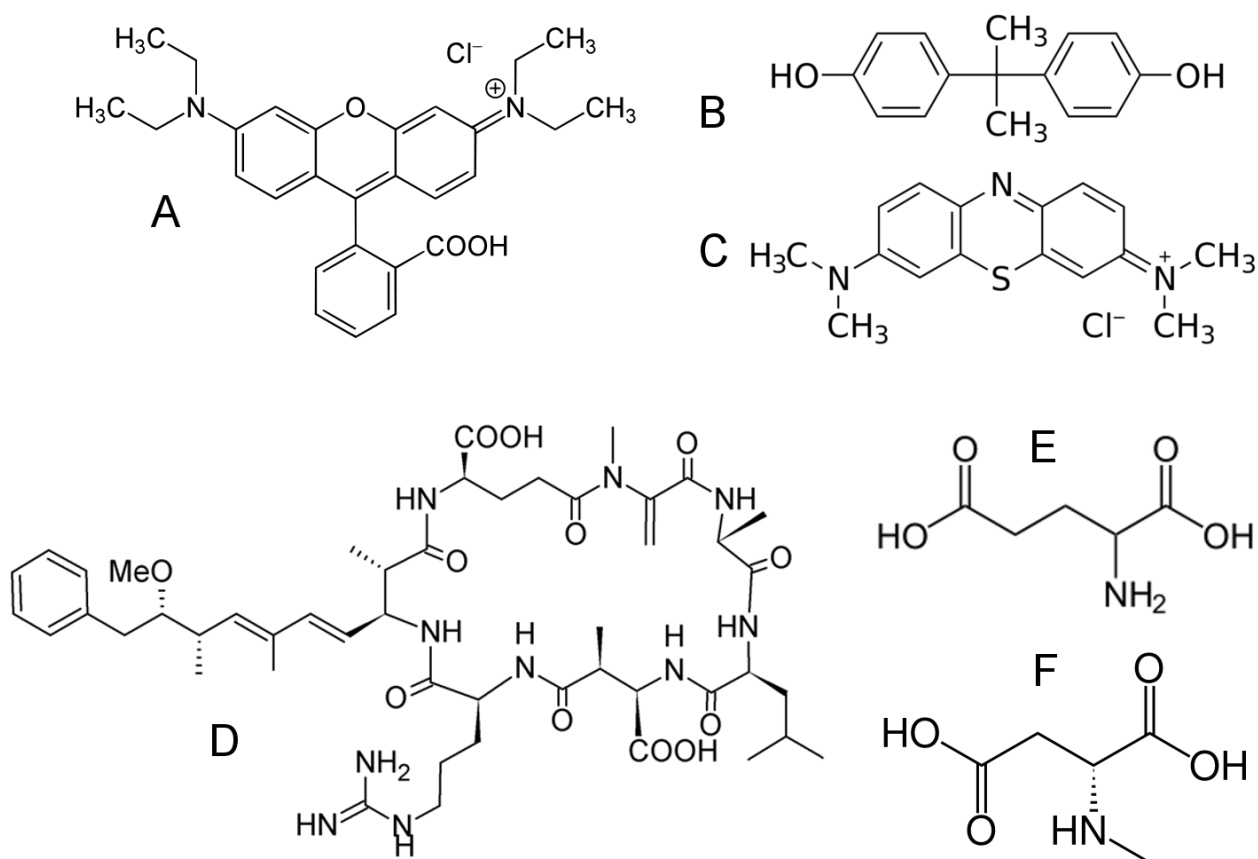
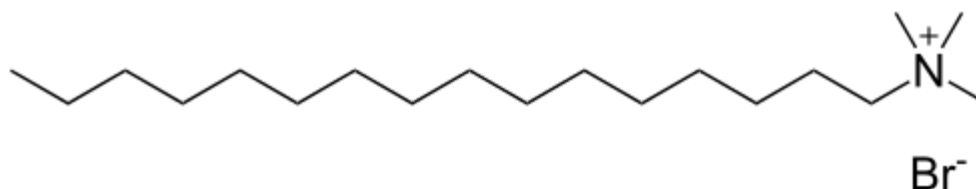


Рис. 15. Фотодegradируемые (фотодекрбоксилируемые) субстраты: А — родамин В; В — бисфенол А; С — метиленовый синий; D — микроцистин-LR; E — глутаминовая кислота; F — метил-D-аспарагиновая кислота

Недавно сообщалось о получении нового нанокompозита  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$ , в котором в качестве со-катализатора использовался упомянутый выше сульфидный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ . Композит получен пропиткой оксобронида висмута, образованного *in situ* из  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и бромид цетилтриметиламмония (бромид гексадецил-триметил-аммония, рис. 16), раствором  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$  и проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения родамина В.

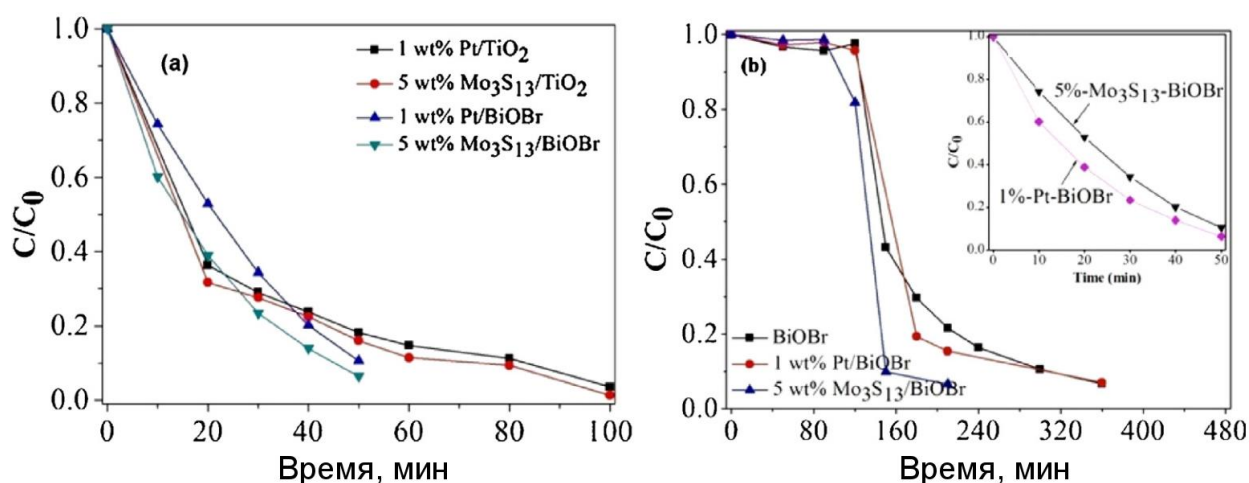


**Рис. 16.** Бромид цетилтриметиламмония  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  (бромид гексадецил-триметил-аммония).

Катион цетилтриметиламмония является эффективным антисептическим средством против бактерий и грибов.

Он также является одним из основных компонентов буфера для экстракции ДНК

Было продемонстрировано, что активность этого фотокатализатора сопоставима с активностями композитов  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  [71]. Спектроскопические исследования (рис. 17) показали полное обесцвечивание раствора родамина В в присутствии как 5 масс% композитов  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$ , так и 1 масс%  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Кроме того, введение в реакционную смесь ионов  $\text{S}^{2-}$  не влияет на каталитическую активность композита  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$ . Напротив, активность  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  резко падает в присутствии  $\text{S}^{2-}$ .



**Рис. 17.** Фотокаталитическая активность в обесцвечивании родамина В - сравнение активностей: (слева) 1 масс%  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  и 5 масс%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$  под действием УФ-облучения и 5 масс%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$  и 1 масс%  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  под видимым светом (справа) под действием видимого света 1 масс%  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  и 5 масс%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$ , на врезке — в присутствии  $\text{S}^{2-}$

#### 1. 1. 1. 4. Механизм каталитического газофазного получения альдегидов

Оксиды металлов широко используются в качестве гетерогенных катализаторов для получения химических веществ в промышленных масштабах и характеризуются высокой селективностью и активностью, связанными с широким диапазоном возможных степеней окисления и со структурным разнообразием оксидов металлов. Функциональные группы, такие как металл-оксо ( $M=O$ ), гидроксо- ( $M-OH$ ) или алкокси ( $M-OR$ ) являются ключевыми в интермедиях, участвующих в процессах активации связи  $C-H$  или  $O-H$  в органических субстратах. Оксиды молибдена и вольфрама используются в различных каталитических реакциях, например, для селективного окисления спиртов в альдегиды или дегидрирования и изомеризации алканов [72,73]. Однако, отчасти из-за нерегулярности состава в реальных каталитических условиях, детально не известны механизмы многих реакций, протекающих на оксидных поверхностях. Поэтому для разработки улучшенных высокоактивных и селективных катализаторов много усилий тратится на анализ сложной (комплексной) структуры оксидов и их активности.

Согласно простейшей модели взаимодействия органических субстратов с поверхностью принято рассматривать структуру поверхности оксидов переходных металлов как совокупность полиядерных фрагментов  $M_xO_y$  с различными значениями  $x$  и стехиометрией  $x/y$  [74].

Ранее были описаны процессы газофазной активации метанола с использованием галогенидов  $MX_2$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ;  $X = Br, I$ ) в масс-спектрометрических условиях. Было показано, что в зависимости от природы металла проявляется различная селективность по связи  $C-H$  или  $O-H$ : при  $M = Fe$  активируется спиртовая группа, при  $M = Ni$  —  $C-H$ , а в случае  $M = Co$  селективность отсутствует и активация идет сразу по обоим связям [75].

Кластеры с четко определенной структурой являются превосходными моделями для каталитических исследований, и их реакционную способность определяют размерные эффекты. Было показано, что димерный анион  $[Mo_2O_6(OH)]^-$  эффективно катализирует газофазное превращение метанола в формальдегид, а его мономерный аналог  $[MoO_3(OH)]^-$  не проявляет каталитической активности [76]. Газофазный тримерный оксид вольфрама(VI) с предположительной структурой  $\{W_3(\mu-O)_3O_4\}$ , свободный и/или нанесенный на поверхность  $TiO_2$ , высокоэффективно катализирует дегидратацию спиртов, например, 2-пропанола в пропен [77]. Кубановые кластеры с ядром  $\{M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3\}$  ( $M = Mo, W$ ) похожи по строению на фрагмент  $\{W_3(\mu-O)_3O_6\}$  (рис. 18).

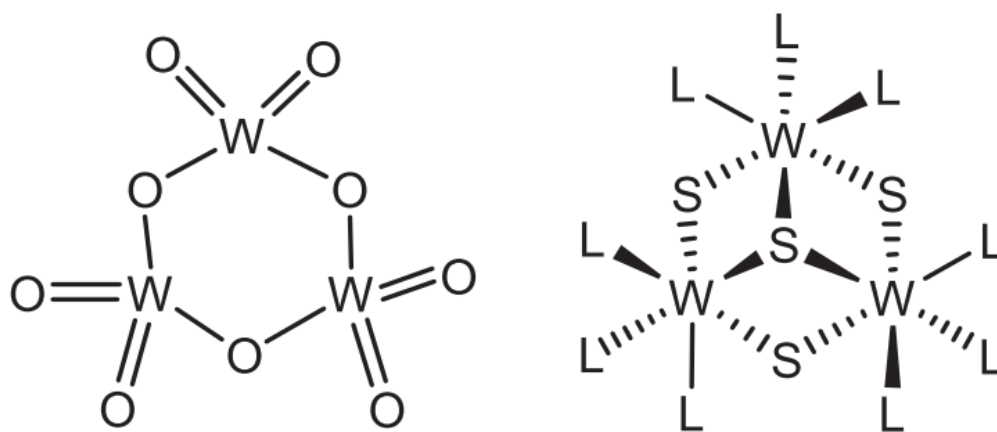


Рис. 18. Предполагаемое строение тримерного оксида W(VI)  $\{W_3(\mu_2-O)_3O_6\}$  (слева) и структура трехъядерного кластера  $\{W_3(\mu_2-S)_3SL_9\}$  (справа)

С помощью различных tandemных масс-спектрометрических экспериментов было получено достаточно полное описание ионных продуктов последовательной фрагментации трехъядерных дифосфиновых комплексов  $[W_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ ,  $X = Br$  и  $OH$ . Присутствие этих функциональных групп  $X$  в значительной степени определяет предпочтительный путь газовой диссоциации. При этом образуются различные ионные продукты, содержащие кластерное ядро  $\{W_3S_4\}$  с координированными к металлу  $W-Br$ ,  $W=O$  и  $W-OH$  функциональными группами. Было показано, что в условиях ионизации электроспреем кластерные катионы вида  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$  активируют метанол с образованием метоксо-комплексов (рис. 19). При этом активируется O-H связь метанола за счет взаимодействия с гидроксогруппой кластера с последующим отщеплением ее и протона из метанола в виде воды и образованием катиона  $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$ , который в последствии может регенерироваться в  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_3]^+$  [78].

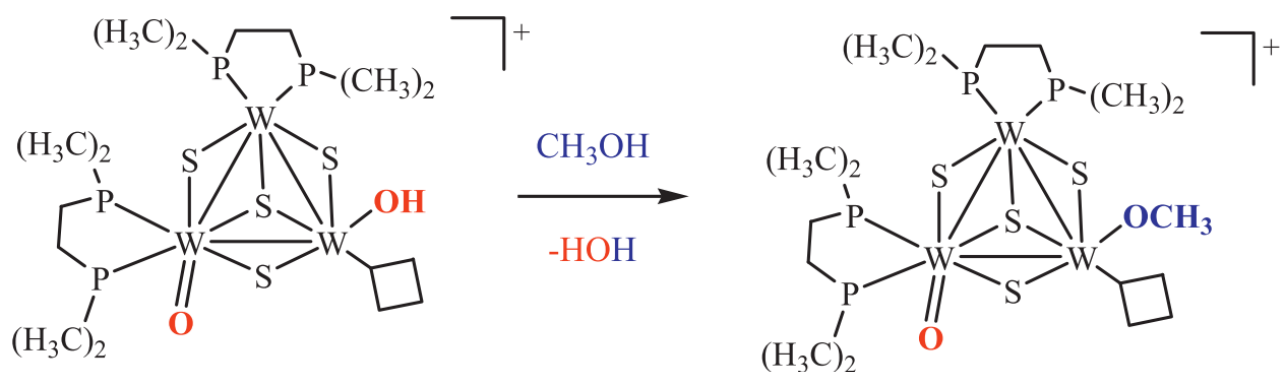
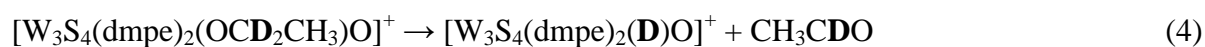


Рис. 19. Квантовохимические расчеты для D-меченного комплексного катиона  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$  позволяют сделать вывод, что происходит активация O-H связи в метаноле, которая взаимодействует с гидроксогруппой кластера с сопутствующим отщеплением воды

Равно как и метоксо-комплекс, этоксо-комплекс  $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$  образуется из  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_3]^+$  в условиях ионизации электроспреем. При этом в условиях CID-масс-спектроскопического эксперимента (CID — индуцированная столкновением диссоциация) происходит отщепление ацетальдегида с образованием  $[W_3S_4(dmpe)_2(H)O]^+$ .



Дополнительные эксперименты с дейтериевой меткой (ур. 4) указывают на то, что наиболее вероятным является механизм переноса водорода исключительно из  $\alpha$ -положения этоксо лиганда. На основании расчетов DFT были предложены два конкурирующих механизма: один из них с переносом водорода от  $\alpha$ -положения алкокси лиганда к атому кислорода соседней группы  $W=O$  (рис. 20), а другой с переносом гидрида из  $\alpha$ -положения алкокси лиганда на металлоцентр [76].

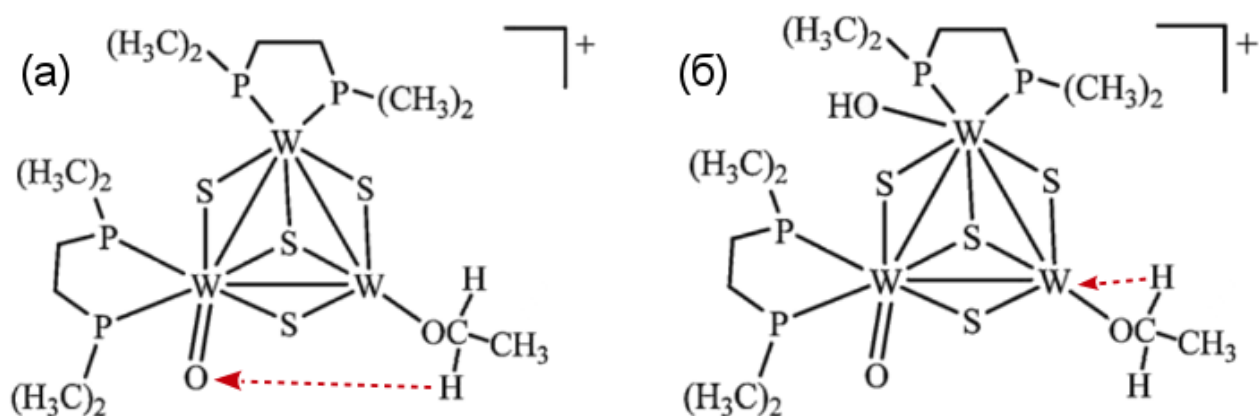
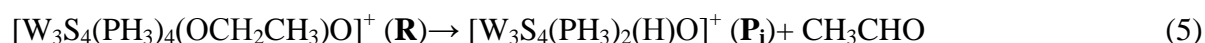
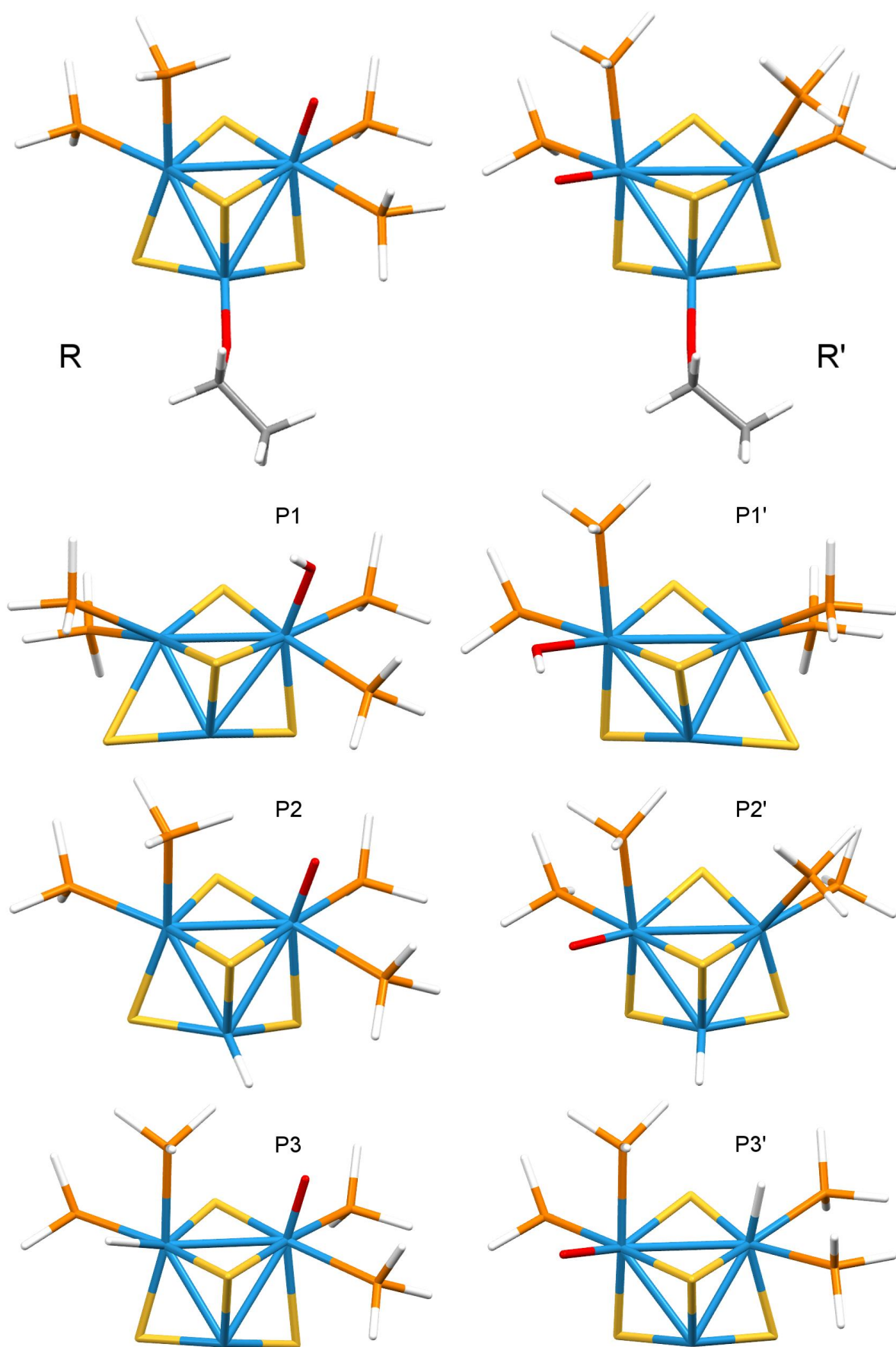


Рис. 20. Возможные механизмы переноса H из  $\alpha$ -положения этоксо-лиганда: (а) к атому кислорода соседней группы  $W=O$  или (б) на металлоцентр

Рассчитанные для системы, в которой  $dmpe$  лиганды были для упрощения заменены на  $PH_3$  (ур. 5, рис. 21), профили энергии  $\Delta G_{rel}$  (энергия Гиббса исходного комплекса  $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$  принимается равной 0) показывают, что первый механизм выгоден термодинамически, а второй - кинетически с небольшими различиями в энергии между двумя путями реакции. Таким образом, в экспериментальных условиях оба механизма могут конкурировать. Перенос протона происходит с образованием семичленного интермедиата (рис. 22), в то время как передача гидрида происходит с образованием четырехцентровой структуры, определяемой металлом и атомами кислорода, углерода и водорода этоксигруппы [79].





**Рис. 21.** Оптимизированные структуры а) реагентов R и R'  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}]^+$  и б) продуктов  $\text{P}_1$   $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ;  $\text{P1}$  и  $\text{P1}'$   $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2\text{OH}]^+$ ;  $\text{P2}$ ,  $\text{P3}$ ,  $\text{P2}'$ ,  $\text{P3}'$   $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$

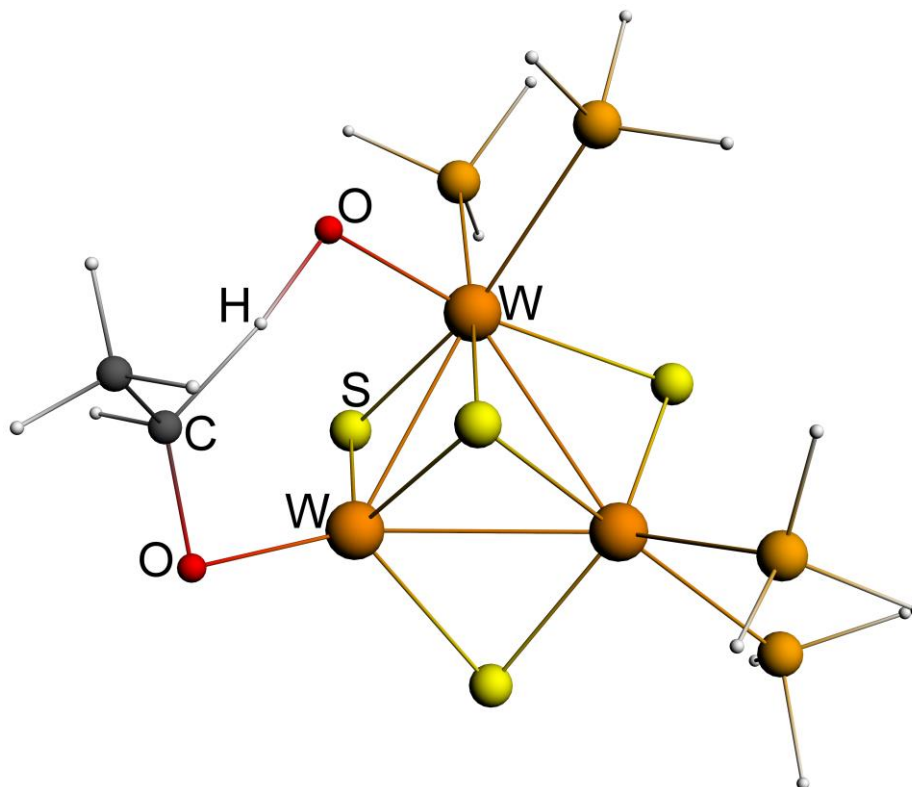


Рис. 22. Структура семичленного интермедиата, образующегося при переносе H из  $\alpha$ -положения этоксо-лиганда к атому кислорода соседней группы W=O

Т а б л и ц а 1

**Сводная таблица каталитически активных трехъядерных комплексов, описанных в обзоре**

	Катализатор	Реакция	Ссылка
1	$[M_3S_4X_3(dmpe)_3]^+$ , где M = Mo или W, X = H или F	Реакция гидродесульфуризации фторсодержащих субстратов в условиях микроволнового излучения и в присутствии силанов в качестве источника водорода	[21]
2	$[M_3S_4X_3(dppe)_3]^+$ , где M = Mo или W, X = H или F	Реакция гидродесульфуризации фторсодержащих субстратов в присутствии силанов в качестве источника водорода	[22]
3	$[Mo_3S_4X_3(dmpe)_3]^+$ , где X = H или Cl	Реакции селективного гидрирования ароматических нитросоединений	[40]
4	$[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3]^+$	Реакции селективного гидросилилирования ароматических нитро- и азосоединений с получением соответствующих анилинов в мягких условиях	[42]
5	$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / графит	Восстановление воды с получением водорода (HER)	[55]
6	$[Mo_3S_{13}]^{2-}$ / графит	HER	[61]
7	$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / p-Si	Фото- и электроразложение воды	[58,59]

	Катализатор	Реакция	Ссылка
8	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} / \text{NaTaO}_3$	Фоторазложение воды	[60]
9	$[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-} / \text{BiOBr}$	Фоторазложение родамина В	[71]
10	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH $\beta$	Гидродесульфуризация (HDS) бензотиофена	[80,81]

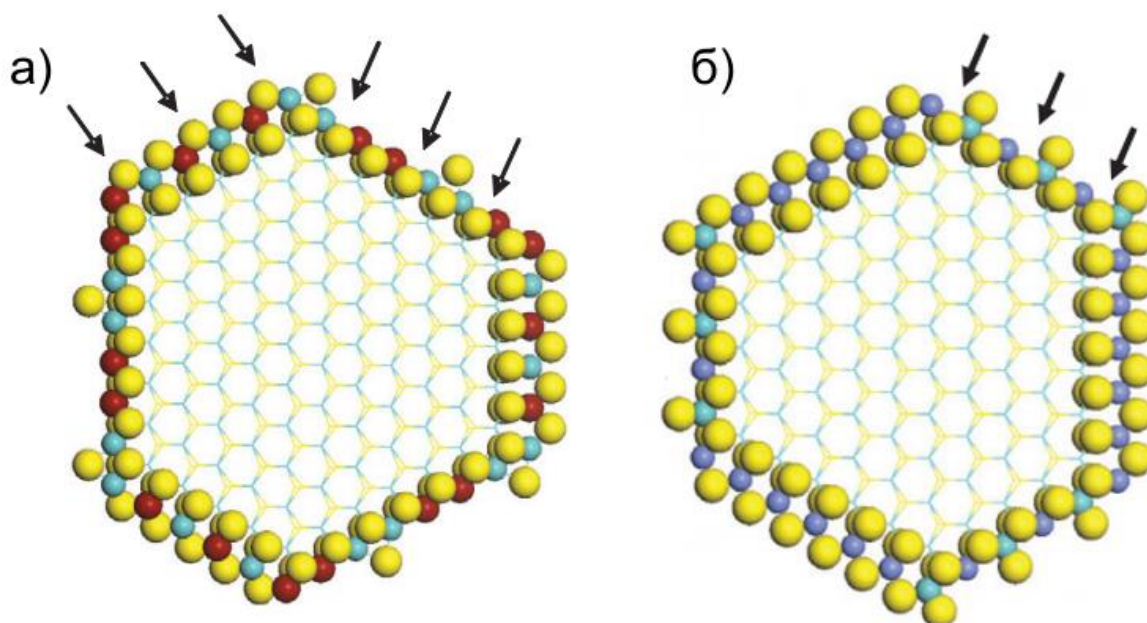
## 1. 1. 2. Каталитические свойства гетерометаллических кубановых кластеров

### 1. 1. 2. 1. Гидроочистка нефти: удаление серы с помощью сульфидных катализаторов

К концу 2014 года объем мировой добычи нефти превысил 4.2 миллиарда метрических тонн (по материалам независимого агентства Energy Information Administration [82] и международного статистического портала Statistica [83]). Сырая нефть является очень сложной химической смесью, содержащей углеводороды (алканы, алкены, циклоалканы, и ароматические соединения), соединения серы (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и дибензотиофены), соединения азота (анилины, алифатические амины, хинолин, акридин, карбазол, и индол), кислородсодержащие соединения (фенолы, кетоны и карбоновые кислоты), а также атомы металлов, такие как V и Ni, которые присутствуют в виде порфириновых комплексов  $\text{V}^{4+}=\text{O}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Следовательно, гидроочистка или гидропереработка связана с различными каталитическими реакциями, такими как гидрирование ненасыщенных углеводородов, удаление S - гидродесульфуризация (**HDS**), удаление N - гидроденитрогенация (**HDN**), удаление O - гидродезоксигенация (**HDO**) и очистка от металлов - гидродеметаллизация (**HDM**). Гидроочистка необходима для того, чтобы избежать выбросов и загрязнения воздуха, избежать отравления катализаторов, используемых в каталитическом риформинге и крекинге благородными металлами и кислотами, а также для улучшения качества топлива.

Большинство используемых в промышленности катализаторов гидроочистки содержат нанесенные на подложку с высокой удельной поверхностью (например, на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) активные вещества, такие как  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , промотированные Co и/или Ni (рис. 23) [84].





**Рис. 23.** Строение HDS-активных сайтов NiMoS (а) и CoMoS (б) в шаростержневой модели, атомы показаны Ni — красным, Co — сиреневым, Mo — голубым, S — желтым

В отсутствии подложки HDS-активность сульфидов благородных металлов намного выше, чем у сульфидов других переходных металлов:  $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$  [85]. Однако, исследования реакций гидродесульфуризации дибензотиофена в присутствии катализаторов на основе  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , промотированных благородными металлами и Co и Ni, показали, что активность убывает в ряду  $\text{PtMo} \geq \text{CoMo} \geq \text{RuMo} > \text{PdMo} > \text{Mo}$  [86].

Для создания активированного катализатора необходимо образование тесных контактов между промотором и катализатором. В исследованиях каталитических реакций на основе систем благородный металл-молибден, упомянутых выше, катализаторы, как правило, получали путем последовательной или совместной пропитки подложки водными растворами соответствующих металлов, что не гарантирует близкого взаиморасположения Mo и промотора. В связи с этим начали изучаться гетерометаллические кубановые кластеры с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}\}$  (M = Co, Ni, другие металлы) [87]. Помимо того, что эти кластеры содержат искомые атомы металлов в нужном соотношении (Mo:M = 3:1) в пределах одной молекулы, они также содержат сульфидные группы и молибден в степени окисления +4. Были синтезированы растворимые в органических растворителях кубановые кластеры с благородными металлами типа  $\{(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{L})_n\}$  (M' = Ru, Os, Rh, Ir; L = CO, PPh<sub>3</sub>, COD, COE, dppp) [88], стабилизированные метилциклопентадиенильным (Cp') и/или циклооктадиенильными лигандами. Предполагалось, что переход в органическую среду позволит конструировать гомогенные каталитические системы, активность которых базировалась бы на гетероатоме благородного металла. Каталитическая активность этих кластеров не описана. Каталитическая активность в процессе гидроочистки

смеси бензотиофена с хинолином была описана только для аналогичных комплексов с никелем  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}]^+$  (HDN и HDS в гетерогенных условиях в присутствии  $\text{H}_2$  и температуре до  $250^\circ\text{C}$ ), наиболее вероятно, из-за частичного термического разложения кластера с образованием каталитически активных твердых частиц [89]. Кластеры  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) рассматривались как структурные модели [89,90] активных центров промышленных CoMo и NiMo катализаторов гидроочистки. Комплексы  $[\text{M}_3\text{NiS}_4\text{X}_3\text{L}_3\text{L}']^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{L} = \text{dmpe}, \text{dppe}$ ;  $\text{L}' = \text{CH}_3\text{CN}, \text{py}, \text{CO}$ , тетрагидротиофен) исследовались в качестве потенциальных гомогенных HDS-катализаторов, однако не проявили каталитической активности в реакции с 1-октантиолом [91].

Было показано, что при сульфидировании при  $350^\circ\text{C}$  пре-катализаторов  $[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}_x](\text{pts})_y$  ( $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L}' = \text{CO}$ , COD – 1,5-циклооктадиен, COE – циклооктен,  $\text{PPh}_3$ , бицикло[2.2.1]гепт-2-ен) образуются фазы  $\{\text{MoS}_x\text{M}'\}$ , преорганизованные для оптимального взаиморасположения атомов благородного металла с сайтами  $\{\text{MoS}_2\}$  [92].

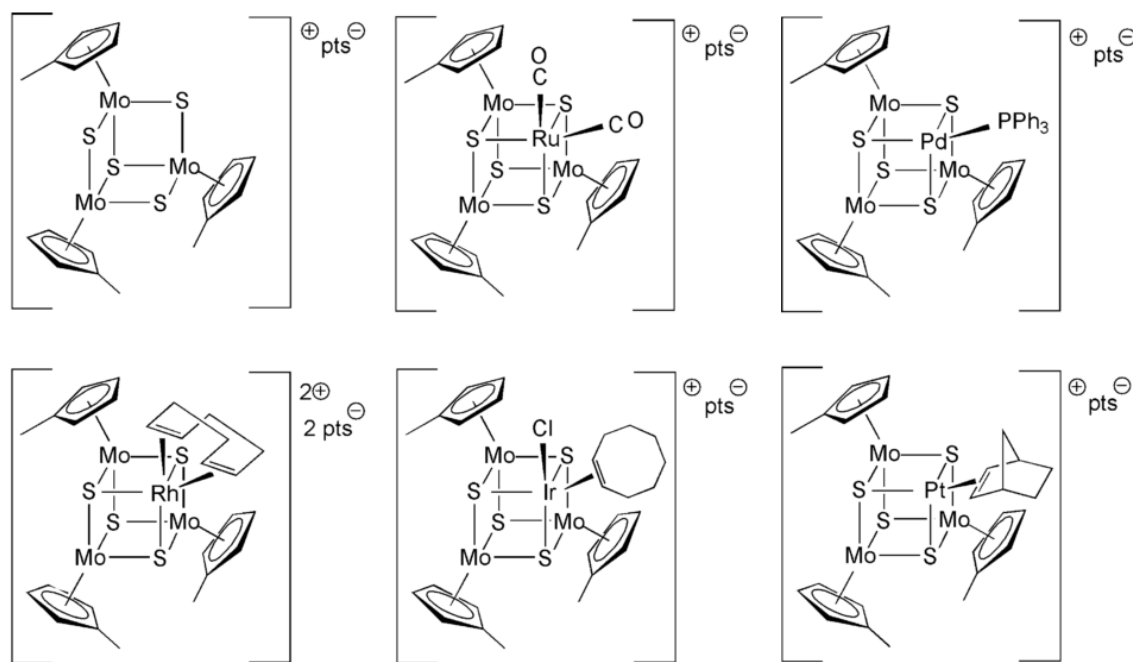
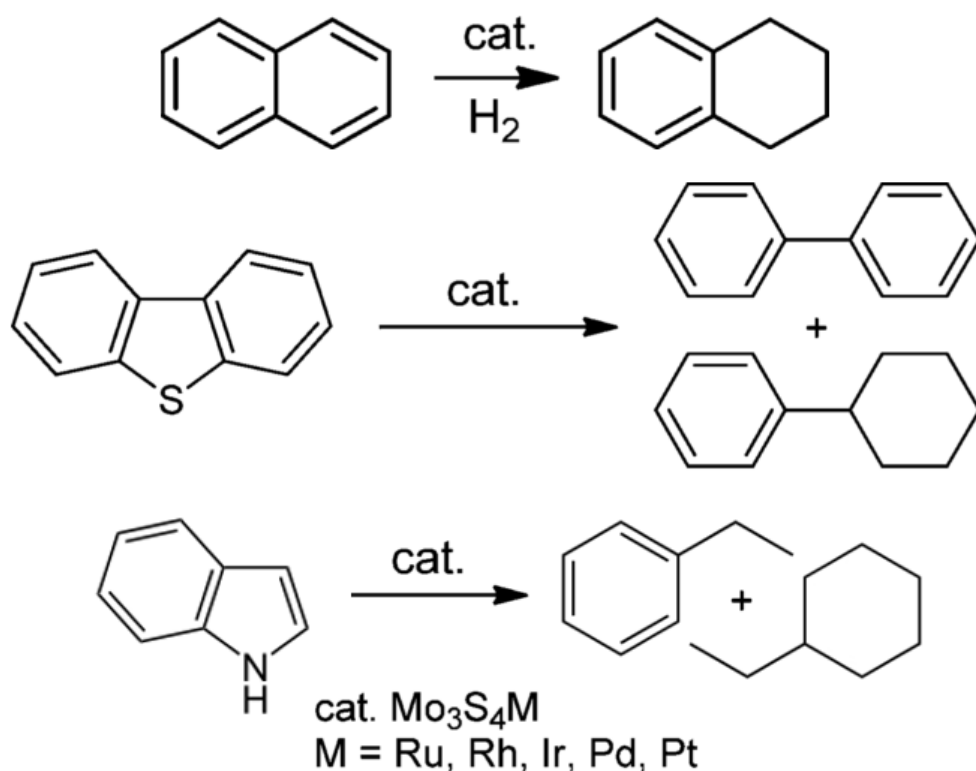


Рис. 24. Структура комплексов пре-катализаторов  $[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}_x](\text{pts})_y$

Активность таких катализаторов в реакциях гидроочистки нефти была исследована на модельном дизельном сырье, содержащем дибензотиофен, индол и нафталин, растворенные в н-гептане, поскольку эти соединения являются репрезентативными для серу- и азотсодержащих, а также ароматических углеводородных соединений, присутствующих в нефти, и имеют температуры кипения в интервале, соответствующем дизельному топливу. При этом происходит гидрирование нафталина до тетралина, HDS дибензотиофена до бифенила и циклогексилбензола и HDN индола до этилбензола и этилциклогексана (рис. 25).



*Рис. 25.* Процессы, протекающие при гидроочистке смеси нафталина, дибензотиофена и HDN индола

По прошествии суток каталитического теста состав газа на выходе из реактора определялся количественно с помощью газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Конверсия выражалась через определенные константы скорости псевдо-первого порядка (для HDS, HDN и гидрирования, соответственно) к концу суток, после того, как степень конверсии была постоянной в течение по крайней мере 10 часов. Активности катализаторов были нормированы на один атом металла и соотнесены с суммарными активностями для  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  и  $\text{M}'$  (рис. 26). Было показано, что в зависимости от гетерометалла, активность катализатора увеличивается в ряду  $\text{Mo}_3\text{Pd} < \text{Mo}_3\text{Pt} < \text{Mo}_3\text{Ru} < \text{Mo}_3\text{Rh} < \text{Mo}_3\text{Ir}$  [92].

Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\{\text{NiCl}\}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , растворимые в воде, и включенные посредством ионного обмена в различные цеолиты, показали высокую каталитическую активность в гидродесульфуризации бензотиофена. При этом активность катализатора на основе кубанового кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}\}$  существенно выше, чем активность трехъядерного кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , промотированного ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , который в свою очередь более активен, чем непромоторированный  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  [80,81].

## **1. 1. 2. 2. Различные органические превращения**

В настоящее время активно изучается возможность применения соединений, содержащих гетерометаллический кубановый остов  $\{M_3M'Q_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) в качестве катализаторов для различных органических превращений [93].

### **1. 1. 2. 2. 1. Внутримолекулярное циклопропанирование diaзосоединений**

Металл-катализируемое циклопропанирование олефинов diaзо-реагентами привлекает внимание исследователей из-за своей фундаментальной и практической значимости. Циклопропан, наименьший из циклоалканов, присутствует в составе широкого диапазона природных соединений, в том числе терпенов, феромонов, метаболитов жирных кислот и необычных аминокислотах [94]. Высокое напряжение цикла и уникальные электронные свойства делают циклопропаны чрезвычайно ценными прекурсорами для получения других циклических и ациклических соединений. Будучи доступными в энантимерно чистом виде, хиральные циклопропаны служат универсальными синтонами для получения других хиральных соединений. Для синтеза хиральных циклопропанов существуют три различных подхода: 1) катализируемые переходными металлами реакции переноса карбена [95], 2) реакции Симмонса-Смита [96], в том числе катализируемые переходными металлами [97] и 3) нуклеофильное присоединение с последующим закрытием цикла, катализируемое органическими катализаторами [98].

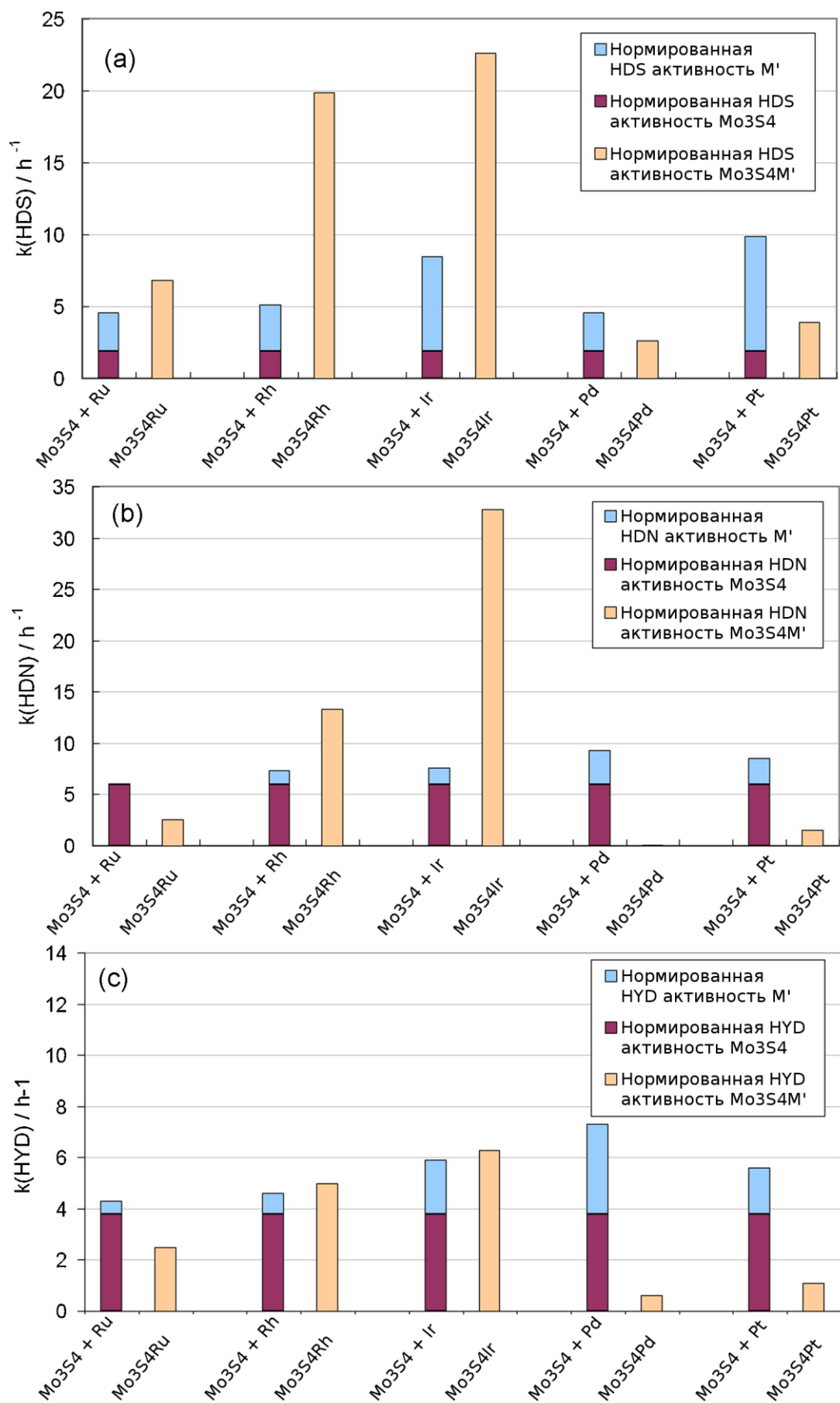


Рис. 26. Сравнение суммарных активностей  $\text{Mo}_3\text{S}_4 + \text{M}'$  и  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'$  в процессах а) гидродесульфуризации (HDS), б) гидродеазотирования (HDN) и в) гидрирования (HYD)

Специфическая координация бидентатных лигандов к треугольному кластеру  $\{M_3Q_4\}$  может приводить к комплексам, в которых один донорный атом (например, атом фосфора в дифосфиновых комплексах  $[M_3Q_4X_3(\text{дифосфин})_3]^+$ ) находится в транс-положении к  $\mu_3$ -шапочной сере, а другой донорный атом в транс-положении к  $\mu_2$ -мостиковой сере, что приводит к хиральности образующихся кластерных  $C_3$ -симметричных катионов (рис. 27). В этих кластерных катионах все три металлоцентра являются асимметрическими центрами, поэтому для описания абсолютной конфигурации вводятся термины (+)- (правовращающего), и (-)- (левовращающего) изомеров. Очевидно, что при получении из не оптически чистых исходных соединений, эти комплексы образуются в виде рацемических смесей [99].

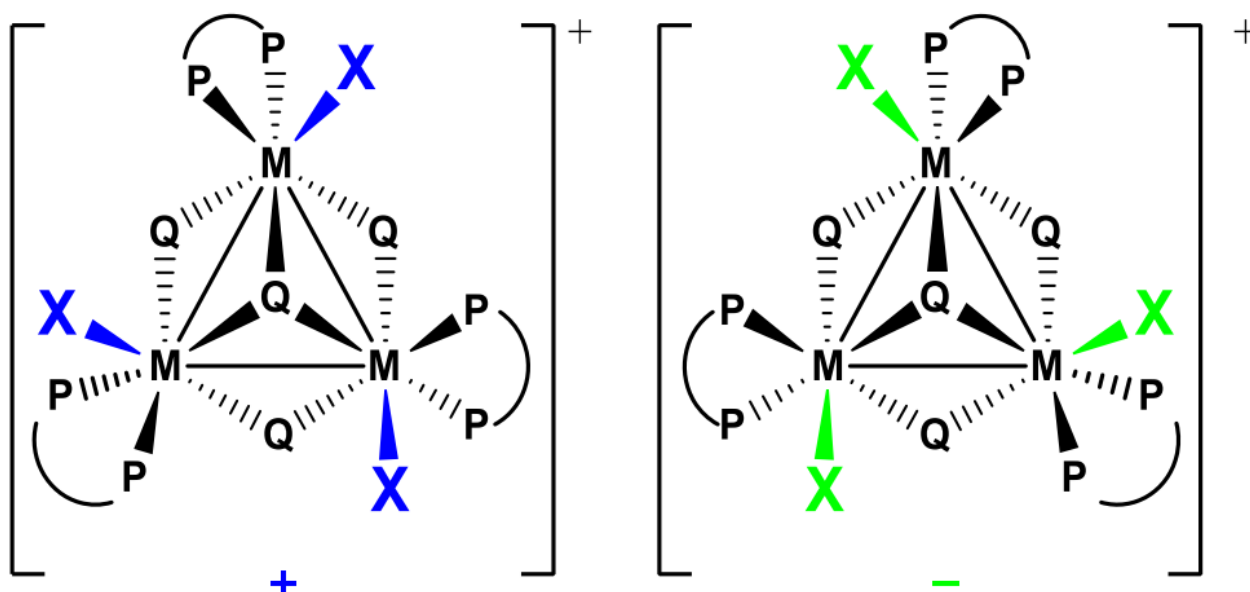


Рис. 27. (+) и (-) энантимеры комплексного катиона  $[M_3Q_4X_3(\text{дифосфин})_3]^+$

Для получения оптически активных комплексов с ядром  $\{M_3Q_4\}$  существует два подхода. Первый из них заключается в разделении рацемических смесей посредством введения хирального противоиона, например, **TRISPHAT** (трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V), рис. 28), что приводит к образованию супрамолекулярных структур [100]. Успешность этой методики заключается в конфигурационной стабильности кластерного катиона при комнатной и высоких температурах. Однако для рацемической смеси  $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dppf})_3]^+$  разделение с помощью анионов  $\Delta$ - и  $\Lambda$ - TRISPHAT не увенчалось успехом [101]. Вторая стратегия основана на передаче хиральности в металлоцентр за счет использования органических лигандов, конфигурацию которых можно легко контролировать.

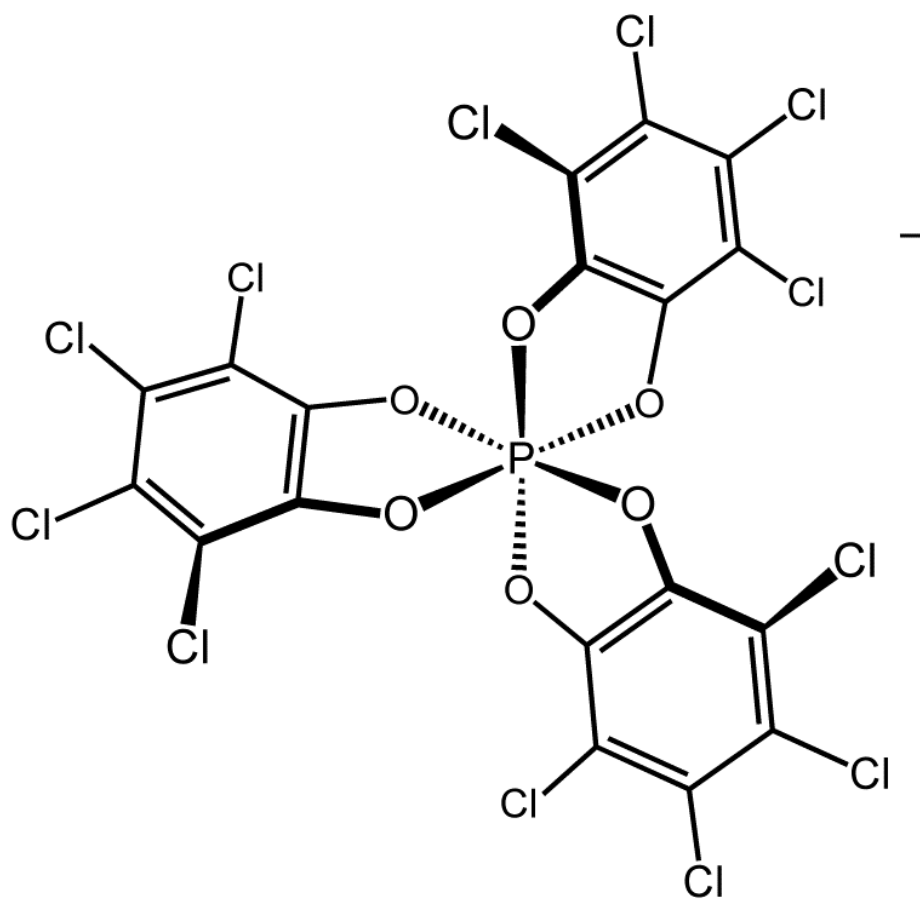


Рис. 28. Λ-TRISPHAT, трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V)

С использованием второго подхода было получено семейство энантимерно-чистых  $\{M_3Q_4\}$  кластеров с использованием стереоизомерного вырезания мономеров из полимерных  $\{M_3Q_7X_2X_{4/2}\}_n$  ( $X = Cl, Br, H$ ) фаз в присутствии хиральных дифосфинов, таких как (+) / (-)-1,2-бис[2,5-(диметилфосфолан-1-ил)]этан [20]. Получены также гетерометаллические кубановые производные этих кластеров, которые изучались в качестве хиральных катализаторов процессов циклопропанирования [102,103].

Согласно нормативам IUPAC [104], описывая абсолютную стереохимию двойных связей принято использовать E-Z-номенклатуру. Следуя правилам приоритета Кана-Ингольда-Прелога [105,106], каждый заместитель при двойной связи имеет разный приоритет. Если две группы с более высоким приоритетом находятся на противоположных сторонах от двойной связи, связи присваивается конфигурация E (от немецкого слова "противоположный" entgegen). Если две группы с более высоким приоритетом находятся на той же стороне двойной связи, связи присваивается конфигурация Z (от немецкого слова "вместе" Zusammen).

Исследования показали, что структура лигандов (в хиральных комплексах) может оказывать сильное влияние на выход и на энантиоселективность процесса циклопропанирования, но примеры, в которых  $E/Z > 2.5$ , исключительно редки [102]. Было показано, что энантимерно

чистые кластеры  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L})_3\text{X}_3](\text{X} / \text{PF}_6)$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с координированными хиральными дифосфиновыми лигандами ( $\text{L} = (+)-1,2\text{-бис} [(2\text{R},5\text{R})\text{-}2,5\text{-}(\text{диметилфосфолан-}1\text{-ил})]\text{этан}$  ( $\text{L-R,R}$ ) и его ( $\text{L-S,S}$ ) энантиомер) являются достаточно эффективными катализаторами внутримолекулярного циклопропанирования (рис. 29) 1-диазо-5-гексен-2-она и межмолекулярного циклопропанирования (рис. 30) алкенов, таких как стирен или 2-фенилпропен, в присутствии диазоацетатов [103].

Было показано, что при взаимодействии стирена с этилдиазоацетатом в присутствии рацемата  $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpc})_3\text{Cl}_4]^+$  выход продукта составляет 80%, а соотношение изомеров  $\text{E/Z} = 2.4$ , а в присутствии энантиомерно чистого катализатора  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$  выход циклопропана возрастает до 88% и соотношение изомеров до  $\text{E/Z} = 2.6$ , согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР и газовой хроматографии. В случае внутримолекулярного циклопропанирования выходы продукта для обоих катализаторов были высоки, однако рацематный катализатор оказался активнее (84% и 95%, соответственно) [103].

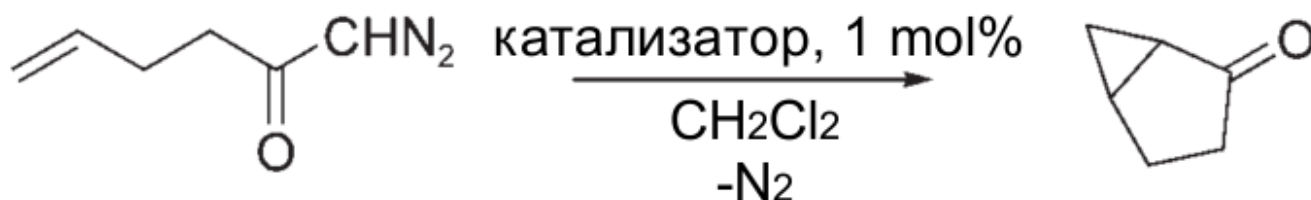


Рис. 29. Внутримолекулярное циклопропанирование  $\alpha$ -диазокетона, катализируемое  $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpc})_3\text{Cl}_4]^+$  или  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$

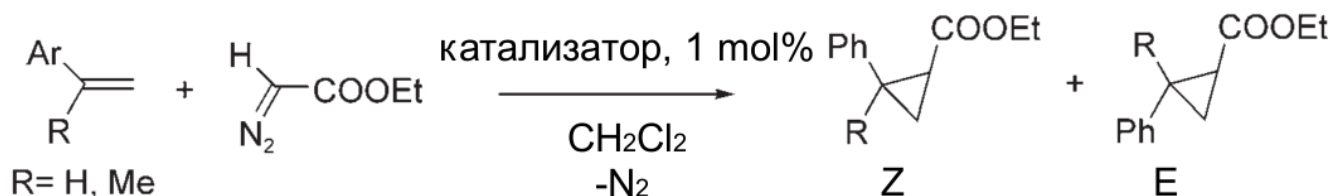
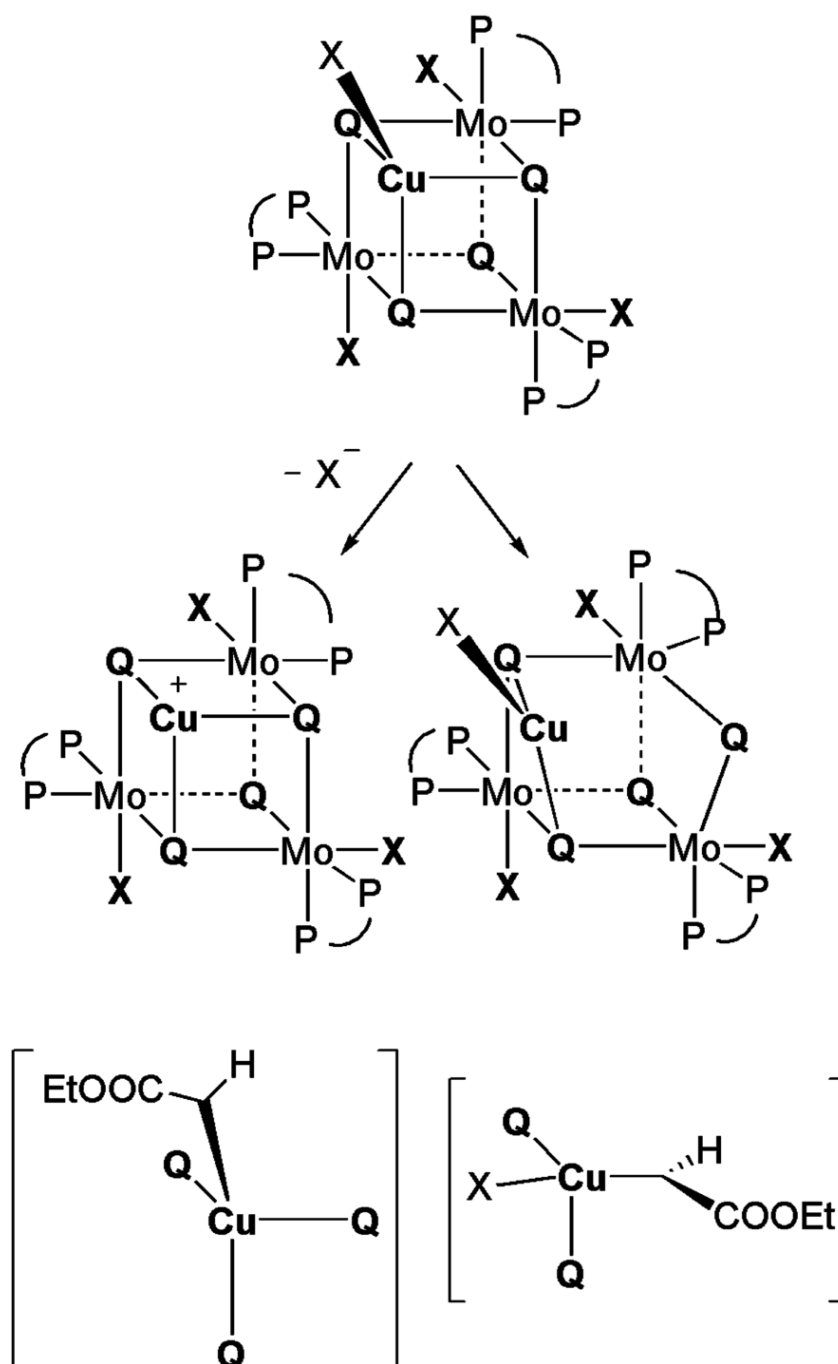


Рис. 30. Межмолекулярное циклопропанирование стирена с этилдиазоацетатом, катализируемое  $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpc})_3\text{Cl}_4]^+$  или  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$

Несмотря на высокие выходы продуктов, диастереоселективность (межмолекулярного) и энантиоселективность (меж- и внутримолекулярного) катализируемого процесса оказалась невысока. Вероятнее всего, это связано со строением каталитически активной формы. Можно предположить два варианта механизма процесса (рис. 31). Первый связан с декоординацией галогенидного лиганда при  $\text{Cu(I)}$  с образованием карбенового интермедиата  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{CuCHCOOEt}\}$ , а второй с временным разрывом в ходе реакции одной из  $\text{Cu-Q}$  связей и образованием карбенового интермедиата  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cu(X)CHCOOEt}\}$ . Однако оба варианта приводят к соединению с большим расстоянием между медным активным центром и недостаточно объемным фосфиновым лигандом, что приводит к низкой энантиоселективности.



В случае комплексов  $[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4(\text{L})_3\text{X}_3]^+$  ( $\text{L} = (+)-1,2\text{-бис} [(2\text{R},5\text{R})\text{-}2,5\text{-}(\text{диметилфосфолан-1-ил})\text{этан} (\text{L-R,R})]$  и его  $(\text{L-S,S})$  энантиомер,  $\text{Q} = \text{S, Se}$ ;  $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) Se-содержащие производные оказались менее реакционноспособными, нежели их S-содержащие аналоги, но проявили большую селективность. Выход продуктов составил 77% с  $\text{E/Z} = 2.3$  для S-производного и 70% с  $\text{E/Z} = 2.6$  для Se-производного ( $\text{X} = \text{Cl}$ ). С другой стороны, замена в серусодержащем комплексе хлоридных лигандов на бромидные приводит к уменьшению выхода почти в 2 раза, сопровождаемому увеличением селективности до  $\text{E/Z} = 2.6$  [107].



**Рис. 31.** Предполагаемый механизм образования каталитически активной формы медь-содержащего катализатора межмолекулярного циклопропанирования. Слева — потеря галогенидного лиганда при  $\text{Cu(I)}$ , справа — разрыв связи  $\text{Cu-Q}$  [107]

### 1. 1. 2. 2. 2. Аллилирование по Фриделю-Крафтсу

"Зеленая химия" привлекает все больший интерес одновременно с академической и индустриальной точек зрения благодаря своему большому потенциалу по снижению экологических нагрузок, вызванных загрязняющими химическими процессами [108]. Поэтому чрезвычайно важным является сведение к минимуму или, в идеале, отсутствие побочных продуктов и отходов. Хорошей стратегией является переход на реагенты, которые дают меньше нежелательных побочных продуктов или же вообще безотходны. Согласно этой стратегии был разработан ряд экологически безопасных химических процессов; например, аллилирование ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, которое представляет собой типичный процесс аллилирования и является одним из наиболее важных инструментов для формирования связи углерод-углерод [109]. С точек зрения экономики и экологии, в качестве альтернативы аллилацетатам, -карбонатам и -галогенидам, которые используют в качестве субстратов в реакциях аллилирования, идеальными субстратами должны быть аллиловые спирты, так как вода является единственным побочным продуктом в таком случае.

В контексте катализируемого переходными металлами аллилирования ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, наиболее изучены рутений- и палладий-содержащие комплексы [110,111]. Учитывая характерные преимущества, связанные с непосредственным использованием аллильных спиртов в качестве алкилирующих агентов, поиск более эффективных и практичных каталитических систем для этого процесса остается популярным.

Кубановый кластер  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)][PF_6]$  ( $Cp^*$  = пентаметилциклопентадиенил  $\eta^5-C_5Me_5$ , **dba** = дибензилиденацетон), полученный при взаимодействии  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4][PF_6]$  с  $[Pd(dba)_2]$  в  $CH_2Cl_2$  [112], оказался первым примером эффективного катализатора аллилирования аминов и активных метиленовых соединений в мягких условиях (4 часа обработки при комнатной температуре), используя в качестве аллилирующего агента непосредственно аллильные спирты в присутствии бороновых реагентов (кислоты Льюиса для стимулирования расщепления связи C-O) [113].

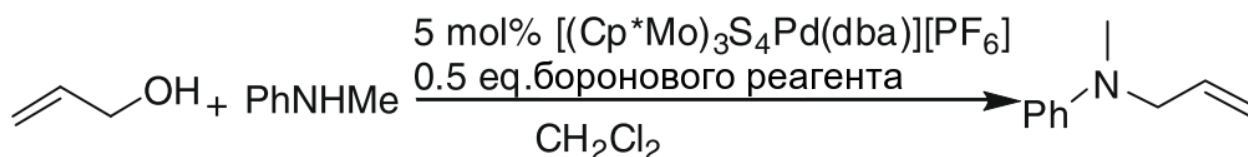


Рис. 32. Реакция аллилирования в присутствии боронового реагента кислоты Льюиса

Реакция аллилирования N-метиланилина (рис. 32) и других субстратов (анилин, 2,4,6-триметиланилин, N-фенилацетамид, дибензиламин, фенилбензиламин) проводилась в присут-

ствии равных количеств различных бороновых реагентов:  $B_2O_3$ ,  $BET_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $PhB(OH)_2$  или  $B(OMe)_3$ . Выходы продукта составили 13-16% в случае использования  $B_2O_3$ ,  $BET_3$ , в случае же использования  $H_3BO_3$ ,  $PhB(OH)_2$  или  $B(OMe)_3$  выходы достигали 96-98%. В отсутствии же боронового реагента продукт не образовывался. Было показано, что распространенные палладиевые катализаторы, такие как  $PdCl_2$ ,  $Pd(dba)_2$ ,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , не проявляют активности в данной реакции. Активность проявил только  $Pd(PPh_3)_4$ , но она оказалась меньше, чем для кластера  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)][PF_6]$ . Трехъядерный прекурсор  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4][PF_6]$ , а также другие гетерометаллические кластеры  $[\{(Cp^*)_3Mo_3S_4Ni\}_2(COD)][PF_6]$ ,  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PPh_3)][PF_6]_4$ ,  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(PPh_3)][PF_6]$  [112] и  $(Cp^*)_3Mo_3S_4RuCl_3$  [114] оказались неактивными в реакционных условиях. Небольшая активность (выход продукта составил 26%) была получена для комплекса  $[\{(Cp^*)_3Mo_3S_4Ni\}_2(COD)][PF_6]$  при проведении реакции в течение суток.

Для изучения региоселективности катализатора в качестве субстрата были использованы аллильные спирты, содержащие метильные или фенильные заместители в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положении, такие как коричный спирт (3-фенил-2-пропен-1-ол),  $\alpha$ -винилбензиловый спирт, 3-бутен-2-ол, 2-бутен-1-ол, 2-метил-2-пропен-1-ол, 3-метил-2-бутен-1-ол, 2-метил-3-бутен-2-ол. Региоселективность для  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)][PF_6]$  оказалась крайне высока, образовывались только линейные продукты. Минимальный выход продукта (в случае 2-метил-3-бутен-2-ола) составил 85%, для остальных спиртов выход находился в диапазоне 89-95%, а соотношение E/Z = 7.6 в случае 3-бутен-2-ола и 6.2 в случае 2-бутен-1-ола.

Предполагаемый механизм процесса показан на рис. 33 на примере  $H_3BO_3$  в качестве боронового реагента. Гидроксигруппа аллилового спирта может донировать электронную пару на В, что облегчает образование  $\pi$ -аллилпалладиевого интермедиата. Затем нуклеофил атакует интермедиат с образованием соответствующего продукта. Этот механизм аналогичен Pd-катализируемой реакции аллилирования в присутствии  $BET_3$  [115]. Фрагмент  $\{(Cp^*)_3Mo_3S_4\}$  можно рассматривать как объемный лиганд, обеспечивающий стерические затруднения для образования разветвленных продуктов.

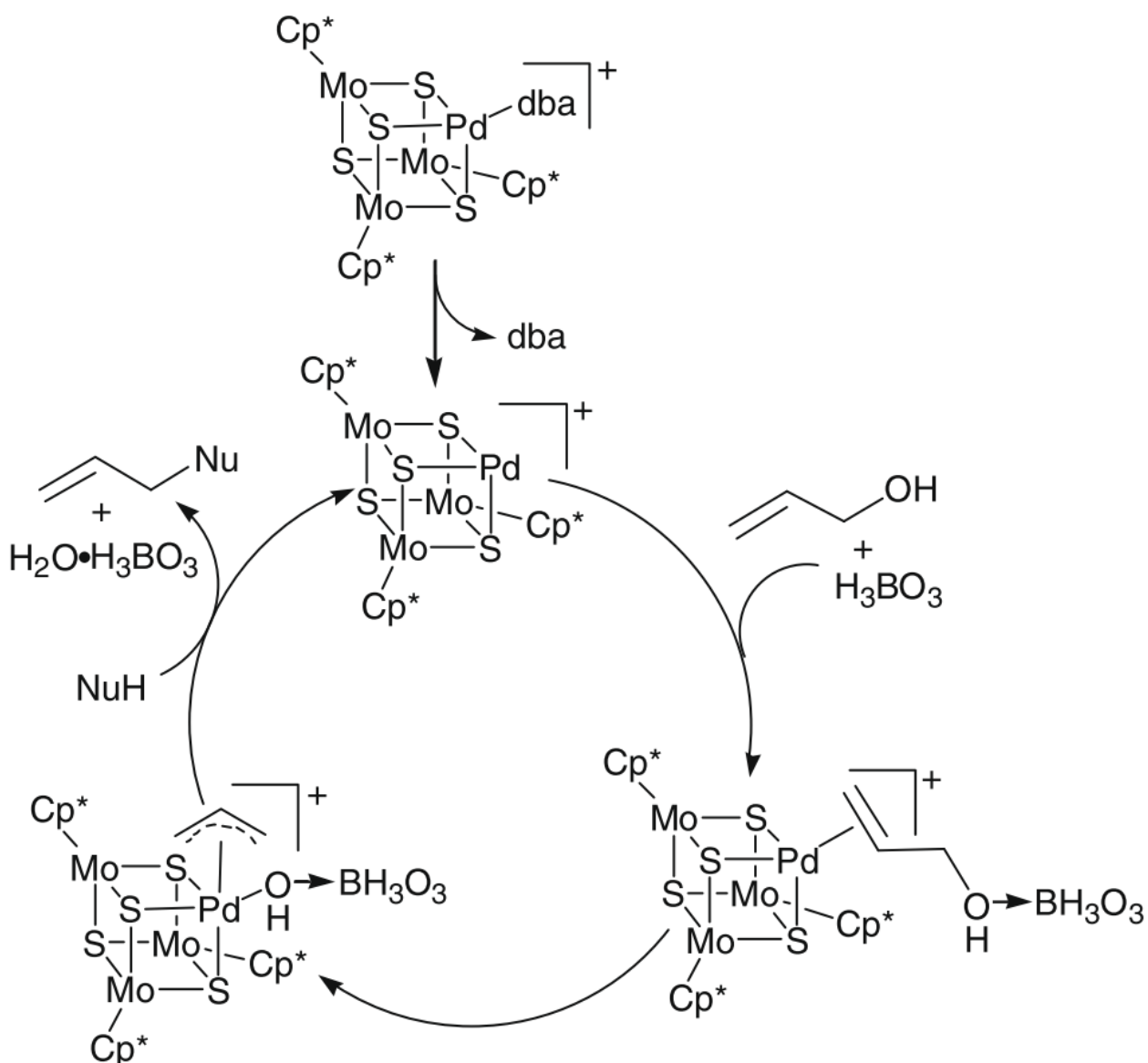


Рис. 33. Предполагаемый механизм процесса с использованием  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в качестве боронового реагента

Комплекс  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$ , синтезированный при обработке комплекса  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})][\text{PF}_6]$  винилхлоридом в присутствии  $\text{AgPF}_6$  (рис. 34), эффективно и в мягких условиях катализирует аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений, например  $N,N$ -диалкиланилина и индола (рис. 35).

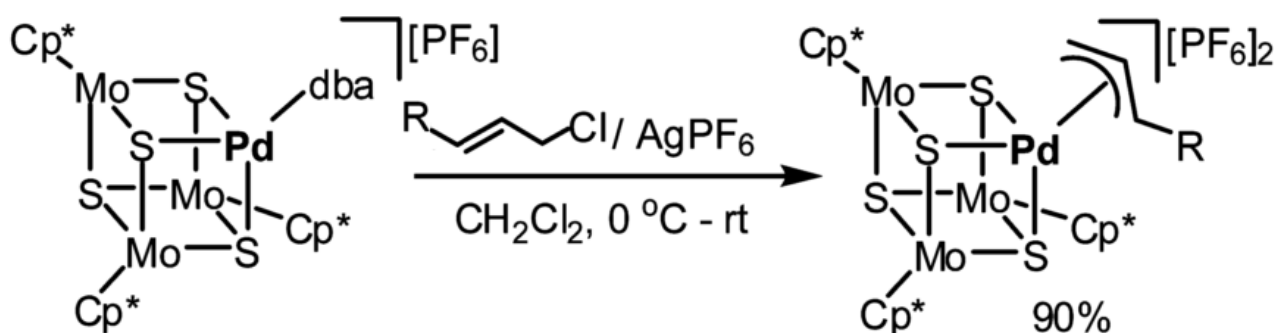
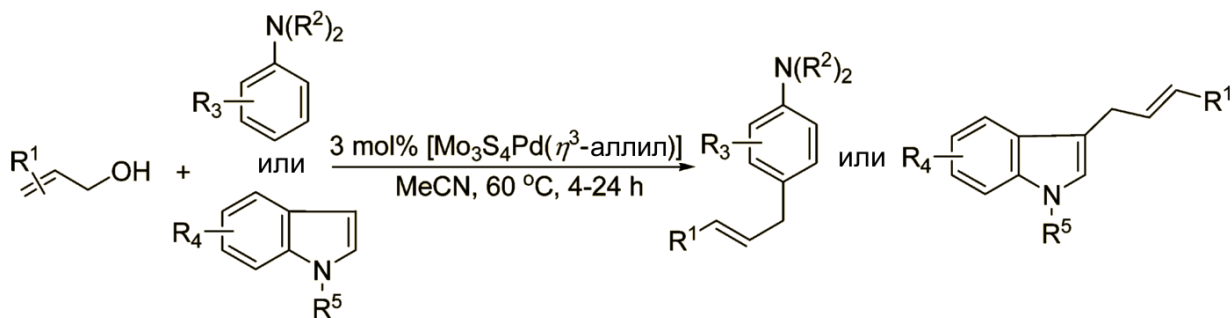


Рис. 34. Синтез комплекса  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$  [116]



**Рис. 35.** Общая схема аллилирования по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений с использованием комплекса  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$  как катализатора

В модельной реакции *N,N*-диметиланилина с коричневым спиртом в присутствии кластера  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$  выход продукта достиг 87% при перемешивании в течение 6 часов. В то же время хлорид палладия(II), моноядерные комплексы  $[(\eta^3\text{-аллил})\text{PdCl}]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , хлориды золота(III), железа(III), цинка(II), а также кубановые комплексы  $\{[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}]_2(\text{COD})\}[\text{PF}_6]$ ,  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]_4$  не проявляют каталитическую активность в этой реакции, а использование комплекса  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})][\text{PF}_6]$  приводит к образованию продукта всего лишь с 38% выходом [116]. Следует отметить, что положение метильной группы в бензольном кольце оказывает заметное влияние на реакционную способность анилинового субстрата. Мета-замещенный *N,N*,3-триметиланилин наиболее реакционноспособен, продукт аллилирования образуется с выходом 84%. При этом для пара-замещенного *N,N*,4-триметиланилина выход продукта заметно ниже 35%, а орта-замещенный *N,N*,2-триметиланилин не активен. Этот факт может быть обусловлен сочетанием стерических и электронных эффектов. Самый высокий выход продукта 91% наблюдался для 3-бromo-*N,N*,-диметиланилина.

При взаимодействии коричневого спирта и  $\alpha$ -винилбензилового спирта с *N*-метиланилином в присутствии  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$  образовывался один и тот же продукт (*N*-метил-*N*-[(2*E*)-3-фенилпроп2-ен-1ил]анилин с выходами 95 и 92%, соответственно), что указывает на общий  $\pi$ -аллилпалладиевый интермедиат (продукт на рис. 34). Замещенные индолы, такие как 5-метоксииндол, 5-броминдол и 2-метилиндол, *N*-метил- и *N*-фенилиндол и др., в присутствии  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})][\text{PF}_6]_2$  подвергаются аллилированию аллильными спиртами с выходами до 98% и высокой региоселективностью [116].

### 1. 1. 2. 2. 3. Реакции присоединения по тройной связи, катализируемые $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$

Было обнаружено, что кластер  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  (**tacn** = 1,4,7-триазаацклононан, рис. 36) может промотировать стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых

кислот (рис. 36, 37) с высокой эффективностью (*E*-изомер и предельный продукт присоединения образовывались с выходом менее 3%), которая не достигается с помощью мооядерных комплексов Pd ( $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  и  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ), и подавлять при этом олигомеризацию алкинов. Минимальная конверсия составляла 93% в случае этилового эфира 4-фенилбут-3-еновой кислоты [117].

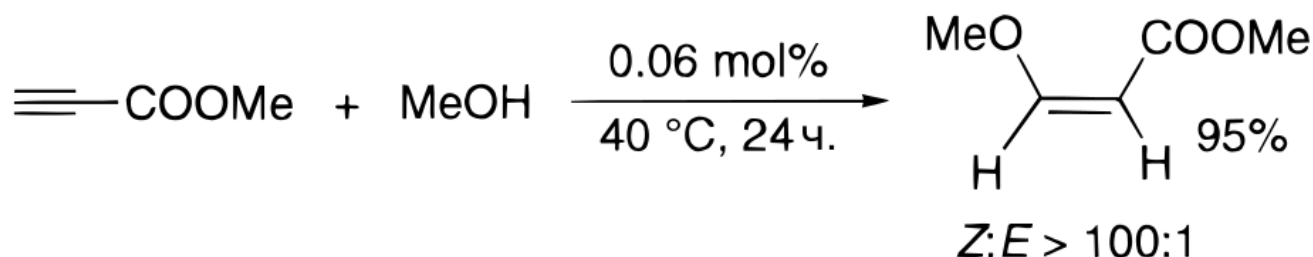


Рис. 36. Взаимодействие метанола с метилпропиолатом в присутствии кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$

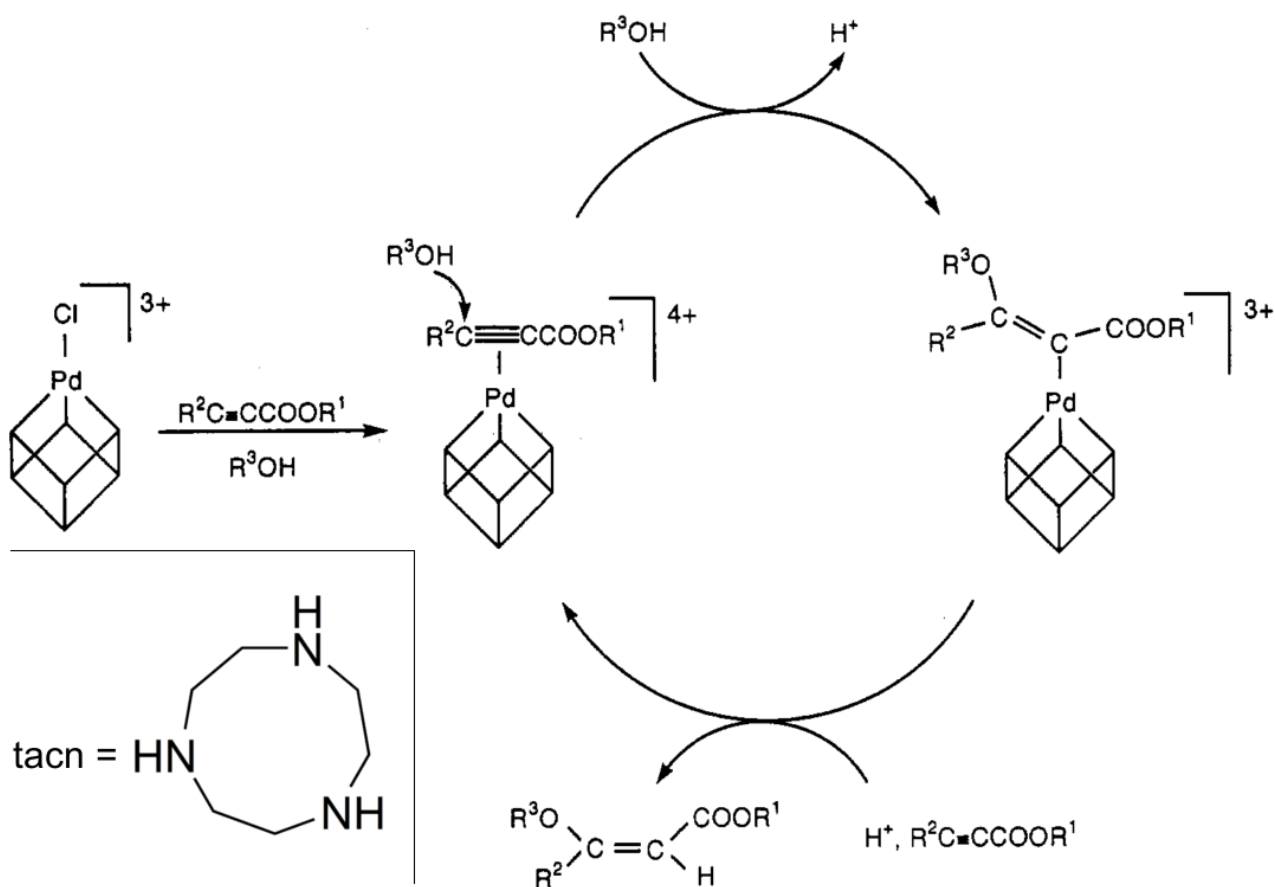
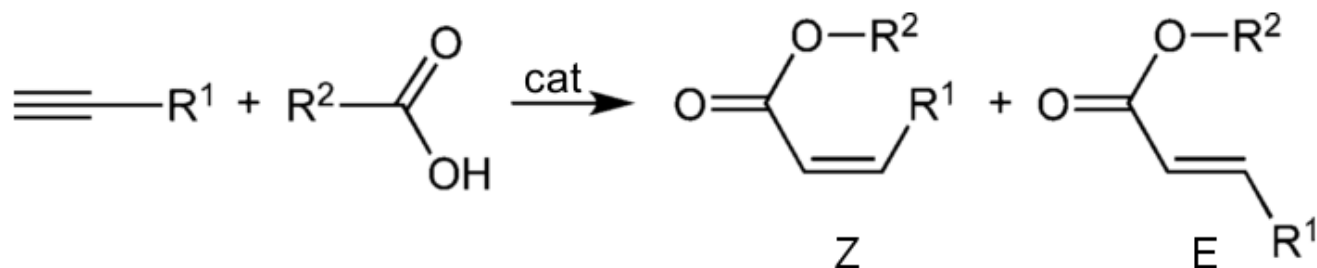


Рис. 37. Строение (слева внизу) лиганда tacn (1,4,7-триазациклононан) и предположительный механизм реакции стереоселективного присоединения спиртов к эфирам алкиновых кислот

Высокую селективность транс-присоединения спиртов можно объяснить следующим механизмом реакции (рис. 37). Предположительно первоначально происходит координация эфира алкиновой кислоты к Pd в кластере с последующей нуклеофильной атакой спирта на электроно-

дефицитный атом углерода во внешней координационной сфере. На заключительном этапе протон атакует по связи Pd-C с образованием транс-продукта присоединения. В связи с тетраэдрической координацией Pd в кубановом комплексе, у палладия есть только одно вакантное координационное место, что препятствует олигомеризации алкина.

Кроме стереоселективного присоединения метанола к метилпропиолату кластер  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  эффективно катализирует стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электрон-дефицитным терминальным алкинам (рис. 38). До данного примера не было описано ни одного эффективного катализатора взаимодействия карбоновых кислот с терминальными электронодефицитными ацетиленами, такими как производные пропионовой кислоты, с получением соответствующих сложных Z-виниловых эфиров. Распространенные палладиевые катализаторы на основе моноядерных комплексов ( $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ), а также кубановый кластер  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$  (**p-cymene** = 1-метил-4-(1-метилэтил)бензол),  $[\text{Ru}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2\}_2\{\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$  и моноядерный комплекс родия  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  не приводили к образованию Z-изомера. При использовании комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  минимальная конверсия составила 91%, а селективность в отношении Z-изомеров была выше 97% с выходами в диапазоне от 51% до 85%. При проведении реакции в течение 18 часов значение TON составило 2500 без потери селективности [118].



**Рис. 38.** Стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электрон-дефицитным терминальным алкинам, катализируемое  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$

Предполагаемый механизм реакции показан на рисунке 39. Сначала происходит координация ацетилена к Pd с последующей нуклеофильной атакой карбоксилат-аниона по терминальному ацетиленовому атому углерода во внешней координационной сфере, приводящей к образованию винил-палладиевого интермедиата. Затем протон атакует связь Pd-C с сохранением стереохимии при двойной связи и образуется транс-продукт.

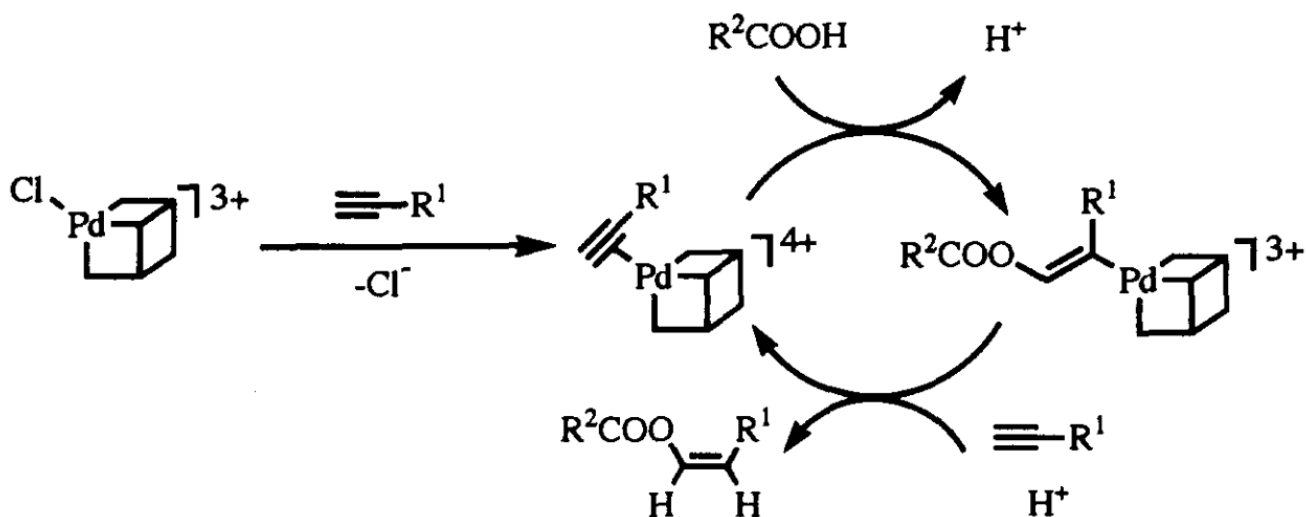


Рис. 39. Механизм присоединения карбоновых кислот к электрон-дефицитным терминальным алкинам

Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  также катализирует внутримолекулярную циклизацию 3-, 4- и 5-алкиновых кислот в мягких условиях с образованием соответствующих енольных лактонов. Как и в предыдущих случаях, палладиевые и родиевые катализаторы оказались неактивными в лактонизации алкиновых кислот. Напротив, 2,2-диметил-5-гексиновая кислота превращается в 3,3-диметил-6-метилден-2-пирон с выходом 98% после 3-х часов реакции в ацетонитриле в присутствии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  и небольшого количества (3 мол%)  $\text{NEt}_3$ , а TON достигает 300 (рис. 40). Механизм реакции включает в себя внутримолекулярную нуклеофильную атаку карбоксилат-аниона по связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  координированного к Pd ацетилена, за которой следует атака протона по связи Pd-C, аналогично описанным выше реакциям [119].

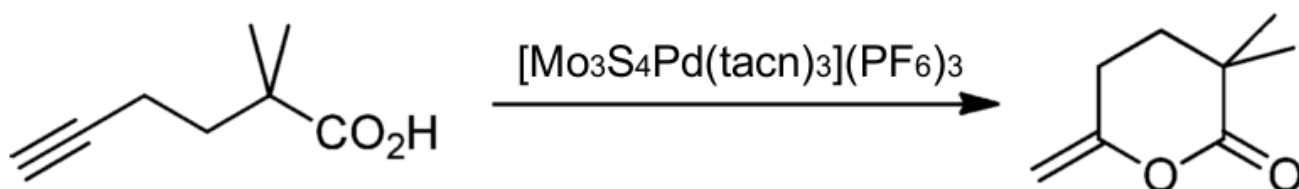


Рис. 40. Внутримолекулярная циклизация 2,2-диметил-5-гексиновой кислоты в 3,3-диметил-6-метилден-2-пирон

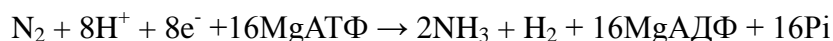
Для всех описанных реакций присоединения спектроскопически было показано, что структура катализатора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3][\text{PF}_6]_3$  сохраняется в процессе реакции [120].

### 1. 1. 2. 3. Моделирование активных центров биологически активных молекул (нитрогеназы)

Восстановленный азот является одним из основных компонентов нуклеиновых кислот и белков, и, таким образом, жизненно необходим всем организмам. К сожалению, даже при том, что в земной атмосфере содержание  $\text{N}_2$  составляет 79%, этот источник азота инертен и может быть использован только в биосинтезе с последующими преобразованиями в пригодные к упо-

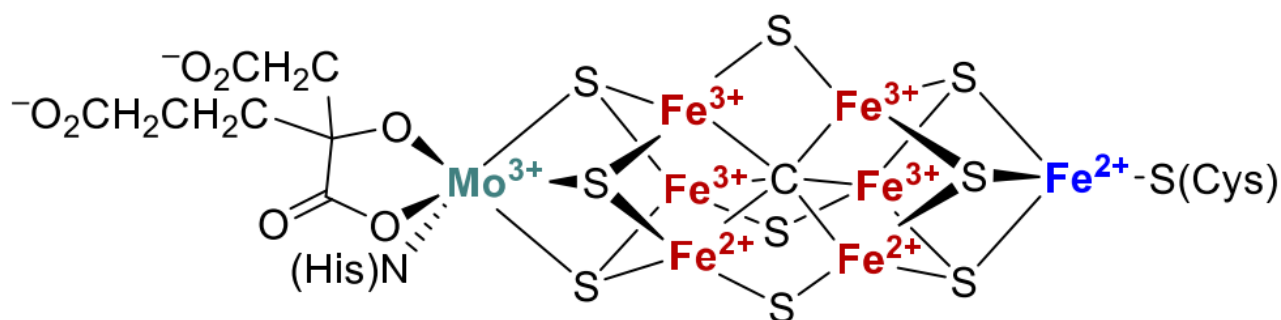


треблению формы, например, аммиак. В природе фермент нитрогеназа катализирует MgATФ-зависимое восстановление N<sub>2</sub> до аммиака [121,122]:

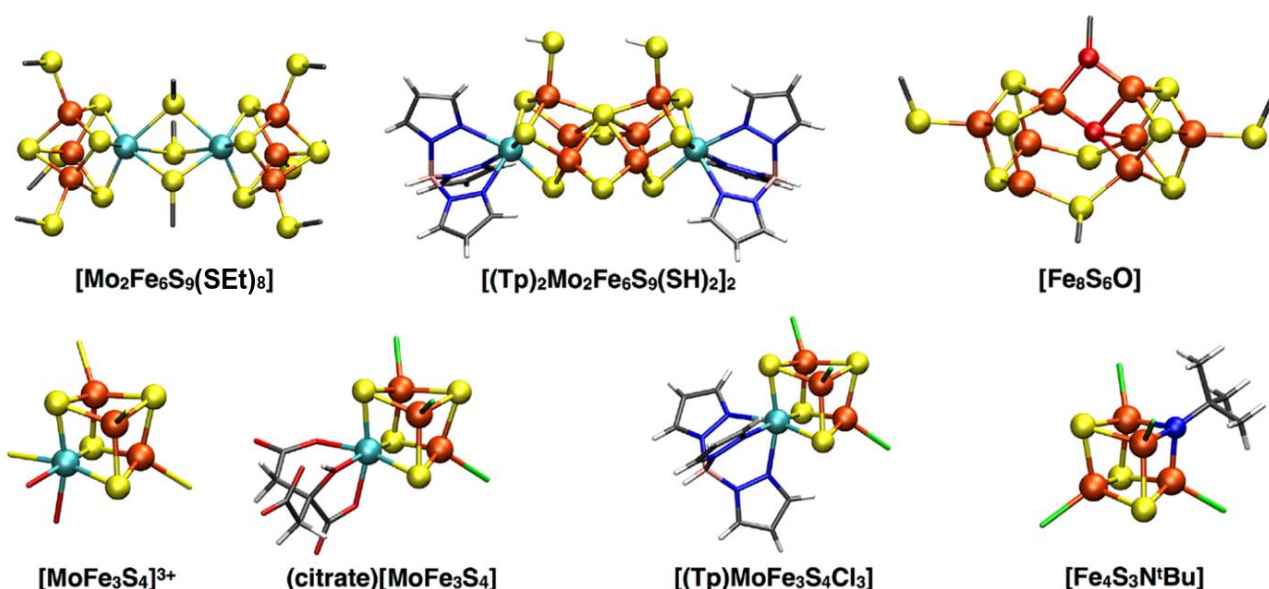


Единственным промышленным путем каталитического восстановления атмосферного азота до аммиака является процесс Габера, в котором N<sub>2</sub> взаимодействует с H<sub>2</sub> при высокой температуре (300-400°C) и давлении (~250 атм) с использованием железного катализатора. Несмотря на то, что этот процесс был разработан почти 100 лет назад и ему сопутствуют огромные экономические и экологические издержки, более экономичные, экологичные или эффективные промышленные альтернативы этому процессу пока не найдены.

Было предпринято множество попыток воспроизвести топологию активного центра FeMo-кофактора нитрогеназы (рис. 41), в том числе с помощью кубановых кластеров с ядрами {Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>}, {Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>}, {Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>O}, {MFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} (M = Mo, W) (рис. 42).

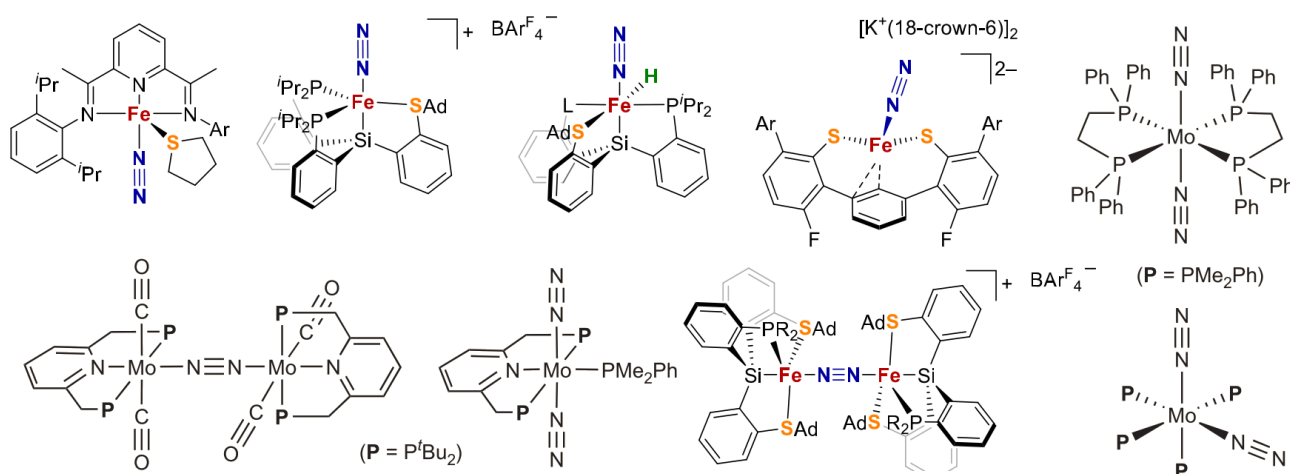


**Рис. 41.** Структура активного центра FeMo-кофактора, His = гистидин, L-2-амино-3-(1H-имидазол-4-ил)пропановая кислота; Cys = цистеин, 2-амино-3-меркаптопропановая кислота [123]

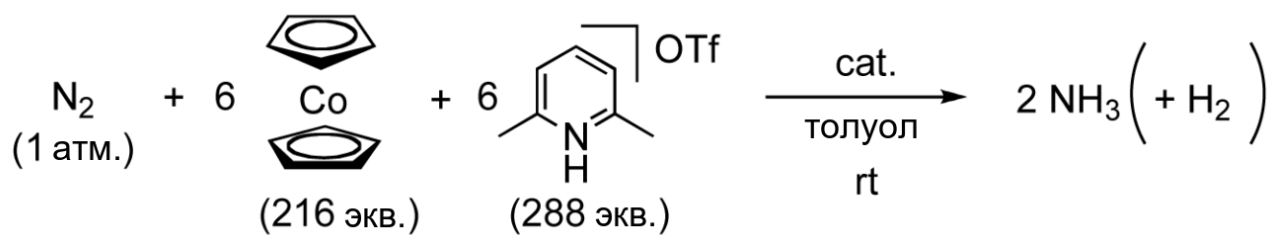


**Рис. 42.** Кластеры, выступавшие моделями активного центра FeMo-кофактора, по порядку:  $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SET})_8]^{3-}$  [124],  $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3-}$  (**Tp** = трис(пиразолил)гидроборат(1-)) [125],  $[(\text{DmpS})\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}][(\text{DmpS})\text{Fe}_4\text{S}_3](\mu\text{-SDmp})_2(\mu\text{-OCPh}_3)$  (**Dmp** = 2,6-(мезитил) $\text{C}_6\text{H}_3$ ) [126],  $[\text{MFe}_3\text{S}_4(\text{SR})_3((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{cat})\text{L}]^{2-,3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Et}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{cat} = 3,6\text{-диаллилкатехолат}$ ;  $\text{L} = p\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{S}^-, \text{PhO}^-, \text{CN}^-, \text{PEt}_3$ ) [127],  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}]^{3-}$  ( $\text{L} = \text{оксалат}, \text{цитрат}, \text{цитрамалат}$ ) [128],  $[(\text{Tp})\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]$  [129]

Однако эти кластерные комплексы не проявили активности в реакции каталитического восстановления азота до аммиака. Напротив, моно- и биядерные комплексы железа и молибдена с хелатирующими лигандами (рис. 43) с координированным молекулярным азотом, например, комплексы с PNP пинцерными лигандами  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$  и  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\text{P})$  [130,131] оказались каталитически активны. Значения TOF для молибденовых комплексов достигали  $28 \text{ ч}^{-1}$  при  $\text{TON} = 46$ , а выход аммиака достигал 49%, сопутствующим продуктом реакции являлся водород с выходом 37%, рис. 44) [131].

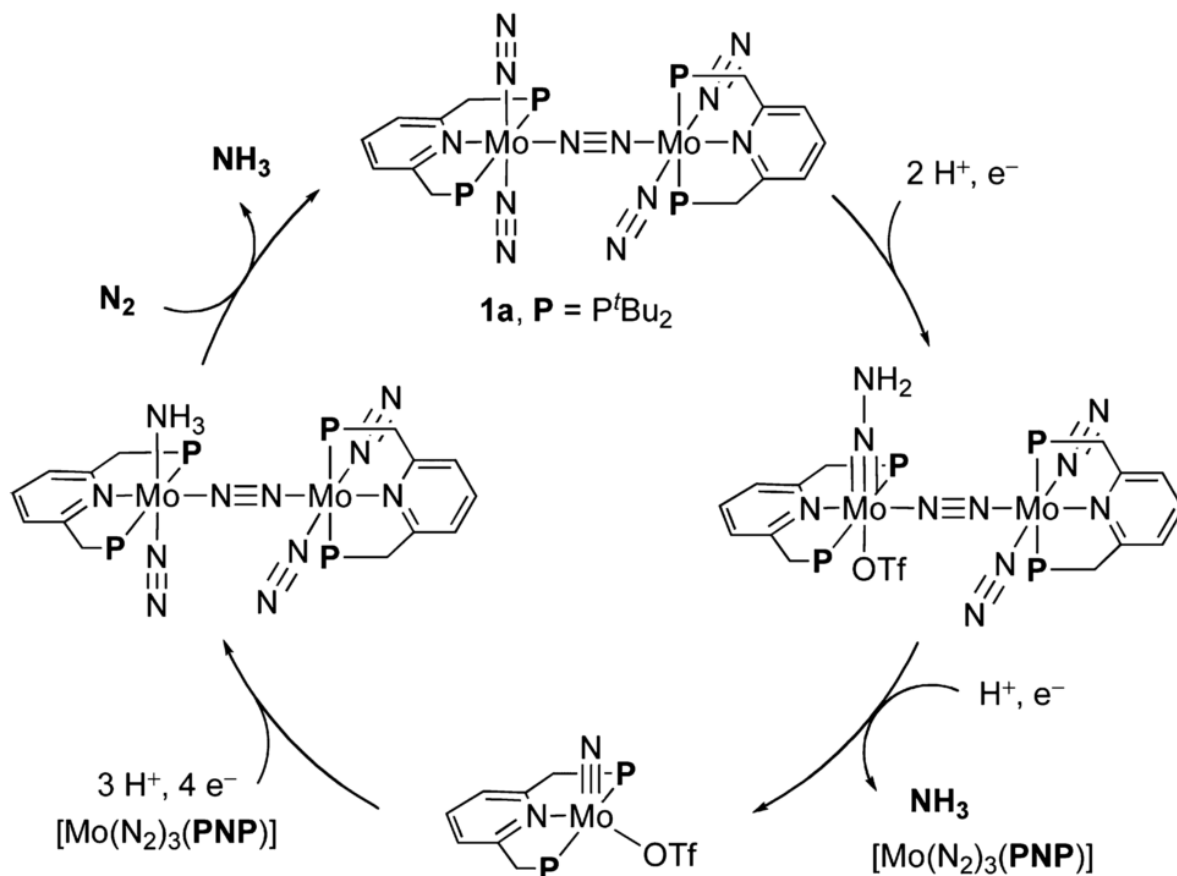


**Рис. 43.** Примеры комплексов Fe и Mo с координированным лигандом  $\text{N}_2$



**Рис. 44.** Образование аммиака из молекулярного азота в присутствии кобальтоцена и трифторметансульфоната 2,6-лутидина, катализатор  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})_2](\mu\text{-N}_2)$  (PNP = 2,6-бис(ди-трет-бутилфосфино)метилпиридин)

Предполагаемый механизм реакции включает в себя взаимодействие между двумя молибденовыми фрагментами, связанными ( $\mu\text{-N}_2$ ) лигандом при протонировании одного из лигандов  $\text{N}_2$  на первой стадии процесса. Затем происходит перенос электрона от одного атома Mo через мостиковый азотный лиганд на другой атом Mo, активируя таким образом терминальный азотный лиганд для присоединения протона. В рамках этого предполагаемого механизма один молибденовый фрагмент выступает в качестве металлолиганда по отношению к другому молибденовому фрагменту, который является активным центром катализатора (рис. 45). Образование аммиака и молекулярного водорода является взаимодополняющим в данной реакционной системе. Подавление образования водорода приводит к увеличению выхода аммиака.



**Рис. 45.** Предполагаемый механизм каталитического восстановления азота до аммиака с использованием молибденового катализатора  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})_2](\mu\text{-N}_2)$

Известно, что активный центр FeMo-кофактора нитрогеназы содержит центральный карбидный лиганд (рис. 41). Однако координация карбидных лигандов к молекулярным металл-сульфидным кластерам в координационной химии встречается крайне редко. Остается неясным, влияет ли карбидный лиганд на потенциал восстановления в модельных кластерах, поскольку, к примеру, замена сульфидных лигандов на имидные в кластерах  $\{Fe_4S_3X\}$  ( $X = S, NR$ ) приводит к сдвигу потенциала восстановления на -0.4 В [132]. Несмотря на растущее число комплексов с карбидными мостиками [133–135], практически отсутствуют содержащие карбиды металл-сульфидные кластеры, которые могли бы выступить в роли моделей активных центров FeMo-кофактора, примеры кластеров с мостиковыми карбидами известны только для кластеров Re [136].

Недавно при взаимодействии  $[(Cp')_3M_3S_4M'L]OTs$  ( $M = Mo, W$  и  $M' = Pd, Pt$ ;  $L' = dba, nor$  – норборнен, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен;  $OTs$  – *p*-толуолсульфонат) с карбидным комплексом рутения  $(PCy_3)_2(Cl)_2RuC$  ( $PCy_3$  – трициклогексилфосфин) [137] был получен ряд кластерных комплексов с кубановым ядром  $\{M_3S_4M'\}$  и терминальным карбидом  $[(Cp')_3M_3S_4M'L]^+$  ( $L =$  карбидный комплекс Ru,  $PPh_3$ ) демонстрируют одну обратимую волну одноэлектронного восстановления и последовательное двух-электронное окисление. Разница в окислительно-восстановительных потенциалах на примере комплексов с W и Pd составляет 0.11, 0.16 и 0.56 В, соответственно [138]. Описанные карбид-содержащие сульфидные кластеры являются естественным развитием исследований, связанных с моделированием активных Fe-Mo центров нитрогеназы, и являются перспективными для изучения их каталитической активности в реакциях восстановления диазота. Кроме того, это первые примеры координации карбида в химии кластеров Mo и W.

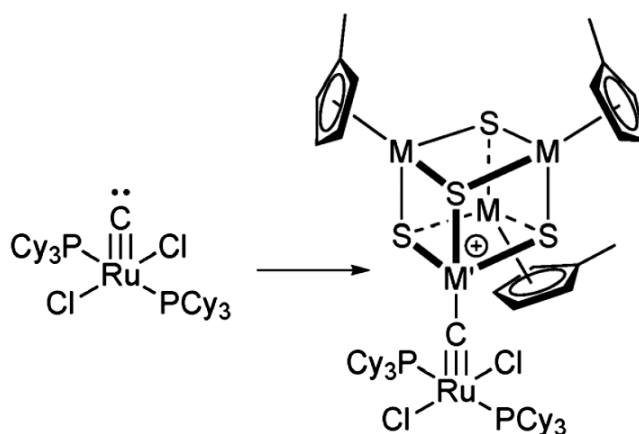


Рис. 46. Получение кубанового комплекса с терминальным карбидом

#### 1. 1. 2. 4. Диспропорционирование связи N–N

Было обнаружено, что кластеры {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Ru} эффективно расщепляют связь N–N в гидразинах с образованием в ходе реакции кубановых кластеров с азотсодержащими лигандами, такими как NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> и NHNH<sub>2</sub>. Кластерный комплекс [(Cp\*)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>RuH<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> и менее активный [(Cp\*)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> катализируют диспропорционирование гидразина до аммиака и молекулярного азота (ур. 6), а также фенилгидразина до аммиака, анилина, бензола и азота (ур. 7).



При температуре 333 К образуется около 20 моль NH<sub>3</sub> и около 5 моль N<sub>2</sub> на моль катализатора в случае комплекса с (PCy<sub>3</sub>), в то время как при использовании комплекса с трифенилфосфином образуется лишь 6.6 моль аммиака и около 1.6 моль азота. Авторы не исследовали, почему замена PPh<sub>3</sub> на PCy<sub>3</sub> оказывает столь существенное влияние на выход продукта. Кроме того, эти гетерометаллические кластеры были менее активны, чем моноядерные тиолатные комплексы Mo и Ru [139].

Т а б л и ц а 2

**Сводная таблица каталитически активных гетерометаллических кубановых комплексов, описанных в обзоре**

	Соединение	Каталитическое превращение	Ссылка
1	[(Cp') <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ], [(Cp') <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ], [(Cp') <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	Реакция гидродесульфуризации тиофена	[87]
2	{[(Cp') <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Ni] <sub>2</sub> (μ-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )}(pts) <sub>2</sub> и {[(Cp') <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Ni] <sub>2</sub> (μ-bpy)}(pts) <sub>2</sub>	Гидродесульфуризация и гидродеазотирование (в гетерогенных условиях)	[89]
3	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> {NiCl}(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH β	Гидродесульфуризация бензотиофена	[80,81]
4	[(Cp') <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> M'L <sub>x</sub> ](pts) <sub>y</sub> (M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt; L' = CO, COD, COE, PPh <sub>3</sub> , бицикло[2.2.1]гепт-2-ен)	Гидрирование нафталина до тетралина, HDS дибензотиофена до бифенила и циклогексилбензола и HDN индола до этилбензола и этилциклогексана	[92]
5	[Mo <sub>3</sub> CuS <sub>4</sub> (L) <sub>3</sub> X <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , L = (+)-1,2-бис[(2R,5R)-2,5-(диметилфосфолан-1-ил)]этан (L-R,R) и его (L-S,S) энантиомер, dmpe	Реакции внутримолекулярного и межмолекулярного циклопропанирования	[103,107]
6	[(Cp*Mo) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Pd(dba)] <sup>+</sup>	Аллилирование аминов и активных метиленовых соединений, используя в качестве аллилирующего агента непосредственно аллильные спирты в присутствии H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	[113]

	Соединение	Каталитическое превращение	Ссылка
7	$[(Cp^*Mo)_3S_4Pd(\eta_3\text{-аллил})]^+$	Аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений	[140]
8	$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых кислот	[117]
9	$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электрон-дефицитным терминальным алкинам	[119]
10	$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Внутримолекулярная циклизация 3-, 4- и 5-алкиновых кислот с образованием соответствующих енольных лактонов	
11	$[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PCy_3)][PF_6]$ и $[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PPh_3)][PF_6]$	Диспропорционирование связи N-N в гидразилах	[139]

## 1. 2. Электрохимические и магнитные свойства

### 1. 2. 1. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_4\}$

#### 1. 2. 1. 1. Электронная структура

В кластерном ядре  $\{M_3Q_4\}$  количество кластерных скелетных электронов **КСЭ**, доступных для связывания металл-металл равно 6 (от трех центров  $Mo^{IV}$  с конфигурацией  $d^2$ ), что формально соответствует трем двухэлектронным связям М-М. Координационным полиэдром металла является искаженный октаэдр (если не принимать во внимание связи М-М). Анализ связывания в кластере  $\{Mo_3S_4\}$  с помощью современных методов квантовой химии позволяет выделить группировку  $\{Mo_3S_4\}$  как самостоятельную химическую единицу в первой ELF-бифуркационной диаграмме (**ELF** – функция локализации электронной плотности) (рис. 47), в то время как связь металл-металл внутри  $\{Mo_3\}$  треугольника характеризуется тремя дисинаптическими бассейнами  $V(Mo, Mo)$  и одним трисинаптическим бассейном  $V(Mo, Mo, Mo)$ . Расчеты заселенности бассейна и ковариаций предполагают существование делокализованного связывания  $Mo-(\mu_2-S)-Mo$  [141,142]. О подобной делокализации давали понять и более ранние полумпирические расчеты, которые демонстрировали пространственно делокализованное связывание  $Mo(d)-S(p\pi)$ , приводящее к непрерывной замкнутой  $d-p\pi$  системе  $Mo_3(\mu_2-S)_3$ , с сильным взаимодействием между локализованными двухэлектронными трехцентровыми связями  $Mo-(\mu_2-S)-Mo$ . Такая делокализация может описываться концепцией "квази-ароматичности", о чем свидетельствуют расчеты *ab initio* по Хартри-Фоку [143–147]. На основе этой концепции "квази-ароматичности" гетероциклов  $\{M_3O_nQ_{4-n}\}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se; n = 0-4$ ) были объяснены основные особенности реакционной способности кластеров  $\{M_3Q_4\}$ , например, способность, в отличие от их галогенидных аналогов  $\{M_3O_nX_{4-n}\}$  ( $X = Cl, Br; n = 0-4$ ), образовывать [3+1] кубановые кластеры. Существует значительная разница в электронных структурах галогенидных

и соответствующих халькогенидных кластеров переходных металлов. Одним из двух основных отличий является d-рл связывание, относительно слабое в галогенидных комплексах и исключаящее возможность сильной делокализации неподеленной пары электронов мостиковых атомов галогена по вакантным d-орбиталям металла. Другое отличие — это конкуренция металл-металл взаимодействий d-орбиталей с M-X π-связыванием в фрагменте  $\{M_3(\mu_2-X)_3\}$ . Эта конкуренция приводит к тому, что ослабление d-рл связывания в галогенидных комплексах вызывает усиление связывания металл-металл. Ни один из галогенидных кластеров  $\{M_3X_4^{4+}\}$  ( $M = Mo, W$ ,  $X = Cl, Br$ ;  $n = 0-4$ ) не демонстрирует "квази-ароматичного" характера, присущего кластерам  $\{M_3X_4^{4+}\}$  ( $X = S, Se$ ,  $n = 0-4$ ). Эти две причины и определяют слабую реакционную способность галогенидных комплексов в  $[3 + 1]$  присоединении [148].

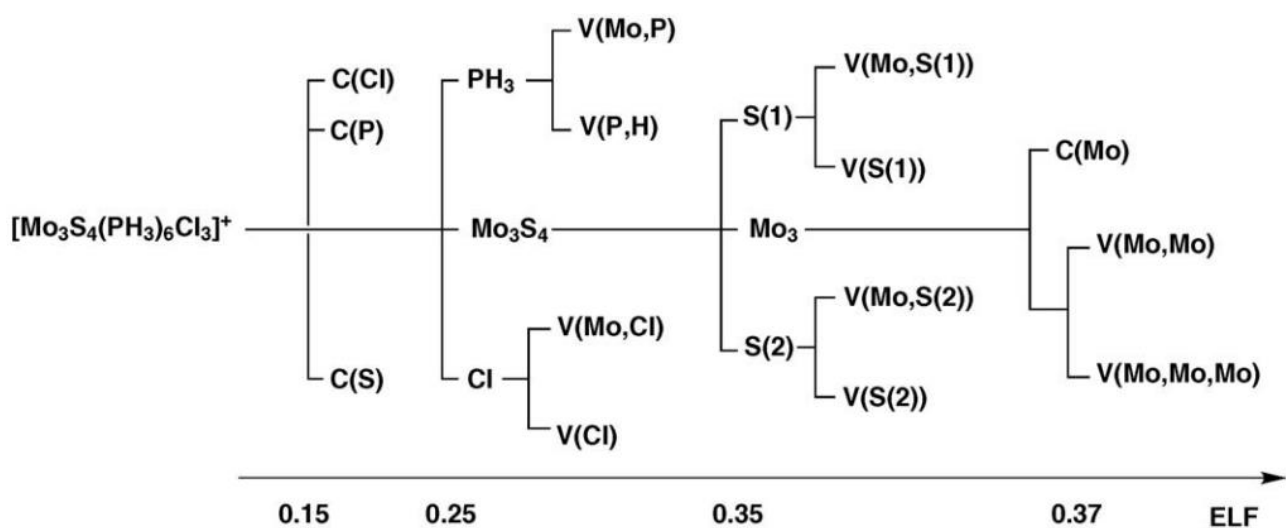
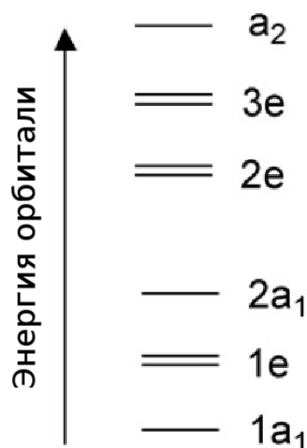


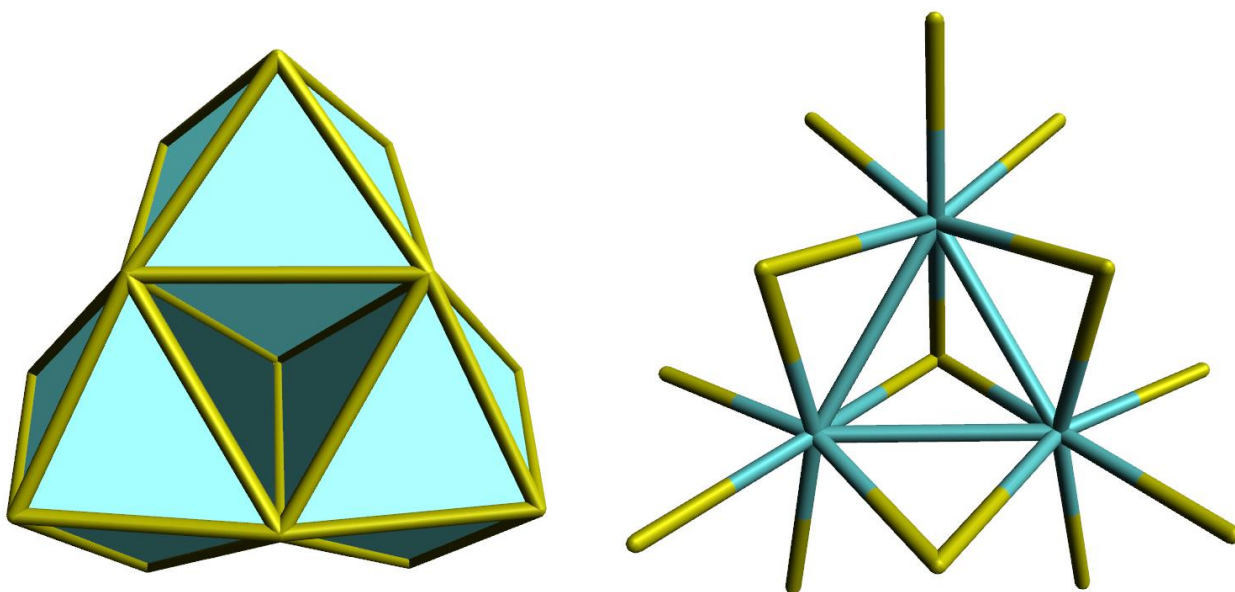
Рис. 47. Диаграмма дерева бифуркаций ELF для комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(PH_3)_6]^+$  [141]

Классическая схема молекулярных орбиталей **МО** для кластеров  $M_3Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связи металл-металл четыре связывающих ( $1a_1, 1e$  и  $2a_1$ ) и пять разрыхляющих ( $2e, 3e, a_2$ ) молекулярных орбиталей (рис. 48) [149,150]. Согласно этой схеме кластеры  $M_3Q_4$  являются стабильными в том случае, когда шесть электронов металла доступны для заполнения низкорасположенных металл-центрированных орбиталей  $1a_1$  и  $1e$  (высшие занятые молекулярные орбитали, **НОМО**), что соответствует формально трем локализованным одинарным связям M-M. Большой энергетический зазор между граничными орбиталями неблагоприятствует образованию семи- или восьмиэлектронной конфигурации для ядра  $\{Mo_3S_4\}$  [151], но эти состояния и даже более восстановленное девятиэлектронное могут быть достигнуты электрохимически для многих комплексов на практике. Что касается стабильных восстановленных форм, было зарегистрировано лишь несколько примеров комплексов в семиэлектронной конфигурации:  $[Cr^*Mo_3S_4]$  [152] и  $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$  [153]. В более общем контексте кластеры  $\{M_3Q_4L_9\}$  топологически

близки к структурному типу  $\text{CdX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) и могут быть описаны как состоящие из трех октаэдров  $\text{MX}_6$ , соединенных вместе так, что октаэдры разделяют одну вершину ( $\mu_3\text{-X}$ ) и два ребра ( $\mu_2\text{-X}$ ) (рис. 49) [10,154].



*Рис. 48.* Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для кластеров  $\text{M}_3\text{Q}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) для идеализированной симметрии  $\text{C}_{3v}$



*Рис. 49.* Кластер  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{L}_9\}$  (справа) и его представление в виде трех октаэдров  $\text{MX}_6$ , соединенных вместе так, что октаэдры разделяют одну вершину ( $\mu_3\text{-X}$ ) и два ребра ( $\mu_2\text{-X}$ )

### 1. 2. 1. 2. Редокс-свойства

Электронная природа внешних лигандов, окружающих кластерное ядро, может существенным образом повлиять на характер граничных орбиталей в классической схеме связывания (рис. 48). К примеру, в электронной структуре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$ , в котором содержится одна молекула 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина, характер LUMO-орбитали (**LUMO** – низшая свободная молекулярная орбиталь) меняется на преимущественно бипиридин-



центрированный, что объясняется наличием низколежащих разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей в системе бипиридина [155]. Характер разрыхляющей LUMO (орбиталь  $2a_1$  в классическом представлении, рис. 48) важен, поскольку именно эта молекулярная орбиталь определяет возможность восстановления трехъядерных кластеров данного типа.

Редокс-свойства комплексов семейства  $[M_3Q_4]^{4+}$  изучались методом циклической вольтамперометрии. Характерной особенностью является наличие трех последовательных процессов одноэлектронного восстановления ( $M_3^{IV} \leftrightarrow M_2^{IV}M^{III} \leftrightarrow M^{IV}M_2^{III} \leftrightarrow M_3^{III}$ ) или последовательных двух- и одноэлектронного восстановления ( $M_3^{IV} \leftrightarrow M_2^{III}M^{IV} \leftrightarrow M_3^{III}$ ). Чаще всего первый процесс восстановления является обратимым или квази-обратимым, а последующие процессы носят необратимый характер. При этом молибденовые производные восстанавливаются легче своих вольфрамовых аналогов. К примеру, потенциал полуволны первого одноэлектронного восстановления для дифосфиновых комплексов  $[M_3S_4Br_3(dmpe)_3](PF_6)$  ( $M = Mo, W$ ) равен  $E_{1/2} = -0.56$  и  $E_{1/2} = -0.95$  (В отн.  $Fc/Fc^+$ ,  $Fc$  – ферроцен), соответственно [156]. Для ацетилацетонатных комплексов  $[M_3Q_4(acac)_3(py)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ;  $acac$  – ацетилацетонат,  $py$  – пиридин) восстановление также затрудняется в ряду  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$ . ЦВА данных комплексов демонстрируют наличие двух последовательных квази-обратимых процессов одноэлектронного восстановления. Оба процесса симметричны, а значения разности потенциалов  $\Delta E_p$  ( $0.058 < (\Delta E_p)_1 < 0.117$  и  $0.084 < (\Delta E_p)_2 < 0.096$ , соответственно) говорят о квази-обратимости [157].

Было изучено электрохимическое поведение серии трехъядерных комплексов  $[M_3Q_4(\text{дифосфин})_3X_3]PF_6$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = Se, S$ ;  $X = Cl, Br$ ; дифосфин —  $dmpe, dppe$ ). При восстановлении дифосфиновые комплексы могут проявлять два типа поведения. Комплексы с  $dmpe$  подвергаются трем последовательным процессам одноэлектронного восстановления, первый из которых квази-обратимый, а два последующих необратимы. Соответствующие потенциалы для комплексов  $[M_3Se_4(dmpe)_3Br_3]PF_6$  ( $M = Mo, W$ ) равны:  $E_{1/2} = -0.54, -0.87$  и  $-1.20$  В отн.  $Ag/AgCl$  ( $M = Mo$ );  $E_{1/2} = -0.91, -1.12$  и  $-1.41$  В отн.  $Ag/AgCl$  ( $M = W$ ). Комплексы с  $dppe$  подвергаются двухэлектронному квази-обратимому восстановлению ( $E_{1/2}$  от  $-0.50$  до  $-0.95$  В) с последующим необратимым одноэлектронным процессом ( $E_{1/2}$  от  $-1.09$  до  $-1.62$  В) [158]. Легкость восстановления в ряду  $[M_3Q_4(dppe)_3X_3]^+$  следует тенденции  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$ , в то время как для аналогичных производных с  $dmpe$  наблюдается тенденция  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3S_4 > W_3Se_4$ .

Были синтезированы комплексы  $[Mo_3Q_4TTF_3Cl_3]PF_6$  ( $Q = S, Se$ ), где **TTF** – редокс-активный 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетрагифульвален, которые можно рассматривать как производные  $[Mo_3Q_4(dppe)_3Cl_3]PF_6$ , в которых этильный мостиковый фрагмент 1,2-бис(дифенилфосфино)этанового лиганда был заменен тетрагифульваленовым фрагментом, а фенильные группы при атомах фосфора остались неизменными [159]. TTF-

функционализированный дифосфин в свободном виде дает два обратимых одноэлектронных редокс процесса при  $E_{1/2} = 0.46$  В и  $0.91$  В (отн. Ag/AgCl). В циклических вольтамперограммах комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{TTF})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  наблюдается волна восстановления при  $E_{1/2} = -0.46$  В (для S) и  $E_{1/2} = -0.48$  В (для Se) отн. Ag/AgCl, связанная с восстановлением кластерного ядра, и две волны окисления, соответствующих генерации катион-радикала и дикатиона фрагмента TTF при  $E_{1/2} = 0.58$  В и  $E_{1/2} = 1.14$  В, для S и  $E_{1/2} = 0.55$  В и  $E_{1/2} = 1.12$  В для Se, соответственно. Сравнение пиковых токов для обеих волн позволяет предположить, что первый и второй процессы окисления относятся к одноэлектронному окислению  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{L}_3\text{Cl}_3]^{+}/^{2+}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{L}_3\text{Cl}_3]^{2+}/^{3+}$ . Несущественное уширение этих окислительных волн указывает на отсутствие значительных внутри- или межмолекулярных взаимодействий между TTF-фрагментами.

При координации 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетрагидрофульвалена к кластерам  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\}$  происходит значительный анодный сдвиг (115 и 220 мВ для первого и второго процесса окисления, соответственно) по сравнению с потенциалами окисления свободного лиганда, что является характерным для металлокомплексов с этим лигандом [160]. Это говорит о наличии заметного пространственного или связевого взаимодействия между TTF- и металлическими фрагментами. Присоединение TTF-лигандов к металлокластеру по  $\sigma$ -связям атомов фосфора исключает все возможные связующие/разрыхляющие комбинации с доступными d-орбиталями молибдена, что приводит к изоляции TTF-лигандов с избытком электронной плотности в  $\pi$ -системе, как уже наблюдалось, например, в случае комплексов  $[(\text{L})\text{M}(\text{CO})_4]$  (M = Mo, W) [161]. DFT-расчеты показали, что НОМО-орбиталь комплекса трижды вырождена и локализована на  $\pi$ -системах изолированных индивидуальных TTF-лигандов. Следует отметить, что в дитиолатных комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$  (L = **tfd** – бис(трифторметил)-1,2-дитиолат, **bdt** – 1,2-бензодитиолат, **dmid** – 1,3-дитиа-2-он-4,5-дитиолат, **dsit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат), которые также способны окисляться за счет электроактивного органического фрагмента, наблюдается несколько иная картина. Расчеты показывают, что  $\pi$ -системы трех дитиолатных лигандов объединяются через металлический фрагмент, при этом двухэлектронная НОМО симметрии "e" делокализована как на лиганде, так и металлокластерном ядре [162]. Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  подвергаются необратимому восстановлению при потенциалах от -1.2 до -1.7 В (отн. Ag/AgCl), связанному с отщеплением серы из дисульфидных мостиков с образованием комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ . Полученные комплексы с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  также демонстрируют процессы окисления при мягких потенциалах, хотя наблюдается анодный сдвиг примерно на 0.2 В по сравнению с  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ . Структура граничных орбиталей этих  $\text{C}_3$ -симметричных анионов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  также демонстрирует НОМО и НОМО-1 орбитали симметрии "e" и "a", соответственно, однако вклад лиганда в НОМО уменьшается (в пределах

4-10%) по отношению к  $\{Mo_3S_7\}$ . Несмотря на это НОМО-орбитали во всех дитио- и диселено-латных сульфидных комплексах являются лиганд-центрированными [163].

Т а б л и ц а 3

Сводная таблица электрохимических потенциалов для описанных комплексов семейства  $M_3Q_4$

№	Соединение	Е, В отн. Ag/AgCl	Ссылка
1	$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$	-0.54 // -1.10 // -1.83	[165]
2	$[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.69 // -1.38	
3	$[Mo_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.56 // -1.20	
4	$[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$	-0.75 // -0.97	[157]
5	$[Mo_3Se_4(acac)_3(py)_3]^+$	-0.86 // -0.99	
6	$[W_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$	-1.36 // -1.56	
7	$[W_3Se_4(acac)_3(py)_3]^+$	-1.06 // -1.19	[156]
8	$[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$	-1.56 // -2.03	
9	$[W_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.94 // -1.62	
10	$[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.95 // -1.34	
11	$[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3]^+$	-0.50 // -1.34	
12	$[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.39 // -1.15	[158]
13	$[Mo_3Se_4(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.60 // -1.21	
14	$[Mo_3Se_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.54 // -0.87 // -1.20	
15	$[Mo_3Se_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.46 // -1.09	
16	$[W_3Se_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.92 // -1.43	
17	$[Mo_3Se_4(dppe)_3Cl_3]^+$	-0.52 // -1.25	[158]
18	$[W_3Se_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.91 // -1.12 // -1.41	
19	$[Mo_3S_4L_3Cl_3]^+$ , L = 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)-тетрагидрофульвален	-0.46 // 0.58 // 1.14	[159]
20	$[Mo_3Se_4L_3Cl_3]^+$ , L = 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)-тетрагидрофульвален	-0.48 // 0.55 // 1.12	
21	$[Mo_3S_4(bdt)_3]$	-1.42 // 0.47 // 0.65	[163]
22	$[Mo_3S_4(tdas)_3]$	-1.36 // 0.86	
23	$[Mo_3S_4(dmid)_3]$	-1.10 // 0.57	
24	$[Mo_3S_4(dmit)_3]$	-1.33 // 0.57	
25	$[(Cp')_3W_3S_4]^+$	-1.16 // +1.60 // +1.60	[166]
26	$[(Cp')_3Mo_3S_4]^+$	-0.81 отн. нормального каломельного электрода НКЭ // +1.19 отн. НКЭ // +1.19 отн. НКЭ	

### 1. 2. 1. 3. Магнитные свойства

Примеров магнитно-активных трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама не много. В случае кластеров  $\{M_3Q_4\}$  показана (в том числе электрохимически) возможность существования комплексов с КСЭ  $\neq 6$ . Добавление седьмого электрона к кластерному ядру  $\{Mo_3S_4\}$  может приводить к искажению симметрии из-за эффекта Яна-Теллера в сочетании с небольшим увеличением размера кластера, например, в  $[(Cr^*)_3Mo_3S_4]$ , или же симметрия  $C_{3v}$  может сохраняться, как например, в  $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$ .

Было изучено взаимодействие шестизлектронного катионного комплекса  $[Mo_3S_4Br_3(dppe)_3]^+$  с галлием в качестве восстановителя. Показано, что комплекс  $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]Br$  в присутствии галлия переходит в  $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]$  ( $X = Br$  или смесь  $0.75Br/2.25Cl$ ) с 7 КСЭ [167]. Парамагнитный характер восстановленных комплексов был однозначно подтвержден методом ЭПР и измерением магнитной восприимчивости (рис. 50). Значения произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру,  $\chi_m \cdot T$  при 300К для соединений  $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]$  ( $X = Br$  или  $0.75Br/2.25Cl$ ) говорят о наличии одного неспаренного электрона,  $S = 1/2$ , и остаются практически неизменными вплоть до низких температур, что ожидаемо для почти идеальной парамагнитной системы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов обоих комплексов (рис. 51) очень похожи и показывают слабый одиночный сигнал ниже  $\sim 100-125K$ , интенсивность которого возрастает при понижении температуры. Ниже  $\sim 80K$  оба ЭПР сигнала разделяются на 6 линий за счет сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами Мо с  $I = 5/2$  ( $^{95}Mo$  и  $^{97}Mo$  с естественным содержанием 15.9% и 9.6%, соответственно). Этот факт говорит о том, что ниже примерно 80 К неспаренный электрон локализован на одном из трех центров Мо в кластере  $Mo_3$ , что свидетельствует об асимметричной структуре треугольника  $Mo_3$ . Такое поведение наблюдалось ранее для восстановленных Мо-содержащих колиоксометаллатов типа Кеггина  $(BEST)_3H[PMo_{12}O_{40}]$  и  $(BEDT)_8[SiW_{12}O_{40}]$  (**BEST** – бис(этилендиселено)тетрагиафульвален, **BEDT** – бис(этилендитио)тетрагиафульвален) [168,169].

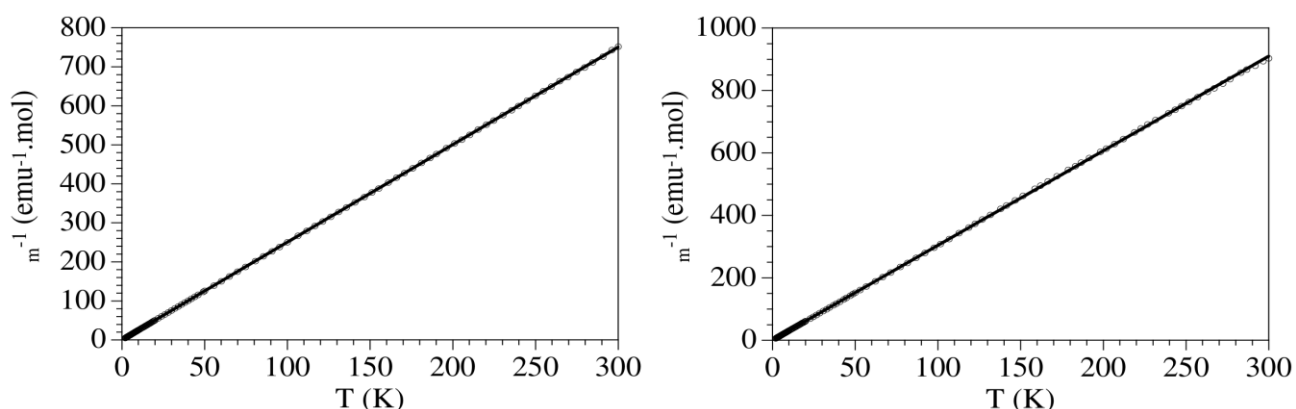


Рис. 50. Диаграмма Кюри зависимости  $\chi_m \cdot T \sim T$  для соединений  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$ ,  
 $X = \text{Br}$  (слева) и  $X = 0.75\text{Br}/2.25\text{Cl}$  (справа)

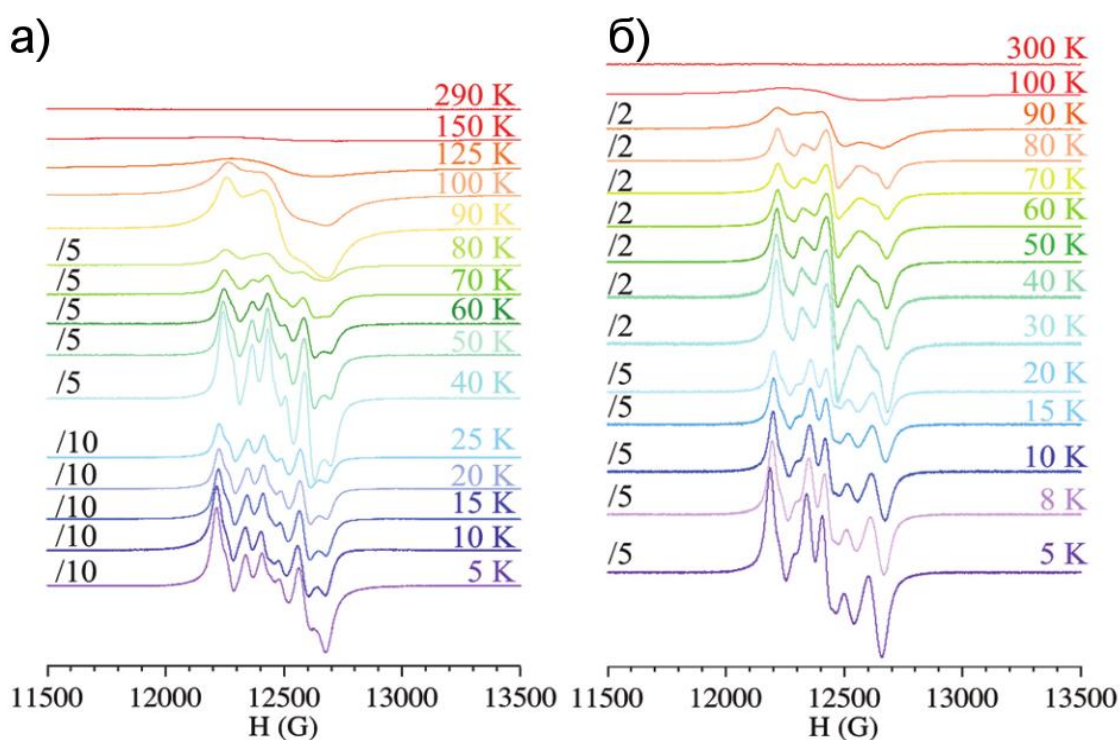


Рис. 51. Порошковые спектры ЭПР в Q-диапазоне для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$  а)  $X = \text{Br}$  и б)  $X = 0.75\text{Br}/2.25\text{Cl}$  при различных температурах. Цифры /2, /5 и /10 — это коэффициенты масштабирования графиков по амплитуде

Квантовохимические расчеты модельного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^q$  ( $\text{dppe} = 1,2$ -дифосфиноэтан;  $q = 0, +1$ ) подтвердили геометрическое искажение по Яну-Теллеру из-за появления в системе седьмого электрона. Для кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$  с 6 КСЭ и осью вращения  $\text{C}_3$  LUMO орбиталь дважды вырождена и имеет симметрию "e". Добавление одного электрона должно приводить к вырожденному электронному состоянию  $a^2E$ , которое стабилизируется понижением симметрии и снятием вырождения. Расчеты для нейтрального кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$  подтверждает геометрические искажения ядра  $\text{Mo}_3$  до острого равнобедренного треугольника и расщепление по энергии "e" орбиталей, при этом неспаренный электрон за-

нимает орбиталь, локализованную в основном на одном из атомов Mo, приводя к спин-поляризации [167].

В этом контексте следует также упомянуть о редком примере кластера рения(IV),  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$  [170], полученного из  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  при обработке  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , имеющего схожее с  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  строение и содержащего девять КСЭ против шести КСЭ. Комплекс имеет необычное квадруплетное (квартетное) основное состояние (рис. 52), а практически неизменное значение  $\mu_{\text{eff}}$  в температурном диапазоне 30-300К говорит о почти идеальной парамагнитной системе.

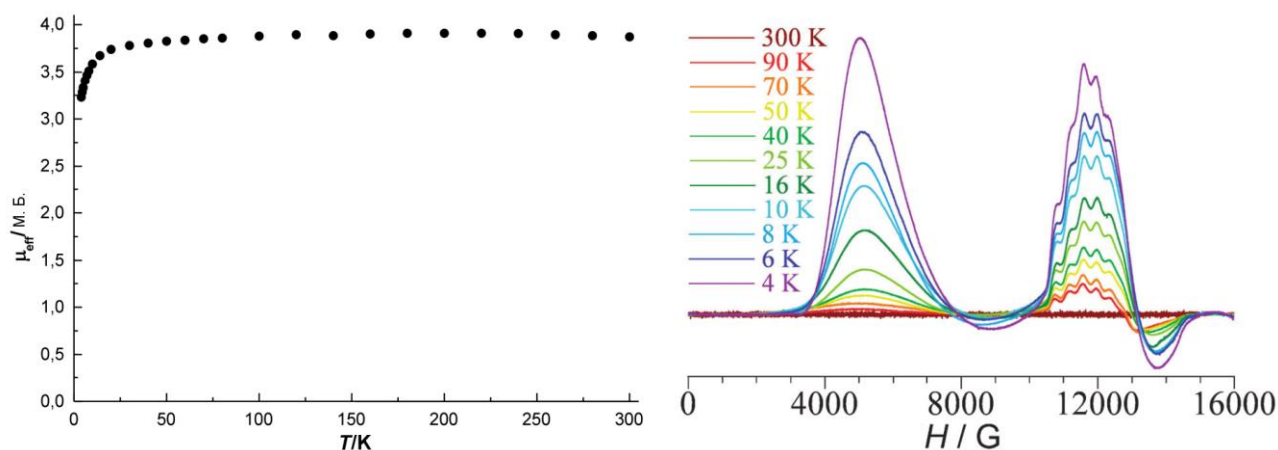
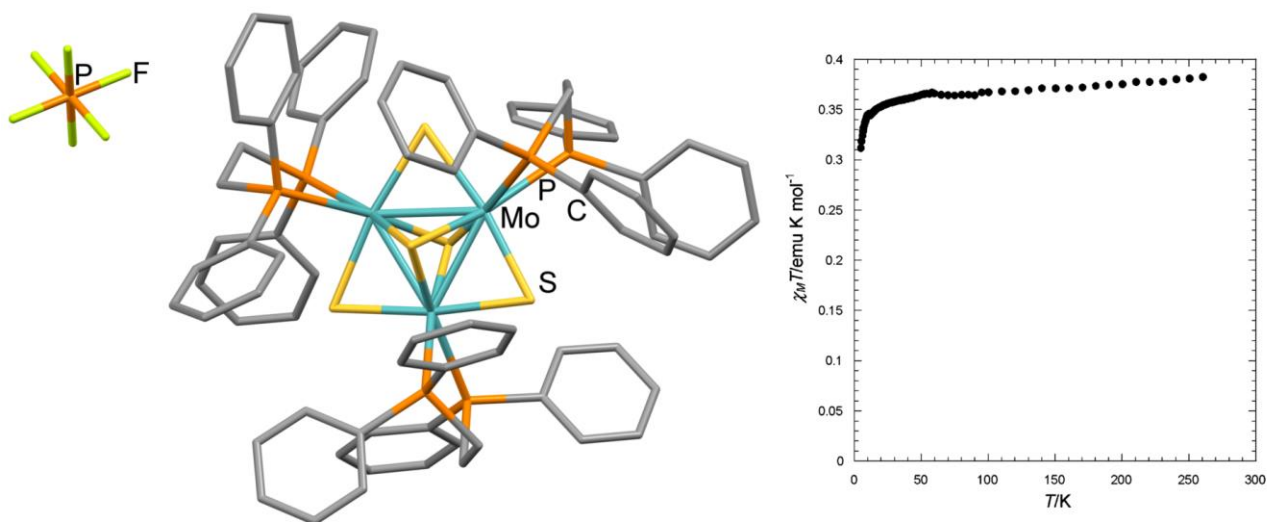


Рис. 52. График температурной зависимости эффективной магнитной восприимчивости  $\mu_{\text{eff}}$  (слева) и спектры ЭПР для комплекса  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  в диапазоне температур 4-300К [170]

Известно, что взаимодействие катионных дифосфиновых кластеров  $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{dppe})_3\text{X}_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с нуклеофилами приводит к замещению терминальных галогенидов на  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  [19,88,156,166,171–173]. Распространение этой идеологии на другие нуклеофилы, к примеру, на тиофеноляты, приводит к тому, что образуется сложная смесь продуктов, представляющая собой, по-видимому, продукты замещения терминальных галогенидов. Напротив, при изучении взаимодействия шестиэлектронного кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$  с  ${}^t\text{BuSNa}$  было показано, что вместо образования соответствующего тиолат-замещенного комплекса происходит полное элиминирование бромид-анионов из кластера, сопровождаемое одноэлектронным восстановлением и внедрением дополнительной  $\mu_3$ -шапочной S в кластерное ядро. В результате образуется семиэлектронный парамагнитный кластер  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3(\text{dppe})_3]^+$  (рис. 53, [174]), а источником серы служит  ${}^t\text{BuSNa}$ . Комплекс является одним из немногочисленных примеров тригонально-бипирамидального строения кластерного остова  $\{\text{Mo}_3\text{S}_5\}$  [175,176].



**Рис. 53.** Строение кластерного комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$  (слева) и Диаграмма Кюри зависимости  $\chi_m \cdot T \sim T$  (справа)

Магнитная природа данного соединения была подтверждена методом ЭПР и магнето-химическими данными. На диаграмме температурной зависимости произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру  $\chi_m \cdot T$  (рис. 53) в диапазоне от 2 до 300К, вплоть до ~20К значение  $\chi_m \cdot T$  остается постоянным, что говорит об изолированности парамагнитных центров. Небольшое уменьшение значения  $\chi_m \cdot T$ , наблюдаемое при низкой температуре, скорее всего связано с расщеплением в нулевом поле **ZFS** и/или с очень слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

Порошковые спектры ЭПР в Q-диапазоне подтверждают парамагнитный характер  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]^+$ , в основном состоянии  $S = 1/2$ . При этом неспаренный электрон делокализован между тремя атомами молибдена, что согласуется с "а" симметрией НОМО, вычисленной для модельного соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{PH}_3)_3]$ . Подобная делокализация вызывает уширение линий, которое скрывает сверхтонкое взаимодействие электрона с ядрами  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$ .

### 1. 2. 2. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$

Дитио- и диселенолатные комплексы. Бис-1,2-дитиолатные комплексы переходных металлов  $[\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2\}_2]^{n-}$  интенсивно изучаются как строительные блоки молекулярных проводников с необычными физическими свойствами, а также полупроводников и сверхпроводников [177], представляя собой отдельный класс интенсивно исследуемых проводящих материалов [178–181].

В последние годы появились работы по разработке синтетических стратегий для получения высокосимметричных кластерных комплексов, функционализированных электроактивными лигандами, исходя из того, что их большой размер в сочетании со структурным и электронным разнообразием может привести к новым структурным и физико-химическим свойствам. Дитио-

латные кластерные комплексы с ядром  $\{Mo_3S_7\}$  общего вида  $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2+}$  и, в меньшей степени, дитиолатные комплексы с ядром  $\{Mo_3S_4\}$  показали себя перспективными гибкими системами для получения материалов с магнитными и проводящими свойствами [163].

### 1. 2. 2. 1. Электронная структура

Основным различием между кластерами  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3\}$  и  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3\}$  является природа  $\mu_2$ -мостиковых лигандов. В первом случае дихалькогенидные ( $\mu_2-Q_2$ ), во втором монохалькогенидные ( $\mu_2-Q$ ). Кроме того, атомы халькогена в аксиальных позициях в комплексах  $\{M_3Q_7\}$  имеют электрофильный характер, не наблюдаемый для комплексов  $\{M_3Q_4\}$ . В кластерном ядре  $\{M_3Q_7\}$ , как и в  $\{M_3Q_4\}$ , на связывание металл-металл приходится 6 КСЭ. Классическая схема МО для кластеров  $M_3Q_7$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ ) в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связи металл-металл три связывающих ( $1a_1$  и  $1e$ ) и три разрыхляющих ( $2e$  и  $a_2$ ) молекулярных орбитали (рис. 54, [150]). Согласно этой схеме кластеры  $M_3Q_7$  являются стабильными в том случае, когда шесть d-электронов металла доступны для заполнения низкорасположенных металл-центрированных НОМО орбиталей  $1a_1$  и  $1e$ , что соответствует формально трем локализованным одинарным связям М-М. Электронная природа внешних лигандов может изменить порядок расположения орбиталей по энергии в этой упрощенной схеме.

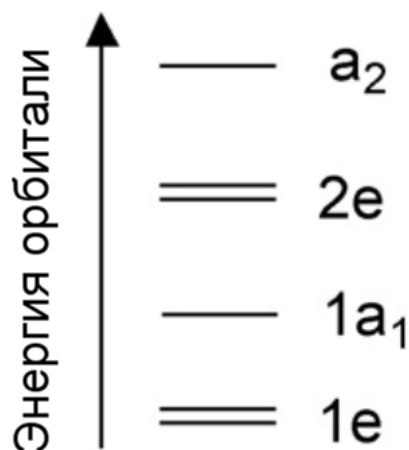


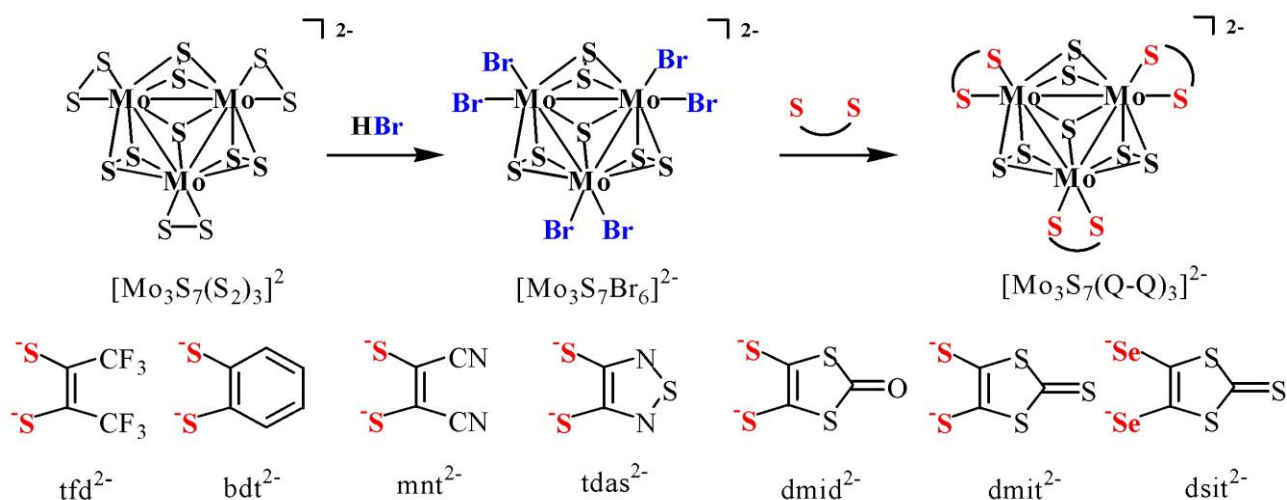
Рис. 54. Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для кластеров  $M_3Q_7$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ ) для идеализированной симметрии  $C_{3v}$

### 1. 2. 2. 2. Редокс свойства

Координация не-инноцентных лигандов, таких как дитио- и диселенолаты (рис. 55) или диоксолены к кластерам  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_7\}$  приводит к проявлению окислительной способности при умеренных потенциалах. Отличительной особенностью комплексов  $\{Mo_3S_7\}$  является способность независимо от зарядового состояния, а также природы периферических лигандов подвергаться необратимому процессу восстановления, связанному с восстановлением трех дихалькогенидных мостиковых лигандов с образованием кластера  $\{Mo_3S_4\}$  [182,183]. К примеру, обра-

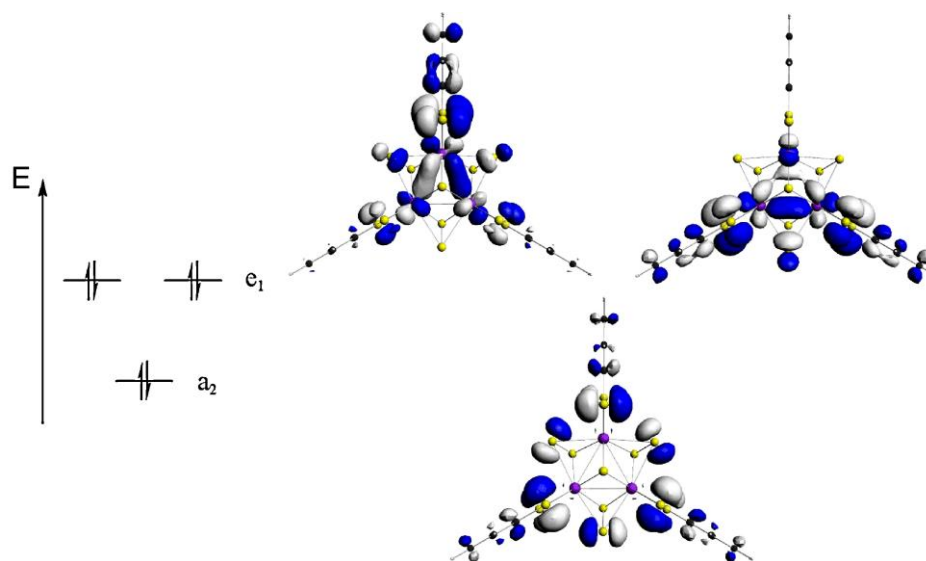


ботка  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$  восстанавливающими агентами, такими, как  $\text{PPh}_3$ , приводит к образованию  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$ . Это характерно и для других комплексов. Такое поведение согласуется с тем, что LUMO-орбитали для  $[\text{Mo}_3\text{S}_7]$  систем, в основном, локализованы на мостиковых  $\text{S}_2^{2-}$  лигандах и вносят разрыхляющий  $p-\pi^*/\sigma^*$  вклад в S-S связи [164]. В ЦВА дитиолатных комплексов при близких потенциалах как для комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  (металл-центрированное восстановление), так и для комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  (восстановление дисульфидных лигандов) наблюдаются необратимые процессы восстановления [163,184].



**Рис. 55.** Рис. получения комплексов  $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{Q}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$  на примере комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  и строение различных дитио- и диселенолатных лигандов (Q-Q)

Расчеты показывают, что НОМО в  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$  - это полностью занятые лиганд-центрированные орбитали "e", как и следовало ожидать для ядра с симметрией  $\text{C}_3$ . Вклад лигандов в НОМО варьируется от 61.67% для  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$  (рис. 56, [162]) до 82.07% для диселенолатного  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$  дианиона. В НОМО-1 симметрии "a" основной вклад вносят три внешних лиганда и экваториальные атомы серы кластерного ядра, без участия атомов Мо.



**Рис. 56.** Вид НОМО и НОМО-1 орбиталей для дианиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$

Количество наблюдаемых процессов окисления дианионов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$  и/или их диселенолатных аналогов зависит от характера внешнего лиганда. В случае производных *tfd*, *bdt*, *tdas* или **mnt** = малеонитрилдитиолат, наблюдаются два последовательных обратимых процесса окисления равной интенсивности. Для других комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ , где *L* = *dmid*, *dmit* и *dsit*, наблюдается только один процесс окисления, асимметричный из-за осаждения на электроде проводящего продукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$  [185].

В случае комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ , где *L* = *dmid*, *dmit* и *dsit*, удалось получить и выделить продукты окисления в виде нейтральных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ . На основании образования нейтральных комплексов наблюдаемые процессы окисления в ЦВА можно рассматривать как двухэлектронные  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ . Легкость к окислению увеличивается в ряду *bdt* > *dmid* = *dsit* = *dmit* > *tfd* > *tdas* > *mnt*. Аналогичная зависимость наблюдается и для моноядерных трис-дитиолатных комплексов  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{n-}$ , где *R*: *H*, алкил  $\approx$  арил >  $\text{CF}_3$  > *CN* [186]. Уменьшение электрон-донорной и, наоборот, увеличение электрон-акцепторной способности заместителей *R* способствует облегчению окисления. Все попытки изолировать продукты химического или электрохимического окисления  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$  (*L* = *tfd*, *bdt*, *tdas* или *mnt*) оказались неудачными либо из-за разложения кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ , либо из-за диспропорционирования гипотетического моноаниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^-$  на дианион и нейтральный комплекс, либо из-за способности окислителя выступать в качестве лиганда. Например, при окислении диоксоленового комплекса  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$  (**tcc** – тетрахлоорокатехолат) йодом происходит полное замещение лигандов *tcc* с образованием в условиях термодинамического контроля комплекса  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$  или в условиях кинетического контроля комплекса  $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3(\mu\text{-I})_2]_2 \cdot \text{I}\}$ , выделенного в виде наноразмерной молекулярной клетки из четырех кластеров, связанных йодидными мостиками [187].

При взаимодействии дианионного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  с дитиолатными солями  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]$  (*M* = *Zn*, *Sn*) или натриевой солью  $\text{Na}_2(\text{mnt})$ , как правило, происходит замена бромидных лигандов на дитиолатные, что приводит к образованию анионных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$  с умеренными выходами. Таким же образом взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  с источниками диселенолата, например,  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$ , приводит к образованию  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$  [162,188,189]. В этом случае полученные комплексы могут быть окислены химически или электрохимически с образованием нейтральных продуктов, обладающих электронной проводимостью (см. ниже в разделе 1. 2. 2. 3.). Синтезированы также селенидные кластеры  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]$  и  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]$ , которые показывают схожую электрохимическую картину [190].

Наряду с дитио-, диселенолатными и диоксоленовыми комплексами, были получены также дииминовые гомо- и гетеролептические комплексы с ядром  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$  [63–66,191,192].

Сплавление координационных полимеров  $M_3Se_7Br_4$  с избытком фенантролина приводит к образованию гомолептических комплексов  $[M_3Se_7(phen)_3]^{4+}$ ,  $M = Mo, W$  [191,192]. Редокс-поведение этих комплексов изучалось с помощью ЦВА твердого тела методом иммобилизации твердых частиц. Наблюдаемый обратимый процесс соответствует трехэлектронному восстановлению комплексов. Потенциал восстановления молибденового комплекса достаточно близок к нулю (-0.086 В), а при переходе к вольфрамовому аналогу потенциал полуволны сдвигается на -0.51 В, что может соответствовать как металл-центрированному характеру восстановления, так и сильной делокализации между  $\pi^*$  орбиталями phen и d-орбиталями металла. Подобная ситуация является промежуточной между двумя предельными случаями —  $[M^{IV}_3Se_7(phen^-)_3]Br$  (восстановление лиганда) и  $[M^{III}_3Se_7(phen)_3]Br$  (восстановление металла). Квантовохимические расчеты для комплекса  $[Mo_3Se_7(phen)_3]^{3+}$  и его трижды восстановленной формы  $[Mo_3Se_7(phen)_3]^0$  показали, что при восстановлении 3 электрона попадают на НОМО-1 и дважды вырожденную НОМО орбитали, имеющие смешанный металлолигандный характер, что говорит о неинноцентном характере лиганда phen. Наличие сопоставимого вклада от орбиталей металла объясняет сильный отрицательный сдвиг в  $E_{1/2}$  при переходе от Mo к W (Mo, как 4d-элемент, является более электроотрицательным, чем 5d- элемент W). Как следствие, размещение одного электрона на НОМО орбитали при трехэлектронном восстановлении приводит к Ян-Теллеровскому искажению в виде удлинения и ослабления связей Mo-Mo (примерно на 0.2 Å). Из всех этих расчетов следует, что трехэлектронное восстановление  $[M_3Se_7(phen)_3]^{4+}$  должно приводить к образованию продукта  $[M^{IV}_3Se_7(phen^-)_3]$  с сильной делокализацией электронной плотности от  $phen^-$  к M [191]. Полученные дииминовые комплексы – это пока единственные примеры обратимо восстанавливаемых кластеров семейства  $\{M_3Q_7\}$ . Как говорилось выше, для этого семейства характерно, прежде всего, необратимое восстановление дихалькогенидных лигандов.

Гетеролептические дииминовые комплексы  $[Mo_3S_7X_4(\text{диимин})]$  ( $X = Cl, Br$ ) и  $\{[Mo_3S_7X_4(\text{диимин})]Br\}^-$ , полученные при взаимодействии анионных комплексов  $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$  с различными дииминами (2,2'-bpy, phen и их замещенные производные) и содержащие только одну молекулу диимина [63–66], демонстрируют редокс-поведение, отличное от гомолептических комплексов  $\{M_3Se_7\}$ . В ЦВА не обнаружены обратимые процессы восстановления, в которых могли бы быть задействованы дииминовые лиганды, напротив, наблюдаются только необратимые процессы, связанные с восстановлением дисульфидных мостиков (табл. 4).

Сводная таблица электрохимических потенциалов для описанных комплексов

	Соединение	$E_{1/2}$ , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
1	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$	-1.31 // +0.72 (ок.)	[188]
2	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$	-1.2 — -1.4	
3	$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$	-1.2 — -1.4	
4	$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$	-1.15 // -1.68	[193]
5	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{mnt})_3]^{2-}$	-1.04 // +0.77 (ок.) // +1.16 (ок.)	[189]
6	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{fd})_3]^{2-}$	-1.22 // +0.51 (ок.) // +0.89 (ок.)	
7	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$	-1.26 // +0.23 (ок.) // +0.41 (ок.)	
8	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$	-1.27 // +0.36 (ок.)	
9	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	-1.69 // +0.34 (ок.)	
10	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	-1.20 // +0.38 (ок.)	
11	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_6]^{2-}$	-1.22	
12	$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	-0.92 // +0.15 (ок.)	[190]
13	$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	-0.87 // +0.16 (ок.)	
14	$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]^{4+}$	-0.07	[191]
15	$[\text{W}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]^{4+}$	-0.61	
16	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmdcbpy})]^+$	+0.92 // -0.58 // -0.83	[64]
17	$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$	-1.06	

Полученные данные по окислению дитиолатных кластерных комплексов послужили основой для разработки новых двухкомпонентных или однокомпонентных молекулярных проводников. Одним из ключевых факторов в этой области является формирование стабильных радикалов и их взаимное расположение в пространстве, способствующее межмолекулярным взаимодействиям без образования локализованных связей (см. следующий раздел).

### 1. 2. 2. 3. Магнитные свойства

Молекулы с малой разницей между энергиями граничных орбиталей легко донируют (с НОМО) или принимают (на LUMO) электроны, что является основой для всех молекулярных электронных устройств. Окисление  $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  до  $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{дитиолат})_3]$  приводит к изменению основного состояния с  $1a_1^2 1e^4$  на  $1a_1^2 1e^2$  с частично заполненными вырожденными НОМО-орбиталями e-типа. Образующиеся таким образом стабильные радикалы могут принимать участие во множественных S···S взаимодействиях, а небольшой зазор по энергии между НОМО и LUMO обуславливается небольшой разницей по энергии НОМО и НОМО-1 орбита-

лями в дианионных прекурсорах, давая, тем самым, предпосылки к образованию однокомпонентных молекулярных проводников.

Химическое или электрохимическое окисление комплекса  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  в мягких условиях ( $E_{1/2} = 0.38 \text{ В}$ , [185]) приводит к образованию нейтрального продукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ . Данное соединение кристаллизуется в тригональной пространственной группе так, что кластерные единицы ориентированы вдоль направления  $c$  и соединены посредством  $\text{S}\cdots\text{S}$  контактов в бесконечные цепи, образующие гексагональную сеть (рис. 57) с симметрией  $\text{C}_{3v}$  и частично заполненными МО.

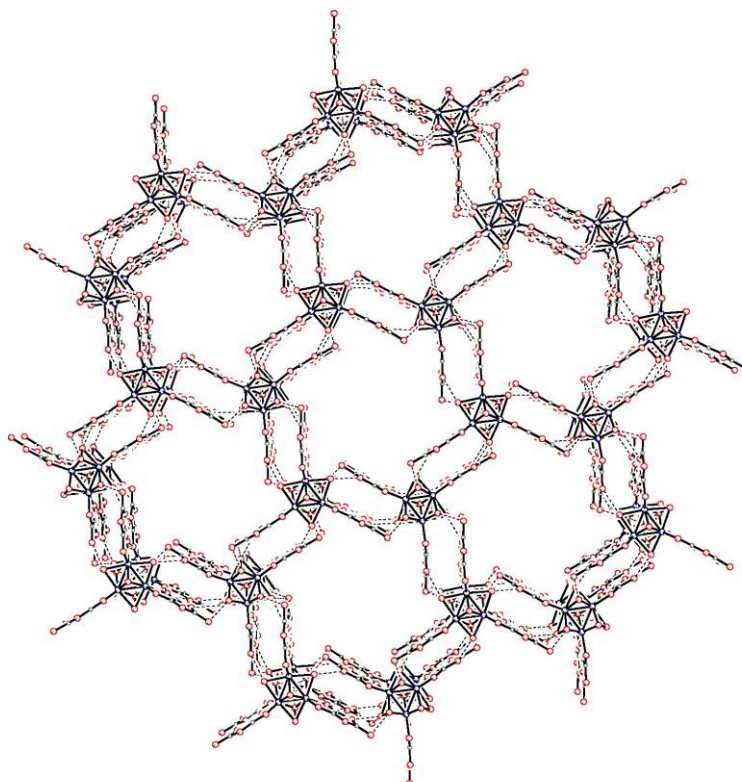


Рис. 57. Схематическое изображение гексагональной упаковки "медовые соты" вдоль оси  $c$   $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$

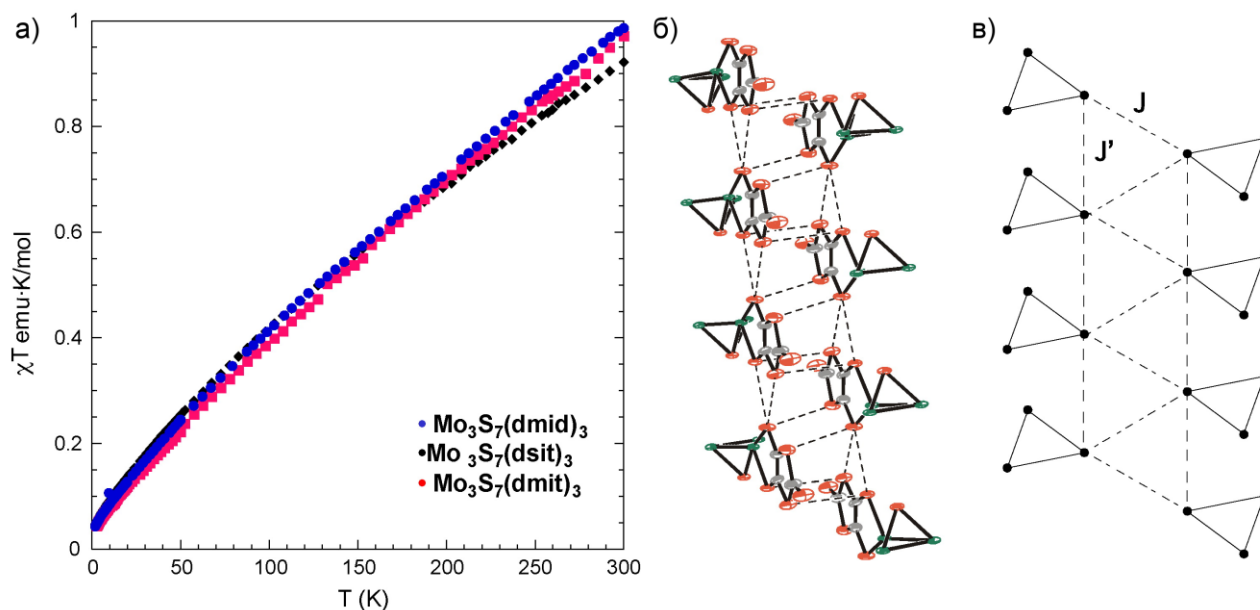
Молекулы  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ , полученные в результате окисления соответствующих дианионов, интересны с магнитной точки зрения, поскольку спин системы должен быть  $S = 1$ . Измерения магнитной восприимчивости поликристаллических образцов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$ ,  $\text{L} = \text{dmit}$ ,  $\text{dmit}$  и  $\text{dsit}$ , демонстрируют непрерывное уменьшение  $\chi \cdot T$  при охлаждении (рис. 58а). При комнатной температуре значения  $\chi \cdot T$  явно ниже ожидаемых для триплетного состояния. Эти наблюдения ясно указывают на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ . Магнитное поведение этих соединений может быть описано в терминах одномерной обменной сети, образованной случайным образом из распределенных спинов  $S = 0$  и  $S = 1$  [185].

С помощью четырехточечного метода в условиях постоянного тока была измерена проводимость комплексов  $[Mo_3S_7L_3]$ ,  $L = dmit, dmtd$  и  $dsit$  для спрессованных в гранулы порошковых и/или монокристаллических образцов. Удельное сопротивление фазы  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  постепенно увеличивается с понижением температуры, что указывает на полупроводниковые свойства. Электронная проводимость монокристаллов  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  вдоль оси  $c$  при комнатной температуре составила  $25 \text{ См/см}$ , что является очень высоким значением для нейтрального молекулярного кристалла, и это значение удваивается при высоких давлениях (10 кбар). Электронная проводимость спрессованных гранул  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  при комнатной температуре ( $\sigma = 2 \text{ См/см}$ ,  $E_a = 90 \text{ мэВ}$ ) сопоставима с проводимостью  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$ , а для комплекса  $[Mo_3S_7(dsit)_3]$  были получены более умеренные значения ( $\sigma = 9 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ ,  $E_a = 220 \text{ мэВ}$ ) [162,185].

Квантовохимические *ab initio* расчеты спин-поляризации для комплекса  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  показали, что антиферромагнитное (АФМ) состояние очень близко по энергии к ферромагнитному (ФМ) и лишь на 0.02 эВ на молекулу ниже по энергии, что согласуется с данными для магнитной восприимчивости. Расчеты зонной структуры АФМ состояния показывают существование преобладающих электронных взаимодействий вдоль оси  $c$  (рис. 58б) для электронов вблизи уровня Ферми, так что комплекс  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  представляет собой одномерный магнитный полупроводник с небольшой (но не пренебрежимо малой) дисперсией вдоль  $c$ . Кроме того, существует небольшой энергетический зазор на уровне Ферми (около 200 мэВ), тесно связанный с небольшим зазором по энергии между и НОМО-1 орбиталями в дианионном прекурсоре  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]^{2-}$ .

Комплексы  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$ ,  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$  и  $[Mo_3S_7(dsit)_3]$  положили начало новому семейству однокомпонентных молекулярных проводников. Отличительной особенностью этих проводников является то, что электроны ответственные за проводящие свойства, также отвечают за магнитные. Взаимодействия, ответственные и за проводимость, были использованы для моделирования магнитного поведения на примере двух конкурирующих АФМ взаимодействий  $J$  и  $J'$  (рис. 58в). Взаимодействие  $J$  соответствует обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к разным цепочкам, а взаимодействие  $J'$  соответствует обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к одной цепочке кластеров. В данной модели каждый магнитный кластер фактически является смешанновалентной системой, содержащей два неспаренных электрона, делокализованные по трем фрагментам, в которой конкурируют два АФМ взаимодействия. Гипотетическое металлическое состояние твердого  $[Mo_3S_7(dmtd)_3]$ , согласно расчетам, находится только на 50 мэВ на молекулу выше по энергии, чем АФМ состояние. позже Аналогичное поведение описано для родственной моноядерной анион-радикальной соли (Me-3,5-DIP)[Ni(dmtd)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Me-3,5-DIP = N-метил-3,5 -дийодопиридин), в которой металлическая про-

проводимость и парамагнетизм с АФМ-взаимодействием наблюдался исключительно для  $\pi$ -электронов молекулярного анионного фрагмента  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  [163,194].



**Рис. 58.** а) Температурная зависимость  $\chi_m \cdot T \sim T$  для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ; б) Фрагменты структуры  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ , вид вдоль оси  $c$  подчеркивает  $\text{S} \cdots \text{S}$  взаимодействия, отвечающие за проводящие свойства. Представлены только два смежных кластера в цепочке и один лиганда  $\text{dmit}$  на кластер, мостиковые дисульфиды не показаны для ясности; в) Обменная сеть на основе двух конкурирующих АФМ взаимодействий  $J$  и  $J'$  [162,185]

Введение более тяжелых атомов в молекулярные проводящие системы приводит, как правило, к увеличению межмолекулярных взаимодействий в твердом теле и уширению зоны проводимости [195]. Замещение серы на селен в дитио- или деселенолатных кластерах  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  с образованием соответствующих комплексов с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}$  или смешаннохалькогенидным ядром  $\{\text{Mo}_3(\text{S}/\text{Se})_7\}$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) (рис. 59) можно использовать для получения обогащенных селеном молекулярных проводников [162]. Электронные состояния таких соединений весьма чувствительны к молекулярному окружению и ориентации, и это можно контролировать посредством увеличения пространственной размерности за счет коротких контактов  $\text{Se} \cdots \text{Se}$ .

Изучение магнитных свойств для селеновых дианионов  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$  продемонстрировали значения  $\chi_m \cdot T$  при комнатной температуре около 0.05-0.12 emuK/mol, что соответствует примерно 0.1-0.2 неспаренным электронам. Это указывает на то, что окисление дианиона происходит лишь частично. Наличие АФМ-взаимодействий в твердом теле исключает какую-либо достоверную оценку степени окисления. Поскольку монокристаллические образцы комплексов выделить не удалось, электрическое сопротивление измеряли для спрессованных в гранулы порошковых образцов  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{n-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{n-}$  ( $2 > n > 0$ ) с помощью четырехточечного метода. Значения проводимости  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{n-}$

( $6 \cdot 10^{-3}$  См/см) и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{n-}$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  См/см) при комнатной температуре являются относительно высокими, учитывая, что степень окисления довольно низка (согласно магнитным измерениям) и что проводимость измерялась для спрессованных гранул, для которых удельное сопротивление всегда на один или два порядка ниже, чем для монокристаллов. При понижении температуры удельное сопротивление обоих образцов возрастает в геометрической прогрессии, что свидетельствует о полупроводниковом поведении. В обоих случаях значения проводимости значительно ниже, чем для нейтрального  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  ( $\sigma_{\text{RT}} = 1\text{-}2$  См/см в гранулах) [190].

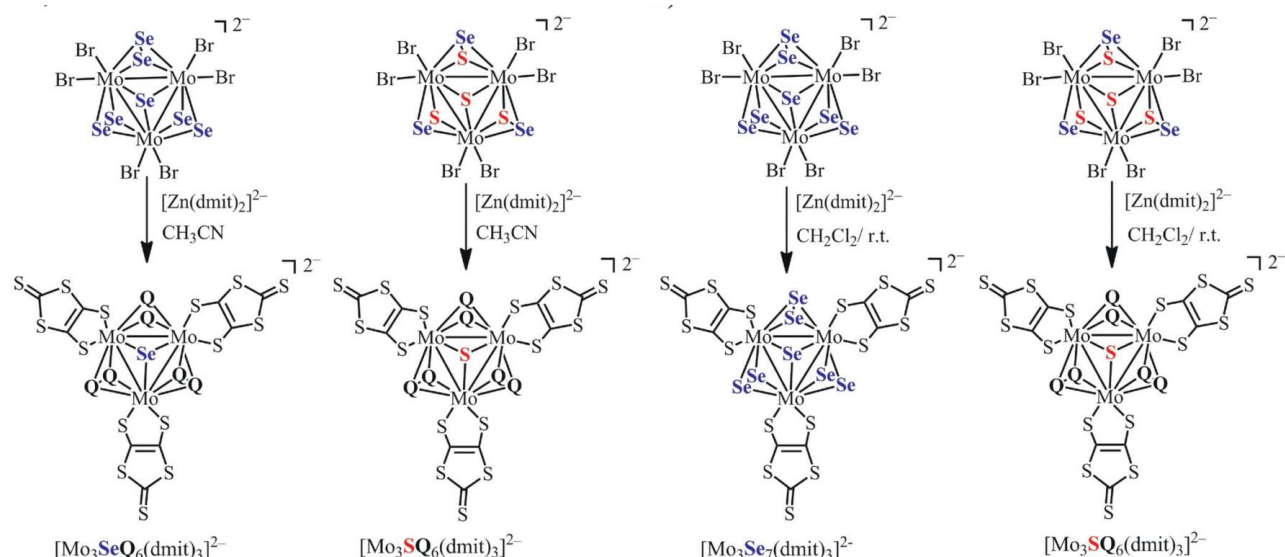


Рис. 59. Координация dmit к кластерным ядрам  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}$  и  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\}$

### 1. 2. 3. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$

#### 1. 2. 3. 1. Электронная структура

Диаграмма МО для кубановых кластеров  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$  (рис. 60) показывает наличие группы из трех сильно связывающих кластерных МО ( $1e$  и  $1a_1$ ), двукратно вырожденной связывающей орбитали ( $2e$ ) на основе  $\text{M}'$ , группы из трех слабо разрыхляющих кластерных МО ( $2a_1$  и  $3e$ ) и трех сильно разрыхляющих кластерных МО ( $4e$  и  $3a_1$ ) [196]. В кластерах, имеющих 14 и 16 КСЭ, 12 электронов будут занимать связывающие орбитали ( $1e$ ,  $1a_1$  и  $2e$ ) и слабо разрыхляющие орбитали  $2a_1$ , а два или четыре электрона будут частично или полностью занимать орбиталь  $3e$  (НОМО). В кластерах с более, чем 16  $e^-$ , электроны будут также занимать разрыхляющие МО  $4e$  и  $3a_1$ .



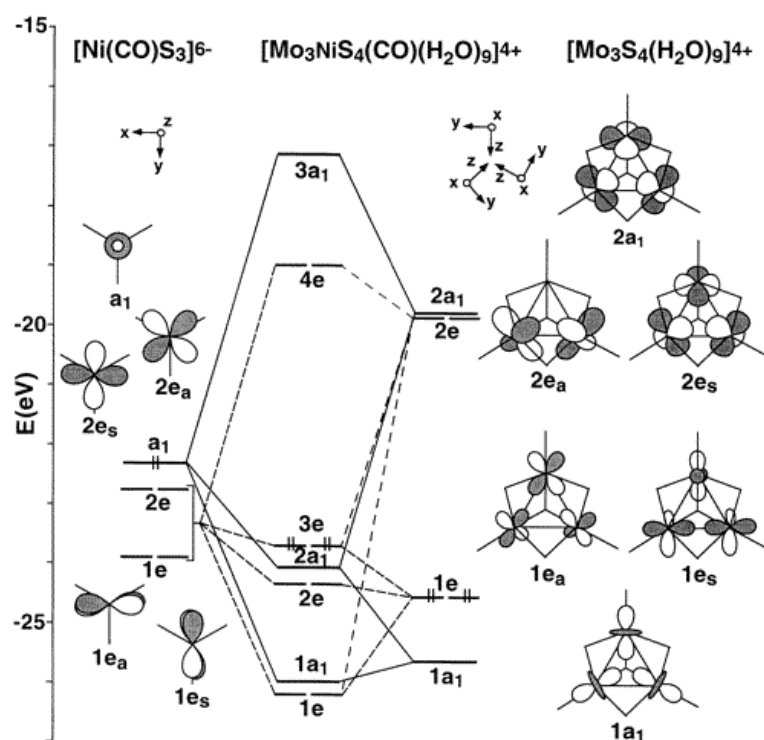


Рис. 60. Рассчитанные диаграммы уровней энергии для фрагментов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})\text{S}_3]^{6-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$

Сравнение длин связей между 14- и 16-электронными кубановыми металлокластерами типа  $\text{M}_3\text{M}'$  не показывает четкой взаимосвязи между расстояниями металл-металл и количеством электронов. Это может относиться к весьма делокализованому характеру связей металл-металл в системе  $\text{M}_3\text{M}'$ . При этом наблюдаются значительные различия в длинах связей металл-металл между кластерами с одинаковым ядром  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\}$  и тем же числом электронов, что свидетельствует о том, что изменения в донорной способности внешних лигандов имеют существенное влияние на электронную структуру кластера.

Кроме того, расчеты по Фенске-Холлу показывают, что связывающий или разрыхляющий характер средней группы кластерных орбиталей ( $2a_1$  и  $3e$ ) зависит от относительных энергий орбиталей фрагментов  $\text{M}'$  и  $\text{M}_3$  [196]. Так как орбитали  $\text{M}'$  выше по энергии относительно орбиталей фрагмента  $\text{M}_3$ , они сильнее смешиваются с незанятыми орбиталями фрагмента  $\text{M}_3\text{S}_4$  и, в результате, средняя группа кластерных орбиталей становится более связывающей (или в данном случае, менее разрыхляющей). Энергия фрагмента  $\text{M}'$  увеличивается в ряду  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$  и, таким образом, антисвязывающий характер ( $2a_1$  и  $3e$ ) орбиталей уменьшается в обратной последовательности  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ . Следовательно, сила взаимодействия  $\text{M}-\text{M}'$  увеличивается в ряду  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$ . Этот эффект проявляется для рассчитанных порядков связей  $\text{M}-\text{M}'$  в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{CoS}_4\text{Cr}'_3(\text{CO})]$  и  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$ , равных 0.561 и 0.432 соответственно.

Дискретные вариационные расчеты  $X\alpha$  для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) согласуются с общей картиной связи, представленной для схемы Фенске-Холла, за исключением того, что согласно методу  $X\alpha$  НОМО-орбиталь имеет симметрию "а" для обоих  $\{\text{Mo}_3\text{Fe}\}$  и  $\{\text{Mo}_3\text{Ni}\}$  комплексов [197]. В случае никеля симметрия НОМО совпадает с симметрией LUMO в малых молекулах, таких как окись углерода или этилен, таким образом, объясняя реакционную способность  $\{\text{Mo}_3\text{Ni}\}$  кластера по отношению к этим молекулам. Отсутствующая реакционную способность для комплекса железа связана с отсутствием совпадения по симметрии между кластерной НОМО  $\{\text{Mo}_3\text{Fe}\}$  и LUMO этих малых молекул.

Были структурно охарактеризованы соединения с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$ , имеющим 17 КСЭ, для двух различных структурных типов, изолированного куба  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^{3+}$  (**tdci** – цис-1,3,5-трис(диметиламино)инозитол),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  и сдвоенного куба  $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCuS}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{8+}$  [198,199]. Во всех случаях расстояния Mo-Cu больше, чем наблюдаемые для аналогичных 16-электронных кластеров. Расчеты МО расширенным методом Хюккеля для изолированных  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$  комплексов позволяют предположить, что дополнительный электрон в 17-электронном кластере находится на сильноразрыхляющей Mo-Mo и Mo-Cu орбитали, отвечающей за ссызывание Mo-Mo и Mo-Cu, что объясняет более длинные Mo-Mo и Mo-Cu расстояния, наблюдаемые для  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^{3+}$ .

### 1. 2. 3. 2. Редокс-свойства

Окислительно-восстановительные свойства кубановых кластеров типа  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$  были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Комплексы вольфрама восстанавливаются труднее молибденовых. Интересный момент возникает при сравнении электрохимического поведения четырехъядерных кластеров  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$  и их трехъядерных прекурсоров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ . Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$ ), получающиеся при инкорпорировании Fe или Ni в акваион  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$ , примерно на 0.45 В тяжелее восстановить, чем их трехъядерные прекурсоры [200]. Эти наблюдения указывают на то, что формальные степени окисления металлов в кластере следующие:  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$ , что находится в согласии с данными рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии. Три волны восстановления могут быть отнесены к трем одноэлектронным процессам, а именно  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{0}} \leftrightarrow \text{Mo}_3^{\text{III}}\text{M}^{\text{0}}$ , принимая во внимание, что потенциал третьего восстановления комплексов  $\text{Mo}_3\text{Fe}$  и  $\text{Mo}_3\text{Ni}$  очень близок к третьему потенциалу восстановления аквакомплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$ , при котором  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$  восстанавливается до  $\text{Mo}_3^{\text{III}}$ .

В отличие от Fe и Ni, инкорпорирование меди в комплексы  $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{dmpre})_3\text{X}_3]^+$  приводит к анодному сдвигу окислительно-восстановительного потенциала в сульфидных и селенидных комплексах как молибдена, так и вольфрама [201,202]. Этот факт, а также распределение степеней окисления молибдена  $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$  в 17-электронном аквакомплексе  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]^{4+}$ , получен-

ное на основании результатов ЭПР, позволили предположить следующие стадии восстановления:  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$ . Интересно, что значения потенциалов для второго процесса схожи со значениями потенциала первой волны двухэлектронного восстановления, найденной для трехъядерных сульфидных комплексов, когда  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}$  восстанавливается до  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$ . Они также похожи на значения потенциала второй одноэлектронной волны, наблюдаемой в трехъядерных селенидных комплексах, при которой  $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}$  восстанавливается до  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$ . Аналогичный механизм можно условно распространить на комплексы  $\{\text{W}_3\text{CuS}_4\}$ . В общем случае селенидные кластеры  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$  восстанавливаются легче, чем аналогичные сульфидные [165]. При это различная природа лигандов при меди в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ ,  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{CN}^-\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ , не вызывают каких-либо существенных изменений в редокс-поведении, в то время как координация цианидного лиганда к молибдену в комплексах  $[(\text{CN})_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3]^+$  и их трехъядерных прекурсорах  $[(\text{CN})_3\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3]^+$  вызывает существенный (200-500 мВ) анодный сдвиг потенциала по сравнению с  $[\text{Cl}_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3]^+$  [203].

Была исследована серия изоструктурных гетерометаллических кубановых комплексов  $[(\text{Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}]^{0/+2+/3+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ ) [166]. Комплекс  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{NiPPh}_3]^+$  подвергается одному процессу восстановления  $+/0$ , а также двум процессам окисления,  $+/+2$  и  $+2/+3$ . Все процессы являются химически обратимыми и одноэлектронными. Кроме того, при более высоких потенциалах ( $E_p = +1.41$  В) наблюдается необратимое окисление, относящееся к окислению координированного трифенилфосфина (свободный  $\text{PPh}_3$  окисляется при потенциале  $+1.26$  В). Комплекс  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{PtPPh}_3]^+$ , как и никелевый аналог, подвергаются обратимому одноэлектронному восстановлению и двум процессам одноэлектронного окисления, первый из которых частично химически обратим (отношение  $i_{pc}/i_{pa} = 0.5$  при  $0.1$  В/с) и приводит к образованию побочного продукта, который восстанавливается на  $+0.2$  В, в то время как второй является необратимым. ЦВА комплекса  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{PdPPh}_3]^+$ , напротив, демонстрирует один двухэлектронный анодный процесс, который осложняется последующими химическими реакциями (непосредственно процесс восстановления практически перекрывается основным пиком восстановления побочного продукта на  $+0.5$  В). По сравнению с трехъядерным прекурсором  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4]^+$  (который подвергается химически обратимому одноэлектронному восстановлению и двухэлектронному окислению), присоединение фрагмента  $\text{M}'(\text{PPh}_3)$ , оказывающего электронодонорный эффект, не влияет на характер окисления в случае палладиевого комплекса, в то время как в случае комплексов с никелем и платиной электронные эффекты "разделяют" двухэлектронную волну на два отдельных одноэлектронных процесса. В этом случае добавление фрагмента  $\text{M}'(\text{PPh}_3)$  можно рассматривать как молекулярный электронный переключатель. С качественной точки зрения комплексы  $[(\text{Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}]^{0/+2+/3+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;

M' = Ni, Pd, Pt; L = PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>) имеют очень схожее редокс-поведение, за исключением комплекса {W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Pd}, который также, как и трехъядерный прекурсор, подвергается двухэлектронному окислению. Кластеры Mo труднее окислить и легче восстановить, чем W аналоги. Вероятно, из-за того, что блок [(Cp')<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>+</sup> легче "амортизирует" электронные эффекты M'(PPh<sub>3</sub>) по сравнению с [(Cp')<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [166].

Изучение электрохимических свойств кубановых комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>FeX(dmpe)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] с различными заместителями при атоме железа X = Cl, CN, N<sub>3</sub>, SPh показало наличие для всех комплексов химически квазиобратимой волны окисления в диапазоне 0.17-0.39 В, относящегося к паре {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Fe}<sup>4+/5+</sup>. Лиганды при металле, в отличие от аналогичных комплексов {Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub>}, влияют на легкость окисления комплекса, образуя ряд L = SPh<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> = N<sub>3</sub><sup>-</sup> > CN<sup>-</sup>. Аналогичное поведение фрагмента {FeCN} описано для кластеров {Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>} и {MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} с цианидными, фосфиновыми, тиолатными и пиразолилборатными лигандами [204,205], демонстрируя значительную эффективность стабилизации низких степеней окисления [206,207].

ЦВА комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>CuX(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (X = Cl, I, SCN) демонстрируют пики восстановления в диапазоне от 0.03 до -0.35 В (два квазиобратимых процесса для Cl, один двухэлектронный пик для I и один пик для SCN) [208]. Найденные процессы восстановления являются молибден-центрированными: Mo<sup>IV</sup><sub>3</sub>Cu<sup>I</sup> → Mo<sup>III</sup>Mo<sup>IV</sup><sub>2</sub>Cu<sup>I</sup> → Mo<sup>IV</sup>Mo<sup>III</sup><sub>2</sub>Cu<sup>I</sup>. Неполная обратимость процессов может быть обусловлена трансформацией кластера при восстановлении, например, в результате элиминирования лиганда при атоме меди и возможной димеризации с образованием бис-кубанового кластера. Для комплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>CuI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> наблюдается также квазиобратимый процесс окисления при +0.21 В, относящийся к паре I<sub>2</sub>/2I<sup>-</sup>. Для всех комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>CuX(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> интенсивности пиков слабо зависят от скорости сканирования. Следовательно, лимитирующей стадией является диффузия к электродной поверхности, а не электронный обмен.

Т а б л и ц а 5

Сводная таблица электрохимических потенциалов для описанных комплексов

	Соединение	E <sub>1/2</sub> , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
1	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup>	-1.00 // -1.56 // -1.90	[197]
2	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>4+</sup>	-1.00 // -1.57 // -1.81	
3	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> CuCl(dmpe) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-0.81 // -1.19	[201]
4	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> CuBr(dmpe) <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-0.73 // -1.08	
5	[Mo <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> CuBr(dmpe) <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-0.73 // -1.31 // -1.56	[202]
6	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> CuCN(dmpe) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-0.78	[203]
7	[Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cu{CN <sup>-</sup> ...Mo(CO) <sub>5</sub> }(dmpe) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-0.76 // -0.35	

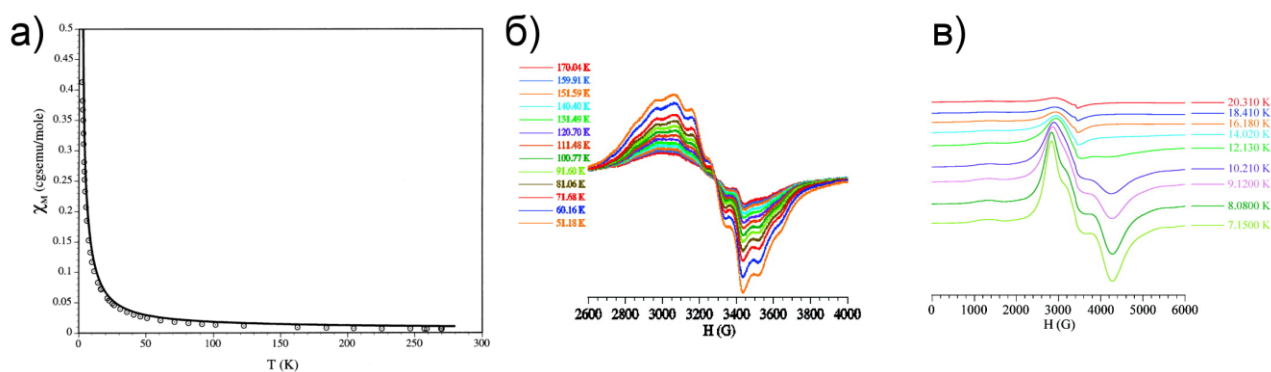
	Соединение	$E_{1/2}$ , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
8	$[(Cp')_3Mo_3S_4Ni(PPh_3)]^+$	-1.20 // +0.80 // +1.40	[166]
9	$[(Cp')_3Mo_3S_4Pd(PPh_3)]^+$	-1.07 // +0.72 // +0.72	
10	$[(Cp')_3Mo_3S_4Pt(PPh_3)]^+$	-1.16 // +0.79 // +0.79	
11	$[(Cp')_3W_3S_4Ni(PPh_3)]^+$	-1.55 // +0.57 // +1.16	
12	$[(Cp')_3W_3S_4Pd(PPh_3)]^+$	-1.39 // +0.56 // +0.56	
13	$[(Cp')_3W_3S_4Pt(PPh_3)]^+$	-1.40 // +0.57 // +0.98	
14	$[Mo_3S_4Ni(AsPh_3)]^+$	-1.20 // +0.80 // +1.40	
15	$[Mo_3S_4FeCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	$+0.26 \cdot 10^{-3}$ // +1.06	[206]
16	$[Mo_3S_4FeCN(dmpe)_3Cl_3]^+$	$+0.38 \cdot 10^{-3}$ // +1.16	
17	$[Mo_3S_4FeN_3(dmpe)_3Cl_3]^+$	$+0.25 \cdot 10^{-3}$ // +1.01	
18	$[Mo_3S_4FeSPh(dmpe)_3Cl_3]^+$	$+0.16 \cdot 10^{-3}$ // +1.03	
19	$[Mo_3S_4CuCl(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.35 // +0.03	[208]
20	$[Mo_3S_4CuI(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.33 // +0.21	
21	$[Mo_3S_4CuSCN(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.35	
22	$[Mo_3S_4FeTp_3Br]$	-1.40 В отн. НКЭ // +0.52 В отн. НКЭ // +1.54 В отн. НКЭ // +1.66 В отн. НКЭ	[207]

### 1. 2. 3. 3. Магнитные свойства

Описанную диаграмму МО (рис. 60, [196]) подтверждают измерения магнитной восприимчивости для истолченных в порошок образцов монокристаллов  $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}][pts]_4 \cdot 7H_2O$  ( $M' = Fe, Ni$ ), которые дают эффективные моменты 2.78 м.б. при 2.16 К и 3.26 м.б. при 269.95 К для  $M' = Fe$  и 0.11 м.б. при 2.00 К и 1.26 м.б. при 260.70 К для  $M' = Ni$  [197,209,210]. Эти результаты согласуются с наличием двух неспаренных электронов в 14-электронном кластере  $\{Mo_3Fe\}$  и их отсутствием в 16-электронном кластере  $\{Mo_3Ni\}$ . Величины магнитной восприимчивости (рис. 61а) для  $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}][pts]_4 \cdot 7H_2O$  ( $M' = Fe, Ni$ ) были проанализированы с использованием модели векторного формализма Камбе, и экспериментальные данные были отнесены к модельному ядру  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II}$ . Такое распределение степеней окисления в основном состоянии согласуется с результатами  $^{57}Fe$ -мессбауэровской спектроскопии, в которых степень окисления атома железа в кластере  $\{Mo_3Fe\}$  равна +2.39. Из рентгеновской фотоэлектронных спектров были получены следующие значения энергий связи  $Mo\ 3d_{3/2}$  и  $Mo\ 3d_{5/2}$  для этих четырехъядерных кластеров и их трехъядерных предшественников:  $E(Mo_3) = 233.7, 230.7$  эВ;  $E(Mo_3Fe) = 233.1, 230.0$  эВ и  $E(Mo_3Ni) = 233.3, 230.3$  эВ. Тот факт, что  $E(Mo_3) > E(Mo_3M')$  указывает на перенос заряда от гетероатома металла к  $Mo_3$ , что хорошо согласуется с распределением степеней окисления  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II}$ .

Исследования ЭПР 17-электронного гетерометаллического кубанового кластера  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ , получаемого при разложении бискубанового комплекса  $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ , показывают, что комплекс парамагнитен ( $S = 1/2$ ) и сверхтонкое расщепление согласуется с  $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$  распределением степеней окисления металла в основном состоянии, в котором парамагнитный центр расположен в основном на одном из атомов молибдена. При этом  $\text{Mo}^{\text{III}}$  не фиксируется в определенном положении, но перемещается по трем молибденам со скоростью порядка  $10^7 \text{ сек}^{-1}$  [199]. Расчеты МО расширенным методом Хюккеля для акваиона  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  согласуются с большим распределением спинов на атомах Мо, как подтверждается экспериментально.

Изучалась возможность совмещения парамагнитных кубановых кластеров  $\{\text{M}_3(\text{M}'\text{L})\text{Q}_4\}^{n+}$  с органическими акцепторными молекулами с целью получения проводящих ион-радикальных комплексных солей с кооперативными магнитными свойствами. Окисление нейтрального комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  эквимолярным количеством 7,7,8,8-тетрацианохинометана **TCNQ** приводит к получению гибридной соли  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$ , являющейся первым примером комплекса на основе  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$  с переносом заряда [211]. Кластерный катион и органический анион в  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$  парамагнитны (рис. 61б), а график зависимости  $\chi_m \cdot T$  от  $T$  демонстрирует равномерное уменьшение  $\chi_m \cdot T$  при охлаждении с 300 до  $\sim 50\text{K}$ , что говорит о присутствии антиферромагнитных взаимодействий в цепях TCNQ с  $S = 1/2$ . Ниже  $\sim 50\text{K}$  присутствует только вклад от парамагнитного катиона. При охлаждении ниже  $\sim 10\text{K}$  значения  $\chi_m \cdot T$  резко падают, что говорит о наличии межмономерных антиферромагнитных взаимодействий и/или ZFS для катионов с  $S = 1$ . Напротив, для селенидного комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$  значение  $\chi_m \cdot T$  в области 20-300K практически не меняется [212], а ниже  $\sim 15\text{K}$  проявляется схожее резкое падение, что и для сульфидного комплекса. Отсутствие кооперативных магнитных взаимодействий в  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$  подтвердили также ЭПР-спектры в X-диапазоне (рис. 61в). При переходе от ядра  $\{\text{Mo}_3\text{CoS}_4\}$  к большему по размерам  $\{\text{Mo}_3\text{CoSe}_4\}$  основное состояние анион-радикала TCNQ $^-$  меняется с триплетного на синглетное. При этом происходит удлинение связей Мо-Мо и Мо-Со, а характер НОМО-орбитали меняется с (Со и Мо)-центрированного на (Со и Cl)-центрированный  $\pi^*$  в связи с обратным  $\pi$ -донированием с лиганда на металл в случае селенового комплекса.

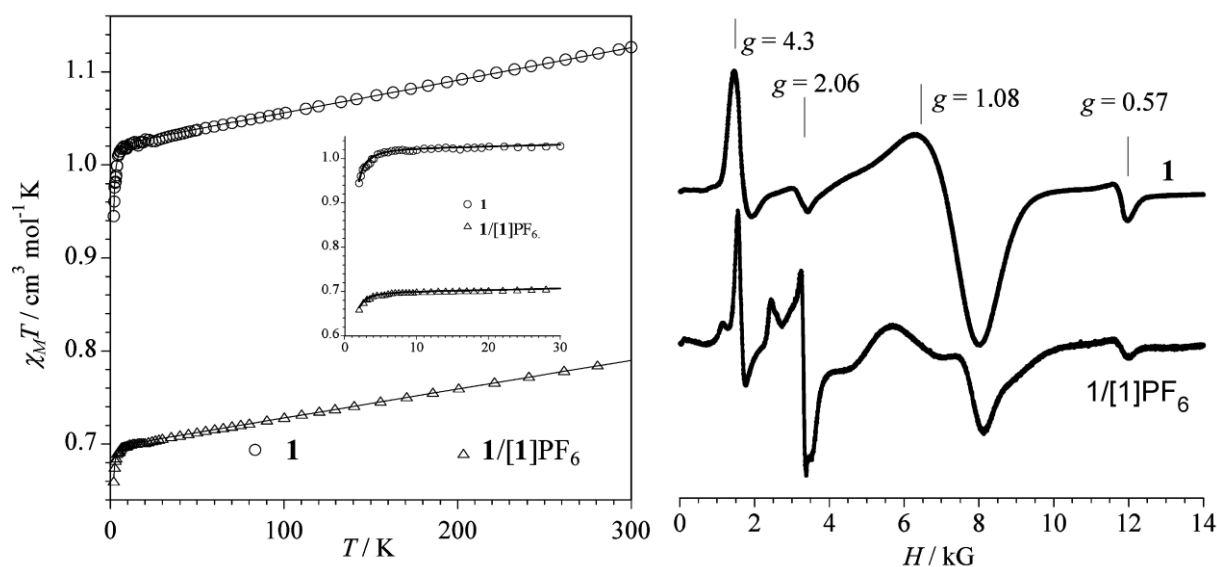


**Рис. 61.** а) Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости комплекса  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$ . Экспериментальные значения изображены в виде кружков с точкой, сплошная линия является аппроксимацией экспериментальных данных с использованием параметров  $J_1/k_B = 25\text{K}$  и  $J_2/k_B = 75\text{K}$ . Спектры ЭПР комплексов б)  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  и в)  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  при различных температурах

Было показано, что избирательное замещение координированного к кобальту атома хлора в парамагнитном комплексе  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  (15 КСЭ) со спиновым состоянием  $S = 1/2$  за счет окисления йодом приводит к образованию также парамагнитной  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$  (14 КСЭ,  $S = 1$ ) соли с почти количественным выходом. При этом замена хлора на йод не оказывает существенного влияния на структурные и электрохимические свойства системы  $\{\text{Mo}_3\text{CoS}_4\}$ . Метатезис  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$  с парамагнитным дитиолатным комплексом никеля  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  приводит к образованию гибридного соединения  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ . Отсутствие температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_m \cdot T$  для этого комплекса в диапазоне 10–300К согласуется с  $S = 1$  в кластерном катионе  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ . Наличие фрагмента  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  не влияет на парамагнетизм, поскольку происходит дисмутация анионов с образованием диамагнитного дианиона  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , а полученная гибридная соль соответствует формуле  $\{[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+\}_2\{[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}\}_2$  [211].

Были изучены магнитные свойства комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  (15 КСЭ) и его смеси с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  (14 КСЭ) (рис. 62, чистый комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  не был получен), а также комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCN}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeN}_3(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeSPh}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  [206]. При комнатной температуре значение произведения  $\chi_M \cdot T$  для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  равно примерно  $1.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$  и согласуется с триплетным основным состоянием ( $S = 1$ ). Это значение линейно уменьшается при понижении температуры, достигая значения 1.02 при 7 К, а ниже этой температуры уменьшение  $\chi_M \cdot T$  происходит более резко (0.94 при 2 К). Подобное поведение согласуется с триплетным состоянием. Комплексы с другими лигандами при атоме железа ведут себя аналогично. Магнитное поведение редокс пары  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}\}^{4+/5+}$  - смеси комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  демон-

стрирует аналогичный вид зависимости  $\chi_M \cdot T \sim T$  с меньшими значениями  $\chi_M \cdot T$ , что ожидаемо для смеси соединений со значениями  $S = 1$  и  $S = 1/2$ , соответственно.



**Рис. 62.** Слева: температурная зависимость продукта  $\chi_M \cdot T$  для комплекса **1**  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и его смеси с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  **1**/**[1]PF<sub>6</sub>**. Сплошная линия представляет собой аппроксимацию экспериментальных значений. На вставке показана область низких температур. Справа: ЭПР спектр в X-диапазоне поликристаллических образцов **1** и смеси **1**/**[1]PF<sub>6</sub>** при 4.5 К

Спин основного состояния комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}\}^{4+/5+}$  подтверждается также ЭПР спектрами в X-диапазоне. Спектры комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeX}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  ( $X = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{N}_3$  и  $\text{SPh}$ ) доказывают  $S = 1$ . Спектр смеси  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  схож со спектром чистого нейтрального комплекса за исключением дополнительного анизотропного сигнала с центром  $g = 2.06$  из-за присутствия комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  с  $S = 1/2$  [206].

### **1. 3. Гибридные соединения и материалы на основе трехъядерных кластеров**

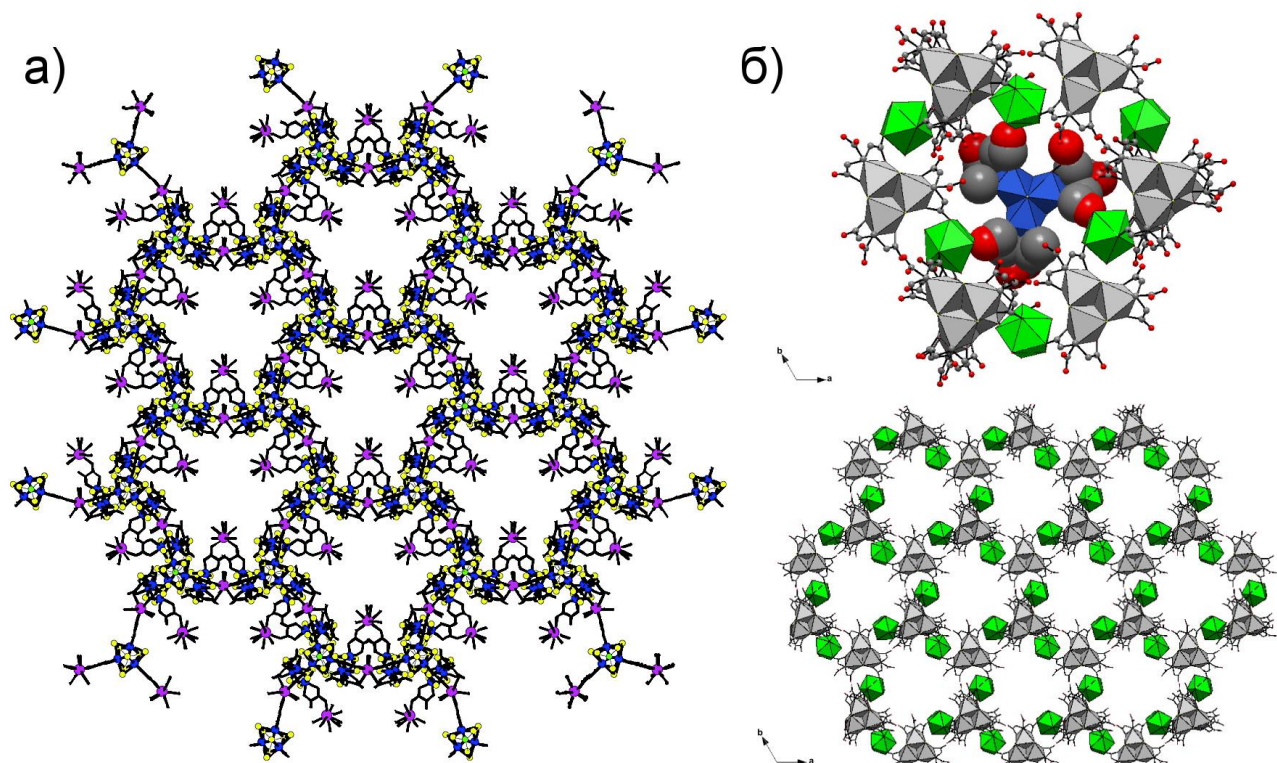
#### **1. 3. 1. Координационные полимеры и наноразмерные комплексы с лантаноидами и актиноидами**

Треугольные халькогенидные кластеры  $\{\text{M}_3\text{S}_7\}$  могут использоваться в качестве строительных блоков для построения 2D и/или 3D каркасов. К примеру, было показано, что комплекс  $[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  выступает в качестве строительного блока с образованием наноразмерных комплексов и координационных полимеров с редкоземельными металлами и  $\text{Th}^{4+}$  [213]. Атомы вольфрама кластерного ядра  $\{\text{W}_3\text{S}_7\}$  бидентатно координируются оксалатными лигандами, у каждого из которых имеются два вакантных координационных места, доступных для образования мостиков и создания расширенных структур. Лиганды  $\text{S}_2$  в кластерном ядре  $\{\text{W}_3\text{S}_7\}$  участвуют в специфических невалентных взаимодействиях и в значительной степени влияют на упаковку. Соединения  $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\text{Br} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученные при взаимодействии



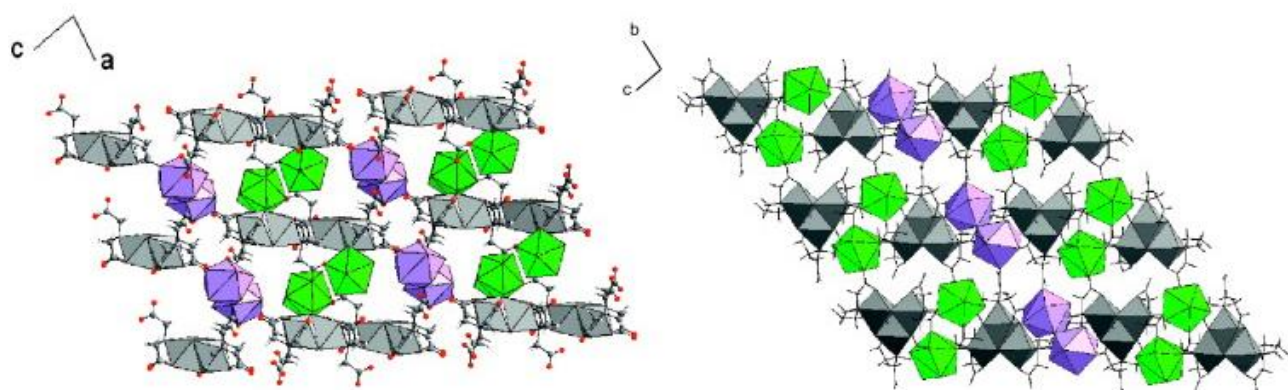
$[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  с  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в воде при комнатной температуре, имеют слоистую структуру с большими (около 1.8 нм) сотообразными порами, которые заполнены молекулами воды и ионами лантанидов, в  $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (рис. 63а). Реакции с ионами меньшего радиуса  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  приводят к образованию дискретных наноразмерных комплексов  $[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$  (расстояние между самыми отдаленными частями молекулы около 3.2 нм), которые далее объединяются в зигзагообразные цепочки посредством специфических контактов  $\text{S}_2\cdots\text{Br}^-$ , образуя соединения со стехиометрией  $\text{K}[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Th}^{4+}$  образует наноразмерный дискретный  $\text{K}_2[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3)_4\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 14.33\text{H}_2\text{O}$  (расстояние между самыми отдаленными частями молекулы около 2.7 нм), в котором два атома тория связаны через две гидроксильные группы с образованием фрагмента  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ , и каждый Th дополнительно координирует пять молекул воды и два монодентатных кластерных лиганда  $[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ . Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 2-300 К показывают слабые антиферромагнитные взаимодействия между атомами двух лантанидов для соединений  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

При взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$  (**Hnta** = дважды депротонированная нитрилотриуксусная кислота) с  $\text{LaCl}_3$  при комнатной температуре получено соединение состава  $\text{La}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , имеющее слоистое строение [214]. Асимметричный блок содержит четыре независимых аниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ , три из которых непосредственно связаны карбонильными кислородами карбоксилатных групп лиганда с катионами  $\text{La}^{3+}$  с образованием двумерного каркаса. Стекинг двумерных слоев приводит к образованию 3D-каркаса через водородные связи между молекулами воды и протонированными карбоксильными группами Hnta. Полученная гексагональная сеть (рис. 63б) содержит большие каналы (около 12 Å в диаметре), заполненные некоординированными анионами  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ , которые можно рассматривать в качестве гостевого компонента.



**Рис. 63.** а) Проекция структуры  $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  вдоль  $c_{\text{hex}}$ . Диаметр расширенных пор составляет около 9 Å. б) Структурные блоки комплекса  $\text{La}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействие гость-хозяин между  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$  и катионами  $\text{La}^{3+}$  (сверху) и вид одного слоя в плоскости a,b, демонстрирующий наличие шестиугольных полостей (снизу)

В гидротермальных условиях из тех же реагентов был выделен продукт другого состава  $\text{La}_2\text{Cl}[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  (**nta** – нитрилотриуксусная кислота) (рис. 64, [215]). Однако в структуре полученного соединения отсутствуют каналы и полости.



**Рис. 64.** Вид кристаллической структуры комплекса  $\text{La}_2\text{Cl}[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  вдоль плоскостей a,c (а) и b,c (б), показывающий взаиморасположение фрагментов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$  и ионов  $\text{La}(\text{III})$ . Серые полиэдры — Mo, зеленые — Cl, фиолетовые — La

### 1. 3. 2. Гибридные материалы на основе кластеров $\{Mo_3S_4\}$ и мезопористого оксида кремния

Путем функционализации мезопористого оксида кремния посредством адсорбции комплекса  $[Mo_3S_4(dmpe)_3(MPTES)_3]PF_6$  (**MPTES** = (3-меркаптопропил)триэтоксисилан) (рис. 65) двумя различными способами были получены гибридные системы: 1) *in situ* соосаждением кластера и тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в качестве смешанных источников кремния в присутствии поверхностно-активного вещества (бромида цетилтриметиламмония, рис. 16); и 2) стандартная иммобилизация кластера на поверхности мезопористого диоксида кремния МСМ-41 [216]. Химическая и структурная целостность кластерного комплекса сохраняется в материалах, полученных обоими способами. В зависимости от способа инкорпорации, иммобилизация трехъядерного кластера происходит внутри кремниевой матрицы (при *in situ* нанесении) или на поверхности. В случае обычного нанесения полученные материалы имеют упорядоченную мезопористую структуру с узким распределением пор по размерам. Материалы, полученные *in situ* с использованием метанола в качестве со-растворителя, имеют разупорядоченную структуру с порами в диапазоне от микро- до мезопор из-за неполной экстракции поверхностно-активного вещества. Различные физико-химические методы подтвердили, что полученные материалы с различными количествами  $[Mo_3S_4(dmpe)_3(MPTES)_3]PF_6$ , имеют площади поверхности больше, чем  $700 \text{ м}^2/\text{г}$  и содержат неизменный кластер в их структуре. Интерес к подобным материалам во многом связан с каталитической активностью трехъядерных и гетерометаллических кубановых кластеров  $\{M_3M'Q_4\}$  и возможностью создания новых гетерогенных катализаторов. Например, было показано, что введение меди (I) в материалы, полученные как обычным нанесением, так и *in situ* самосборкой, приводит к образованию гибридных материалов, содержащих кубановые кластеры  $\{Mo_3CuS_4\}$ , которые, как упоминалось выше, активны в реакциях циклопропанирования [103,107].

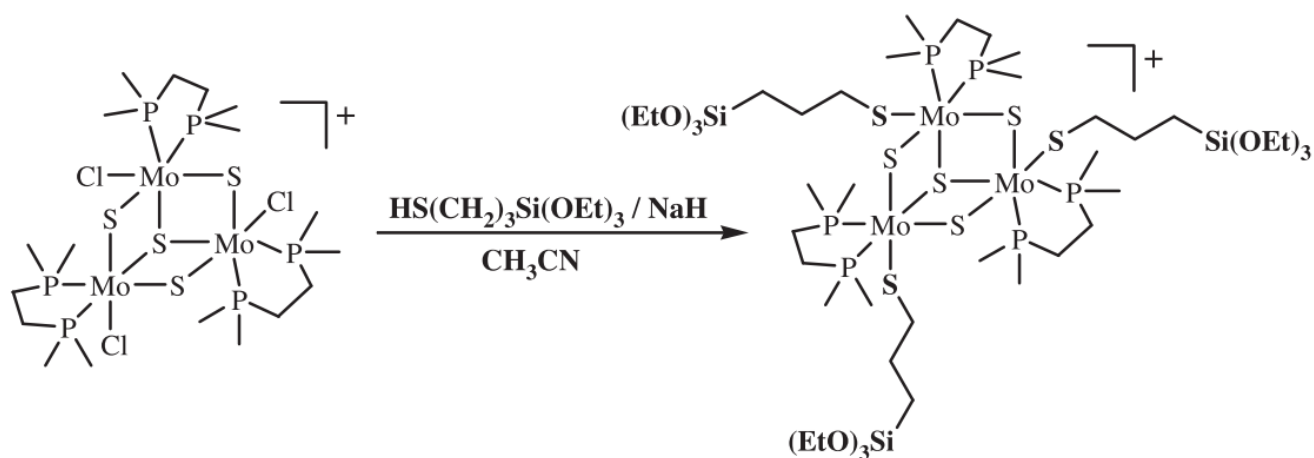


Рис. 65. Рис. синтеза  $[Mo_3S_4(dmpe)_3(MPTES)_3]PF_6$  (MPTES = (3-меркаптопропил)триэтоксисилан)

### 1. 3. 3. Гибридные соединения кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и полиоксометаллатов (ПОМ)

В результате агрегации трехъядерных кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с монолакунарными производными анионов типа Кеггина  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  и Доусона  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  были получены и структурно охарактеризованы в виде  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  солей наноразмерные гибридные кластеры  $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  и  $[(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{14-}$ . Центральное ядро состоит из двух фрагментов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}^{4+}$  (рис. 66), соединенных посредством двух мостиковых  $\text{OH}^-$  групп (в цис-положении по отношению к  $\mu_3\text{-S}$ ). Эти крупные кластеры стабильны в растворах при pH от 1 до 7 и количественно превращаются в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в более кислых средах [217].

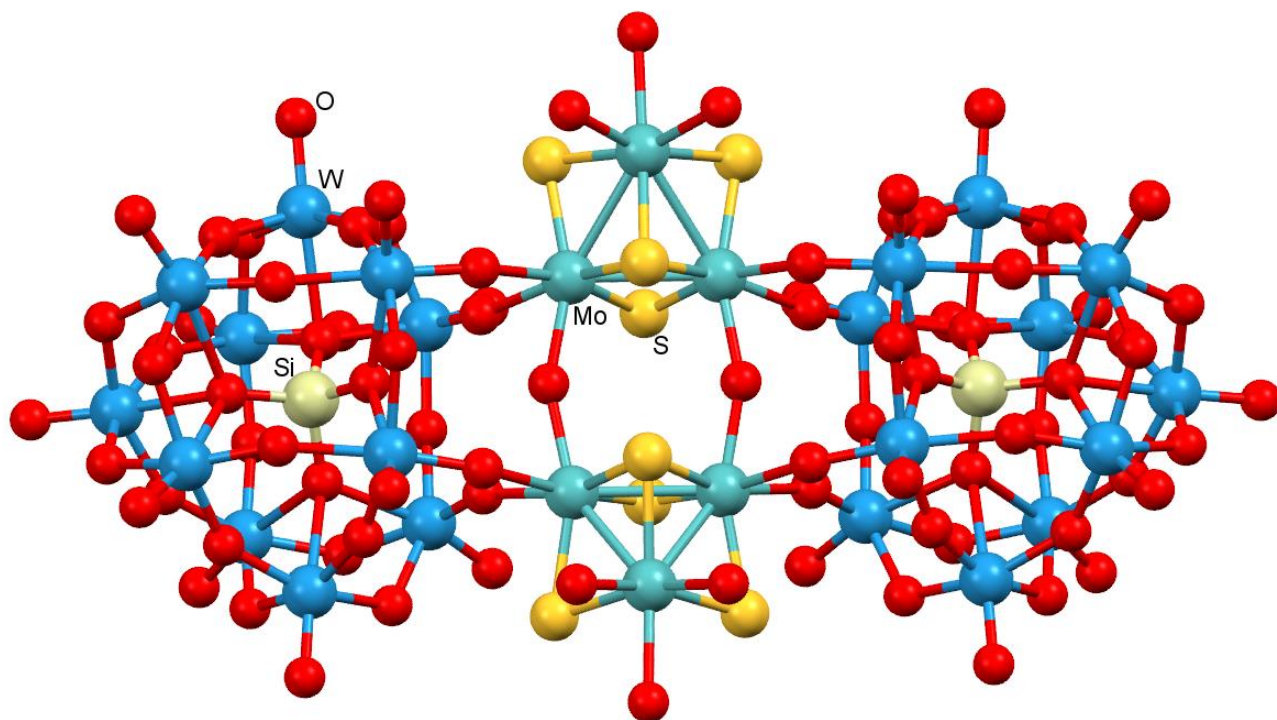


Рис. 66. Структура гибридного комплексного аниона  $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$

Реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$  приводит к образованию гибридного комплекса  $[(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5)_2]^{12-}$ , в котором два фрагмента  $\{\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}^{5-}$  образуют сэндвич с  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}^{4+}$  между ними [218]. Супрамолекулярный димерный комплекс состоит из двух таких сэндвичевых единиц, удерживаемых вместе водородными связями между концевыми гидроксогруппами фрагмента ПОМ и координированными молекулами воды, а также из-за контактов  $\text{S}\cdots\text{S}$  между двумя кластерными ядрами  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ . Димерный комплекс может координировать одну группу  $\{\text{AsOH}\}^{2+}$  с образованием родственного аниона  $[(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{34})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5)_2]^{14-}$ . Электронные спектры последнего показывают, что в растворе существует равновесие между димерной и мономерной формой с  $K_{d(2)} \sim 800$ .

Взаимодействие катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  с  $[(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{34})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5)_2]^{14-}$  приводит к образованию комплексов  $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{34})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5)_2]^{12-}$

и  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{As}_2\text{W}_9\text{O}_{34})(\text{H}_4\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5)]_2\}^{13-}$ , соответственно. В серебряном комплексе  $\text{Ag}^+$  имеет уникальное координационное окружение из двух атомов серы двух фрагментов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , двух атомов кислорода и одного центрального атома мышьяка  $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ . При этом ион  $\text{Ag}^+$  внедряется в комплекс количественно в две последовательные стадии с  $K_1 = 4.1 \cdot 10^6$  и  $K_2 = 2,3 \cdot 10^5$ .

Порфириноподобный комплекс  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_4]^{16-}$  был получен из эквимольных количеств  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$  в диапазоне pH 1 - 5. Согласно структурным данным, размер циклического аниона составляет  $16 \times 30 \text{ \AA}$ , в нем имеется внутренняя полость  $4,4 \text{ \AA}$  в диаметре из 12  $\mu_2\text{-S}$  атомов [219].

Было описано уникальное семейство гибридных полиоксометаллатов с включенными халькогенидными кластерами, в котором стандартный строительный блок  $\{\text{W}_3\text{O}_4\}^{10+}$  заменяется топологически подобными фрагментами халькогенидных кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  и  $\{\text{Mo}_3\text{S}_2\text{O}_2\}^{4+}$ . Это семейство включает в себя комплексы  $[\text{EW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ),  $[\text{TeW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{8-}$  и  $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$ . Внутренние сульфидные лиганды образуют новый центр координации для "мягких" ионов металлов: было показано, что  $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$  взаимодействует с  $\text{Cu}^+$  с образованием нового гетерометаллического кластера  $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$ , который содержит металлы в степенях окисления  $\text{W}^{+6}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Cu}^+$  [220,221].

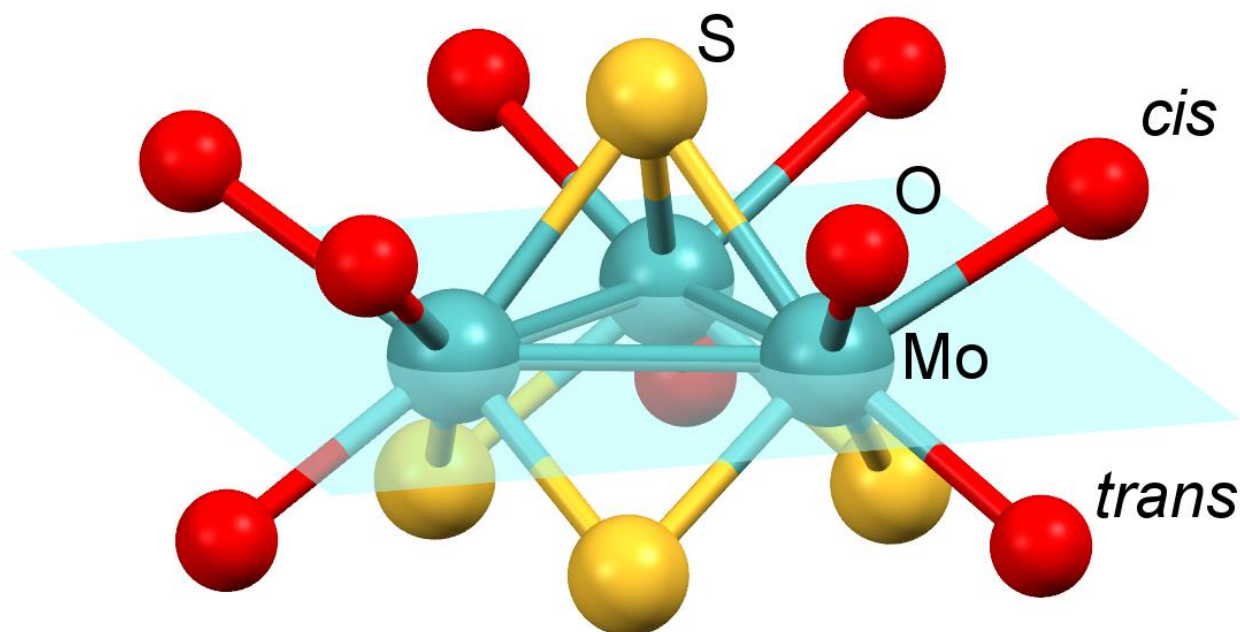


## 1. 4. Реакционная способность и кинетические данные

### 1. 4. 1. Реакционная способность аква-комплексов

#### 1. 4. 1. 1. Реакции обмена и замещения воды в комплексах $\{M_3Q_4\}_{aq}$

Методом ЯМР на ядрах  $^{17}O$  для комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  было показано, что молекулы воды, координированные транс- по отношению к шапочной сере (рис. 67), обмениваются примерно в  $10^5$  раз медленнее, чем  $H_2O$  в цис-позиции к шапочной сере и, соответственно, транс- к мостиковой сере. Предполагается, что образуется сопряженное основание  $[Mo_3S_4(H_2O)_8(OH)]^{3+}$ , и величина  $K_a$  образования этого основания оказалась равна 0.18 М (25°C,  $I = 2.00$  М  $LiClO_4$ ) [222].



**Рис. 67.** Строение комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ , проекция в плоскости  $\{Mo_3\}$  демонстрирует разделение кислорода аква-лигандов на цис- и транс- по отношению к  $\mu_3$ -мостиковой сере

Изучено замещение координированной воды на тиоцианат для серии катионов  $[M_3O_xQ_{4-x}(H_2O)_9]^{4+}$ ,  $M = Mo, W$ ;  $Q = O, S, Se$ . При замещении одной молекулы воды установлено, что: замена  $\mu_3$ -O на  $\mu_3$ -S и затем на  $\mu_3$ -Se при переходе от  $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$  к  $[Mo_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$  снижает скорость замещения воды в цис-позиции на 6 (для S) и 11 (для Se) порядков. Однако, замена  $\mu_2$ -мостиковых лигандов ( $\mu_2$ -O на  $\mu_2$ -S и затем на  $\mu_2$ -Se) повышает скорость замещения, на 10 (для S) и 20 (для Se) порядков для каждого мостикового атома [223]. При изучении реакции замещения воды в  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  на хлорид определена константа образования  $[Mo_3S_4(H_2O)_8Cl]^{3+}$ , равная всего лишь  $3.0 M^{-1}$ , что можно объяснить очень слабыми донорными свойствами хлорида по отношению к молибдену в водной среде.

Реакции замещения на кластерах типа  $Mo_3S_7$  изучены гораздо в меньшей степени. Установлено, что при замещении координированной воды в аква-комплексе  $[Mo_3S_7(H_2O)_6]^{4+}$  на ион

галогена константы скорости не зависят от pH и равны  $1.8310^{-4} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  для  $\text{Cl}^-$  и  $2.0710^{-4} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  для  $\text{Br}^-$ . Полученные данные согласуются с предположением о замещении воды в цис-положении к  $\mu_3\text{-S}$  в одну стадию с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [224].

#### 1. 4. 1. 2. Реакции обмена и замещения воды в комплексах $\{\text{M}_4\text{Q}_4\}_{\text{aq}}$ и $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}_{\text{aq}}$

Реакции замещения в кубановых кластерах  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$  ( $n = 4$  или  $5$ ) проходят намного медленнее. Были изучены реакции замещения воды на тиоцианат в этих кластерах [225]. В случае  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$  ( $\text{Mo}^{\text{III}}_4$ ) при более, чем десятикратном избытке  $\text{NCS}^-$ , реакция на первой стадии имеет  $k_{\text{eq}} = k_f[\text{NCS}^-]/4 + k_b$ , а константы прямой ( $k_f$ ) и обратной ( $k_b$ ) реакций равны, соответственно,  $k_f = 1.95 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$  и  $k_b = 1.44\cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ . На второй стадии (независимо от  $[\text{NCS}^-]$ ) происходит связевая изомеризация тиоцианата в изотиоцианат,  $k_{\text{isom}} = 3.6\cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ . В случае комплекса  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  ( $\text{Mo}^{\text{III}}_3\text{Mo}^{\text{IV}}$ ) замещение проходит более медленно из-за двух конкурирующих процессов. На первой стадии с  $k_{1f} = 0.116 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$  происходит замещение в треугольнике  $\text{Mo}^{\text{III}}_3$ , а на второй стадии — при "гетероатоме"  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ,  $k_{2f} = 0.0166 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ . Как для комплексов с зарядом  $4+$ , так и  $5+$  скорость реакций замещения не зависят от pH, а замещение на  $\text{Cl}^-$  термодинамически менее выгодно. Из сравнения констант скоростей реакций замещения на тиоцианат и хлорид на кластере с зарядом  $+5$  сделан вывод о том, что рассматриваемые реакции происходят по механизму диссиативного обмена  $I_d$ .

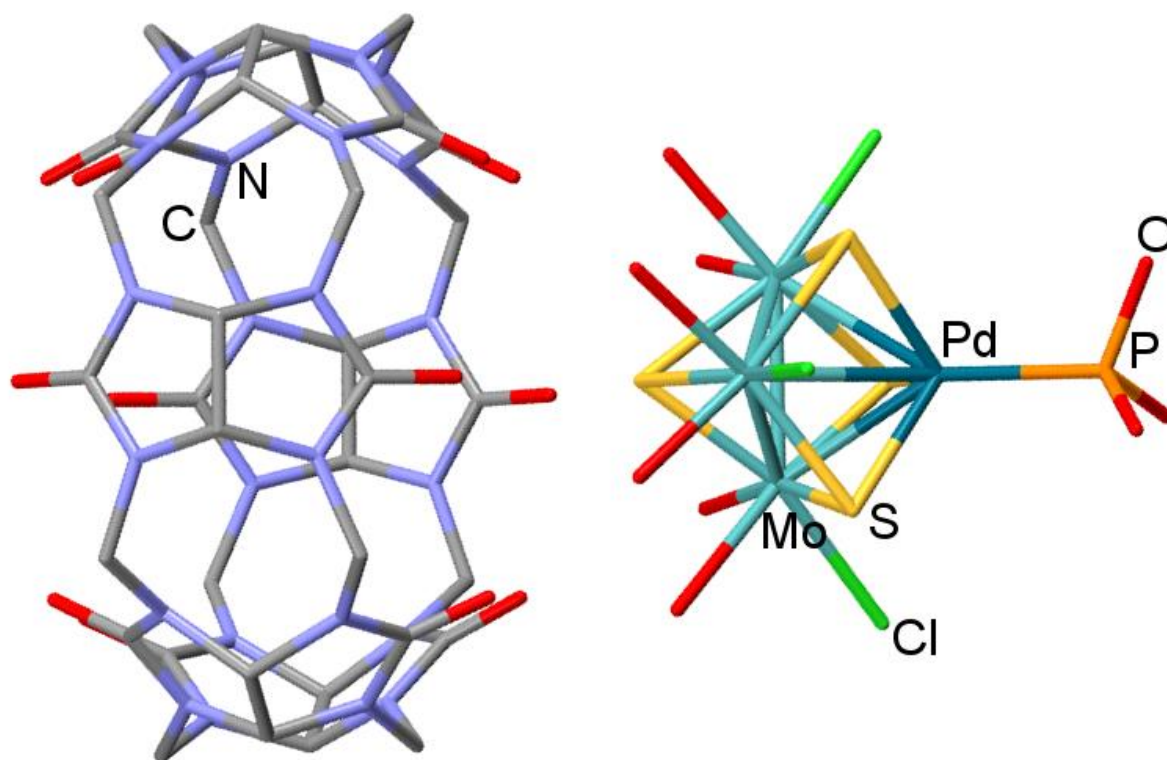
Были проведены кинетические исследования замещения воды у атома никеля в  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  на 7 различных лигандах. Константа скорости реакции (в  $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) максимальна для 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантиана (119) и уменьшается далее  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3^{3-}$  (58),  $\text{NCS}^-$  (44),  $\Gamma$  (32.3),  $\text{Br}^-$  (14.6),  $\text{Cl}^-$  (9.4) к  $\text{CO}$  ( $0.66 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ). Во всех случаях, кроме реакции с монооксидом углерода, предполагается диссоциативный механизм  $I_d$  [226]. С помощью  $^{17}\text{O}$  ЯМР-спектроскопии было установлено, что константа скорости обмена воды при атоме никеля не превышает  $10^3 \text{ c}^{-1}$ .

При взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $\text{Cr}(\text{II})$  диспропорционирует на  $\text{Cr}(0)$  и  $\text{Cr}(\text{III})$ ) образуется неустойчивый на воздухе  $[\text{Mo}_3\text{CrS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ . Исследование кинетики замещения координированной воды на  $\text{NCS}^-$  показало, что, во-первых, замещение при атоме  $\text{Cr}$  протекает с  $k = 25.2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ , что говорит о достаточной лабильности (для чрезвычайно лабильного  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $k \sim 10^9 \text{ c}^{-1}$ , а для инертного  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $k \sim 10^{-6}\cdot\text{c}^{-1}$ ), т.е. лабильность иона  $\text{Cr}^{3+}$  сильно возрастает в присутствии трех  $\mu_2$ -сульфидов. Во-вторых, скорость реакции замещения зависит от  $[\text{H}^+]^{-1}$ , что указывает на участие второй молекулы воды при атоме хрома (наличие сопряженного основания). Следовательно, принимая во внимание нетипичное к.ч. = 5, при атоме хрома в кластере должно находиться три молекулы воды [227].

Аква-комплекс  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  не взаимодействует с металлическими  $\text{Pd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  или  $\text{Hg}$ , в то время как все эти металлы реагируют более или менее легко с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в одних

и тех же условиях [228]. В случае  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  перенос заряда от гетерометалла в низкой степени окисления менее благоприятен, чем для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . По этой причине зарядовое состояние атома Pd в кластере  $\{\text{W}_3\text{S}_4\text{Pd}\}$ , полученном взаимодействием аквакомплекса с  $\text{PdCl}_2$  в присутствии восстановителя, ближе к  $\text{Pd}^0$ . Это влияет на его способность координировать различные лиганды. Так, например, замещение  $\text{Cl}^-$  при взаимодействии  $[\text{W}_3(\text{PdCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  с различными P- или As-содержащими лигандами ( $\text{L} = \text{HP}(\text{OH})_2, \text{P}(\text{OH})_3, \text{PhP}(\text{OH})_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{OH}), \text{PPh}_3, \text{As}(\text{OH})_3$ ) приводит к образованию  $[\text{W}_3(\text{PdL})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Реакции идут достаточно медленно, что позволило исследовать их методом ЭСП.

Было обнаружено, что аква-комплексы  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}^{4+}_{\text{aq}}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{M}' = \text{Pd}, \text{Ni}$ ) могут стабилизировать при координации к гетерометаллу (рис. 68) нестабильные пирамидальные (*p*) формы фосфорноватистой  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и фосфористой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  кислот [229–232].



**Рис. 68.** Строение супрамолекулярного аддукта с кукурбит[6]урилом  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{PdP}(\text{OH})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]_2[(\text{H}_2\text{O})_2\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}]\}^{2+}$ , содержащего координированную форму  $\text{P}(\text{OH})_3$  [229].

Атомы водорода не показаны для ясности

При взаимодействии комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с избытком  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в водном растворе (2M  $\text{Hpts/Lipts}$ ,  $\text{pts}^-$  – пара-толуолсульфонат) происходит образование комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{HP}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_9]$  [233]. Двухфазная кинетика процесса указывает на наличие интермедиата, строение которого, однако, не удалось определить спектроскопически. Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{HP}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_9]$  является единственным продуктом реакции, а таутомеризация фосфорноватистой кислоты в пирамидальную форму происходит только при Pd, а Mo центры не



участвуют в процессе, что согласуется с меньшей лабильностью Мо-центров. Интересно, что константы скорости обеих стадий показывают зависимость первого порядка по отношению к  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , что свидетельствует о стабилизации одной  $p\text{-H}_3\text{PO}_2$  и требует участия еще двух молекул  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , по одной на каждой стадии. Значения констант скоростей второго порядка  $k_1 = (12.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  и  $k_2 = (2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  не зависят от концентрации  $\text{H}^+$  (в диапазоне 0.5-2.0 М), следовательно, значительный вклад в скорость реакции вносят только исходные реагенты. Реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  демонстрирует аналогичную кинетику, хотя второй этап происходит в условиях обратимого равновесия, в соответствии с низкой реакционной способностью никелевого комплекса. Значения констант скоростей  $k_1 = (2.38 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ ,  $k_{2\text{forw}} = (1.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  и  $k_{2\text{rev}} = (1.76 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ . Предполагаемый согласно спектроскопическим исследованиям и DFT-расчетам механизм включает в себя замещение координированной к Pd-центру воды по классическому ассоциативному механизму Эйгена-Уилкинса с последующей таутомеризацией координированной кислоты (рис. 69) [233,234].

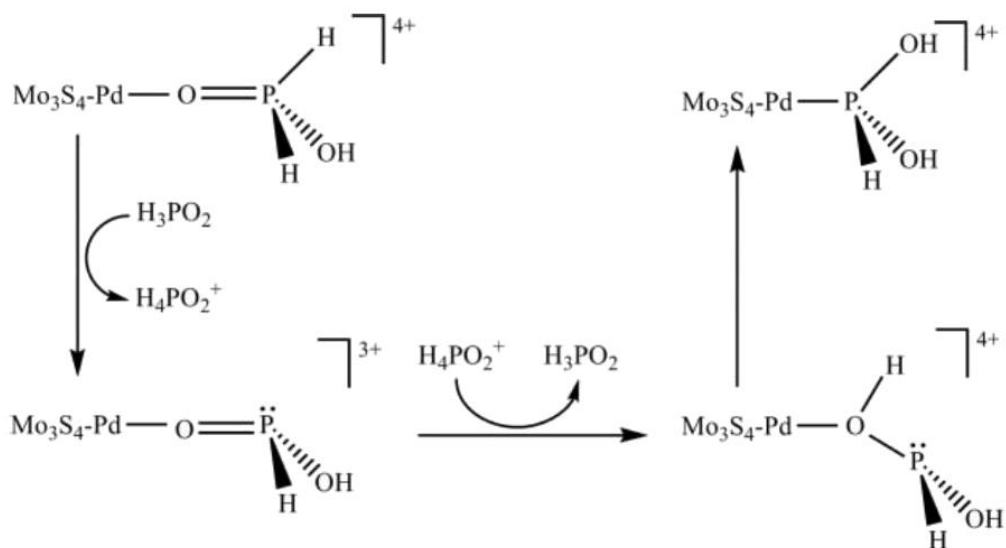


Рис. 69. Предполагаемый механизм таутомеризации Pd-координированной  $t\text{-H}_3\text{PO}_2$

При изучении взаимодействия комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) в аналогичных условиях с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  было установлено, что реакция не приходит к завершению, поэтому экспериментальные условия были изменены. Было обнаружено, что образование кластеров, содержащих  $p\text{-H}_3\text{PO}_3$ , происходит в условиях равновесия и процесс смещается в сторону образования продукта при увеличении кислотности, поэтому дальнейшие исследования проводились в присутствии не 2, а 4 М  $\text{Hpts/Lipts}$ .

Как и при реакции с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  описывается двухфазной кинетикой. Константа скорости 1 стадии не зависит от концентраций  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{Hpts}$  и равна  $k_1 = (7.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ . Вторая стадия происходит в условиях обратимости. Прямая и обратная константы скорости не зависят от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , но они показывают зависимость

первого порядка от концентрации  $\text{Hpts}$  и равны  $k_{2f} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  и  $k_{2b} = (6.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ . Эти данные согласуются с предыдущими наблюдениями для той же реакции в 4 М  $\text{HCl}$  [231]. Для никелевого комплекса константа скорости первой стадии также не зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{Hpts}$  и равна  $k_1 = (7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ . Константу второй стадии определить не удалось.

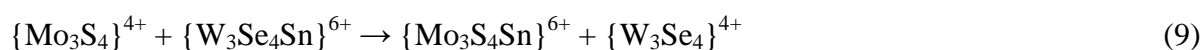
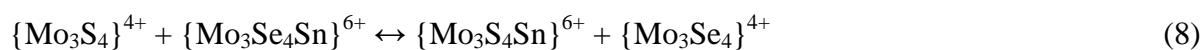
Механизм реакции с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  схож с описанным для взаимодействия с фосфорноватистой кислотой. На первой стадии происходит замена аква-лиганда при гетерометалле по классическому ассоциативному механизму Эйгена-Уилкинса. Зависимость скорости второй стадии от концентрации  $\text{Hpts}$ , но не от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  отличается от описанного для  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , таутомеризация которой описывается зависимостью первого порядка по  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и рассматривается как результат скорость-определяющей стадии переноса протона от второй молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Однако такая зависимость не была обнаружена при взаимодействии  $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  [234] и это было объяснено как следствие смены лимитирующей стадии на изомеризацию интермедиата с  $O$ -координированной  $p$ - $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Этим же можно объяснить экспериментальные наблюдения для реакции между  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

#### 1. 4. 1. 3. Реакции образования кубановых кластеров "3+1"

Металлическое железо реагирует с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в растворе  $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$  с образованием неустойчивого на воздухе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  [210,235]. Реакция, согласно кинетическим и спектроскопическим данным, протекает через пероксидный интермедиат  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  [236]. Атом железа в кластере не проявляет тенденции к координации  $\text{CO}$  или фосфина  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3^{3-}$  [226]. В солянокислых растворах в результате быстрой (2-3 мс) реакции происходит образование достаточно прочного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  ( $K = 560 \text{M}^{-1}$ ) [210].

Была изучена кинетика реакций присоединения  $\text{Cu}^+$  (получаемой восстановлением  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  источником хрома(II) или образуемой *in situ* воздействием  $\text{HClO}_4$  на медную стружку) к  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Реакции имеют первый порядок по каждому реагенту. Предполагается, что первой скоростью-определяющей стадией является связывание иона  $\text{Cu}^+$  только с одним из мостиковых атомов серы,  $k(\text{Mo}) = 980 \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ;  $k(\text{W}) = 1820 \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . На второй стадии происходит быстрая переориентация с координацией двух оставшихся сульфидных мостиков с образованием  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ , а скорость не зависит от  $[\text{Cu}^+]$  [237].

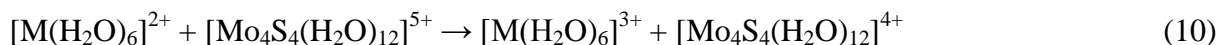
Были изучены реакции обмена координированного  $\text{Sn}^{\text{II}}$  между аква-комплексами с различными металлами и халькогенами (например, ур. 8, 9). Было определено, что сродство различных кластеров к  $\text{Sn}^{\text{II}}$  уменьшается в ряду  $\text{Mo}_3\text{S}_4 > \text{Mo}_3\text{Se}_4 > \text{W}_3\text{Se}_4 > \text{W}_3\text{S}_4$  [238,239].



Константа равновесия для реакции между молибденовыми аква-комплексами (ур. 8)  $K = 4.0(9)$ . Значение константы образования комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$   $K > 10^2 \text{ M}^{-3}$  при  $[\text{Cl}^-] \leq 0.05 \text{ M}$ .

#### 1. 4. 1. 4. Реакции восстановления

Кинетика восстановления  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+/4+}$  с помощью  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  или  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ур. 10) подчиняется закону первого порядка в условиях большого избытка восстановителя. Для этого процесса был предложен внешнесферный механизм переноса электронов со значениями  $k = 24.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (V) и  $0.611 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (Cr) [240].



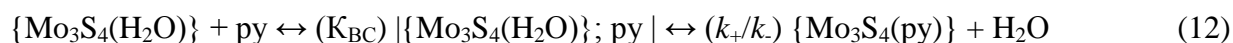
Взаимодействие аквакомплексов  $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  (Q = S, Se, S/Se) в растворе  $\text{Hpts}$  с водорастворимым фосфином  $\text{PR}_3^{3-}$  (R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) (ур. 11) приводит к образованию  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , при этом константа скорости зависит от pH:  $k = k_1[\text{H}^+] + k_{-1}[\text{H}^+]^{-1}$ . Процесс протекает с участием как протонированной по  $\mu$ -S<sub>2</sub> формы ( $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{HS}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{5+}$ ), так и сопряженного основания (то есть,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$ ), с  $k_1 = 3.14(15) \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$  и  $k_{-1} = 2.78(48) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , соответственно. Для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  константы равны  $k_1 = 19.0(13) \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$  и  $k_{-1} = 40(4) \text{ c}^{-1}$ , а для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  с  $\mu$ -SSe  $k_a = 1.48(4) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [224].



#### 1. 4. 2. Реакционная способность других комплексов

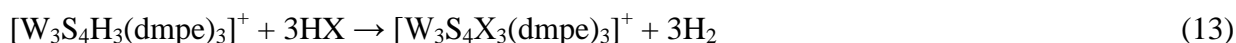
##### 1. 4. 2. 1. Реакции замещения в комплексах $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$

Замещение молекулы воды в комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  на N-донорные лиганды было изучено методом остановленного потока [241]. Взаимодействие с избытком пиридина приводит к замещению воды с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{py})]$ , сопровождаемому гораздо более медленными (на 2-3 порядка) реакциями, вероятно, с частичной декоординацией и замещением мостикового dtp лиганда, а продуктом взаимодействия является комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{py})_3]^+$ . В кластере  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  для замещения доступна только одно лабильное положение, транс- к  $\mu$ -S. Поэтому взаимодействие можно описывать как простое замещение воды на пиридин (ур. 12) без учета сопряженного основания или статистической кинетики. Закон скорости:  $k_{\text{obs}} = k + k_+K_{\text{BC}}[\text{py}]/(1 + K_{\text{BC}}[\text{py}])$ , где  $K_{\text{BC}}$  - константа равновесия комплексообразования во внешней сфере (между кластером и входящим пиридиновым лигандом) =  $350 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_+$  - константа первого порядка для координации пиридина из внешнесферного интермедиата =  $0.49 \text{ c}^{-1}$ . При проведении реакции в координирующих растворителях (ацетонитрил или метанол), вода сначала замещается на растворитель, а  $K_{\text{BC}} = 380$  и  $370 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_+ = 3.1$  и  $3.3 \text{ c}^{-1}$  для  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , соответственно.



Из экспериментальных данных, полученных при варьировании температуры, по уравнению Эйринга  $k = k_B T/h \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$  были вычислены параметры термической активации. Процесс замещения на пиридин протекает при сильно отрицательных значениях энтропии активации и с довольно низкой  $\Delta H^\ddagger$ , что свидетельствует об ассоциативном характере процесса активации [242]. Полученные результаты отличаются от имеющихся данных параметров активации для замещения/обмена воды в транс-положении (рис. 67) в кластере  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , которые свидетельствуют о диссоциативном механизме активации с участием сопряженного основания.

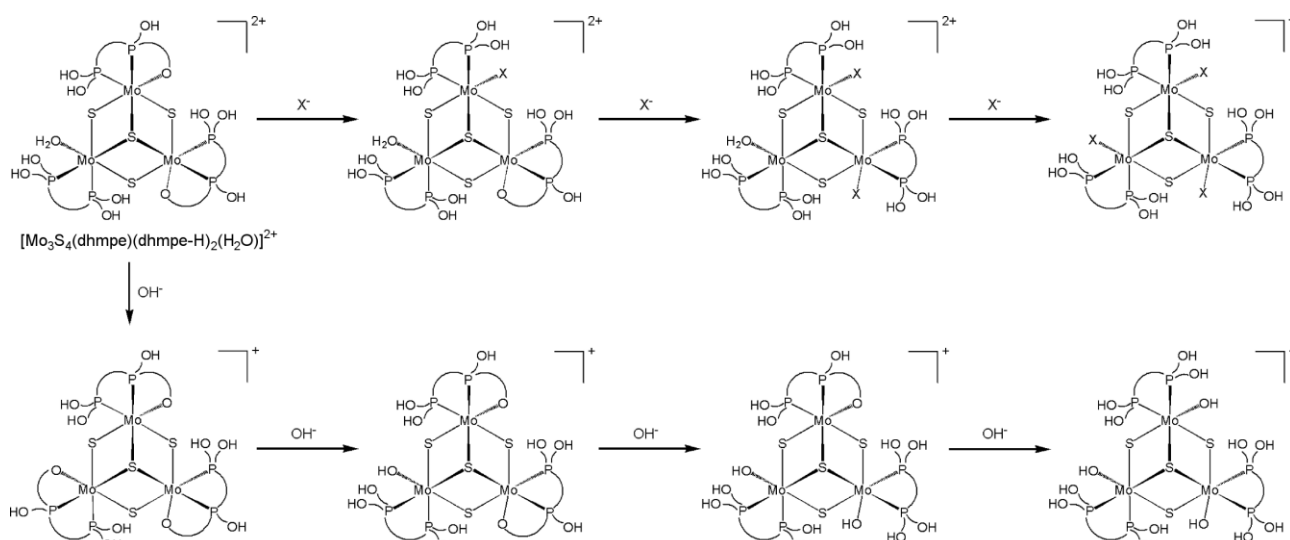
Кинетические исследования взаимодействия  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  (ур. 13) в некоординирующем растворителе, например, в дихлорметане, с избытком кислоты НХ (X = Cl, CF<sub>3</sub>COO, BF<sub>4</sub>) показали, что в условиях псевдо-первого порядка реакция происходит в три стадии, которые могут быть интерпретированы как соответствующие последовательные процессы замещения координированных гидридов на анионы Cl<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> или BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Константы скорости третьей стадии зависят от природы кислоты и равны  $(4 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  для HCl,  $11.9 \pm 0.6 (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  для HBF<sub>4</sub>, а в случае CF<sub>3</sub>COOH константу определить не удалось, поскольку время реакции гораздо больше, чем позволяет техника stopped-flow. Для первых двух реакций всегда наблюдается зависимость второго порядка по концентрации кислоты, а константы (в  $\text{M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ) равны  $k_1 = (2.41 \pm 0.06) \cdot 10^5$  и  $k_2 = (1.03 \pm 0.03) \cdot 10^4$  для HCl,  $k_1 = (8.0 \pm 0.4) \cdot 10^4$  и  $k_2 = (1.11 \pm 0.06) \cdot 10^4$  для HBF<sub>4</sub> и  $k_1 = 17.3 \pm 0.2$  и  $k_2 = 0.21 \pm 0.01$  для CF<sub>3</sub>COOH, соответственно. При проведении экспериментов в условии дефицита кислоты, напротив, наблюдается одна кинетическая стадия с зависимостью первого порядка по кислоте [243].



Теоретические расчеты показывают, что роль молекул НХ состоит в формировании аддуктов W-H ... H-X ... H-X, которые преобразовываются в W-X, H<sub>2</sub> и НХ<sub>2</sub><sup>-</sup> через водородные интермедиаты на скорость-определяющей стадии. Аналогичным образом с кислотами НХ взаимодействует кубановый гидридный кластер  $[\text{W}_3\text{Pd}(\text{CO})\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  [244]. Зависимость второго порядка по кислоте была обнаружена для начальной стадии процесса. При добавлении BF<sub>4</sub><sup>-</sup> второй порядок зависимости сохраняется, но при увеличении концентрации кислоты реакция замедляется. Аналогичные исследования и схожее поведение было обнаружено и для комплекса молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  [20].

Влияние длины алкильной цепи в дифосфиновом лиганде на кинетику и реакционную способность при замещении галогенидных лигандов на гидроксидные при увеличении рН и обратно при уменьшении рН было детально исследовано на примере комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{L})_3]^+$ , M = Mo, W; X = Cl, Br; L: **dhmpe** = 1,2-бис(бис(гидроксиэтил)фосфино)этан [245], **dhppe** = 1,2-бис(бис(гидроксипропил)фосфино)этан [246], **dhbpe** = 1,2-бис(бис(гидрокси-н-бутил)фосфино)этан [247].

В комплексах с dhmpre лиганды обладают сложным поведением в водном растворе: две гидроксиметильные группы двух из трех лигандов dhmpre способны терять протон и координироваться к металлу с образованием хелатного цикла, три хлоридных лиганда замещаются на воду и две алкокси-группы, в итоге доминирующей формой в растворе является  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Добавление к  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  избытка  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) приводит к образованию комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dhmpre})_3]^+$  в ходе трехстадийной последовательной координации  $\text{X}^-$  к трем атомам металла. Первые две стадии сопровождаются раскрытием хелатного цикла, а на третьей замещается координированная молекула воды с константами  $0.73(5)$ ,  $0.055(3)$  и  $0.0065(5)$   $\text{s}^{-1}$  для  $\text{Cl}^-$  и  $0.43(8)$ ,  $0.112(8)$  и  $0.007(1)$   $\text{s}^{-1}$  для  $\text{SCN}^-$ , соответственно (рис. 70). В случае же добавления к раствору избытка щелочи реакция происходит в две стадии: быстрое депротонирование координированной молекулы воды с образованием трис-хелатного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre-H})_3]^+$ ,  $K_1 = 8.2(3)$   $\text{M}^{-1}$ , с последующей атакой  $\text{OH}^-$  (рис. 70) с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})_3(\text{OH})_3]^+$ ,  $K_2 = 11.2(8)$   $\text{M}^{-1}$  [245].



**Рис. 70.** Превращения комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Для наглядности показаны превращения для каждого металлоцентра, однако трехстадийное взаимодействие  $\text{OH}^-$  с трис-хелатной формой  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre-H})_3]^+$  описывается статистической кинетикой с константой  $K_2$ . Связи М-М не показаны для простоты

В отличие от предыдущего случая, при подщелачивании водного или метанольного раствора комплекса с dhprpe  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3]^+$  происходит одностадийное замещение трех хлоридных лигандов с образованием трис-хелатной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$  - "закрывание хелатной цепи" (рис. 71). При этом комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$  при добавлении избытка  $\text{HCl}$  превращается обратно в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3]^+$  - "открытие хелатной цепи". Процесс происходит в одну кинетическую стадию, соответствующую реакциям на трех металлоцентрах с константами  $3k_{\text{HCl}}$ ,  $2k_{\text{HCl}}$  и  $k_{\text{HCl}}$ , соответственно ( $k_{\text{HCl}} = 85 \pm 2$   $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Этот путь реакции кинетически контролируется координацией/диссоциацией хлорида и включает в себя образование интермедиатов с координированным хлоридом и свободной или координированной  $\text{Pr-O}^-$  группой.

Параллельно с этим существует другой реакционный путь (рис. 71), включающий в себя превращение формы M-Cl в формы, содержащие связи M-OH<sub>2</sub> (были обнаружены только в масс-спектрах), M-O(H)-Pr и M-O-Pr. Комплекс [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhprpe-H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M-O-Pr) был охарактеризован рентгеноструктурно. Этот путь кинетически контролируется гидролизом связи M-Cl в одном и гидролизом M-O(H)-Pr в обратном направлении [246].

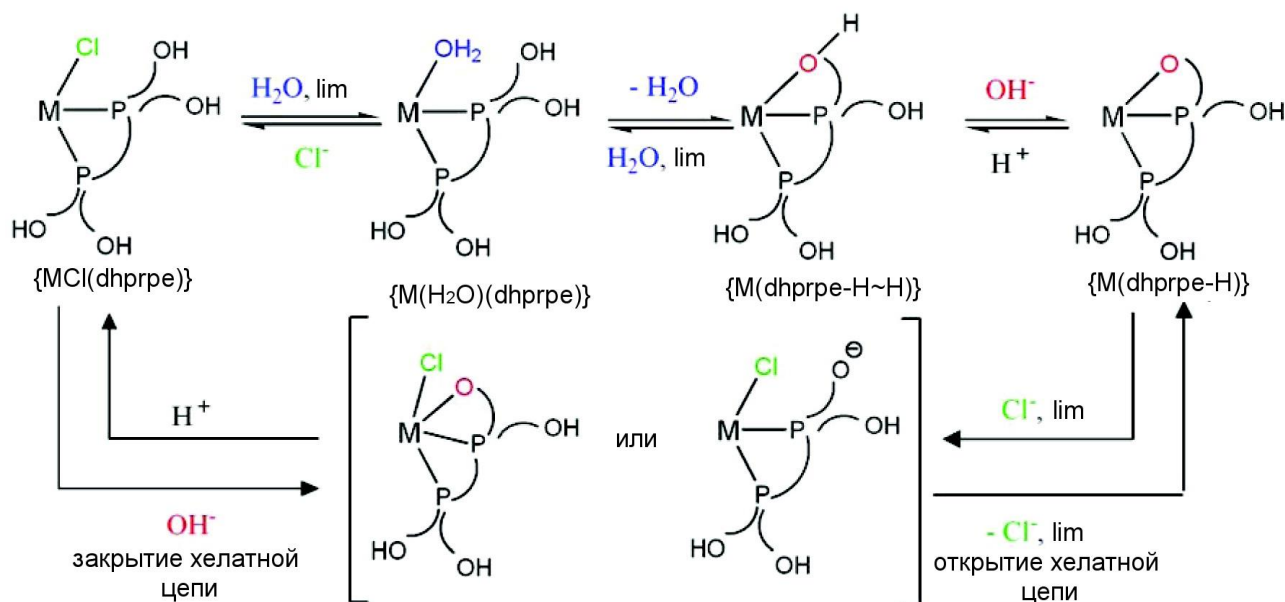
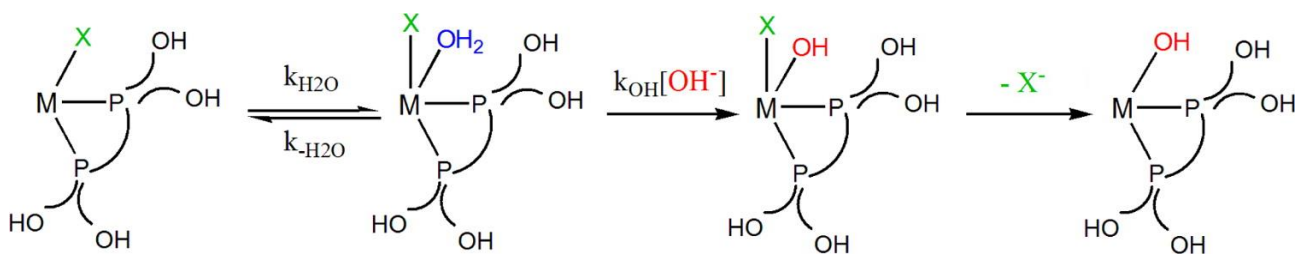


Рис. 71. Механизм взаимопревращения кластеров [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dhprpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhprpe-H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Для упрощения на схеме показаны превращения только на одном металлоцентре, однако описанные стадии повторяются для всех трех металлоцентров

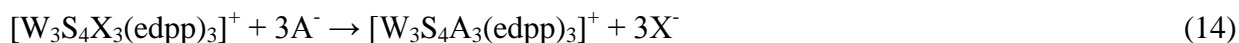
В щелочных растворах комплексов [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>X<sub>3</sub>(dhbure)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M = Mo, W) происходит замена галогенидных лигандов на гидроксигруппы с образованием [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhbure)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (рис. 72). Такое поведение аналогично описанному выше для комплексов с dhmpre и отличается от наблюдаемого для комплексов с dhprpe. Природа металла не оказывает влияния на кинетику в кислой среде [20]. Однако есть существенная разница между комплексами молибдена и вольфрама в порядке реакции по OH<sup>-</sup>: в случае [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dhbure)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> реакция описывается кинетикой первого порядка, в то время как для [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>(dhbure)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> значения k<sub>obs</sub> для трех стадий реакции не зависят от концентрации основания и существенно не меняются от концентрации бромид-иона; средние значения для экспериментов на двух различных концентрациях Br<sup>-</sup> k<sub>1</sub> = 27 ± 8 с<sup>-1</sup>, k<sub>2</sub> = 0.7 ± 0.1 с<sup>-1</sup>, а k<sub>3</sub> = 0.13 ± 0.02 с<sup>-1</sup>. Кроме того, отсутствие зависимости константы скорости от концентрации уходящего лиганда (Br) в присутствии его избытка исключает диссоциативный механизм формирования трис-гидроксидных кластеров.



**Рис. 72.** Механизм реакции замещения координированных галогенидных лигандов в  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dhbupе})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) на  $\text{OH}^-$  с образованием  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dhbupе})_3(\text{OH})_3]^+$ .

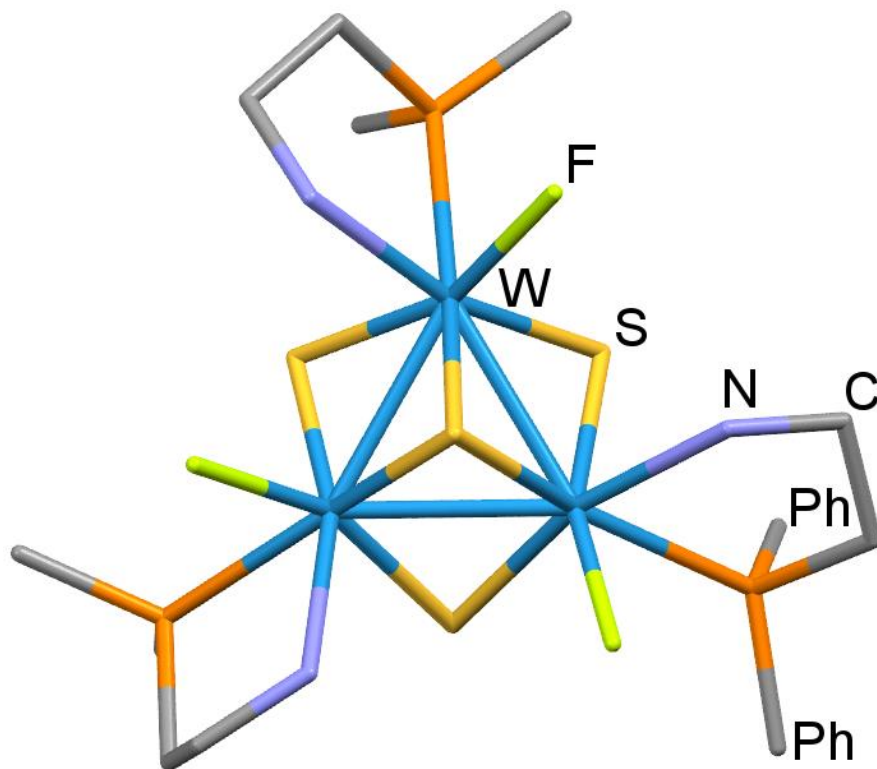
Значения констант скоростей, измеренных для различных водорастворимых дифосфинов находятся в диапазоне  $0.01\text{-}50\text{ с}^{-1}$  для всех исследованных реакций с тремя гидроксилалкил-замещенными дифосфинами, содержащими алкильные цепи различной длины. Один из возможных механизмов включает первый порядок по отношению к замещающему лиганду и может быть отнесен к псевдо-ассоциативному механизму, в котором и уходящий, и замещающий лиганды одновременно координируются к металлоцентру с вероятной структурной перестройкой ядра из-за избытка электронов. Другой возможный механизм имеет нулевой порядок по  $\text{OH}^-$  или по соответствующему замещающему лиганду. Оба механизма включают образование аквахелатных  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{L})(\text{L-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  или трис-хелатных форм  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{L-H})_3]^+$ . Хелатные формы образуются количественно только в основном растворе и могут быть стабилизированы за счет гидроксипропильных заместителей, образующих хелатный цикл оптимального размера. Увеличение длины цепи уменьшает стабилизирующий вклад хелатного эффекта, поэтому щелочные растворы содержат гидроксо-комплексы [247].

Взаимозамещение лигандов  $\text{X}^-$  в комплексах  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$  ( $\text{X} = \text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$ ; **edpp** – (2-аминоэтил)дифенилфосфин) (ур. 14) в ацетонитриле происходит в одну кинетическую стадию и кинетика по трем атомам металла контролируется статистикой. Кроме того, кинетические данные говорят о различиях в скоростях процессов замещения, которые зависят от природы исходного и замещающего лиганда. Реакции протекают по механизму, включающему быстрое пред-равновесие, приводящее к образованию внешнесферного комплекса с последующей лимитирующей стадией обмена лигандов.

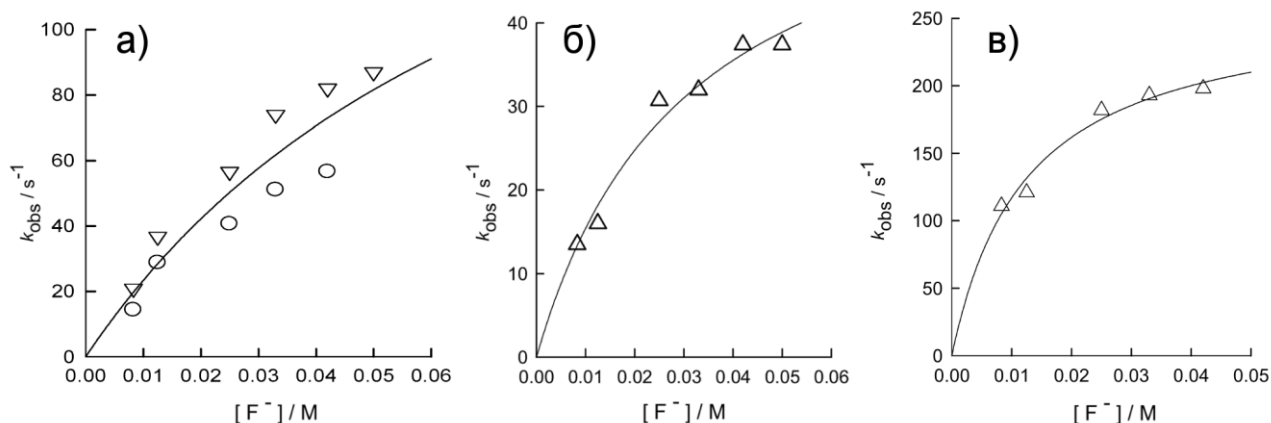


Выступая в роли замещающего лиганда,  $\text{F}^-$  образует очень стабильные комплексы (рис. 73) из-за взаимодействия с вицинальными аминогруппами, и это взаимодействие ускоряет реакцию. Влияние уходящего лиганда на кинетику реакции было изучено при проведении реакции  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$  с  $\text{F}^-$  в присутствии  $\text{Br}^-$  (рис. 74а). Полученные данные достаточно близки к наблюдаемым для реакции в отсутствие дополнительного  $\text{Br}^-$ , однако в присутствии  $\text{Br}^-$  реакция протекает быстрее. Реакция протекает по диссоциативному механизму, а  $k_{\text{obs}} = a[\text{F}^-]/(1 + b[\text{F}^-])$ ,  $a = 2.6 \pm 0.6\text{ (M}\cdot\text{с)}^{-1}$ ,  $b = 12 \pm 9\text{ M}^{-1}$  или  $k_{\text{obs}} = a[\text{NCS}^-]$ ,

$a = 0.16 \pm 0.01 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ . Аналогичные результаты были получены и при изучении взаимодействия  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]^+$  ( $a = 2.0 \pm 0.3 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ ,  $b = 33 \pm 8 \text{ M}^{-1}$ ) и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{edpp})_3]^+$  ( $a = 2.1 \pm 0.2 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ ,  $b = 180 \pm 12 \text{ M}^{-1}$ ) с  $\text{F}^-$  (рис. 74б, 74в). Кроме того, согласно полученным данным, стабильность комплексов  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$  увеличивается в ряду  $\text{X}: \text{Br}^- < \text{Cl}^- \approx \text{NCS}^- < \text{F}^-$  [248].



**Рис. 73.** Структура комплексного катиона  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{edpp})_3]^+$ . Фенильные группы лиганда edpp для упрощения рисунка представлены в виде метильных



**Рис. 74.** Графики зависимости наблюдаемых констант скоростей  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{c}^{-1}$ ) от концентрации  $[\text{F}^-]$ .  
 а) реакция комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$  с  $\text{Bu}_4\text{NF}$ ,  $\circ$  обозначены значения, полученные без добавления в реакционную смесь  $\text{Br}^-$ , а  $\nabla$  - добавлении  $\text{Br}^-$  до достижения суммарной концентрации  $[\text{Br}^-] = 0.05\text{M}$ ;  
 б) реакция комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]^+$  с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $[\text{Cl}^-] = [\text{F}^-] = 0.05\text{M}$ ;  
 в) реакция комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{SCN})_3(\text{edpp})_3]^+$  с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NSCN}$ ,  $[\text{NCS}^-] = [\text{F}^-] = 0.05\text{M}$



#### 1. 4. 2. 2. Реакции замещения в комплексах $\{M_3Q_4M'\}$

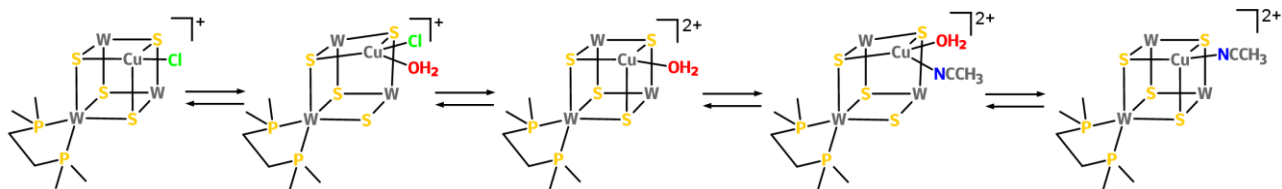
Была изучена реакция замещения галогенидного лиганда в  $[Mo_3(FeCl)S_4Cl_3(dmpe)_3]$  на тиофенолятный  $PhS^-$  [249]. Координация  $PhS^-$  к тетраэдрическому Fe протекает в одну кинетически разрешенную стадию, тогда как замена лигандов при Mo протекает более медленно. Избыток кислоты препятствует реакции замещения, как по железу, так и по молибдену, однако наблюдается прототируемый кислотой сольволиз связей Fe-Cl. При наличии избытка  $PhS^-$  кинетика реакции имеет полифазный характер с тремя последовательными стадиями. Константы скорости этих стадий не зависят от концентрации тиофенолята и равны  $k_1 = 0.06 \pm 0.01 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и  $k_3 = (9 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , соответственно, с образованием  $[Mo_3(FeSPh)S_4Cl_3(dmpe)_3]$  и  $[Mo_3(FeSPh)S_4Cl_{3-n}(dmpe)_3(SPh)_n]$  (ур. 15, 16). Кроме того, было показано отсутствие влияния pH на реакцию, в то время как имело место влияние природы кислоты:  $k_{obs}$  равнялись  $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ ,  $(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  и  $(2.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  для HCl, HBF<sub>4</sub> или протонированного лютидина, соответственно [249].



Было показано, что реакции катионного кластера  $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  с соединениями меди(I) приводит к образованию редких примеров гидридных кубановых кластеров  $[W_3CuClS_4H_3(dmpe)_3]^+$  и  $[W_3Cu(CH_3CN)S_4H_3(dmpe)_3]^{2+}$ . При проведении реакции в водно-ацетонитрильной среде происходит замещение (ур. 17) координированного к Cu<sup>I</sup> хлорида на CH<sub>3</sub>CN, однако замещение на ацетонитрил не происходит в чистом CH<sub>3</sub>CN, и требует присутствия воды. Присутствие воды способствует замещению хлорида на ацетонитрил как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения. Реакция происходит в одну кинетическую стадию, а наблюдаемая константа скорости  $k_{obs}$  не зависит от концентрации кластера и описывается уравнением  $k_{obs} = ab[H_2O]/(1 + b[H_2O])$ ,  $a = 2.0 \pm 0.3 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ .



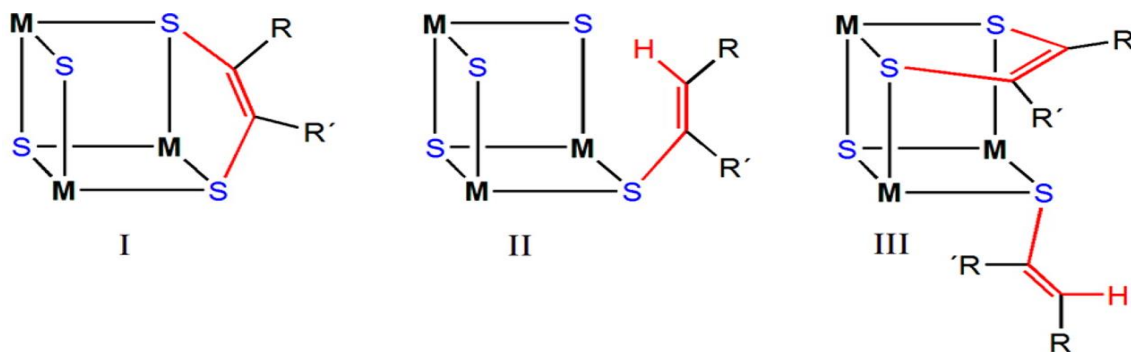
Процесс замедляется при добавлении в реакционную смесь Cl<sup>-</sup>. При этом наблюдаемая константа скорости описывается уравнением  $k_{obs} = a/(1 + b[Cl^-])$ ,  $a = 0.77 \pm 0.01 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (9.6 \pm 0.4) \text{ M}^{-1}$  для водно-ацетонитрильной смеси в соотношении 1:1 и  $a = 0.53 \pm 0.02 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (20 \pm 3) \text{ M}^{-1}$  для водно-ацетонитрильной смеси в соотношении 7:3. Предполагаемый механизм реакции включает в себя "раскрытие" кластерного ядра при атаке воды и ацетонитрила с разрывом одной связи Cu-S (рис. 75). Механизм реакции напоминает в некотором роде механизм "раскрытия кольца" с уменьшением гаптической, описанный для циклопентадиенильных комплексов рутения [250–253], а также раскрытие карбонильных кластеров  $\{Os_3\}$  при замещении лигандов [254,255].



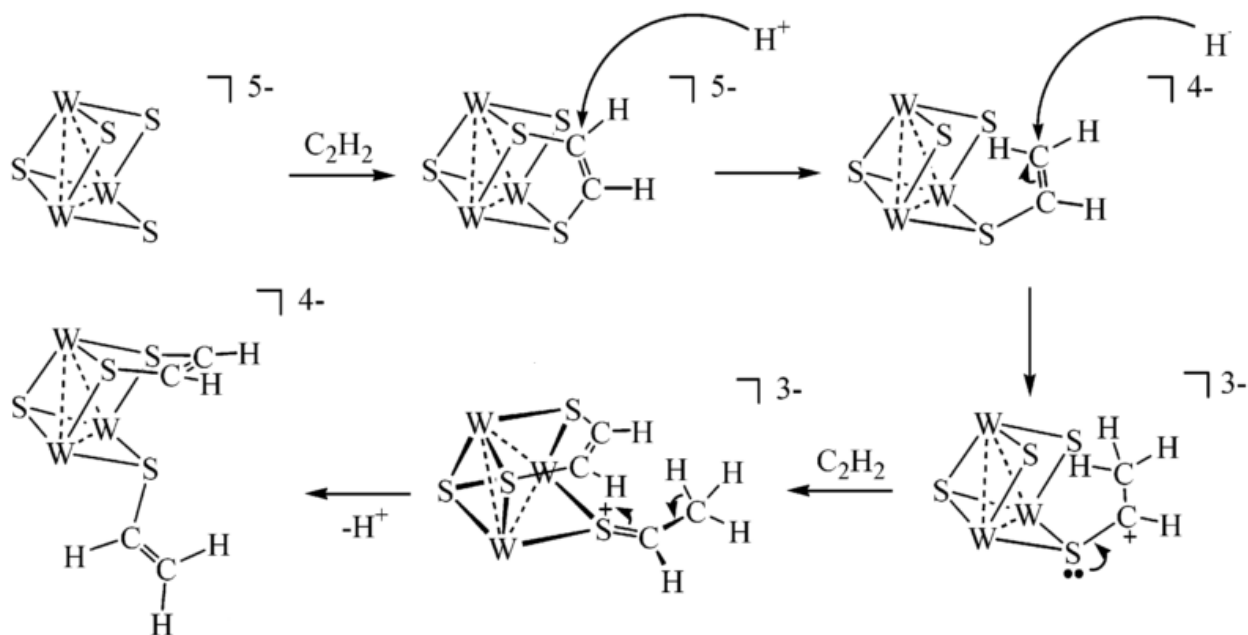
**Рис. 75.** Механизм замены хлоридного лиганда в  $[\text{W}_3\text{CuClS}_4\text{H}_3(\text{dmpc})_3]^+$  на ацетонитрил с образованием  $[\text{W}_3\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpc})_3]^{2+}$  [256]. Для упрощения картины в комплексе показан только один лиганд dmpc

### 1. 4. 3. Реакции циклоприсоединения алкинов

Известно, что трехъядерные комплексы  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_3\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) при взаимодействии с ацетиленом и его производными образуют продукты, содержащие дитиолоновый фрагмент со связью C-S. К примеру, при взаимодействии комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_{4-n}\text{X}_n(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}; n = 0, 1$ ) с ацетиленом в 1 М HCl образуется комплекс  $[\text{Mo}_3\text{SX}(\mu\text{-SCH}=\text{CHS})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) [257]. Было показано, что способность комплексов к активации алкина зависит от природы терминальных лигандов, к примеру, замена аква-лигандов на изотиоцианатные в комплексе  $[\text{W}_3\text{S}_3\text{OL}_9]^{4+/5-}$  приводит к увеличению реакционной способности [258]. Можно выделить три типа структур (рис. 76) комплексов, которые образуются при взаимодействии кластеров  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с алкинами. Соединения I типа являются продуктами присоединения одной молекулы алкина к двум мостиковым атомам серы ( $\mu_2\text{-S}$ ) [257], а протонирование аддуктов I типа приводит к образованию соединений II типа [258], в то время как III тип образуется в результате присоединения второго алкина к соединению типа II (рис. 77).



**Рис. 76.** Описанные в литературе структурные типы продуктов, полученных при взаимодействии алкинов с кластерами  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$



**Рис. 77.** Предполагаемый механизм образования соединений типа III на примере реакции комплекса  $[W_3(\mu_3-S)(\mu_3-S)_3(NCS)_9]^{5-}$  с ацетиленом с образованием  $[W_3(\mu_3-S)(\mu_3-SCH=CH_2)(NCS)_9]^{4+}$  [259]. Сначала происходит присоединение алкина к исходному комплексу (образуется соединение I типа) и протонирование одного из углеродов двойной связи с образованием соединения II типа. Затем происходит второе протонирование, а неподеленная пара серы атакует по связи C-S. После происходит координация второй молекулы алкина и последующая потеря протона приводит к соединению III типа

Значительно позднее появились работы по детальному изучению механизмов этих реакций с привлечением кинетических данных. Было изучено взаимодействие аква-комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  с 2-бутин-1,4-дио́лом (**btd**) и с ацетилендикарбоновой кислотой (**adc**,  $HO_2C-C\equiv C-CO_2H$ ) [260]. Спектроскопические данные говорят о том, что в HCl реакции протекают в одну кинетическую стадию. В обоих случаях наблюдаемые константы скорости линейно зависят от концентрации алкина, не зависят от концентрации протонов, а средние значения  $k = (2.9 \pm 0.1)$  для **btd** и  $k = (169 \pm 7) (M \cdot c)^{-1}$  для **adc**, соответственно. При проведении реакции в Hpts кинетика практически не меняется, а  $k = (1.92 \pm 0.02)$  для **btd** и  $k = (45 \pm 2) (M \cdot c)^{-1}$  для **adc**. Теоретические расчеты показывают, что алкин подходит к кластеру сбоку, что обеспечивает одновременное взаимодействие с двумя  $\mu_2-S$ , затем ослабевает связь  $C\equiv C$  и начинают формироваться две C-S связи. Эти выводы в основном совпадают с предложенным ранее механизмом [257,261].

При изучении реакции комплекса  $[Mo_3S_4(dtp)_3(CH_3CN)(\mu-OAc)]$  с диметилацетилендикарбоксилатом (**dmad**,  $MeO(O)CC\equiv CC(O)OMe$ ) в различных органических растворителях (ацетон, ацетальдегид, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир и ацетофенон) была выделена серия продуктов координации **dmad** и дважды дегидрированной молекулы растворителя. Было обнаруже-

но, что исходный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-OAc})]$  не вступает в реакцию с альдегидами и кетонами, однако в нее вступает аддукт I типа с *dmad* (рис. 78, [262]). Предполагается следующий механизм взаимодействия:  $\alpha$ -углерод енольной формы кетона (или альдегида) связывается со свободной  $\mu_2\text{-S}$  аддукта, при этом образуется интермедиат III типа и выделяется водород. Образование новой связи углерод-сера в интермедиате вызывает второе отщепление протона от  $\alpha$ -углерода с образованием связи C-Mo. В случае объемных кетонов, таких как ацетилацетон и ацетоуксусный эфир, объемный лиганд *dtp* при атомах металла препятствует образованию связи C-Mo. в то время как последующее протонирование некоторых вольфрамовых комплексов и добавление второго алкина давало другие новые продукты [262].

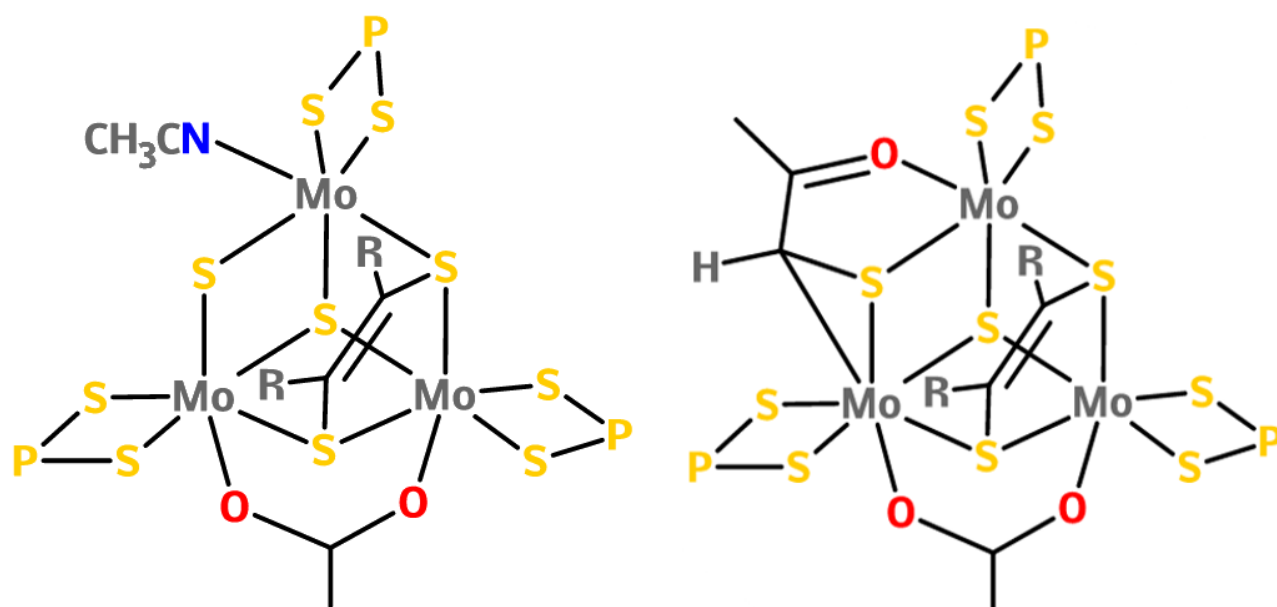


Рис. 78. Слева: строение аддукта с *dmad*  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-OAc})(\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)]$ .

Справа: строение продукта взаимодействия с ацетоном  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-OAc})(\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]$ .

Связи Mo-Mo не показаны для ясности, лиганды *dtp* показаны группировкой  $\{\text{S}_2\text{P}\}$

Был изучен механизм взаимодействия комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  с симметричными алкинами  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$  (*btd*),  $\text{COOH}$  (*adc*) в ацетонитриле [263]. Спектроскопические данные удовлетворительно описываются моделью с двумя кинетическими стадиями. Значения наблюдаемой константы первой стадии линейно зависят от концентрации алкина  $k_{1\text{obs}} = k_1\text{C}$ , где  $k_1$  - константа второго порядка, равная  $(8.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} (\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$  для *btd* и  $(7.8 \pm 0.2) (\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$  для *adc*, соответственно. Вторая стадия не зависит от концентрации алкина, а  $k_2 = (1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$  для *btd* и  $k_2 = (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$  для *adc*, соответственно. В обоих случаях механизм взаимодействия с алкинами схож с органическими реакциями  $[3 + 2]$  циклоприсоединения. Образование на первой стадии продукта I типа можно рассматривать как  $[3 + 2]$  циклоприсоединение  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  алкина и фрагмента  $\{\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\}$  по ассоциативному ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) механизму. Скорость протекания процесса зависит от природы алкина, несмотря на схожесть строения ин-

термедиатов. Скорость реакции  $\text{adc}$  с кластером  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  на 3 порядка выше, чем с  $\text{bdt}$ , [263]. Анализ граничных МО показал, что карбоксилатные заместители  $\text{adc}$  стабилизируют НОМО и LUMO по сравнению с  $\text{bdt}$  за счет более сильной электроноакцепторной природы заместителя. В результате граничные МО кластера и алкина становятся ближе по энергии, что обеспечивает более сильное взаимодействие.

Взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  с другими алкинами также показывает полифазную кинетику, но во всех случаях первая стадия соответствует образованию дитиолоновых форм через  $[3 + 2]$  циклоприсоединение. Наблюдаемые константы первой стадии реакции зависят от концентрации алкина  $C$  и описываются  $k_{1\text{obs}} = k_1C + k_{-1}$ . Например, для пропаргилового спирта (**PrA**)  $k_1 = (3.74 \pm 0.07) \cdot 10^{-3} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ ,  $k_{-1} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , а для фенилацетилена (**PhA**)  $k_1 = (3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ ,  $k_{-1} = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . На второй стадии кинетика описывается законом  $k_{2\text{obs}} = k_1C/(1 + KC)$  и для **PrA**  $k_{2\text{obs}} = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а для **PhA**  $k_{2\text{obs}} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  [264]. Наибольшая скорость достигается для реакции с  $\text{dmd}$ :  $k_1 = (35 \pm 1) (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  и  $k_2 = (3.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Было показано, что в аналогичных экспериментальных условиях кластер  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ , в отличие от молибденового аналога, не реагирует с алкинами ( $\text{adc}$ ,  $\text{btd}$ ,  $\text{dmd}$ , пропаргиловый спирт **PrA**, фенилацетилен **PhA**, 1-этинил-4-фторбензол, 1-этинил-3,5-бис(трифторметил)бензол [264]). Расчеты показывают, что  $\Delta G$  реакций для вольфрамового кластера до 10 Ккал/моль больше, чем для молибденового аналога, что приводит к эндергоническим реакциям в случае вольфрама. Напротив, активационные барьеры этих реакций мало зависят от природы металла (для вольфрама они лишь несколько выше). Таким образом, на реакционную способность этих комплексов оказывает влияние, главным образом, термодинамические факторы. Замена атомов  $\text{Mo}$  на  $\text{W}$  вызывает изменения в электронной структуре кластера, которые ослабляют внутри- и межмолекулярные орбитальные взаимодействия между кластером и алкином.

**Заключение.** Анализируя данные литературного обзора, можно заключить, что трехугольные халькогенидные кластеры  $\{M_3Q_4\}$  ( $M = Mo$  и  $W$ ,  $Q = S, Se$ ) и их гетерометаллические кубановые производные  $\{M_3Q_4M'\}$  ( $M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$  и др.) интенсивно изучаются и обладают интересными физико-химическими свойствами. Комплексы на основе кластеров  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$  с различными лигандами являются эффективными катализаторами (пре-катализаторами) или моделями каталитически активных соединений многих химических процессов, в том числе и протекающих в живой природе. Они достаточно дешевы и обладают преимуществами перед уже используемыми катализаторами (активность, селективность и специфичность, преорганизованность и др.). Эти кластеры сами по себе являются редокс-активными, а координация редокс-активных лигандов к ним может приводить к проявлению неинноцентного поведения и возникновению интересных электрохимических свойств, при этом зачастую электрохимические превращения протекают при умеренных потенциалах. Более того, некоторые комплексы демонстрируют интересные магнитные и электрон-проводящие свойства, а также могут образовывать гибридные соединения на основе полиоксометаллатов и координационные полимеры. С развитием спектроскопических методов, в том числе масс-спектропии с распылением в электрическом поле (ESI-MS) и метода остановленного потока стало возможным более детальное изучение кинетико-механистических аспектов реакционной способности трехъядерных и кубановых комплексов.

Некоторые из них способны сорбироваться на поверхности наночастиц  $TiO_2$  и катализировать фотовосстановление воды. На фоне обширного исследования кластеров с неинноцентными редокс-активными дитио- и диселенолатами, координация гетероциклических дииминов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их производные) к этим кластерам практически не изучалась. Известны лишь гомо- и гетеролептические комплексы, содержащие диимины, на основе кластера  $\{Mo_3S_7\}$ . Дииминовые комплексы на основе кластеров  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$  не были известны на момент начала настоящей работы. Между тем, эти диимины являются распространенными лигандами в координационной химии. По этой причине первоочередной задачей данного исследования была разработка методов синтеза комплексов  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$  с координированными  $\alpha$ -дииминами. После этого планировалось изучить каталитические и электрохимические свойства, а также реакционную способность полученных соединений.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2. 1. Реактивы и методы

Растворы аква-комплексов  $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  в соляной кислоте (2 М) получали по известным методикам, их концентрации определялись спектрофотометрически согласно литературным данным [265–267]. Все остальные реагенты и растворители были приобретены из коммерческих источников и имели квалификацию не ниже ч.д.а. Растворители были абсолютированы перегонкой согласно стандартным процедурам, если не оговорено отдельно. Синтез комплексов проводился либо на воздухе, либо в атмосфере аргона (в.ч.) с использованием техники Шленка.

Данные РСА были получены на монокристалльных дифрактометрах Bruker X8 Apex2 и Bruker Apex Duo. Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. ИК спектры в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  записывали в таблетках KBr на спектрометре Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 Fourier, ЭСП в интервале 200–900 нм в растворе были записаны на приборе Helios  $\gamma$  Thermo Fischer. Электроспрей масс-спектры были получены на жидкостном хроматографе – масс спектрометрах Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC) и Micromass Q-ToF Premier. Термогравиметрические данные были получены на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. Спектры ЯМР были записаны на приборах Agilent 500 и 600 DD2, а также Bruker Avance 500 с использованием внутренних стандартов для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (TMS),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Элементный анализ на C, H, N, S проводился на приборе Euro EA 3000. Цикловольтамперограммы снимали на приборе 797 VA Computrace фирмы Metrohm (Швейцария), измерения проводились с использованием трехэлектродной системы, состоящей из стеклоглеродного рабочего электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, содержащего 3М раствор KCl. Кинетические исследования проводились на спектрометрах Applied Photophysics SX-18MV и SX-17MV (метод остановленного потока) с использованием фотодиодного детектора PDA1 и на спектрофотометре Cary 50 Bio. Спектральные изменения в диапазоне 700–1000 nm анализировались в программном комплексе SPECFIT-32. Квантовохимические расчеты проводились в программных комплексах Gaussian 09 (Revision D.01) и ADF2013 (Amsterdam Density Functional). Расчеты выполнялись методом DFT с использованием полноэлектронных базисов TZ2P, QZ4P и функционалов VWN и Becke-Perdew, BP86/BS1/BS2. Учет релятивистских эффектов производился методом скалярной аппроксимации нулевого порядка ZORA.

### 2. 2. 1. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)

К 30 мл 0.031 М раствора  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2М HCl добавили избыток (5.60 г, 73.6 ммоль) кристаллической тиомочевины. Постепенно цвет раствора менялся с темного сине-фиолетового на темно-зеленый. Раствор оставили на 3 дня для завершения реакции и образования кристаллического продукта. Слабо-окрашенный маточный раствор декантировали, а темно-зеленый кристаллический осадок быстро промыли холодной водно-этанольной смесью (1:1), изопропанолом и диэтиловым эфиром и высушили. Выход 92% (1.27 г).

В расчете на  $\text{C}_8\text{H}_{38}\text{N}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{S}_{12}\text{W}_3$ : С, 6.5; Н, 2.6; N, 15.1% найдено С, 6.4; Н, 2.5; N, 15.0 %.

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3396 (ср, пл.), 3279 (ср), 3165 (ср), 1610 (с), 1499 (сл), 1423 (сл, пл), 1386 (с), 1093 (сл), 700 (ср), 550 (ср, пл), 469 (ср).

ЭСП (ДМСО):  $\lambda = 314$  нм ( $\epsilon = 9200$  (М·см) $^{-1}$ ); 608 нм ( $\epsilon = 450$  (М·см) $^{-1}$ ).

ТГА (20 - 75°C):  $\Delta m = 3.7\%$  потеря трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

ТГА (20 - 875°C):  $\Delta m = 48.9\%$  термическое разложение до  $\text{WS}_2$ .

$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 MHz) твердого образца:  $\delta = 177.5, 174.3$  м.д.

РСА: P4, Z = 2, a = 10.5147(3), b = 14.6767(4), c = 15.3334(4),  $\alpha = 72.384(1)^\circ$ ,  $\beta = 82.891(1)^\circ$ ,  $\gamma = 82.882(1)^\circ$ .

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:50) m/z: 860.8  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$ , 892.8  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})]^+$ , 904.7  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$ , 924.8  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{tu})_2]^+$ , 936.8  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$ , 968.8  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})_2]^+$ .

### 2. 2. 2. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)

К 20 мл 0.030 М раствора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2М HCl добавили избыток (1.80 г, 23.6 ммоль) кристаллической тиомочевины. Постепенно цвет раствора менялся с темно-зеленого на коричневый. Раствор оставили на день для завершения реакции и образования кристаллического продукта. Слабоокрашенный маточный раствор декантировали, а темно-коричневый кристаллический осадок быстро промыли холодной водно-этанольной смесью (1:1), изопропанолом и диэтиловым эфиром и высушили. Выход 91% (0.68 г).

В расчете на  $\text{C}_8\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_5\text{S}_{12}$ : С, 7.6; Н, 3.4; N, 17.8% найдено С, 7.6; Н, 3.3; N, 17.6 %.

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3407 (ср, пл.), 3274 (ср), 3153 (ср), 1610 (с), 1499 (сл), 1422 (сл, пл), 1385 (сл), 1096 (сл), 701 (ср), 540 (ср, пл), 468 (ср).

ЭСП (ДМСО):  $\lambda = 380$  нм ( $\epsilon = 6750$  (М·см) $^{-1}$ ); 664 нм ( $\epsilon = 300$  (М·см) $^{-1}$ ).

ТГА (20 - 80°C):  $\Delta m = 5.7\%$  потеря 5 молекул воды.



$^{13}\text{C}$  ЯМР (500 MHz) твердого образца:  $\delta = 181.56, 175.89$  м.д.

РСА:  $P4$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.5140(7)$ ,  $b = 14.6971(9)$ ,  $c = 15.3401(11)$ ,  $\alpha = 71.690(2)^\circ$ ,  $\beta = 82.969(2)^\circ$ ,  $\gamma = 83.015(2)^\circ$ .

ESI-MS (+,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )  $m/z$  : 507.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3]^+$ , 552.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})]^+$ , 598.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$ , 642.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$ , 676.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$ , 720.7  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3(\text{tu})]^+$ , 753.6  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})_2]^+$ .

### 2. 2. 3. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$ (III)

К 5 мл этанольного раствора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}_4]$  (220 мг, 0.31 ммоль) добавляли раствор 56 мг 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (0.31 ммоль) в 5 мл этанола и раствор 68 мг (0.15 ммоль)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  в 3 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Из темно-коричневого раствора выпадал коричневый осадок. Затем реакционную смесь упаривали на роторном испарителе досуха и хроматографировали на силикагеле (40/100) последовательно с использованием элюентов: хлороформа, смесей хлороформа с ацетоном (1 : 3, 1 : 2 и 1 : 1) и ацетона. Полученные фракции упаривали досуха, твердые остатки растворяли в хлороформе. Ко всем растворам добавляли несколько капель концентрированной уксусной кислоты и оставляли медленно испаряться. Из раствора второй фракции получили кристаллы продукта, которые отделяли, промывали спиртом и эфиром. Выход 15% (53 мг).

В расчете на  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_8\text{ClMo}_3$ : С, 24.8; Н, 3.3; N, 2.6; S, 24.1% найдено С, 25.3; Н, 3.7; N, 2.3; S, 24.4%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 ср, 2928 сл, 2899 сл, 2860 сл, 1616 ср, 1519 сл, 1429 с, 1287 сл, 1162 ср, 1009 о.с, 961 о.с, 817 с, 789 с, 673 сл, 640 с, 523 сл, 449 сл.

РСА:  $P4$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.5900(2)$ ,  $b = 14.0125(2)$ ,  $c = 14.9798(4)$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ .

$^{31}\text{P}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 109.4; 108.6$  м.д.

### 2. 2. 4. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV)

200 мг (0.16 ммоль) порошка соединения **II** и 100 мг (0.56 ммоль) 1,10-фенантролина растворяли в 10 мл DMF. Реакционную смесь в автоклаве грели в течение 5 часов при температуре  $105^\circ\text{C}$ , а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллический продукт отделяли декантацией от маточного раствора и промывали спиртом и диэтиловым эфиром. Выход 74% (0.14 г).

В расчете на  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_4\text{S}_4$ : С, 36.8; Н, 2.7; N, 7.2% найдено С, 36.6; Н, 2.7; N, 7.1%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387 (сл), 3044 (сл), 2970 (сл), 2925 (сл), 2851 (сл), 1661 (сп), 1628 (сп), 1601 (сп), 1580 (сп), 1516 (с), 1424 (с), 1340 (сл), 1304 (сл), 1225 (сл), 1142 (сл), 1107 (сл), 872 (сп), 845 (с), 775 (сп), 720 (с), 646 (сп), 511 (сл), 476 (сп).

РСА:  $P3$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 15.7486(2)$ ,  $c = 6.8408(2)$ ,  $\alpha = 89.0610(10)^\circ$ ,  $\beta = 69.5820(10)^\circ$ ,  $\gamma = 86.4070(10)^\circ$ .

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:50)  $m/z$ : 1061.0  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ .

ТГА (20 - 75°C):  $\Delta m = 6.1\%$  потеря 4 молекул воды.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 500 MHz):  $\delta = 10.80$  (d,  $J = 5.3$  Hz, 3 H), 10.06 (d,  $J = 5.4$  Hz, 3 H), 9.25 (d,  $J = 8.3$  Hz, 3 H), 8.98 (d,  $J = 8.4$  Hz, 3 H), 8.53 (d,  $J = 8.9$  Hz, 3 H), 8.44 (d,  $J = 8.9$  Hz, 3 H), 8.29 (t,  $J = 5.3$  Hz, 3 H), 8.04 (t,  $J = 5.3$  Hz, 3 H) м.д.

ЭСП (DMSO):  $\lambda = 636$  нм ( $\epsilon = 550$  (M·см) $^{-1}$ ).

### 2. 2. 5. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V)

200 мг (0.16 ммоль) порошка соединения **II** и 80 мг (0.52 ммоль) 2,2'-бипиридина растворяли в 10 мл DMF. Реакционную смесь грели в автоклаве в течение 5 часов при температуре 105°C, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллический продукт отделяли декантацией от маточного раствора и промывали спиртом и диэтиловым эфиром. Выход 76% (0.13 г).

В расчете на  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_4$ : C, 33.9; H, 2.7; N, 7.9% найдено C, 33.6; H, 2.6; N, 7.9%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3383 (сл), 3113 (сл), 3075 (сл), 3055 (сл), 1649 (сп), 1599 (с), 1566 (сп), 1493 (сп), 1470 (с), 1439 (с), 1315 (с), 1238 (сл), 1157 (сл), 1109 (сл), 1074 (сл), 1045 (сл), 1024 (сп), 766 (с), 729 (с), 638 (сп).

ТГА (20 - 75°C):  $\Delta m = 3.4\%$  потеря 2 молекул воды.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 500 MHz):  $\delta = 10.38$  (d, 3 H), 9.50 (d, 3 H), 9.01 (d, 3 H), 8.75 (d, 3 H), 8.50 (t, 3 H), 8.22 (t, 3 H), 7.86 (t, 3 H), 7.58 (t, 3 H) м.д.

ЭСП (DMSO):  $\lambda = 655$  нм ( $\epsilon = 450$  (M·см) $^{-1}$ ).

### 2. 2. 6. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{Cl}$ (VIa)

400 мг (0.32 ммоль) соединения **II** и 420 мг (1.03 ммоль) 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина растворяли в 40 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , смесь оставляли перемешиваться при температуре кипения с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор упаривали на ротаторном испарителе досуха, затем растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка тиомочевины. На раствор наслаивали гексан и оставляли в закрытом сосу-

де на до получения твердого продукта. Мелкокристаллический продукт промывали гексаном и диэтиловым эфиром. Выход 86% (0.49 г).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3374 (сл), 3085 (сл), 2925 (о.с), 2853 (о.с), 1615 (о.с), 1554 (с), 1488 (с), 1417 (с), 841 (о.с), 558 (с).

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 50:50)  $m/z$  = 1750.1  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$ , 857.8  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dnbpy})_3]^{2+}$ .

### 2. 2. 7. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{PF}_6$ (VIb)

400 мг (0.32 ммоль) соединения II и 420 мг (1.03 ммоль) 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина растворяли в 40 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , смесь оставляли перемешиваться при температуре кипения с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор упаривали на роторном испарителе досуха, затем растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Раствор отфильтровывали от осадка тиомочевины и затем хроматографировали на силикагеле 40/100. Сначала промывали небольшим количеством  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , затем элюировали насыщенным (10 мг/мл) раствором  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Полученную единственную фракцию упаривали досуха на роторном испарителе, растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Полученный раствор медленно упаривался на воздухе, давая мелкокристаллический продукт. Выход 0.48 г (80%).

В расчете на  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{PF}_6$ : С, 53.3, Н, 7.0, N, 4.5% найдено, С, 54.4, Н, 7.6, N, 4.7%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3374 (сл), 3085 (сл), 2925 (о.с), 2853 (о.с), 1615 (о.с), 1554 (с), 1488 (с), 1417 (с), 841 (о.с), 558 (с).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta$  = 10.40 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 3H); 9.60 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 3H); 8.43 (s, 3H); 8.17 (s, 3H); 7.55 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 3H); 7.35 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 3H), 3.03 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 6H), 2.82 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 6H), 1.90 (p,  $J_{12}$  = 7.8,  $J_{23}$  = 7.6 Hz, 6H), 1.75 (p,  $J_{12}$  = 7.7,  $J_{23}$  = 7.4 Hz, 6H), 1.53 (p,  $J_{12}$  = 7.7,  $J_{23}$  = 7.1 Hz, 6H), 1.44 (p,  $J_{12}$  = 7.7,  $J_{23}$  = 7.1 Hz, 6H), 1.36 (m, 60H), 0.93 (m, 18H) м. д.

$^{31}\text{P}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta$  = -144.45 (sept, 1 P) м. д.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.10 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.64 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.36 (s,  $\text{CH}_2$ ), 31.83 (s,  $\text{CH}_2$ ), 35.71 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.47 – 127.61 (s, bpy), 153.14 – 158.35 (s, bpy) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50):  $m/z$  = 1750.1  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$ , 876  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dnbpy})_3+\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$ .

ЦВА ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2}$  = -0.41 В ( $\Delta E$  = 0.10 В),  $E_c$  = -1.21 В при скорости раз-  
вертки 0.1 В/с.

### 2. 2. 8. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VIa)

Получен аналогично соединению VIa из 400 мг (0.32 ммоль) соединения II и 280 мг (1.00 ммоль) 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридина (dbbpy). Темные зеленовато-коричневые кристаллы были получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход 96% (0.42 г).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{S}_4$ : C, 47.4, H, 5.3, N, 6.2% найдено, C, 47.0, H, 5.6, N, 5.9%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096 (сл), 2960 (о.с), 2928 (с), 2868 (сп), 1614 (о.с), 1545 (сп), 1483 (с), 1464 (сп), 1410 (о.с), 1366 (сп), 1310 (сл), 1295 (сл), 1254 (сп), 1204 (сп), 1157 (сл), 1128 (сл), 1078 (сл), 1024 (сп), 899 (с), 837 (сп), 727 (сп), 644 (сл), 606 (сп), 550 (сл), 484 (сл), 457 (сл).

РСА:  $R\ 3Z = 12$ ,  $a = 35.347(4)$ ,  $b = 35.347(4)$ ,  $c = 43.291(5)$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц):  $\delta = 10.43$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 9.68 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 8.46 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 8.22 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.84 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H); 7.43 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 1.60 (s, 27H), 1.46 (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50):  $m/z = 1329.0$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2} = -0.408$  В ( $\Delta E = 0.077$  В),  $E_c = -1.18$  В при скорости раз-вертки 0.1 В/с.

### 2. 2. 9. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ (VIb)

Получен аналогично соединению VIb из 400 мг (0.32 ммоль) соединения II и 280 мг (1.00 ммоль) dbbpy с заменой аниона на хроматографической колонке (на силикагеле 40/100) с использованием в качестве элюента небольших количеств  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а затем насыщенного раствора (10 мг/мл)  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Полученную единственную фракцию упаривали досуха на роторном испарителе, растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Полученный раствор медленно упаривался на воздухе с образованием коричневого мелкокристаллического продукта. Выход 0.34 г (70 %).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{PS}_4$ : C 44.0; H 4.9, N 5.7% найдено C 44.3, H 5.1, N 5.6%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096 (сл), 2965 (о.с), 2873 (сп), 1615 (о.с), 1545 (сп), 1484 (с), 1409 (о.с), 1367 (сп), 1253 (сп), 1205 (сп), 1025 (сп), 900 (сп), 840 (о.с), 558 (сп).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = 10.35$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 9.51 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 8.51 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 8.35 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.76 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H); 7.42 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 1.60 (s, 27H), 1.46 (s, 27H) м. д.

$^{31}\text{P}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = -144.50$  (sept, 1 P) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50):  $m/z = 1329.0$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

ЦВА ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ):  $E_{1/2} = -0.39$  В ( $\Delta E = 0.10$  В),  $E_c = -1.18$  В при скорости раз-  
вертки 0.1 В/с.

ЭСП ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 650$  нм ( $\varepsilon = 397$  ( $\text{M}\cdot\text{cm}$ ) $^{-1}$ ).

### 2. 2. 10. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbpy})_3]\text{Cl}$ (VIIIa)

Получен аналогично соединению **VIa** из 200 мг (0.14 ммоль) соединения **I** и 170 мг (0.42 ммоль) *dbpy*. Зеленовато-коричневые кристаллы были получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход 76% (0.21 г).

В расчете на  $\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{S}_4\text{W}_3$ : С 49.3, Н 6.5, N 4.1, S 6.2% найдено С 48.9, Н 6.5, N 3.9, S 6.1%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3046 (сл), 3018 (сл), 2924 (о.с), 2852 (с), 1616 (о.с), 1554 (с), 1486 (ср), 1461 (ср), 1417 (с), 1377 (о.сл), 1315 (сл), 1288 (сл), 1261 (о.сл), 1242 (о.сл), 1214 (о.сл, пл.), 1143 (сл), 1082 (сл), 1024 (ср), 964 (о.сл), 918 (о.сл, пл), 839 (ср), 744 (сл), 721 (сл), 617 (сл), 548 (сл., пл), 482 (о.сл), 467 (о.сл), 447 (о.сл), 424 (о.сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц):  $\delta = 10.69$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 9.93 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 8.41 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 8.17 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 7.57 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 7.23 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 3.00 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 2.76 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 1.83 (p,  $J_{12} = 7.8$ ,  $J_{23} = 7.6$  Hz, 6H), 1.68 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.4$  Hz, 6H), 1.46 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Hz, 6H), 1.38 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Hz, 6H), 1.26 (m, 60H), 0.88 (m, 18H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50):  $m/z = 2011.9$   $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbpy})_3]^+$ .

### 2. 2. 11. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbpy})_3]\text{PF}_6$ (VIIIb)

Получено аналогично соединению **VIIIb** из 200 мг (0.14 ммоль) соединения **I** и 170 мг (0.42 ммоль) *dbpy* с заменой аниона на хроматографической колонке с последующей перекристаллизацией. Выход 81.6% (0.24 г).

В расчете на  $\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{S}_4\text{PW}_3$ : С 46.8; Н 6.2, N 3.9, S 6.0% найдено С 47.9, Н 6.5, N 4.1, S 6.0%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3040 (сл), 2925 (о.с), 2853 (с), 1615 (о.с), 1554 (с), 1488 (с), 1463 (ср), 1417 (с), 1312 (сл), 1285 (сл), 1144 (сл), 1024 (ср), 841 (о.с), 752 (сл), 558 (с).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = 10.68$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 9.92 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 8.41 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 8.17 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 7.62 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 7.30 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 3.04 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 2.82 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 1.88 (p,  $J_{12} = 7.8$ ,  $J_{23} = 7.6$  Hz, 6H), 1.74 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.4$  Hz, 6H), 1.52 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Hz, 6H), 1.35 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Hz, 6H), 1.28 (m, 60H), 0.91 (m, 18H) м. д.

### 2. 2. 12. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ (IXa)

Получен аналогично соединению **VIa** из 400 мг (0.27 ммоль) соединения **I** и 220 мг (0.82 ммоль) dbbpy. Темные зеленые кристаллы были получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход 91% (0.40 г).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{W}_3\text{S}_4$ : С 39.9, Н 4.5, N 5.2% найдено С 39.5, Н 4.5, N 5.2.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3093 (ср., пл.), 2962 (с), 2876 (сл), 1615 (о.с), 1543 (ср), 1483 (ср), 1408 (о.с), 1366 (ср), 1306 (сл), 1252 (ср), 1203 (сл), 1154 (сл), 1126 (сл.), 1077 (сл), 1023 (ср), 930 (сл), 900 (ср), 841 (о.с), 740 (ср), 607 (ср), 553 (ср), 468 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 10.69 (d, J = 6.1 Hz, 3H); 9.89 (d, J = 6.1 Hz, 3H); 8.72 (d, J = 1.8 Hz, 3H); 8.48 (d, J = 1.8 Hz, 3H); 7.85 (dd, J = 6.1 Hz, J = 2.0 Hz, 3H); 7.43 (dd, J = 6.1 Hz, J = 2.0 Hz, 3H), 1.54 (s, 27H), 1.40 (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50): m/z = 1591.3  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2}$  = -0.923 В ( $\Delta E$  = 0.066 В) при скорости развертки 0.1 В/с.

### 2. 2. 13. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ (IXb)

Получен аналогично соединению **VIb** из 400 мг (0.27 ммоль) соединения **I** и 220 мг (0.82 ммоль) dbbpy с последующей заменой аниона при хроматографии насыщенным (10 мг/мл)  $\text{KPF}_6$  раствором в ацетоне. Выход 81% (0.38 г).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{W}_3\text{PS}_4$ : С 37.4; Н 4.2, N 4.9% найдено С 37.8, Н 4.6, N 5.0.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3099 (сл), 2964 (с), 2873 (сл), 1617 (о.с), 1545 (сл), 1484 (сл), 1411 (с), 1368 (ср), 1308 (сл), 1253 (ср), 1204 (сл), 1129 (сл.), 1077 (сл), 1029 (сл), 902 (сл), 841 (о.с), 740 (сл), 606 (сл), 558 (с), 447 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 10.72 (d, J = 6.1 Hz, 3H); 9.98 (d, J = 6.1 Hz, 3H); 8.48 (d, J = 1.7 Hz, 3H); 8.25 (d, J = 1.7 Hz, 3H); 7.77 (dd, J = 6.2 Hz, J = 1.8 Hz, 3H); 7.45 (dd, J = 6.2 Hz, J = 1.8 Hz, 3H), 1.57 (s, 27H), 1.42 (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 50:50): m/z = 1591.2  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

ЭСП ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 600 нм ( $\epsilon$  = 626  $(\text{M}\cdot\text{cm})^{-1}$ ).

### 2. 2. 14. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ , (Xa)

Смесь 200 мг (0.15 ммоль) комплекса **VIa** и 70 мг (0.72 ммоль) хлорида меди(I)  $\text{CuCl}$  в 20 мл ТГФ (20 ml) кипятилась с обратным холодильником в течение 5 часов. Полученный красный раствор отфильтровывался и упаривался на роторном испарителе досуха. Затем про-

дукт упаривания растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и наслаивали гексан для получения красных кристаллов продукта. Выход: 0.19 г (79 %).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : С 40.1, Н 4.5, N 5.1 найдено С 39.5, Н 4.5, N 5.1.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 (сл, пл), 3089 (сл), 2964 (ос), 2908 (с), 2871 (с), 1614 (ос), 1545 (ср), 1483 (с), 1466 (ср), 1412 (ос), 1367 (ср), 1294 (ср), 1254 (с), 1204 (ср), 1157 (сл), 1128 (ср), 1082 (с), 1055 (с), 1024 (с), 931 (сл), 899 (ср), 837 (ср), 743 (сл), 605 (ср), 551 (сл), 492 (сл), 446 (сл), 424 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = 9.72$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 9.62 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 8.43 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 8.27 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.73 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.54 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 1.52 (s, 27H), 1.44 (s, 27H) м. д.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 150 МГц):  $\delta = 161.3$  (s, *dbbpy*- $\text{C}^{4,4'}$ ); 156.8 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{2,2'}$ ); 154.8 и 153.3 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{6,6'}$ ); 125.4 и 123.8 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{3,3'}$ ); 122.1 и 120.4 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{5,5'}$ ); 35.6 (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.0 (s,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

РСА: P 2<sub>1</sub>/c, Z = 4, a = 17.1480(16), b = 19.0085(18), c = 24.8846(19),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.825(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1425.0$  [ $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})$ ]<sup>+</sup>, 1328.2 [ $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3$ ]<sup>+</sup>.

ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2} = -0.047$  В ( $\Delta E_p = 0.077$  В),  $E_{1/2} = 0.55$  В ( $\Delta E_p = 0.15$  В) при скорости развертки 0.1 В/с.

## 2. 2. 15. Получение [ $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3$ ]( $\text{PF}_6$ ), (**Xb**)

Получено аналогично соединению **Xa** из 200 мг (0.15 ммоль) соединения **VIIa** и 70 мг (0.72 ммоль) хлорида меди(I) с последующей заменой аниона на хроматографической колонке при использовании раствора  $\text{KPF}_6$  (10 мг/мг в ацетоне). Выход красного кристаллического продукта 0.13 г (56%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = 9.72$  (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H); 9.62 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H), 8.43 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 8.25 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.73 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 3H); 7.54 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 3H), 1.51 (s, 27H), 1.43 (s, 27H) м. д.

$^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 МГц):  $\delta = -73.13$  (d,  $^1J_{\text{FP}} = 713$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR (161.9 МГц, 298 К, 657  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta -145.4$  (sept,  $^1J_{\text{FP}} = 713$  Hz,  $\text{PF}_6$ ).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3227 (сл), 3133 (сл), 3094 (сл), 3067 (сл), 2965 (ос), 2911 (с), 2874 (с), 2019 (сл), 1919 (сл), 1616 (ос), 1545 (ср), 1483 (с), 1464 (с), 1412 (ос), 1367 (с), 1312 (ср), 1294 (ср), 1256 (с), 1204 (ср), 1157 (сл), 1128 (сл), 1078 (сл), 1026 (с), 903 (с), 837 (ос), 740 (ср), 604 (с), 557 (ос), 488 (ср).

ЦВА ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ):  $E_{1/2} = -0.071 \text{ В}$  ( $\Delta E_p = 0.107 \text{ В}$ ) при скорости развертки  $0.1 \text{ В/с}$ .

### 2. 2. 16. Получение $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , (XI)

Методика получения аналогична синтезу комплекса **Xa** из смеси  $100 \text{ мг}$  ( $0.62 \text{ ммоль}$ ) комплекса **VIa** и  $0.03 \text{ г}$  ( $0.30 \text{ ммоль}$ ) хлорида меди(I). Выход зеленовато-коричневого кристаллического продукта:  $0.082 \text{ г}$  ( $76 \%$ ).

В расчете на  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_5\text{CuW}_3\text{S}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : С  $37.6$ , Н  $4.2$ , N  $4.9$  найдено С  $38.0$ , Н  $4.5$ , N  $5.1$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $3486$  (ср., пл),  $2964$  (с),  $2870$  (ср),  $2045$  (о.сл),  $1616$  (о.с),  $1544$  (ср),  $1483$  (ср),  $1413$  (с),  $1367$  (ср),  $1293$  (ср),  $1254$  (с),  $1204$  (сл),  $1132$  (сл),  $1077$  (сл),  $1021$  (ср),  $901$  (ср),  $837$  (ср),  $741$  (сл),  $606$  (ср),  $555$  (сл),  $431$  (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500 \text{ МГц}$ ):  $\delta = 10.08$  (s, 6H),  $8.47$  (s, 3H),  $8.30$  (s, 3H);  $7.73$  (d,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ , 3H);  $7.54$  (d,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ , 3H),  $1.59$  (s, 27H),  $1.49$  (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1688$   $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ ,  $1590$   $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

### 2. 2. 17. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , (XII)

Смесь  $20 \text{ мг}$  ( $0.74 \text{ ммоль}$ )  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ,  $100 \text{ мг}$  ( $0.74 \text{ ммоль}$ ) комплекса **VIIa** и  $11 \text{ мг}$  ( $0.15 \text{ ммоль}$ ) тиомочевины в  $20 \text{ мл}$  хлористого метилена кипятилась в атмосфере аргона в течение  $12$  часов. На полученный коричневый раствор наслаивали гексан для получения зеленовато-коричневых кристаллов продукта. Выход:  $0.09 \text{ г}$  ( $77 \%$ ).

В расчете на  $\text{C}_{55}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{S}_5\text{Ni}$ : С  $44.1$ , Н  $5.11$ , N  $7.48$  найдено С  $43.5$ , Н  $4.9$ , N  $7.8$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $3405$  (ср),  $3299$  (ср., пл),  $3125$  (ср),  $2962$  (с),  $2870$  (ср),  $1615$  (о.с),  $1545$  (ср),  $1481$  (ср),  $1410$  (о.с),  $1367$  (ср),  $1294$  (сл),  $1254$  (ср),  $1203$  (сл),  $1079$  (сл),  $1024$  (ср),  $901$  (ср),  $836$  (ср),  $719$  (сл),  $605$  (сл),  $551$  (сл),  $484$  (сл).

РСА: I тип кристаллов: P-1,  $Z = 1$ ,  $a = 13.6026(12)$ ,  $b = 16.9632(15)$ ,  $c = 20.4650(18)$ ,  $\alpha = 88.881(3)^\circ$ ,  $\beta = 75.667(3)^\circ$ ,  $\gamma = 76.474(3)^\circ$ .

РСА: II тип кристаллов:  $P2_1/c$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 20.5076(15)$ ,  $b = 32.168(3)$ ,  $c = 26.505(2)$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.412(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500 \text{ МГц}$ ):  $\delta = 9.93$  (d,  $J = 6.05 \text{ Hz}$ , 3H),  $9.19$  (d,  $J = 6.05 \text{ Hz}$ , 3H),  $8.14$  (s, 3H);  $8.05$  (s, 3H);  $7.48$  (d,  $J = 6.05 \text{ Hz}$ , 3H),  $7.45$  (d,  $J = 6.05 \text{ Hz}$ , 3H),  $6.08$  (s, 4H),  $1.43$  (s, 27H)  $1.36$  (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $m/z = 1463.2$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ ,  $m/z = 1331.1$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$



### 2. 2. 18. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , (XIII)

Смесь 38 мг (0.37 ммоль)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ , 100 мг (0.74 ммоль) комплекса **VIa** и 11 мг (0.15 ммоль) тиомочевины в 20 мл хлористого метилена кипятилась в атмосфере аргона в течение 5 часов. На полученный раствор наслаивали гексан для получения зеленовато-коричневых кристаллов продукта. Выход: 0.08 г (71 %).

В расчете на  $\text{C}_{55}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{S}_5\text{Pd}$ : С 42.7, Н 5.0, N 7.2, S 10.4 найдено С 42.8, Н 5.1, N 7.0, S 10.4.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3397 (с, пл), 3156 (сп), 3127 (сп), 2962 (ос), 2907 (с), 2870 (с), 1615 (о.с), 1545 (сп), 1481 (сп), 1464 (сп), 1410 (с), 1367 (сп), 1310 (сл), 1294 (сл), 1255 (сп), 1203 (сл), 1157 (сл), 1127 (сл), 1079 (сл), 1024 (сп), 901 (сп), 883 (сл), 852 (сл), 836 (сп), 744 (сл), 719 (сл), 605 (сл), 551 (сл), 485 (сл), 427 (сл).

РСА: С 2/с,  $Z = 8$ ,  $a = 19.759(4)$ ,  $b = 32.466(8)$ ,  $c = 24.442(7)$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.087(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 МГц):  $\delta = 9.74$  (d,  $J = 6.11$  Hz, 3H), 9.03 (d,  $J = 5.95$  Hz, 3H), 8.49 (d,  $J = 1.22$  Hz, 3H); 8.39 (d,  $J = 1.22$  Hz, 3H); 7.58 (p,  $J = 4.65$ ,  $J = 1.75$  Hz, 6H), 6.37 (s, 4H), 1.46 (s, 27H) 1.41 (s, 27H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1611.2$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ , 1436.2  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pd})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ , 1327  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ .

### 2. 2. 19. Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]$ , (XIV)

Смесь 55 мг (0.53 ммоль)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и 200 мг (0.11 ммоль) комплекса **VIb** и в 20 мл хлористого метилена перемешивалась в атмосфере аргона в течение суток. На полученный темно-коричневый раствор наслаивали гексан для получения коричневых кристаллов продукта. Выход: 0.113 г (57 %).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3376 (сл, пл), 3223 (сл), 3123 (сл), 2923 (с), 2852 (с), 1648 (сл), 1614 (о.с), 1554 (сп), 1486 (сп), 1462 (сп), 1415 (с), 1376 (сл), 1338 (сл), 1314 (сл), 1260 (сп), 1188 (сл), 1096 (с), 1021 (сп), 913 (сл), 873 (сп), 802 (сп), 766 (сл), 721 (сл), 698 (сл), 615 (сл), 474 (сл), 421 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 МГц):  $\delta = 9.82$  (d,  $J = 5.90$  Hz, 3H), 9.04 (d,  $J = 5.70$  Hz, 3H), 8.03 (s, 3H); 7.95 (s, 3H); 7.33 (d,  $J = 5.15$ , 3H), 7.25 (d,  $J = 5.50$ , 3H), 2.82 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 2.73 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H), 1.68 (p,  $J_{12} = 7.8$ ,  $J_{23} = 7.6$  Hz, 12H), 1.39 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Hz, 12H), 1.29 (m, 60H), 0.88 (m, 18H) м. д.

ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1893.2$   $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})\text{Cl}_3(\text{dnbpy})\text{H}]^+$ , 1855.2  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pd})\text{Cl}_3(\text{dnbpy})]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pd})\text{Cl}_3(\text{dnbpy})]_2^{2+}$ , 1348.3  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})]^+$ .

## 2. 2. 20. Взаимодействие комплекса IXa с Ni<sup>0</sup>

В реакцию вводились 150 мг комплекса IXa (0.92 ммоль), 25 мг (0.92 ммоль) Ni(COD)<sub>2</sub> с использованием 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве растворителя. Смесь реагентов кипятилась сутки в инертной атмосфере.

ESI-MS (+; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):  $m/z = 1647.0$  [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Ni)Cl<sub>3</sub>(dbbpy)]<sup>+</sup>,  $m/z = 1591.3$  [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)]<sup>+</sup>.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3400 (с., пл), 3205 (ср), 2962 (с), 2874 (ср), 2146 (ср), 1617 (о.с), 1550 (ср), 1412 (с), 1254 (ср), 1027 (ср), 900 (ср), 836 (ср), 734 (ср), 652 (сл), 606 (ср), 406 (ср).

<sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, 500 МГц):  $\delta_1$  ( $I = 100$ ) = 10.72 (d,  $J = 6.11$  Hz, 3H), 9.99 (d,  $J = 5.87$  Hz, 3H), 8.52 (s, 3H); 8.29 (s, 3H); 7.76 (d,  $J = 5.13$  Hz, 3H), 7.42 (d,  $J = 5.14$  Hz, 3H), 1.55 (s, 27H) 1.40 (s, 27H) м. д.  $\delta_2$  ( $I = 20$ ) = 11.00 (d,  $J = 5.38$  Hz, 3H), 10.59 (d,  $J = 4.90$  Hz, 3H), 8.94 (s, 3H); 8.72 (s, 3H); 7.89 (s, 3H), 7.66 (s, 3H), 1.58 (s, 27H), 1.43 (s, 27H) м. д.

## 2. 2. 21. Взаимодействие комплекса VIIIb с Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> и C<sub>60</sub>

Смесь 0.035 г (33.9  $\mu$ моль) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>, 0.1 г (67.8  $\mu$ моль) комплекса VIIIb и 50 мг (67.8  $\mu$ моль) фуллерена C<sub>60</sub> в 20 мл хлористого метилена кипятилась в течение 5 часов.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3400 (сл, пл), 3221 (сл), 3058 (сл), 2962 (ср), 2871 (сл), 1735 (сл), 1650 (ср), 1615 (с), 1482 (ср), 1448 (ср), 1410 (ср), 1337 (ср), 1307 (сл), 1253 (ср), 1184 (ср), 1098 (ср), 1023 (сл), 982.7 (ср), 837 (ос), 766 (ср), 735 (сл), 699 (с), 603 (сл), 555 (ср), 534 (сл), 525 (ср), 474 (сл), 433 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, 500 МГц):  $\delta = 9.81$  (d,  $J = 6.11$  Hz, 3H), 9.47 (d,  $J = 6.11$  Hz, 3H), 8.35 (d,  $J = 1.60$  Hz, 3H); 8.23 (d,  $J = 1.70$  Hz, 3H); 7.56 (dd,  $J = 6.11$ ,  $J = 2.08$  Hz, 3H), 7.40 (dd,  $J = 6.00$ ,  $J = 1.80$  Hz, 3H), 1.46 (s, 27H) 1.43 (s, 27H) м. д.

<sup>31</sup>P ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, 500 МГц):  $\delta = -144.27$  м. д.

ESI-MS (+; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH):  $m/z = 2153.4$  [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>PdC<sub>60</sub>]<sup>+</sup>, 1792.6 [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>Pd]<sub>2</sub>C<sub>60</sub>]<sup>2+</sup>, 1328.1 [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1055.1 [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>PdC<sub>60</sub>]<sup>2+</sup>.

## 2. 2. 22. Взаимодействие комплекса VIb с Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> и C<sub>60</sub>

Смесь 74 мг (0.14 ммоль) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>, 200 мг (0.14  $\mu$ моль) комплекса VIb и 110 мг (0.14 ммоль) фуллерена C<sub>60</sub> в 30 мл толуола кипятилась в инертной атмосфере течение 2 суток.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2922 (с), 2850 (с), 1614 (с), 1553 (сл), 1487 (сл), 1461 (ср), 1418 (ср), 1288 (сл), 1243 (сл), 1182 (ср), 1102 (сл), 1024 (ср), 912 (сл), 842 (ос), 737 (сл), 704 (ср), 577 (ср), 557 (ср), 536 (сл), 526 (с), 491 (сл), 436 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, 500 МГц):  $\delta = 9.83$  (s), 9.81 (s), 9.8 (s), 9.79 (s), 9.51 (s), 9.50 (s), 9.49 (d,  $J = 3.18$  Hz), 9.46 (s), 9.45 (s), 9.38 (s), 9.37 (s), 8.36 (s), 8.35 (s), 8.31 (s), 8.30 (s), 8.25 (s), 8.24 (s),

8.20 (s), 8.16 (d, J = 1.59 Hz), 8.10 (d, J = 1.83 Hz), 7.56 (d, J = 1.71 Hz), 7.55 (d, J = 1.71 Hz), 7.46 (d, J = 1.96 Hz), 7.44 (d, J = 1.96 Hz), 7.43 (d, J = 1.96 Hz), 7.41 (d, J = 1.71 Hz), 7.40 (d, J = 2.20 Hz), 7.38 (d, J = 1.83 Hz), 1.88 (dd, J = 7.21, J = 7.34 Hz), 1.72 (m), 1.62 (m), 1.52 (m), 1.46 (m), 1.45 (s), 1.43 (s), 1.42 (s), 1.40 (s), 1.37 (s), 1.30 (s), 1.27 (s) м. д.

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta$  = 13.85 и 13.92 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.65 и 22.72 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.39 (m,  $\text{CH}_2$ ), 31.85 и 31.92 (s,  $\text{CH}_2$ ), 35.58 и 35.64 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.79 – 126.72 (s, bpy), 141.90 и 143.00 (s,  $\text{C}_{60}$ ), 153.01 – 157.76 (s, bpy,  $\text{C}_{60}$ ) м. д.

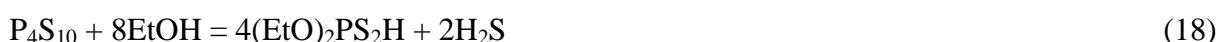
ESI-MS (+;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $m/z$  = 2575.4  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3\text{PdC}_{60}]^+$ , 2215.8  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3\text{Pd}]_2\text{C}_{60}\}^{2+}$ , 1855.3  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3\text{Pd}]^+$ , 1748.4  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$ .

## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 3. 1. Комплексы с ядром $\{M_3S_4\}^{4+}$ (M = Mo, W)

#### 3. 1. 1. Смешанно-лигандный комплекс, содержащий 4,4'-диметил-2,2'-бипиридил

Халькогенидные кластерные комплексы переходных металлов, содержащие гетероциклические диимины, чрезвычайно редки. В химии треугольных кластеров молибдена и вольфрама  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  примеров таких комплексов и вовсе нет. Упомянется лишь одна работа китайских ученых [268], в которой сообщается о синтезе и структуре смешаннолигандного комплекса  $[Mo_3S_4(dtp)_4(bpy)]$ . Однако авторы не приводят ни методику синтеза, ни спектральные характеристики этого комплекса, а структурные данные не депонированы в Кембриджский банк структурных данных. Аква-комплексы  $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  (M = Mo, W), которые часто используются для получения других комплексов (дитиофосфатных, ацетилацетонатных и оксалатных [9,269]) с помощью реакций лигандного обмена, были выбраны нами в качестве исходных реагентов для проведения реакций с дииминами. Было обнаружено, что реакции этих комплексов с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином приводят к образованию продуктов, имеющих низкую растворимость, что затрудняло дальнейшую работу с ними. На основании данных элементного анализа удалось установить, что продукты реакций чаще всего представляют собой смесь бис- и трис-замещенных дииминовых комплексов. Поскольку низкая растворимость продуктов может быть обусловлена образованием нейтральных комплексов, мы решили вводить дополнительные заряженные лиганды, чтобы изменить заряд конечного комплекса. Мы выбрали однозарядный дитиофосфатный анион, который широко используется в координационной химии и образует ряд стабильных, хорошо охарактеризованных кластерных комплексов [270]. В качестве источника этого иона использовали сульфид фосфора  $P_4S_{10}$ , который растворяли в этаноле. При этом происходит образование  $Hdtp$  *in situ* по реакции Пищимуки (ур. 18):



Аква-комплексы устойчивы в кислых средах, однако эта среда не является подходящей для реакций с дииминами из-за их возможного протонирования. Поэтому раствор исходного аква-комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$  в соляной кислоте упаривали досуха на роторном испарителе и твердый продукт растворялся в этаноле. К полученному раствору добавляли растворы  $dmbpy$  и  $(EtO)_2PS_2H$  (в соотношении 1 : 2) в этаноле. После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре и упаривании досуха, полученный твердый продукт наносили на колонку с силикагелем (40/100). В качестве элюентов использовали хлороформ, смесь хлороформа с ацетоном (в соотношениях 1:3, 1:2 и 1:1) и ацетон. После хроматографического разделения полученные фракции упаривали досуха, растворяли в хлороформе и кристаллизовали при добавлении концентрированной уксусной кислоты. Для первой фракции были получены кристаллы известного комплекса с тремя координированными дитиофосфатными лигандами

[Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)] [241], идентифицированного по данным элементного анализа. Из второй фракции были выделены кристаллы комплекса с одним координированным бипиридилным лигандом состава [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dmbpy)(dtp)<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)Cl]·CHCl<sub>3</sub> с невысоким выходом. Все последующие фракции, по-видимому, содержали комплексы с большим содержанием dmbpy, однако продукты идентифицировать не удалось.

В ИК-спектре комплекса наблюдаются характеристичные полосы координированных лигандов dmbpy и dtp. Например, очень интенсивные полосы при 1010 и 961 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям δ(P-O-C), а колебания при 817 и 789 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям ν(P-S) дитиофосфатного лиганда. В области 2977–2860 см<sup>-1</sup> расположены характеристические полосы валентных колебаний ν(C-H) лиганда dmbpy. Полосы при 1616 и 1430 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям пиридиновых колец (ν(C=C), ν(C=N), ν(C-C)). В спектре <sup>31</sup>P ЯМР (в CDCl<sub>3</sub>) зафиксированы два сигнала при 109.4 и 108.6 м.д. которые соответствуют двум неэквивалентным атомам фосфора лигандов dtp.

Структура комплекса была установлена методом РСА и представлена на рис. 79. Кластерное ядро {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}<sup>4+</sup> представляет собой искаженный треугольник {Mo<sub>3</sub>}, в котором среднее расстояние Mo–Mo составляет 2.748 Å. К одному из атомов молибдена координируются бипиридилный и хлоридный лиганды. Два другие атома молибдена связаны с атомами серы дитиофосфатных лигандов. Оставшиеся координационные места молибдена занимает мостиковый ацетатный лиганд. При этом расстояние Mo–Mo во фрагменте с координированным ацетатионом составляет 2.6891(3) Å, другие два расстояния Mo–Mo – 2.773 и 2.783 Å. Укорочение одной из связей металл–металл за счет "стягивающего" эффекта бидентатно координированного карбоксилатного лиганда является общей закономерностью в соединениях состава [M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(μ-RCOO)(L)] [269]. Например, в комплексе [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(S-Lac)(py)] (S-Lac – соль S-изомера молочной кислоты) укороченное расстояние Mo–Mo составляет 2.690 Å, остальные длины связей находятся в диапазоне 2.74–2.75 Å [271]. Следует отметить, что в соединениях типа [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(μ-dtp)(L)] с мостиковым дитиофосфатным лигандом все связи металл–металл эквивалентны, и среднее расстояние Mo–Mo составляет 2.73–2.77 Å [268,272]. Длины связей Mo–(μ<sub>3</sub>-S), Mo–(μ<sub>2</sub>-S) и Mo–S<sub>dtp</sub> в кластерном комплексе имеют значения, типичные для данного класса соединений. Среднее расстояние Mo–N составляет 2.27 Å. В пиридиновых комплексах [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(py)<sub>5</sub>], [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(py)<sub>6</sub>]I и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)(py)] оно варьируется в пределах от 2.28 до 2.39 Å [22, 23, 27–29]. Структурные данные, полученные при оптимизации кристаллической структуры методом DFT, хорошо согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными.

Средние значения длин связей (Å) в структуре соединения  
 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmbpy})(\text{dtp})_2(\text{OOCCH}_3)\text{Cl}] \cdot \text{CHCl}_3$

Связь	Mo–Mo	Mo– $\mu_3$ -S	Mo– $\mu_2$ -S	Mo–S <sub>dtp</sub>	Mo–O <sub>OAc</sub>	Mo–Cl	Mo–N <sub>dmbpy</sub>
Данные РСА, Å	2.7484(3)	2.3426(7)	2.2986(8)	2.5438(8)	2.196(2)	2.5078(8)	2.2700(2)
Данные DFT, Å	2.762	2.359	2.307	2.580	2.244	2.471	2.310

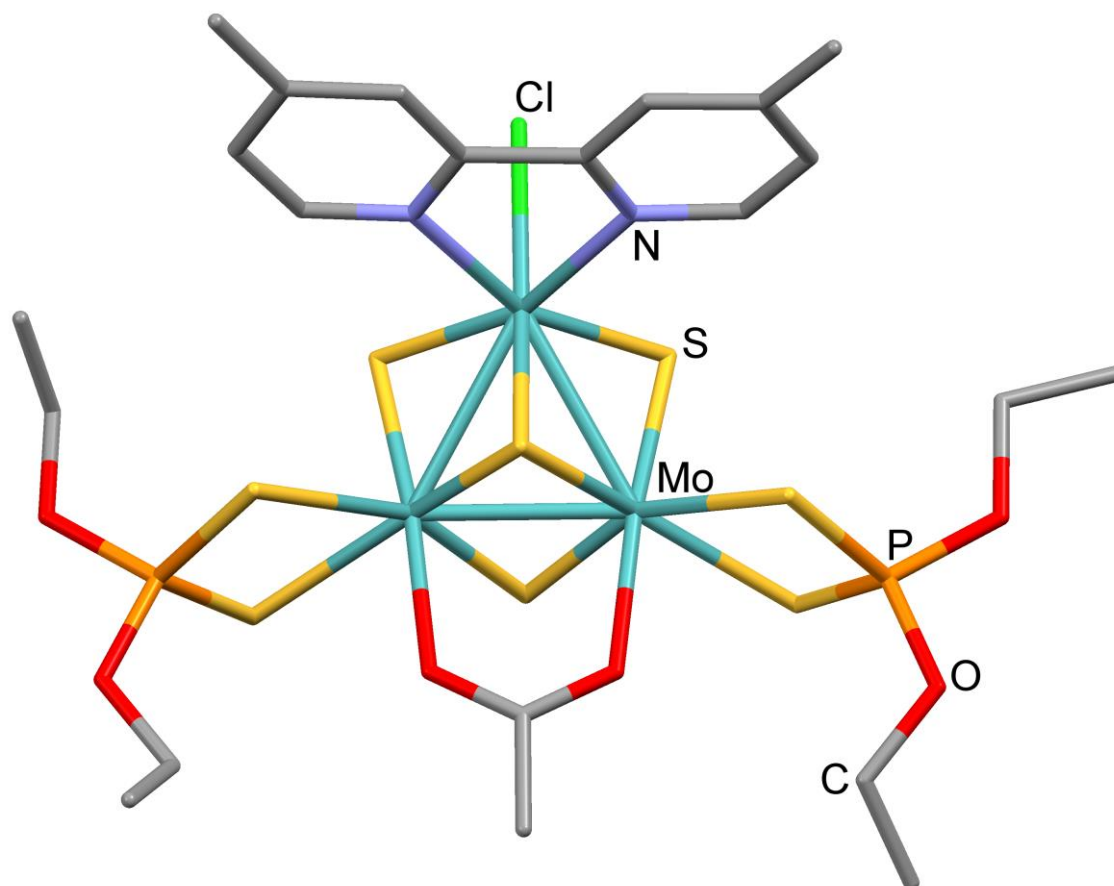
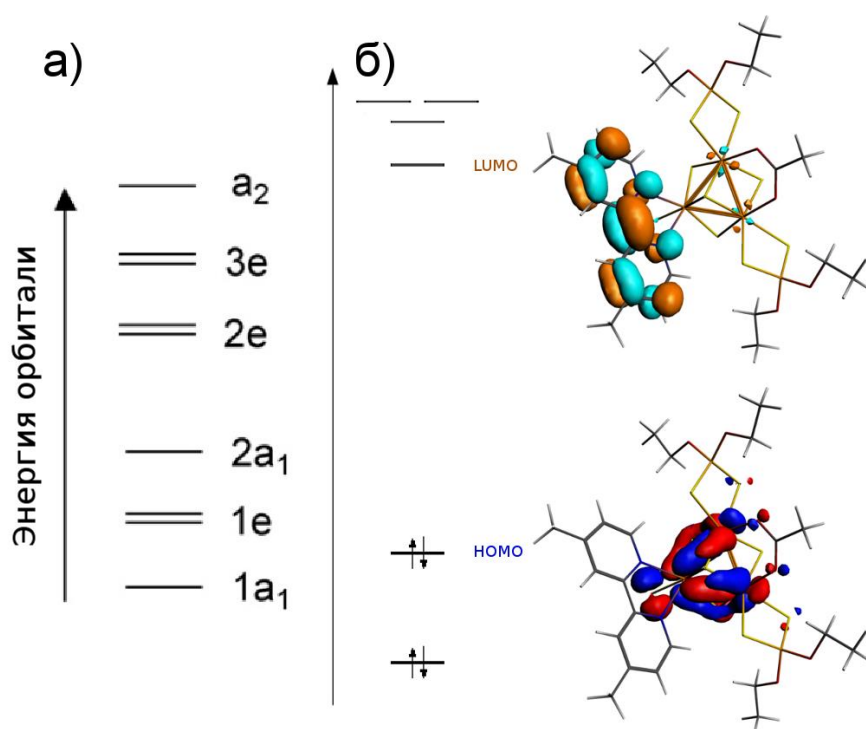


Рис. 79. Строение комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmbpy})(\text{dtp})_2(\text{OOCCH}_3)\text{Cl}]$ . Атомы водорода не показаны

На рисунке 80 приведена схема и внешний вид граничных молекулярных орбиталей комплекса. Основной вклад в НОМО вносят 4d-АО молибдена (56.5%), 2p-АО серы (18.5%) и хлора (14.8%). Это качественно согласуется с классической схемой связывания в кластерах  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ . Таким образом, связь металл–металл при введении бипиридинового лиганда сохраняется. Напротив, LUMO преимущественно состоит из 2p-АО углерода и азота (83.4%) бипиридинового лиганда, образующих  $\pi^*$ -орбиталь лиганда. Такое различие в природе граничных орбиталей не является характерным для комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ , поскольку обычно роль LUMO выполняет слабо связывающая (в отношении связи металл–металл) металлоцентрированная орбиталь ( $2a_1$  для

группы симметрии  $C_{3v}$ ). Изменение в электронном строении объясняется наличием низколежащих разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей диметилбипиридина.

Особенности электронного строения комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmbpy})(\text{dtp})_2(\text{OOCCH}_3)\text{Cl}]\cdot\text{CHCl}_3$  обуславливают его необычное электрохимическое поведение. Данные ЦВА, полученные для раствора комплекса в хлористом метиле, показывают отсутствие каких-либо электрохимических процессов в отрицательной области до  $-1$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), что не является типичным для данного класса соединений, для которых первый металл-центрированный процесс восстановления всегда наблюдается при потенциалах до  $-1$  В. Отсутствие процессов, связанных с восстановлением  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  в кластере, может объясняться лиганд-центрированным характером LUMO, поскольку при восстановлении комплекса дополнительный электрон должен попадать именно на эту орбиталь. Таким образом, можно ожидать лиганд-центрированное восстановление данного комплекса, которое должно протекать при более высоких отрицательных потенциалах. К примеру, свободный  $\text{bpy}$  восстанавливается при потенциалах от  $-1.12$  до  $-1.46$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Из рассчитанного значения энергии LUMO ( $-3.29$  эВ) мы оценили значение потенциала начала восстановления ( $E_{\text{red}}(\text{onset})$ ) по уравнению  $E_{\text{LUMO}} = - [E_{\text{red}}(\text{onset}) - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 4.8]$  eV, включающее энергию уровня  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , равную  $4.8$  эВ [273]. Принимая, что потенциал  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$  равен примерно  $0.4$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), начало восстановления комплекса должно происходить при  $-1.1$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). К сожалению, по техническим причинам мы не изучали редокс-поведение комплекса при потенциалах ниже  $-1$  В.



**Рис. 80.** а) Упрощенная диаграмма МО для кластеров типа  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  для идеализированной симметрии  $C_{3v}$ , НОМО –  $1a_1$  и  $1e$  и LUMO –  $2a_1$ ; б) Рис. расположения и внешний вид граничных орбиталей комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmbpy})(\text{dtp})_2(\text{OOCCH}_3)\text{Cl}]\cdot\text{CHCl}_3$

### 3. 1. 2. Комплексы с тиомочевинной как новые прекурсоры

Методика, по которой был получен смешаннолигандный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$  с одной молекулой диимина, имеет ряд недостатков. Во-первых, низкий выход конечного комплекса (15 %) из-за образования серии побочных неидентифицированных продуктов. Во-вторых, эта методика не позволяет получать полностью замещенные трис-хелатные комплексы.

В поисках новой методики мы решили заместить молекулы воды в  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на тиомочевину (схема 81). Мы предполагали, что образующиеся комплексы будут легко вступать в реакции замещения из-за высокой лабильности терминальных молекул тиомочевины, а реакции можно будет проводить в органических растворителях, не сталкиваясь с проблемами гидролиза и протонирования. Для этого к растворам аква-комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2М НСl добавляли большой избыток тиомочевины, необходимый из-за вероятно низких констант равновесия образования комплексов с большим числом молекул тиомочевины. Постепенно происходило изменение окраски в результате координации тиомочевины к атомам металла: с фиолетовой на зеленую в случае вольфрама и с зеленой на коричневую в случае молибдена, а продукты реакций кристаллизовались в виде игольчатых кристаллов состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{tu})_8]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [274] и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [275], соответственно. При этом в ЭСП наблюдался соответствующий батохромный сдвиг полос поглощения в видимой области. Кристаллические продукты (рис. 82) были выделены с высокими выходами (более 90 %) при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1-3 суток.

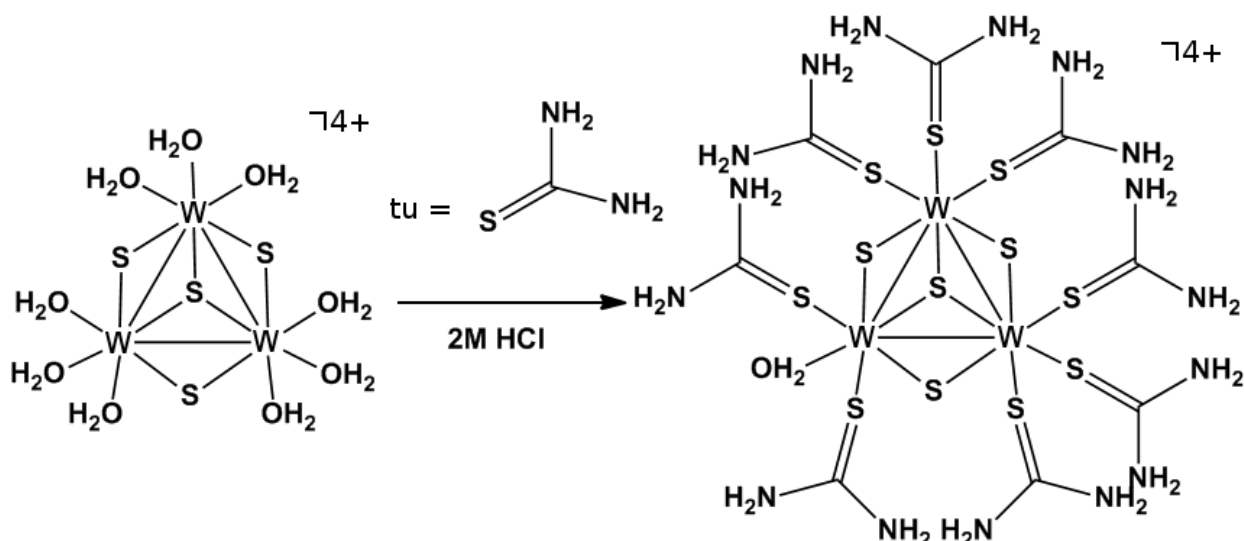
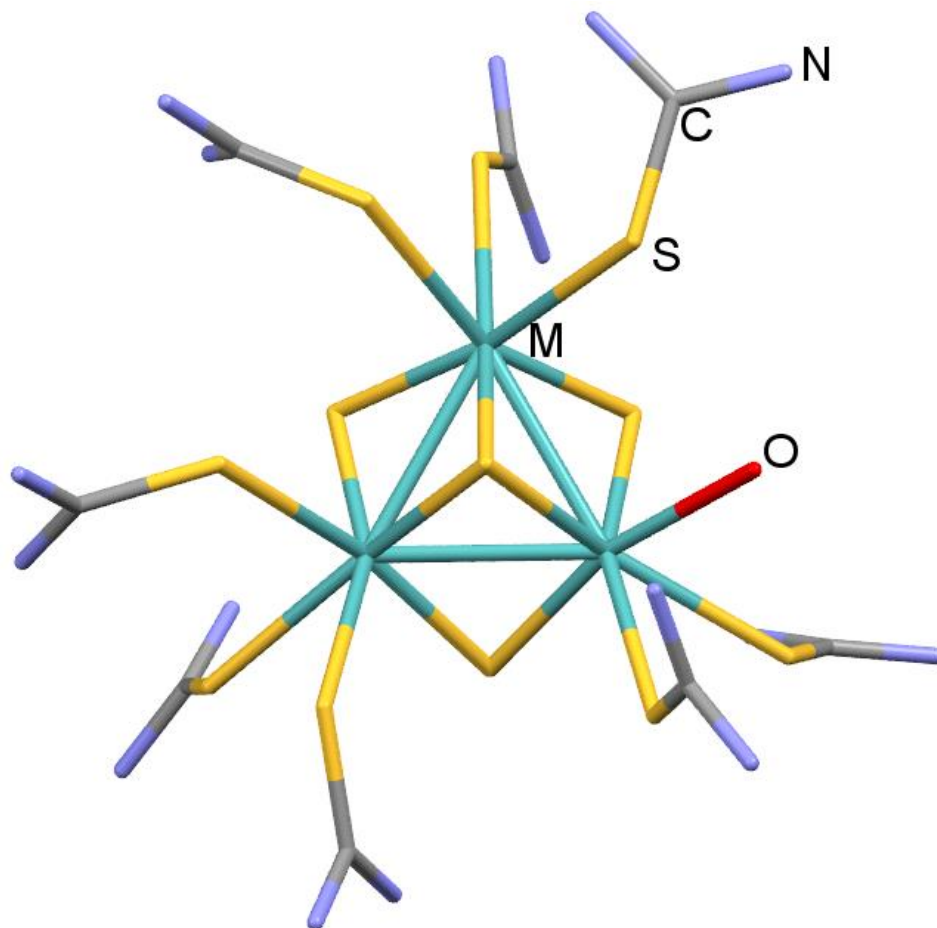


Рис. 81. Синтез тиомочевинных комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) на примере производного вольфрама(IV) из  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$





**Рис. 82.** Строение кластерного катиона  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$ , атомы водорода не показаны для ясности

Комплексы  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) имеют схожее строение и кристаллизуются в кристаллографической группе  $P1$ . Строение кластерного катиона  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  показано на рис. 82. Основные длины связей для комплексов  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot nH_2O$  ( $M = Mo, n = 4; M = W, n = 2$ ) в сопоставлении со значениями длин связей, полученными методом DFT для оптимизированной структуры  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$ , представлены в таблице 7. Кластерное ядро  $\{M_3S_4\}^{4+}$  состоит из искаженного треугольника  $M_3$ , в котором атомы вольфрама связаны между собой одинарными связями M-M. Треугольник  $M_3$  связан с одним шапочным и тремя мостиковыми сульфидными лигандами. Среднее расстояние W-W равно  $2.7762(4) \text{ \AA}$ , что заметно длиннее расстояния W-W в анионном оксалатном комплексе  $[W_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  ( $2.71\text{-}2.73 \text{ \AA}$ ) [276] и близко к длине связи W-W в катионном комплексе с 1,2-бис(диметилфосфино)этаном  $[W_3S_4Cl_3(dmppe)_3]^+$  ( $2.755 \text{ \AA}$ ) [277]. Средние значения длин связей W- $\mu_3$ -S и W- $\mu_2$ -S составляют  $2.356(2)$  и  $2.302(2) \text{ \AA}$ , соответственно, что сопоставимо, например, с аналогичными значениями в  $[W_3S_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  ( $2.34$  и  $2.30\text{-}2.31 \text{ \AA}$ ) и  $[W_3S_4Cl_3(dmppe)_3]^+$  ( $2.382 \text{ \AA}$  и  $2.289\text{-}2.328 \text{ \AA}$ ). Средние значения длин связей Mo-Mo, Mo-S<sub>tu</sub> и C-S соответственно равны  $2.7850(8)$ ,  $2.589(2)$  и  $1.727(8) \text{ \AA}$  и хорошо согласуются с длинами для комплексов  $\{[Mo_3(\mu_3\text{-}X)(\mu\text{-}S)_3(S_2P(OEt)_2)_4 \cdot H_2O]\}$  ( $X = \frac{1}{2} O + \frac{1}{2} S$ ) [278].

Каждый атом металла в  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  имеет искаженное октаэдрическое окружение (без учета связей металл–металл). Координационное окружение двух атомов металла составляют три атома серы сульфидных лигандов и три атома серы молекул тиомочевины. Третий атом металла окружен тремя атомами серы сульфидных лигандов, двумя атомами серы тиомочевины и одним атомом кислорода воды. Средние значения длин связей M-S(tu) и M-O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.5751(2) и 2.229(7) Å для вольфрама и 2.589(2) и 2.254(5) Å для молибдена, соответственно. Следует отметить, что в литературе нет примеров структурно охарактеризованных комплексов вольфрама(IV) с тиомочевинной и ее производными. В комплексах W(0) с тетраметилтиомочевинной значения длин связей W-S(tu) составляют 2.582 Å ( $[W(CO)_5\{SC(NMe_2)\}_2]$ ) и 2.568-2.609 ( $[W(CO)_4\{SC(NMe_2)_2\}_2]$ ) [279].

Т а б л и ц а 7

**Основные средние длины связей в структурах  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)] \cdot 2H_2O$  и  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)] \cdot 4H_2O$  и соотнесение с расчетными данными для  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$**

Связь	Длина, Å	
	РСА	DFT расчеты
W - W	2.7762(4)	2.8144
W - ( $\mu_3$ -S)	2.356(2)	2.3734
W - ( $\mu_2$ -S)	2.302(2)	2.3241
W - S(tu)	2.5751(2)	2.6037
W - O(H <sub>2</sub> O)	2.229(7)	2.2672
Mo - Mo	2.7850(8)	2.8187
Mo - ( $\mu_3$ -S)	2.3446(18)	2.3607
Mo - ( $\mu_2$ -S)	2.2914(17)	2.3087
Mo - S(tu)	2.589(2)	2.6213
Mo - O(H <sub>2</sub> O)	2.254(5)	2.2897

В ИК-спектрах комплексов  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot nH_2O$  (M = Mo, n = 4; M = W, n = 2) в области 3400-3150 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы валентных колебаний группы NH тиомочевины и группы OH воды, в области 1630-1580 см<sup>-1</sup> — полосы деформационных колебаний HNH и НОН. Интенсивная полоса при ~1386 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям группы C=S, а полоса при ~1094 см<sup>-1</sup> относится к валентными колебаниям C-N в тиомочевине. Значения частот и интенсивностей наблюдаемых колебаний согласуются с литературными данными [280]. Данные элементного анализа на С, Н, N, S находятся в хорошем соответствии с вычисленными значениями для обоих комплексов. В спектрах <sup>13</sup>C ЯМР, записанных для твердых образцов, зафиксированы два пика от координированных молекул тиомочевины, что находится в соответ-

ствии с данными РСА, согласно которому три молекулы тиомочевинны находятся в транс-положении по отношению к атому  $\mu_3$ -S кластерного ядра, а пять молекул – в цис-положении.

Электроспрей-масс-спектр растворов комплексов в метаноле показывает наличие пиков от различных однозаряженных форм: в случае вольфрамового комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$  ( $m/z$  860.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  892.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$  ( $m/z$  904.7),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  924.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  936.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  968.8) и в случае молибденового комплекса (рис. 83)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3]^+$  ( $m/z$  507.6),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})]^+$  ( $m/z$  552.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$  ( $m/z$  598.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$  ( $m/z$  642.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  676.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  720.7) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  753.6). Таким образом, высокий заряд исходного комплексного катиона (+4) снижается до +1 за счет координации метокси-групп и депротонирования молекул тиомочевинны в условиях распыления в электрическом поле. Максимальное количество молекул тиомочевинны в этих формах равно трем для вольфрама и четырем для молибдена. Это говорит о том, что тиомочевинна легко отщепляется от кластерного ядра, а комплекс можно рассматривать как лабильный.

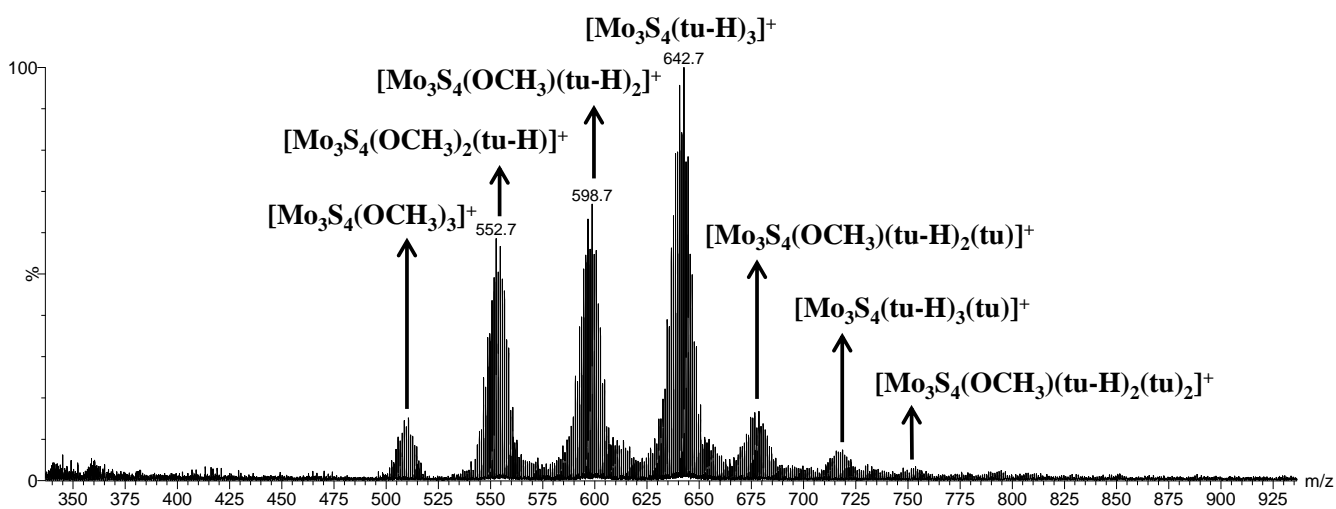


Рис. 83. Электроспрей масс-спектр комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

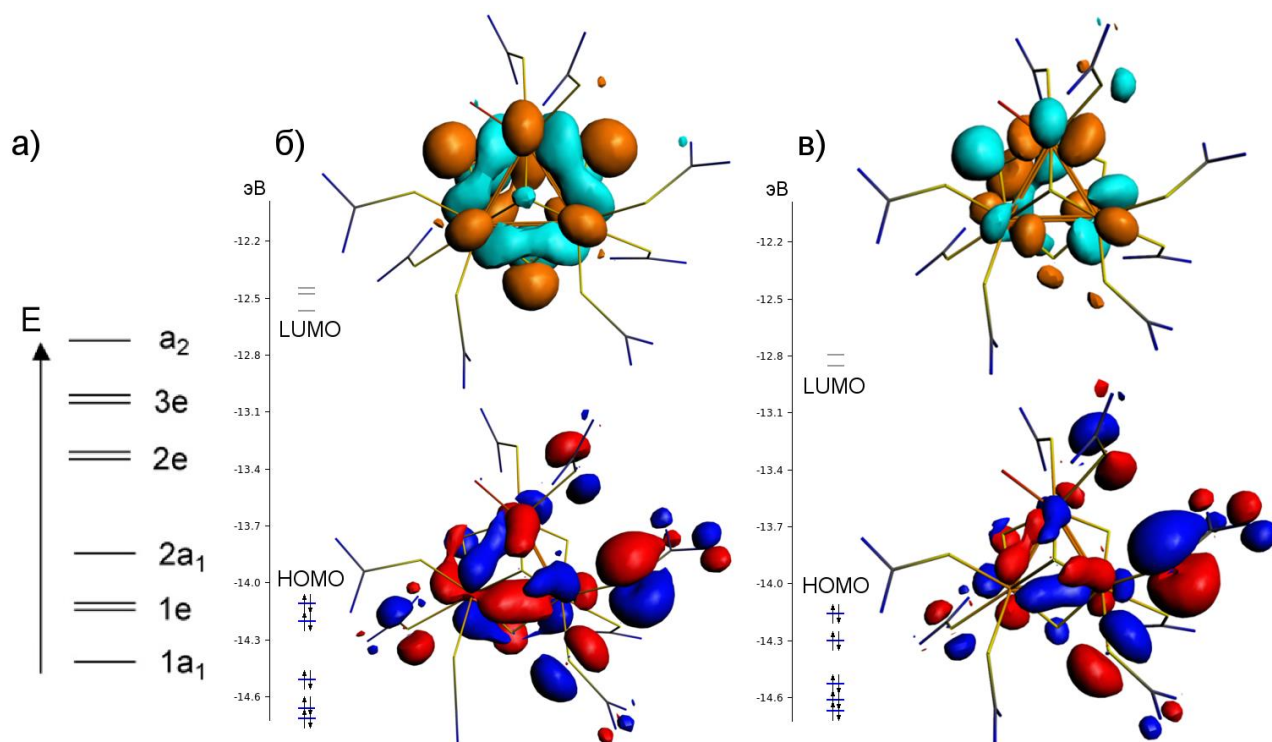
В литературном обзоре упоминалось, что классическая схема молекулярных орбиталей (МО) для кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связи металл-металл четыре связывающих ( $1a_1$ ,  $1e$  и  $2a_1$ ) и пять разрыхляющих ( $2e$ ,  $3e$ ,  $a_2$ ) молекулярных орбиталей (рис. 80а или 84а) [149,150]. Электронная природа внешних лигандов, окружающих кластерное ядро, может существенным образом повлиять на характер граничных орбиталей в этой схеме связывания. К примеру, в электронной структуре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$ , в котором содержится одна молекула 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина, как упоминалось выше, характер LUMO орбитали меняется на преимущественно бипиридин-центрированный, что объясняется наличием низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей в системе бипиридина [155]. Характер LUMO

(орбиталь  $2a_1$  в классической схеме, рис 80) важен, поскольку именно эта молекулярная орбиталь определяет возможность восстановления трехъядерных кластеров данного типа.

Для выяснения влияния координированной тиомочевины, которая является только  $\sigma$ -донором (в отличие от бипиридина, который является также  $\pi$ -акцептором), на характер граничных орбиталей в классической схеме связывания М-М в трехъядерных кластерах мы провели квантовохимические расчеты методом DFT для комплексов молибдена и вольфрама  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$ . Оптимизированные значения структурных параметров представлены в таблице 7. Рассчитанные межатомные расстояния согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными для обоих комплексов.

На рисунке 84а приведена схема и вид граничных молекулярных орбиталей. Полученная картина электронного строения  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  несколько отличается от классической схемы связывания в кластерах  $\{M_3Q_4\}^{4+}$ . Отличие состоит в том, что молекулярные орбитали тиомочевины вносят сопоставимый вклад в НОМО наряду с атомными орбиталями металла и серы кластерного ядра. В случае комплекса вольфрама  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  вклад от  $5d$ -АО вольфрама составляет 32.8%, вклад от  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов – 7.5% и вклад от  $2p$ -АО серы и азота молекул тиомочевины – 46.4%. Следовательно, эта молекулярная орбиталь отвечает не только за связывание М-М и М-S в кластерном ядре, но и за связывание М-S(tu). Вклад орбиталей тиомочевины в НОМО-1 так же высок и составляет 49.6 %, он уменьшается в НОМО-2 (28.6%). LUMO преимущественно состоит из  $5d$ -АО вольфрама (51.4%) и  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов (38.1%), что согласуется со схемой, приведенной на рис. 3, в которой роль LUMO выполняет разрыхляющая (в отношении связи металл–металл) металлоцентрированная орбиталь ( $2a_1$  для  $C_{3v}$  симметрии).

Для комплекса молибдена  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  (рис. 84в) наблюдается схожая картина. НОМО также имеет смешанный характер: вклад от  $5d$ -АО Мо - 20.9 %, от  $2p$ -АО  $S(S^{2-})$  - 4.9 %, от  $2p$ -АО S и N тиомочевины - 57.7 %. LUMO, как ожидалось, носит преимущественно металлоцентрированный характер:  $5d$ -АО Мо (67.2 %),  $2p$ -АО  $S(S^{2-})$  (19.6 %).



**Рис. 84.** а) Упрощенная диаграмма МО для кластеров типа  $\{M_3Q_4\}$  в идеализированной симметрии  $C_{3v}$ ; Рисунок расположения и внешний вид граничных орбиталей для б)  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  и в)  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$

Термическое разложение  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$  было изучено методом термогравиметрического анализа. Соединение разлагается с отщеплением трех молекул воды (кристаллизационной и координированной) в интервале 20 - 100°C, что согласуется с данными элементного и рентгеноструктурного анализа. Выше 200°C наблюдается значительная потеря массы, связанная с разложением координированной тиомочевины. Общая потеря массы в интервале от 20 до 700°C в токе инертного газа составляет 49.7 %, что соответствует образованию дисульфида вольфрама  $WS_2$ . Образование низкокristаллического  $WS_2$  также подтверждается данными РФА. Следует отметить, что традиционно  $WS_2$  получают термолизом  $WS_3$  или нагреванием  $WO_3$  в присутствии соединений двухвалентной серы при достаточно высоких температурах (900°C и выше). Известны примеры получения  $WS_2$  в более мягких условиях из кластерных соединений вольфрама в качестве предшественников. Так, при нагревании тиокомплекса  $(NH_4)_2[W_3S_4(S_4)_3(NH_3)_3]$  до 380°C в динамическом вакууме образуется аморфный дисульфид вольфрама с развитой удельной поверхностью [281]. Кроме того, аморфный  $WS_2$  получается термическим разложением  $(NH_4)_2WS_4$  в токе водорода при 360-450°C [282]. Полученный этим способом дисульфид имеет низкую удельную поверхность и обладает каталитической активностью. Термолиз металлоорганических соединений, содержащих одновременно карбонильные группы и молекулы тетраметилтиомочевин, состава  $[M(CO)_5\{SC(NMe_2)\}_2]$

и  $[M(CO)_4\{SC(NMe_2)_2\}_2]$  ( $M = Mo, W$ ) при  $300^\circ C$  в атмосфере аргона также приводит к образованию аморфных дисульфидов [279].

### 3. 1. 3 Гомолептические комплексы с гетероциклическими дииминами

#### 3. 1. 3. 1. Комплексы с незамещенными 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридиллом

Кипячение растворов соединения  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$  в DMF с 1,10-фенантролином или 2,2'-бипиридином приводит к полному замещению молекул тиомочевин и воды и образованию трис-хелатных комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3L_3]^+$  ( $L = phen$  или  $bpy$ ) [274]. Эти дииминные комплексы не удается получить напрямую из аква-комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ , как обсуждалось выше.

Подходящие для рентгеноструктурного анализа монокристаллы были получены только для комплекса с фенантролином. Молекулярная структура катиона  $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^+$  показана на рисунке 85. Основные особенности молекулярной структуры (табл. 8) аналогичны таковым для других комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  [9,269]. Каждый атома молибдена имеет октаэдрическое (без учета связи металл-металл) окружение из трех атомов серы, одного атом хлора и двух атомов азота фенантролинового лиганда. Подобно другим хелатным лигандам, например, дифосфинам, фенантролин асимметрично координируется к ядру  $\{Mo_3S_4\}$ , так что один атомом азота находится в транс, а другой цис-положении относительно плоскости треугольника  $Mo_3$  и мостикового лиганда  $\mu_3-S1$ . Связь  $Mo-N1$  (транс) на  $0.1 \text{ \AA}$  короче связи  $Mo-N2$  (цис). Такая координация обуславливает хиральность этого катиона с точечной симметрией  $C_3$ . Комплекс образуется в виде рацемической смеси право- и левовращающих "пропеллеров". Связи  $Mo-N$  ( $2.256(13)$  и  $2.352(18) \text{ \AA}$ ) длиннее, чем в описанных в литературе комплексах  $\{Mo_3Q_7\}$  ( $Q = S, Se$ ) с  $phen$   $[Mo_3S_7(dtc)_2(dmphen)]^{2+}$  ( $2.221(1), 2.210(1) \text{ \AA}$ ; **dtc** – диэтилдитиокарбамат, **dmphen** – 5,6-диметил-1,10-фенантролин) и  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_2)_3(phen)_3]^{4+}$  ( $2.227(11), 2.237(11) \text{ \AA}$ ). Все хлоридные лиганды расположены в цис-положениях к мостиковому  $\mu_3-S1$  лиганду и образуют короткие внутримолекулярные контакты  $C-H \cdots Cl$  ( $2.84 \text{ \AA}$ ) с атомами водорода фенантролинового лиганда. Для описанных в литературе соединений длина таких контактов находится в пределах  $2.57-2.94 \text{ \AA}$  [283]. Внешнесферные хлоридные анионы расположены между тремя катионными фрагментами  $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^+$ , приводя к слоистой упаковке плоской топологии  $3^6$  (рис. 86). Слои взаиморасположены по AAA мотиву с образованием бесконечных каналов, заполненных сильно разупорядоченными молекулами воды. Мероэдрическое двойникование кристалла не позволяет из дифракционных данных определить точное количество воды. Поэтому оно было установлено с помощью ТГА и итоговые формулы соединений, соответственно,  $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]Cl \cdot 4H_2O$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]Cl \cdot 2H_2O$ .

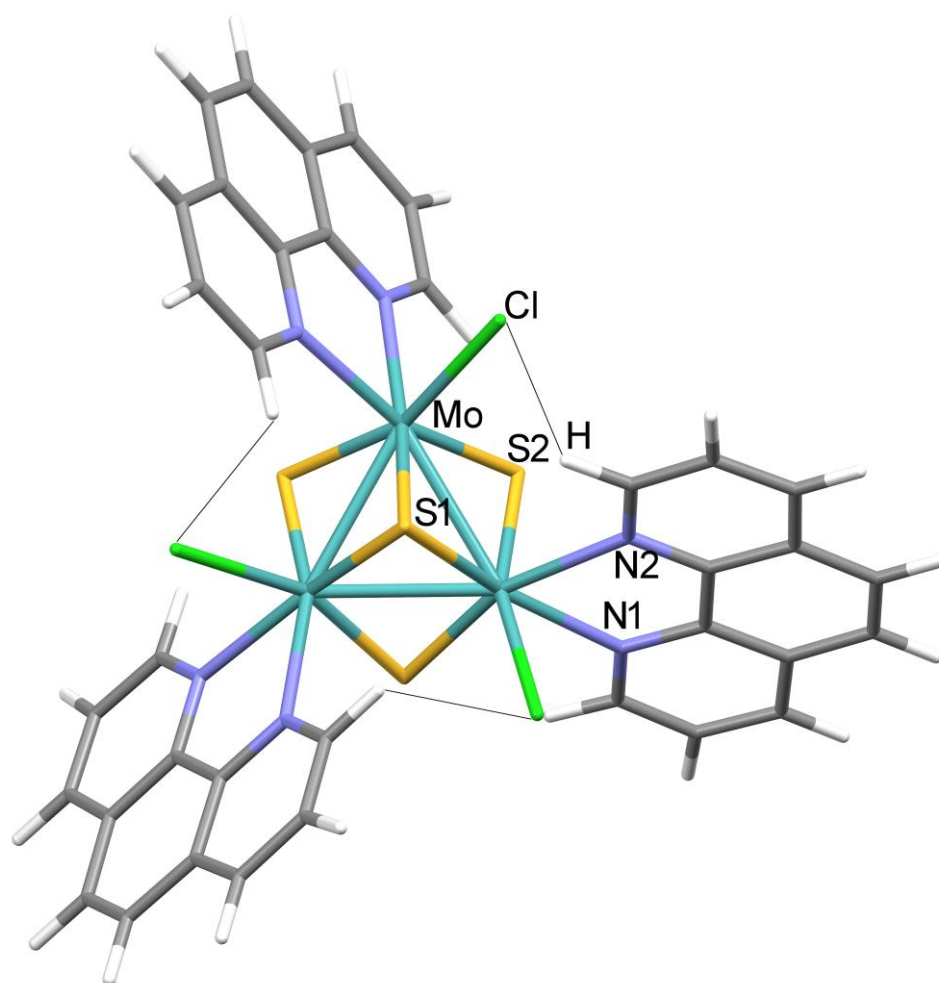


Рис. 85. Структура комплексного катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ .  
 Внутримолекулярные короткие контакты  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  (2.84 Å) показаны линиями

Т а б л и ц а 8

**Основные средние длины связей в комплексном катионе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$   
 и соотношение с расчетными данными для  $[\text{M}]^+$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ )  
 и дважды восстановленного  $[\text{M}]^-$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ )**

Связь	Длина, Å		
	РСА	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}]^-$
Mo - Mo	2.7602(17)	2.811	2.862
Mo - ( $\mu_3$ -S)	2.388(5)	2.363	2.374
Mo - ( $\mu_2$ -S)	2.264(5)	2.304	2.320
Mo - N1	2.256(13)	2.275	2.237
Mo - N2	2.352(18)	2.294	2.256
контакты $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$	2.840	2.688	2.699

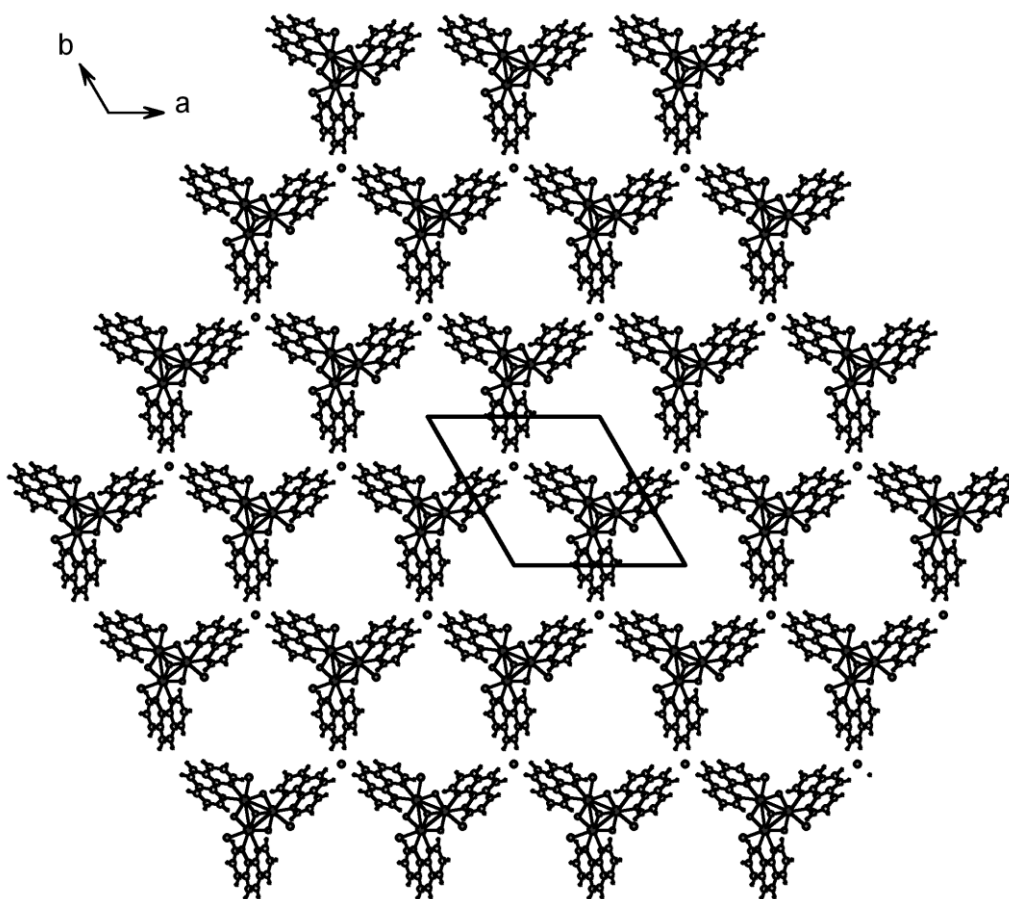


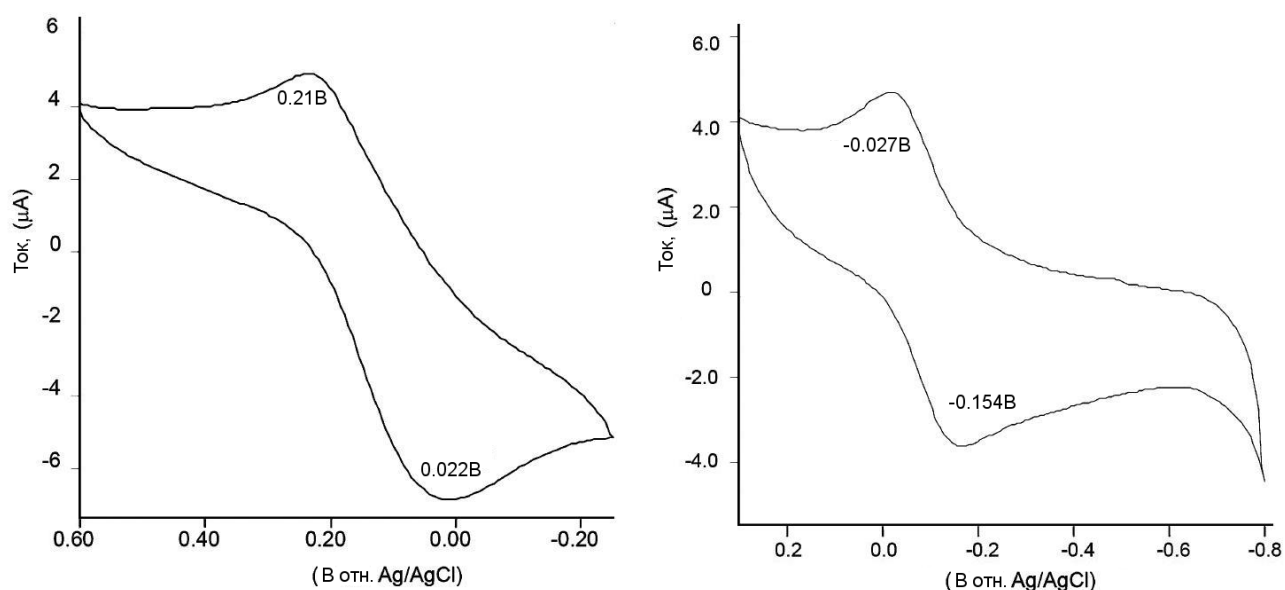
Рис. 86. Кристаллическая упаковка  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}$

Известно, что фенантролин и его аналоги являются редокс-активными и, будучи координированными к переходным металлам, могут вести себя как не-инноцентные [2]. Это подразумевает, что редокс-процессы в таких комплексах могут центрироваться как на металле, так и лиганде.

Для изучения редокс-поведения полученных комплексов использовался метод ЦВА иммобилизованных на электроде твердых частиц. Комплекс с фенантролином демонстрирует кинетически обратимое двухэлектронное восстановление при потенциале полувольты -0.09 В (отн. Ag/AgCl) и, предположительно, одноэлектронное полностью необратимое восстановление при -1.25 В (рис. 87). Такое электрохимическое поведение в целом соответствует ранее описанным закономерностям. Как говорилось в литературном обзоре, процессы восстановления комплексов с кластерным ядром  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$ , в основном, центрированы на металле [156,284]. В данном случае, принимая во внимание неинноцентное поведение фенантролина, этот процесс может быть истолкован как восстановление двух фенантролиновых лигандов с образованием комплекса  $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen}^-)_2(\text{phen})]^-$ , в котором электроны, главным образом, переходят на фенантролиновые лиганды с некоторой делокализацией между  $\text{phen}^-$  и  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ . Это предположение подтверждается DFT расчетами для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  и его дважды восстанов-



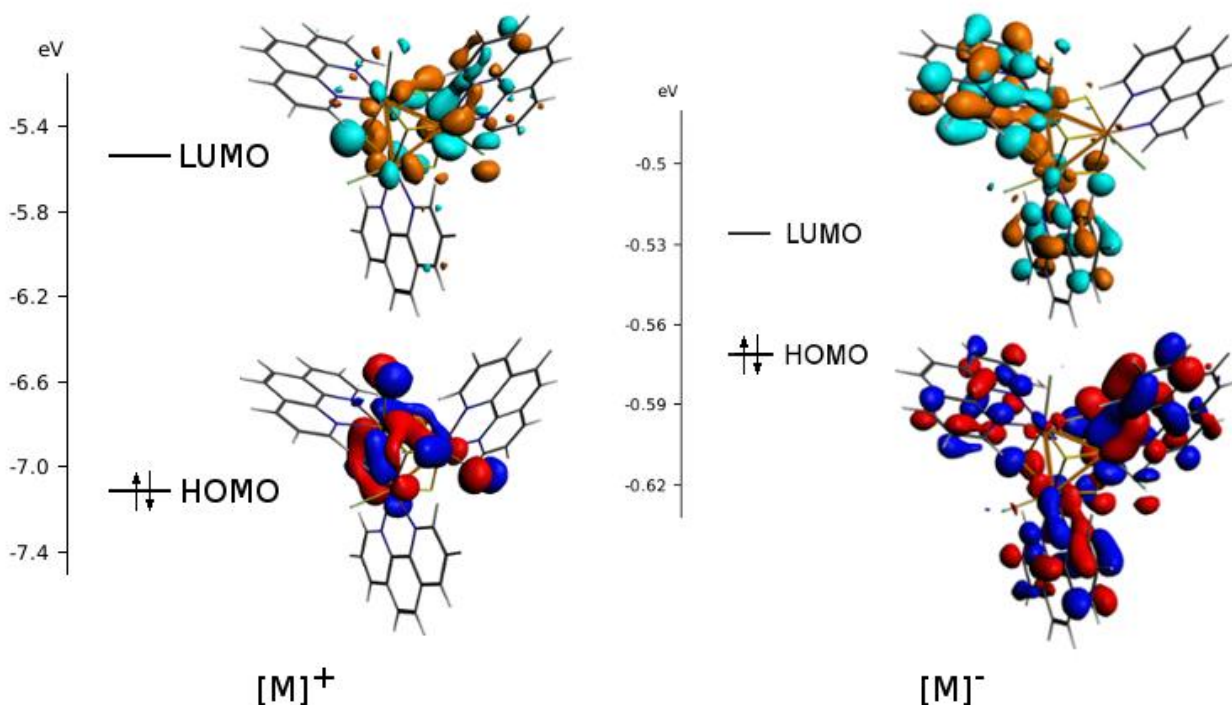
ленной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  (см. ниже) и также согласуется с поведением, наблюдаемым ранее для  $[\text{M}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), в твердом состоянии трехэлектронный процесс восстановления в основном центрирован на лиганде с сильной делокализацией на металлоцентр [285]. ЦВА бипиридинового комплекса (рис. 87), полученная при тех же экспериментальных условиях, демонстрирует обратимый двухэлектронный процесс ( $E_{1/2} = 0.116\text{В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Таким образом, переход от phen к bpy приводит к положительному смещению потенциала полуволны на 0.206 В. При более высоких отрицательных потенциалах никакие окислительно-восстановительные процессы не были выявлены.



**Рис. 87.** ЦВА комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (слева,  $E_{1/2} = 0.116\text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (справа,  $E_{1/2} = -0.090\text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), иммобилизованных на поверхности платинового электрода в растворе 0.1 М  $\text{KCl}$  для фенантролинового и 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для бипиридинового комплексов при скорости развертки 0.01 В/с

Для того чтобы оценить возможность локализации электронов на специфических металл-или лиганд-центрированных орбиталях, были рассчитаны электронные структуры для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  и его дважды восстановленной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ . Данные DFT расчетов для комплексов показывают (рис. 88, табл. 9), что граничные орбитали (НОМО и ЛУМО) для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  преимущественно состоят из 4d АО Мо, что качественно согласуется с классической схемой связи в кластерах  $\text{M}_3\text{Q}_4$  (рис. 48а) [149]. В результате двухэлектронного восстановления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  ЛУМО в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  становится НОМО  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ , которая имеет существенный вклад от АО С 2p и N 2p фенантролина (табл. 9). Таким образом, два электрона должны занимать уровни, которые имеют сопоставимый вклад как от АО Мо (4d), так и от АО С (2p) и N (2p), соответствующие  $\pi^*$ -орбиталям phen. Следовательно, двухэлектронное восстановление должно приводить к образованию продукта

$[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen}^-)_2(\text{phen})]^-$  с сильной делокализацией электронной плотности от восстановленного  $\text{phen}^-$  к Мо-центру. В соответствии с этой схемой двухэлектронное восстановление лишь незначительно влияет на связывание внутри кластерного ядра (расстояния М-М и М-S меняются незначительно).



**Рис. 88.** Уровни энергии и внешний вид граничных орбиталей для комплексного катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+ [\text{M}]^+$  и дважды восстановленного  $[\text{M}]^- [\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$

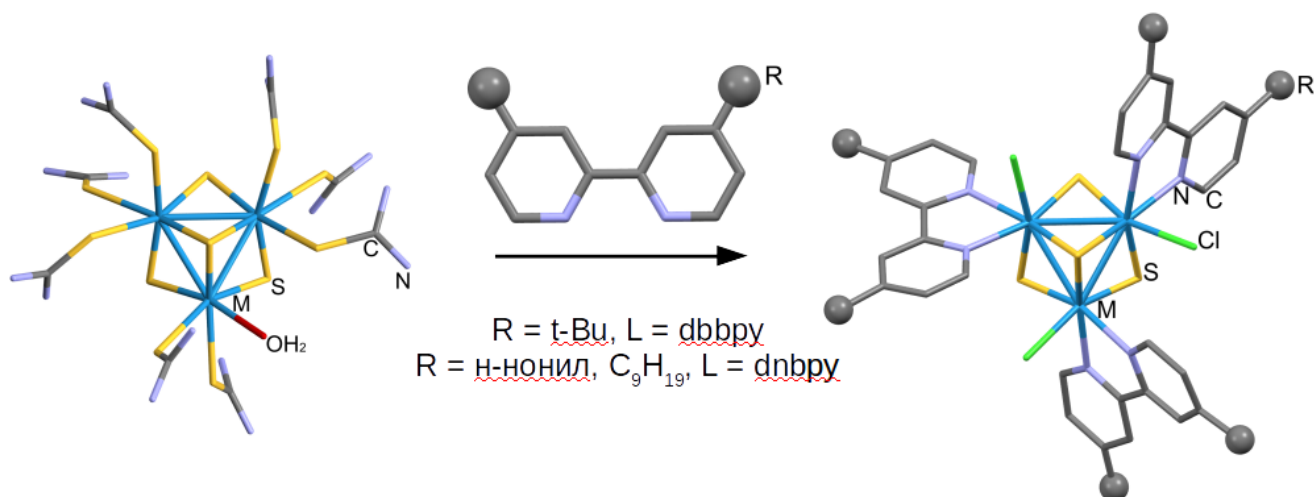
Как было сказано выше, восстановление комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$ , в отличие от  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ , происходит при более положительных потенциалах. Поскольку свободный bpy восстанавливается при потенциалах от -1.12 до -1.46 В — более отрицательных, чем свободный phen, то, принимая во внимание лиганд-центрированный характер восстановления соответствующих комплексов, следует ожидать отрицательный сдвиг потенциала восстановления при переходе от комплекса с phen к комплексу с bpy. Для объяснения этого парадокса мы провели расчеты электронной структуры (табл. 9). Они показали, что в отличие от восстановленного  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  в комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^-$  вклад орбиталей bpy в НОМО уменьшается примерно в два раза. Таким образом, НОМО имеет сопоставимый вклад от орбиталей Мо, С и N. Это дает нам основание полагать, что восстановление  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  носит более металлцентрированный характер и именно вклад 4d-АО Мо приводит к смещению редокс-потенциала в сторону более положительных значений.

Рассчитанные составы (%) граничных орбиталей для  $[M]^+ [Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^+$ ,  
 $[M]^- [Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^-$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]^+ [M]^+$ ,  $[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]^- [M]^-$

$[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^n$		Mo	S	Cl	phen
$[M]^+$	HOMO	52.9	14.7	21.3	-
	LUMO	46.4	20.0	6.0	1.6
$[M]^-$	HOMO	7.4	10.0	1.4	60.2
	LUMO	5.7	5.6	-	64.1
$[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]^n$		Mo	S	Cl	bpy
$[M]^+$	HOMO	54.9	13.5	18.8	-
	LUMO	44.0	19.6	5.6	5.6
$[M]^-$	HOMO	11.5	12.3	-	34.8
	LUMO	12.2	8.3	1.7	49.6

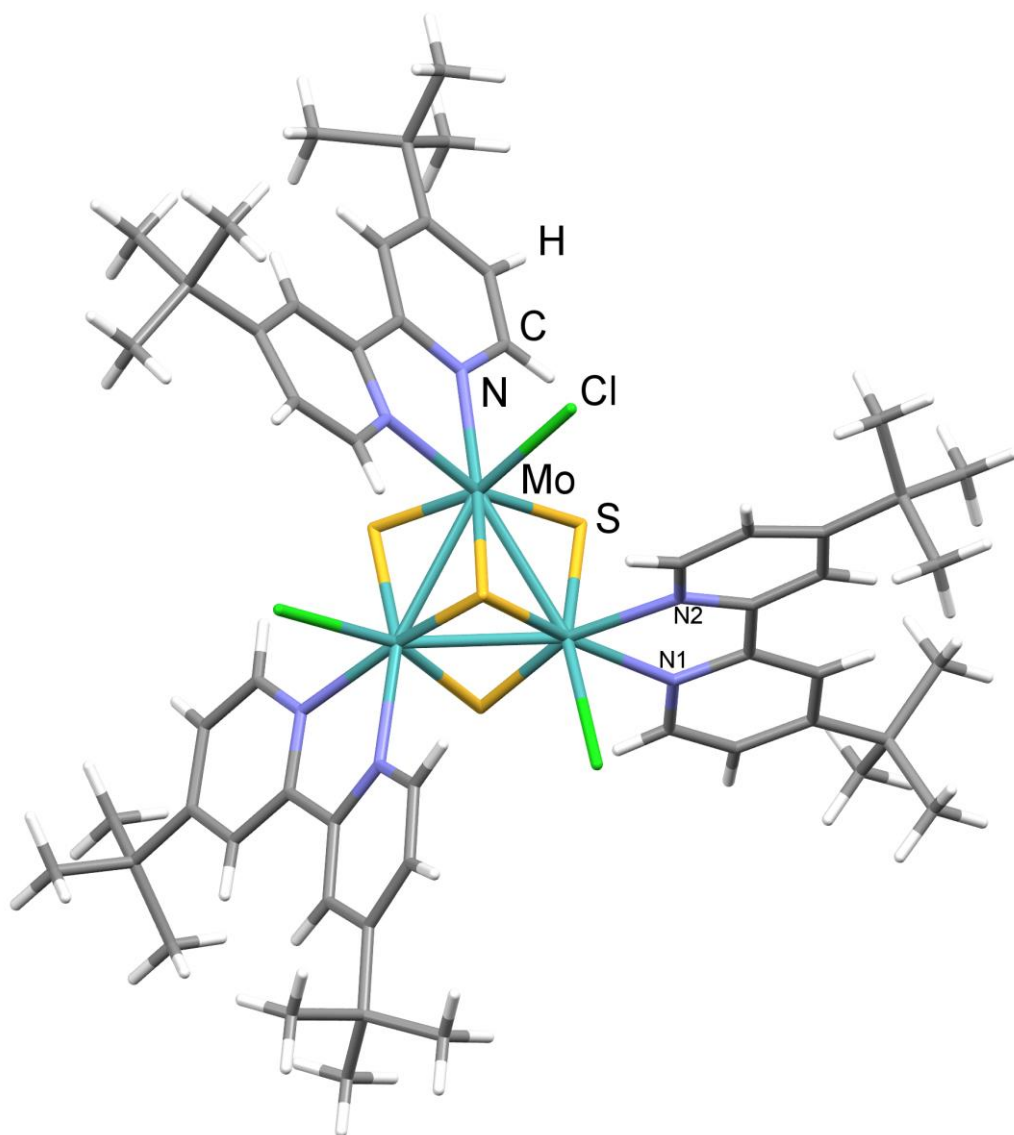
### 3. 1. 3. 2. Комплексы с замещенными в 4,4'-положениях 2,2'-бипиридинами

Полученные при взаимодействии тиомочевинных комплексов  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$  с 1,10-фенантролином или 2,2'-бипиридином трис-замещенные комплексы  $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]Cl \cdot 4H_2O$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(bpy)_3]Cl \cdot 2H_2O$  имеют низкую растворимость в обычных органических растворителях (даже в DMF), что затрудняет их использование для дальнейших превращений и изучения реакционной способности. Для повышения растворимости вместо незамещенных фенантролина и бипиридина были выбраны коммерчески доступные замещенные в 4,4'-положениях 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин и 4,4'-ди-нонил-2,2'-бипиридин. В результате реакции  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$  с этими лигандами в кипящем  $CH_3CN$  (рис. 89) были получены трис-замещенные комплексы  $[Mo_3S_4Cl_3L_3]^+$ , выделенные в виде устойчивых на воздухе хлоридных и гексафторфосфатных солей с высокими выходами [286]. По этой методике были получены и вольфрамовые аналоги. Гексафторфосфатные соли получались из хлоридных путем замены аниона на хроматографической колонке (силикагель 40/100). Раствор  $[Mo_3S_4Cl_3L_3]Cl$  в  $CH_2Cl_2$  наносился на колонку, а затем элюировался насыщенным (10 мг/мл) раствором  $KPF_6$  в ацетоне. Единственная фракция упаривалась досуха, перерастворялась в хлористом метиле и отфильтровывалась от осадка неорганических солей. Кристаллические продукты были получены путем диффузии гексана в растворы комплексов в  $CH_2Cl_2$ .



**Рис. 89.** Рис. синтеза трис-замещенных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы были получены только для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Молекулярная структура катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  показана на рисунке 90 вместе с избранными длинами связей. Основные структурные особенности типичны для кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  [20,245,274]. Каждый атом молибдена имеет искаженное октаэдрическое окружение из трех сульфидных, одного хлоридного лиганда и двух атомов азота dbbpy. Как и в комплексах с бипиридином и фенантролином, лиганды dbbpy асимметрично координируются к ядру  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ , так что один атомом азота находится в транс, а другой — в цис-положении относительно плоскости треугольника  $\text{M}_3$  и мостикового  $\mu_3\text{-S}$  лиганда. Связь Mo-N1 (транс) на 0.02 Å короче связи Mo-N2 (цис). Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе  $\text{Pa}\bar{3}$  из-за специфической упаковки громоздких катионных фрагментов, которые имеют почти сферическую форму. Напротив,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в менее симметричной группе  $\text{P}\bar{3}$ . Мы считаем, что переход от фенантролина к объемному лиганду dbbpy делает кластерные катионы более сферическими, что приводит к упаковке в более симметричной пространственной группе. Кристаллы комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  имеют те же параметры кристаллической структуры, но из-за их низкого качества РСА не проводился.



**Рис. 90.** Структура катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Средние длины связей (Å):  
 $\text{Mo-Mo} = 2.7680(11)$ ;  $\text{Mo-}\mu_2\text{-S} = 2.269(2), 2.298(2)$ ;  $\text{Mo-}\mu_3\text{-S} = 2.344(3)$ ;  $\text{Mo-N} = 2.226(6), 2.245(7)$ .

Масс-спектры комплексов в положительной области показывают наличие однозарядного пика (табл. 10), соответствующего по массе и изотопному распределению  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$ . В спектре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  также присутствует двухзарядный пик с центром при  $m/z = 665$  ( $z = 2$ ), отвечающий замене одного хлорида на молекулу ацетонитрила  $[\text{M-Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$ . Для комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  также обнаружен двухзарядный пик с центром при  $m/z = 987.5$ , связанный с потерей одного атома хлора  $[\text{M-Cl}]^{2+}$ . Все пики имеют характерное изотопное распределение, позволяющее однозначно интерпретировать сигналы.

## Значения основных пиков в масс-спектрах комплексов



$[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$	L = dbbpy		L = dnbpy	
	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
Mo	1331.1	1329.0	1751.6	1750.1
W	1589.2	1591.2	2009.7	2011.9

В связи с асимметричной координацией лигандов к кластеру, пиридиновые кольца лиганда не являются эквивалентными, что можно наблюдать в ЯМР-спектрах. В протонных спектрах присутствуют шесть сигналов от ароматических протонов и два сигнала от  $^1\text{H}$  группы в случае dbbpy или 8 мультиплетов от протонов n-нонил в случае dnbpy (рис. 91).

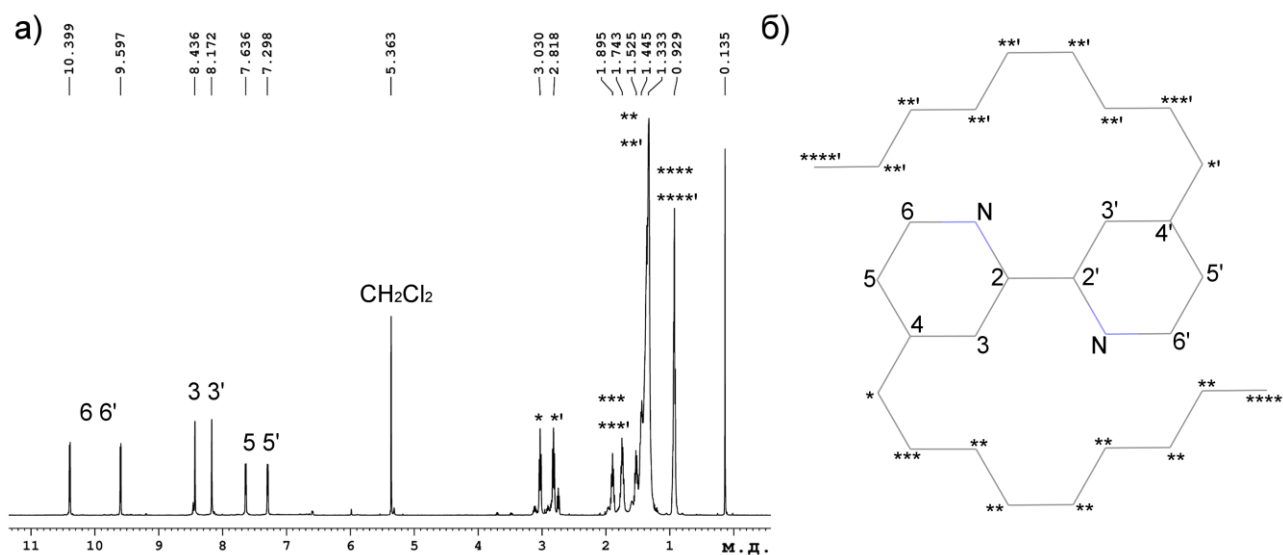
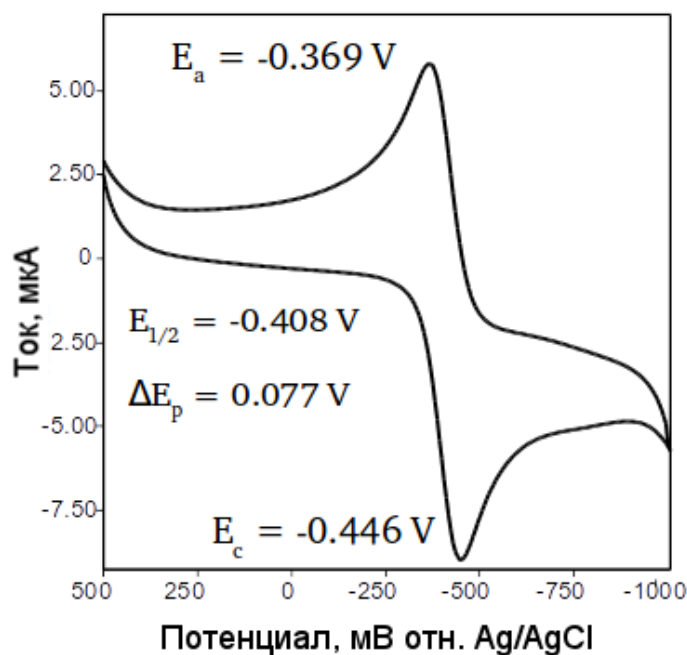


Рис. 91. а)  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{PF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . б) Соотнесение сигналов в спектре со структурой некоординированного лиганда (протоны не показаны для ясности рисунка)

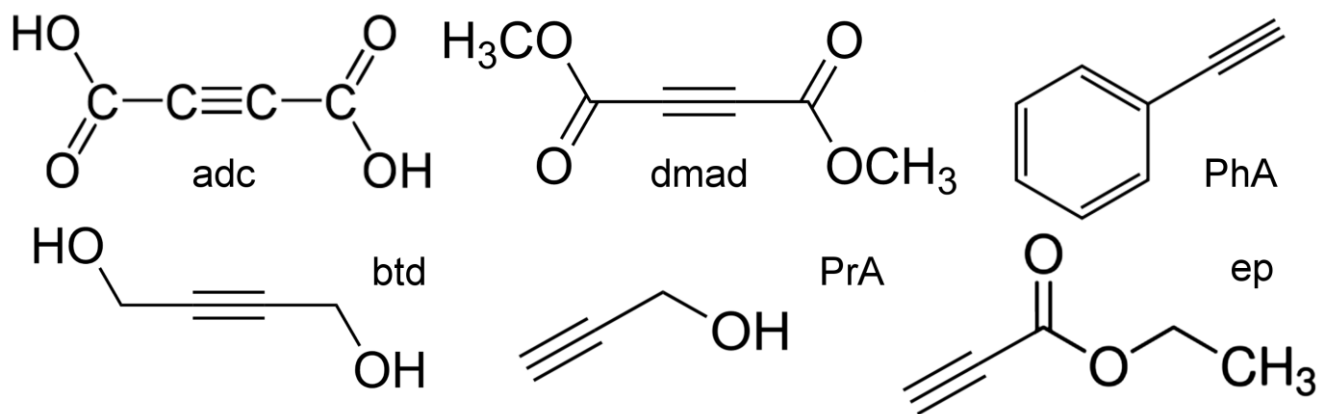
Циклическая вольтамперограмма 1 mM раствора комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  показывает наличие обратимой редокс пары при  $E_{1/2} = -0.41$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , соответствующей одноэлектронному процессу восстановления. Аналогичный комплекс вольфрама  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  восстанавливается труднее. Потенциал полуволны квази-обратимой редокс пары равен около  $-0.9$  В. Как было показано нами на примере комплексов с rhen и bpy (см. выше), диимины ведут себя как не-инноцентные лиганды, и процессы восстановления могут быть описаны в данном случае с участием, как металла, так и лиганда.



**Рис. 92.** ЦВА 1мМ раствора комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  в присутствии 0.05 М раствора  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при скорости развертки 0.1 В/с

### 3. 1. 3. 3. Реакционная способность комплексов по отношению к алкинам

Как было описано в литературном обзоре (1.4.2.3), трехъядерные кластеры  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) вступают в реакции с алкинами с образованием продуктов, содержащих один или несколько дитиолоновых фрагментов. Первая стадия протекает по механизму [3+2] циклоприсоединения. Кинетика этих реакций подробно изучалась на примере ацетилацетонатных комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) методом остановленного потока. По аналогии с этим в данной работе была изучена кинетика реакций комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с рядом симметричных и несимметричных алкинов (рис. 93): *adc*, *dmd*, *btd*, *PhA*, *PrA* и **ep** = этилпропионат. В случае реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  со всеми алкинами в ЭСП продуктов реакций наблюдается интенсивная полоса при 1000 нм и плечо при 800 нм. Во всех случаях спектроскопические данные описываются достаточно точно в рамках одноэкспоненциальной кинетической модели и, следовательно, свидетельствуют об отсутствии последующих процессов. Появление полос в ближней ИК-области является типичным для взаимодействия кластеров с алкинами по механизму [3+2] циклоприсоединения и относится к образованию двух связей C-S (продукт типа I, рис. 76) [257,259].



**Рис. 93.** Структурные формулы использованных алкинов: ацетилендикарбоновая кислота adc, диметил-ацетилендикарбоксилат dmad, 2-бутин-1,4-диол btd, фенилацетилен PhA, пропаргиловый спирт PrA и этилпропиолат ep

Из всего широкого ряда алкинов ни один из них не вступал в реакцию с  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Аналогичная ситуация наблюдалась для комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  по отношению в тому же ряду алкинов [264]. Отсутствие реакционной способности  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  можно объяснить термодинамическими причинами: свободная энергия Гиббса реакций  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с алкинами систематически на 5-7 ккал/моль более положительна, чем для реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , что отвечает эндергоническому (несамопроизвольному) процессу в случае вольфрама [286].

В условиях псевдо-первого порядка значения наблюдаемой константы скорости линейно зависят от концентрации алкина C, а аппроксимация согласно уравнению  $k_{\text{obs}} = k_1\text{C}$  приводит к следующим значениям констант скорости второго порядка  $k_1$ ,  $(\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$ :  $6.3 \pm 0.1$  для adc;  $9.0 \pm 0.1$  для dmad;  $(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$  для ep;  $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$  для PrA;  $(3.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$  для PhA. Следует отметить, что в случае реакции с btd кинетические данные свидетельствует об обратимости процесса, поэтому аппроксимация проводилась по уравнению  $k_{\text{obs}} = k_1\text{C} + k_{-1}$ , что дало значения  $k_1 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} (\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$  и  $k_{-1} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ , соответственно. Реакции с adc и dmad идут быстрее, чем с остальными алкинами. Такое поведение объясняется различными электрон-донорными заместителями в алкинах [263]. В целом изменение координационной сферы металла с ацетилацетонатной на дииминную существенно не сказывается на кинетике этих реакций.

Чтобы проверить возможность дальнейшего превращения продукта типа I в продукты типа II и III (рис. 76), была дополнительно изучена реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с dmad в присутствии избытка трифторуксусной кислоты. Тем не менее, наблюдались аналогичные спектральные изменения, а аппроксимация полученных данных приводит к  $k_1 = 9.8 \pm 0.6 (\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$ , аналогично полученному в отсутствие кислоты. Образующий продукт типа I в присутствии избытка кислоты медленно разрушается с отщеплением dbbpy, как было показано с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР. Методом остановленного потока было установлено, что последующее отщепление



dbbpy происходит гораздо медленнее, чем первая стадия [3+2] циклоприсоединения. Таким образом, комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  не взаимодействует с более чем одной молекулой алкина. Это поведение несколько отличается от поведения комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ , для которого характерна многофазная кинетика взаимодействия с алкинами. В этом случае возможно последующее замещение относительно лабильного пиридина на алкин.

Для того чтобы подтвердить природу продукта циклоприсоединения алкинов к  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , проводился мониторинг взаимодействия комплекса с dmad с помощью ESI-MS и ЯМР. Масс-спектрометрический мониторинг осуществлялся при добавлении десятикратного избытка dmad к ацетонитрильному раствору комплекса. Спустя 10 минут в масс-спектре наблюдался пик с  $m/z = 1469$ , относящийся к аддукту комплекса с dmad  $[\text{M}+\text{dmad}]^+$  (продукт I типа) и более интенсивный пик с  $m/z = 737$ , относящийся к продукту замещения в аддукте с dmad атома хлора на молекулу растворителя,  $[\text{M}+\text{dmad}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$ . Моделирование изотопного распределения этих пиков идеально соответствует экспериментальным данным. При этом при увеличении времени реакции спектральные изменения, указывающие на присоединение второй молекулы алкина, не наблюдаются.

В протонном спектре ЯМР продукта реакции наблюдается большое количество перекрывающихся и иногда широких сигналов, а также сигналы от свободного dmad, который находился в избытке. Учитывая, что данные масс-спектров исключают разложение кластера, полученная сложная картина в спектре ЯМР должна быть связана с более низкой симметрией образующегося продукта, в котором все лиганды dbbpy становятся неэквивалентными.

Данные двумерной корреляционной ЯМР-спектроскопии с выбранным градиентом (gCOSY)  $^1\text{H}-^1\text{H}$  позволили прояснить данные, полученные для ароматических протонов. Основываясь на кросс-пиках от соседних 5,5' протонов dbbpy оказалось возможным выделить шесть резонансных сигналов, соответствующих 6,6' протонам dbbpy. Количество сигналов от 3,3' и 5,5' протонов меньше из-за взаимоперекрывания, но их общий интеграл также соответствует шести. Два синглетных сигнала на 3.41 и 3.53 м.д. соответствуют двум неэквивалентным метильным группам карбоксилатов дитиолатного фрагмента  $\{\text{C}_2\text{S}_2\}$ . Наблюдаемое количество сигналов может быть связано с полной неэквивалентностью dbbpy лигандов. Протон-углеродная корреляция проводилась методами гетероядерной одноквантовой и многосвязной корреляционной спектроскопии (HSQC и HMBC). Корреляция методом HSQC позволяет определить непосредственно связанные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ядра и демонстрирует шесть индивидуальных резонансных пиков 6,6'-C для шести 6,6'-H (рис. 94), а также сигналы от 3,3'-C и 5,5'-C. Все атомы углерода в дитиолатном фрагменте являются четвертичными и, следовательно, идентифицируются методом исключения. Они являются единственными атомами углерода, демонстрирующие отсутствие протон-углеродной корреляции, а наблюдаемые сигналы при 135.1 и 134.0 м.д. хорошо

соотносятся с литературными данными [263,264]. Остальные четвертичные атомы углерода идентифицированы методом HMBC по удаленной C-H корреляции с соседними протонами. Карбоксилатные метильные группы dmad демонстрируют трехсвязную корреляцию с карбоксильным атомом углерода при 164.1 и 164.9 м.д.

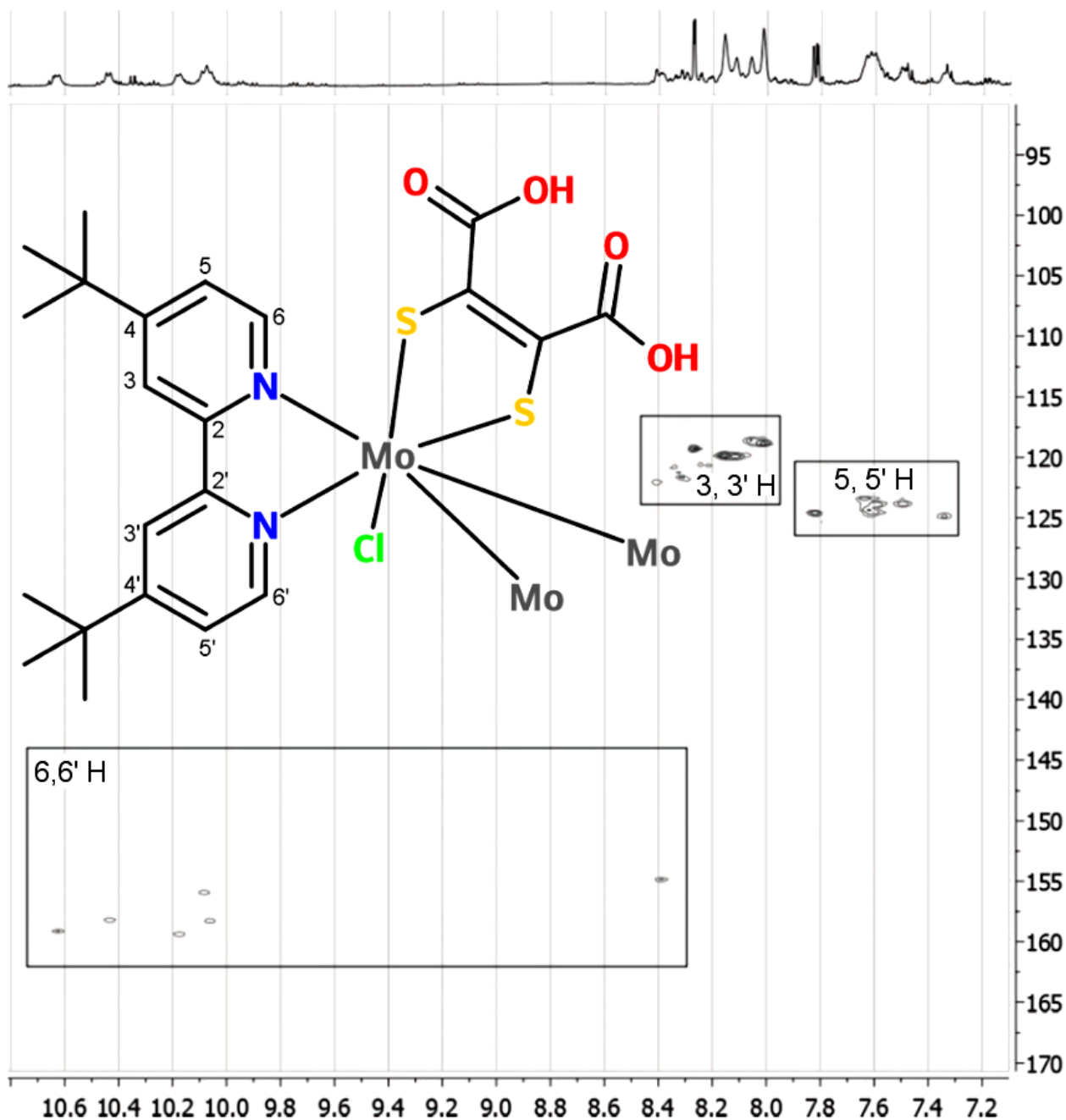


Рис. 94. Двумерный HSQC спектр продукта реакции комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с dmad, детализированный для ароматических протонов

### 3. 1. 3. 4. Каталитические свойства

#### 3. 1. 3. 4. 1. Каталитическое восстановление нитробензола

Как отмечалось в литературном обзоре (1. 1. 1. 2.), дифосфиновые комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$  являются эффективными и селективными катализаторами ( $\text{X} = \text{H}$ ) и пре-катализаторами ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) восстановления нитроаренов [40]. Для сравнения в данной работе изучались каталитические свойства полученных нами дииминовых комплексов в реакции восстановления нитробензола. Продукты реакций определялись с помощью газовой хроматографии с использованием анизол в качестве внутреннего стандарта. Было показано, что в присутствии комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  в аналогичных условиях (рис. 6, смесь  $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$  5:2 в качестве восстановителя,  $70^\circ\text{C}$ , ТГФ) нитробензол восстанавливается до анилина с выходами 65 и 73 %, соответственно. Конверсия составила 78 и 89 %. Комплексы вольфрама в тех же условиях не катализируют реакции.

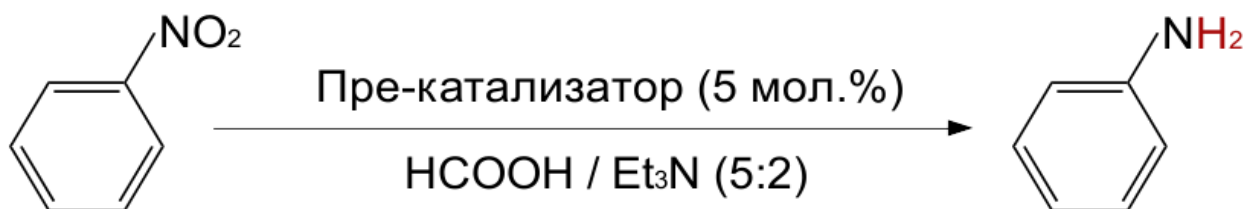


Рис. 95. Реакция каталитического гидрирования нитробензола

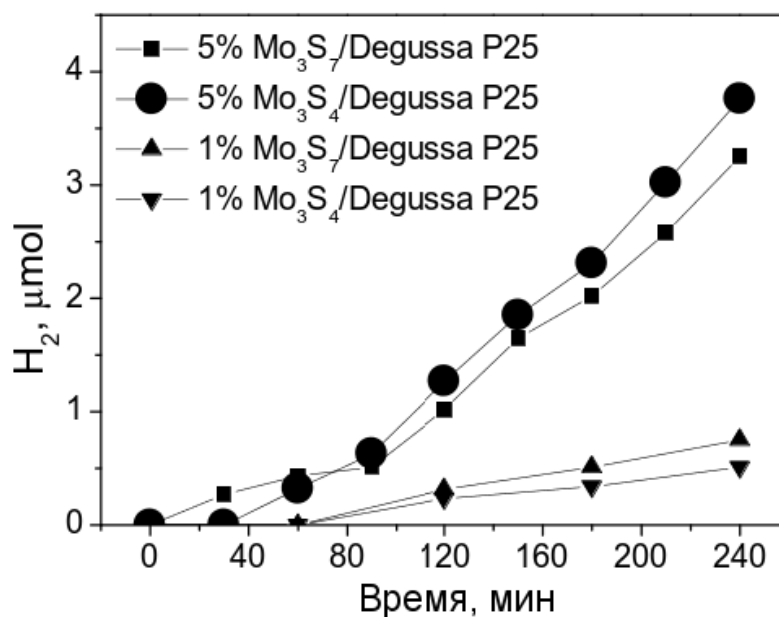
Эксперименты по варьированию условий (температуры, растворителя и времени реакции) протекания каталитического процесса показали, что максимальная конверсия (100%) и высокие выходы анилина (93% для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{PF}_6$  и 97% для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ ) достигаются при проведении реакций в ацетонитриле при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 22 часов. Хлоридная соль  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  оказалась менее активной (конверсия – 63%, выход анилина – 51%). Эксперимент с муравьиной кислотой вместо смеси  $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$  в тех же условиях показал отсутствию каталитической активности  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ . Это исключает возможность прямого гидрирования водородом, получаемым в результате разложения муравьиной кислоты при нагревании, и согласуется с механизмом (предложенным для дифосфиновых комплексов), согласно которому хлоридный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  сначала превращается в формиатный  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)_3(\text{dbbpy})_3]^+$  в присутствии смеси  $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ , который затем в результате  $\beta$ -элиминирования дает каталитически активную гидридную форму  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

Исследования в данном направлении продолжаются в сотрудничестве с Университетом Хайме I (Кастельон, Испания).

### 3. 1. 3. 4. 2. Фотокаталитическое выделение водорода из воды (HER)

Как уже было упомянуто в литературном обзоре (1.1.1.3.1.), комплексы  $\{Mo_3S_4\}$  и  $\{Mo_3S_7\}$  обладают электро- и фотокаталитической активностью в реакциях разложения воды и выделения водорода. В частности, было показано, что гетеролептические комплексы  $(^{18}Bu_4N)[Mo_3S_7Br_4(dmdcbpy)]Br$  и  $[Mo_3S_7Br_4(dnbpy)]$ , содержащие одну молекулу диимина, способны гомогенно адсорбироваться на наночастицах  $TiO_2$  (марка P25), и такие материалы проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды в присутствии смеси  $Na_2S$  и  $Na_2SO_3$  в качестве донора электронов. Серия электрохимических экспериментов показала, что эти комплексы являются прекатализаторами, а каталитически активные частицы фактически генерируются при трансформации кластера  $\{Mo_3S_7\}$  в ходе реакции [64]. Каталитически активными продуктами восстановления могли бы быть кластеры  $\{Mo_3S_4\}$ , поскольку хорошо известно, что кластеры  $\{Mo_3S_7\}$  необратимо восстанавливаются с образованием кластеров  $\{Mo_3S_4\}$ . По этой причине резонно было изучить каталитическую активность одного из полученных нами комплексов —  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  в аналогичных условиях. Композит  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl/TiO_2$  получали выдерживанием  $TiO_2$  P25 в растворе комплекса в ацетоне под действием ультразвука в течение 24 ч. В качестве донора электронов использовалась смесь  $Na_2S$  (0.1M раствор) с  $Na_2SO_3$  (0.02M раствор). Исследуемые образцы содержали по 1 или 5 масс% комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  по весу. Модифицированные таким образом частицы  $TiO_2$  диспергировались в водном растворе  $Na_2S / Na_2SO_3$ . Каталитическая система непрерывно перемешивалась в токе аргона и облучалась 450 нм светодиодным источником света (40 мВт/см<sup>2</sup>).

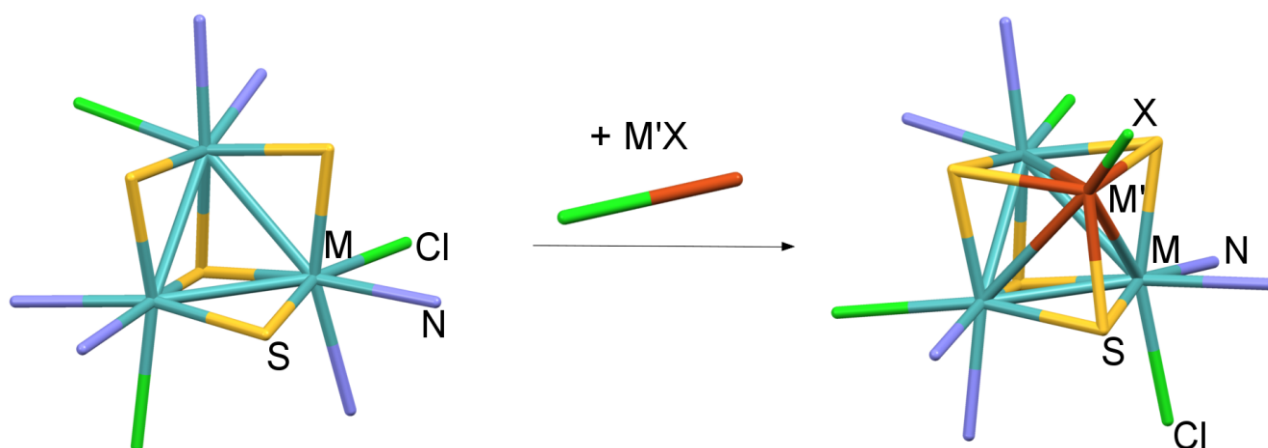
Количество выделяющегося водорода и скорость его образования при использовании комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  в качестве катализатора в целом сопоставимы с данными, полученными в тех же условиях для комплекса  $(^{18}Bu_4N)[Mo_3S_7Br_4(dmdcbpy)]Br$  (рис. 96). За 4 часа выделяется около 3.5 мкмоль водорода. При этом контрольные эксперименты показали, что в отсутствие комплекса-катализатора  $TiO_2$  не проявляет фотокаталитическую активность. Образцы с большим содержанием комплекса демонтировали более высокую скорость выделения водорода.



**Рис. 96.** Кинетические кривые образования  $H_2$  из очищенных в токе Ag водных растворов  $0.1M Na_2S + 0.02M Na_2SO_3$  в присутствии образцов  $TiO_2$  с содержанием 1 и 5 масс% комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]Cl$  по весу

### 3. 2. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{M_3S_4M'\}$

Известно, что трехъядерные комплексы  $\{M_3Q_4\}$  могут выступать в качестве металлолигандов по отношению к другим переходным металлам  $M'$  в низких степенях окисления (0 - II) и образовывать гетерометаллические кубановые комплексы с ядром  $\{M_3S_4M'\}$  (рис. 97). Успех внедрения гетерометалла и образования остова  $\{M_3Q_4M'\}$  сильно зависит от сродства  $M'$  к мостиковым атомам серы и его восстановительной способности. В данной работе хорошо растворимые дииминовые комплексы вводились в реакции с соединениями  $Cu^I$ ,  $Ni^0$ ,  $Pd^0$  для получения гетерометаллических комплексов  $[M_3S_4(M'X)Cl_3L_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = dbppy, dnbpy$ ).



**Рис. 97.** [3+1] образование кубановых комплексов

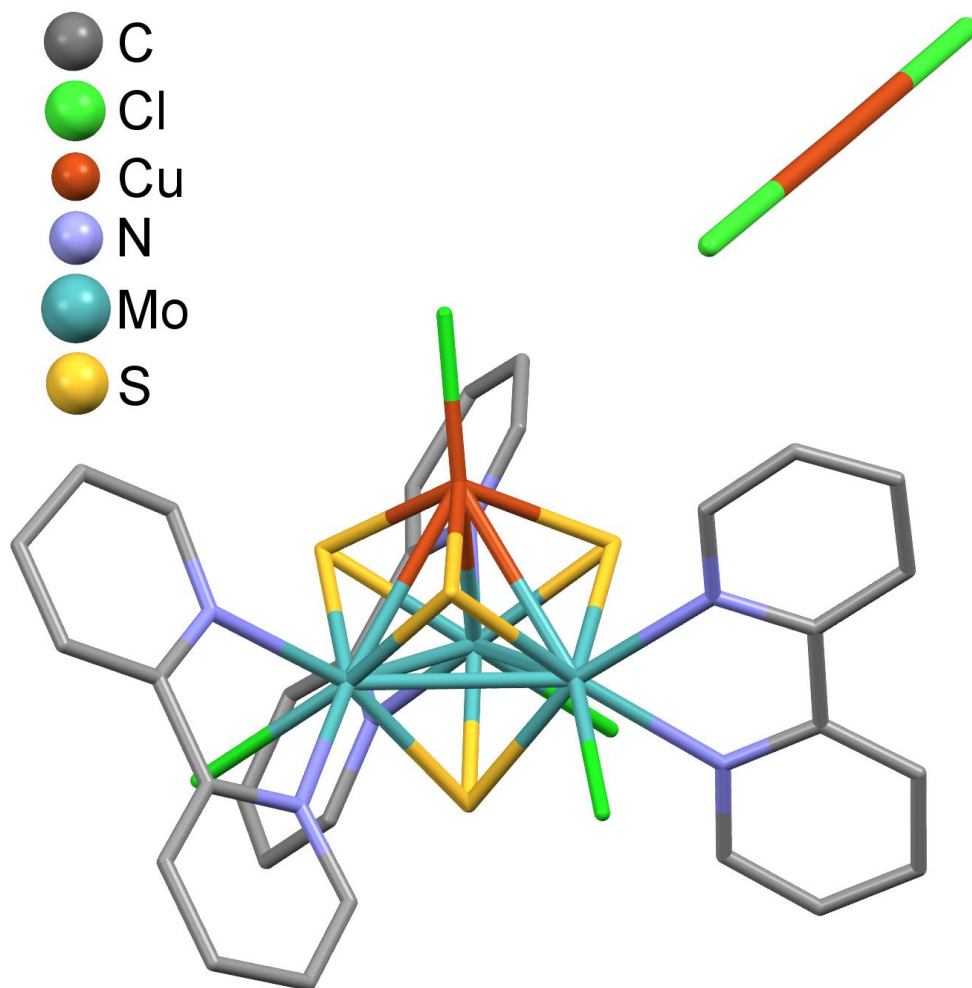
### 3. 2. 1. Комплексы с ядром $\{M_3S_4Cu\}^{5+}$

В литературе описано достаточно большое количество примеров кубановых комплексов  $\{M_3S_4Cu\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) с различными лигандами [103,107,237,287,288].

Взаимодействие трехъядерного комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  с избытком хлорида меди(I) в ТГФ или  $CH_3CN$  приводит к образованию с высоким выходом комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  с высоким выходом [289], который является первым примером гетерометаллического кластера  $\{M_3S_4M'\}$  ( $M = Mo, W$ ), функционализированного дииминовыми лигандами. Продукт реакции был выделен в виде кристаллов сольвата  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2] \cdot 4CH_2Cl_2$  посредством медленной диффузии гексана в раствор комплекса в хлористом метиле.

На рисунке 98 показана структура кластерного катиона  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  вместе с противоионом  $[CuCl_2]^-$ . Кластерный остов представляет собой искаженный куб, составленный из слегка искаженного тетраэдра из одного атома меди и трех атомов молибдена, каждая грань которого увенчана  $\mu_3$ -мостиковым сульфидным лигандом. Каждый атом Mo имеет октаэдрическое координационное окружение из двух атомов азота бипиридильного лиганда, трех  $\mu_3-S$  и одного хлора. Атом меди имеет тетраэдрическое окружение из трех атомов  $\mu_3-S$  и одного атома хлора. Средние расстояния Mo-Mo и Mo-Cu соответственно равны 2.803(1) Å и 2.814(1) Å, что согласуется с литературными данными [290,291] и отвечает наличию одинарных связей Mo-Mo. Как и в трехъядерном прекурсор, бипиридин асимметрично координируется к кластеру. Расстояния Mo-N близки к таковым для исходного трехъядерного комплекса (2.237(8) Å). Интересно, что длины связей Mo-транс-N и Mo-цис-N примерно равны, (среднее расстояние равно 2.225(6) Å), в отличие от наблюдаемой разницы в 0.1 Å для комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]^+$  [274].

Несмотря на отсутствие каких-либо взаимодействий между катионом  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  и анионом  $[CuCl_2]^-$ , длины связей Cu-Cl в  $[CuCl_2]^-$  (2.042(5) и 2.036(5) Å) несколько короче, чем в других линейных дихлорокупратах, таких как  $[Cu(bpy)_2][CuCl_2]_2$  (2.091(2) Å, 180°),  $[Cu(tmeda)_2][CuCl_2]$  (2.095(4) Å, 180°),  $[Cu(phen)_2][CuCl_2]$  (2.0882(9) Å, 2.0958(9) Å, 178.75°) [292,293], а также в гетерометаллическом комплексе  $[Mo_3S_4CuL_3Cl_4][CuCl_2]$  ( $L = \text{бис}((2R,5R)\text{-}2,5 \text{ (диметилфосфолан-1-ил)этан})$ ): 2.067(13) и 2.103(12) Å, 180°. Расстояние Cu-Cl в кластерном катионе  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  также короче: 2.146(2) Å против 2.180(10) Å в  $[Mo_3S_4CuL_3Cl_4]^+$  [103].

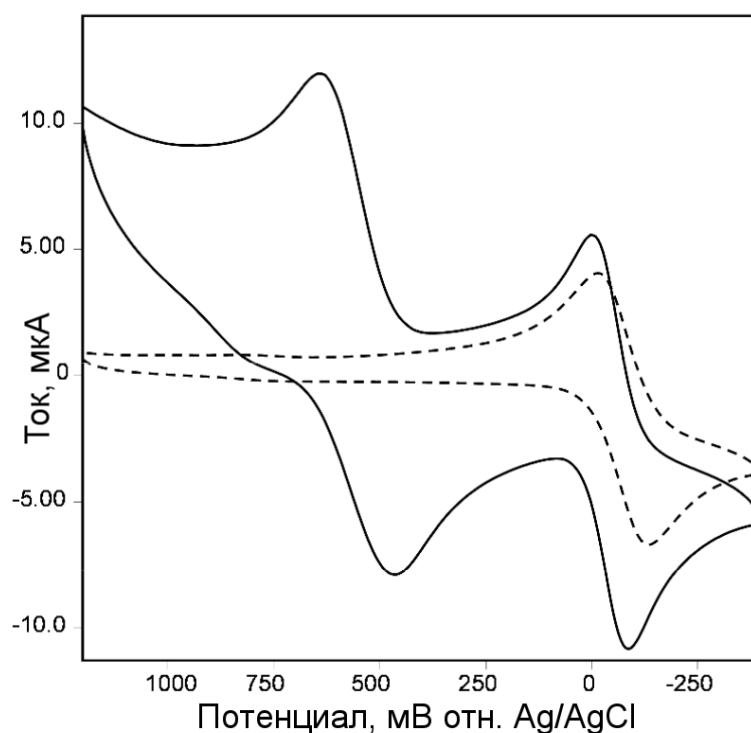


**Рис. 98.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ , протоны, а также разупорядоченные трет-бутильные заместители в лиганде dbbpy не показаны для ясности. Средние длины связей (Å): в кластерном катионе Mo-Mo = 2.803(1); Mo-Cu = 2.814(1); Mo-S<sub>Cu</sub> = 2.332(2); Mo-S<sub>Mo</sub> = 2.350(2); Cu-S = 2.294(2); Cu-Cl = 2.146(2); Mo-N = 2.225(6), в анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$  Cu-Cl = 2.042(5) и 2.036(5)

В масс-спектрах комплекса (при 20 В)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  присутствуют два пика, один из которых ( $m/z = 1425.0$ ) относится к катиону  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , а другой ( $m/z = 1328.2$ ) – к исходному комплексу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Образование второго пика, по-видимому, связано с отщеплением CuCl от кластера в условиях ионизации, поскольку ЯМР-спектры комплекса не показывают каких-либо признаков отщепления CuCl в растворе. Подобное поведение ранее наблюдалось для дифосфиновых комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{CuX}_3(\text{дифосфин})_3]^+$  (M = Mo, W, X = Cl, Br, H), хотя и при более высоких напряжениях (70-90 В) [201,256]. Следует отметить, что в этих дифосфиновых аналогах потеря фрагмента CuCl сопровождалась также отщеплением нейтрального дифосфинового лиганда.

ЦВА комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 99) в диапазоне от 0 до -2 В демонстрирует квази-обратимый процесс одноэлектронного восстановления при  $E_{1/2} = -0.047$

В ( $\Delta E_p = 0.077$  В отн. Ag/AgCl). Соответствующий обратимый процесс одноэлектронного восстановления прекурсора наблюдается при  $E_{1/2} = -0.408$  В ( $\Delta E_p = 0.077$  В, отн. Ag/AgCl). Таким образом, при инкорпорировании меди происходит анодный сдвиг окислительно-восстановительного потенциала примерно на 0.36 В, что согласуется с той тенденцией, что кластеры  $\{M_3S_4Cu\}$  восстанавливаются легче трехъядерных прекурсоров. Кроме того, в ЦВА комплекса также наблюдается процесс окисления при  $E_{1/2} = 0.55$  В ( $\Delta E_p = 0.55$  В отн. Ag/AgCl). Этот процесс может относиться к одноэлектронному окислению Cu(I) до Cu(II) в анионе  $[CuCl_2]^-$ , а редокс потенциал процесса очень близок к потенциалу пары  $[Cu^{II}(CH_3CN)_4]^{2+}/+$  (0.57 В отн. Ag/AgCl) [294].



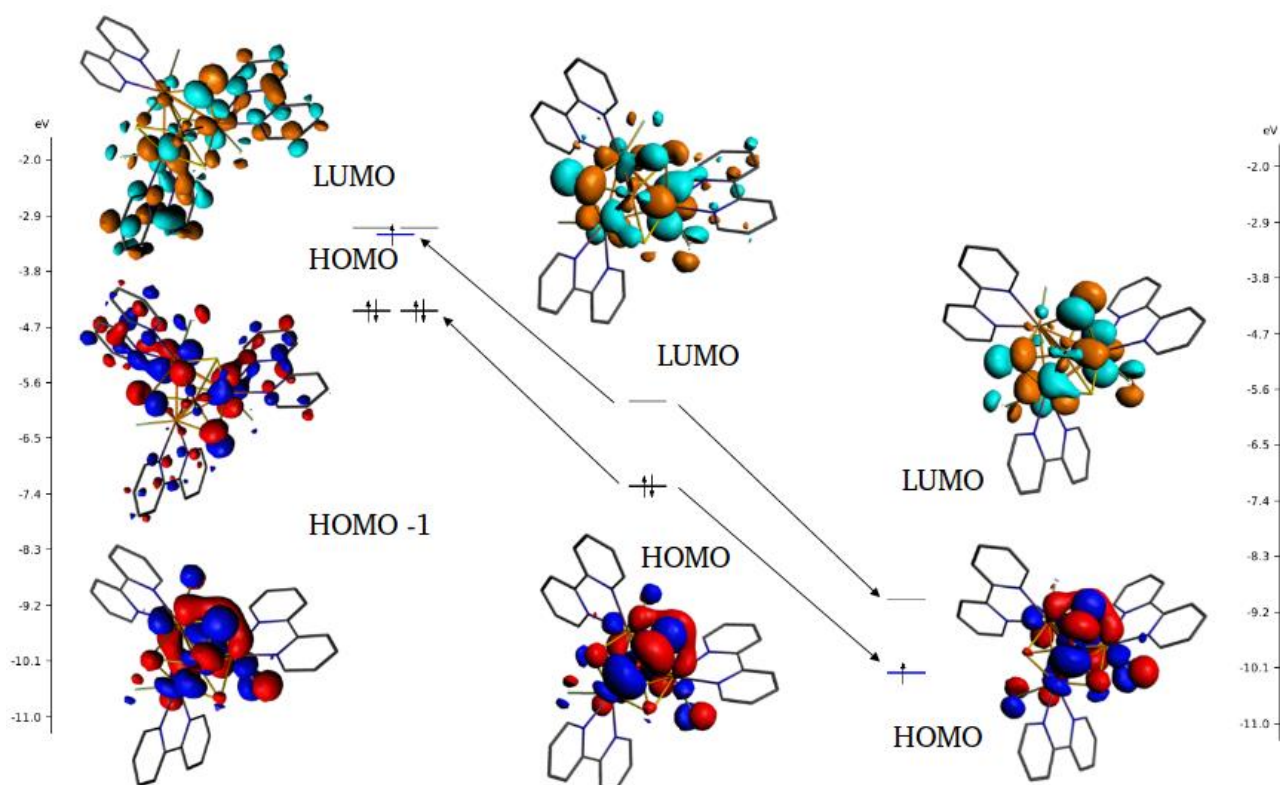
**Рис. 99.** ЦВА 1 мМ растворов комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$  (непрерывная линия) в  $CH_3CN$  и комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$  (пунктирная линия) в 0.05 М растворе  $Bu_4NPF_6$  в  $CH_2Cl_2$  при скорости развертки 0.1 В/с

Согласно принятой интерпретации одноэлектронное восстановление следует рассматривать как молибден-центрированный процесс  $Mo^{IV}_3Cu^I \leftrightarrow Mo^{III}Mo^{IV}_2Cu^I$ . Однако, принимая во внимание, что dbbpy может выступать в качестве неинносцентного лиганда, процесс восстановления можно рассматривать как металл-, так и лиганд-центрированный (см. обсуждение в разделе 3.1.3.2) Проведенные квантовохимические расчеты согласуются с этой интерпретацией. Расчеты показывают, что для исходного комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(bpy)_3]^+$  граничные орбитали, как и ожидалось, имеют кластер-центрированную природу (рис. 100, табл. 11). При одноэлектронном восстановлении характер граничных орбиталей существенно меняется. Кластер-центрированная LUMO в исходном комплексе становится НОМО в восстановленном



$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]$ , которая значительно локализована на одном из трех фрагментов  $\text{Mo}(\text{bpy})$ , хотя вклад от металла по-прежнему остается существенным. Напротив, вклады от атомов серы и фрагмента  $\text{CuCl}$  остаются практически неизменными. Состав граничных орбиталей для окисленной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^{2+}$  практически не меняется по сравнению с исходным комплексом. Кластер-центрированный характер сохраняется. Вклад от d-орбиталей атома меди в эти орбитали также не меняется. Это подтверждает, что процесс окисления, наблюдаемый в ЦВА, не связан с окислением меди в кластерном катионе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .

Стоит отметить, что потенциал восстановления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  ( $E_{1/2} = -0.047$  В) значительно выше, чем первый потенциал восстановления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dmppe})_3]^+$  ( $E_{1/2} = -0.31$  В) и  $[\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuI})]^+$  ( $E_{1/2} = -0.82$  В), что говорит о сильном влиянии лиганда на окислительно-восстановительные свойства этих кластеров.



**Рис. 100.** Уровни энергии, а также вид граничных орбиталей комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^n$  (слева-направо  $n = 0, +1, +2$ )

Состав граничных орбиталей комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  ( $[\text{M}]^+$ ),  
 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^0$  ( $[\text{M}]^0$ )

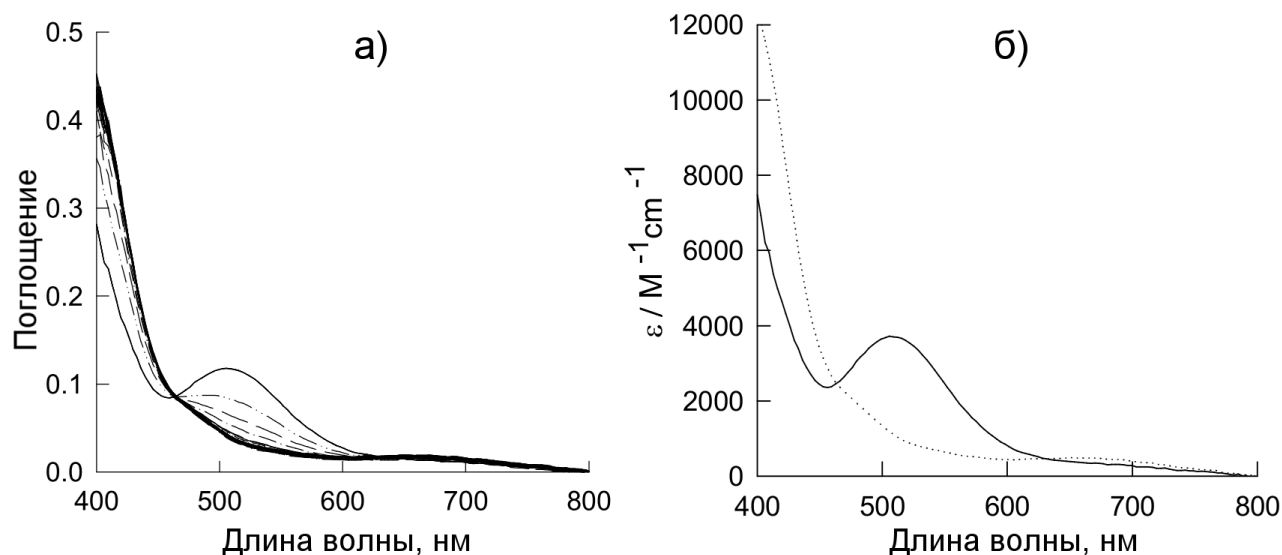
		Mo	S	Cl	Cu	bpy
$[\text{M}]^+$	HOMO	25.9	11.9	35.9	11.6	-
	LUMO	51.9	16.7	4.41	2.3	1.1
$[\text{M}]^{2+}$	HOMO	39.5	13.0	28.7	6.5	-
	LUMO	57.6	17.9	7.2	1.5	-
$[\text{M}]^0$	HOMO	32.4	11.2	3.5	1.7	25.9
	LUMO	20.8	9.5	3.3	1.1	46.5

Для дальнейшего изучения реакционной способности был также получен комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ , содержащий анион  $\text{PF}_6^-$  вместо  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Стоит отметить, что прямое взаимодействие соли  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{CuCl}$  приводит к образованию смеси солей. Поэтому комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  получали из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  путем замены аниона на хроматографической колонке с использованием в качестве элюента насыщенного раствора  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Присутствие аниона  $\text{PF}_6^-$  было доказано наличием соответствующих сигналов в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектре и характерных полос в ИК-спектре. В ЦВА комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  наблюдается только процесс восстановления при  $E_{1/2} = -0.071$  В ( $\Delta E_p = 0.107$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Отсутствие процесса окисления в этом случае согласуется с тем, что окисление, найденное для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  центрируется на анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$ .

### 3. 2. 1. 1. Взаимодействие комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с галогенидами и тиоцианатом

Реакционная способность соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  была исследована в присутствии избытков галогенидов тетраалкиламмония или -фосфония и псевдогалогенидных солей (тиоцианатов) в хлористом метиле. Ожидалось замещение координированного к меди хлорид-иона в катионе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  на соответствующий галогенид и псевдогалогенид. Предварительные кинетические эксперименты показали, что взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  с  $\text{Cl}^-$  и другими анионами сопровождается схожими спектральными изменениями, что оказалось неожиданным. В электронном спектре поглощения (ЭСП) медного комплекса имеется характеристичная полоса при 509 нм, которая исчезает при добавлении избытка  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{NF}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а цвет раствора меняется с винно-красного

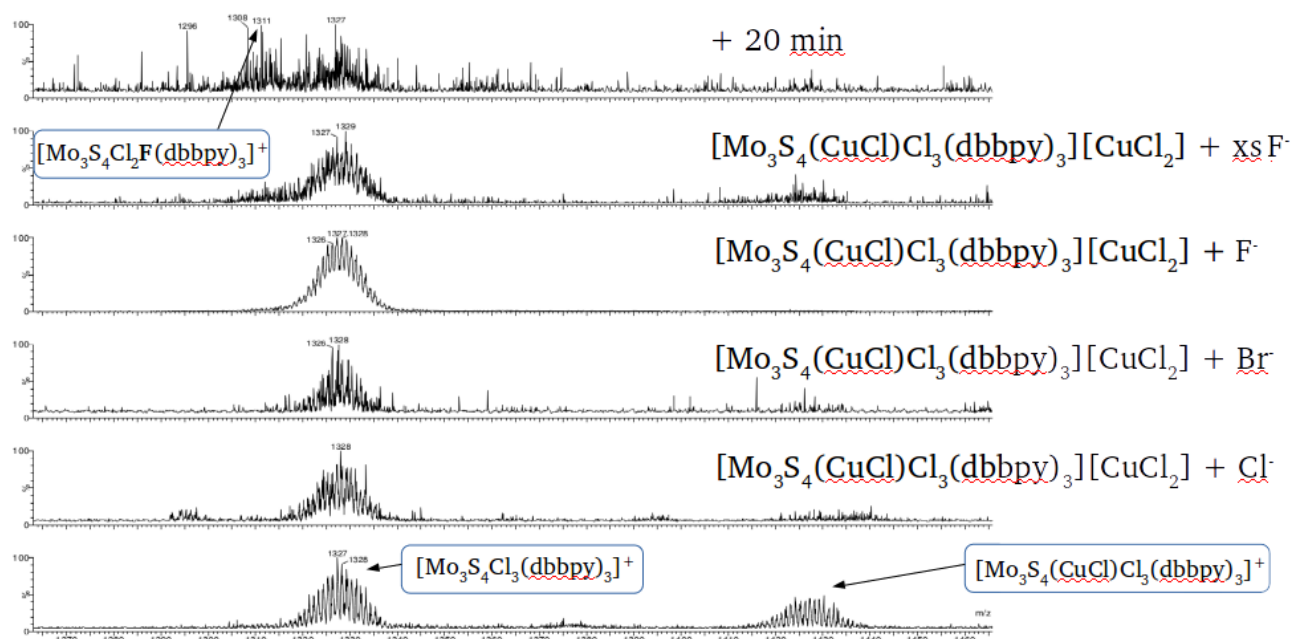
на желтый. Взаимодействие с фторидом сопровождается более медленными дополнительными спектральными изменениями, что говорит о наличии дополнительных кинетических стадий, описывающих последовательные превращения, кинетика которых является слишком сложной для анализа. Тем не менее, во всех случаях быстрые спектральные изменения наблюдаются в масштабе времени метода остановленного потока и могут быть удовлетворительно описаны одной кинетической стадией. Типичные спектральные изменения на примере взаимодействия комплекса с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  и спектры, полученные при аппроксимации экспериментальных данных с использованием одноэкспоненциальной модели, показаны на рисунке 101. Сравнение спектра продукта реакции со спектром трехъядерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  позволяет предположить, что наблюдаемый процесс связан с отщеплением  $\text{CuCl}$  от кубанового кластера. Взаимодействие с тиоцианатом демонстрирует похожее поведение, но протекает настолько быстро, что реакция успевает завершиться в масштабе времен остановленного потока, что не позволяет получить кинетические данные.



**Рис. 101.** а) Изменение ЭСП при взаимодействии комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  ( $3.5 \cdot 10^{-5}$  М) с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  ( $3.7 \cdot 10^{-4}$  М) в хлористом метиле, время эксперимента 0.4 с; б) рассчитанный ЭСП для этой системы

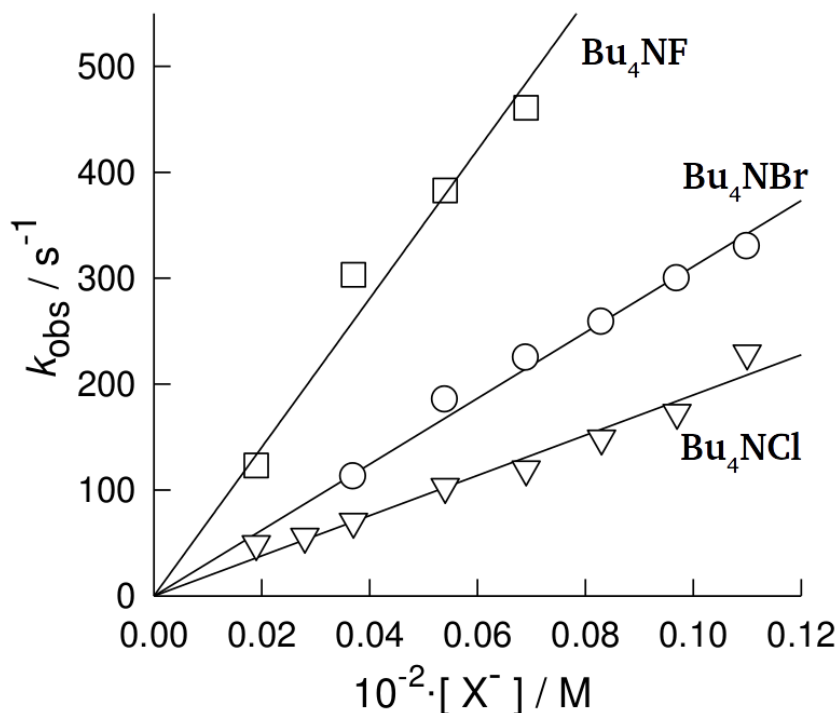
Отщепление в процессе реакции фрагмента  $\text{CuCl}$  и образование трехъядерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  было подтверждено с помощью ЯМР и масс-спектропии.  $^1\text{H}$  ЯМР-мониторинг реакции избытков  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{SCN})$ , взятых в избытке, с раствором медного кластера в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  показывает, что хим. сдвиги и вид спектра продуктов реакции идентичны наблюдаемым для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  [286]. На рисунке 102 показаны масс-спектры (в положительной области) продуктов, полученных в результате реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  и  $\text{Bu}_4\text{NF}$ . Добавление галогенидных солей вызывает отщепление фрагмента  $\text{CuCl}$  с образованием катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с  $m/z = 1328$ . Масс-спектры в отрицательной области демонстрируют наличие смеси хлорокупратов  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,

$[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^-$ . При взаимодействии с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  интенсивность этих сигналов возрастает. При взаимодействии с  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  в спектрах присутствуют смешанные галогенидокупраты  $[\text{CuClBr}]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{Br}]^-$  и  $[\text{CuClBr}_2]^-$  наряду с  $[\text{CuBr}_2]^-$  и незначительными количествами  $[\text{CuCl}_2]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^-$ . При добавлении  $\text{Bu}_4\text{NF}$  детектируется в основном  $[\text{CuCl}_2]^-$ . При взаимодействии гексафторфосфатной соли  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Br}^-$  в масс-спектрах наблюдаются пики  $[\text{CuBr}_2]^-$ ,  $[\text{CuClBr}]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{Br}]^-$  и  $[\text{CuClBr}_2]^-$ . А при обработке этой же соли  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  в положительной области наблюдается пик от трехъядерного кластера, а в отрицательной - от анионов  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$  и  $[\text{CuCl}(\text{SCN})]^-$ .



**Рис. 102.** ESI-MS (+) спектры для исходного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  и продуктов его взаимодействия с галогенидами

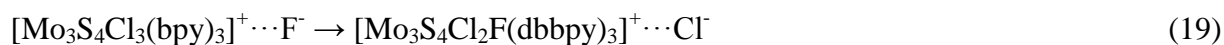
Кинетические исследования взаимодействий  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{F}^-$ , взятыми в избытке, показывают, что процессы происходят в одну кинетическую стадию, а значения наблюдаемых констант скорости  $k_{\text{obs}}$  линейно зависят от концентрации галогенида  $k_{\text{obs}} = k_1[\text{X}^-]$  (рис. 103). Несмотря на то, что реакция с хлоридом и бромидом идет медленнее, чем с фторидом, различия не очень велики.



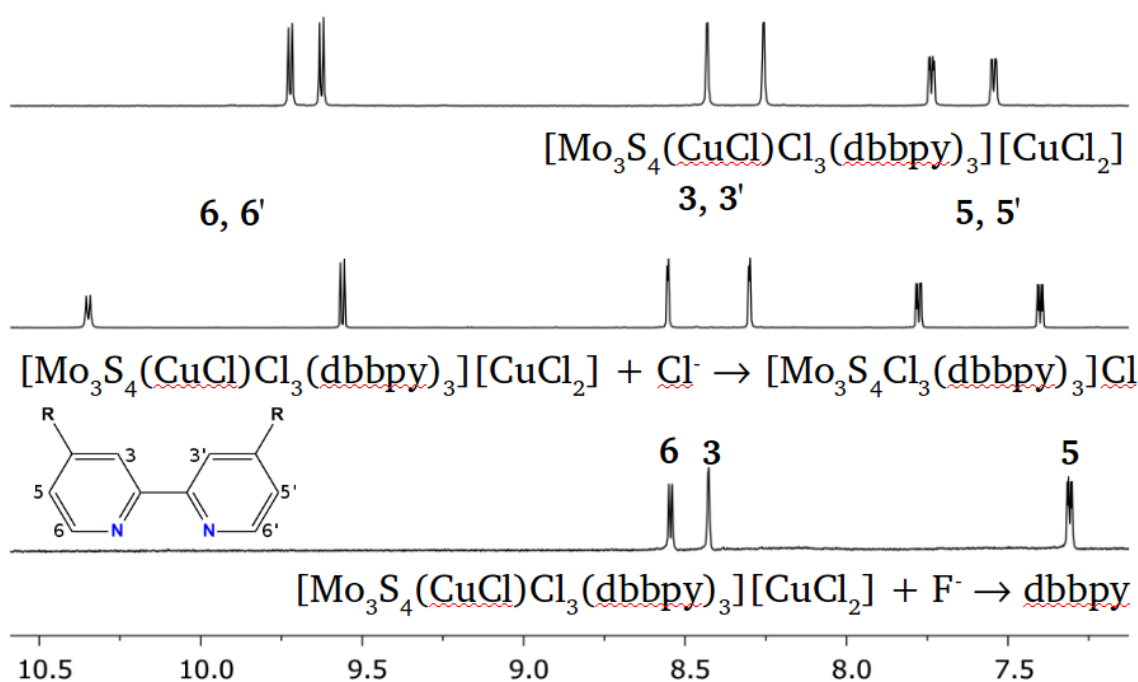
**Рис. 103.** Графики зависимости  $k_{obs}$  от концентрации галогенида для реакций  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$  с  $Bu_4NF$  ( $k_1 = (702 \pm 29) \cdot 10^3 (M \cdot c)^{-1}$ ),  $Pr_4NCl$  ( $k_1 = (190 \pm 6) \cdot 10^3 (M \cdot c)^{-1}$ ) и  $Bu_4NBr$  ( $k_1 = (311 \pm 5) \cdot 10^3 (M \cdot c)^{-1}$ ) в  $CH_2Cl_2$ . Константа скорости реакции с тиоцианатом должна быть выше, поскольку реакция успевает завершиться за характерное время измерения в методе остановленного потока

Отщепление фрагмента  $CuCl$  от кластерного ядра в присутствии избытка  $X^-$  противоречит данным, описанным для комплекса  $[W_3S_4(CuCl)H_3(dmpre)_3]^+$ , в котором координированный к меди хлоридный лиганд замещается без разрушения гетерометаллического кластера [248]. Данные квантовохимических расчетов свободных энергий Гиббса для процесса отщепления  $[CuCl_2]^-$  от комплексов  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(bpy)_3]Cl$  (в качестве модели для  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]Cl$ ) и  $[W_3S_4(CuCl)H_3(dmpre)_3]Cl$ , показали, что в обоих случаях этот процесс является эндергоническим (не самопроизвольным). Движущими силами отщепления  $CuCl$  в условиях эксперимента, вероятно, являются избыток галогенида и последующие превращения, которые может вступать анион  $[CuCl_2]^-$ . Следует отметить, что процесс отщепления  $[CuCl_2]^-$  для  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(bpy)_3]Cl$  ( $\Delta G_f = 19.2$  кКал/моль) является термодинамически более благоприятным, чем для  $[W_3S_4(CuCl)H_3(dmpre)_3]Cl$  (25.1 кКал/моль), что согласуется с экспериментальными данными. Замена гидридного лиганда в  $[W_3S_4(CuCl)H_3(dmpre)_3]Cl$  на хлорид с образованием  $[W_3S_4(CuCl)Cl_3(dmpre)_3]Cl$  приводит к уменьшению стабильности комплекса по отношению к элиминированию  $[CuCl_2]^-$  до значения  $\Delta G_f = 19.9$  кКал/моль, что очень близко к соответствующему значению для  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(bpy)_3]Cl$ . Эти данные наводят на мысль о возможности отщепления  $[CuCl_2]^-$  от комплекса  $[W_3S_4(CuCl)Cl_3(dmpre)_3]Cl$ , однако его реакционная способность детально не изучалась.

Примечательно, что во всех реакциях, кроме взаимодействия со фторид-ионами, координированные к атомам молибдена в кластере хлоридные лиганды не замещаются на галогениды. Эти данные согласуются с рассчитанными значениями свободной энергии Гиббса, согласно которым только взаимодействие с  $F^-$  (ур. 19) является экзергоническим ( $\Delta G_r = -17.8$  кКал/моль).



Интересно, что при взаимодействии  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3][CuCl_2]$  с  $Vu_4NF$  в протонном спектре продукта наблюдаются только три сигнала в ароматической области (рис. 104). Взаимодействие трехъядерного кластера  $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]PF_6$  с фторид-ионом приводит к такому же виду  $^1H$  ЯМР спектра. Химические сдвиги наблюдаемых сигналов хорошо совпадают с таковыми для свободного dbppy, что заставляет предположить возможность отщепления лиганда dbppy при обработке избытком фторида. Это подтверждают также наблюдаемые в  $^{13}C\{^1H\}$  спектре сигналы при  $\delta = 118.3, 121.1, 149.2, 156.6$  и  $161.2$  м.д., которые хорошо соответствуют сигналам от свободного лиганда. Из литературы известно, что комплексы  $[M_3S_4F_3(dppe)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ) могут быть получены из  $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]PF_6$  при взаимодействии с избытком  $CsF$  при температуре  $60^\circ$  в течение 24 часов [22].

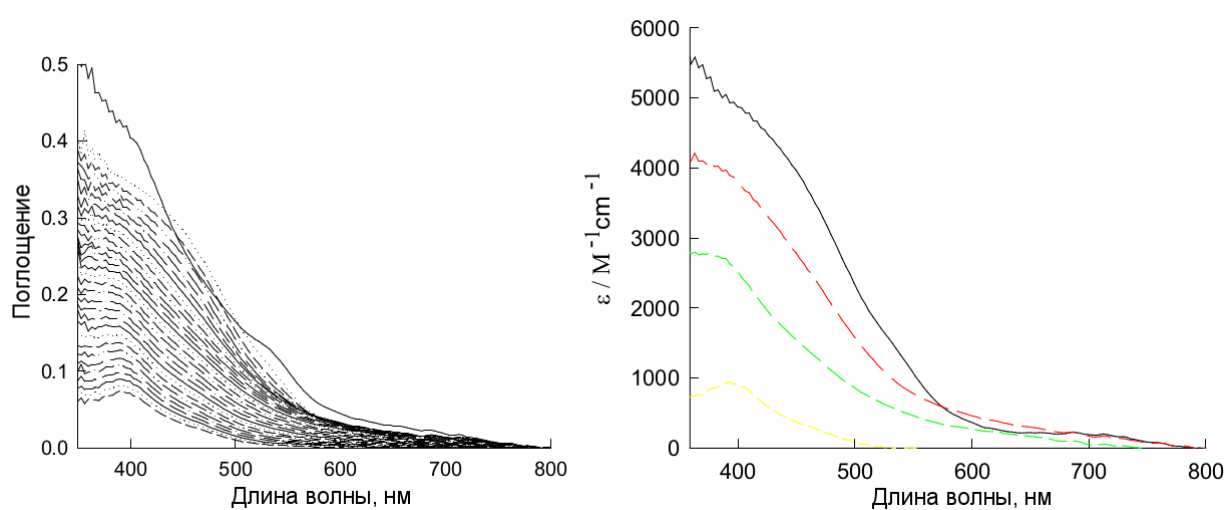


**Рис. 104.** Ароматическая область  $^1H$  ЯМР спектров в  $CD_2Cl_2$  для комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3][CuCl_2]$ , а также продуктов его взаимодействия с  $Cl^-$  (трехъядерный прекурсор  $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]Cl$ ) и  $F^-$  (свободный лиганд dbppy)

Масс-спектроскопический мониторинг реакции с избытком  $F^-$  (рис 102) демонстрирует исчезновение сигналов от катионов  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3]^+$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]^+$ , что согласуется с данными ЯМР и отщеплением dbppy. Интересно, что в масс-спектре продукта взаимодействия  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3][CuCl_2]$  со стехиометрическим количеством  $F^-$  по-прежнему

присутствует сигнал от  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , что говорит о том, что сначала процесс протекает по такому же пути, как и для остальных галогенидов (с отщеплением фрагмента  $\text{CuCl}$  на первой стадии). Это объясняет схожие кинетические данные, наблюдаемые для фторид-, хлорид- и бромид-ионов. Таким образом, медленные спектральные изменения, наблюдаемые после первой кинетической стадии, а также изменения в масс-спектрах, вызванные добавлением избытка фторида, могут быть объяснены последовательным взаимодействием трехъядерного кластера с фторидом. Этот вывод также согласуется с особенностями взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  с галогенидами. Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  остается стабильным в присутствии хлорида или бромида (пик  $m/z = 1328$  сохраняется), но не устойчив при добавлении фторида (исчезновение пика  $m/z = 1328$ ).

Эксперименты методом остановленного потока подтвердили, что реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с избытком  $\text{F}^-$  представляет собой сложный многостадийный процесс (рис. 105), но детальные кинетические исследования не проводились из-за чрезвычайно сложных спектральных изменений. Для анализа механизма замещения хлоридных лигандов в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  на фторид- и бромид-ионы были проведены DFT-расчеты. Данные расчетов показали, что природа входящего лиганда оказывает сильное влияние на то, по какому маршруту, ассоциативному или диссоциативному, протекает реакция. Для фторида предпочтительным является ассоциативный механизм (интермедиат, образующий при ассоциативном пути, более энергетически выгодный), в то время как реакция с бромидом может протекать только по диссоциативному пути (в связи с нестабильностью интермедиата в случае ассоциативного механизма). Реакция с  $\text{F}^-$  более благоприятна, чем с  $\text{Br}^-$  как кинетически, так и термодинамически, что согласуется с экспериментальными результатами.



**Рис. 105.** Слева: типичный вид изменений спектра при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  ( $7.5 \cdot 10^{-5}$  М) с  $\text{Cu}_4\text{NF}$  (0.01 М) в ацетонитриле,  $t = 1000$ с реакция не завершилась. Справа: расчетный вид спектра для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  (черная линия), интермедиатов (красный и зеленый пунктир) и продукта реакции (желтый пунктир)

Для изучения влияния аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$  были проведены дополнительные исследования для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ .  $^1\text{H}$  ЯМР спектры комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ , ожидаемо, практически идентичны. ЭСП комплексов отличаются интенсивностью полосы поглощения при  $\lambda = 509$  нм ( $\epsilon = 3688$  (М·см) $^{-1}$  против  $\epsilon = 1305$  (М·см) $^{-1}$ , соответственно). Эти изменения должны быть связаны с присутствием иона  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Реакции комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  с хлорид- и бромид-ионами показывают гораздо более медленные спектральные изменения, и они настолько малы, что удовлетворительный кинетический анализ не представляется возможным. Тем не менее, образование трехъядерного прекурсора наблюдается в реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  с тиоцианатом, что говорит об отсутствии необходимости в анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$  для отщепления фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластера. В любом случае, эти эксперименты демонстрируют беспрецедентное и важное влияние противоиона на кинетику разрушения гетерометаллического кубанового кластера.

Открытым остается вопрос о характере лимитирующей стадии в процессе отщепления фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластера. Замещение координированного к меди хлорида в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  на  $\text{X}^-$  представляется маловероятным, поскольку отщепление  $\text{CuCl}$  от кластера происходит для всех анионов  $\text{X}^-$  с примерно одинаковой скоростью. Можно предложить два возможных альтернативных механизма реакции, отличающиеся природой лимитирующей стадии (рис. 106). Лимитирующая стадия может быть связана с атакой  $\text{X}^-$  на анион  $[\text{CuCl}_2]^-$  с образованием аниона  $[\text{CuCl}_2\text{X}]^{2-}$  (путь А), который затем может атаковать фрагмент  $\text{CuCl}$  в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . В пользу этой гипотезы говорит также то, что хлорид меди(II) в водном растворе с ионной силой от 0.2 до 5 М находится в равновесии с анионами  $[\text{CuCl}_2]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  [295]. Логично предположить, что это равновесие отвечает за отщепление  $\text{CuCl}$  от кластера с образованием аниона  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ , который часто встречается в соединениях с относительно небольшими катионами, например  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  [292]. Образование этого биядерного аниона в растворе приводит к появлению сигналов от различных медно-галогенидных форм, в масс-спектрах, а окисление  $\text{Cu}^{\text{I/II}}$  дополнительно сдвигает равновесие в сторону разрушения кластера.

Другим возможным вариантом является ассоциативная атака  $\text{X}^-$  по фрагменту  $\text{Cu}-\text{Cl}$  в кластере на лимитирующей стадии (путь Б) без участия аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Этот механизм наблюдается для замещения хлорида в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  и включает разрыв одной связи  $\text{Cu}-\text{S}$  [256]. Последующая атака аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$  фрагмента  $\text{CuClX}$  кластера приводит к удалению  $\text{Cu}$ . Путь Б представляется рациональным только в случае взаимодействия с  $\text{SCN}^-$ , поскольку тиоцианат является единственным анионом, взаимодействующим с комплексом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ . В присутствии других анионов протекание реакции по пути А яв-



ляется наиболее вероятным. Способность Cu(I) образовывать биядерные формы с мостиковыми анионами должно способствовать протеканию реакции по этому маршруту.

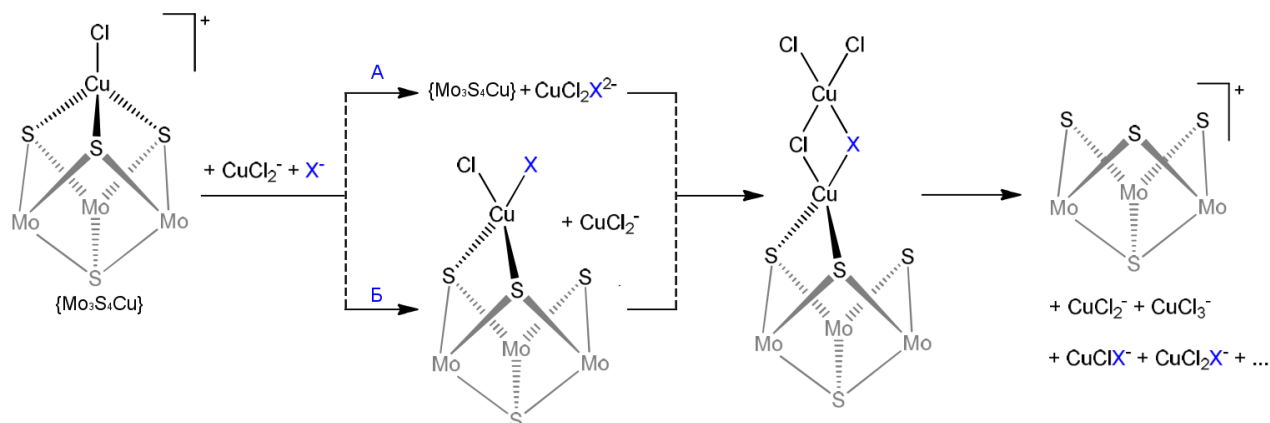
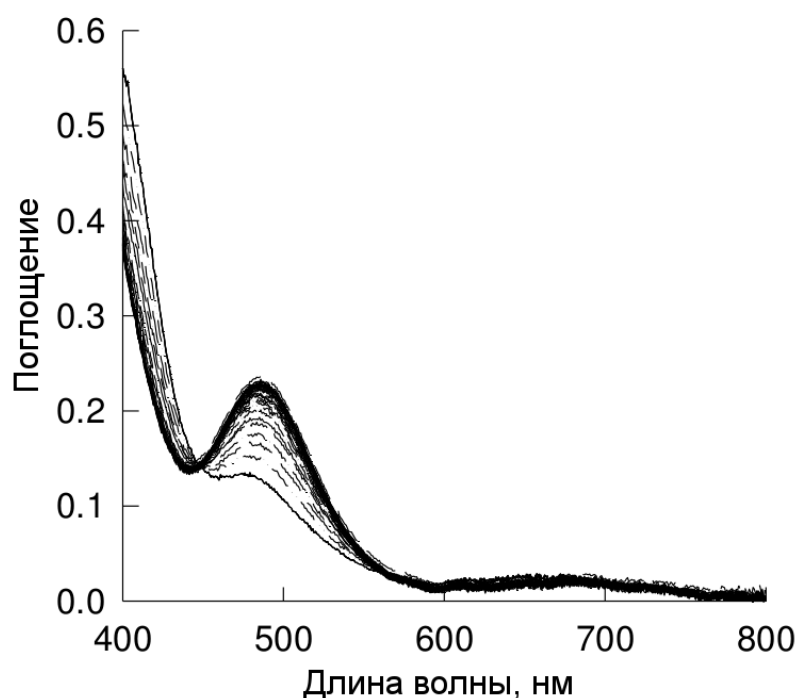


Рис. 106. Предполагаемые механизмы отщепления CuCl от кластера  $\{Mo_3S_4Cu\}$

### 3. 2. 1. 2. Кинетика образования кластера $\{Mo_3S_4Cu\}$

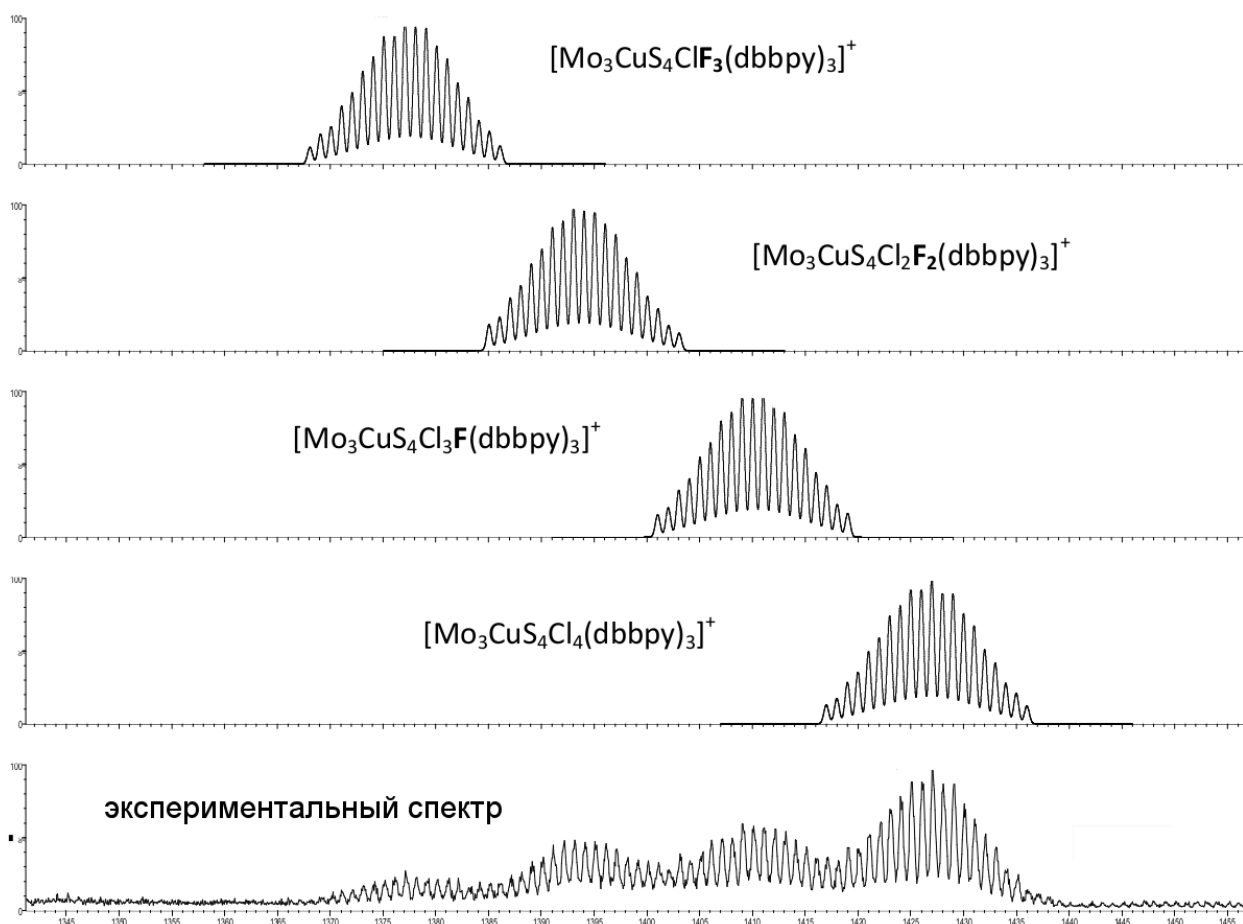
После того, как были установлены кинетические и механистические особенности, связанные с отщеплением CuCl от  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  и важной ролью противоиона в этом процессе, была изучена кинетика процесса [3+1] координации меди к трехъядерному прекурсор с образованием кубанового кластера  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$ . Хлорид меди(I) нерастворим в большинстве растворителей, что делает невозможным изучение кинетики в растворе. Поэтому изучение образования гетерометаллического кубанового кластера проводилось для реакции  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  с  $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$  в дихлорметане. Добавление ацетонитрильного комплекса меди(I) к раствору трехъядерного комплекса приводит к мгновенному изменению цвета раствора с зеленого на темно-оранжевый, а первый же спектр после перемешивания в приборе при 25°C (спустя около 1.7 мс) соответствовал продукту реакции. Поэтому кинетические эксперименты проводились с использованием метода остановленного потока при пониженной температуре в ацетоне. Удивительно, но даже при -85°C реакция в условиях псевдопервого порядка является чрезвычайно быстрой и снова уже первый зарегистрированный спектр не соответствует исходному кластеру. Подходящие для изучения спектры были получены только при проведении реакции при -85°C с небольшим избытком  $[Cu(CH_3CN)_4]^+$  (рис. 107). Спектральные изменения, а именно появление полосы при 480 нм, удовлетворяют модели с одной кинетической стадией и константой скорости второго порядка  $k = (2.63 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$  при -85°C. Следует отметить, что при проведении реакции в условиях избытка  $Pr_4NCl$  спектральные изменения незначительны и происходят гораздо медленнее. Это свидетельствует о том, что избыток хлорида ингибирует образование гетерометаллического кластера, что хорошо согласуется с особенностями взаимодействия кубанового кластера с хлорид-ионом, описанными выше. Найденное значение константы скорости взаимодействия трехъядерного кластер

с Cu(I) значительно больше, чем описанные ранее для реакций комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (M = Mo, W) с  $\text{Cu}^+$  в подкисленном водном растворе (около  $10^3 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ ) [237]. Несмотря на то, что разница может быть связана с природой исходных комплексов и растворителя, возможность влияния нестабильности  $\text{Cu}^+$  в водных растворах не может быть исключена.



**Рис. 107.** Типичные изменения спектра при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  ( $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) с  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  ( $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) в ацетоне при  $-85^\circ\text{C}$

Образование гетерометаллического кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$  в условиях, аналогичных использованном в кинетических экспериментах, было подтверждено методами ЯМР и масс-спектрометрии. Протонные спектры показывают появление характерных сигналов в ароматической области от dbbpy в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  (рис. 104). Масс-спектры продуктов взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]$  с избытком  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  в положительной области указывают на образование смешанных по галогену  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_2\text{F}(\text{dbbpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{ClF}_2(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{F}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  форм с  $m/z = 1410, 1394$  и  $1377$ , соответственно (рис. 108). Можно предположить, что в отсутствие внешнего источника хлорида мягкий Cu-центр отнимает хлорид-ион у молибдена с разрывом связи Mo-Cl, а вакантное координационное место занимает фторидный лиганд, в соответствии с более жестким характером Mo(IV) в кластере. Этот вывод подтверждается тем, что в масс-спектре в присутствии стехиометрического количества  $\text{Cl}^-$  присутствует только пик, относящийся к катиону  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ .



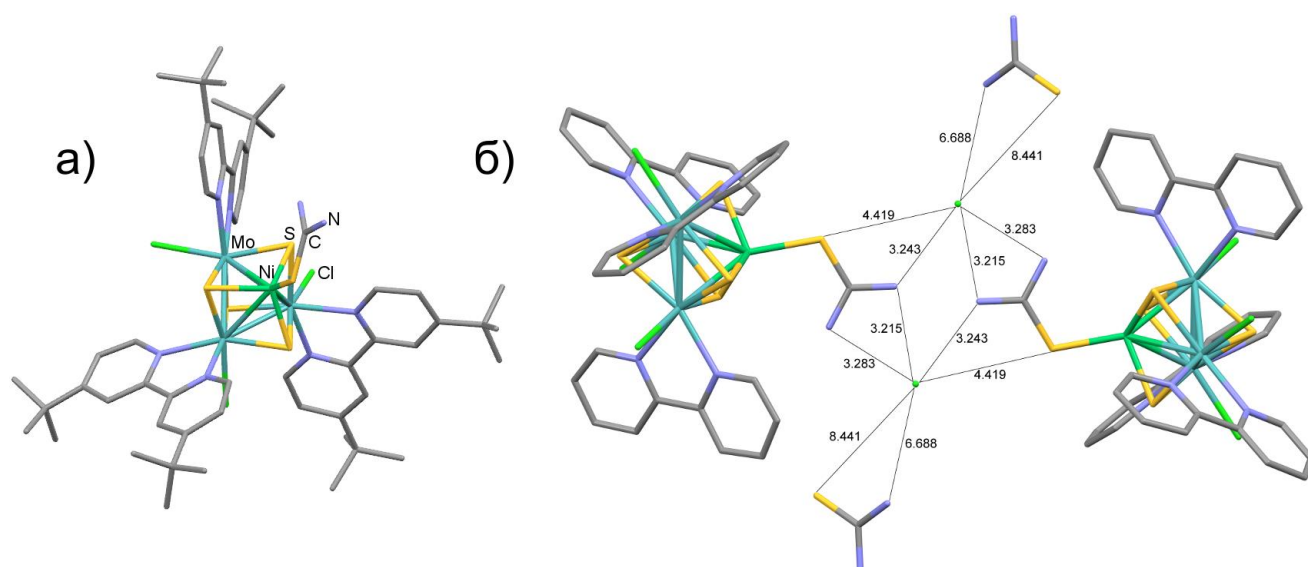
**Рис. 108.** Масс-спектр реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]$  с избытком  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  и симулированные спектры для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_2\text{F}(\text{dbbpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{ClF}_2(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{F}_3(\text{dbbpy})_3]^+$

### 3. 2. 2. Комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Ni}\}^{4+}$ и $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Pd}\}^{4+}$

При взаимодействии комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  с  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (бис(1,5-циклооктадиен)никеля(0)) [296] в присутствии тиомочевины в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в инертной атмосфере с высоким выходом образуется комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ . Медленная диффузия гексана в раствор комплекса в хлористом метиле приводит к образованию кристаллов состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , установленного с помощью РСА. Побочным продуктом является аддукт с тиомочевинной  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot\text{tu}$ , который образуется в виде кристаллов другой формы (вместе с кристаллами основного продукта). Его структура также была определена методом РСА (рис. 109).

Основные структурные особенности полученных комплексов аналогичны описанным в литературе [89,91,166]. Кластерный остов представляет собой искаженный куб, составленный из слегка искаженного тетраэдра из одного атома никеля и трех атомов молибдена, каждая грань которого увенчана  $\mu_3\text{-S}$ . Каждый атом Мо имеет октаэдрическое координационное окружение из двух атомов азота бипиридильного лиганда, трех  $\mu_3\text{-S}$  и одного хлора. Атом никеля имеет тетра-

эдрическое окружение из трех атомов  $\mu_3$ -S и атома серы тиомочевинного лиганда. Средние расстояния Mo-Mo и Mo-Ni соответственно равны 2.8124(1) Å и 2.6754(1) Å для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (рис. 69а) и 2.8150(3) Å и 2.6679(3) Å для аддукта с тиомочевинной (рис. 69б), что согласуется с литературными данными для кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}\}$  [89,91,166]. Лиганд dbbpy асимметрично координируется к кластеру, а соответствующие расстояния Mo-N в обеих структурах различаются между собой на 0.02 Å и соответственно равны 2.2120(3) и 2.2490(6) Å для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  и 2.2475(3) и 2.2650(3) Å для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot\text{tu}$ .



**Рис. 109.** а) Молекулярная структура комплексного катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , средние значения основных длин связей (Å): Mo-Mo = 2.8124(1), Mo-Ni = 2.6754(6), Mo- $\mu_3$ -S = 2.3328(5), Ni- $\mu_3$ -S = 2.2092(3), Ni-S<sub>tu</sub> = 2.1911(1), Mo-Cl = 2.4802(2), Mo-N = 2.2305; б) структура аддукта с тиомочевинной  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot\text{tu}$ . Средние значения основных длин связей (Å): Mo-Mo = 2.8150(3), Mo-Ni = 2.6679(3), Mo- $\mu_3$ -S = 2.3452(8), Ni- $\mu_3$ -S = 2.2070(4), Ni-S<sub>tu</sub> = 2.2162(2), Mo-Cl = 2.4996(4), Mo-N = 2.2562

В ИК-спектре комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  в области 3400-3150  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний группы NH тиомочевины, в области 1630-1580  $\text{cm}^{-1}$  — полосы деформационных колебаний HNH. Интенсивная полоса при  $\sim 1386$   $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям группы C=S, а полоса при  $\sim 1094$   $\text{cm}^{-1}$  относится к валентными колебаниям C-N в тиомочевине. В электроспрей масс-спектре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  доминирует пик с  $m/z = 1463.2$ , относящийся к однозарядному катиону  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Nitu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ , а также присутствует минорный пик ( $m/z = 1331.1$ ), который относится к трехъядерному прекурзору  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$ , образуемому в ходе эксперимента.

На рисунке 110 в сравнении приведены протонные спектры в ароматической области для гетерометаллических кубановых комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{M'L})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ , (M'L) = CuCl и Nitu, также трехъядерных прекурсоров  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (M = Mo, W) в хлороформе. Природа

и заряд гетерометалла  $M'$  (0 или +1), а также природа координированного к нему лиганда (тиомочевина или хлор) оказывают большое влияние на структуру спектров, уменьшая или увеличивая расстояния между пиками. Наиболее чувствительными к этому оказываются сигналы от протонов в 6,6'-положениях, ближайших к гетерометаллу.

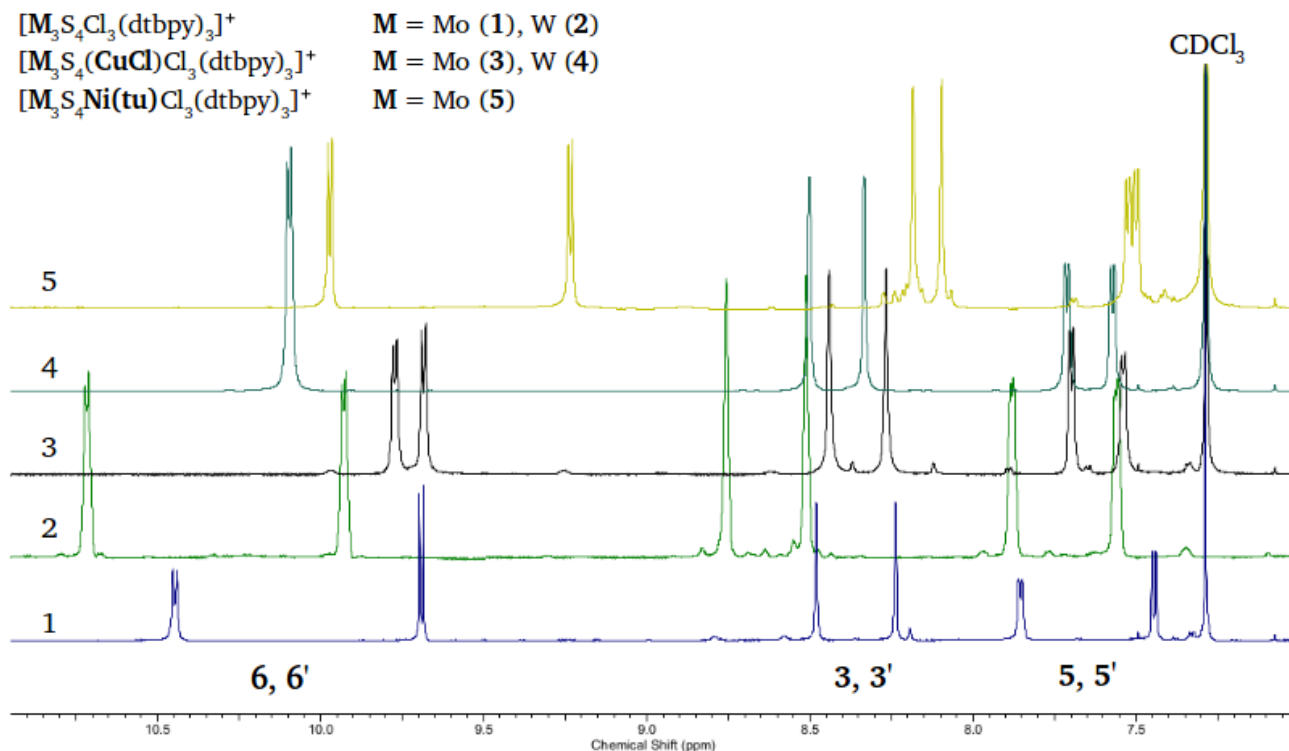
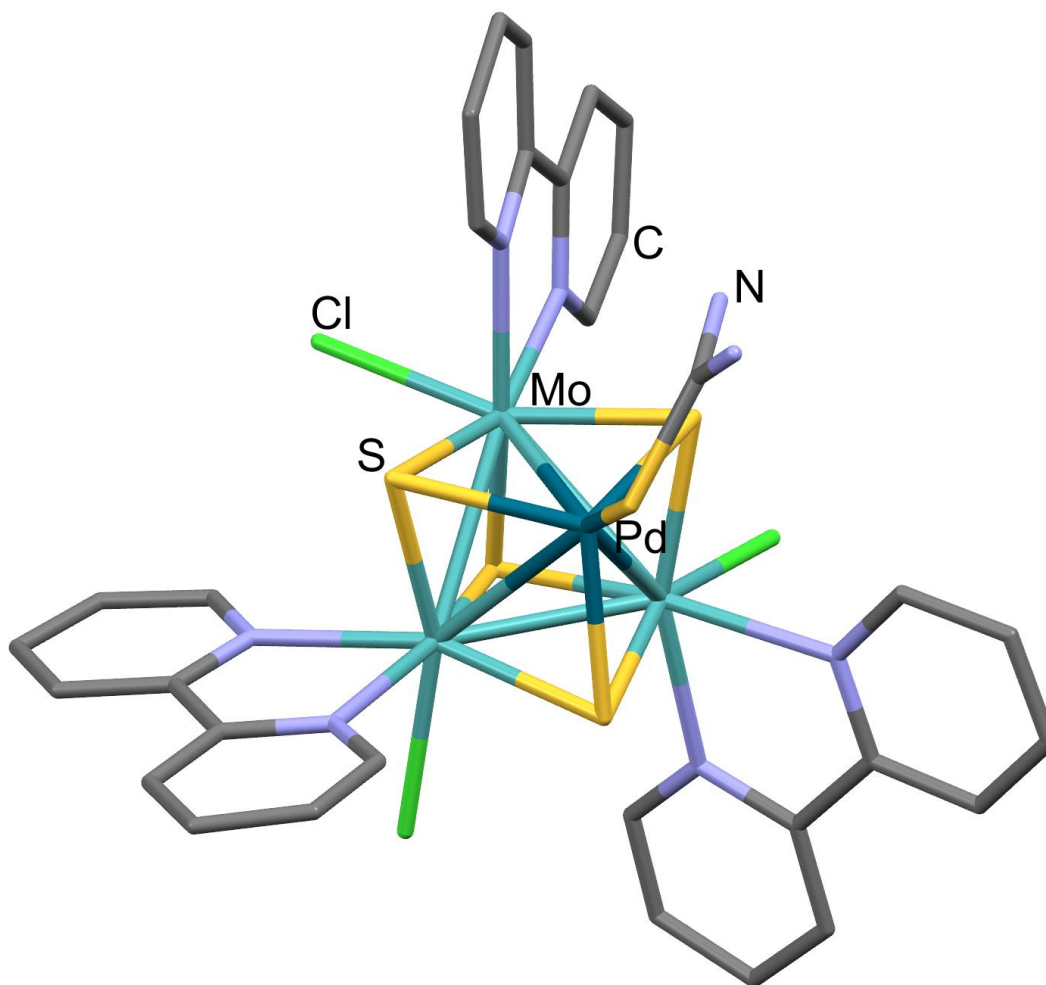


Рис. 110. Сравнение  $^1H$  ЯМР спектров гетерометаллических кубановых кластеров в растворе  $CDCl_3$

При взаимодействии  $[Mo_3S_4Cl_3(dtbpv)_3]Cl$  с  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$  (трис(дибензилиденацетон)палладия(0)) [297] и тиомочевиной в  $CH_2Cl_2$  в атмосфере аргона с высоким выходом выделен комплекс  $[Mo_3S_4(Pdtu)Cl_3(dtbpv)_3]Cl$  (рис. 111). В отсутствие тиомочевины, то внешнесферный хлорид координируется к палладию и образуется нейтральный комплекс  $[Mo_3S_4(PdCl)Cl_3(dtbpv)_3]$ .

Строение  $[Mo_3S_4(Pdtu)Cl_3(dtbpv)_3]Cl$  определено методом РСА. Основные структурные особенности кубановых кластеров уже описаны на примере кластеров с медью и никелем. Средние расстояния  $Mo-Mo$  и  $Mo-Pd$  равны 2.8116(3) Å и 2.7968(6) Å (рис. 68б) и находятся в соответствии с литературными данными [117,172,298,299]. Молекулы диимина также, как и во всех других случаях, асимметрично координируются к атомам молибдена, а соответствующие расстояния  $Mo-N$  различаются на 0.02 Å и равны 2.2373(1) и 2.2544(6) Å.



**Рис. III.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ . Протоны и разупорядоченные трет-бутильные группы не показаны для ясности. Средние значения основных длин связей, Å: Mo-Mo = 2.8116(3), Mo-Pd = 2.7968(6), Mo- $\mu_3$ -S = 2.3423(7), Pd- $\mu_3$ -S = 2.3753(1), Pd-S<sub>tu</sub> = 2.3791(1), Mo-Cl = 2.4862(3), Mo-N = 2.2458(3)

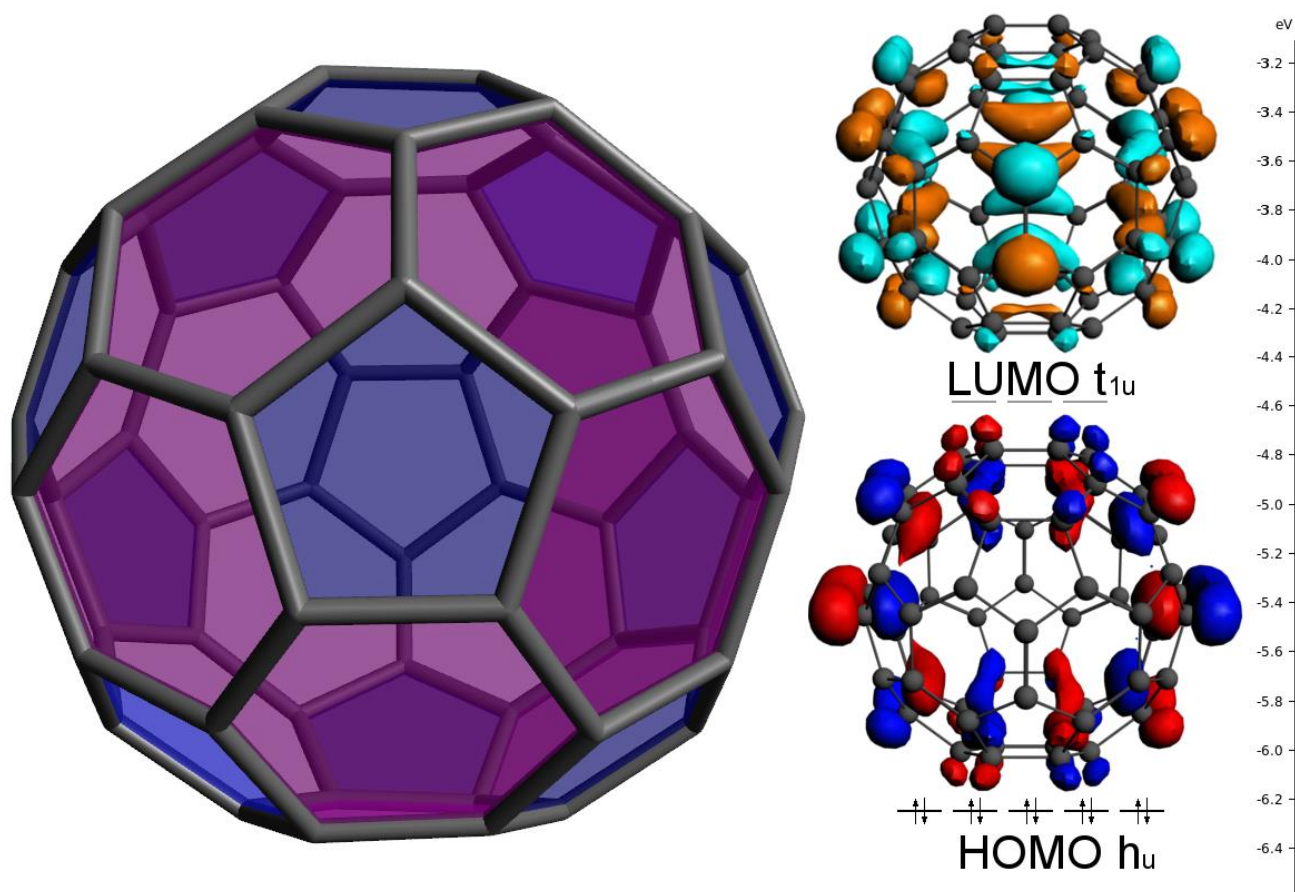
В ИК спектре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  присутствуют характеристические частоты колебаний координированного лиганда ddbpy и тиомочевины. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре наблюдается 6 сигналов от неэквивалентных протонов бипиридных колец в ароматической области и два сигнала от протонов трет-бутильных групп. В масс-спектре доминирует пик при  $m/z = 1611.2$  от катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$  и присутствуют дополнительные пики при  $m/z = 1436.2$  и 1327. Первый из них соответствует образованию частицы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pd})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$  в результате отщепления тиомочевины, а второй —  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$  в результате отщепления фрагмента Pdtu. Наиболее вероятно, что эти формы образуются в результате фрагментации  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Pdtu})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})]^+$  при съемке масс-спектра, поскольку в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре дополнительные сигналы не были обнаружены.

### 3. 2. 3. Взаимодействие комплексов $\{M_3S_4Pd\}^{4+}$ с фуллереном $C_{60}$

Фуллерены, благодаря их уникальному строению, являются объектами многочисленных исследований с тех пор, как были разработаны методы их синтеза [300]. Наиболее доступным и распространенным является фуллерен  $C_{60}$ . Граничные орбитали  $C_{60}$  (рис. 71) лежат достаточно низко по энергии, НОМО является пятикратно вырожденной  $h_u$ , а LUMO - трижды вырожденной  $t_{1u}$  и может размещать до шести электронов. Таким образом, фуллерен  $C_{60}$  может восстанавливаться, принимая до шести электронов, что соответствует шести последовательным одноэлектронным процессам. Значения потенциалов восстановления практически не зависят от растворителя или вспомогательного электролита и равноудалены друг от друга примерно на 0.5 В. К примеру, потенциалы восстановления в смеси толуола с ацетонитрилом (4:1) в присутствии  $Bu_4NPF_6$  в качестве вспомогательного электролита равны -0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85 и -3.26 В отн. Fc/Fc<sup>+</sup>. Кроме того,  $C_{60}$  подвергается также одноэлектронному окислению при 1.26 мВ отн. Fc/Fc<sup>+</sup> в присутствии  $Bu_4NPF_6$  [301,302].

Реакции комплексов переходных металлов с фуллеренами приводят к образованию множества интересных новых соединений, обладающих удивительными электронными, оптическими и каталитическими свойствами [301,303–306]. Существует четыре основных типа реакций, которые приводят к образованию комплексов. Первый состоит в координации металла по связи между шестичленными кольцами (6-6) (рис. 112), которая имеет олефиновый характер, с образованием  $\eta^2$ -координационных комплексов. Второй тип реакции состоит в восстановлении фуллерена с образованием соли фуллерида. Третий заключается в функционализации фуллерена "мостиковыми" группами, к которым координируется металл, а четвертый представляет собой образование сокристаллизатов фуллерена и металлокомплекса и может включать в себя некоторую степень переноса заряда между отдельными компонентами.





**Рис. 112.** Молекулярная структура фуллерена  $C_{60}$  (слева): шестичленные кольца закрашены фиолетовым, пятичленные — синим. Вид граничных орбиталей и уровни энергии фуллерена  $C_{60}$  (справа)

При координации комплексов палладия к фуллерену обратное донирование электронной плотности с  $d$  орбиталей металла на  $\pi^*$ -орбитали фуллерена преобладает над  $\sigma$ -донированием. Фуллерен, по своей акцепторной способности занимает промежуточное положение между этиленом и электронно-дефицитными алкенами - тетрацианоэтиленом и тетрафторэтиленом. Низкая степень окисления  $Pd(0)$  и сильная  $\pi$ -акцепторная природа  $C_{60}$  обуславливают сильное связывание  $Pd$ -фуллерен. Рассчитанные энергии диссоциации связи  $Pd-C$  выше, чем для соответствующих комплексов с этиленом, но ниже, чем для комплексов с тетрацианоэтиленом или тетрафторэтиленом [307].

В данной работе мы изучали возможность координации  $C_{60}$  к палладию в кубановых кластерах. Для этого проводили реакции комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$  или  $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]^+$  со стехиометрическими количествами  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$  и  $C_{60}$  в толуоле. Кипячение реакционной смеси в атмосфере аргона приводило в обоих случаях к образованию растворов насыщенного темного цвета. Твердые продукты в виде черного порошка выделялись после наслаивания гексана на растворы в хлористом метиле.

Из литературы известно, что при координации фуллерена к металлокомплексам происходит характерное расщепление интенсивной полосы при около  $510\text{ см}^{-1}$ , которая наряду



с полосами при 1400, 1180 и 580  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается в ИК спектре чистого фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Расщепление полосы при 510  $\text{cm}^{-1}$  на 534 и 525  $\text{cm}^{-1}$  и 536 и 526  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдалось в ИК спектрах, записанных для продуктов взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , соответственно (рис. 113).

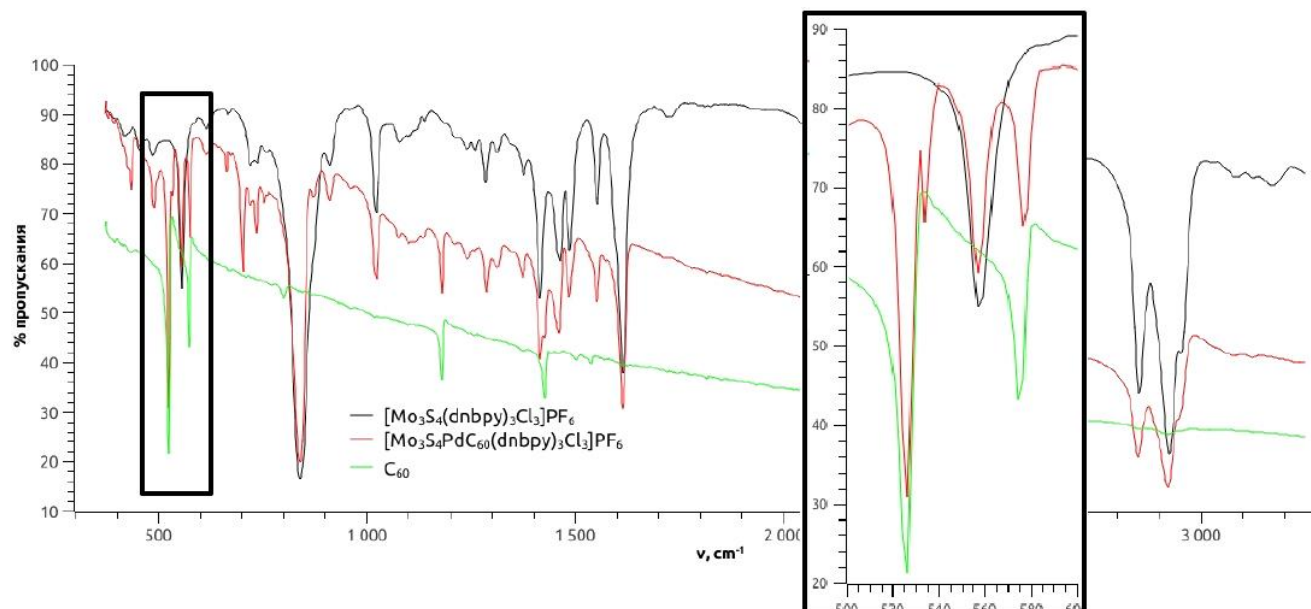


Рис. 113. ИК спектр продукта взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$

Данные ЯМР и масс-спектров показали, что в результате взаимодействия трехъядерных комплексов с  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$  образуется смесь продуктов. В электроспрей масс-спектрах помимо сигнала от однозаряженной частицы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{PdC}_{60}]^+$  ( $m/z = 2575.4$  для  $\text{L} = \text{dnbpy}$  и 2153.4 для  $\text{L} = \text{dbbpy}$ ) присутствует также сигнал от продукта координации одной молекулы фуллерена к двум кластерам  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}\}$ ,  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{Pd}]_2\text{C}_{60}\}^{2+}$  ( $m/z = 2215.8$  для  $\text{L} = \text{dnbpy}$  и 1792.6 для  $\text{L} = \text{dbbpy}$ ) (рис. 114). Способность фуллерена выступать в качестве политопического лиганда и образовывать нейтральные, аморфные, стабильные на воздухе вещества состава  $\text{C}_{60}\text{Pd}_n$  ( $n = 1-7$ ) хорошо известна [308]. В масс-спектрах также наблюдаются сигналы, соответствующие однозаряженным катионам  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{Pd}]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3]^+$ , появление которых может быть связано с фрагментацией  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{PdC}_{60}]^+$  в условиях эксперимента.

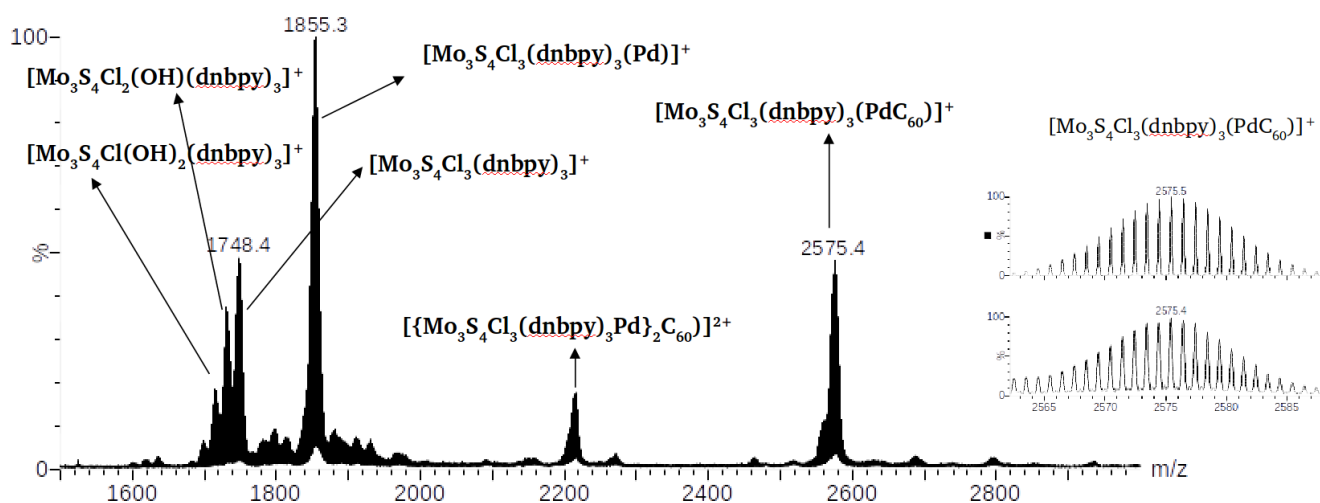


Рис. 114. Вид электроспрей масс-спектра продуктов взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_{60}$

Из соображений симметрии, координация фуллера к второму атому палладия может происходить восемью разными способами (рис. 115). Стерически наиболее выгодна координация к двум атомам палладия, находящимся друг против друга (первый тип на рис. 115).

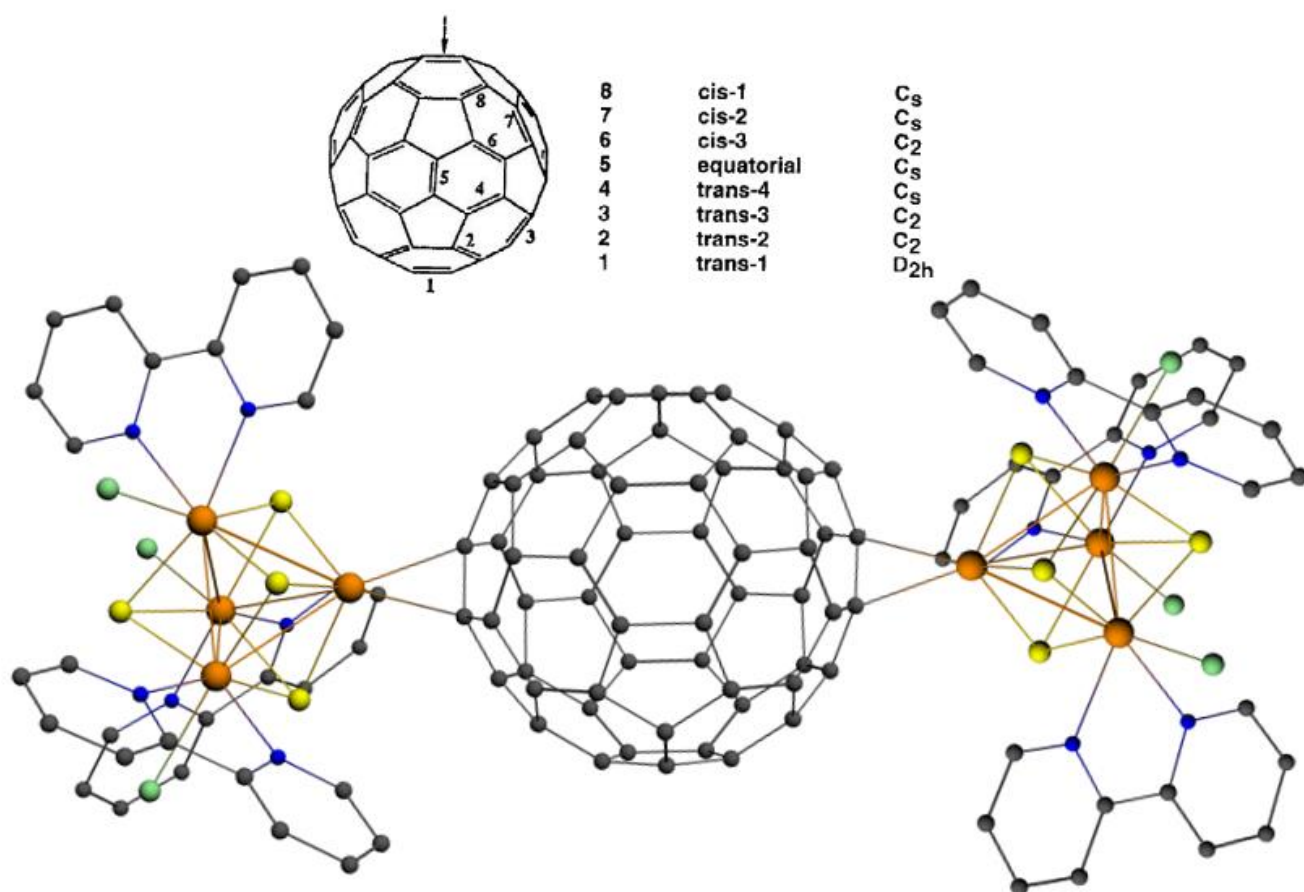
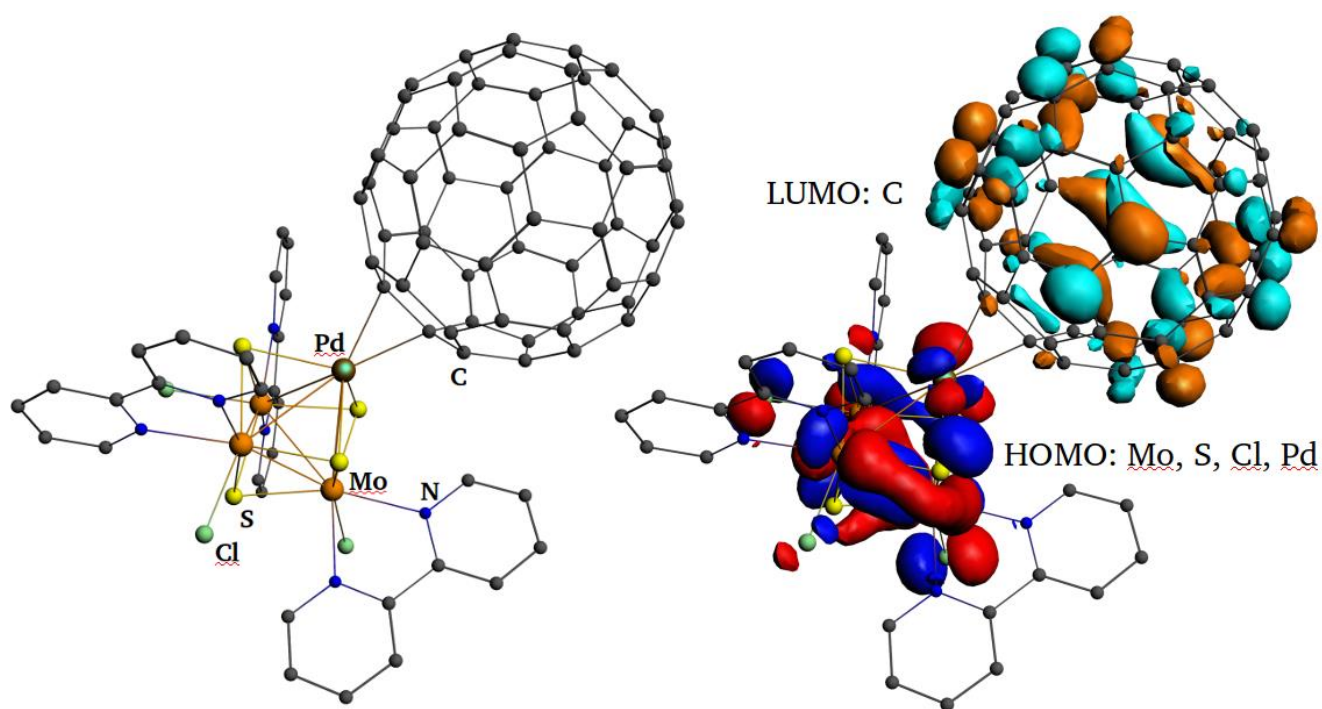


Рис. 115. Предполагаемое строение комплекса  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3\text{Pd}\}_2\text{C}_{60}]^{2+}$

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре свободного фуллера присутствует один синглетный сигнал при 143.2 м. д. Координация фуллера к одному атому металла приводит к неэквивалентности атомов углерода и усложнению спектра с появлением до 20 сигналов в районе 100 м.д. и в области

137-157 м.д. [301,309]. В этой же области проявляются и сигналы от атомов углерода пиридиновых колец. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах продуктов взаимодействия мы наблюдаем 10 синглетных сигналов разной интенсивности в области 140-160 м.д., которые можно интерпретировать как сигналы от фуллерена и бипиридилного лиганда. Это подтверждается данными квантовохимических расчетов, согласно которым сигналы от неэквивалентных атомов углерода координированного к кластеру фуллерена попадают в область 140-155 м.д.

Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей, полученные из расчетов, представлены на рисунке 116 для модельного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3\text{PdC}_{60}]^+$ . НОМО орбиталь является полностью кластер-центрированной, в то время как LUMO состоит только из орбиталей углерода фуллеренового лиганда, что согласуется с  $\pi$ -акцепторной природой фуллерена. Мы ожидаем, что новые гибридные соединения, сочетающие в себе как свойства кластера ( $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ ), так и фуллерена, будут обладать интересными физико-химическими свойствами. Однако задача по получению чистых инди-



видуальных соединений пока не решена.

**Рис. 116.** Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3\text{PdC}_{60}]^+$

## Выводы

1. Показана способность кластеров  $\{M_3S_4\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) координировать гетероциклические дииминовые лиганды. Синтезировано и детально охарактеризовано 13 новых соединений с кластерным ядром  $\{M_3S_4\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) и 6 новых соединений с ядром  $\{M_3S_4M'\}^{4+}$  ( $M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$ ), содержащих производные бипиридина и фенантролина.

2. Получены и структурно охарактеризованы новые комплексы  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$  и  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$ , которые являются удобными исходными соединениями для синтеза дииминовых комплексов из-за высокой лабильности терминальных лигандов (тиомочевины) и растворимости этих комплексов в органических растворителях.

3. Методом ЦВА показано, что полученные гомолептические комплексы  $[M_3S_4Cl_3L_3]A$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = phen, bpy, dnbpy, dbbpy$ ;  $A = Cl^-, PF_6^-$ ) способны к обратимому одно- или двухэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах. С помощью квантово-химических расчетов установлено, что восстановление имеет как металл-, так и лиганд-центрированную природу.

4. Установлено, что при взаимодействии комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3L_3]^+$  ( $L = dnbpy, dbbpy$ ) с комплексом  $Pd^0$  и фуллереном  $C_{60}$  происходит координация последнего с образованием  $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3PdC_{60}]^+$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3Pd]_2C_{60}^{2+}$ . Эти комплексы являются первыми примерами координации фуллерена к халькогенидным кластерам переходных металлов.

5. Найдена высокая каталитическая активность комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]^+$  в реакции восстановления нитробензола с образованием анилина. Наночастицы  $TiO_2$ , модифицированные комплексом  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$ , проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды.

6. Получены кинетические данные для взаимодействия  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$  с различными алкинами. Показано, что реакции, независимо от природы алкина, протекают в одну кинетическую стадию с образованием дитиолоновых комплексов  $[Mo_3S_2(S_2C_2R_2)Cl_3(dbbpy)_3]^+$ . Найдено, что вольфрамовый аналог не взаимодействует с алкинами в этих же условиях по термодинамическим причинам.

7. Получена информация о кинетике образования комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  из  $[Cu^I(CH_3CN)_4]^+$  и  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ . Реакция протекает на порядок быстрее, чем реакция аква-комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  с  $Cu^+$ .

8. Получены данные о кинетике процессов взаимодействия соединения  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$  с галогенидами и  $SCN^-$ . Показано, что взаимодействие приводит к отщеплению меди от кластера и образованию трехъядерного комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ , а присутствие аниона  $[CuCl_2]^-$  необходимо для протекания реакции. Предложены два варианта возможного механизма этих реакций.

## **Заключение**

Данная работа находится на стыке таких областей химии, как координационная, физическая и теоретическая химия, материаловедение, а дальнейшее развитие этих областей, представляет несомненный интерес в связи с разработкой новых материалов и катализаторов различных процессов и развитием фундаментальной химической науки и технологии в целом. Разработанные методики получения и выделения соединений масштабируемы и могут быть использованы для получения больших количеств комплексов для детального изучения свойств.

1. Armaroli N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. Aviable alternative to Ru(II)–polypyridines? // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – V. 30. – No. 2. – P. 113–124.
2. Scarborough C.C., Sproules S., Weyhermüller T., Debeer S., Wieghardt K.E. Electronic and Molecular Structures of the Members of the Electron Spectroscopic and Density Functional Theoretical Study // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 12446–12462.
3. Scarborough C.C., Lancaster K.M., DeBeer S., Weyhermüller T., Sproules S., Wieghardt K. Experimental Fingerprints for Redox-Active Terpyridine in [Cr(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n = 3–0), and the Remarkable Electronic Structure of [Cr(tpy)<sub>2</sub>]<sup>1-</sup> // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, – 2012. – V. 51. – No. 6. – P. 3718–3732.
4. Wang M., Weyhermüller T., England J., Wieghardt K. Molecular and electronic structures of six-coordinate “low-valent” [M((Me)bpy)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> (M = Ti, V, Cr, Mo) and [M(tpy)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> (M = Ti, V, Cr), and seven-coordinate [MoF((Me)bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) and [MX(tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (M = Mo, X = Cl and M = W, X = F). // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – No. 21. – P. 12763–12776.
5. Shibahara T. Syntheses of sulphur-bridged molybdenum and tungsten coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – V. 123. – No. 1–2. – P. 73–147.
6. Sakane G., Shibahara T. Characterization of Incomplete Cubane-Type and Cubane-Type Sulfur-Bridged Clusters // *Transition Metal Sulfur Chemistry* / ed. Stiefel E.I. Washington: ACS Symposium Series, – 1996. – P. 225–239.
7. Saito T. Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and their Relationships to Solid-State Cluster Compounds // *Adv. Inorg. Chem.* – 1996. – V. 44. – No. C. – P. 45–91.
8. Llusar R., Vicent C. Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Chalcogenides: From Solid State to Molecular Materials // *Inorg. Chem. Focus III.* – 2006. – P. 105–120.
9. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. Халькогенидные кластеры металлов 5-7 групп // *Успехи химии.* – 2007. – V. 76. – No. 6. – P. 571–595.
10. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Abramov P.A. Incomplete and Complete Cuboidal Clusters of Molybdenum // *Molybdenum Chemistry* / ed. Holder A. New York: Nova Science Publishers, Inc., – 2013. – P. 105–139.
11. Nova A., Mas-Ballesté R., Lledós A. Breaking C–F Bonds via Nucleophilic Attack of Coordinated Ligands: Transformations from C–F to C–X Bonds (X= H, N, O, S) // *Organometallics.* – 2011. – V. 31. – No. 4. – P. 1245–1256.
12. Clot E., Eisenstein O., Jasim N., Macgregor S.A., McGrady J.E., Perutz R.N. C–F and C–H Bond Activation of Fluorobenzenes and Fluoropyridines at Transition Metal Centers: How Fluorine Tips the Scales // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – V. 44. – No. 5. – P. 333–348.
13. Ribas X. C–H and C–X Bond Functionalization / ed. Spivey J.J. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, – 2013. 001-471 p.
14. Kraft B.M., Lachicotte R.J., Jones W.D. Aliphatic Carbon–Fluorine Bond Activation Using (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – No. 35. – P. 8559–8560.

15. Kuhnel M.F., Lentz D. Titanium-catalyzed C-F activation of fluoroalkenes // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – No. 16. – P. 2933–2936.
16. Yow S., Gates S.J., White A.J.P., Crimmin M.R. Zirconocene dichloride catalyzed hydrodefluorination of C(sp<sup>2</sup>)-F bonds // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – No. 50. – P. 12559–12563.
17. Kuehnel M.F., Holstein P., Kliche M., Kruger J., Matthies S., Nitsch D., Schutt J., Sparenberg M., Lentz D. Titanium-catalyzed vinylic and allylic C-F bond activation-scope, limitations and mechanistic insight // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – No. 34. – P. 10701–10714.
18. Reade S.P., Mahon M.F., Whittlesey M.K. Catalytic hydrodefluorination of aromatic fluorocarbons by ruthenium N-heterocyclic carbene complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – No. 5. – P. 1847–1861.
19. Cotton F.A., Llusar R., Eagle C.T. Triangular Trinuclear Cluster Compounds - Molybdenum and Tungsten Complexes of the Type  $M_3S_4(Diphos)_3Cl_3^+$ ,  $M_3S_4(Diphos)_3H_3^+$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – No. 7. – P. 4332.
20. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Feliz M., Guillamon E., Llusar R., Sorribes I., Vicent C. Chiral  $[Mo_3S_4H_3(diphosphine)_3]^+$  hydrido clusters and study of the effect of the metal atom on the kinetics of the acid-assisted substitution of the coordinated hydride: Mo VS W // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – No. 13. – P. 5935–5942.
21. Beltrán T.F., Feliz M., Llusar R., Mata J.A., Safont V.S. Mechanism of the catalytic hydrodefluorination of pentafluoropyridine by group six triangular cluster hydrides containing phosphines: A combined experimental and theoretical study // *Organometallics.* – 2011. – V. 30. – No. 2. – P. 290–297.
22. Alfonso C., Beltrán T.F., Feliz M., Llusar R. Influence of the Diphosphine Coordinated to Molybdenum and Tungsten Triangular  $M_3S_4$  Cluster Hydrides in the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine // *J. Clust. Sci.* – 2015. – V. 26. – No. 1. – P. 199–209.
23. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial organic chemicals* // *Journal of Hazardous Materials* 2nd ed. New Jersey: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., – 2004. – 629 p.
24. *Modern Amination Methods* / ed. Ricci A. Wiley-VCH, – 2000.
25. Lawrence S.A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications* // *Amines: Synthesis, Properties and Applications* 2nd ed. Cambridge: The Press Syndicate of the University of Cambridge, – 2012. – P. 1–361.
26. Farhadi S., Sepahvand S.  $Na_4W_{10}O_{32}/ZrO_2$  nanocomposite prepared via a sol-gel route: A novel, green and recoverable photocatalyst for reductive cleavage of azobenzenes to amines with 2-propanol // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2010. – V. 318. – No. 1–2. – P. 75–84.
27. Jagadeesh R. V, Surkus A.-E., Junge H., Pohl M.-M., Radnik J., Rabeah J., Huan H., Schünemann V., Brückner A., Beller M. Nanoscale  $Fe_2O_3$ -based catalysts for selective

- hydrogenation of nitroarenes to anilines. // *Science*. – 2013. – V. 342. – No. 6162. – P. 1073–1076.
28. Ichikawa S., Tada M., Iwasawa Y., Ikariya T. The role of carbon dioxide in chemoselective hydrogenation of halonitroaromatics over supported noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* – 2005. – No. 7. – P. 924–926.
  29. Corma A., Serna P., Concepcion P., Calvino J.J. Transforming nonselective into chemoselective metal catalysts for the hydrogenation of substituted nitroaromatics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – No. 27. – P. 8748–8753.
  30. Liu L.Q., Qiao B.T., Chen Z.J., Zhang J., Deng Y.Q. Novel chemoselective hydrogenation of aromatic nitro compounds over ferric hydroxide supported nanocluster gold in the presence of CO and H<sub>2</sub>O // *Chem. Commun.* – 2009. – No. 6. – P. 653–655.
  31. Cardenas-Lizana F., Gomez-Quero S., Hugon A., Delannoy L., Louis C., Keane M.A. Pd-promoted selective gas phase hydrogenation of p-chloronitrobenzene over alumina supported Au // *J. Catal.* – 2009. – V. 262. – No. 2. – P. 235–243.
  32. Joshi R., Chudasama U. Hydrogenation and oxidation reactions involving ruthenium supported catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – No. 6. – P. 2543–2547.
  33. Haber D., Dr. Bredig. Uber stufenweise reduktion des nitrobenzol~ mit begrenztem kathodenpotential. // *Zeitschrift fur Electr.* – 1898. – V. 4. – No. 22. – P. 506–514.
  34. Corma A., Concepción P., Serna P. A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – No. 38. – P. 7266–7269.
  35. Fernandes A.C., Romão C.C. Silane/MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as an efficient system for the reduction of esters // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2006. – V. 253. – No. 1–2. – P. 96–98.
  36. Sakai N., Fujii K., Nabeshima S., Ikeda R., Konakahara T. Highly selective conversion of nitrobenzenes using a simple reducing system combined with a trivalent indium salt and a hydrosilane. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – No. 18. – P. 3173–3175.
  37. Shil A.K., Sharma D., Guha N.R., Das P. Solid supported Pd(0): An efficient recyclable heterogeneous catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – No. 36. – P. 4858–4861.
  38. Kumar V., Kumar M., Sharma S., Kumar N. Highly selective direct reductive amidation of nitroarenes with carboxylic acids using cobalt(II) phthalocyanine/PMHS // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 11826.
  39. Damodara D., Arundhathi R., Ramesh Babu T.V., Legan M.K., Kumpaty H.J., Likhar P.R. Polymethylhydrosiloxane derived palladium nanoparticles for chemo- and regioselective hydrogenation of aliphatic and aromatic nitro compounds in water // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – No. 43. – P. 22567.



40. Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C., Junge K., Llusar R., Beller M. Chemoselective transfer hydrogenation to nitroarenes mediated by cubane-type Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> cluster catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – No. 31. – P. 7794–7798.
41. Zhao B., Han Z., Ding K. The N-H functional group in organometallic catalysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – No. 18. – P. 4744–4788.
42. Pedrajas E., Sorribes I., Junge K., Beller M., Llusar R. A Mild and Chemoselective Reduction of Nitro and Azo Compounds Catalyzed by a Well-Defined Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster Bearing Diamine Ligands // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – No. 17. – P. 2675–2681.
43. Cotton F.A., Kibala P.A., Matusz M., Mccaleb C.S., Sandor R.B.W. Synthesis and Structural Characterization of Three New Trinuclear Group VI Clusters // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – No. 17. – P. 2623–2630.
44. Maeda K., Domen K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – No. 18. – P. 2655–2661.
45. Eckenhoff W.T., Eisenberg R. Molecular systems for light driven hydrogen production // *Dalt. Trans.* – 2012. – V. 41. – No. 42. – P. 13004.
46. Merki D., Hu X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – No. 10. – P. 3878.
47. Yano J., Kern J., Yachandra V.K., Nilsson H., Koroidov S., Messinger J. Light-Dependent Production of Dioxygen in Photosynthesis // *Metal Ions Life Sciences.* – 2015. – V. 15. – P. 13–43.
48. Vrabel H., Hu X. Growth and activation of an amorphous molybdenum sulfide hydrogen evolving catalyst // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – No. 9. – P. 2002–2011.
49. Zhou W., Yin Z., Du Y., Huang X., Zeng Z., Fan Z., Liu H., Wang J., Zhang H. Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities // *Small.* – 2013. – V. 9. – No. 1. – P. 140–147.
50. Liu Q., Pu Z., Asiri A.M., Qusti A.H., Al-Youbi A.O., Sun X. One-step solvothermal synthesis of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production // *J. Nanoparticle Res.* – 2013. – V. 15. – No. 11.
51. Zong X., Wu G., Yan H., Ma G., Shi J., Wen F., Wang L., Li C. Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution on MoS<sub>2</sub>/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – No. 4. – P. 1963–1968.
52. Laursen A.B., Pedersen T., Malacrida P., Seger B., Hansen O., Vesborg P.C.K., Chorkendorff I. MoS<sub>2</sub> - an integrated protective and active layer on n(+)p-Si for solar H<sub>2</sub> evolution. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – No. 46. – P. 20000–20004.
53. Tran P.D., Pramana S.S., Kale V.S., Nguyen M., Chiam S.Y., Batabyal S.K., Wong L.H., Barber J., Loo J. Novel assembly of an MoS<sub>2</sub> electrocatalyst onto a silicon nanowire array electrode to construct a photocathode composed of elements abundant on the earth for hydrogen generation // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – No. 44. – P. 13994–13999.

54. Zhang Z., Wang P. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – No. 6. – P. 2456.
55. Jaramillo T.F., Bonde J., Zhang J.D., Ooi B.L., Andersson K., Ulstrup J., Chorkendorff I. Hydrogen Evolution on Supported Incomplete Cubane-type Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (4+) Electrocatalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – No. 45. – P. 17492–17498.
56. Jaramillo T.F., Jørgensen K.P., Bonde J., Nielsen J.H., Horch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. // *Science.* – 2007. – V. 317. – No. July. – P. 100–102.
57. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A., Kitchin J.R., Chen J.G., Pandelov S., Stimming U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – No. 3. – P. J23.
58. Laursen A.B., Kegnæs S., Dahl S., Chorkendorff I. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – No. 2. – P. 5577–5591.
59. Hou Y., Abrams B.L., Vesborg P.C.K., Björketun M.E., Herbst K., Bech L., Seger B., Pedersen T., Hansen O., Rossmeisl J., Dahl S., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Photoelectrocatalysis and electrocatalysis on silicon electrodes decorated with cubane-like clusters // *J. Photonics Energy.* – 2012. – V. 2. – No. 1. – P. 26001.
60. Seo S.W., Park S., Jeong H.-Y., Kim S.H., Sim U., Lee C.W., Nam K.T., Hong K.S. Enhanced performance of NaTaO<sub>3</sub> using molecular co-catalyst [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – No. 84. – P. 10452–10454.
61. Kibsgaard J., Jaramillo T.F., Besenbacher F. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> clusters // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, – 2014. – V. 6. – No. 3. – P. 248–253.
62. Karunadasa H.I., Montalvo E., Sun Y., Majda M., Long J.R., Chang C.J. A Molecular MoS<sub>2</sub> Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation // *Science.* – 2012. – V. 335. – No. 2012. – P. 698–702.
63. Gushchin A.L., Llusar R., Recatala D., Abramov P.A. First Heteroleptic Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> Clusters Containing Noninnocent // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38. – No. 3. – P. 177–181.
64. Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Gómez R., Lana-Villarreal T. Photogeneration of hydrogen from water by hybrid molybdenum sulfide clusters immobilized on titania // *ChemSusChem.* – 2015. – V. 8. – No. 1. – P. 148–157.
65. Recatala D., Llusar R., Barlow A., Wang G., Samoc M., Humphrey M.G., Gushchin A.L. Synthesis and optical power limiting properties of heteroleptic Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> clusters // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – No. 29. – P. 13163–13172.

66. Recatalá D., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Gushchin A.L. Heteroleptic phenanthroline complexes of trinuclear molybdenum clusters with luminescent properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – No. 11. – P. 1877–1885.
67. Ye L., Zan L., Tian L., Peng T., Zhang J. The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – No. 24. – P. 6951–6953.
68. Xiong J., Cheng G., Qin F., Wang R., Sun H., Chen R. Tunable BiOCl hierarchical nanostructures for high-efficient photocatalysis under visible light irradiation // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 220. – P. 228–236.
69. Xia J., Di J., Yin S., Xu H., Zhang J., Xu Y., Xu L., Li H., Ji M. Facile fabrication of the visible-light-driven Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr composite with enhanced photocatalytic activity // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – No. 1. – P. 82–90.
70. Yanfen F., Yingping H., Jing Y., Pan W., Genwei C. Unique ability of BiOBr to decarboxylate d-Glu and d-MeAsp in the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 45. – No. 4. – P. 1593–1600.
71. Yue D., Zhang T., Kan M., Qian X., Zhao Y. Highly photocatalytic active thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> clusters/BiOBr nanocomposite with enhanced sulfur tolerance // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2016. – V. 183. – P. 1–7.
72. Soares A.P.V., Portela M.F., Kiennemann A. Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron- Molybdate Catalysts // *Catal. Rev.* – 2005. – V. 47. – No. 1. – P. 125–174.
73. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // *Catal. Today.* – 2003. – V. 81. – No. 1. – P. 3–16.
74. Johnson G.E., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V., Castleman A.W. Clusters as model systems for investigating nanoscale oxidation catalysis // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 475. – No. 1–3. – P. 1–9.
75. Schlangen M., Schwarz H. Selective C-H versus O-H Bond Activation of CH<sub>3</sub>OH upon Electrospraying Methanolic Solutions of MX<sub>2</sub> (M=Fe, Co, Ni; X=Br, I): A DFT Study // *ChemCatChem.* – 2010. – V. 2. – No. 7. – P. 799–802.
76. T. Waters, R. A. O’Hair A.G.W. Catalytic gas phase oxidation of methanol to formaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – No. c. – P. 3384–3396.
77. Yu K.K., Rousseau R., Kay B.D., White J.M., Dohnálek Z. Catalytic dehydration of 2-propanol on (WO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> clusters on TiO<sub>2</sub>(110) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – No. 15. – P. 5059–5061.
78. Vicent C., Feliz M., Llusar R. Intrinsic Gas-Phase Reactivity toward Methanol of Trinuclear Tungsten W<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Complexes Bearing W-X (X = Br, OH) Groups // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 12550–12558.
79. Beltrán T.F., Feliz M., Llusar R., Safont V.S., Vicent C. Mechanism of the catalytic gas-phase aldehyde production from trinuclear W<sub>3</sub>S<sub>4</sub> complexes bearing W-OEt groups // *Catal. Today.* – 2011. – V. 177. – No. 1. – P. 72–78.

80. Tatsumi T., Taniguchi M., Ishige H., Ishii Y., Murata T., Hidai M. Effectiveness of Mo-Ni sulfide clusters in the preparation of zeolite-supported hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 1997. – V. 121. – P. 500–504.
81. Taniguchi M., Imamura D., Ishige H., Youichi I., Murata T., Hidai M., Tatsumi T. Hydrodesulfurization of Benzothiophene over Zeolite-Supported Catalysts Prepared from Mo and Mo–Ni Sulfide Clusters // *J. Catal.* – 1999. – V. 187. – P. 139–150.
82. Total Petroleum and Other Liquids Production 2015 [Electronic resource]. URL: <http://www.eia.gov/beta/international/rankings/>.
83. Global crude oil production OPEC share 2009-2015 [Electronic resource]. URL: <http://www.statista.com/statistics/292590/global-crude-oil-production-opec-share/>.
84. Bensch W. Hydrotreating: Removal of Sulfur from Crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Elsevier Ltd., – 2013. – V. 7. 287-321 p.
85. Chianelli R.R., Berhault G., Raybaud P., Kasztelan S., Hafner J., Toulhoat H. Periodic trends in hydrodesulfurization: In support of the Sabatier principle // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – V. 227. – No. 1–2. – P. 83–96.
86. Meriño L.I., Centeno A., Giraldo S.A. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 197. – No. 1. – P. 61–68.
87. Curtis M.D. Molybdenum / cobalt / sulfur clusters: Models and precursors for hydrodesulfurization (HDS) catalysts // *Appl. Organomet. Chem.* – 1992. – V. 6. – No. March. – P. 429–436.
88. Herbst K., Monari M., Brorson M. Heterobimetallic, Cubane-like Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M' Cluster Cores Containing the Noble Metals M' = Ru, Os, Rh, Ir. Unprecedented Tri( $\mu$ -carbonyl) Bridge Between Ruthenium Atoms in  $[\{(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ru}\}_2(\mu\text{-CO})_3\}^{2+}$  // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – No. 13. – P. 2979–2985.
89. Herbst K., Monari M., Brorson M. Molecular metal sulfide cluster model for substrate binding to oil-refinery hydrodesulfurization catalysts // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – No. 6. – P. 1336–1338.
90. Puig-Molina A., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Herbst K. In situ EXAFS study on the chemical state of arsenic deposited on a NiMoP = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 92. – No. 1–2. – P. 29–34.
91. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Brorson M., Herbst K. Heterobimetallic cuboidal [Mo<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub>] and [W<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub>] cluster diphosphane complexes as molecular models in hydrodesulfurization catalysis // *Polyhedron.* – 2005. – V. 24. – No. 10. – P. 1212–1220.
92. Herbst K., Brorson M., Carlsson A. Hydrotreating activities of alumina-supported bimetallic catalysts derived from noble metal containing molecular sulfide clusters Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M' (M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) // *J. Mol. Catal. A Chem.* Elsevier B.V., – 2010. – V. 325. – No. 1–2. – P. 1–7.

93. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – No. 1. – P. 28–126.
94. Faust R. Fascinating natural and artificial cyclopropane architectures // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – No. 12. – P. 2251–2253.
95. Pellissier H. Recent developments in asymmetric cyclopropanation // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – No. 30–31. – P. 7041–7095.
96. Long J., Du H., Li K., Shi Y. Catalytic asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation of unfunctionalized olefins // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – No. 16. – P. 2737–2740.
97. Lévesque É., Goudreau S.R., Charette A.B. Improved zinc-catalyzed Simmons-Smith reaction: Access to various 1,2,3-trisubstituted cyclopropanes // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – No. 5. – P. 1490–1493.
98. Ciampini M., Perlmutter P., Watson K. Enantioselective synthesis of a potential key intermediate for the total synthesis of fumagillin // *Tetrahedron Asym.* – 2007. – V. 18. – No. 2. – P. 243–250.
99. Guillamon E.M., Blasco M., Llusar R. Enantioselective synthesis of tungsten trimetallic cluster chalcogenides // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 424. – No. 1. – P. 248–253.
100. Constable E.C. Stereogenic metal centres - from Werner to supramolecular chemistry. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – No. 4. – P. 1637–1651.
101. Frantz R., Guillamon E., Lacour J., Llusar R., Polo V., Vicent C. C<sub>3</sub>-symmetric trinuclear molybdenum cluster sulfides: Configurational stability, supramolecular stereocontrol, and absolute configuration assignment // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – No. 25. – P. 10717–10723.
102. Portada T., Roje M., Raza Z., Čaplar V., Žinić M., Šunjić V. Chiral macrocyclic bis(oxazoline) Cu(I) complexes - Structure/stereoselectivity relationships in catalytic cyclopropanations // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – No. 5. – P. 838–856.
103. Feliz M., Guillamon E., Llusar R., Vicent C., Stiriba S.E., Perez-Prieto J., Barberis M. Unprecedented stereoselective synthesis of catalytically active chiral Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> clusters // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – No. 5. – P. 1486–1492.
104. Favre H.A., Hellwich K.-H., Moss G.P., Powell W.H., Traynham J.G. Corrections to "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds" // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – V. 71. – No. 7. – P. 1327–1330.
105. Cahn R.S., Ingold C., Prelog V. Specification of Molecular Chirality // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1966. – V. 5. – No. 4. – P. 385–415.
106. Prelog V., Helmchen G. Basic Principles of the CIP-System and Proposals for a Revision // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1982. – V. 21. – No. 8. – P. 567–583.
107. Guillamon E., Llusar R., Perez-Prieto J., Stiriba S.E. Insight into the mechanism of diazocompounds transformation catalyzed by hetero cuboidal clusters [Mo<sub>3</sub>CuQ<sub>4</sub>(MeBPE)<sub>3</sub>X<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,

- (Q = S, Se; X = Cl, Br): The catalytically active species // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – No. 8–9. – P. 1723–1727.
108. Sheldon R. a. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – No. 4. – P. 1437.
109. Blay G, Pedro J.R., Vila C. Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations in Total Synthesis // *Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations* / ed. Bandini M., Umani-Rohcni A. Weinheim: Wiley-VCH, – 2009. – P. 223–270.
110. Zaitsev A.B., Gruber S., Pluss P.A., Pregosin P.S., Veiros L.F., Worle M. Fast and highly regioselective allylation of indole and pyrrole compounds by allyl alcohols using Ru-sulfonate catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – No. 35. – P. 11604–11605.
111. Usui I., Schmidt S., Keller M., Breit B. Allylation of N-Heterocycles with allylic alcohols employing self-assembling palladium phosphane catalysts // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – No. 6. – P. 1207–1210.
112. Takei I., Suzuki K., Enta Y., Dohki K., Suzuki T. Synthesis of a New Family of Heterobimetallic Tetranuclear Sulfido Clusters with  $\text{Mo}_2\text{Ni}_2\text{S}_x$  ( $x = 4$  or  $5$ ) or  $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$  ( $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Ni}, \text{Pd}$ ) Cores // *Organometallics.* – 2003. – V. 22. – P. 1790–1792.
113. Tao Y., Zhou Y., Qu J., Hidai M. Highly efficient and regioselective allylic amination of allylic alcohols catalyzed by  $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4]$  cluster // *Tetrahedron Lett.* Elsevier Ltd, – 2010. – V. 51. – No. 15. – P. 1982–1984.
114. Takei I., Kobayashi K., Dohki K., Hidai M. Synthesis and reactivity of a bis(disulfide)-bridged  $\text{RuMo}_3\text{S}_4$  double-cubane cluster: A new family of nona- or decanuclear mixed-metal sulfide clusters with two  $\text{RuMo}_3\text{S}_4$  units // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – No. 4. – P. 1045–1047.
115. Kimura M., Fukasaka M., Tamaru Y. Pd-catalyzed allylic alkylation of pyrroles with allyl alcohols promoted by triethylborane // *Heterocycles.* – 2006. – V. 67. – No. 2. – P. 535–542.
116. Tao Y., Wang B., Wang B., Qu L., Qu J. Highly efficient and regioselective allylation with allylic alcohols catalyzed by  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{eta}^3\text{-allyl})]$  clusters. // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – No. 12. – P. 2726–2729.
117. Murata T., Mizobe Y., Gao H., Ishii Y., Wakabayashi T., Nakano F., Tanase T., Yano S., Hidai M., Echizen I., Nanikawa H., Motomura S. Syntheses of Mixed-Metal Sulfide Cubane-Type Clusters with the Novel  $\text{PdMo}_3\text{S}_4$  Core and Reactivities of the Unique Tetrahedral Pd Site Surrounded by Sulfide Ligands toward Alkenes, CO, BuNC and Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – No. 14. – P. 3389–3398.
118. Wakabayashi T., Ishii Y., Murata T., Mizobe Y., Hidai M. Stereoselective addition of carboxylic acids to electron deficient acetylenes catalyzed by the  $\text{PdMo}_3\text{S}_4$  cubane-type cluster // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36. – No. 31. – P. 5585–5588.
119. Wakabayaskhi T., Ishii Y., Ishikawa K., Hidai M. A Novel Catalyst with cuboidal  $\text{PdMo}_3\text{S}_4$  Core for the Cyclization of Alkynoic Acids to Enol Lactones // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1996. – V. 35. – No. 18. – P. 2123.

120. Hidai M., Kuwata S., Mizobe Y. Synthesis and Reactivity of Cubane-Type Sulfido Clusters Containing Noble Metals // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – V. 33. – No. 1. – P. 46–52.
121. Burgess B.K., Lowe D.J. Mechanism of Molybdenum Nitrogenase // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – No. 7. – P. 2983–3012.
122. Dos Santos P.C., Igarashi R.Y., Lee H.I., Hoffman B.M., Seefeldt L.C., Dean D.R. Substrate interactions with the nitrogenase active site // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – No. 3. – P. 208–214.
123. Spatzal T., Schlesier J., Burger E.-M., Sippel D., Zhang L., Andrade S.L.A., Rees D.C., Einsle O. Nitrogenase FeMoco investigated by spatially resolved anomalous dispersion refinement // *Nat. Commun.* – 2016. – P. 1–7.
124. Wolff T.E., Berg J.M., Warrick C., Hodgson K.O., Holm R.H., Frankel R.B. The Molybdenum-Iron-Sulfur Cluster Complex  $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SC}_2\text{H}_5)_8]^{3-}$ . A Synthetic Approach to the Molybdenum Site in Nitrogenase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 1978. – No. IV. – P. 4630–4632.
125. Zhang Y., Zuo J.L., Zhou H.C., Holm R.H. Rearrangement of symmetrical dicubane clusters into topological analogues of the P cluster of nitrogenase: Nature's choice? // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – No. 48. – P. 14292–14293.
126. Ohta S., Ohki Y., Hashimoto T., Cramer R.E., Tatsumi K. A nitrogenase cluster model  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{O}]$  with an oxygen unsymmetrically bridging two proto- $\text{Fe}_4\text{S}_3$  cubes: Relevancy to the substrate binding mode of the fmo cofactor // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – No. 21. – P. 11217–11219.
127. Mascharak P.K., Armstrong W.H., Mizobe Y., Holm R.H. Single Cubane-Type  $\text{MFe}_3\text{S}_4$  Clusters (M = Mo, W): Synthesis and Properties of Oxidized and Reduced Forms and the Structure of  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{S}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4(3,6\text{-}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)]$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – No. 11. – P. 475–483.
128. Coucouvanis D., Demadis K.D., Kim C.G., Dunham R.W., Kampf J.W. Single and double  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$  cubanes with molybdenum-coordinated polycarboxylate ligands. Syntheses and structural characterization of  $(\text{Et}_4\text{N})_4\{[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}$  and  $(\text{Et}_4\text{N})_3([\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$  clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – No. 8. – P. 3344–3345.
129. Fomitchev D. V., McLauchlan C.C., Holm R.H. Heterometal cubane-type  $\text{MFe}_3\text{S}_4$  clusters (M = Mo, V) trigonally symmetrized with hydrotris(pyrazolyl)borate(1-) and tris(pyrazolyl)methanesulfonate(1-) capping ligands // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – No. 4. – P. 958–966.
130. Arashiba K., Miyake Y., Nishibayashi Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, – 2011. – V. 3. – No. 2. – P. 120–125.
131. Kuriyama S., Arashiba K., Nakajima K., Tanaka H., Kamaru N., Yoshizawa K., Nishibayashi Y. Catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen by use of dinitrogen-bridged dimolybdenum-dinitrogen complexes bearing pnp-pincer ligands: Remarkable effect of substituent at pnp-pincer ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – No. 27. – P. 9719–9731.

132. Chen X.D., Zhang W., Duncan J.S., Lee S.C. Iron-amide-sulfide and iron-imide-sulfide clusters: Heteroligated core environments relevant to the nitrogenase fmo cofactor // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – No. 23. – P. 12891–12904.
133. Takemoto S., Ohata J., Umetani K., Yamaguchi M., Matsuzaka H. A diruthenium-carbido complex that shows singlet-carbene-like reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – No. 45. – P. 15889–15892.
134. Borren E.S., Hill A.F., Shang R., Sharma M., Willis A.C. A golden ring: Molecular gold carbido complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – No. 13. – P. 4942–4945.
135. Young R.D., Hill A.F., Cavigliasso G.E., Stranger R.  $[(\mu\text{-C})\{\text{Re}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$ : A surprisingly simple bimetallic carbido complex // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – No. 13. – P. 3699–3702.
136. Mironov Y. V, Gayfulin Y.M., Kozlova S.G., Smolentsev A.I., Tarasenko M.S., Nizovtsev A.S., Fedorov V.E. Selective Two-Step Oxidation of  $\mu_2\text{-S}$  Ligands in Trigonal Prismatic Unit  $\{\text{Re}_3(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-S})_3\text{Re}_3\}$  of the Bioctahedral Cluster Anion  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$  // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 4359–4367.
137. Hejl A., Trnka T.M., Day M.W., Grubbs R.H. Terminal ruthenium carbido complexes as  $\sigma$ -donor ligands. // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 2. – No. 21. – P. 2524–2525.
138. Reinholdt A., Herbst K., Bendix J. Delivering carbide ligands to sulfide-rich clusters // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – No. 10. – P. 2015–2018.
139. Takei I., Dohki K., Kobayashi K., Suzuki T., Hidai M. Cleavage of hydrazine N-N bonds by  $\text{RuMo}_3\text{S}_4$  cubane-type clusters // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – No. 11. – P. 3768–3770.
140. Tao Y., Wang B., Zhao J., Song Y., Qu L., Qu J. Friedel-Crafts-type allylation of nitrogen-containing aromatic compounds with allylic alcohols catalyzed by a  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})]$  cluster. // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – No. 6. – P. 2942–2946.
141. Feliz M., Llusar R., Andrés J., Berski S., Silvi B. Topological analysis of the bonds in incomplete cuboidal  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$  clusters // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – No. 7. – P. 844–850.
142. Andrés J., Berski S., Feliz M., Llusar R., Sensato F., Silvi B. The nature of the chemical bond in di- and polynuclear metal cluster complexes as depicted by the analysis of the electron localization function // *Comptes Rendus Chim.* – 2005. – V. 8. – No. 9–10. – P. 1400–1412.
143. Li J., Liu C.-W., Lu J.-X. Electronic structures and d- $\pi$  bonding of some  $\text{M}_3\text{X}_4^{4+}$  cluster compounds // *Polyhedron.* – 1994. – V. 13. – No. 12. – P. 1841–1851.
144. Wen-Dan C., Guo-Cong G., Jin-Shun H., Jia-xi L. INFLUENCE OF d-p pi-CONJUGATE INTERACTION UPON ELECTRONIC SPECTRA IN SOME CLUSTER COMPOUNDS // *Polyhedron.* – 1995. – V. 14. – No. 23–24. – P. 3649–3654.
145. Chen Z., Lu J., Liu C., Qianer Z. LOCALIZED MOLECULAR ORBITALS AND THE PROBLEM OF QUASI-AROMATICITY IN TRINUCLEAR MOLYBDENUM CLUSTER COMPOUNDS WITH CORES OF THE TYPE  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-Y})_3]^{n+}$  (X, Y = O, S, n = 4; X = O, Y = Cl, n = 5) // *Polyhedron.* – 1991. – V. 10. – No. 23–24. – P. 2799–2807.



146. Wendan C., Qianer Z., Jinshun H., Jiayi L. A BONDING MODEL FOR  $M_3X_3$  CLUSTER COMPOUNDS  $[M_3X_{4-n}Y_nL_9]^c$  (M=Mo, W; X=O, S, Cl, Br; Y=O, S; L = TERMINAL LIGAND; n = 0, 1; c = charge) // *Polyhedron*. – 1990. – V. 9. – No. 14. – P. 1625–1631.
147. Wendan C., Qianer Z., Jinshun H., Lu J. STUDIES OF BONDING PROPERTIES OF INCOMPLETE METALLIC CUBANE-TYPE CLUSTER COMPOUNDS CONTAINING THE  $M_3X_{4-n}A_n$  core (M = Mo, W; X=O, S, Cl, Br; A=O, S; n=O, 1) // *Polyhedron*. – 1989. – V. 8. – No. 23. – P. 2785–2789.
148. Li J., Liu C.W., Lu J.X. Quantum chemical studies on the bonding characteristics of some  $M_3X_4$  transition-metal halogenide clusters // *J. Clust. Sci.* – 1994. – V. 5. – No. 4. – P. 505–521.
149. Muller A., Jostes R., Eltzner W., Nie C.-S., Diemann E., Bogge H., Zimmermann M., Dartmann M., Reinsch-Vogell U., Che S., Cyvin S.J., Cyvin B.N. Synthetic, Spectroscopic, X-ray Structural, and Quantum-Chemical Studies of Cyanothiomolybdates with  $Mo_2S$ ,  $Mo_2S_2$  // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 957. – No. 5. – P. 2872–2884.
150. Muller A., Jostes R., Cotton F.A. Trinuclear Clusters of the Early Transition Elements // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1980. – V. 474. – No. 11. – P. 875–882.
151. Cotton F.A., Feng X. Electronic Structure and Bonding in Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Compounds of  $M_3X_{13}$  Type // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – No. 19. – P. 3666–3670.
152. Cramer R.E., Aamada K., Kawaguchi H., Tatsumi K. Synthesis and Structure of a  $Mo_3S_4$  Cluster Complex with Seven Cluster Electrons // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – No. 6. – P. 1743–1746.
153. Mizutani J., Imoto H., Saito T. Synthesis and structure of a seven electron triangular cluster complex  $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$  // *J. Clust. Sci.* – 1995. – V. 6. – No. 4.
154. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C. a., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry: Sixth Edition*. Wiley-VCH, – 1999. – 1376 p.
155. Gushchin A.L., Laricheva Yu.A., Piryazev D.A., Sokolov M.N. Mixed-ligand cluster  $[Mo_3S_4(Dtp)_2(\mu-AcO)Cl(Me_2Bipy)]$ : Synthesis and structure // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40. – No. 1. – P. 5–9.
156. Estevan F., Feliz M., Llusar R., Mata J.A., Uriel S. High yield synthesis of trinuclear  $[M_3S_4X_3(diphos)_3]^+$  (M = Mo, W ; X = Cl, Br and diphos = dmpe, dppe) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of  $[W_3S_4H_3(dppe)_3](BPh_4)$  // *Polyhedron*. – 2001. – V. 20. – P. 527–535.
157. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Clegg W., Esparza P., Mederos A. Effect of Alkyl Group on  $M_xO_y + ROH$  (M = Mo, W; R = Me, Et) Reaction Rates // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 331. – P. 52–58.
158. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Humphrey M.G., Lucas N.T., Samoc M., Luther-Davies B. Solid state synthesis, structure and optical limiting properties of seleno cuboidal clusters  $[M_3Se_4X_3(diphosphine)_3]^+$  (M=Mo, W; X=Cl, Br) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V. 349. – P. 69–77.

159. Avarvari N., Kiracki K., Llusar R., Polo V., Sorribes I., Vicent C. Hybrid organic/inorganic complexes based on electroactive tetrathiafulvalene-functionalized diphosphanes tethered to C3-symmetrized Mo<sub>3</sub>Q<sub>4</sub> (Q = S, Se) Clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – No. 4. – P. 1894–1904.
160. Lorcy D., Bellec N., Fourmigué M., Avarvari N. Tetrathiafulvalene-based group XV ligands: Synthesis, coordination chemistry and radical cation salts // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – No. 9–10. – P. 1398–1438.
161. Gouverd C., Biaso F., Cataldo L., Berclaz T., Geoffroy M., Levillain E., Avarvari N., Fourmigué M., Sauvage F.X., Wartelle C. Tetrathiafulvalene-phosphine-based iron and ruthenium carbonyl complexes: electrochemical and EPR studies. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – No. 1. – P. 85–93.
162. Llusar R., Triguero S., Polo V., Vicent C., Gomez-Garcia C.J., Jeannin O., Fourmigué M. Trinuclear Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> clusters coordinated to dithiolate or diselenolate ligands and their use in the preparation of magnetic single component molecular conductors // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – No. 20. – P. 9400–9409.
163. Llusar R., Vicent C. Trinuclear molybdenum cluster sulfides coordinated to dithiolene ligands and their use in the development of molecular conductors // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – No. 13–14. – P. 1534–1548.
164. Mayor-Lopez M.J., Weber J. Structure and Reactivity of [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>S)(μ<sub>2</sub>-S)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> Complexes. Quantum Chemical Calculations, X-ray Structural Characterization, and Raman Spectroscopic Measurements // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 2633–2644.
165. Llusar R., Uriel S. Heterodimetallic Chalcogen-Bridged Cubane-Type Clusters of Molybdenum and Tungsten Containing First-Row Transition Metals // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003. – P. 1271–1290.
166. Herbst K., Zanello P., Corsini M., D'Amelio N., Dahlenburg L., Brorson M. A complete family of isostructural cluster compounds with cubane-like M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M' cores (M = Mo, W; M' = Ni, Pd, Pt): Comparative crystallography and electrochemistry // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – No. 4. – P. 974–981.
167. Petrov P. a., Naumov D.Yu., Llusar R., Gómez-García C.J., Polo V., Konchenko S.N. Synthesis and structure of a paramagnetic Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> incomplete cuboidal cluster with seven cluster skeletal electrons // *Dalt. Trans.* – 2012. – P. 14031–14034.
168. Bellitto C., Bonamico M., Fares V., Federici F., Righini G. BEDT-TTF Salts with with a-Keggin Polyoxometallates: Electrical, Magnetic, and Optical Properties of (BEDT-TTF)<sub>8</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] and (BEDT-TTF)<sub>8</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] and X-ray Crystal Structure of (BEDT-TTF)<sub>8</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·{CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 1475–1484.
169. Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C.J., Falvello L.R., Delhaes P. Charge Transfer Salts Based on Polyoxometalates and Seleno-Substituted Organic Donors. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of (BEST)<sub>3</sub>H[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·CH<sub>3</sub>CN·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

- (BEST = Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene) // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 2183–2188.
170. Petrov P.A., Virovets A. V, Bogomyakov A.S., Llusar R., Gomez-Garcia C.J., Polo V., Konchenko S.N. Synthesis, molecular and electronic structure of an incomplete cuboidal  $\text{Re}_3\text{S}_4$  cluster with an unusual quadruplet ground state // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 2713–2715.
171. Basallote M.G., Feliz M., Fernandez-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S., Uriel S. Mechanism of the reaction of the  $\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3^+$  cluster with acids: Evidence for the acid-promoted substitution of coordinated hydrides and the effect of the attacking species on the kinetics of protonation of the metal-hydride bonds // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – No. 6. – P. 1463–1471.
172. Herbst K., Rink B., Dahlenburg L., Brorson M. Heterobimetallic Cubane-like Cluster Compounds Prepared as the Homologous Series  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{PPh}_3)]^+$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Crystal Structures Show that Platinum Is Smaller than Palladium // *Organometallics.* – 2001. – V. 20. – No. 17. – P. 3655–3660.
173. Herbst K., Soderhjelm E., Nordlander E., Dahlenburg L., Brorson M. Variation of the electron population by four units in the cluster series  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Co}(\text{L})]^{n+}$  ( $\text{L} = \text{I}, \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{NO}$ ;  $n = 0, 1$ ) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360. – No. 8. – P. 2697–2703.
174. Petrov P. a, Virovets A. V, Alberola A., Llusar R., Konchenko S.N. Unexpected transformation of a diamagnetic  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$  to a paramagnetic  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3$  cluster core by reaction of  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$  with (t)BuSNa. // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39. – No. 38. – P. 8875–8877.
175. Saito T., Tamamoto N., Yamagata T., Hideo. Synthesis of  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$  by Reductive Dimerization of a Trinuclear Molybdenum Chloro Sulfido Cluster Complex Coordinated with Triethylphosphine and Methanol: A Molecular Model for Superconducting Chevrel Phases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – No. 110. – P. 1646–1647.
176. Tsuge K., Imoto H., Saito T. Synthesis, structure, and molecular orbital calculation of the bicapped triangular molybdenum cluster complex  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{PMe}_3)_6]$  // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – No. 13. – P. 3404–3409.
177. Kato R. Conducting metal dithiolene complexes: Structural and electronic properties // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – No. 11. – P. 5319–5346.
178. Valade L., De Caro D., Basso-Bert M., Malfant I., Faulmann C., De Bonneval B.G., Legros J.P. Thin films of transition metal-containing molecule-based materials: A highlight on electrochemically processed systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – No. 17–18. – P. 1986–1996.
179. Akutagawa T., Nakamura T. Control of assembly and magnetism of metal-dmit complexes by supramolecular cations // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 226. – No. 1–2. – P. 3–9.
180. Robertson N., Cronin L. Metal bis-1,2-dithiolene complexes in conducting or magnetic crystalline assemblies // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 227. – No. 1. 93-127 p.

181. Cassoux P., Valade L., Kobayashi H., Kobayashi A., Clark R.A., Underhill A.E. Molecular metals and superconductors derived from metal complexes of 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) // *Coord. Chem. Rev.* – 1991. – V. 110. – No. 1. – P. 115–160.
182. Müller A., Jostes R., Jaegermann W., Bhattacharyya R. Spectroscopic investigation on the molecular and electronic structure of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ , a discrete binary transition metal sulfur cluster // *Inorg. Chim. Acta.* – 1980. – V. 41. – No. C. – P. 259–263.
183. Hegetschweiler K., Keller T., Baumle M., Rihs G., Schneider W. Electrochemical Reduction of Complexes Containing the  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$  Core in Aqueous Media and the Structure of Bis(triethylammonium) Tris(2-mercaptobenzoato)tris( $\mu$ -disulfido)( $\mu_3$ -thio)-triangulo-trimolybdate (IV) // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – No. 23. – P. 4342–4347.
184. Majumdar A., Mitra J., Pal K., Sarkar S. Mono-oxo bis(dithiolene) Mo(IV)/W(IV) complexes as building blocks for sulfide bridged bi- and tri-nuclear complexes // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – No. 12. – P. 5360–5364.
185. Llusar R., Uriel S., Vicent C., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gomez-Garcia C.J., Braida B., Canadell E. Single-component magnetic conductors based on  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  trinuclear clusters with outer dithiolate ligands // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – No. 38. – P. 12076–12083.
186. Wharton J.E., McCleverty J.A. Transition-metal Dithiolenes. Metal Complexes of Tris-tetrachlorobenzene-1,2-dithiol and Related Compounds // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – P. 2258.
187. Falvello L.R., Llusar R., Triguero S., Vicent C. A three-dimensional adamantane-like nanoscopic cage built from four iodide-bridged triangular  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  cluster units // *Chem. Commun.* – 2009. – No. 23. – P. 3440–3442.
188. Alberola A., Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Gómez-García C. Structural diversity in charge transfer salts based on  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  and  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$  clusters complexes and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET) // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – No. 32. – P. 3440–3450.
189. Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Domercq B., Fourmigue M. A Family of Oxo-Chalcogenide Molybdenum and Tungsten Complexes,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate})_2]$  (M = Mo, W; Q = S, Se): New Synthetic Entries, Structure, and Gas-Phase Behavior // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 8937–8946.
190. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C., Abramov P.A., Gómez-Garcia C.J.  $\text{Mo}_3\text{Q}_7$  (Q = S, Se) clusters containing dithiolate/diselenolate ligands: Synthesis, structures, and their use as precursors of magnetic single-component molecular conductors // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – No. 14. – P. 2615–2622.
191. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphkina E. V., Virovets A. V., Kozlova S.G., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Crystal structure, electronic structure, and solid-state electrochemistry of cluster complexes of  $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$  (M = Mo, W) with noninnocent o-phenanthroline and  $\text{Se}_2^{2-}$  Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 3. – No. 25. – P. 3964–3969.

192. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Virovets A. V., Podberezkaya N. V., Fedorov V.Y. Triangular  $M_3Se_7^{4+}$  and  $M_3Se_4^{4+}$  complexes (M = Mo, W). An X-ray study of  $Mo_3Se_7(Et_2NCS_2)_4$  and  $W_3Se_7(Et_2NCS_2)_4$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – V. 187. – No. 1. – P. 81–90.
193. Garriga J.M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Usher A.J., Lucas N.T., Humphrey M.G., Samoc M. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3]^{4+}$  clusters with maleonitriledithiolate, oxalate and thiocyanate ligands // *Dalt. Trans.* – 2003. – V. 3. – P. 3–8.
194. Kosaka Y., Yamamoto H.M., Nakao A., Tamura M., Kato R. Coexistence of conducting and magnetic electrons based on molecular  $\pi$ -electrons in the supramolecular conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit) $_2$ ] $_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – No. 11. – P. 3054–3055.
195. Pullen A.E., Olk R. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 188. – P. 211–262.
196. Bahn C.S., Tan A., Harris S. Bonding in  $Mo_3M'S_4$  Cubane-Type Clusters: Variations in Electronic Structure When M' Is a Main Group or Transition Metal. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – No. 11. – P. 2770–2778.
197. Shibahara T., Sakane G., Naruse Y., Taya K., Akashi H., Ichimura A., Adachi H. Syntheses and Characterization of Cubane-Type Clusters with Molybdenum-Iron-Sulfur ( $Mo_3FeS_4$ ) or Molybdenum-Nickel-Sulfur ( $Mo_3NiS_4$ ) Cores. X-Ray Structures of  $(Mo_3FeS_4(H_2O)_{10})(CH_3C_6H_4SO_3)_4 \cdot 7H_2O$  and  $(Mo_3FeS_4(H_2O)(NH_3)_9)Cl_4$ , and Discrete Variational // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – V. 68. – No. 10. – P. 2769–2782.
198. Hegetschweiler K., Woerle M., Meienberger M.D., Nesper R., Schmalle H.W., Hancock R.D. Structural studies on  $[Mo_3S_4]^{4+}$  and  $[Mo_3S_4Cu]^{4+}$  complexes with tripodal ligands providing various  $N_xO_y$  ( $x+y = 3$ ) donor sets // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 250. – No. 1–2. – P. 35–47.
199. Miyamoto R., Kawata S., Iwaizumi M., Akashi H., Shibahara T. EPR Studies of the Mixed-Metal Cubane-Type Complex Having a  $[Mo_3CuS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  Core // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 4. – No. 8. – P. 542–546.
200. Masui D., Ishii Y., Hidai M. Synthesis and Characterization of Mixed-Metal Sulfido Clusters with the Cubane-Type  $PtMo_3S_4$  Core. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – No. 4. – P. 931–938.
201. Feliz M., Garriga J.M., Llusar R., Uriel S., Humphrey M.G., Lucas N.T., Samoc M., Luther-Davies B. Synthesis, structure, and optical-limiting properties of heterobimetallic  $[M_3CuS_4]$  cuboidal clusters (M = Mo or W) with terminal phosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – No. 24. – P. 6132–6138.
202. Llusar R., Uriel S., Vicent C. Transition metal incorporation into seleno-bridged cubane type clusters of molybdenum and tungsten. X-Ray crystal structures of the first  $Mo_3CuSe_4$  derivatives // *Dalt. Trans.* – 2001. – No. 19. – P. 2813.
203. Llusar R., Sorribes I., Vicent C. Mixed-Metal Assemblies Based on Cyanide-Bridged Cubane-Type  $Mo_3CuS_4/Mo_3S_4$  Clusters and Molybdenum Carbonyls // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, – 2009. – V. 48. – No. 11. – P. 4837–4846.

204. Pesavento R.P., Berlinguette C.P., Holm R.H. Stabilization of Reduced Molybdenum–Iron–Sulfur Single- and Double-Cubane Clusters by Cyanide Ligation // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, – 2007. – V. 46. – No. 2. – P. 510–516.
205. Scott T.A., Berlinguette C.P., Holm R.H., Zhou H.-C. Initial synthesis and structure of an all-ferrous analogue of the fully reduced [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] cluster of the nitrogenase iron protein. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* National Academy of Sciences, – 2005. – V. 102. – No. 28. – P. 9741–9744.
206. Sorribes I., Lloret F., Waerenborgh J.C., Polo V., Llusar R., Vicent C. Cubane-Type Mo<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub><sup>4+,5+</sup> Complexes Containing Outer Diphosphane Ligands: Ligand Substitution Reactions, Spectroscopic Studies, and Electronic Structure // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 10512–10521.
207. Yamauchi T., Takagi H., Shibahara T., Akashi H. Syntheses and Characterization of Oxygen/Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Clusters, [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Tp<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and [Mo<sub>3</sub>OS<sub>3</sub>Tp<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, and a Mixed-Metal Cubane-Type Cluster, [Mo<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>ClTp<sub>3</sub>]. X-ray Structures of [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Tp<sub>3</sub>]Cl, [Mo<sub>3</sub>OS<sub>3</sub>Tp<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>, and [Mo<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>ClTp<sub>3</sub>] // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – No. 14. – P. 5429–5437.
208. Gushchin A.L., Kovalenko K.A., Sokolov M.N., Naumov D.Y., Zakharchuk N.F., Vicent C., Fedin V.P. Cuboidal oxalate cluster complexes with the Mo<sub>3</sub>CuQ<sub>4</sub><sup>5+</sup> cluster core (Q = S or Se): synthesis, structure, and electrochemical properties // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – V. 56. – No. 9. – P. 1701–1706.
209. Akashi H., Uryu N., Shibahara T. Magnetic susceptibility analysis of mixed metal cubane-type cluster complexes, [tetra-μ<sub>3</sub>-thiotris{tri(aqua)molybdenum}aquairon] p-toluensulfonate heptahydrate and [tetra-μ<sub>3</sub>-thiotris{tri(aqua)molybdenum}aquanickel] p-toluensulfonate heptahydrate // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 261. – No. 1. – P. 53–57.
210. Dimmock P.W., Dickson D.P.E., Sykes A.G. Solution Studies on the Cuboidal Mixed-Metal Complex [Mo<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>4+</sup> // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – P. 5120–5125.
211. Krackl S., Alberola A., Llusar R., Meyer G., Vicent C. Use of a cubane-type Mo<sub>3</sub>CoS<sub>4</sub> molecular cluster as paramagnetic unit in the synthesis of hybrid charge-transfer salts // *Inorg. Chim. Acta.* Elsevier B.V., – 2010. – V. 363. – No. 15. – P. 4197–4201.
212. Alberola A., Llusar R., Vicent C., Andrés J., Polo V., Gómez-garcía C.J. Synthesis and Molecular and Electronic Structures of a Series of Mo<sub>3</sub>CoSe<sub>4</sub> Cluster Complexes with Three Different Metal Electron Populations 3661 // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – No. 9. – P. 3661–3668.
213. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Kovalenko K.A., Peresyphkina E. V., Virovets A. V., Sanchiz J., Fedin V.P. Triangular Oxalate Clusters [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> as Building Blocks for Coordination Polymers and Nanosized Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – No. 6. – P. 2115–2123.

214. Duval S., Marrot J., Simonnet-Jégat C., Cadot E. Layered hybrid network based on preformed  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HNTA})_3]^{2-}$  building blocks and  $\text{La}^{3+}$  cations // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11. – No. 1. – P. 56–60.
215. Duval S., Dumur F., Marrot J., Simonnet-Jégat C., Cadot E. A new organic-inorganic hybrid material based on a preformed chalcogenide building block and lanthanide // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 18. – P. 11–14.
216. Carrillo A.I., Garcia-Martinez J., Llusar R., Serrano E., Sorribes I., Vicent C., Alejandro Vidal-Moya J. Incorporation of cubane-type  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  molybdenum cluster sulfides in the framework of mesoporous silica // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier Inc., – 2012. – V. 151. – P. 380–389.
217. Muller A., Fedin V.P., Kuhlmann C., Fenske H.-D., Baum G., Bogge H., Hauptfleisch B. “Adding” stable functional complementary, nucleophilic and electrophilic clusters: a synthetic route to  $[\{(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})\}_2]^{10-}$  and  $[\{(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{m-OH})\}_2]^{14-}$  as examples // *Chem. Commun.* – 1999. – No. 13. – P. 1189–1190.
218. Duval S., Pilette M.A., Marrot J., Simonnet-Jégat C., Sokolov M., Cadot E. Selective inclusion of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Ag}^+$  electron-rich metallic cations within supramolecular polyoxometalates based on  $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  combinations // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – No. 11. – P. 3457–3466.
219. Izarova N. V., Sokolov M.N., Cadot E., Marrot J., Secheresse F., Fedin V.P. Synthesis and structure of supramolecular polyoxothiometalate nanocluster containing 52 metal atoms  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}_4(\gamma\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_4]^{16-}$  // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – V. 53. – No. 7. – P. 1503–1506.
220. Sokolov M.N., Peresykina E. V., Kalinina I. V., Virovets A. V., Korenev V.S., Fedin V.P. New cluster-polyoxometalate Hybrids derived from the incorporation of  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  and  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$  units into  $\{\text{EW}_{15}\}$  cores ( $\text{E} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}$ ) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – No. 34. – P. 5446–5454.
221. Sokolov M.N., Kalinina I. V., Peresykina E. V., Cadot E., Tkachev S. V., Fedin V.P. Incorporation of molybdenum sulfide cluster units into a Dawson-like polyoxometalate structure to give hybrid polythiooxometalates // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – No. 8. – P. 1465–1468.
222. Richens D.T., Pittet P.-A., Merbach A.E., Humanes M., Lamprecht G.J., Ooi B.-L., Sykes A.G. Mechanism of Substitution on Trinuclear Incomplete Cuboidal  $[\text{M}_3\text{X}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$  Ions: Kinetic Studies of Water Exchange and Substitution by  $\text{Cl}^-$  on  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)]^{4+}$  // *Dalt. Trans.* – 1993. – No. 15. – P. 2305–2311.
223. Richens D.T. The chemistry of aqua ions : synthesis, structure, and reactivity : a tour through the periodic table of the elements. J. Wiley, – 1997. 592 p.
224. Saysell D.M., Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sokolov M.N., Sykes A.G. Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters  $[\text{Mo}_3\text{Y}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ): Kinetics of  $\text{PR}_3^{3-}$  Abstraction of Y from  $\mu\text{-}(\text{Y}_2^{2-})$  and  $\text{H}_2\text{O}$  Substitution by  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 7. – No. 12. – P. 2982–2987.

225. Hernández-Molina R., Sykes A.G. Chalcogenide-bridged cuboidal clusters with  $M_4Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) cores // *Dalt. Trans.* – 1999. – V. 38. – No. 18. – P. 3137–3148.
226. Saysell D.M., Borman C.D., Kwak C.-H., Sykes A.G. Ligand Substitution Reactions at the Nickel of  $[Mo_3NiS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  with Two Water Soluble Phosphines, CO,  $Br^-$ ,  $I^-$ , and  $NCS^-$  and the Inertness of the 1,4,7-Triazacyclononane (L) Complex  $[Mo_3(NiL)S_4(H_2O)_9]^{4+}$  // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – No. 1. – P. 173–178.
227. Routledge C.A., Humanes M., Li Y.-J., Sykes A.G. Preparation and properties of the heterometallic cuboidal complex  $[Mo_3CrS_4(H_2O)_{12}]^{4+}$ : comparisons with  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{4+}$  // *Dalt. Trans.* – 1994. – V. 9. – No. 8. – P. 1275.
228. Hernández Molina R., Kalinina I., Sokolov M., Clausen M., González Platas J., Stoppioni P. Synthesis, structure and reactivity of cuboidal-type cluster aqua complexes with  $W_3PdS_4^{4+}$  core // *Dalt. Trans.* – 2007. – V. 34. – No. 5. – P. 550–557.
229. Sokolov M.N., Virovets A. V., Dybtsev D.N., Chubarova E. V., Fedin V.P., Fenske D. Phosphorous acid and arsenious acid as ligands // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – No. 19. – P. 4816–4817.
230. Sokolov M.N., Chubarova E. V., Virovets A. V., Llusar R., Fedin V.P. Reactivity of  $Mo_3PdS_4^{4+}$  Cluster: Evidence for New Ligands  $PhP(OH)_2$  and  $Ph_2P(OH)$  and Structural Characterization of  $[Mo_3(Pd(PPh_3))S_4(H_2O)_5Cl_4] \cdot 0.5CH_3OH \cdot 3H_2O$  // *J. Clust. Sci.* – 2003. – V. 14. – No. 3. – P. 227–234.
231. Sokolov M.N., Chubarova E. V., Kovalenko K.A., Mironov I. V., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Fedin V.P. Stabilization of tautomeric forms  $P(OH)_3$  and  $HP(OH)_2$  and their derivatives by coordination to palladium and nickel atoms in heterometallic clusters with the  $Mo_3MQ_4^{4+}$  core ( $M = Ni, Pd$ ;  $Q = S, Se$ ) // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54. – No. 3. – P. 615–622.
232. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Clausen M., Clegg W. Synthesis and structure of nickel-containing cuboidal clusters derived from  $[W_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$ . Site-differentiated substitution at the nickel site in the series  $[W_3NiQ_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  ( $Q = S, Se$ ) // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – No. 26. – P. 10567–10575.
233. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Hernández-Molina R., Safont V.S. Catalytic effect of a second  $H_3PO_2$  in the mechanism of stabilisation of the unstable pyramidal tautomer of  $H_3PO_2$  coordinated at  $[Mo_3S_4M']$  clusters ( $M' = Ni, Pd$ ) // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 85. – No. 29. – P. 3071–3073.
234. Algarra A.G., Fernández-Trujillo M.J., Safont V.S., Hernández-Molina R., Basallote M.G. Combined kinetic and DFT studies on the stabilization of the pyramidal form of  $H_3PO_2$  at the heterometal site of  $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  clusters ( $M' = Pd, Ni$ ) // *Dalt. Trans.* – 2009. – V. 44. – No. 9. – P. 1579–1586.
235. Shibahara T., Akashi H., Kuroya H. Cubane-Type  $Mo_3FeS_4^{4+}$  Aqua Ion and X-ray Structure of  $[Mo_3FeS_4(NH_3)_9(H_2O)]Cl_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – No. 6. – P. 1342–1343.



236. Dimmock P.W., Sykes A.G., Bennett L.E., Basolo F., Hoffman B.M., Uri N. Mechanism of the reaction of cuboidal  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  with dioxygen // *Dalt. Trans.* – 1990. – V. 18. – No. 10. – P. 3101.
237. Nasreldin M., Routledge C.A., Sykes A.G., Shibahara T., Dimmock P.W., Sutin N. Preparation and aqueous solution properties of the heterometallic cuboidal complex  $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  // *Dalt. Trans.* – 1994. – V. 37. – No. 19. – P. 2809–2814.
238. Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Sykes A.G. Behavioral Patterns of Heterometallic Cuboidal Derivatives of  $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se) // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – No. 3. – P. 223–230.
239. Hernandez-molina R., Dybtsev D.N., Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Preparation, Structure, and Reactivity of Heterometallic Sn-Containing Single- and Double-Cube Derivatives of  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 4. – No. 37. – P. 2995–3001.
240. Ooi B.L., Sharp C., Sykes A.G. Solution chemistry of the cuboidal mixed-valence (3.25) molybdenum/sulfido cluster  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – No. 1. – P. 125–130.
241. Hernandez-Molina R., Gushchin A.L., Gonzalez-Platas J., Martinez M., Rodriguez C., Vicent C. Tungsten and molybdenum incomplete cuboidal clusters; kinetic-mechanistic studies and association in dimers // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – No. 42. – P. 15016–15027.
242. Tobe M.L., Burgess J. *Inorganic Reaction Mechanisms*. Longman, – 1999.
243. Algarra A.G., Basallote M.G., Feliz M., Fernández-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S. New insights into the mechanism of proton transfer to hydride complexes: Kinetic and theoretical evidence showing the existence of competitive pathways for protonation of the cluster  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  with acids // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – No. 5. – P. 1413–1426.
244. Algarra A.G., Basallote M.G., Feliz M., Jesús Fernández-Trujillo M., Llusar R., Safont V.S. The role of solvent on the mechanism of proton transfer to hydride complexes: The case of the  $[\text{W}_3\text{PdS}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3(\text{CO})]^+$  cubane cluster // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – No. 5. – P. 1613–1623.
245. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Guillamon E., Llusar R., Segarra M.D., Vicent C. Synthesis, Crystal Structure, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions in a Water-Soluble  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Cluster Bearing Hydroxymethyl Diphosphine Ligands // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 7668–7677.
246. Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á., Beltrán T.F., Corao C., Llusar R., Sokolov M., Vicent C. Water-soluble  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  clusters bearing hydroxypropyl diphosphine ligands: Synthesis, crystal structure, aqueous speciation, and kinetics of substitution reactions // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – No. 12. – P. 6794–6802.
247. Beltrán T.F., Llusar R., Sokolov M., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á. Influence of the ligand alkyl chain length on the solubility, aqueous speciation, and kinetics

- of substitution reactions of water-soluble  $M_3S_4$  ( $M = Mo, W$ ) clusters bearing hydroxyalkyl diphosphines // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – No. 15. – P. 8713–8722.
248. Beltrán T.F., Pino-Chamorro J.Á., Fernández-Trujillo M.J., Safont V.S., Basallote M.G., Llusar R. Synthesis and structure of trinuclear  $W_3S_4$  Clusters bearing aminophosphine ligands and their reactivity toward halides and pseudohalides // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – No. 2. – P. 607–618.
  249. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Llusar R., Pino-Chamorro J.A., Sorribes I., Vicent C. Site specific ligand substitution in cubane-type  $Mo_3FeS_4^{4+}$  clusters: kinetics and mechanism of reaction and isolation of mixed ligand Cl/SPh complexes. // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39. – No. 15. – P. 3725–3735.
  250. Privalov T., Samec J.S.M., Bäckvall J.-E. DFT Study of an Inner-Sphere Mechanism in the Hydrogen Transfer from a Hydroxycyclopentadienyl Ruthenium Hydride to Imines // *Organometallics.* – 2007. – V. 26. – No. 11. – P. 2840–2848.
  251. Fan H.-J., Hall M.B. Theoretical Studies of Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms. Substitution Reaction in Cyclopentadienyl Metal Dicarboxyls // *Organometallics.* – 2001. – V. 20. – No. 26. – P. 5724–5730.
  252. Simanko W., Tesch W., Sapunov V.N., Mereiter K., Schmid R., Kirchner K., Coddington J., Wherland S. Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitutions on Coordinated Polyenes and Polyenylys. Activation of  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl Ligands toward Nucleophilic Attack through  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  Ring Slippage and a Comparison with Reaction at  $C_5H_4O$  in  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_5H_4O)(L)]^+$  ( $L = CH_3CN, Pyridine, Thiourea$ ) // *Organometallics.* – 1998. – V. 17. – No. 26. – P. 5674–5688.
  253. Mizuta T., Imamura Y., Miyoshi K. Ring-Opening Reaction of Phosphorus-Bridged [1]Ferrocenophane via Ring Slippage from  $\eta^5$ - to  $\eta^1$ -Cp // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – No. 8. – P. 2068–2069.
  254. Adams R.D., Captain B., Zhu L. Facile Activation of Hydrogen by an Unsaturated Platinum - Osmium Cluster Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 2454–2455.
  255. Adams R.D., Chi Y., DesMarteau D.D., Lentz D., Marschall R., Scherrmann A. Ligand Substitution Reactions in Metal Cluster Complexes. Evidence for Unusually Facile Metal-Metal Bond Cleavages in the Reactions of  $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$  and  $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$  with  $CNCF_3$  Including the Isolation and Structural Characterization of Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 10822–10826.
  256. Algarra A.G., Feliz M., Fernández-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S., Vicent C., Basallote M.G. Unprecedented Solvent-assisted reactivity of hydrido  $W_3CuS_4$  cubane clusters: The Non-innocent behaviour of the Cluster-core unit // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – No. 18. – P. 4582–4594.
  257. Shibahara T., Sakane G., Mochida S. Carbon-Sulfur Bond Formation through the Reaction of Sulfur-Bridged Molybdenum Clusters with Acetylene. X-ray Structures of  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu-O)(\mu-$

- $S)_2(H_2O)_9](CH_3C_6H_4SO_3)_4 \cdot 7H_2O$  and  $[Mo_3(\mu-S)(\mu-O)(\mu_3-S_2C_2H_2)(H_2O)_9](CH_3C_6H_4SO_3)_4 \cdot 7H_2O$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 10408–10409.
258. Maeyama M., Sakane G., Pierattelli R., Bertini I., Shibahara T. Adduct of Acetylene at Sulfur in an Oxygen- and Sulfur-Bridged Open Cubane Cluster Complex of Tungsten // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, – 2001. – V. 40. – No. 9. – P. 2111–2119.
259. Ide Y., Sasaki M., Maeyama M., Shibahara T. Adducts of Acetylene and Dimethylacetylenedicarboxylate at Sulfurs in Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Tungsten Clusters // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – No. 2. – P. 602–612.
260. Pino-Chamorro J.Á., Algarra A.G., Fernández-Trujillo M.J., Hernández-Molina R., Basallote M.G. Kinetic and DFT Studies on the Mechanism of C–S Bond Formation by Alkyne Addition to the  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  Cluster // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, – 2013. – V. 52. – No. 24. – P. 14334–14342.
261. Takagi H., Ide Y., Shibahara T. Synthesis and electrochemistry of adducts of acetylene and acetylenedicarboxylic acid at sulfurs in sulfur-bridged nitrilotriacetato molybdenum clusters // *Comptes Rendus Chim.* – 2005. – V. 8. – No. 6–7. – P. 985–992.
262. Shibahara T., Kawamoto K., Matsuura A., Takagi H., Nishioka T., Kinoshita I., Akashi H. Removal of Two Hydrogen Atoms from Ketones or Aldehyde: Reaction of a Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Molybdenum Cluster with Acetone, Acetaldehyde, Acetylacetone, Ethyl Acetoacetate, and Acetophenone // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87. – No. 4. – P. 459–469.
263. Pino-Chamorro J.Á., Gushchin A.L., Fernández-Trujillo M.J., Hernández-Molina R., Vicent C., Algarra A.G., Basallote M.G. Mechanism of [3+2] cycloaddition of alkynes to the  $[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3][PF_6]$  cluster // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – No. 7. – P. 2835–2844.
264. Bustelo E., Gushchin A.L., Fernández-Trujillo M.J., Basallote M.G., Algarra A.G. On the Critical Effect of the Metal (Mo vs. W) on the [3+2] Cycloaddition Reaction of  $M_3S_4$  Clusters with Alkynes: Insights from Experiment and Theory // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – No. 42. – P. 14823–14833.
265. Fedin V.P., Sokolov M.N., Sheer M., Mironov A. V. New Synthetic Route to  $\{W_3S_4\}^{4+}$  Clusters: Preparation and Structure of  $[W_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3(S_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 165. – No. 1. – P. 25–26.
266. Sokolov M.N., Coichev N., Moya H.D., Hernandez-molina R., Borman C.D., Sykes A.G. Maxim N. Sokolov, Nina Coichev, Horacio D. Moya, Rita Hernandez-Molina, Christopher D. Borman and A. Geoffrey Sykes. New procedures for the preparation of  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ ,  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  and  $[Mo_7S_8(H_2O)_{18}]^{8+}$  and their Se analogues: redox and substitution studies on the double cube  $[Mo_7S_8(H_2O)_{18}]^{8+}$  // *Dalt. Trans.* – 1997. – V. 4. – P. 1863–1869.
267. Hernandez-Molina R., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A. G. Formation of Group 14 and 15 heteroatom derivatives of trinuclear  $[M_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$  (M = Mo, W) and the decreased reactivity of  $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  // *Dalt. Trans.* – 2001. – V. 4. – No. 14. – P. 2173–2178.

268. Huang J.Q., Huang J.L., Shang M.Y., Lu S.F., Lin X.T., Lin Y.H., Huang M.D., Zhuang H.H., Lu J.X. Structure and reactivity of molybdenum clusters with loose coordination site,  $\text{Mo}_3[\text{S}_4\text{P}(\text{OEt})_2]_4\text{L}$  // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – V. 60. – No. 8. – P. 1185–1192.
269. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G. Chalcogenide-containing Metal Clusters // *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 4 / ed. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam: Elsevier Ltd., – 2004. – P. 761–823.
270. Sokolov M., Esparza P., Hernandez-Molina R., Platas J.G., Mederos A., Gavin J.A., Llusar R., Vicent C. Preparation and Properties of the Full Series of Cuboidal Clusters  $[\text{Mo}_x\text{W}_{4-x}\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$  ( $n = 4-6$ ) and Their Derivatives // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – No. 4. – P. 1132–1141.
271. Hernandez-Molina R., Gonzalez-Platas J., Kovalenko K.A., Sokolov M.N., Virovets A. V., Llusar R., Vicent C. Cuboidal  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  and  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  complexes bearing dithiophosphates and chiral carboxylate ligands: Synthesis, crystal structure and fluxionality // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 4. – No. 5. – P. 683–693.
272. SHAOFANG L., JIANQUAN H., YUHUI L., JINLING H. Studies on the reactivities of molybdenum clusters: The sulfur-addition reaction of  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  and the crystal structure of the product  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3\}$  // *Acta Chim. Sin.* – 1987. – V. 45. – No. 9. – P. 842–847.
273. Pomrnerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Bassler H., Porsch M., Daub J. Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7. – No. 6. – P. 551–554.
274. Gushchin A.L., Laricheva Yu.A., Abramov P.A., Virovets A. V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic molybdenum cluster sulfides functionalized with noninnocent diimine ligands: Synthesis, structure, and redox behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014. – No. 25. – P. 4093–4100.
275. Ларичева Ю.А., Гущин А.Л., Абрамов П.А., Соколов М.Н. СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНОГО КЛАСТЕРА ВОЛЬФРАМА, КООРДИНИРОВАННОГО ТИОМОЧЕВИНОЙ // *ЖСХ.* – 2016. – V. 57. – No. 5. – P. 1012–1020.
276. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y., Gerasko O.A., Fedin V.P. Cluster Oxalate Complexes  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  and  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ): Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – No. 7. – P. 2431–2436.
277. Cotton F.A., Llusar R. A New Synthetic Entry to Tungsten-Sulfur Cluster Chemistry: Preparation and Structure of  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$  // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 1303–1305.
278. Xianti L., Jianquan H., Jinling H., Yuhui L. Research in trinuclear molybdenum cluster with a loose coordination of  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-S})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\text{SC}(\text{NH}_2)_4]\}$  // *Acta Chim. Sin.* – 1986. – V. 44. – No. 10. – P. 1062–1066.

279. Shupp J.P., Kinne A.S., Arman H.D., Tonzetich Z.J. Synthesis and characterization of molybdenum(0) and tungsten(0) complexes of tetramethylthiourea: Single-source precursors for MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> // *Organometallics*. – 2014. – V. 33. – No. 19. – P. 5238–5245.
280. Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds* 4th ed. New York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., – 1986. 536 p.
281. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Kolesov B.A., Fedorov V.Y., Mironov A. V., Yufit D.S., Slovohotov Y.L., Struchkov Y.T. Triangular W<sub>3</sub>S<sub>7</sub><sup>4+</sup> and W<sub>3</sub>S<sub>4</sub><sup>4+</sup> complexes // *Inorg. Chim. Acta*. – 1990. – V. 175. – No. 2. – P. 217–229.
282. Chen J., Li S.L., Gao F., Tao Z.L. Synthesis and Characterization of WS<sub>2</sub> Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – No. 37. – P. 1012–1019.
283. George A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding* // *Topics in Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, – 1997. 320 p.
284. Kathirgamanathan P., Martinez M., Sykes A.G. A novel electrochemical method for the preparation of triangular and cubic molybdenum clusters as aqua ions // *Chem. Commun.* – 1985. – No. 14. – P. 953–954.
285. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphkina E. V, Virovets A. V, Kozlova S.G, Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Crystal structure, electronic structure, and solid-state electrochemistry of cluster complexes of M<sub>3</sub>Se<sub>7</sub><sup>4+</sup> (M = Mo, W) with noninnocent o-phenanthroline and Se<sub>2</sub><sup>2-</sup> Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 3. – No. 25. – P. 3964–3969.
286. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Yu.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G., Algarra A.G. Cycloaddition of Alkynes to Diimino Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cubane-Type Clusters: A combined experimental and theoretical approach // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – No. 9. – P. 7872–7880.
287. Akashi H., Shibahara T. Molybdenum–copper–sulfur Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> cubes // *Inorg. Chim. Acta*. – 2000. – V. 302. – P. 572–580.
288. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Kovalenko K.A., Peresyphkina E. V., Virovets A. V., Alferova N.I., Fedin V.P. Cubane pyridine-acetylacetonate cluster complexes with the M<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub><sup>5+</sup> core (M = Mo, W) // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2009. – V. 35. – No. 6. – P. 395–400.
289. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in novel heterometallic Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. submitted.
290. Chen P., Chen Y., Zhou Y., Peng Y., Hidai M. Heterometallic cubane-type clusters [M'Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>] (M' = Au, Ag and Cu): synthesis, structures and electrochemical properties // *Dalt. Trans.* – 2010. – No. 24. – P. 5658–5663.
291. Herbst K., Monari M., Brorson M. Facile formation of a heterobimetallic cluster with a cubane-like [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cu]<sup>5+</sup> core // *Inorg. Chim. Acta*. – 2004. – V. 357. – No. 3. – P. 895–899.

292. JAGNER S., HELGESSON G. ON THE COORDINATION-NUMBER OF THE METAL IN CRYSTALLINE HALOGENOCUPRATES(I) AND HALOGENOARGENTATES(I) // *Adv. Inorg. Chem.* – 1991. – V. 37. – P. 1–45.
293. Wang J.-G., Kang H.-X., Zheng X.-Y. Crystal structure of bis(1,10-phenanthroline)copper(I) dichlorocuprate(I),  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{CuCl}_2]$  // *Z. Krist. NCS.* – 2005. – V. 220. – P. 597–598.
294. Burg A., Meyerstein D. *The Chemistry of Mono-Valent Copper in Aqueous Solutions: book // Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanisms / ed. Eldik R. van. Elsevier Science, – 2012.*
295. Kurtz K.S., Stevenson K.L. Spectra and Photochemistry of the Chloro Complex of Copper (I) // *Proc. Indiana Acad. Sci.* – 1984. – V. 94. – P. 187–192.
296. Wilke G. Contributions to Organo-Nickel Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1988. – V. 27. – No. 1. – P. 185–206.
297. Mazza M.C., Pierpont C.G. Palladium(0) complexes of dibenzylideneacetone. Formation and molecular structure of tris(dibenzylideneacetone)palladium(0) // *Inorg. Chem. American Chemical Society, – 1973. – V. 12. – No. 12. – P. 2955–2959.*
298. Saysell D.M., Lamprecht G.J., Darkwa J., Sykes A.G. Aqueous Solution Chemistry of the  $\text{Mo}_3\text{PdS}_4$  Cube : Substitution Reactions and the Double to Single Cube Interconversion Induced by  $\text{CO}$  , Two Phosphines ,  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{Br}^-$  , and  $\text{NCS}^-$  // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – No. 19. – P. 5531–5535.
299. Sokolov M.N., Chubarova E. V., Hernandez-Molina R., Clausén M., Naumov D.Y., Vicent C., Llusar R., Fedin V.P. A New Series of Homologous Cluster Complexes  $[\text{Mo}_3(\text{M}'\text{EPh}_3)\text{Q}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_5]$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ ;  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – No. 11. – P. 2139–2146.
300. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid  $\text{C}_{60}$ : a new form of carbon // *Nature. Nature Publishing Group, – 1990. – V. 347. – No. 6291. – P. 354–358.*
301. Balch A.L., Olmstead M.M. Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , etc.) and Related Materials. // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – No. 96. – P. 2123–2166.
302. Moody A. Fullerene Chemistry and Electrochemistry // *Chem. Ind.* – 1991. – P. 346.
303. Sulman E., Matveeva V., Semagina N., Yanov I., Bashilov V., Sokolov V. Catalytic hydrogenation of acetylenic alcohols using palladium complex of fullerene  $\text{C}_{60}$  // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1999. – V. 146. – No. 1–2. – P. 257–263.
304. Bashilov V. V., Dolgushin F.M., Petrovskii P. V., Sokolov V.I., Sada M., Benincori T., Zotti G. Synthesis and structure of the chiral palladium-fullerene  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{70}$  complexes with enantiomeric ligand 2,2',5,5'-tetramethyl-4,4'-bis(diphenylphosphino)-3, 3'-bithiophene [(-)tetraMe-BITIOP] // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – No. 19. – P. 4330–4336.
305. Meng Z. Da, Zhang F.J., Zhu L., Park C.Y., Ghosh T., Choi J.G., Oh W.C. Synthesis and characterization of M-fullerene/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts designed for degradation azo dye // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V., – 2012. – V. 32. – No. 8. – P. 2175–2182.*

306. Song L.C., Su F.H., Hu Q.M. Three novel bismetallacyclopropa[60]fullerene complexes formed via intermediate monometallacyclopropa[60]fullerene diphosphine ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – No. 5. – P. 1121–1124.
307. Espinet P., Albeniz A.C. Palladium – Carbon pi-Bonded Complexes // *Comprehensive Organometallic Chemistry III Vol. 8* / ed. Crabtree R.H., Mingos P., Michael D. – 2007. – No. 1995. – P. 315–403.
308. Nagashima H., Nakaoka A., Saito Y., Kato M., Kawanishi T., Itoh K., Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.G., Curl R.F., Smalley R.E., Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R., Stoddart J., Diedrich F., Whetten R.L., Fagan P.J., Calabrese J.C., Malone B., Huang Y., Freiser B.S., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Allaf A.W., Balm S., Walton D.R.M., Fagan P.J., Calabrese R.J., Malone B., Hebard A.F., Rosseinsky M., Haddon R.C., Murphy D.W., Grarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R., Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsui J.S., Kubo Y., Kuroshima S.  $C_{60}Pd_n$ : the first organometallic polymer of buckminsterfullerene // *Chem. Commun.* – 1992. – V. 318. – No. 4. – P. 377.
309. Brady F.J., Cardina D.J., Domin M. New organometallic complexes of buckminsterfullerene having  $\pi$ -bonded nickel, palladium, or platinum with triorganophosphite ligands, and their characterisation // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – V. 491. – No. 1–2. – P. 169–172.