

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ШМЕЛЕВ Никита Юрьевич

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ ТРЕХ- И  
ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  $\{M_3S_4\}$  И  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M =$   
 $Mo, W; M' = Pd, Pt$ )**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Гущин Артем Леонидович

Новосибирск – 2021

*Посвящается моим бабушкам Шмелевой Зинаиде Николаевне и Федоровой Александре  
Евдокимовне, а также дедушке Шмелеву Борису Андреевичу*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1. Комплексные соединения с хемилабильными лигандами.....	14
1.1.1. Общие понятия. Основные типы хемилабильного поведения.....	14
1.1.2. Комплексы с фосфино-халькоэфирными лигандами.....	18
1.1.3. Комплексы с другими фосфино-халькогенидными хемилабильными лигандами.....	27
1.1.4. Кластерные комплексы с хемилабильными лигандами .....	35
1.2. Комплексные соединения с белым фосфором .....	53
1.2.1. Соединения Ru, Os.....	54
1.2.2. Соединения Rh, Ir .....	60
1.2.3. Соединения Pd, Pt .....	67
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	71
2.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования .....	71
2.2. Синтез комплексов $\{M_3S_4\}$ ( $M = Mo, W$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами .....	73
2.3. Синтез и реакции гетерометаллических кубановых комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ ( $M' = Pd, Pt$ ) .....	78
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	82
3.1. Трехъядерные комплексы $\{M_3S_4\}$ с фосфино-халькоэфирными лигандами .....	82
3.1.1. Синтез комплексов $[X]PF_6$ ( $X = 1-6$ ).....	82
3.1.2. Хемилабильность фосфино-халькоэфирных лигандов.....	86
3.1.3. Каталитические свойства комплексов $\{M_3S_4\}$ с фосфино-халькоэфирными лигандами.....	90
3.1.4. DFT расчеты .....	93

3.1.5. Свойства $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ .....	96
3.2. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ .....	98
3.2.1. Получение комплексов $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$ .....	98
3.2.2. Взаимодействие кластерных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ с белым фосфором ( $\text{P}_4$ ) .....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	108
БЛАГОДАРНОСТИ .....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

acac – ацетилацетонат

bcp (bond critical point) – критическая точка связывания

cod – циклооктадиен

Cp – циклопентадиенил

Cp\* – пентаметилциклопентадиенил

Cp'' – 3,5-ди-трет-бутилциклопентадиенил

Cp<sup>Et</sup> – этил-тетраметилциклопентадиенил

dba – дибензилиденацетон

dbbpy – 2,2'-4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-бипиридин

DFT (density functional theory) – теория функционала плотности

dmen – N,N'-диметилэтилендиамин

dppе – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

dppm – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан

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

HOMO (ВЗМО) – высшая занятая молекулярная орбиталь

OTf<sup>-</sup> – CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

py – пиридин

tu – тиомочевина

ГХ – газовая хроматография

ДМФА (DMF) – N,N-диметилформамид

ИК – инфракрасная спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГФ (THF) – тетрагидрофуран

ЦВА – циклическая вольтамперометрия или вольтамперограмма

ЭСП – электронный спектр поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последние десятилетия активно изучается координационная химия хелатных лигандов, содержащих разнообразные функциональные группы. В частности, это касается хемилабильных лигандов, содержащих в своем составе различные типы донорных групп, некоторые из которых являются лабильными, а другие инертными в обратимом процессе координации/декоординации по отношению к атому металла. Данная особенность этих лигандов эффективно используется в гомогенном катализе, для активации малых молекул и стабилизации реакционноспособных координационно-ненасыщенных состояний комплексных соединений [1–13].

Большое внимание уделяется получению соединений, функциональные возможности которых можно использовать с максимальной эффективностью, нанося при этом минимальный ущерб окружающей среде. Каталитические процессы с участием комплексов металлов с полифункциональными хемилабильными лигандами имеют большой потенциал для того, чтобы соответствовать этим требованиям, благодаря их способности к обратимой координации/декоординации к атому металла только по одному из донорных атомов. Это открывает путь к образованию свободных координационных мест, которые могут быть задействованы в каталитическом цикле. При этом снижается число побочных продуктов за счет того, что хемилабильный лиганд в таких процессах не отщепляется полностью, а остается связанным с металлоцентром в ходе всего цикла.

Химия фосфора отличается сложностью и разнообразием. Препараты, содержащие соединения фосфора, находят применение в сельском хозяйстве [14], производстве смазок, гидравлических жидкостей, пластиков [15], медицине [16,17] и ветеринарии [18]; спрос на них неуклонно увеличивается. Одно из важных мест в исследованиях, проводимых в этой области, занимает раздел, посвященный реакционной способности белого фосфора ( $P_4$ ), в частности, его активации и функционализации с применением комплексов переходных металлов. Комплексы  $P_4$  с переходными металлами могут играть роль промежуточных соединений на пути к практически важным фосфорсодержащим компонентам.

Белый фосфор  $P_4$  является исходным реагентом для синтеза большей части фосфорсодержащих соединений. Традиционная схема синтеза предполагает его прямое хлори-

рование  $\text{Cl}_2$  и использование полученных хлоридов в качестве фосфорилирующих агентов для различных субстратов [19]. Недостаток данного метода заключается в том, что  $\text{Cl}_2$ , а также образующиеся в процессе производства хлорсодержащие продукты негативно влияют на окружающую среду, что ведет к дополнительным расходам, связанными с обеспечением экологической безопасности. Комплексы переходных металлов весьма перспективны при решении этих проблем.

### **Степень разработанности темы исследования**

Данная работа затрагивает два аспекта химии халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Первое направление относится к синтезу и изучению реакционной способности трехъядерных сульфидных комплексов молибдена и вольфрама с кластерным ядром  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), содержащих бифункциональные фосфино-халькоэфирные лиганды с двумя типами донорных атомов (P, S). Второе направление касается четырехъядерных кубановых кластерных комплексов молибдена с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$  ( $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ), в частности, их реакционной способности по отношению к активации и последующей трансформации белого фосфора.

Существует значительное количество примеров моноядерных комплексов переходных металлов с хемилабильными лигандами, в то время как число полиядерных соединений и, особенно, кластеров весьма ограничено. Большинство работ в данной области посвящено низковалентным карбонильным кластерам с гетеробидентатными лигандами, как правило, фосфинами, функционализированными атомами серы, кислорода, азота или кратными углеродными связями. Они способны по-разному связываться с металлоцентром, выступая в качестве хелатирующих, мостиковых и монодентатных лигандов, при этом координация через атом фосфора обеспечивает постоянное место прикрепления хемилабильного лиганда [20–24].

Исследования в области трехъядерных сульфидных комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и их производных продолжают на протяжении нескольких десятков лет [25–36]. Известно, что такие соединения обладают рядом полезных свойств и могут быть вовлечены в каталитические процессы органического синтеза [37–44], играть роль структурообразующих элементов в липидных бислоях [45], а также способны выступать в качестве оптических ограничителей [46] и рентгеноконтрастных веществ [47]. Однако, до недавнего времени был известен лишь один пример лигандов, проявляющих хемилабильное поведение при координации к  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  – гидроксилалкилдифосфины, которые в зависимо-

сти от рН могут выступать в качестве бидентатных P,P'-донорных или тридентатных P,P,O-донорных лигандов [48,49].

Координация потенциально хемилабильных лигандов к ядру  $\{M_3S_4\}$  и сравнительное изучение свойств полученных соединений, зависящих как от природы металла в кластере, так и от строения связанных с ним лигандов, имеющих различные функциональные группы, может привести к выявлению ранее неизвестных закономерностей, которые могут стать предпосылкой для создания новых катализаторов и материалов для применения в прикладных областях.

Несмотря на разнообразие гетерометаллических кубановых кластерных комплексов с ядром  $\{M_3M'S_4\}$ , обладающих каталитической активностью [50–57], на текущий момент нет примеров их использования для активации молекул  $P_4$ . В то же время известно достаточно большое количество примеров других металлокомплексов с координированной молекулой  $P_4$ , что позволяет говорить о целом классе координационных соединений. Это открывает широкие перспективы для исследования активации белого фосфора и осуществления важных синтетических процессов.

**Целью диссертационной работы** является синтез и изучение физико-химических свойств трехъядерных сульфидных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  ( $M = Mo; W$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также четырехъядерных кубановых кластерных комплексов  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M' = Pd, Pt$ ).

Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза новых трех- и четырехъядерных сульфидных комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3M'S_4\}$ ;
- подробная характеристика полученных комплексов с использованием различных аналитических и спектроскопических методов (РСА, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ);
- изучение хемилабильных свойств фосфино-халькоэфирных лигандов в комплексах  $\{M_3S_4\}$ ;
- исследование взаимосвязи между хемилабильными свойствами и каталитической активностью комплексов  $\{M_3S_4\}$  на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием  $Ph_2SiH_2$  в качестве восстановителя;
- изучение взаимодействия кубановых комплексов  $\{Mo_3PdS_4\}$  с белым фосфором ( $P_4$ ) в различных условиях.

## Научная новизна

Показано, что взаимодействие трехъядерных комплексов  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$  ( $M = Mo, W$ ) с фосфино-халькоэфирами (PQ, Q = S, Se) приводит к образованию трисхелатных катионных комплексов общего вида  $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]^+$ , в которых фосфино-халькоэфирные лиганды координируются к металлоцентру бидентатно через атомы фосфора и халькогена. Установлено, что эти лиганды проявляют хемилабильное поведение в составе данных комплексов. В случае лиганда  $(PhCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2SPh$  (PS1) с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы выделен и структурно охарактеризован комплекс молибдена состава  $[Mo_3S_4Cl_4(PS1)_2(PS1)^*]$ , в котором фосфино-тиоэфир выступает в роли P-донорного монодентатного лиганда. Комплекс молибдена  $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]^+$  с фосфино-селеноэфирным лигандом является первым примером кластерного комплекса  $\{Mo_3S_4\}$  с координированным Se-донорным лигандом. На основании экспериментальных данных установлено, что каталитическая активность полученных трисхелатных комплексов в процессе восстановления нитробензола с образованием анилина тем выше, чем сильнее хемилабильные свойства лигандов, входящих в их состав.

По реакции кластерных комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  с комплексами нульвалентных палладия и платины,  $Pd_2(dba)_3$  и  $M'(PPh_3)_4$  ( $M' = Pd, Pt$ ), получены и охарактеризованы новые гетерометаллические кубановые комплексы с ядром  $\{Mo_3M'S_4\}$ . Для соединений данного класса впервые изучено взаимодействие с белым фосфором ( $P_4$ ). Установлено, что в присутствии кластеров  $\{Mo_3PdS_4\}$  эффективно протекает гидролиз белого фосфора с образованием  $H_3PO_3$  в качестве основного продукта.

## Теоретическая и практическая значимость работы

Получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах и физико-химических и свойствах трех- и четырехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. В рамках взаимосвязи «структура-свойство» выявлены особенности реакционной способности полученных соединений в зависимости от строения кластерного ядра и координированных к нему лигандов. Найдено, что трехъядерные комплексы  $\{M_3S_4\}$  катализируют процесс силилирования нитробензола с образованием анилина в мягких условиях. Установлена взаимосвязь между хемилабильными свойствами лигандов, координированных к  $\{M_3S_4\}$ , и каталитической активностью данных комплексов. Для гетерометаллических кубановых комплексов  $\{Mo_3PdS_4\}$  обнару-

жено, что с их помощью можно осуществлять гидролиз белого фосфора  $P_4$ , приводящий к образованию фосфористой кислоты, которая может выступать в качестве исходного реагента для получения ряда промышленно значимых фосфорсодержащих соединений. Активность комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3PdS_4\}$  в описанных выше процессах может быть в дальнейшем использована для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического и неорганического синтеза. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны мировой научной общественности.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методология исследования включает в себя получение и выделение в виде индивидуальных соединений новых трехъядерных и четырехъядерных сульфидных комплексов молибдена и вольфрама с кластерными ядрами  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3M'S_4\}$ , выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их каталитических и других физико-химических свойств.

Для достоверной характеристики полученных соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА), цикловольтамперометрия (ЦВА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), масс-спектрометрия с распылением в электрическом поле (ESI-MS), электронная спектроскопия поглощения (UV-Vis). Исследование продуктов каталитического восстановления проводилось с помощью газовой хроматографии (ГХ) и спектроскопии ЯМР. Анализ продуктов взаимодействия комплексов с  $P_4$  осуществлялся при помощи ЯМР-спектроскопии. Часть работы по исследованию каталитической активности восстановления нитробензола проводилась в сотрудничестве с Институтом координационной химии (LCC CNRS, Тулуза, Франция). Исходные фосфино-халькоэфирные лиганды были синтезированы в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН, Иркутск). Исследования взаимодействия кубановых кластерных комплексов с  $P_4$  проводились в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань) и Химическим институте им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета (Химический институт КФУ, Казань) в рамках гранта РФФИ «Мобильность» (№ 19-33-50136).

### **На защиту выносятся:**

-методики получения новых трех- и четырехъядерных комплексов молибдена и вольфрама;

-данные о кристаллических структурах полученных соединений;

-результаты исследования хемилабильного поведения и других свойств полученных соединений;

-результаты исследования каталитической активности полученных трехъядерных комплексов в реакции восстановления нитробензола с использованием  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  в качестве восстановителя и ее взаимосвязи с хемилабильными свойствами;

-данные о результатах взаимодействия гетерометаллических кубановых комплексов с  $\text{P}_4$  и по гидролизу  $\text{P}_4$  в их присутствии.

### **Личный вклад автора**

Вся синтетическая часть работы, выращивание кристаллов для РСА, проведение части каталитических экспериментов, а также подготовка образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

### **Апробация работы**

Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и российских конференциях: 55-я Международная научная студенческая конференция «МНСК 2017» (Новосибирск, 2017); XXI Международная конференция по химии фосфора - ICPC 2016 (Казань, 2016); 42 международная конференция по координационной химии - CLUSPOM-1 (Ренн, Франция, 2016); IV Школа-конференция для молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017» (Новосибирск, 2017); Школа-конференция для молодых ученых «Новые тенденции в неорганической химии» (Астрахань, 2018); Mendeleev–2019: XI Международная конференция по химии для молодых ученых (Санкт-Петербург, 2019); 58-я Международная научная студенческая конференция «МНСК 2020» (Новосибирск, 2020).

### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью

экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

#### **Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

#### **Объем и структура работы**

Работа представлена на 131 странице, содержит 100 рисунков, 9 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (201 ссылка).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (гранты № 18-33-20056; 15-03-02775; 19-33-90097; 19-33-50136). Результаты исследования были отмечены специальной премией компании Haldor Topsoe для поддержки исследований, проводимых аспирантами в области катализа (2019 г.), и стипендией Правительства Российской Федерации (2020 г.).

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первая часть данного обзора посвящена координационным соединениям с хемилабильными лигандами. При этом будет сделан акцент на комплексы, содержащие фосфино-халькоэфирные лиганды, в частности, фосфино-сульфидные. Кроме того, будет уделено особое внимание металлокластерным системам, функционализированных хемилабильными лигандами. Во второй части будут рассмотрены реакции комплексов металлов платиновой группы с белым фосфором.

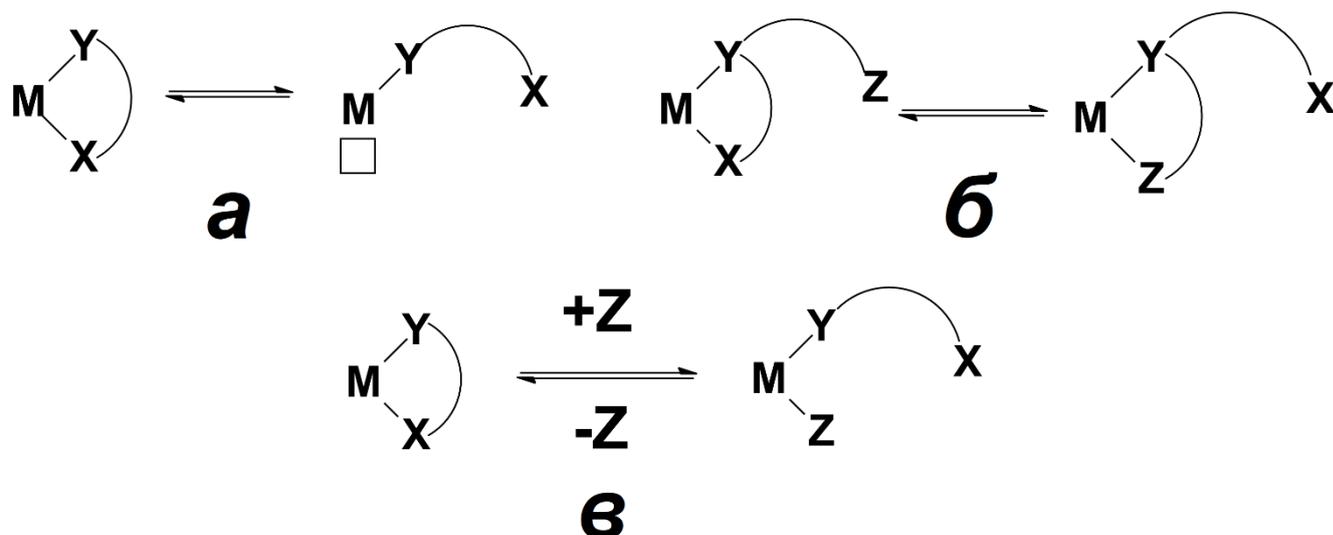
### 1.1. Комплексные соединения с хемилабильными лигандами

#### 1.1.1. Общие понятия. Основные типы хемилабильного поведения

Хемилабильными называются полидентатные лиганды, имеющие в своем составе как минимум два типа донорных атомов, которые отличаются по силе связывания с центральным атомом [58]. Данный термин впервые был использован в 1979 г. [59]. Такие лиганды могут быть координированы к металлоцентру за счет всех донорных атомов или связываться только за счет тех, которые имеют большее сродство к металлоцентру. Важным критерием хемилабильности является обратимость процесса координации/декоординации лиганда, которая предполагает небольшую разницу в энергии между состояниями с частичной и полной координацией. Возможны варианты, в которых хемилабильный лиганд присутствует в соединении в качестве монодентатного, хелатирующего или мостикового.

Обратимая неполная декоординация хемилабильных лигандов позволяет генерировать каталитически активные формы комплекса металла благодаря образованию вакантных координационных мест у атома металла. При этом понижается энергетический барьер (энергия активационного процесса) проводимой реакции и увеличивается ее селективность. Кроме этого, за счет обратимости повышается стабильность каталитической системы, что является важным фактором при использовании дорогостоящих металлокомплексных катализаторов. Комплексные соединения с хемилабильными лигандами проявляют каталитическую активность в реакциях различного типа, среди которых можно отметить олигомеризацию и изомеризацию ненасыщенных углеводородов, кросс-сочетания, конденсации, активацию С-Н связи, различные перегруппировки, реакции гидрирования и ряд других [7]. Существуют примеры проявления хемилабильности в системах, связанных с биологической активностью [60–62].

Выделяют три основных типа хемилабильного поведения, в зависимости от факторов, влияющих на частичную декоординацию лиганда (рис. 1).



**Рис. 1.** Три основных типа проявления хемилабильного поведения

В случае (а) лиганд является хелатным для моноядерных систем или мостиковым для полиядерных систем; при этом декоординация происходит без влияния внешних химических агентов. В случае (б) декоординация осуществляется под влиянием конкурирующей донорной группы, находящейся в том же лиганде. Вариант (в) подразумевает участие внешнего химического агента (Z), который конкурирует с одним из донорных атомов хемилабильного лиганда за координационное место у металлоцентра. Более частные возможные варианты хемилабильного поведения представлены в таблице 1.

## Различные варианты хемилабильного поведения

Тип хемилабильности	Схема	Примечание
I		Свободное координационное место при частичной декоординации может занимать лабильным растворителем
II		<p><math>Z_1</math> и <math>Z_2</math> – идентичные донорные группы, обмениваются в процессе координации</p> <p><math>Z</math> и <math>Y</math> – различные донорные группы, обмениваются в процессе координации</p>

		<p><math>D^{\wedge}Z_1</math> и <math>D^{\wedge}Z_2</math> – идентичные лиганды; <math>Z_1</math> и <math>Z_2</math> обмениваются в процессе координации</p>
II		<p><math>D^{\wedge}Y</math> и <math>D^{\wedge}Z</math> – различные лиганды; <math>Y</math> и <math>Z</math> обмениваются в процессе координации</p>
III		<p><math>Y</math> – внешний лиганд (возможно молекула растворителя)</p> <p>Хемилабильность, индуцируемая окислительно-восстановительным процессом (на рисунке: <math>Z-Ox</math> – окисленная форма атома <math>Z</math>, <math>Z-Red</math> – восстановленная форма атома <math>Z</math>)</p>

### 1.1.2. Комплексы с фосфино-халькоэфирными лигандами

Фосфино-тиоэфиры применяются в координационной химии достаточно давно и представляют значительный интерес с точки зрения проявления ими хемилабильных свойств, реализуемых за счет того, что атом фосфора, как правило, прочно связывается с металлоцентром, а атом серы остается лабильным донором и подвержен обратимому процессу координации/декоординации.

Комплексы металлов с хемилабильными фосфино-тиоэфирами известны со второй половины прошлого века, однако, их примеров все же меньше, чем в случае более распространенных P,O- и P,N-донорных лигандов.

Говоря о ранних работах можно отметить комплексы Pd(II) и Pt(II)  $[M\{PPh(C_6H_4SMe-o)_2\}X_2]$  (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I) [63]. Для данных соединений при помощи  $^1H$  ЯМР-спектроскопии была установлена возможность существования при пониженной температуре геометрических изомеров (*цис/транс*), отличающихся расположением метильной группы, связанной с атомом серы, который координирован к металлу (рис. 2). При повышении температуры происходит усреднение сигналов. Для перехода одного изомера в другой был предложен ассоциативный механизм, предполагающий существование промежуточной формы, в которой лиганд координируется за счет всех трех донорных атомов. При этом в случае Pd было показано, что в ряду Cl-Br-I уменьшается содержание *транс*-изомера.

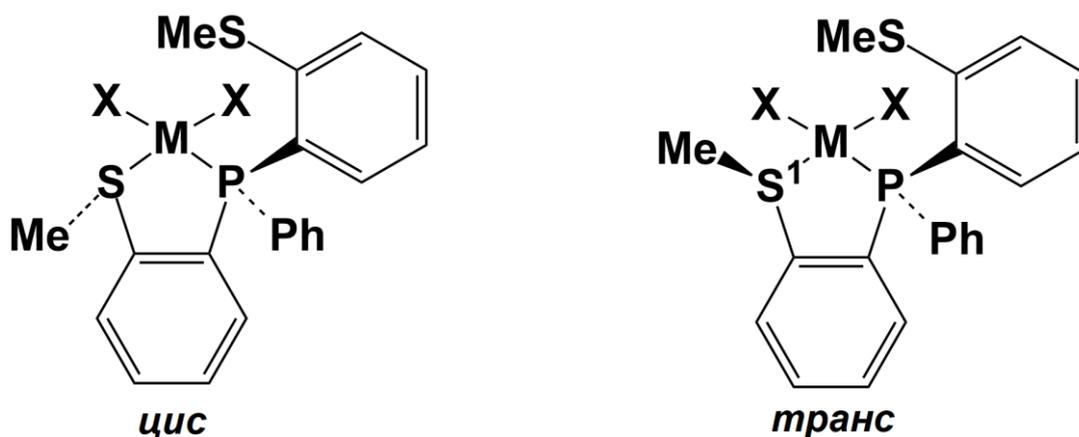
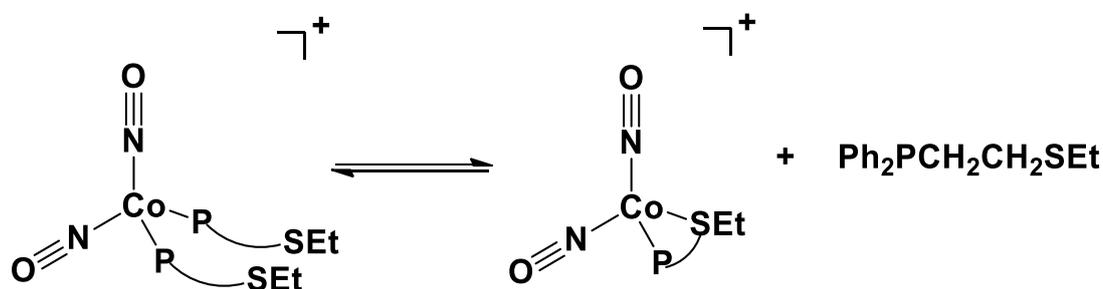


Рис. 2. Изомерные структуры комплексов  $[M\{PPh(C_6H_4SMe-o)_2\}X_2]$  (M = Pd, Pt)

Нитрозильные комплексы Co(II)  $[Co(NO)(Ph_2PCH_2CH_2SR)_2](BF_4)_2$  (R = Me, Et) были получены двумя способами: путем пропускания NO через раствор  $[Co(Ph_2PCH_2CH_2SR)_2](BF_4)_2$  в  $CH_3CN$  или путем пропускания NO через суспензию

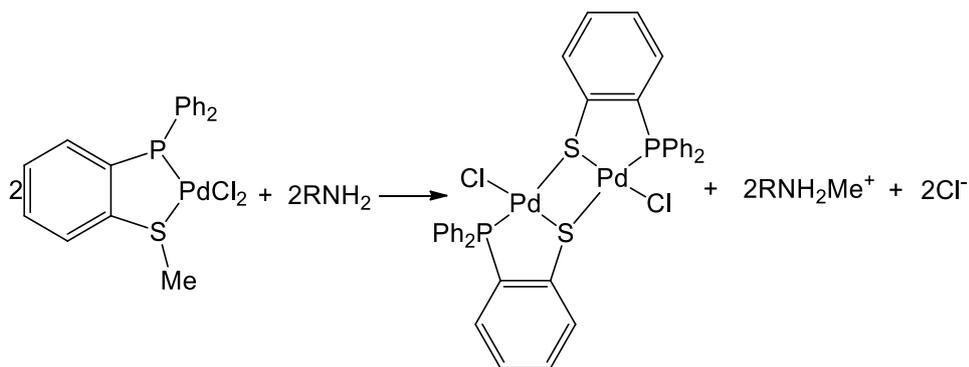
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$  в изопропанолe [64]. В данных соединениях фосфино-тиоэфирные лиганды координируются к металлу бидентатно атомами фосфора и серы. Нагревание  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2](\text{BF}_4)_2$  в метаноле с последующим добавлением  $\text{NaBPh}_4$  приводит к образованию  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*_2]\text{BPh}_4$ . Здесь и далее символ «\*» означает монодентатную координацию лиганда через атом фосфора. В результате разрыва связей Co-S. Предполагается, что это комплексы Co(III). При помощи  $^{31}\text{P}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии было показано, что в растворе  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*_2]^+$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеет место равновесие (рис. 3), при котором один из лигандов P-S полностью декоординируется, а второй становится бидентатно координированным, замыкая хелатный цикл с образованием  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})]^+$ .



**Рис. 3.** Равновесие между  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})]^+$

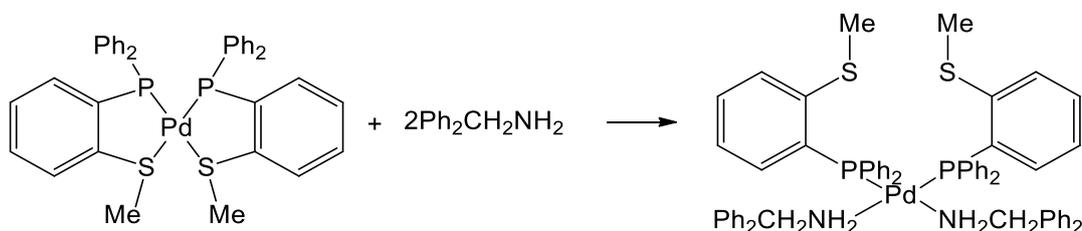
Взаимодействием плоскоквдратных бисхелатных комплексов  $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) с монооксидом углерода были получены комплексы  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*_2]^{2+}$ , имеющие строение искаженной квадратной бипирамиды ( $\text{КЧ} = 5$ ), в которой атомы фосфора занимают аксиальные положения. В этих соединениях один из фосфино-тиоэфирных лигандов является бидентатным, а второй связан с металлом только атомом фосфора [65].

Комплексы  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})_2](\text{BF}_4)_2$  изучались в реакции N-метилирования бензиламина [66]. Было показано, что при использовании комплекса с одним фосфино-тиоэфирным лигандом реакция сопровождается отщеплением хлоридного лиганда, при этом не происходит декоординация фосфино-тиоэфира, в результате образуется биядерный комплекс с мостиковым атомом серы (рис. 4).



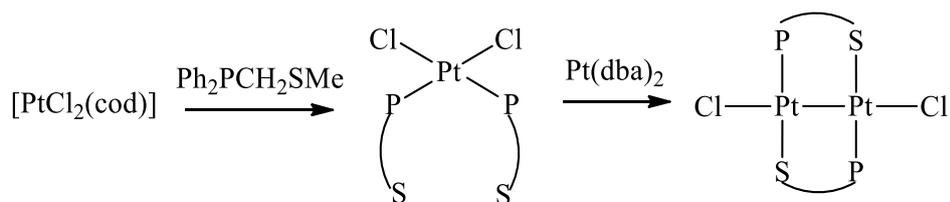
**Рис. 4.** Взаимодействие  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})\text{Cl}_2]$  с  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$

В случае  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})_2](\text{BF}_4)_2$  наблюдается процесс, при котором две молекулы  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$  координируются к Pd, давая комплекс  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})_2(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$  (рис. 5). При этом происходит декоординация атомов серы фосфино-тиоэфирного лиганда, который становится монодентатным.



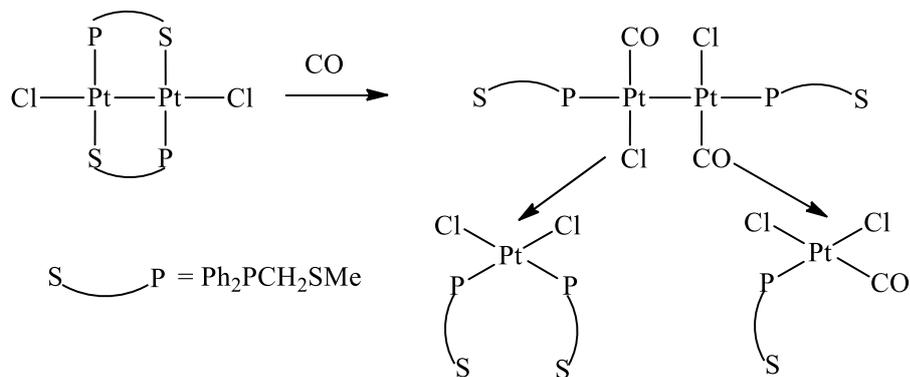
**Рис. 5.** Взаимодействие  $[\text{Pd}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]^+$  с  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$

Биядерный комплекс Pt(II)  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{Cl}_2]$  [67] был получен в соответствии со схемой (рис. 6).



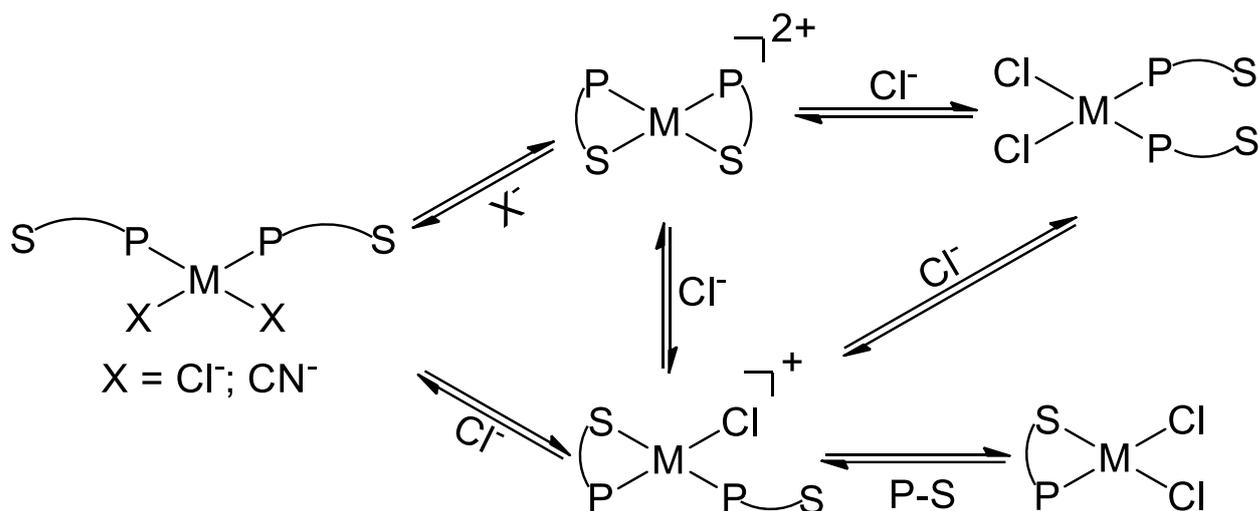
**Рис. 6.** Получение биядерного комплекса  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{Cl}_2]$

Взаимодействие раствора данного соединения в  $\text{CHCl}_3$  с монооксидом углерода сопровождалось разрывом связи Pt-S. Образующийся при этом комплекс со временем претерпевает разрушение с разрывом связи Pt-Pt (рис. 7).



**Рис. 7.** Реакция  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{Cl}_2]$  с монооксидом углерода

Для Pd(II) и Pt(II) была синтезирована серия катионных ( $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]^{2+}$ ) и нейтральных ( $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})\text{Cl}_2]$ , *цис*-/*транс*- $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*\text{X}_2]$ ) комплексов (R = Me, Et, Ph; X = Cl, CN) [68].



**Рис. 8.** Превращение различных комплексов Pd(II) и Pt(II)

Бисхелатная форма образуется при отсутствии координирующих анионов. Добавление цианид-аниона приводит к образованию нейтрального комплекса, имеющего *цис*-конфигурацию. Добавление хлорид-аниона может приводить к различному результату в зависимости от температуры, природы растворителя и заместителя при атоме S в лиганде (рис. 8). В случае  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$  более выгодно образование формы, в которой хлоридный лиганд координируется к металлоцентру, а для  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$  и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$  предпочтительно образование хелатного цикла. Однако в зависимости от концентрации того или иного реагента, а также температуры, было зафиксировано образование различных форм. Более высокая полярность растворителя благоприятству-

ет образованию форм с большим зарядом, что сдвигает равновесие в сторону бисхелатной формы.

Были описаны цианид-содержащие комплексы Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]$  (R = Me, Et, Ph), в которых КЧ может быть 4 или 5, в зависимости от типа координации фосфино-тиоэфира [69]. При взаимодействии  $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]^{2+}$  с одним эквивалентом  $\text{CN}^-$  образуется квадратно-пирамидальный комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]^+$ . Использование двух эквивалентов цианида приводит к различным продуктам в зависимости от заместителя при атоме серы. В случае фенильного заместителя образуется *цис*-плоскоквдратный комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})^*_2]$ , в котором оба лиганда P-S координируются только за счет фосфорного атома. Для  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$  реализуется аналогичное строение в твердом состоянии –  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*_2]$ , однако, как было показано при помощи оптической спектроскопии, в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  происходит замыкание одного из фосфино-тиоэфирных лигандов с образованием комплекса с КЧ 5 –  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})]$  (рис. 9).

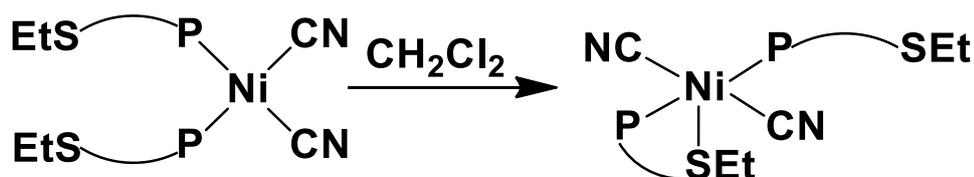


Рис. 9. Образование комплекса  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})]$

Что касается  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ , то комплекс с ним имеет строение с КЧ 5 как в растворе, так и в кристалле –  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})^*(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})]$ . Стоит также отметить, что добавление лиганда P-S к  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})]$  приводит к образованию комплексов  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})^*_3]$  (КЧ = 5), в случае  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$  и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ -имеющих строение тригональной бипирамиды с цианидными лигандами в аксиальной плоскости. В случае  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$  данный процесс является обратимым (рис. 10), а в случае  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$  не наблюдается образование  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})^*_3]$ .

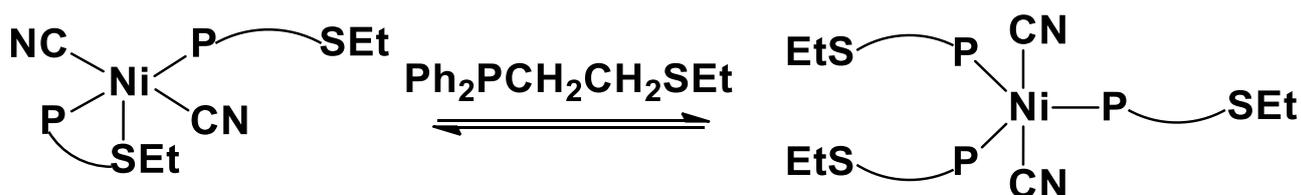
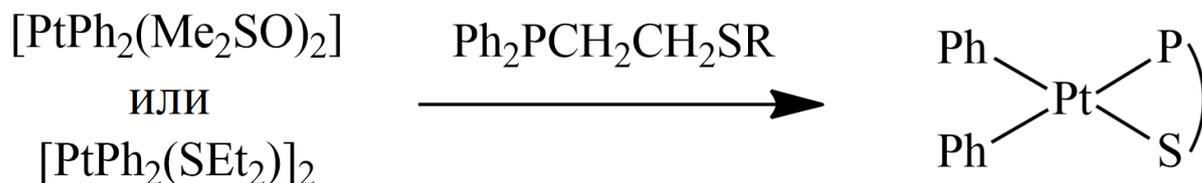


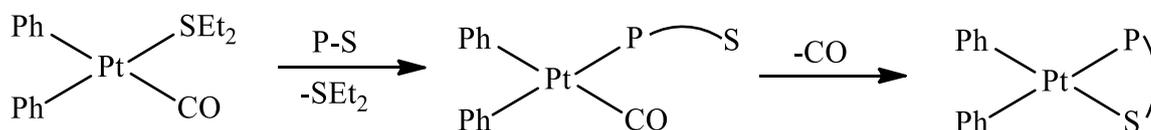
Рис. 10. Образование  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})^*_3]$

Плоскоквадратные *цис*-комплексы Pt(II) [PtPh<sub>2</sub>(CO)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR)\*] (R = Et, Ph) и [PtPh<sub>2</sub>(CO)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>SPh)\*] были синтезированы из [PtPh<sub>2</sub>(CO)(SEt<sub>2</sub>)] [70]. При использовании в качестве исходных соединений *цис*-[PtPh<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>SO)<sub>2</sub>] или [PtPh<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] образуются комплексы [PtPh<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR)], где фосфино-тиоэфир бидентатно координируется к платине, формируя хелатный цикл (рис. 11).



**Рис. 11.** Получение [PtPh<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR)]

Стоит сказать, что в случае лиганда Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>SPh, хелатный комплекс [PtPh<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>SPh)] не образуется, поскольку наличие лишь одной CH<sub>2</sub>-группы должно приводить к малоустойчивому в данном случае четырехчленному хелатному циклу. Комплекс [PtPh<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SEt)] был структурно охарактеризован, длины связей Pt-S и Pt-P оказались равными 2.352(2) и 2.280(3) Å, соответственно. Стоит отметить, что ковалентный радиус серы (1.02 Å) меньше ковалентного радиуса фосфора (1.10 Å), поэтому тот факт, что длина связи Pt-S заметно больше, чем Pt-P, говорит о ее меньшей прочности, что приводит к хемилабильному поведению. Интересной особенностью комплекса является наличие слабых невалентных внутримолекулярных взаимодействий между атомами платины и терминальной метильной группой заместителя при атоме серы, которые соответствуют 3-центрковой-4-электронной модели с тремя центрами: С, Н, Pt и четырьмя электронами, два из которых принадлежат связи С-Н, а два dz<sup>2</sup>-орбитали. Для [PtPh<sub>2</sub>(CO)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR)] наблюдается замещение СО-лиганда на S-донорный атом с образованием хелатного цикла (рис. 12).

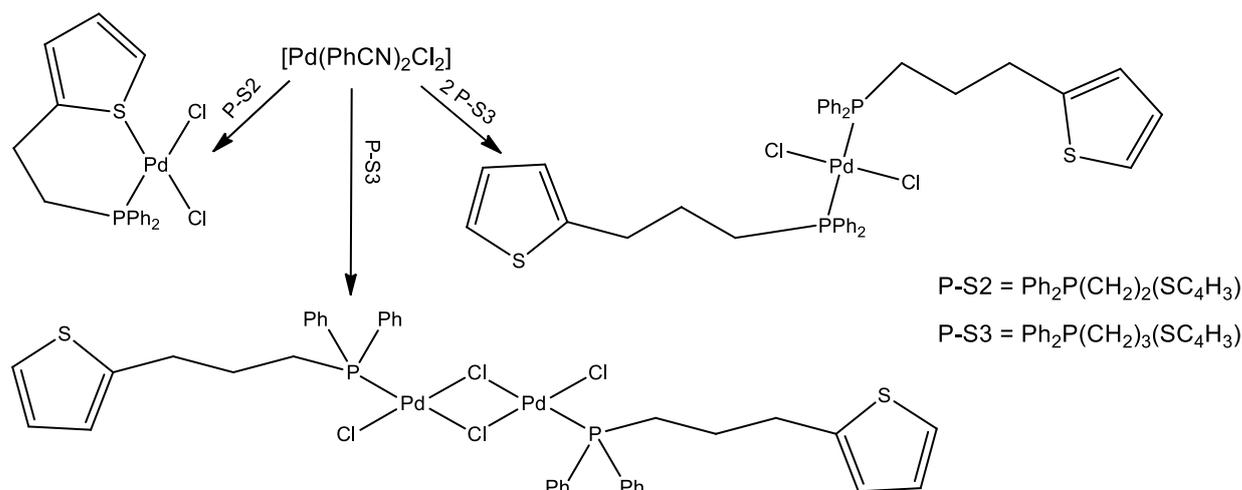


**Рис. 12.** Синтез [PtPh<sub>2</sub>(CO)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR)] с последующей декоординацией монооксида углерода

Было показано, что в случае Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SPh константа скорости процесса замещения СО примерно в 500 раз меньше, чем для комплекса с Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SEt.

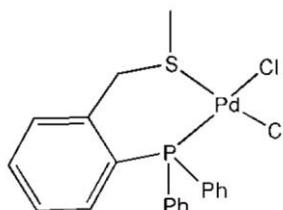
В работе [71] упоминается о комплексах Pd(II) с лигандами P-S, содержащими в составе тиофеновый фрагмент. Соединения [Pd(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>))Cl<sub>2</sub>] и

$[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3))^*(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  были получены из  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  в соответствии со схемой (рис. 13).



**Рис. 13.** Получение  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2(\text{SC}_4\text{H}_3))\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3))^*(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  и  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3))^*_2\text{Cl}_2]$

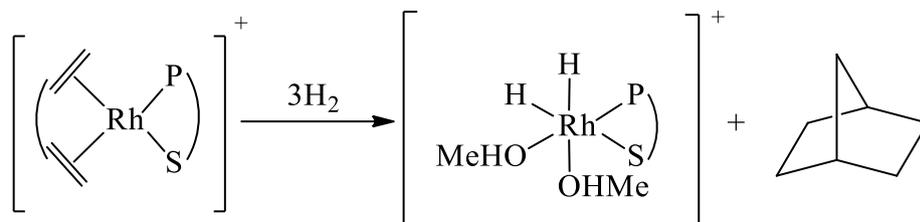
Комплекс  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2(\text{SC}_4\text{H}_3))\text{Cl}_2]$  содержит шестичленный хелатный цикл, включающий координированные к металлу атомы фосфора и серы. В случае  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3)$  получается биядерный комплекс  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3))^*(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  с хлоридными мостиковыми лигандами, в котором фосфино-тиоэфиры связываются монодентатно с каждым атомом металла за счет атомов фосфора. При использовании двух эквивалентов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3)$  был получен комплекс  $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3(\text{SC}_4\text{H}_3))^*_2\text{Cl}_2]$ . В этой работе [71] также сообщается о получении хелатного комплекса  $[\text{Pd}(\text{P-SM})\text{Cl}_2]$  (P-SM - [2-[(метилтио)метил]фенил]дифенилфосфин) (рис. 14), для которого не удалось зафиксировать какое-либо хемилабильное поведение.



**Рис. 14.** Строение комплекса  $[\text{Pd}(\text{P-SM})\text{Cl}_2]$

Комплексы переходных металлов, содержащие фосфино-тиоэфирные лиганды, могут быть использованы в качестве катализаторов в различных реакциях. Например, комплексы Rh(I)  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P-S})]^+$  (NBD = бициклогепта-1,5-диен) и  $[\text{Rh}(\text{P-S})_2]^+$  (P-S =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SPh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ ) [72] изучались в реакции восстановления терминальных алкенов до алканов и кетонов до

спиртов [73]. Было установлено, что комплексы  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P-S})]\text{BF}_4$  в метаноле поглощают молекулярный водород (рис. 15). Количество поглощенного  $\text{H}_2$  зависит от строения лиганда P-S, в частности, от заместителя при атоме серы и длины углеводородной цепи между ним и атомом фосфора. В этих реакциях происходит окислительное присоединение молекулы  $\text{H}_2$  с одновременным восстановлением NBD и его замещением на  $\text{MeOH}$  с образованием октаэдрического комплекса  $\text{Rh}(\text{III})$ .



**Рис. 15.** Взаимодействие  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P-S})]^+$  с  $\text{H}_2$  с восстановлением координированного бицикло-1,5-диена

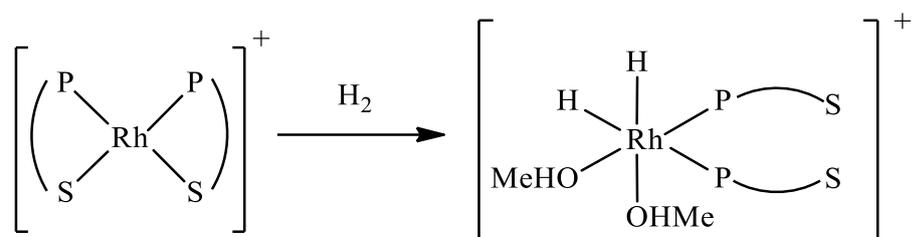
В случае одинакового заместителя при атоме S большую эффективность в поглощении водорода показали комплексы с более короткой углеводородной цепью. Для разных заместителей эффективность уменьшалась в ряду:  $\text{Me} > \text{Et} > \text{Ph}$ . (таблица 2).

Таблица 2

**Эффективность взаимодействия  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P-S})]^+$  и  $[\text{Rh}(\text{P-S})_2]^+$  с  $\text{H}_2$**

Комплекс	$\text{H}_2/\text{компл}$ екс	Эффективность поглощения $\text{H}_2$ (%)
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh})]\text{BF}_4$	3	92
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})]\text{BF}_4$	3	90
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})]\text{BF}_4$	3	85
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})]\text{BF}_4$	3	67
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SPh})]\text{BF}_4$	3	52
$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh})_2]\text{BF}_4$	1	97
$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2]\text{BF}_4$	1	10
$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SPh})_2]\text{BF}_4$	1	61

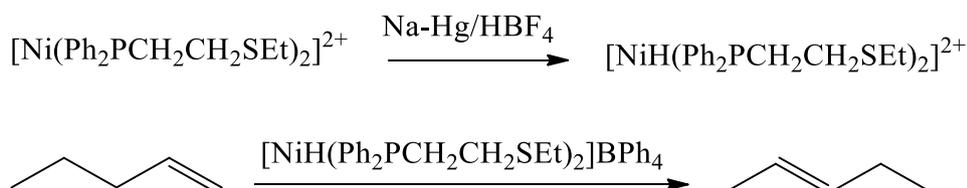
Комплексы  $[\text{Rh}(\text{P-S})_2]^+$  также вступают в реакции окислительного присоединения с  $\text{H}_2$  с раскрытием хелатных циклов(рис. 16).



**Рис. 16.** Взаимодействие  $[\text{Rh}(\text{P-S})_2]^+$  с  $\text{H}_2$

При восстановлении гексена-1 только комплекс  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh})_2]\text{BF}_4$  с фенильным заместителем у атома серы и одним атомом углерода между фосфором и серой показал сколь-либо заметную каталитическую активность (конверсия 6%), что, тем не менее, оказалось ниже, чем в случае комплекса с дифосфиновым лигандом  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{dppe})]^+$  (конверсия 18%) [74]. Для комплексов  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{P-S})]^+$  также изучалась каталитическая активность в восстановлении ацетофенона и циклогексанона в соответствующие спирты с использованием изопропанола в качестве восстановителя в присутствии  $\text{KOH}$ . Наилучшие результаты продемонстрировал комплекс  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})]\text{BF}_4$ , конверсия ацетофенона и циклогексанона составила 49% и 61%, соответственно.

Для комплекса  $\text{Ni}(0)$   $[\text{NiH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_2]\text{BPh}_4$  [75], полученного восстановлением  $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_2](\text{BF}_4)_2$  амальгамой натрия в бензоле при добавлении  $\text{HBF}_4$ , изучалась каталитическая активность в процессе изомеризации пентена-1 с образованием *цис/транс*-изомеров пентена-2 (рис. 17).

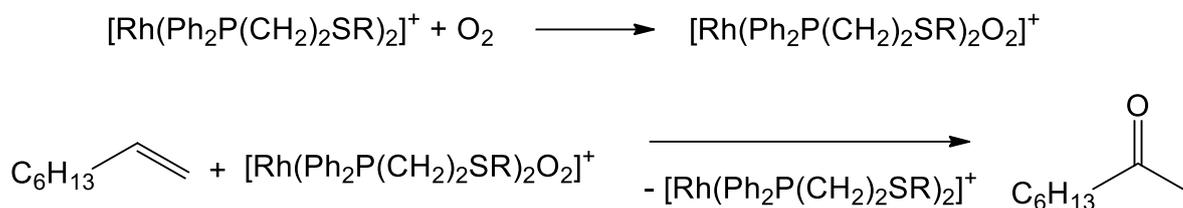


**Рис. 17.** Получение  $[\text{NiH}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_2]^{2+}$  и изомеризация пентена-1 в его присутствии

Изначально соотношение *цис/транс*-изомеров, контролируемое кинетическими факторами, было в пользу *цис*-продукта, содержание которого достигало 70%, однако в дальнейшем оно снижалось до 45%. Фактор стереоселективности образования *цис*-изомера оказался равным 3.5 при конверсии 25%.

Комплексы  $\text{Rh}(\text{I})$   $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]^+$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Me}$ ) способны реагировать с молекулярным кислородом с образованием аддуктов  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2\text{O}_2]\text{BF}_4$ , которые при взаимодействии с алкенами-1 в кислой среде приводят к образованию соответствующих метилкетонов [76]. Так, комплекс  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]\text{BF}_4$  в метаноле или эта-

ноле в присутствии эквимольного количества метансульфоновой кислоты и 10-кратного избытка октена-1 поглощает молекулярный кислород, что приводит к образованию октанона-2 (рис. 18).

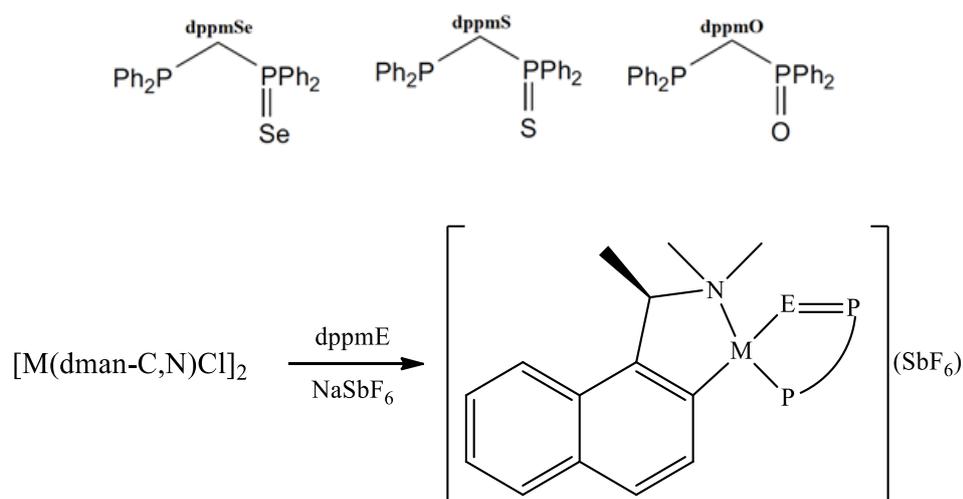


**Рис. 18.** Взаимодействие  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SR})_2]^+$  с  $\text{O}_2$  и окисление октена-1

Реакция протекает при  $50^\circ\text{C}$  в метаноле и  $70^\circ\text{C}$  в этаноле. В этаноле также образуются винилэтиловый эфир и ацеталь, как побочные продукты в результате его окисления независимо от присутствия алкена.

### 1.1.3. Комплексы с другими фосфино-халькогенидными хемилабильными лигандами

Помимо соединений, где в роли хемилабильного лиганда P-S выступает фосфино-тиоэфир, также можно выделить лиганды типа  $\{\text{P}^{\wedge}\text{P}=\text{E}\}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), где координирующий халькогенидный атом связан с атомом фосфора, не обладающим координационной способностью. В работе [77] описывается изучение взаимодействия представителей данного класса соединений –  $\text{dppmE}$  ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ ;  $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) с димерными комплексами Pt(II) и Pd(II)  $[\text{M}(\text{dman-}C,N)\text{Cl}]_2$  ( $\text{dman-}C,N$  – (диметиамино)этилнафтил- $C,N$ ), в результате которого были получены соединения состава  $[\text{M}(\text{dman-}C,N)(\text{dppmE})]\text{SbF}_6$  (рис. 19).



**Рис. 19.** Синтез  $[\text{M}(\text{dman-}C,N)(\text{dppmE})]\text{SbF}_6$

Эти соединения имеют плоскоквадратную геометрию атома Pd или Pt с двумя хелатирующими лигандами, при этом в случае Pd предпочтительно образование *транс*-изомера, а для Pt изначально образуется равное соотношение *цис*/*транс*-изомеров, которое постепенно смещается к *транс*-форме (рис. 20).

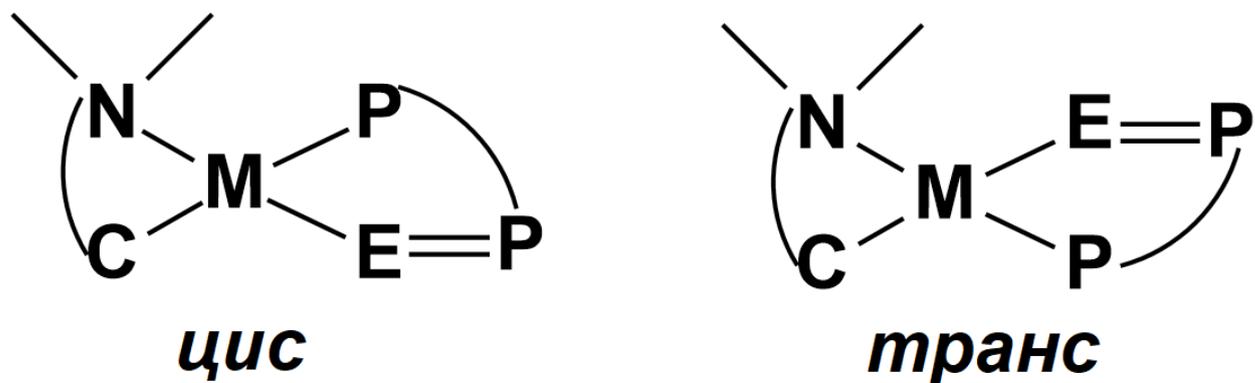


Рис. 20. *Цис*-/*транс*-изомеры  $[M(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$

Для  $\text{dppmE}$  лигандов в  $[M(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$  не было зафиксировано проявления хемилабильности в отсутствии конкурирующего за координационное место лиганда. При добавлении к раствору  $[M(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$  в дихлорметане 3,5-диметилпиридина выяснилось, что лишь комплекс с  $\text{dppmO}$  демонстрирует образование формы с монодентатной координацией (рис. 21).

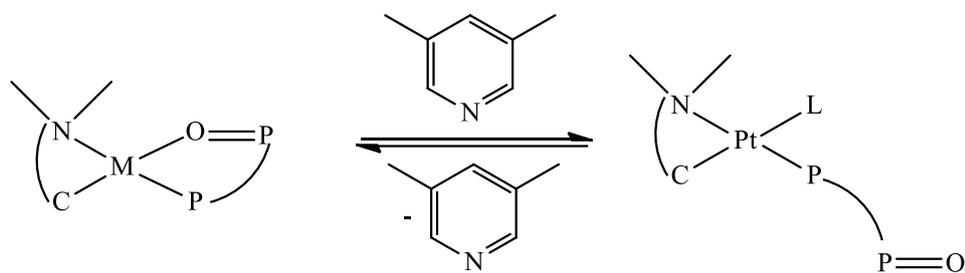
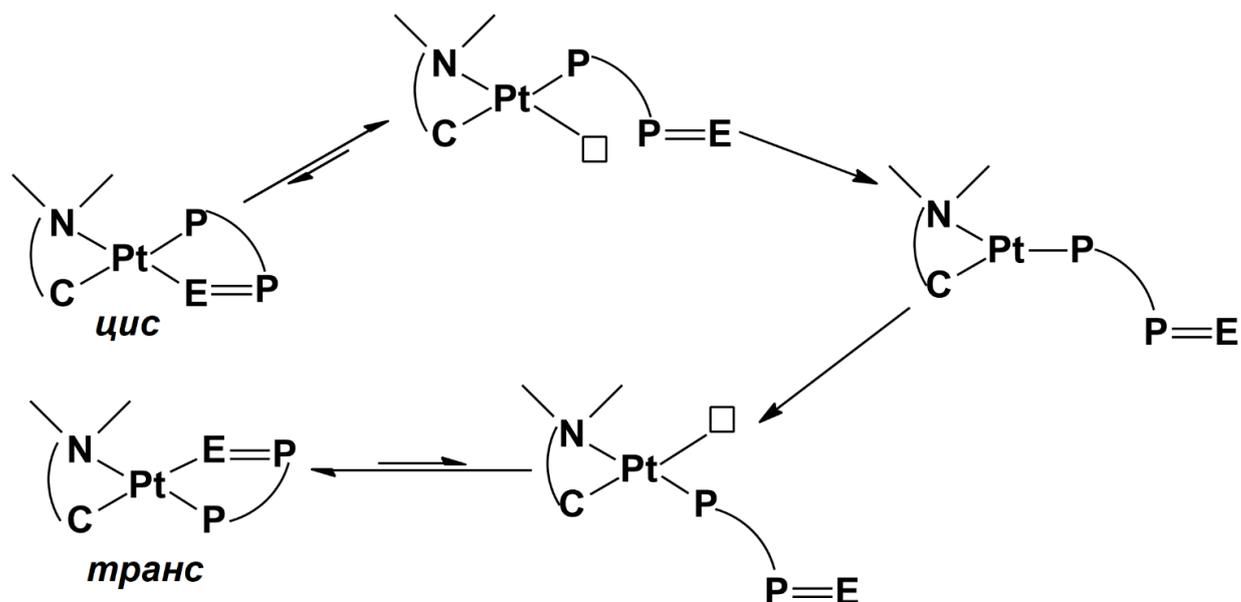


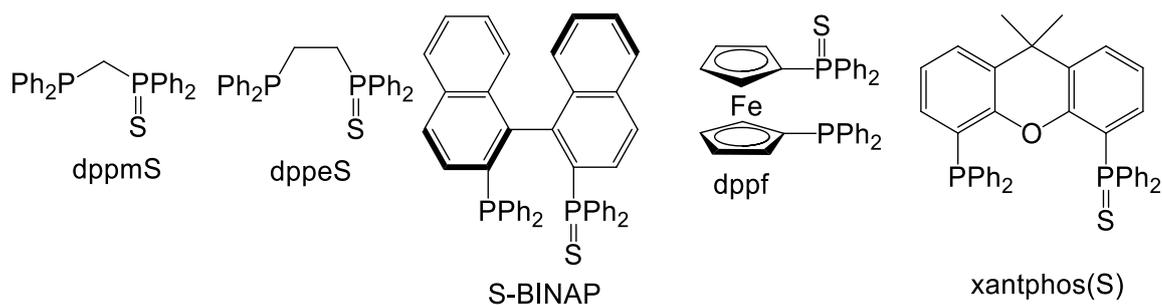
Рис. 21. Взаимодействие  $[M(\text{dman-C,N})(\text{dppmO})]^+$  с 3,5-диметилпиридином

Данный процесс изучался с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. В случае добавления 3,5-диметилпиридина в спектрах наблюдались сигналы, соответствующие формам с би- и монодентатно координированным  $\text{dppmO}$ . В случае  $\text{dppmS}$  и  $\text{dppmSe}$  добавление 3,5-диметилпиридина не приводило к образованию форм с монодентатным способом координации. Тем не менее, предполагаемый механизм изомеризации *цис*- $[\text{Pt}(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$  в *транс*-изомер подразумевает стадии, при которых лиганд  $\text{dppmE}$  находится в монодентатной форме (рис. 22). Время полупревращения данного процесса составило 20, 140 и 70 часов для O, S и Se, соответственно.



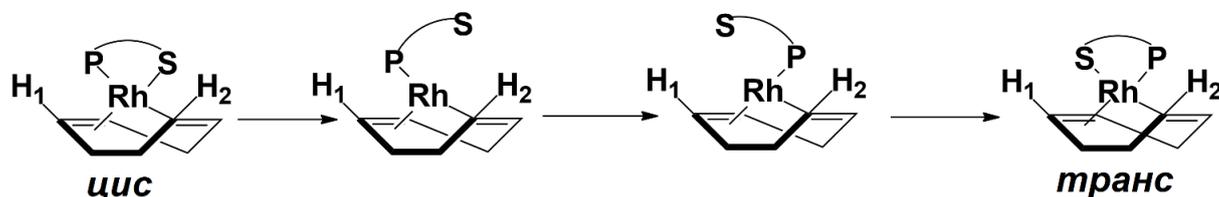
**Рис. 22.** Изомеризация *цис*- $[\text{Pt}(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$  в *транс*- $[\text{Pt}(\text{dman-C,N})(\text{dppmE})]^+$

В работе [78] изучалась хемилабильность ряда  $\{\text{P}^{\wedge}\text{P}=\text{S}\}$  лигандов (рис. 23) в комплексах  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{P}^{\wedge}\text{P}=\text{S})]\text{SbF}_6$  (cod - циклооктадиен).



**Рис. 23.** Структура  $\{\text{P}^{\wedge}\text{P}=\text{S}\}$  лигандов в  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{P}^{\wedge}\text{P}=\text{S})]\text{SbF}_6$

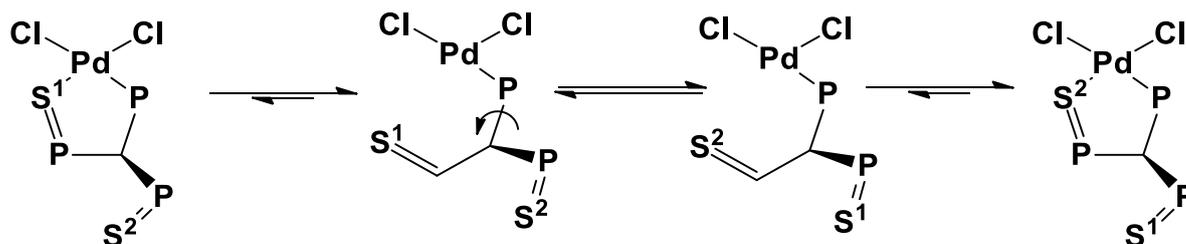
При помощи  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии при различных температурах в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , был обнаружен обменный процесс протонов cod, находящихся в *цис*- и *транс*-положениях по отношению к атому фосфора (рис. 24).



**Рис. 24.** Хемилабильный процесс обмена *цис*- и *транс*-позиций относительно лиганда cod

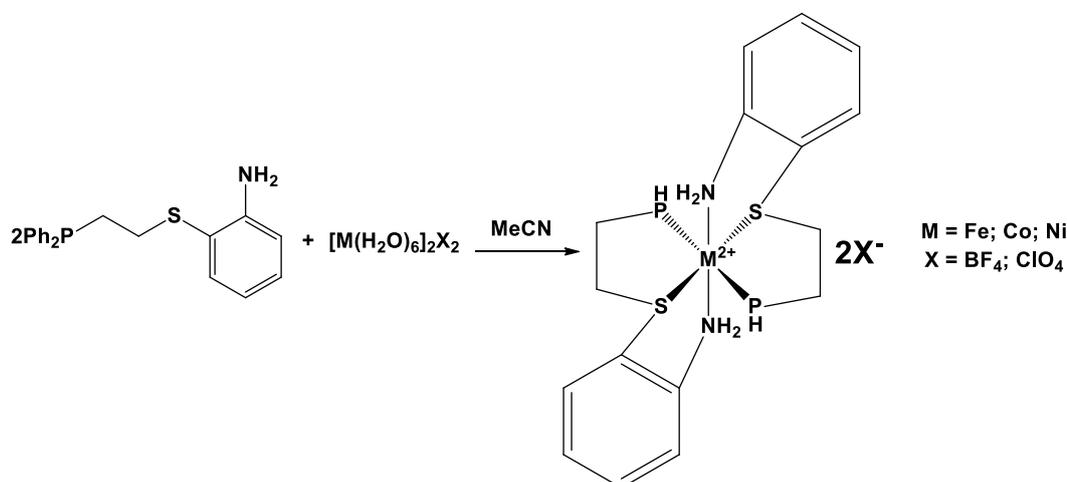
Было показано, что для лигандов  $\text{dppmS}$ ,  $\text{dppeS}$ ,  $\text{S-BINAP}$ ,  $\text{dppe}$  *цис*-/*транс*-обмен не наблюдается, энергетический барьер для этого процесса оказался более  $19 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Напротив, в случае более объемного лиганда  $\text{xantphos(S)}$  удалось зафиксировать процесс

*цис-/транс*-обмена, энергетический барьер для которого оказался равным 15.1 ккал·моль<sup>-1</sup>. Было сделано заключение, что для более объемного лиганда с большими межатомными углами P-Rh-S увеличивается склонность к проявлению хемилабильности. При проведении эксперимента в ацетоне не было выявлено принципиальных изменений в поведении комплексов. В этой же работе сообщается о комплексе палладия [Pd(C(H)(PPh<sub>2</sub>)(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], который содержит хиральный лиганд, атомы серы в котором способны обмениваться, попеременно координируясь к металлу (рис. 25).



**Рис. 25.** Механизм хемилабильного обмена атомов серы в [Pd(C(H)(PPh<sub>2</sub>)(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]

Для лиганда, содержащего в составе три донорных атома: P, S, N (P-S-N), из соответствующих аквакомплексов [M(OH)<sub>6</sub>](X)<sub>2</sub>, была получена серия комплексов с Fe(II), Co(II), Ni(II) [M(P-S-N)<sub>2</sub>](X)<sub>2</sub> (X = BF<sub>4</sub> для Fe, Co; X = ClO<sub>4</sub> для Ni) по схеме, приведенной на рисунке 26 [79].

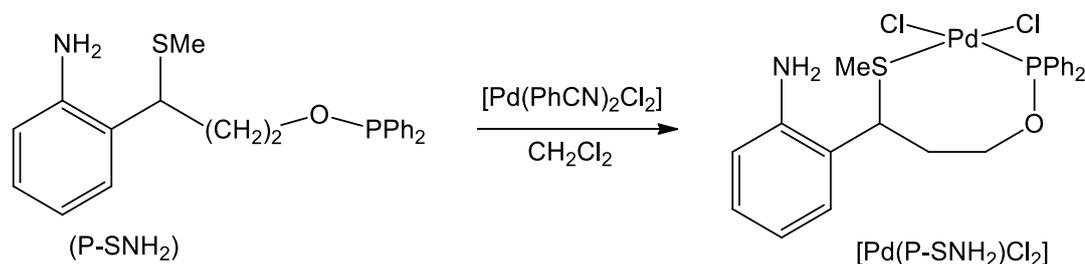


**Рис. 26.** Получение [M(P-S-N)<sub>2</sub>](X)<sub>2</sub>

Полученные комплексы имеют октаэдрическое строение с двумя тридентатно координированными лигандами с *транс*-расположением одноименных атомов. Длины связей между металлом и донорными атомами уменьшаются в ряду: P > S > N. Для этих соединений изучалось взаимодействие с монооксидом углерода. Было показано, что при пропускании CO через раствор [Fe(P-S-N)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>CN происходит образование

$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{P-S-N})_2](\text{BF}_4)_2$ . В ИК-спектре наблюдались характерные полосы ( $\nu = 2007, 1973 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующие о координации CO к атому железа. Предполагается, что молекула CO занимает место N- или S-донорного атома одного из P-S-N лигандов. Схожая картина наблюдалась для комплекса кобальта, где пропускание CO через раствор  $[\text{Co}(\text{P-S-N})_2](\text{BF}_4)_2$  приводило к образованию  $[\text{Co}(\text{CO})(\text{P-S-N})_2](\text{BF}_4)_2$ . С помощью РСА было показано, что молекула монооксида углерода замещает атом серы одного из P-S-N лигандов. В растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  происходит конкуренция за координационное место между CO и молекулой растворителя. Было установлено, что происходит постепенное замещение CO на  $\text{CH}_3\text{CN}$ , которое ускоряется при повышении температуры. При повторном пропускании CO через раствор вновь происходит его координация к металлу с замещением  $\text{CH}_3\text{CN}$ . При пропускании CO через раствор  $[\text{Ni}(\text{P-S-N})_2](\text{ClO}_4)_2$  его координация не наблюдается, что согласуется с низким сродством Ni(II) к монооксиду углерода.

Комплекс с семичленным хелатным циклом  $[\text{Pd}(\text{P-SNH}_2)\text{Cl}_2]$  был получен из  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (рис. 27) [80].



**Рис. 27.** Получение  $[\text{Pd}(\text{P-SNH}_2)\text{Cl}_2]$

Расстояния Pd-P и Pd-S равны 2.231(1) и 2.297(1) Å, соответственно. В случае лиганда P-SH (рис. 28), в составе которого отсутствует группа  $\text{NMe}_2$ , вместо аналогичного комплекса  $[\text{Pd}(\text{P-SH})\text{Cl}_2]$  образуется смесь биядерных комплексов, в одном из которых лиганды P-SH являются монодентатными, при этом два хлоридных лиганда выступают в качестве мостиковых. Другой комплекс имеет циклическое строение, в котором к каждому атому металла координируются атомы фосфора и серы от двух лигандов (рис. 28).

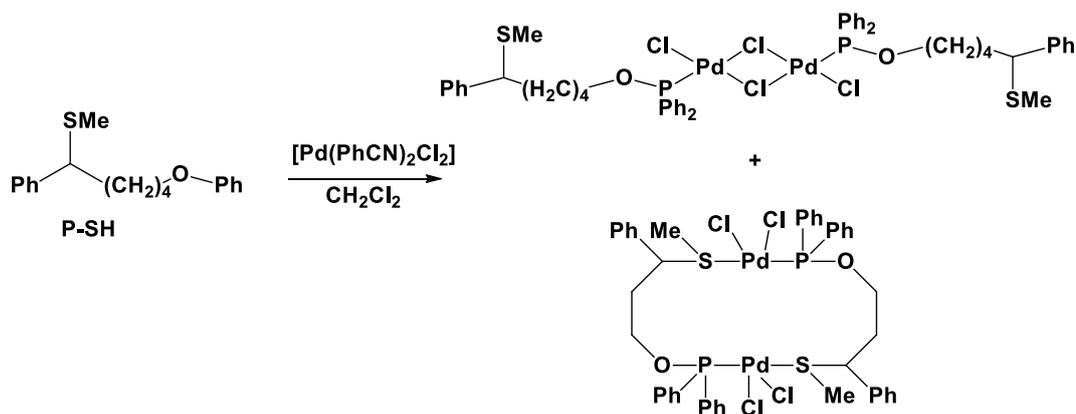


Рис. 28. Взаимодействие  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  с P-SH

$[\text{Pd}(\text{P-SNH}_2)\text{Cl}_2]$  был изучен на предмет каталитической активности в реакции кросс-сочетания стирола и пара-производных бромбензола (рис. 29).

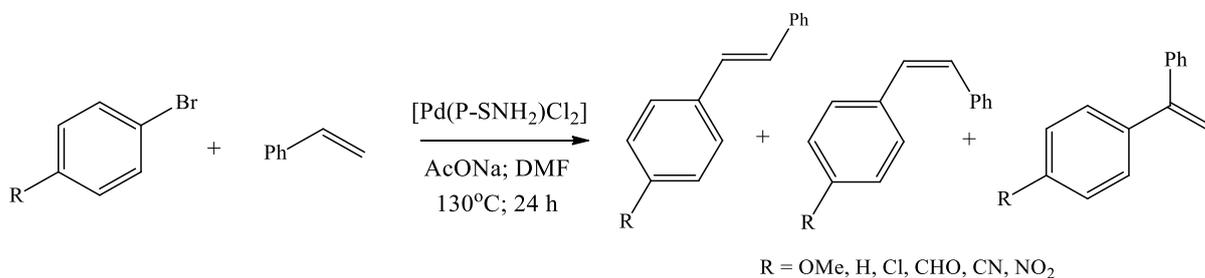
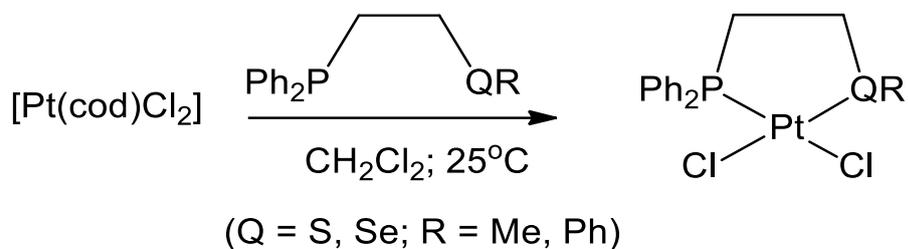


Рис. 29. Каталитическая активность  $[\text{Pd}(\text{P-SNH}_2)\text{Cl}_2]$  в реакции кросс-сочетания стирола и пара-производных бромбензола

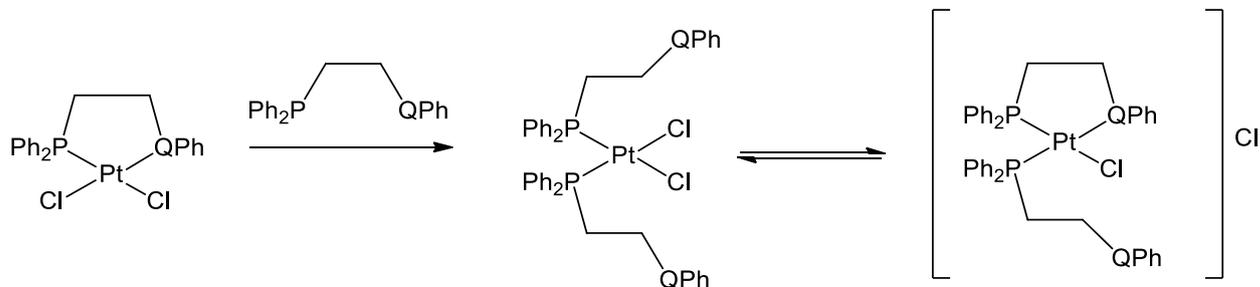
Было установлено, что с селективностью более 90% и выходами свыше 80% образуются производные *транс*-стильбена. Поскольку комплекс с лигандом P-SH не был получен в чистом виде, то исследование каталитической активности в аналогичной реакции проводилось *in situ* путем введения в реакционную смесь эквимольных количеств  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  и P-SH. Смесь  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\text{P-SNH}_2$  также была протестирована для сравнительных целей. Оказалось, что активность смеси  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\text{P-SNH}_2$  ниже, чем чистого  $[\text{Pd}(\text{P-SNH}_2)\text{Cl}_2]$ , при этом параметры селективности сохраняются, а выходы опускаются ниже 70%. Сравнение каталитических систем  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/(\text{P-SNH}_2)$  и  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/(\text{P-SH})$  свидетельствует о более высокой активности первой системы, что объясняется наличием для P-SNH<sub>2</sub> стабилизирующего хелатного эффекта, который не реализуется в случае P-SH.

Реакция комплекса  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  с фосфино-тиоэфирами  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$  и фосфино-селеноэфирами  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe}$  в соотношении 1:1 приводит к образованию комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QR})\text{Cl}_2]$  (Q = S, Se; R = Me, Ph) (рис. 30) [81].



**Рис. 30.** Получение комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QR})\text{Cl}_2]$

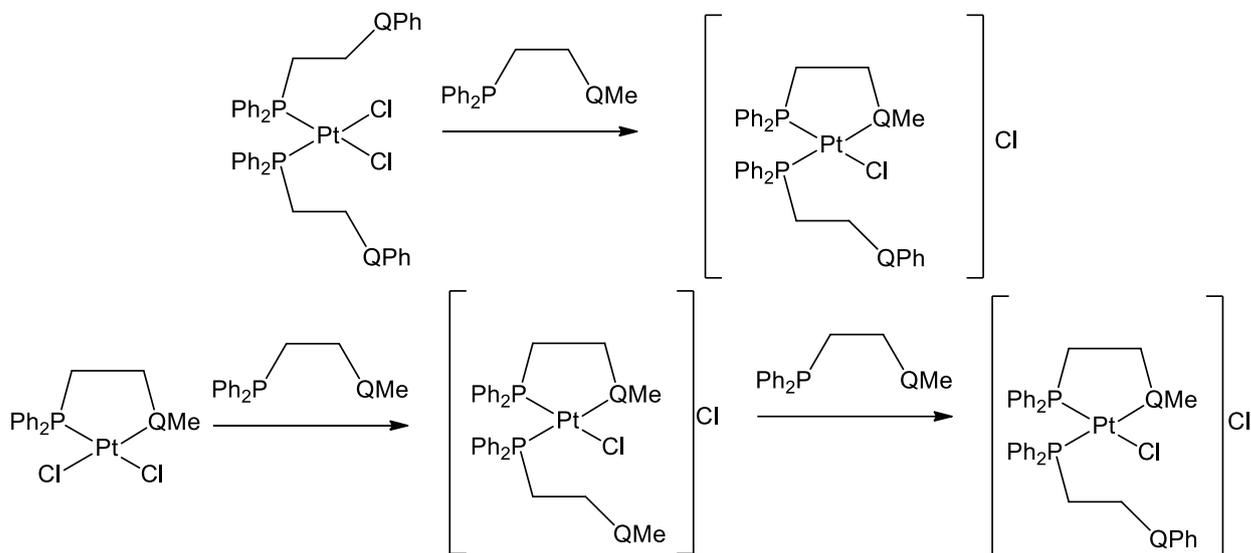
В  $^{77}\text{Se}$  ЯМР спектре  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})\text{Cl}_2]$  наблюдался дублетный сигнал с  $\delta = 499$  м.д. ( $J^{\text{SeP}} = 10$  Гц) с характеристичными сателлитами от  $^{195}\text{Pt}$  ( $J^{\text{SePt}} = 588$  Гц). В спектре  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})\text{Cl}_2]$  дублет значительно смещен в область сильного поля,  $\delta = 352$  м.д. ( $J^{\text{SeP}} = 13$  Гц,  $J^{\text{SePt}} = 477$  Гц), что объясняется большей донорной способностью группы SeMe по сравнению с SePh. При этом в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах всех четырех комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QR})\text{Cl}_2]$  не было обнаружено значительных отличий, во всех случаях наблюдался синглетный сигнал при 39.5 м.д. ( $J^{\text{PtP}} \approx 3600$  Гц), что говорит о слабом влиянии окружения фосфорного атома на его донорную способность. Взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QR})\text{Cl}_2]$  с дополнительным эквивалентом соответствующего фосфинохалькоэфира ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh}$ ) дает комплексы  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})_2\text{Cl}_2]$ , для которых в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре устанавливается равновесие с комплексами  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})^*\text{Cl}]^+$  (рис. 31).



**Рис. 31.** Образование комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})_2\text{Cl}_2]$  и их равновесие с  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})^*\text{Cl}]^+$

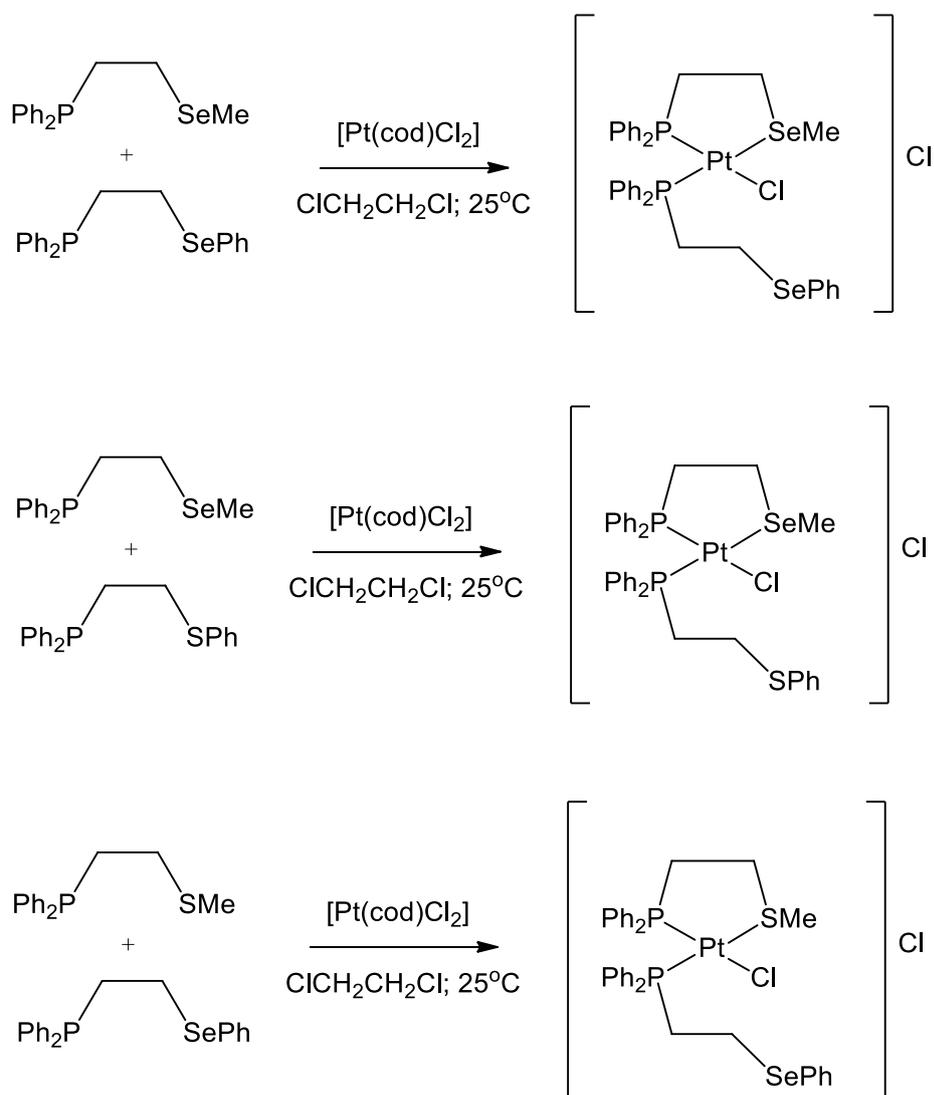
При охлаждении раствора до  $-60^\circ\text{C}$  в случае  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$  в спектрах ЯМР наблюдаются сигналы от  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})^*\text{Cl}]^+$  и бисхелатного комплекса  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})_2]^{2+}$ , а для  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$  присутствует только  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})^*\text{Cl}]^+$ . Добавление к  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})_2\text{Cl}_2]$  одного эквивалента соответствующего лиганда  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe}$  приводит к образованию комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})^*\text{Cl}]^+$ . Взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})\text{Cl}_2]$  с  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe}$  дает комплексы

$[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})\text{Cl}]^+$ , которые превращаются в  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})\text{Cl}]^+$  при добавлении  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh}$  (рис. 32). Данные результаты подтверждают большую донорную способность группы QMe по сравнению с QPh, а также свидетельствуют о более прочной связи Pt-Se по сравнению с Pt-S.



**Рис. 32.** Взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})_2\text{Cl}_2]$  с  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe}$  и образование гетеролигандного комплекса  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})\text{Cl}]^+$

Прямое взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  со смесью  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe}$  (1 экв.) и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$  (1 экв.) приводит к образованию гетеролигандного комплекса  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{QPh})\text{Cl}]\text{Cl}$  [82]. В  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре данного соединения в 1,2-дихлорэтаноле наблюдаются два сигнала. Это свидетельствует о том, что  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe}$  является хелатным лигандом, а  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$  выступает в качестве монодентатного P-донорного лиганда. При охлаждении раствора до  $-50^\circ\text{C}$  происходит координация атома селена лиганда  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$  с образованием бисхелатного комплекса  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})]^{2+}$ . Нагрев до  $50^\circ\text{C}$ , напротив, приводит к декоординации селена  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe}$  с образованием  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})\text{Cl}_2]$ . Природа заместителя при халькогенидном атоме оказывает большее влияние на донорные свойства, чем тип самого халькогена. Это подтверждается реакцией  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  со смесью  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe}$  (1 экв.) и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$  (1 экв.), приводящей к  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})\text{Cl}]^+$ , и взаимодействием  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  с  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$  (1 экв.) и  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$  (1 экв.), дающим  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})\text{Cl}]^+$ . (рис. 33)

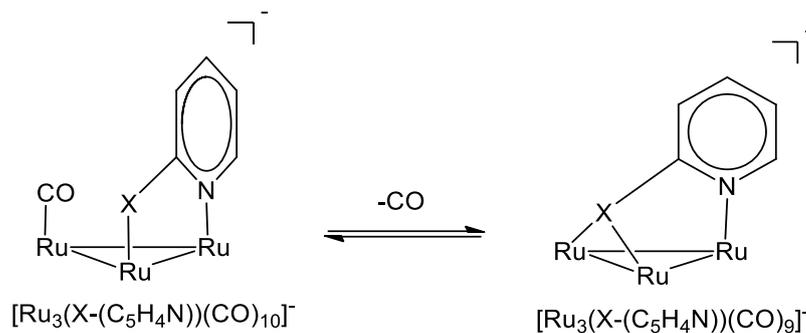


**Рис. 33.** Образование гетеролигандных комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh})\text{Cl}]^+$  и  $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SePh})\text{Cl}]^+$

#### 1.1.4. Кластерные комплексы с хемилабильными лигандами

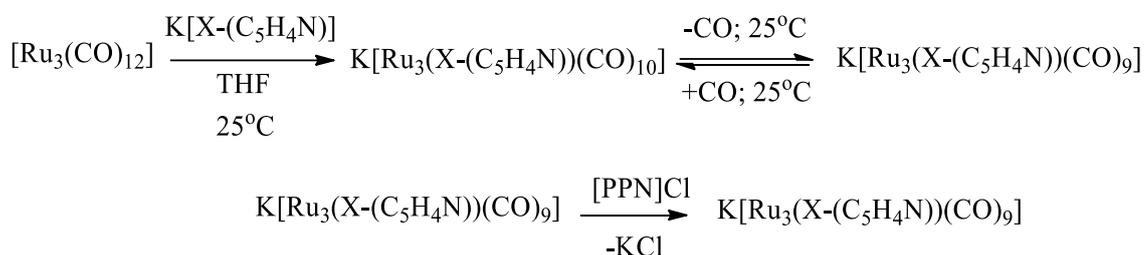
По сравнению с достаточно большим разнообразием моноядерных комплексов, содержащих лиганды, которые демонстрируют хемилабильное поведение, количество кластерных соединений, имеющих связь металл-металл, с лигандами подобного рода невелико.

Одними из первых примеров соединений подобного типа можно считать трехъядерные анионные карбонильные комплексы  $\text{Ru}(0)$   $[\text{Ru}_3(\text{X}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}))(\text{CO})_n]^-$  ( $n = 9, 10$ ;  $\text{X} = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5), \text{S}, \text{O}$ ) [83,84], в которых  $\text{X}$  может быть координирован к одному атому металла или к двум, что определяется количеством карбонильных лигандов в координационной сфере (рис. 34).



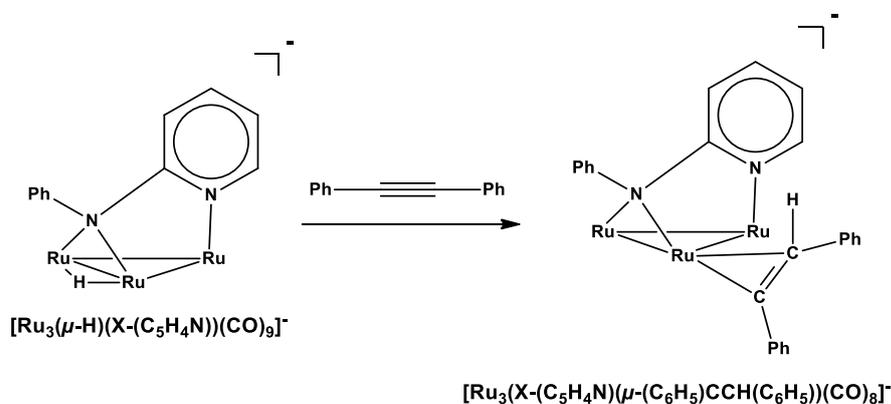
**Рис. 34.** Хемилабильные свойства X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) в [Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>

Процесс получения [PPN][Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>9</sub>] (X = N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), S; PPN - (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PNP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) описывается схемой (рис. 35).



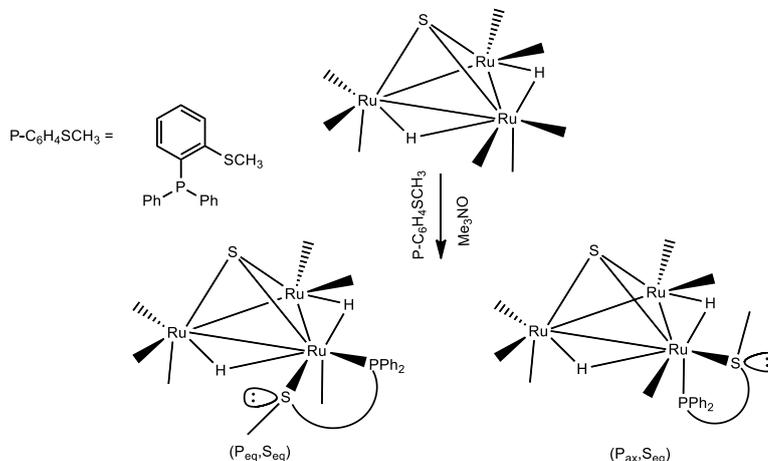
**Рис. 35.** Синтез K[Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>9</sub>]

Комплексы [PPN][Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>10</sub>] образуются при пропускании монооксида углерода через растворы [PPN][Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>9</sub>] и способны обратимо отщеплять CO с образованием исходных соединений. Комплексы [Ru<sub>3</sub>(μ-H)(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (X = N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), S) при взаимодействии с дифенилацетиленом образуют соединения [Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(μ-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))(CO)<sub>8</sub>]<sup>-</sup> (рис. 36). Эти аддукты с координированным алкином способны вступать в реакцию с этиленом, приводящей к регенерации [Ru<sub>3</sub>(μ-H)(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N))(CO)<sub>9</sub>] и продукту конденсации этилена с дифенилацетиленом (1,2-дифенил-1,3-бутадиен).



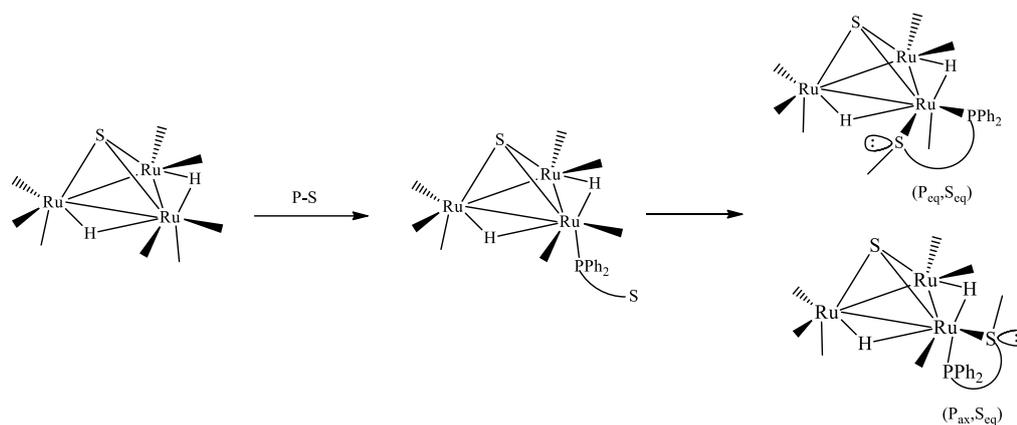
**Рис. 36.** Образование комплекса [Ru<sub>3</sub>(X-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(μ-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))(CO)<sub>8</sub>]<sup>-</sup>

Взаимодействие кластерного комплекса  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$  с 2-(дифенилфосфино)-тиоанизолом ( $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ ) привело к образованию  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$ , где ( $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ ) выступает в качестве бидентатного хелатного лиганда [85] (рис. 37).



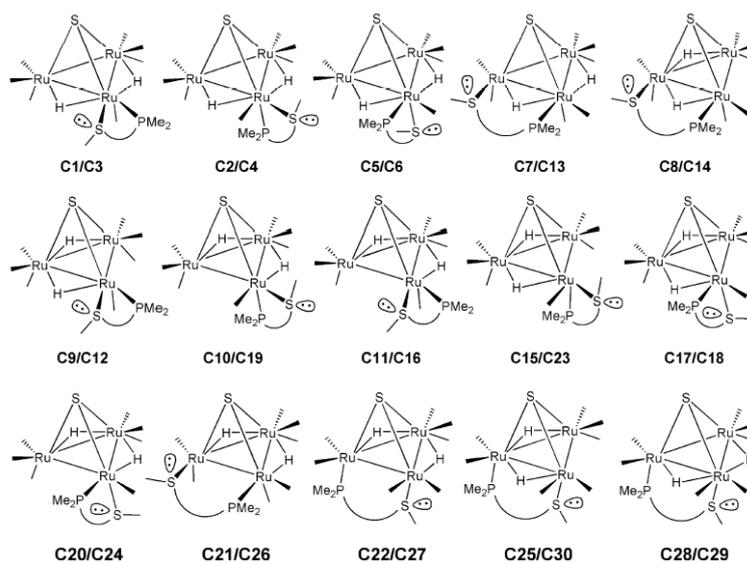
**Рис. 37.** Образование  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$  в виде пары диастереомеров

Данный комплекс образуется в виде смеси диастереомеров, в одном из которых атомы фосфора и серы занимают экваториальное положение - ( $\text{P}_{\text{eq}}, \text{S}_{\text{eq}}$ ) (продукт термодинамического контроля), а в другом фосфор находится в аксиальной, а сера в экваториальной позиции - ( $\text{P}_{\text{ax}}, \text{S}_{\text{eq}}$ ) (продукт кинетического контроля). Данные изомеры удалось разделить при помощи колоночной хроматографии, и ( $\text{P}_{\text{eq}}, \text{S}_{\text{eq}}$ )-изомер был структурно охарактеризован. DFT расчеты показали, что реакция образования кластерного комплекса с ( $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ ) является эндотермической и протекает за счет энтропийного фактора, обеспечивающегося выделением двух молекул CO. При взаимодействии  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$  с ( $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ ) в отсутствие  $\text{Me}_3\text{NO}$  спектроскопически было зафиксировано образование комплекса  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$ , который постепенно переходит в диастереомерную смесь  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$  (рис. 38).



**Рис. 38.** Образование промежуточного соединения  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$

Итоговая константа равновесия между  $(\text{P}_{\text{eq}}, \text{S}_{\text{eq}})$  и  $(\text{P}_{\text{ax}}, \text{S}_{\text{eq}})$ -изомерами составила 1.55, т.е. равновесие смещено в сторону  $(\text{P}_{\text{eq}}, \text{S}_{\text{eq}})$ -изомера. Для данной системы были проведены DFT расчеты, в которых помимо хелатных комплексов учитывались варианты, где  $(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$  выступает в качестве мостикового лиганда, связывая два атома металла. Всего было проанализировано 30 вариантов структур (рис. 39).

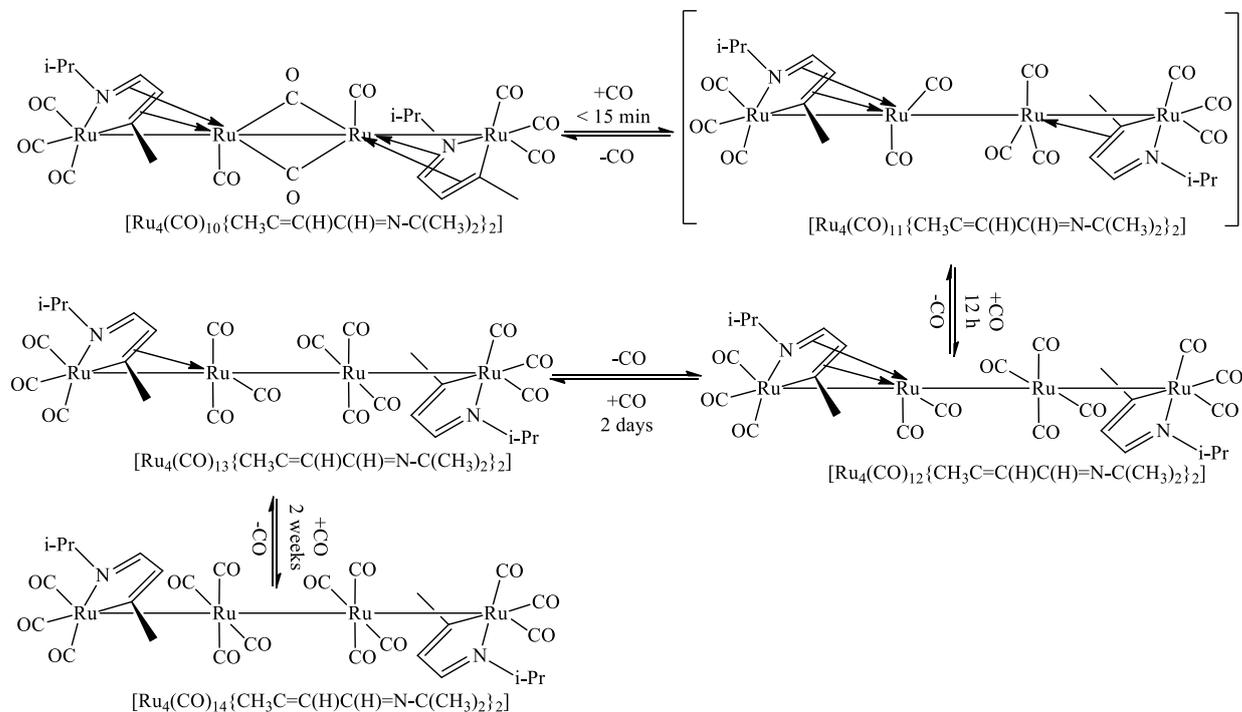


**Рис. 39.** Рассчитанные изомеры в случае хелатной и мостиковой координации  $(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$

Относительные энергии  $\Delta G$ , рассчитанные для исследуемых изомеров, варьируются от -0.2 ккал/моль до > 23 ккал/моль. Рассчитанная разница в  $\Delta G$  для экспериментально полученных изомеров соответствует константе  $K_{\text{eq}} = 1.40$ , что близко к экспериментальному значению. Для  $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\mu_3\text{-S})]$  более предпочтительной оказалась хелатная координация  $(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$  к одному атому рутения. При этом энергетически более выгодны те изомеры, в которых  $(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$  оказывается между двумя гидридными лигандами. В случае, когда  $(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$  выступает в качестве мостикового ли-

ганда наименьшая энергия оказалась для пар эписомов C7/C8 и C13/C14, а также для C21 и C22. Значения  $\Delta G$  оказались выше, чем в случае наиболее стабильных хелатных структур как минимум на 6.5 ккал/моль. Оказалось, что среди вариантов с мостиковым расположением  $P-C_6H_4SCH_3$  меньшим значением  $\Delta G$  обладают те, для которых атомы фосфора и серы располагаются в экваториальных позициях, а большим те, в которых они занимают аксиальное положение, обрамляя гидридный лиганд. Теоретические исследования образования  $[H_2Ru_3(CO)_7(P_{eq}-C_6H_4S_{eq}CH_3)(\mu_3-S)]$  при взаимодействии  $[H_2Ru_3(CO)_9(\mu_3-S)]$  с  $(P-C_6H_4SCH_3)$  показали, что данный процесс включает 11 стадий, в ходе которых лиганд изначально координируется монодентатно через атом фосфора, потом происходит замыкание хелатного цикла, который вновь размыкается и, в конечном счете, замыкается снова.

Линейный четырехъядерный кластер  $[Ru_4(CO)_{10}\{CH_3C=C(H)C(H)=N-C(CH_3)_2\}_2]$ , в котором органический лиганд связан бидентатно с двумя атомами рутения за счет атомов азота и углерода и  $\pi$ -системы, последовательно реагирует с CO в растворе бензола или ТГФ, в ходе чего происходит декоординация диенового фрагмента с образованием продукта  $[Ru_4(CO)_{14}\{CH_3C=C(H)C(H)=N-i-Pr\}_2]$  [86].



**Рис. 40.** Последовательное взаимодействие  $[Ru_4(CO)_{10}\{CH_3C=C(H)C(H)=N-C(CH_3)_2\}_2]$  с CO

Каждая стадия перехода от одного промежуточного продукта к другому протекает медленнее по сравнению с предыдущей (рис. 40). При этом каждый этап является обратимым, при нагревании или облучении реакционного раствора происходит отщепление молекул CO с повышением дентатности органического лиганда. Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии для  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}[\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-i\text{-Pr}]_2$  показали, что  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  координируется только атомами азота и углерода по  $\sigma$ -типу. Соединение  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  удалось выделить в индивидуальном виде.  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  был зафиксирован в смеси с  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  и  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ , а  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  не удалось зафиксировать даже спектроскопически. Предполагается, что он образуется в ходе внутримолекулярной конверсии диастереомеров  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . Биядерные комплексы  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  и  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\text{CH}_2\text{CC}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  образуются при нагревании раствора  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}\{\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  в бензоле или гептане под давлением CO.

Взаимодействие биядерного кластерного комплекса  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с диаллилфосфинами  $\text{RP}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2$  ( $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) в растворе циклогексана приводит к образованию смеси комплексов  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\kappa^l(P)-i\text{-Pr}_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}_2]/[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\kappa^3(P,C,C)-i\text{-Pr}_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  и  $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\kappa^l(P)-p\text{-MeOC}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]/[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\kappa^3(P,C,C)-p\text{-MeOC}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$ , соответственно, которые были разделены хроматографически [87].

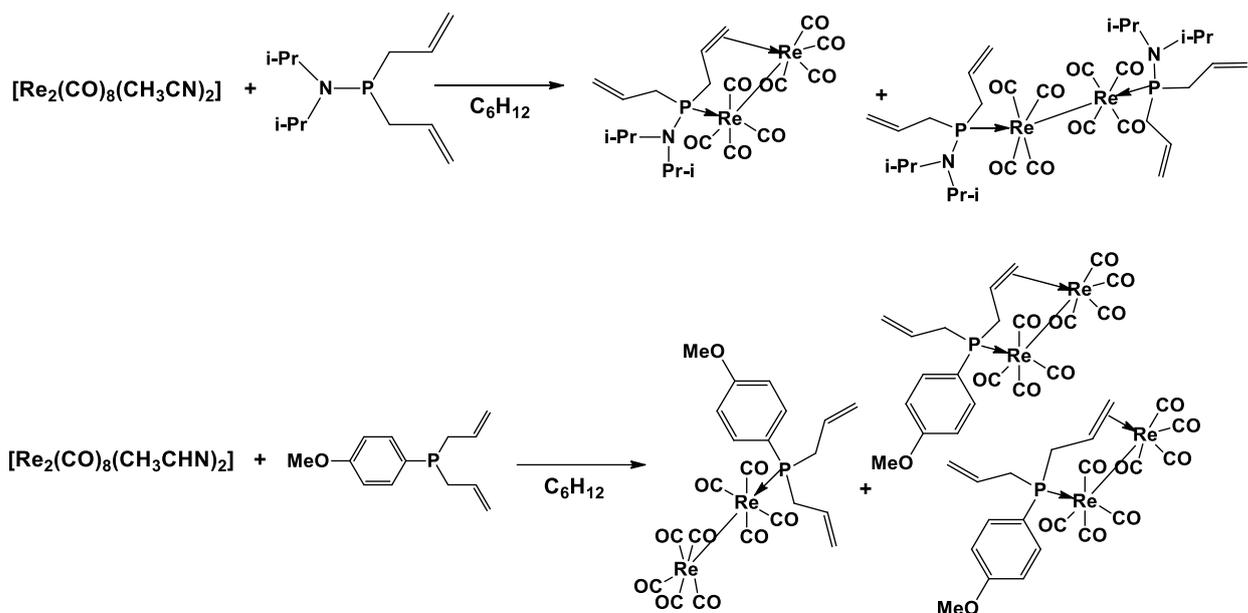
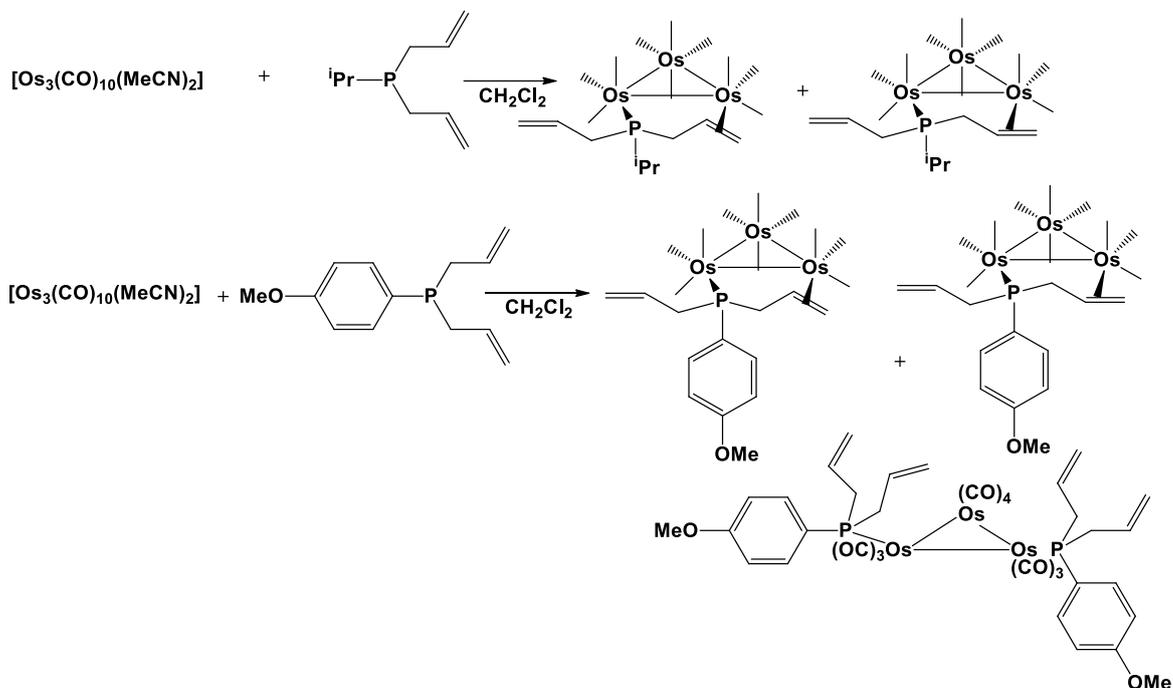


Рис. 41. Реакция  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с  $\text{RP}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2$

В случае  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$  для одного из комплексов наблюдается монодентатная координация двух диаллилфосфинов, при которой атомы фосфора различных лигандов связываются с разными атомами рения. Во втором комплексе органический лиганд выступает в качестве мостикового, связываясь с атомами металла за счет атома фосфора и по  $\pi$ -типу за счет двух атомов углерода. Для  $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  в обоих случаях только один фосфиновый лиганд присутствует в координационной сфере (рис. 41). В  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре комплекса с монодентатной координацией ( $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$ ) наблюдается единственный синглетный сигнал, что говорит об эквивалентности лигандов. Что касается  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{:}\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$ , то для  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$  в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре также присутствует единственный сигнал, а для  $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  наблюдается два синглетных сигнала одинаковой интенсивности, что связано с образованием конформационных изомеров, обусловленных положением аллильного заместителя, связанного с атомом фосфора. Взаимодействие  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{:}\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  с CO в растворе ТГФ при комнатной температуре привело к декоординации  $\pi$ -системы и образованию  $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\kappa^1(\text{P})\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  ( $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ). В случае  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$  декоординация не наблюдалась, что свидетельствует о более прочном взаимодействии между металлом и  $\pi$ -системой лиганда в данном комплексе. Термолиз  $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\mu\text{:}\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  приводит к отщеплению молекулы CO и повторной координации, однако данный процесс сопровождается разрушением кластерной структуры. Схожая ситуация наблюдается и при взаимодействии с  $\text{PPh}_3$ . Для  $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  обра-

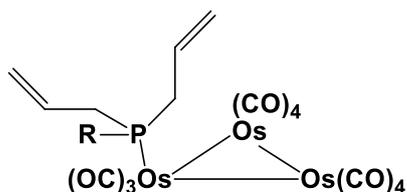
зуется  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)\{\kappa^1(P)\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$ , а комплекс с  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$  не вступает в эту реакцию.

В работе [88] описывается взаимодействие этих диаллилфосфинов с кластерным комплексом  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (рис. 42), которое приводит к образованию  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^3(P,C,C)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$  (выход 21% для  $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$ , 51% для  $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) и  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^1(P)\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}_2]$  (выход 12%).



**Рис. 42.** Реакция  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с  $\text{RP}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2$

Лиганды в  $\kappa^3(P,C,C)$ -комплексах, как и в случае рениевых кластеров, координируются так, что образуются два различных конформационных изомера.  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^1(P)\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}_2]$  содержит 3 сигнала от двух изомеров 1,2-цис-транс и 1,2-транс-транс относительно связи Os-Os. Взаимодействие  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^3(P,C,C)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$  ( $\text{R} = i\text{-Pr}_2\text{N}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) с CO при комнатной температуре в растворе ТГФ приводит к замещению координированного алкенового фрагмента с образованием  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\mu:\kappa^1(P)\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$  (рис. 43).



**Рис. 43.** Строение  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\mu:\kappa^1(P)\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$

Как и в случае рениевых кластеров, более весомый выход достигается при R = п-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>. Реакция  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^3(P,C,C)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$  с PPh<sub>3</sub> в растворе циклогексана приводит к  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)\{\mu:\kappa^1(P)\text{-п-МеОС}_6\text{Н}_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$ , при этом выход для R = п-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> выше в несколько раз. Для R = *i*-Pr<sub>2</sub>N также образуется продукт  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)\{\mu:\kappa^3(P,C,C)\text{-i-Pr}_2\text{N-P}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$ , который отсутствует при R = п-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>. Эти наблюдения подтверждают тот факт, что взаимодействие между металлом и аллильной группой сильнее в случае лиганда *i*-Pr<sub>2</sub>N-P(CH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Были проведены теоретические исследования реакции между  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\kappa^3(P,C,C)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\}]$  (R = *i*-Pr<sub>2</sub>N, п-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, п-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>, *t*-Bu) и СО с целью сравнить хемилабильные свойства этих лигандов. Оказалось, что стерический фактор (значения конического угла Θ для RP(CH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) не оказывает значительного влияния на ΔG. Значения данной величины увеличиваются в ряду: п-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (Θ = 129°) > п-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (Θ = 134°) > *i*-Pr<sub>2</sub>N (Θ = 160°) > *t*-Bu (Θ = 142°).

Реакция кластера  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с эквимолярным количеством Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SMe изначально приводит к образованию соединения 1,2- $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Ph}_2\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_{\text{eq}}\text{Me})]$ , в котором фосфино-тиоэфирный лиганд выступает в качестве мостикового, координируясь к различным атомам металла [89]. Данный комплекс является метастабильным и постепенно подвергается изомеризации с образованием 1,1- $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_{\text{ax}}\text{Me})]$ , где Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SMe является хелатным, координируясь к одному атому осмия (рис. 44).

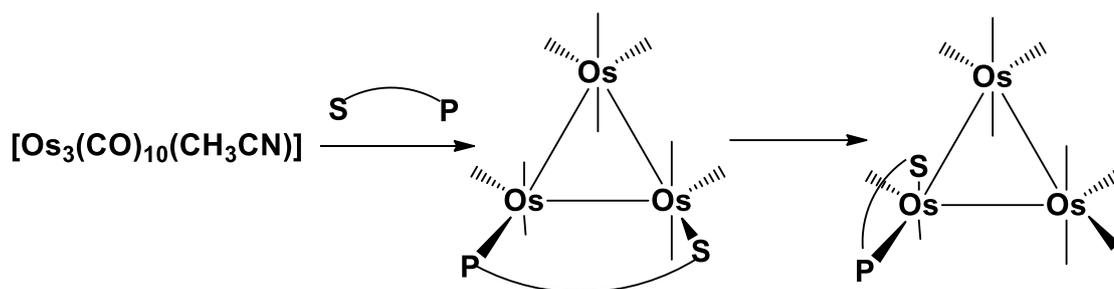


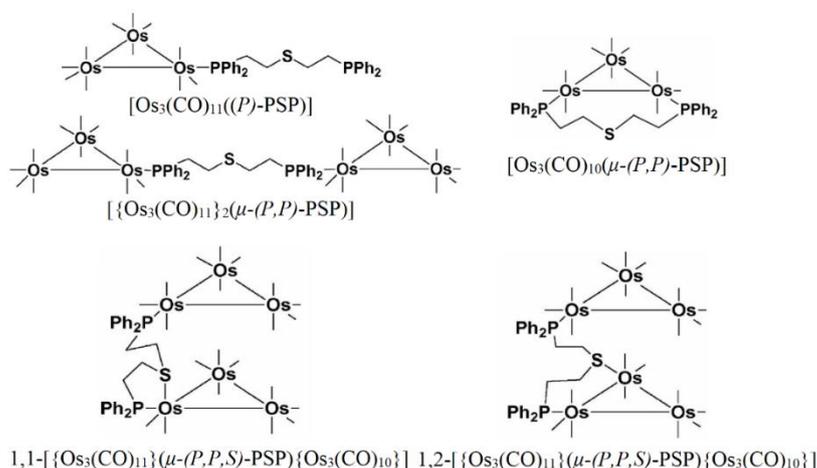
Рис. 44. Взаимодействие  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SMe

Соединение 1,2- $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Ph}_2\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_{\text{eq}}\text{Me})]$  было охарактеризовано структурно, длина связи Os-S оказалась на 0.339(3) Å больше длины связи Os-P. Расстояние между атомами осмия, к которым координирован фосфино-тиоэфирный лиганд (2.911(2) Å), больше, чем остальные длины связей Os-Os (2.892(2) и 2.867(1) Å). При этом среднее значение длины связи Os-Os оказалось схожим с кластером  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  (2.89 и 2.88 Å соответственно) [90]. Структурные исследования 1,1- $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_{\text{ax}}\text{Me})]$

показывают, что атом фосфора занимает экваториальное, а атом серы аксиальное положение по отношению к координационному центру, расстояние Os-S оказалось длиннее, чем в случае 1,2-[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-Ph<sub>2</sub>P<sub>eq</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S<sub>eq</sub>Me)] (2.466(3) и 2.376(3) Å, соответственно). Изомеры также различаются по значениям химического сдвига в <sup>31</sup>P ЯМР спектрах. Расчеты методом DFT показали, что 1,1-[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(Ph<sub>2</sub>P<sub>eq</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S<sub>ax</sub>Me)] на 23 кДж/моль более энергетически выгоден по сравнению с 1,2-[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-Ph<sub>2</sub>P<sub>eq</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S<sub>eq</sub>Me)]. Было проведено теоретическое исследование процесса изомеризации [91], которое выявило, что он происходит в три стадии, включающие миграцию лигандов CO и -SMe группы в плоскости, перпендикулярной треугольнику из атомов металла. Одним из интермедиатов является кластер [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ-CO)(μ-Ph<sub>2</sub>P<sub>eq</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S<sub>eq</sub>Me)], в котором тиоэфирный фрагмент донирует 4 электрона.

При взаимодействии лиганда (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S (PSP) с [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре образуются два комплекса: [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>((P)-PSP)], в котором фосфино-тиоэфирный лиганд координируется монодентатно за счет одного из атомов фосфора, и [{Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>}<sub>2</sub>(μ-(P,P)-PSP)], в котором два кластерных ядра соединены через атомы фосфора PSP [92]. Они могут быть разделены хроматографически (рис. 45). Выходы продуктов определяются соотношением исходных реагентов. В <sup>31</sup>P ЯМР спектре [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>((P)-PSP)] присутствуют два синглетных сигнала равной интенсивности (δ<sub>1</sub> = -10.89; δ<sub>2</sub> = -16.63 м.д.), в спектре [{Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>}<sub>2</sub>(μ-(P,P)-PSP)] наблюдается единственный сигнал (δ = -10.7 м.д.). Реакция PSP с [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] приводит к образованию [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-(P,P)-PSP)], в котором PSP лиганд связан с двумя атомами металла кластерного ядра. <sup>31</sup>P ЯМР спектр этого соединения содержит единственный сигнал (δ = -4.26 м.д.). Взаимодействие двух кластерных комплексов [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] и [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>((P)-PSP)] дает 1,1-[{Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>}<sub>2</sub>(μ-(P,P,S)-PSP){Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>}], который также образуется при обработке [{Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>}<sub>2</sub>(μ-(P,P)-PSP)] Me<sub>3</sub>NO в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. В данном соединении PSP координируется к первому кластерному ядру за счет одного атома фосфора, а ко второму - за счет другого фосфорного атома (в экваториальном положении) и атома серы (в аксиальном положении), которые связаны с одним атомом осмия, образуя пятичленный хелатный цикл. В <sup>31</sup>P ЯМР спектре содержатся два сигнала равной интенсивности (δ<sub>1</sub> = 39.25; δ<sub>2</sub> = -11.76 м.д.). Была рассчитана константа равновесия при комнатной температуре (K<sub>eq</sub> = 17.7<sup>-1</sup>) между изомерами (рис. 45)

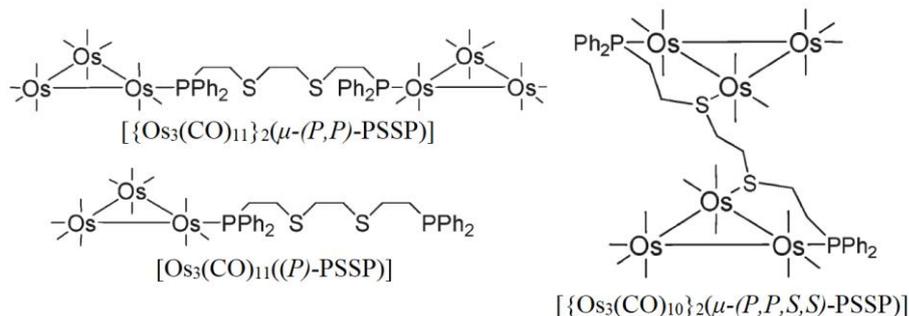
1,1- $\{Os_3(CO)_{11}\}(\mu-(P,P,S)-PSP)\{Os_3(CO)_{10}\}$  и 1,2- $\{Os_3(CO)_{11}\}(\mu-(P,P,S)-PSP)\{Os_3(CO)_{10}\}$ , в котором атомы фосфора и серы связаны с соседними атомами осмия кластерного ядра. Равновесие смещено в сторону изомера 1,2- $\{Os_3(CO)_{11}\}(\mu-(P,P,S)-PSP)\{Os_3(CO)_{10}\}$ . Образование 1,2- $\{Os_3(CO)_{11}\}(\mu-(P,P,S)-PSP)\{Os_3(CO)_{10}\}$  было зафиксировано при помощи  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии на начальном этапе взаимодействия  $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$  и  $[Os_3(CO)_{11}((P)-PSP)]$ . Это говорит о том, что этот комплекс является продуктом кинетического контроля. Изначально один  $CH_3CN$  лиганд замещается на атом фосфора, далее происходит координация атома серы с замещением второй молекулы  $CH_3CN$ . Процесс изомеризации в 1,1- $\{Os_3(CO)_{11}\}(\mu-(P,P,S)-PSP)\{Os_3(CO)_{10}\}$  происходит по ассоциативному механизму, что подтверждается отрицательным значением  $\Delta S^\ddagger$  процесса активации.



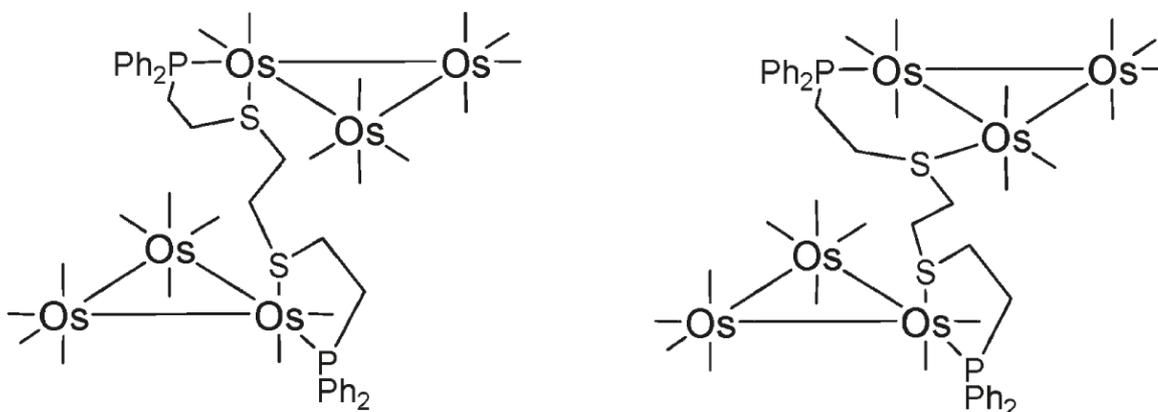
**Рис. 45.** Кластерные комплексы с лигандом PSP

Бис(тиоэфирный) лиганд  $Ph_2PC_2H_4SC_2H_4SC_2H_4PPh_2$  (PSSP) реагирует с  $[Os_3(CO)_{11}(CH_3CN)]$  по схеме, аналогичной схеме реакции с PSP, давая  $[Os_3(CO)_{11}((P)-PSSP)]$  и  $[Os_3(CO)_{11}(\mu-(P,P)-PSSP)]$ . Его взаимодействие с  $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$  приводит к  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-(P,P)-PSSP)]$ , а реакция  $[Os_3(CO)_{11}(\mu-(P,P)-PSSP)]$  с  $Me_3NO$  дает  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-(P,P,S,S)-PSSP)]$  (рис. 46) [93].  $^{31}P$  ЯМР спектр  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-(P,P,S,S)-PSSP)]$  содержит единственный сигнал при комнатной температуре ( $\delta = -0.06$  м.д.) в начальный момент времени, что соответствует эквивалентности атомов фосфора и координации атомов фосфора и серы к соседним атомам металла. По прошествии нескольких дней в спектре появляется синглетный сигнал ( $\delta = 40.2$  м.д.), значение которого близко к 41.5 м.д., характерного для комплекса 1,1- $[Os_3(CO)_{10}(\mu-Ph_2PCH_2CH_2SMe)]$ . На

основании этого предполагается образование одного из двух или обоих изомеров (рис. 47), в которых присутствует координация атомов фосфора и серы к одному атому осмия.

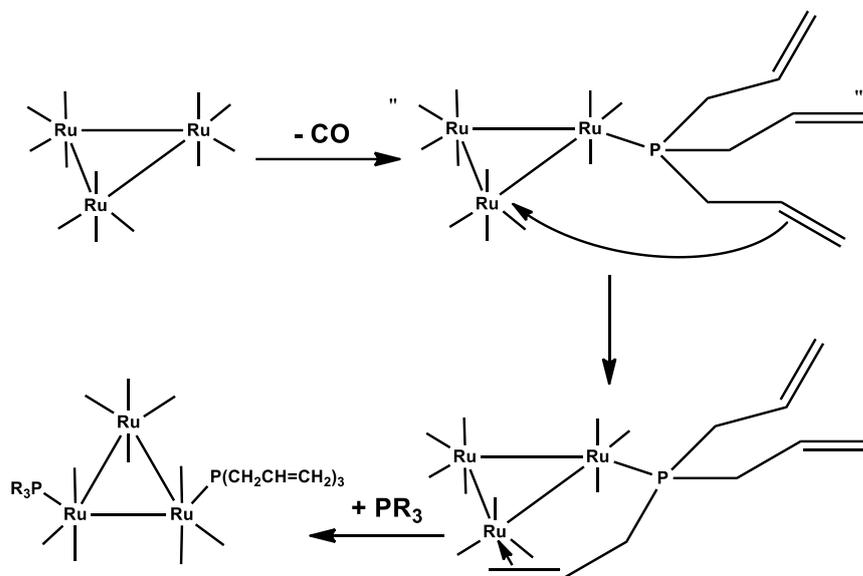


**Рис. 46.** Кластерные комплексы с лигандом PSSP



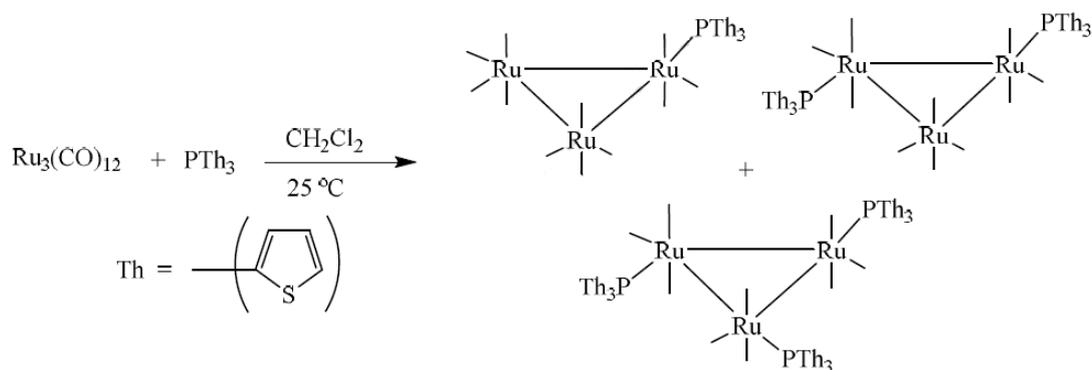
**Рис. 47.** Предполагаемые изомеры  $[\{Os_3(CO)_{10}\}_2(\mu-(P,P,S,S)-PSSP)]$

В работе [94] сообщается о трехъядерных комплексах рутения с триаллилфосфиновым лигандом. Соединения  $[Ru_3(CO)_{11}\{P(CH_2CH=CH_2)_3\}]$  и  $[Ru_3(CO)_{10}\{P(CH_2CH=CH_2)_3\}_2]$  были получены из  $[Ru_3(CO)_{12}]$ . Реакция  $[Ru_3(CO)_{11}\{P(CH_2CH=CH_2)_3\}]$  с  $Me_3NO$  приводит к замещению одной молекулы CO с образованием  $[Ru_3(CO)_{10}\{\sigma;\pi-CH_2=CHCH_2P(CH_2CH=CH_2)_2\}]$ , где триаллилфосфиновый лиганд становится мостиковым, связываясь с атомом рутения по  $\pi$ -типу за счет алкенового фрагмента. Добавление к  $[Ru_3(CO)_{10}\{\sigma;\pi-CH_2=CHCH_2P(CH_2CH=CH_2)_2\}]$   $PR_3$  ( $R = OMe, Ph$ ) в мягких условиях приводит к замещению алкенового фрагмента, что говорит о хемилабильности триаллилфосфинового лиганда (рис. 48).



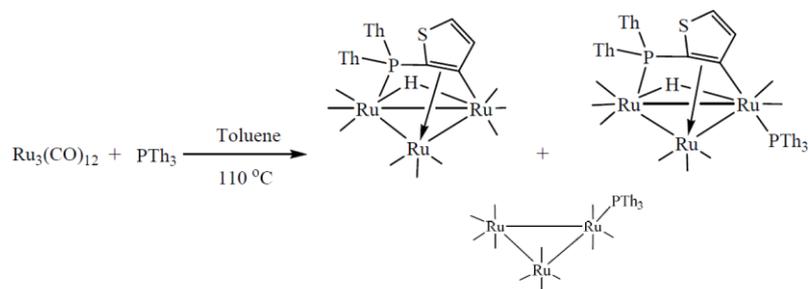
**Рис. 48.** Координация алкенового фрагмента с образованием  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma;\pi\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  и последующее его замещение на  $\text{PR}_3$

Взаимодействие  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  с  $\text{PTh}_3$  (Th = трис(2-тиенил)фосфин) при комнатной температуре в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или ТГФ приводит к образованию комплексов  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PTh}_3)_n]$  ( $n = 1-3$ ) с суммарным выходом около 30%. (рис. 49) [95].



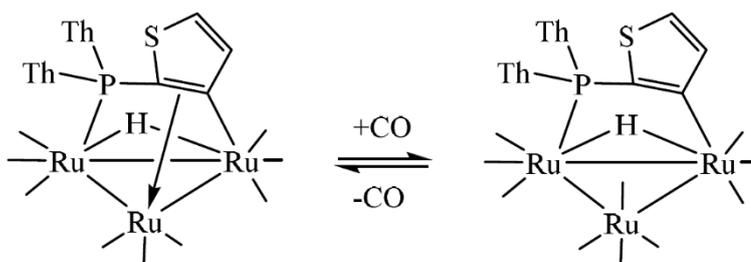
**Рис. 49.** Реакция  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  с  $\text{PTh}_3$  при комнатной температуре

Добавление в реакционную смесь  $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$  увеличивает общий выход до 50-60%. В полученных соединениях  $\text{PTh}_3$  координируется к металлу центру монодентатно с помощью атома фосфора. Проведение реакции в толуоле при  $110^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\mu\text{-H})]$  и  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\text{PTh}_3)(\mu\text{-H})]$  с выходами 40% и 15% соответственно, а также  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PTh}_3)]$  (рис. 50).



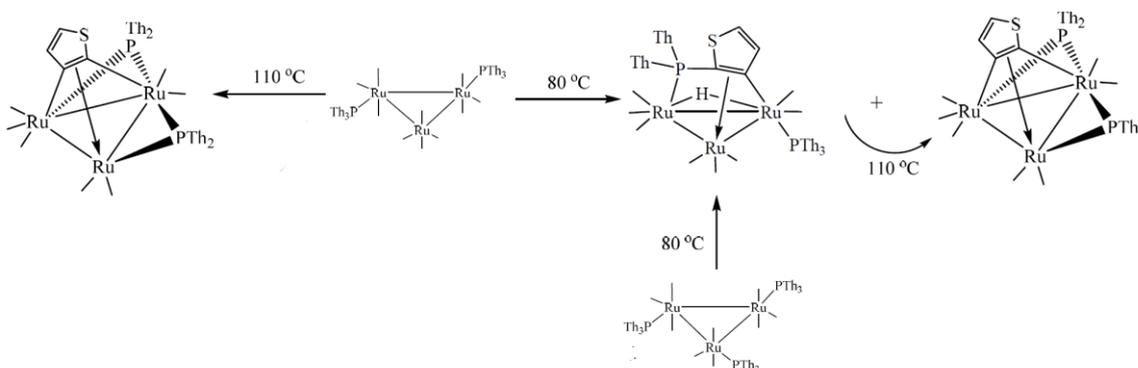
**Рис. 50.** Реакция  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  с  $\text{PTh}_3$

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\mu\text{-H})]$  также образуется при нагревании  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PTh}_3)]$  с выходом 32%. Данный процесс происходит путем элиминирования двух карбонильных лигандов с последующей активацией протона тиенильного кольца и координацией одной из его  $\pi$ -связей к атому рутения. Расчеты методом DFT показали, что добавление CO к  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\mu\text{-H})]$  приводит к декоординации  $\pi$ -системы и занятию свободного места молекулой монооксида углерода (рис. 51).



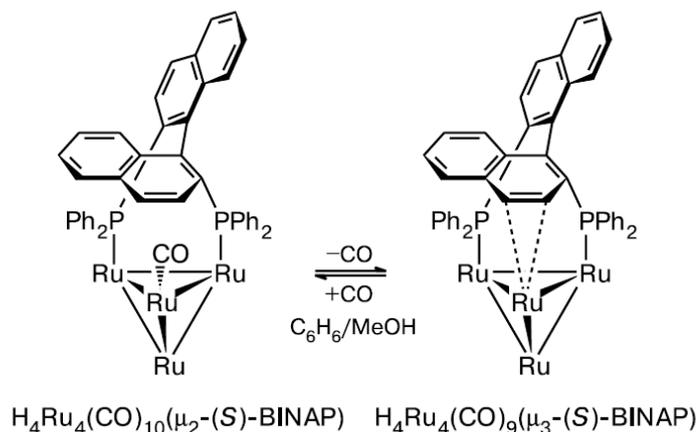
**Рис. 51.** Хемилабильность лиганда  $\text{PTh}_3$  в  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\mu\text{-H})]$

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\text{PTh}_3)(\mu\text{-H})]$  образуется совместно с  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-PTh}_2)_2(\mu_3,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})]$  (выходы 32% и 35%), при термоллизе  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PTh}_3)_2]$ , а также в качестве основного продукта при нагревании  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PTh}_3)_3]$ .  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-PTh}_2)_2(\mu_3,\eta^2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})]$  является продуктом более глубокого термоллиза  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PTh}_3)_2]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PTh}_3)_3]$  и  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\text{PTh}_3)(\mu\text{-H})]$  (рис. 52).



**Рис. 52.** Взаимопревращения трехъядерных кластерных комплексов Ru с  $\text{PTh}_3$

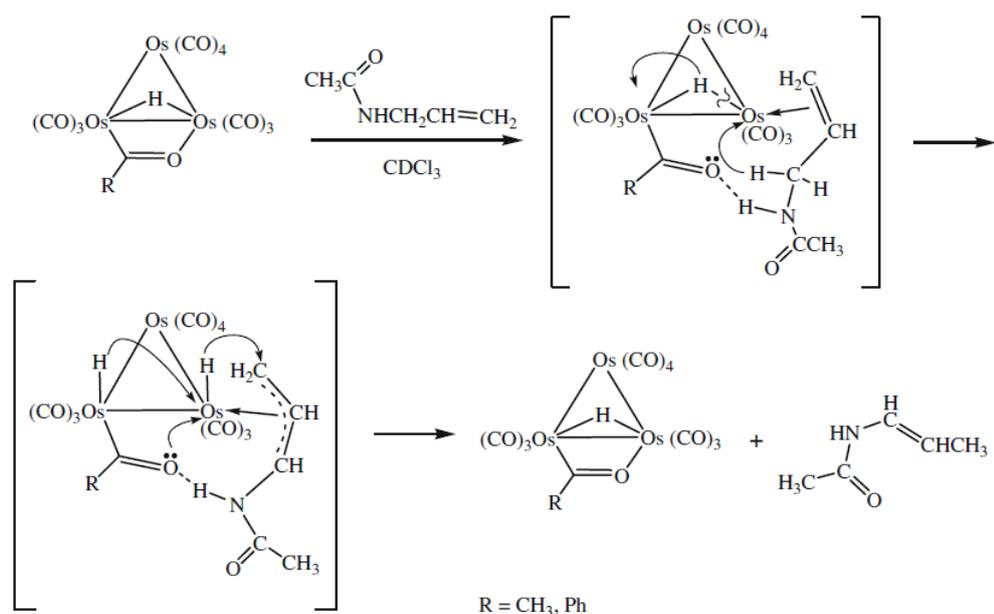
Органический лиганд в комплексе  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}(S)\text{-BINAP})]$  (BINAP - 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил) при отщеплении одного из лигандов CO становится тридентатным (рис. 53) с образованием  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}(S)\text{-BINAP})]$  [96].



**Рис. 53.** Хемилабильное поведение лиганда (S)-BINAP

Присутствие в системе MeOH, который является высоколабильным лигандом, - ключевой фактор для образования продукта  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}(S)\text{-BINAP})]$ , в котором ароматический фрагмент связан с одним из атомов рутения как  $\pi$ -донор. Интересной особенностью данных комплексов является неэквивалентность лигандного окружения всех четырех атомов рутения. Взаимодействие между металлом и  $\pi$ -системой является достаточно слабым за счет значительной делокализации электронной плотности в динафтиловом фрагменте. Добавление таких лигандов как CO,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и алкены приводит к замещению нафтилового фрагмента, возвращая систему в менее напряженное состояние.

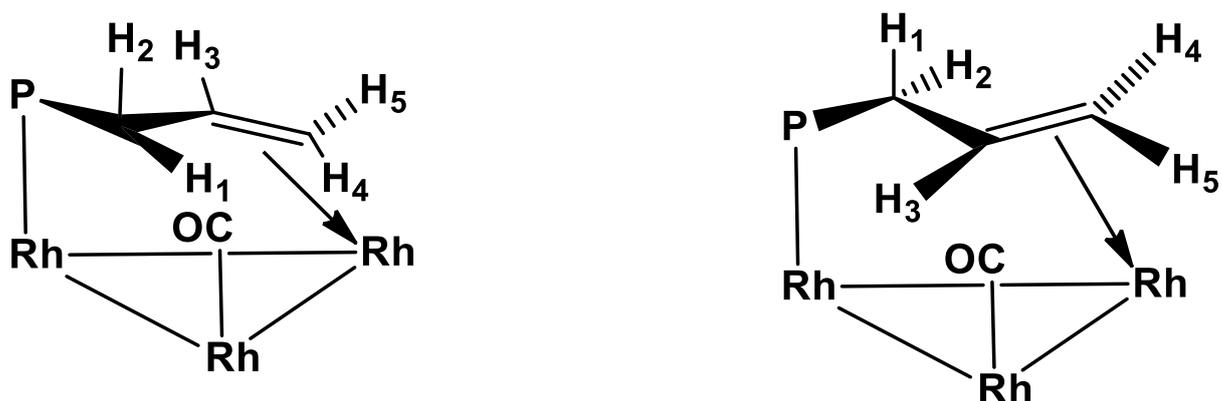
Комплексы  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O=CR})(\text{CO})_{10}]$  (R = Me, Ph) [97] продемонстрировали каталитическую активность в реакции изомеризации N-аллилацетамида в N-пропен-1-ацетамид при комнатной температуре. В процессе реакции связь Os-O изначально разрывается, при этом происходит координация алкенового фрагмента к рутению, формирование водородной связи между декоординированным кислородом и NH-группой аллилацетамида и перенос гидроида с Os на  $\text{CH}_2$ -фрагмент, затем отщепляется N-пропенацетамид и связь Os-O возникает вновь (рис. 54).



**Рис. 54.** Изомеризация N-аллилацетамида в присутствии  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CR})(\text{CO})_{10}]$

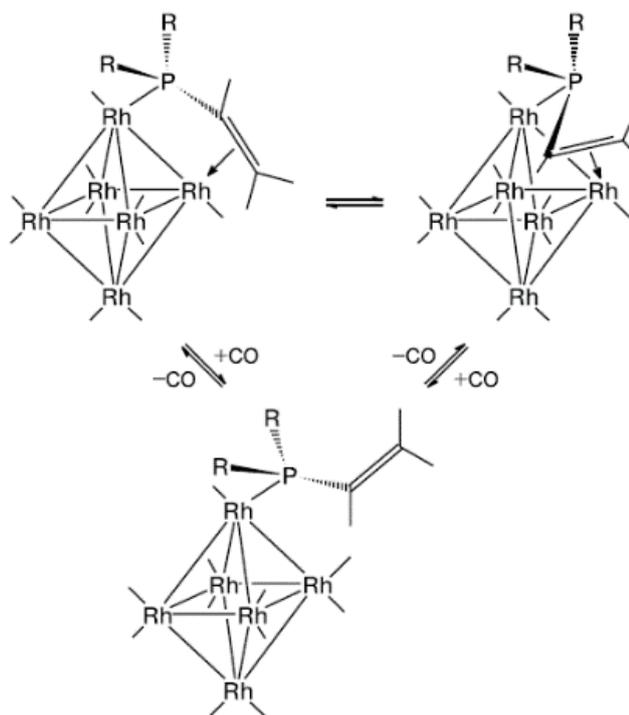
Время полуреакции составило 30 и 20 дней для Me и Ph, соответственно. Для  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CPh})(\text{CO})_{10}]$  изучался процесс взаимодействия с аллиламином. Анализ реакционной смеси показал присутствие двух комплексов:  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}=\text{CPh})(\text{CO})_{10}]$  и  $[\text{Os}\{(\mu, \eta^2\text{-O}=\text{CPh})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}(\text{CO})_9]$ , что говорит о том, что связь C-N претерпевает разрыв с образованием  $\text{NH}_3$  и аллильного фрагмента, который координируется к кластерному ядру.

Комплекс  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  взаимодействует с алкенилфосфинами  $\text{Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)$  ( $n = 0\text{-}3$ ) с образованием  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2))]$ , где лиганд может быть представлен в виде двух конформаций (рис. 55) [98,99].



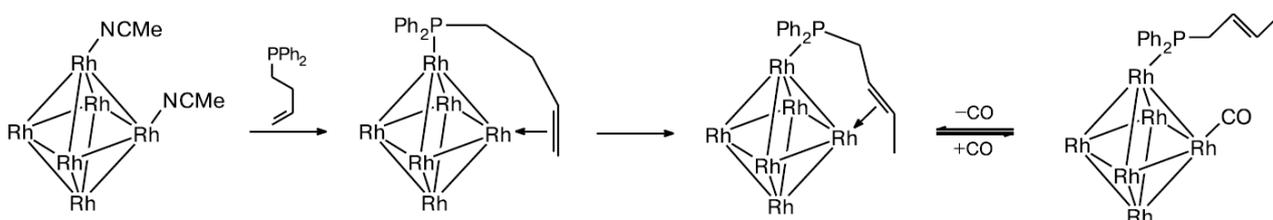
**Рис. 55.** Возможные конформеры лиганда в  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2))]$

Алкеновый фрагмент способен в присутствии CO обратимо декоординироваться с образованием  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2))]$  (рис. 56).



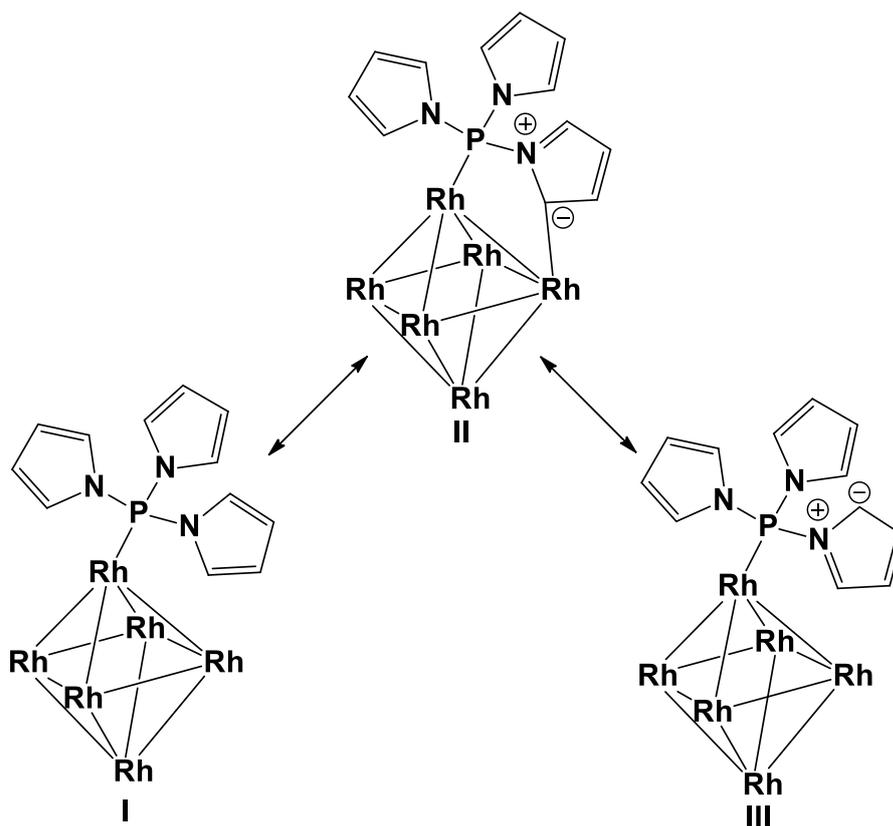
**Рис. 56.** Хемилабильное поведение  $\text{Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)$  в комплексах  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2))]/ [\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2))]$

В случае терминальных алкеновых фрагментов бутен-3-ила и пентен-4-ила в ходе данного процесса происходит их изомеризация с образованием нетерминальных производных (рис. 57).



**Рис. 57.** Изомеризация терминального алкенового фрагмента при координации к комплексу  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

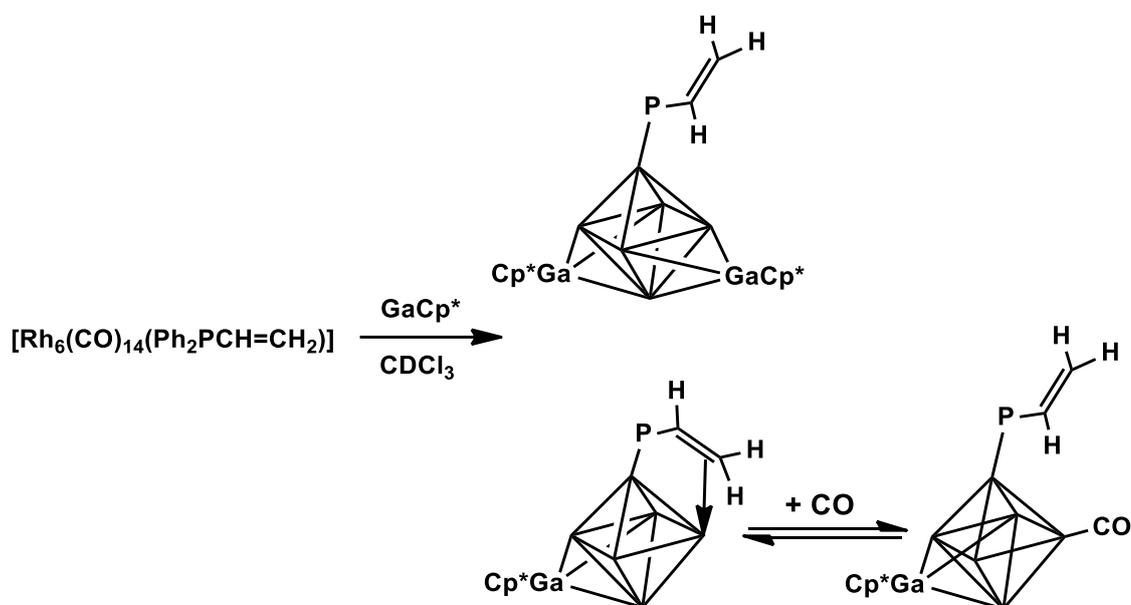
Реакция трис(пирролил)фосфина с  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  приводит к его мостиковой координации к кластерному ядру через атом фосфора и атом углерода пиррольной группы [100]. Образовавшуюся систему можно описать в виде набора резонансных структур (рис. 58).



**Рис. 58.** Резонансные структуры при координации трис(пирролил)фосфина к  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

В присутствии CO происходит обратимая декоординация пиррольного фрагмента. Механизм данного процесса предполагает перегруппировку лигандного окружения с образованием дополнительных мостиковых CO лигандов.

Гексаядерный кластерный комплекс  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)]$  [101] взаимодействует с GaCp\* с образованием двух продуктов:  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{13}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)(\mu_3\text{-GaCp}^*)]$  и  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{13}(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2)(\mu_3\text{-GaCp}^*)_2]$ .

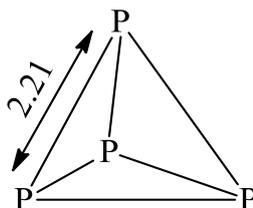


**Рис. 59.** Взаимодействие  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)]$  с  $\text{GaCp}^*$  и реакция  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{13}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)(\mu_3\text{-GaCp}^*)]$  с  $\text{CO}$

Первый представляет собой октаэдр  $\{\text{Rh}_6\}$ , к одной из граней которого координируется фрагмент  $\text{GaCp}^*$ , а к противоположному ребру  $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2$  за счет атома фосфора и алкенового фрагмента. Во втором продукте фосфиновый лиганд занимает вершину октаэдра, связываясь за счет атома фосфора, а фрагменты  $\text{GaCp}^*$  координируются к противоположным граням с противоположной стороны от аксиальной плоскости. Хемилабильное поведение винилфосфинового лиганда было подтверждено путем взаимодействия  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{13}(\mu, \kappa^3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)(\mu_3\text{-GaCp}^*)]$  с  $\text{CO}$  в растворе  $\text{CDCl}_3$ , которое приводит к установлению равновесия (рис. 59).

## 1.2. Комплексные соединения с белым фосфором

Элементный фосфор существует в виде двух наиболее распространенных аллотропных модификаций: красного и белого. Первый представляет собой полимерную слоистую структуру и является малореакционноспособным. Молекула белого фосфора имеет форму тетраэдра  $\text{P}_4$ , длина связи между атомами в котором составляет  $2.21 \text{ \AA}$  (рис. 60).



**Рис. 60.** Строение молекулы  $\text{P}_4$

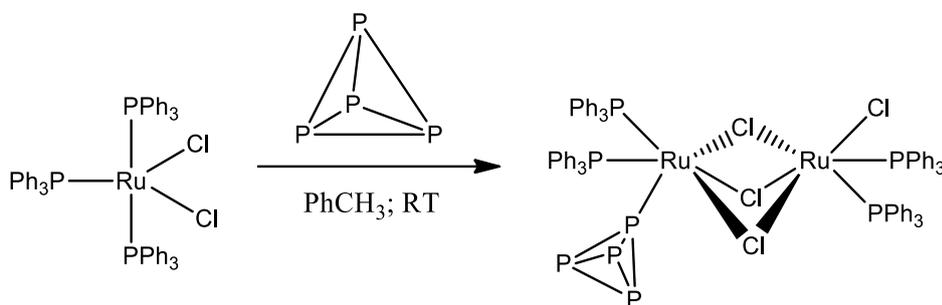
За последние 30 лет наблюдался значительный прогресс в химии фосфорсодержащих соединений, во многом связанный с развитием координационной химии белого фосфо-

ра. Важным аспектом в развитии данного направления является установление строения образующихся при координации фосфорного фрагмента к металлоцентру компонентов и исследование их поведения в процессе дальнейшей трансформации, приводящей к образованию наиболее устойчивых продуктов.

В данном разделе обзора внимание будет сконцентрировано на координационных соединениях металлов платиновой группы.

### 1.2.1. Соединения Ru, Os

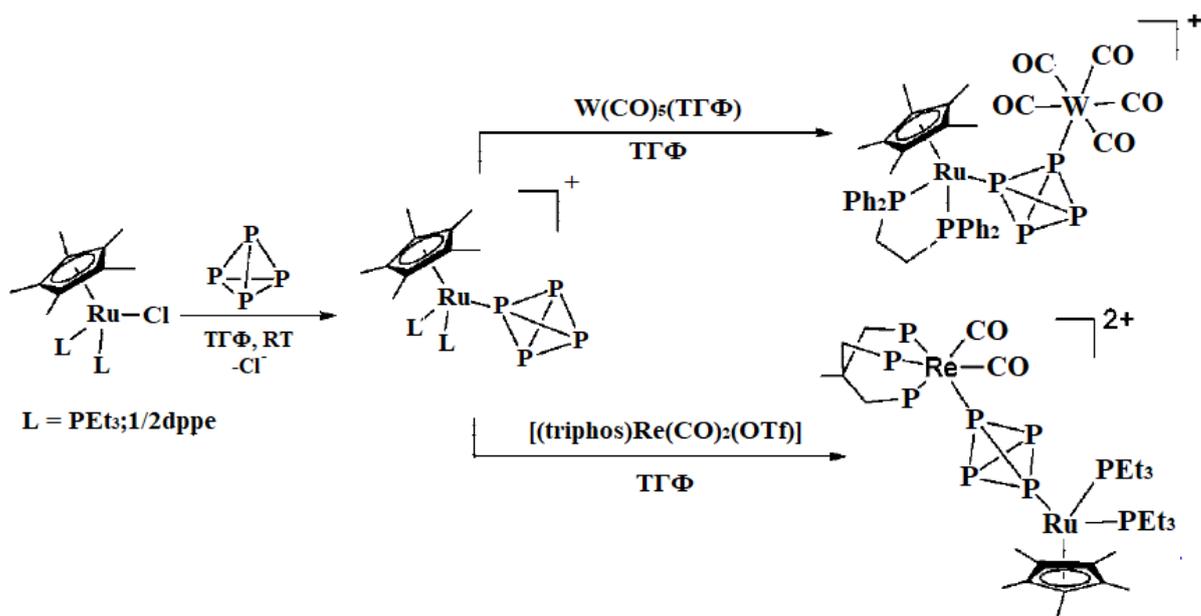
Первый комплекс рутения, содержащий координированный по  $\eta^1$ -типу фрагмент  $P_4$ ,  $[(PPh_3)_2ClRu](\mu-Cl)_3[Ru(PPh_3)_2(\eta^1-P_4)]$  был синтезирован из  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$  [102] по схеме (рис. 61).



**Рис. 61.** Получение  $[(PPh_3)_2ClRu](\mu-Cl)_3[Ru(PPh_3)_2(\eta^1-P_4)]$

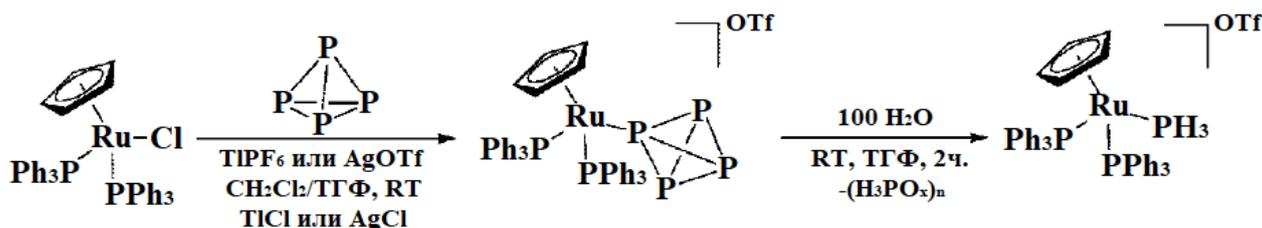
При образовании данного соединения происходит замещение трифенилфосфина с последующей димеризацией в биметаллический комплекс. Комплекс является высокочувствительным по отношению к воздействию воздуха и света. Его строение было исследовано методом  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии, с помощью которой было показано октаэдрическое окружение двух атомов рутения и сохранение тетраэдрической геометрии для фрагмента  $P_4$ .

Существуют примеры взаимодействия координационных соединений рутения с лигандами циклопентадиенильного типа ( $Cr$  и  $Cr^*$ ) с белым фосфором [103]. Реакция  $[Ru(Cr^*)(phos)_2Cl]$  ( $phos = PEt_3, 1/2dppe$ ) с  $P_4$  приводит к замещению хлоридного лиганда с образованием катионных комплексов  $[Ru(Cr^*)(phos)_2(\eta^1-P_4)]^+$  ( $phos = PEt_3, 1/2dppe$ ), которые, реагируя с  $[W(CO)_5(ТГФ)]$  и  $[Re(triphos)(CO)_2(OTf)]$  ( $triphos = CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ ), дают биядерные гетерометаллические соединения, в которых  $P_4$  фрагмент выступает в качестве мостикового лиганда (рис. 62).



**Рис. 62.** Получение  $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{phos})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  и его взаимодействие с  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{TГФ})]$  и  $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_2(\text{OTf})]$

Использование комплекса  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{phos})_2\text{Cl}]$  ( $\text{phos} = \text{PPh}_3, 1/2\text{dppe}$ ) приводит к координации  $\text{P}_4$  только при добавлении реагента, элиминирующего хлоридный лиганд ( $\text{TPF}_6$  или  $\text{AgOTf}$ ) с образованием  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{phos})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  ( $\text{phos} = \text{PPh}_3, 1/2\text{dppe}$ ) [104]. Гидролиз  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  в присутствии избытка  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к разрушению тетраэдрического фрагмента  $\text{P}_4$  с образованием  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$  и осадка, содержащего смесь полимерных неорганических фосфорсодержащих кислот в промежуточных степенях окисления фосфора (рис. 63).

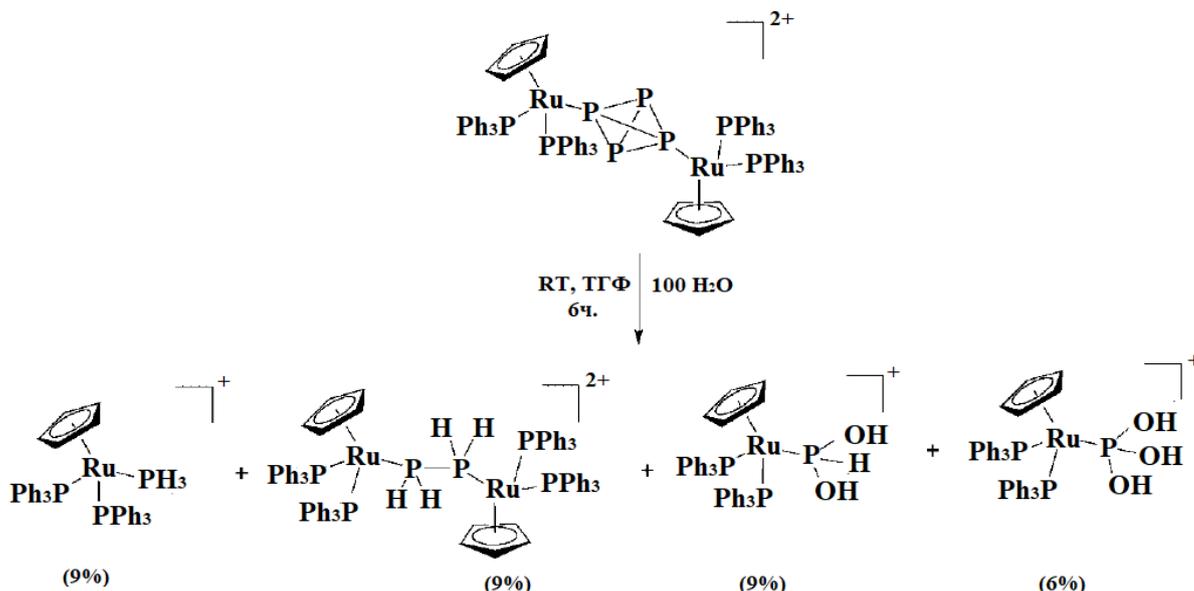


**Рис. 63.** Получение  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  и его гидролиз

Комплекс  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$  был охарактеризован методами ЯМР и РСА. Он также может быть получен путем прямого взаимодействия металлокомплекса  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{phos})_2\text{Cl}]$  с газообразным  $\text{PH}_3$ . Гидролиз  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  приводит к образованию смеси продуктов, в которой помимо  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})(\text{PH}_3)]^+$  присутствует  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})\{\text{P}(\text{OH})_3\}]^+$ , содержащий таутомерную форму фосфористой кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) в качестве монодентатного лиганда [105] и  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})\{\text{PH}(\text{OH})_2\}]^+$ , где лигандом является таутомерная форма фосфорноватистой кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ). Похожие ком-

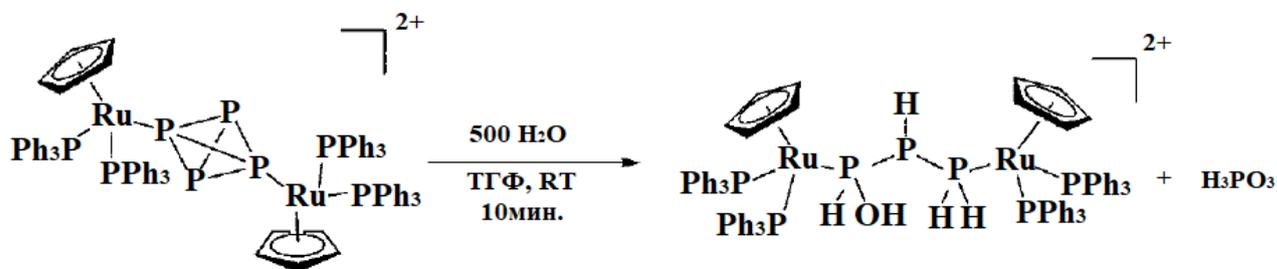
плексы образуются при добавлении  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  к  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  в растворе ТГФ, в случае избытка кислот наблюдается замещение одного из лигандов  $\text{PPh}_3$  с образованием  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OH})_3\}_2]^+$  и  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{PH}(\text{OH})_2\}_2]^+$ , соответственно.

Реакция между  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  и  $\text{P}_4$  в соотношении 2:1 в присутствии  $\text{AgOTf}$  дает биядерный комплекс  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)](\text{OTf})_2$  с мостиковым  $\text{P}_4$  лигандом. Гидролиз данного соединения помимо тех же продуктов, что образуются при добавлении воды к  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$ , приводит к образованию  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_2\text{H}_4)]^{2+}$ , содержащему в виде лиганда молекулу  $\text{P}_2\text{H}_4$ , которая в свободном виде неустойчива и разлагается при температуре выше  $-30^\circ\text{C}$  (рис. 64) [106].



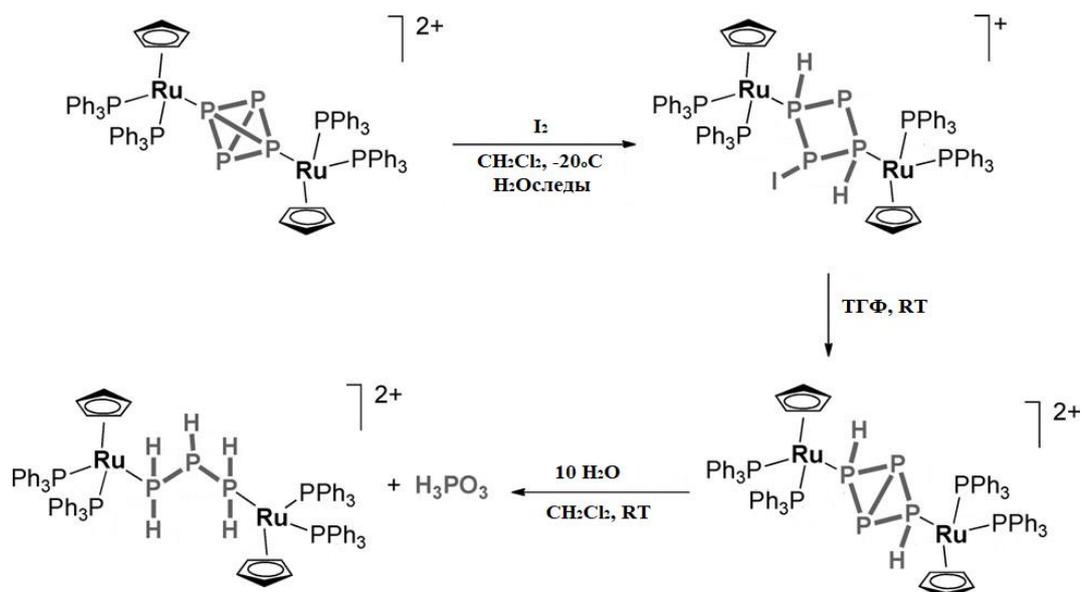
**Рис. 64.** Гидролиз  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]^{2+}$  с образованием  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_2\text{H}_4)]^{2+}$

Добавление 500 эквивалентов  $\text{H}_2\text{O}$  к  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)](\text{OTf})_2$  приводит к образованию  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-PH}(\text{OH})\text{P}(\text{H})\text{PH}_2)](\text{OTf})_2$  с мостиковым фрагментом из трех атомов фосфора (1-гидрокситрифосфан) [107,108] (рис. 65).



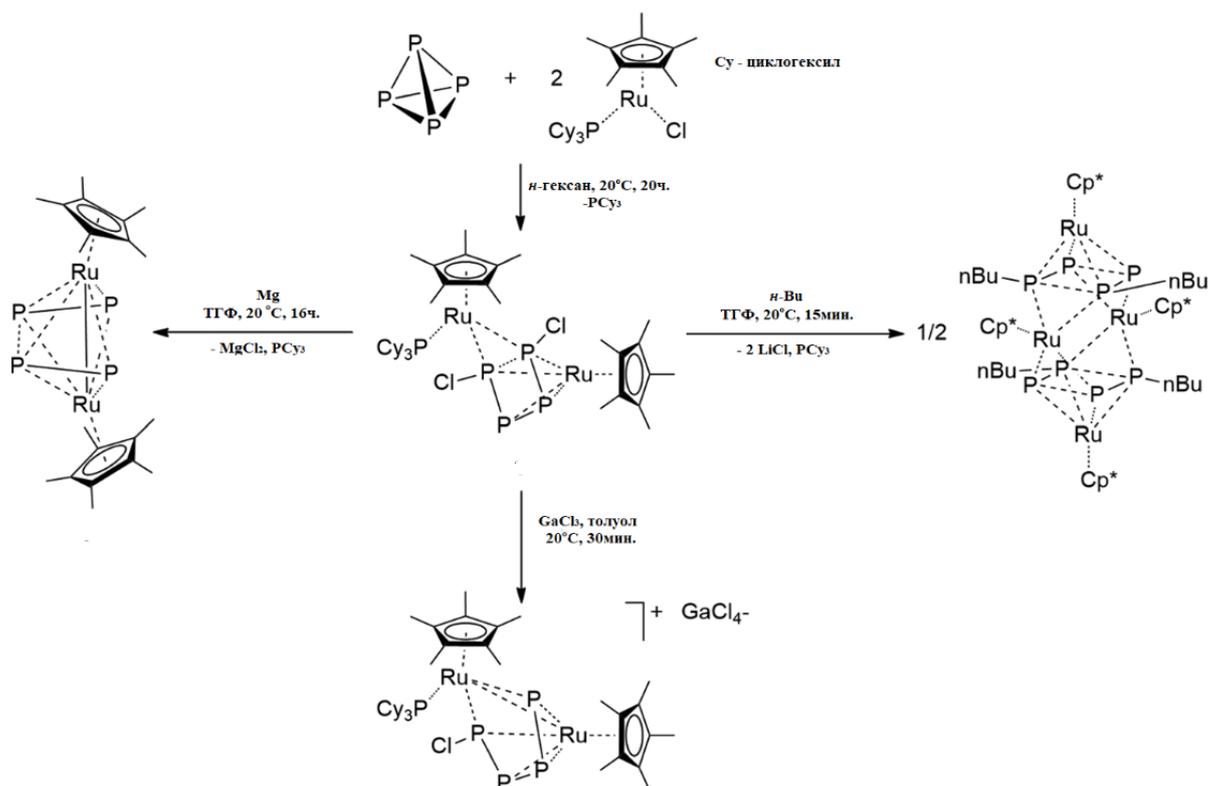
**Рис. 65.** Гидролиз  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]^{2+}$  с образованием  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-PH}(\text{OH})\text{P}(\text{H})\text{PH}_2)]^{2+}$





**Рис. 67.** Получение  $[\{CpRu(PPh_3)_2\}_2(\mu_{1:3},\eta^{1:1}-P_4H_2I)]^+$  с последующим гидролизом и образованием  $[\{CpRu(PPh_3)_2\}_2\{\mu_{1:3},\eta^{1:1}-P_4H_2\}]^{2+}$

Взаимодействие  $[RuCl(Cp^*)(PCy_3)]$  (Cy - циклогексил) в н-гексане с белым фосфором дает биядерный продукт  $[Ru(Cp^*)(PCy_3)(\mu_2,\eta^{2:4}-P_4Cl_2)Ru(Cp^*)]$  [110].



**Рис. 68.** Получение  $[Ru(Cp^*)(PCy_3)(\mu_2,\eta^{2:4}-P_4Cl_2)Ru(Cp^*)]$  и его реакции с Mg, n-BuLi и  $GaCl_3$

Рентгеноструктурный анализ этого соединения показал наличие мостикового лиганда  $P_4Cl_2$ . В процессе реакции формально происходит разрыв двух связей в тетраэдре  $P_4$  и

окислительное внедрение фосфорного фрагмента по связи Ru-Cl. Молекула P<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> наилучшим образом описывается как Cl-P=P=P-Cl, в которой близкие значения длин связей (~ 2.16-2.17 Å) между атомами фосфора достигаются за счет высокой степени делокализации π-электронов. <sup>31</sup>P ЯМР спектр свидетельствует о неэквивалентности всех фосфорных атомов. Реакция [Ru(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:4</sup>-P<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)Ru(Cp\*)] с GaCl<sub>3</sub> приводит к комплексу [Ru(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:4</sup>-P<sub>4</sub>Cl)Ru(Cp\*)][GaCl<sub>4</sub>], в котором сокращается расстояние между атомами металла, как следствие возникают большие стерические затруднения между лигандами Cp\*. Это делает данное соединение неустойчивым, и оно превращается в [Ru(Cp\*)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ru(Cp\*)], который также можно получить восстановлением [Ru(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:4</sup>-P<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)Ru(Cp\*)] металлическим магнием. В этом комплексе плоский фрагмент P<sub>4</sub> находится в окружении групп Ru(Cp\*). Добавление n-BuLi к [Ru(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:4</sup>-P<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)Ru(Cp\*)] позволяет получить комплекс [(RuCp\*)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>,η<sup>2:2:4</sup>-P<sub>4</sub>-n-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] с плоским фосфорорганическим лигандом P<sub>4</sub>-n-Bu<sub>2</sub>, являющимся мостиком между металлическими центрами (рис. 68). Использование бромсодержащего комплекса [RuBr(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)] в качестве исходного соединения приводит к образованию [Ru(Cp\*)(PCy<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:4</sup>-P<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>)Ru(Cp\*)], строение которого схоже с хлоридным.

В работе [111] сообщается о получении водорастворимого комплекса [CpRu(TPPMS)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-P<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (TPPMS - Ph<sub>2</sub>P(м-С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na)), который образуется путем взаимодействия [CpRu(TPPMS)<sub>2</sub>Cl] с одним эквивалентом P<sub>4</sub> в присутствии хлорид-элиминирующего агента (рис. 69).

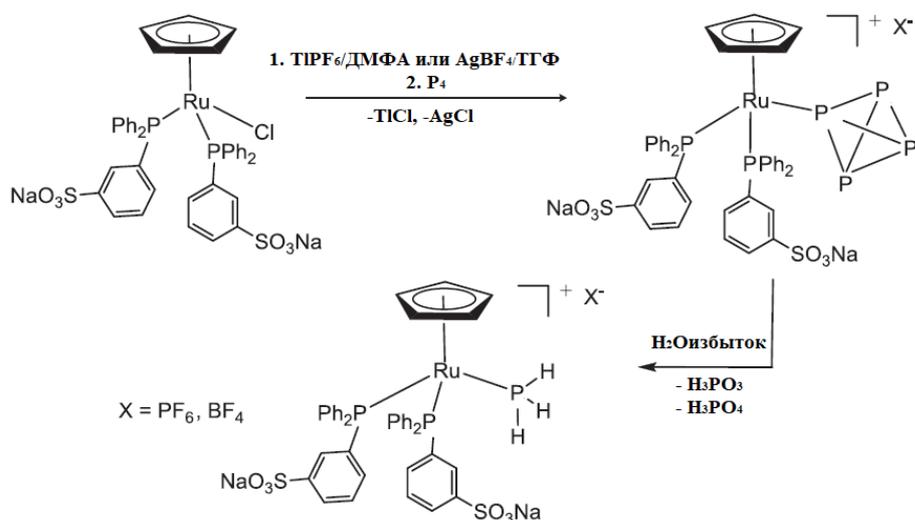


Рис. 69. Получение и гидролиз [CpRu(TPPMS)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-P<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>

Данное соединение хорошо растворимо в полярных средах, таких как метанол и ДМФА. При добавлении к  $[\text{CpRu}(\text{TPPMS})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  100-кратного избытка  $\text{H}_2\text{O}$  в метаноле происходит гидролиз, приводящий к образованию  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (31%),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (31%) и  $[\text{CpRu}(\text{TPPMS})_2(\text{PH}_3)]^+$  (24%). Главным продуктом гидролиза в среде ДМФА является  $[\text{CpRu}(\text{TPPMS})_2(\text{PH}_3)]^+$ . Кинетические исследования процесса гидролиза  $[\text{CpRu}(\text{TPPMS})_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  в ДМФА выявили следующие параметры  $\Delta G^\ddagger = 95.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (при 298 К) и  $\Delta S^\ddagger = -262.0 \pm 1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Высокое отрицательное значение энтропии активации указывает на ассоциативный механизм реакции.

Комплекс  $[\text{Os}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  был получен по аналогичной методике для схожего соединения рутения [112] и имеет близкие с ним свойства, давая при гидролизе смесь неорганических фосфорсодержащих кислот, а также комплексы  $[\text{CpOs}(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]^+$  и  $[\text{CpOs}(\text{PPh}_3)_2\{\text{P}(\text{OH})_3\}]^+$ . Взаимодействие  $[\text{Os}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  с  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  приводит к образованию гетерометаллического биядерного соединения с мостиковым фрагментом  $\text{P}_4$   $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{CpOs}(\text{PPh}_3)_2\}(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]^{2+}$  (рис. 70), гидролиз которого дает схожий с дирутенивым комплексом результат.

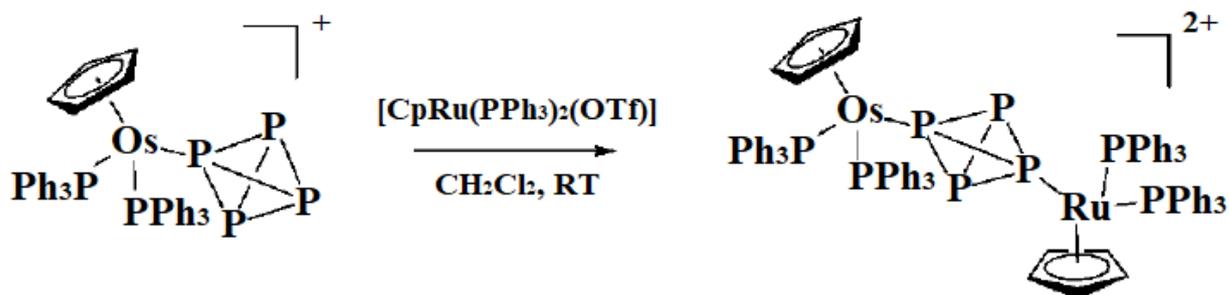


Рис. 70. Образование  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}\{\text{CpOs}(\text{PPh}_3)_2\}(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]^{2+}$

### 1.2.2. Соединения Rh, Ir

Первыми синтезированными и детально охарактеризованными соединениями родия, содержащими координированный тетрафосфорный фрагмент, являются комплексы  $[\text{Rh}(\text{L})_2(\eta^2\text{-P}_4)\text{Cl}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{P}(\text{п-Tol})_3, \text{P}(\text{м-Tol})_3$ ), которые образуются в реакции белого фосфора с  $[\text{Rh}(\text{ER}_3)_3\text{Cl}]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{R} = \text{Ph}, \text{п-Tos}, \text{о-Tos}$ ) (рис. 71) [113].

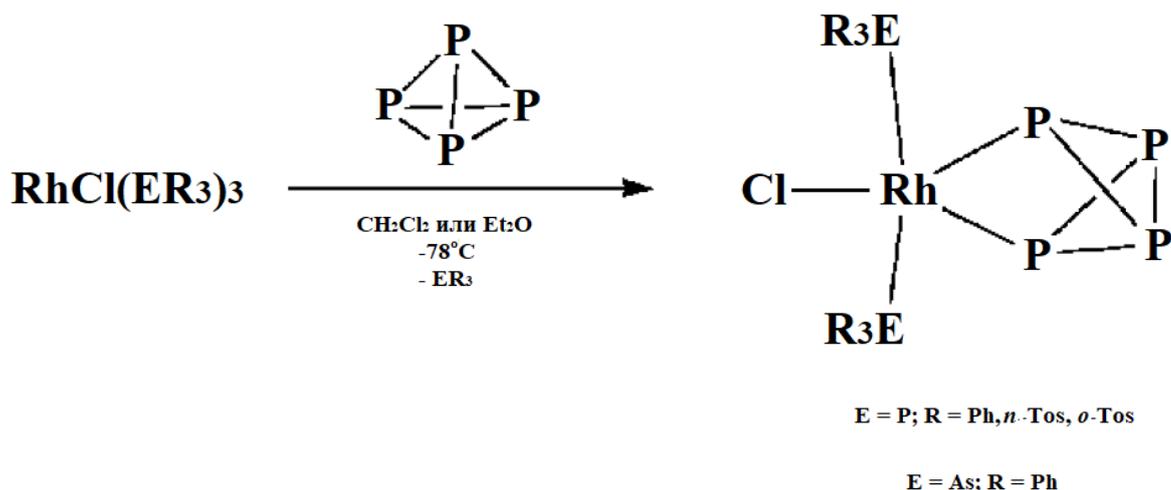


Рис. 71. Реакция  $[\text{Rh(ER}_3)_3\text{Cl}]$  с  $\text{P}_4$

В тетрафосфорном фрагменте присутствуют две неэквивалентные между собой пары атомов, координированных и некоординированных к металлуцентру. Квантово-химические расчеты [114] показали, что корректно рассматривать тетрафосфорный лиганд как дианион  $\text{P}_4^{2-}$  (производное тетрафосфобикарбодутана).

Взаимодействие комплексов  $[\text{Rh(C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$  и  $[\text{Ir(CO)(PPh}_3)_2\text{Cl}]$  с  $\text{P}_4$  в присутствии triphos ( $\text{triphos} = \text{MeC(CH}_2\text{PPh}_3)_3$ ) приводит к образованию  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) [115]. Эти соединения реагируют с аквакомплексом  $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ , давая биядерные парамагнитные комплексы  $[\{(\text{triphos})\text{Co}(\mu, \eta^{3:3}\text{-cyclo-P}_3)\text{M}(\text{triphos})\}]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) (рис. 72).

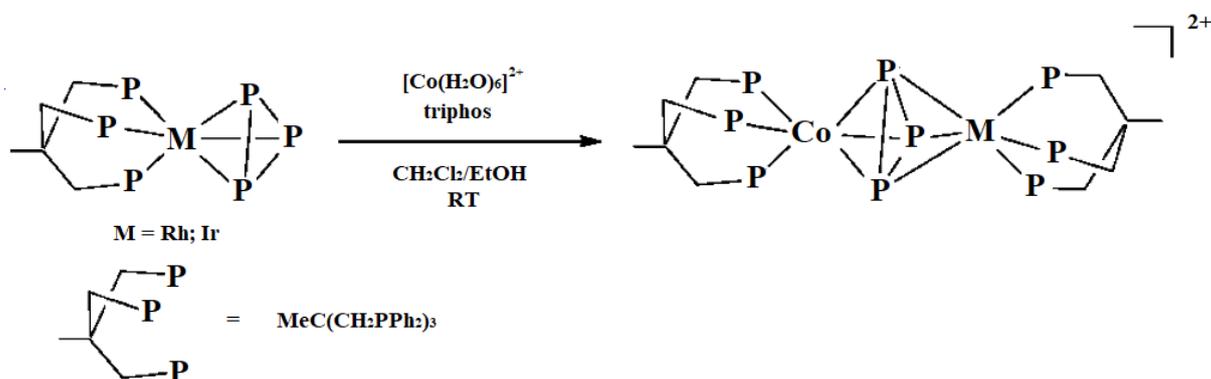
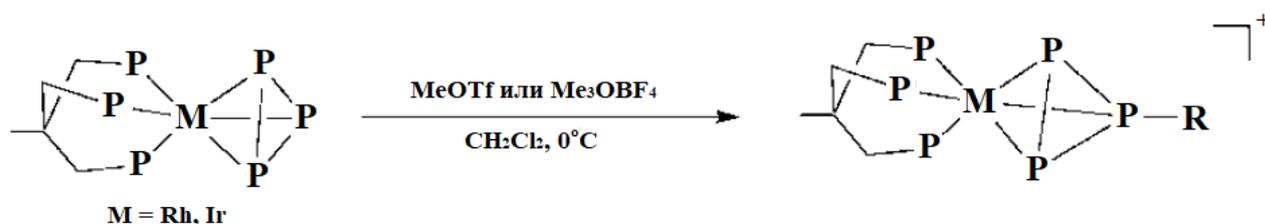


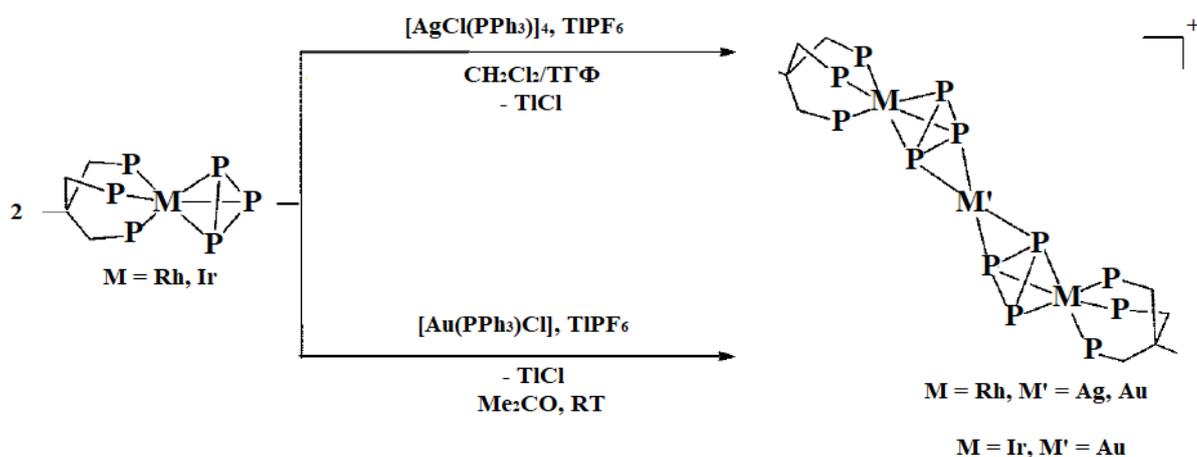
Рис. 72. Получение  $[\{(\text{triphos})\text{Co}(\mu, \eta^{3:3}\text{-cyclo-P}_3)\text{M}(\text{triphos})\}]^{2+}$

При взаимодействии  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) с  $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$  или  $\text{MeOTf}$  образуются метилтрифосфириновые комплексы  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-MeP}_3)]^+$  (рис. 73) [116].



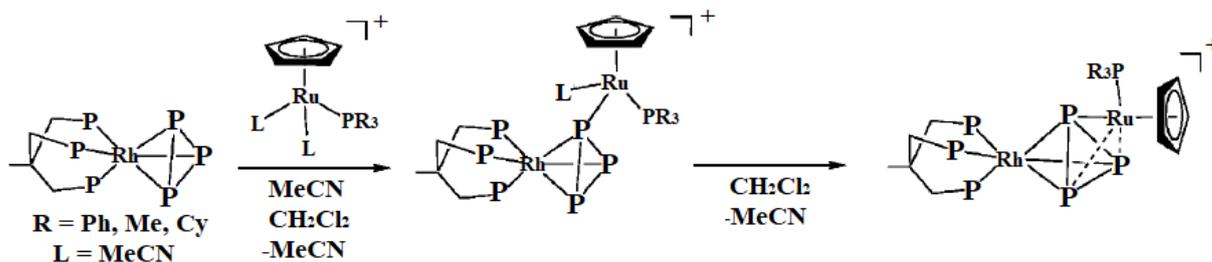
**Рис. 73.** Взаимодействие  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  с  $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4/\text{MeOTf}$

Трехъядерный комплекс  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}(\mu, \eta^{3:2}\text{-cyclo-P}_3)\}_2\text{Ag}]^+$  образуется при обработке двух эквивалентов  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)] \text{AgOTf}$  или  $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_2]_4$ . Аналогичные комплексы золота синтезируются из  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  (M = Rh, Ir) и  $[\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3$ ) или  $[\text{AuCl}(\text{diphos})]_2$  (diphos = dppe, dmppe) (рис. 74) [117]. В этих соединениях два блока  $\{(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)\}$  соединены через атом золота или серебра.



**Рис. 74.** Получение  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}(\mu, \eta^{3:2}\text{-cyclo-P}_3)\}_2\text{Ag}]^+$  и  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}(\mu, \eta^{3:2}\text{-cyclo-P}_3)\}_2\text{Au}]^+$

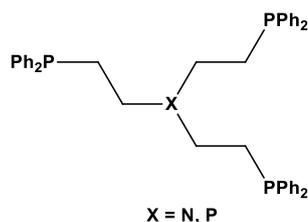
Комплекс  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  реагирует с  $[\text{CpRu}(\text{PR}_3)(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  (R = Me, Ph, Cy), давая биметаллические соединения  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1}\text{-P}_3)\{\text{CpRu}(\text{PR}_3)(\text{MeCN})\}]\text{PF}_6$  (R = Me, Ph, Cy) [118]. В растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  соединения с R = Ph, Cy теряют координированный  $\text{CH}_3\text{CN}$ , при этом блок  $\{\text{CpRu}(\text{PR}_3)\}$  дополнительно связывается с фосфорным фрагментом, давая  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1,1'}\text{-cyclo-P}_3)\{\text{CpRu}(\text{PR}_3)\}]\text{PF}_6$  (рис. 75).



**Рис. 75.** Получение  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1}\text{-P}_3)\{\text{CpRu}(\text{PR}_3)(\text{MeCN})\}]\text{PF}_6$  и их превращение в  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1,1'}\text{-cyclo-P}_3)\{\text{CpRu}(\text{PR}_3)\}]\text{PF}_6$

Реакция  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-cyclo-P}_3)]$  с карбонильными комплексами вольфрама приводит к  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1}\text{-cyclo-P}_3)\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  и  $[\{(\text{triphos})\text{Rh}\}(\mu, \eta^{3:1}\text{-cyclo-P}_3)\{\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\}]$ . В этих соединениях блок  $\{(\text{triphos})\text{Rh}\}$  вращается вокруг оси  $C_3$  [119].

Различные донорные атомы в тетрадентатных лигандах  $\text{PP}_3$  ( $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) и  $\text{NP}_3$  ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) (рис. 76) [120] оказывают влияние на топологию  $\text{P}_4$  фрагмента в комплексах  $[(\text{XP}_3)\text{Rh}(\eta^1\text{-P}_4)]^+$  ( $\text{X} = \text{P, N}$ ).



**Рис. 76.** Строение  $\text{NP}_3$  и  $\text{PP}_3$

В случае  $\text{PP}_3$  ( $\text{Rh(I)}$ ) образуется комплекс с  $\eta^1\text{-P}_4$  фрагментом тригонально бипирамидального строения, а для  $\text{NP}_3$  ( $\text{Rh(III)}$ ) - октаэдрический с  $\eta^2$ -координацией тетрафосфорного фрагмента (рис. 77). Оба соединения являются термически нестабильными и разлагаются при температуре выше  $10^\circ\text{C}$  и  $-20^\circ\text{C}$  для  $\text{NP}_3$  и  $\text{PP}_3$ , соответственно.

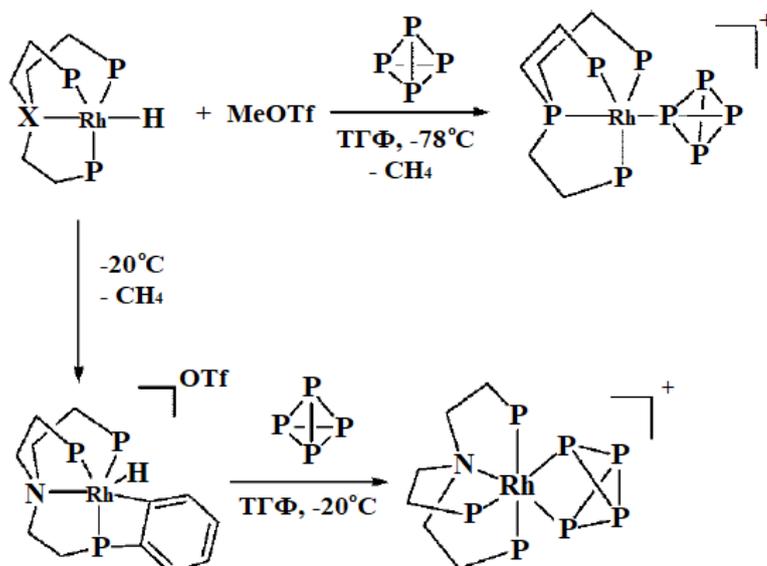
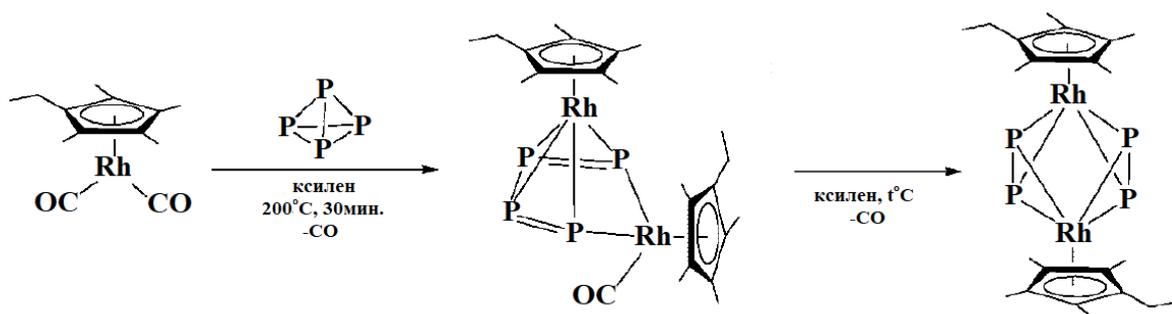


Рис. 77. Различная топология {P<sub>4</sub>} фрагмента для PP<sub>3</sub> и PN<sub>3</sub>

Реакция гидридного комплекса [(triphos)RhH<sub>3</sub>] с P<sub>4</sub> в растворе ТГФ приводит к образованию [(triphos)Rh(η<sup>1:2</sup>-HP<sub>4</sub>)], который реагирует с H<sub>2</sub>, образуя [(triphos)Rh(η<sup>3</sup>-cyclo-P<sub>3</sub>)] вместе с PH<sub>3</sub> [121]. Взаимодействие этиленовых комплексов [(triphos)RhR(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (R = H, Me, Et, Ph) с P<sub>4</sub> в ТГФ при -20°C приводит к соединениям [(triphos)Rh(η<sup>2:1</sup>-P<sub>4</sub>R)] (R = Me, Et, Ph), в которых фрагмент {P<sub>4</sub>R} донирует 6 электронов. В данных условиях [(triphos)Rh(η<sup>1:2</sup>-HP<sub>4</sub>)] не образуется, вместо этого происходит встраивание этиленового фрагмента по связи Rh-H, с последующей миграцией этильной группы, что дает [(triphos)Rh(η<sup>2:1</sup>-P<sub>4</sub>Et)]. Эти соединения демонстрируют высокую реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам. В частности, взаимодействие с MeOTf и HBF<sub>4</sub> обеспечивает образование катионных комплексов [(triphos)Rh(η<sup>1:2</sup>-P<sub>4</sub>RR')]<sup>+</sup> (R = Me, Et, Ph; R' = H, Me). Структурные исследования [(triphos)Rh{(η<sup>2:1</sup>-P<sub>3</sub>PPh(Me))}]OTf показали, что имеет место тригонально-бипирамидальное окружение металлоцентра.

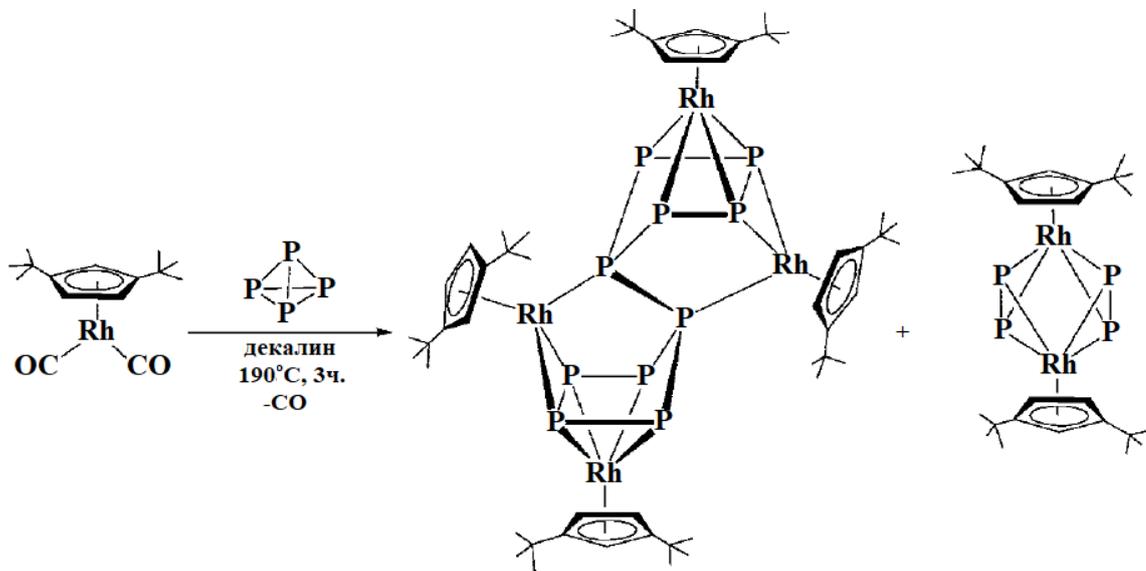
Взаимодействие [Cp<sup>Et</sup>Rh(CO)<sub>2</sub>] с P<sub>4</sub> в растворе ксилола при 200°C приводит к формированию металлотетрафосфоциклопентадиеновой системы комплекса [(Cp<sup>Et</sup>Rh)(μ,η<sup>4:2</sup>-P=P-P=P){Rh(CO)Cp<sup>Et</sup>}], который постепенно разлагается с образованием [{Cp<sup>Et</sup>Rh}<sub>2</sub>(μ,η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (рис. 78) [122].



**Рис. 78.** Формирование и последующая трансформация  $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})(\mu, \eta^{4:2}\text{-P=P-P=P})\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cp}^{\text{Et}}\}]$

Разделения двух этих соединений удалось достичь хроматографическим путем. Структурные исследования показали плоское строение тетрафосфорного фрагмента в  $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh})(\mu, \eta^{4:2}\text{-P=P-P=P})\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cp}^{\text{Et}}\}]$ , с практически равными межатомными расстояниями P-P (2.15-2.16 Å) в нем. Структура  $[\{\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Rh}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$  представляет собой би-ядерный сэндвичевый комплекс с двумя 4-х электронными  $\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2$  фрагментами.

При введении в реакцию с белым фосфором комплекса родия с более объемными заместителями в циклопентадиенильном кольце –  $[\text{Cp}''\text{Rh}(\text{CO})_2]$  получается смесь комплексов  $[(\text{Cp}''\text{Rh})_4\text{P}_{10}]$  и  $[\{\text{Cp}''\text{Rh}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$  (рис. 79) [123].



**Рис. 79.** Образование  $[(\text{Cp}''\text{Rh})_4\text{P}_{10}]$  и  $[\{\text{Cp}''\text{Rh}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$

Взаимодействие белого фосфора с  $[\text{Cp}^{\text{Bu}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$  и  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  приводит к образованию соединений  $[\{\text{Cp}^{\text{Bu}}\text{Rh}(\text{CO})\}(\mu_5, \eta^{2:1:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  и  $[\{\text{Cp}^{\text{Bu}}\text{Rh}\}(\mu_5, \eta^{4:1:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  [124], первый из которых, где тетрафосфорный блок представлен в виде конформации ванны, при повышении температуры переходит во второй, в котором  $\{\text{P}_4\}$  представляет собой плоский фрагмент.  $[\text{Cp}''\text{Rh}(\text{CO})_2]$  в анало-

гичной реакции образует  $[\{\text{Cr}''\text{Rh}\}(\mu_4, \eta^{4:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  с более лабильными блоками  $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$  [125,126].

Выше обсуждалось, что реакция  $[(\text{triphos})\text{Rh}_3]$  с  $\text{P}_4$  приводит к образованию  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^{1:2}\text{-HP}_4)]$ . Схожим образом ведет себя и иридиевый комплекс, давая  $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^{1:2}\text{-HP}_4)]$ . [121,127]. В этом случае процесс был изучен более детально, и предполагается следующий механизм: при нагревании  $[(\text{triphos})\text{MH}_2(\text{Et})]$  образуются реакционноспособные формы  $[(\text{triphos})\text{MH}]$ , дальнейшая реакция которых с  $\text{P}_4$  приводит к  $[(\text{triphos})\text{M}(\text{H})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ , где фосфорсодержащий лиганд имеет заряд 2-. Эти комплексы изомеризуются в  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^{1:2}\text{-HP}_4)]$ . Зафиксировать промежуточный продукт  $[(\text{triphos})\text{Ir}(\text{H})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$  удалось только в случае иридия, благодаря его большей кинетической инертности по сравнению с родием. В обоих случаях добавление  $\text{H}_2$  к  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^{1:2}\text{-P}_4\text{H})]$  дает  $[(\text{triphos})\text{M}(\text{cyclo-}\eta^3\text{-P}_3)]$ .

Фото- или термоактивация  $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  в присутствии  $\text{P}_4$  и  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{ТГФ})]$  приводит к смеси комплексов:  $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu_4, \eta^{2:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  [128] с координацией двух атомов тетрафосфорного фрагмента к иридию,  $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu_4, \eta^{2:1:1:1}\text{-}\{(\text{CO})\text{P}_4\})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ , где  $\text{CO}$  группа встраивается между иридием и фосфором и  $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})\}_2(\eta^{2:2:1:1:1}\text{-P}_8)\text{-}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ , в котором сформирована восьмиатомная система из атомов фосфора (рис. 80).

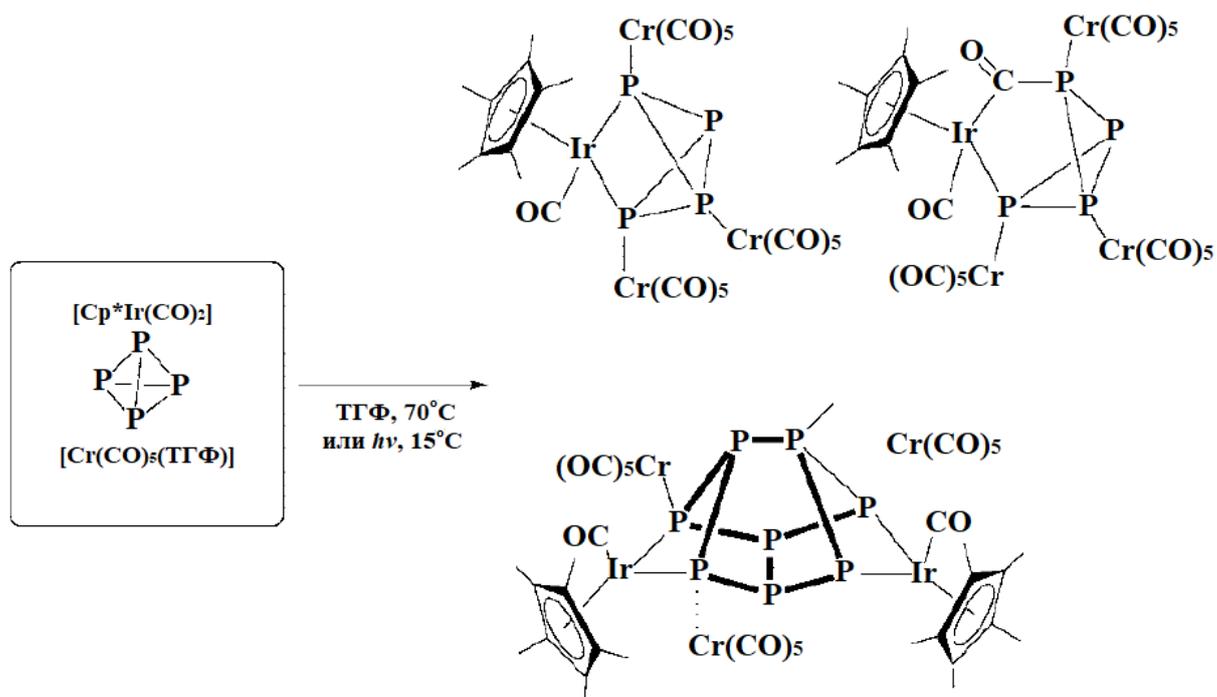
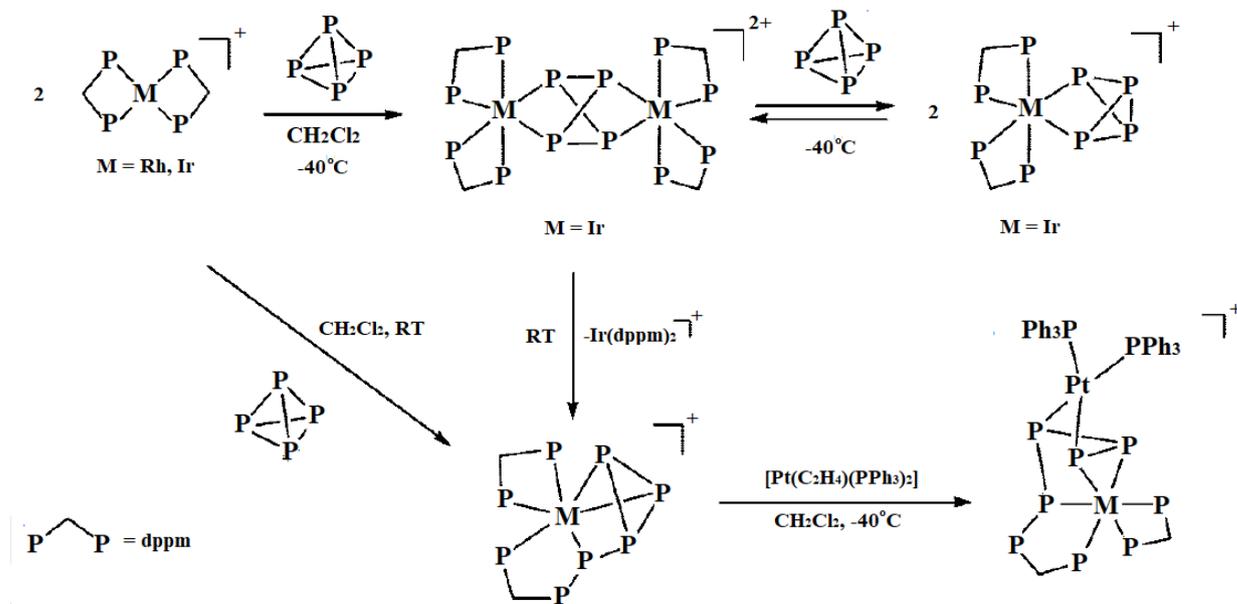


Рис. 80. Реакция комплексов  $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  и  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{ТГФ})]$  с  $\text{P}_4$

Комплексы родия и иридия с дифосфиновым лигандом  $[M(dppm)_2]OTf$  ( $M = Rh, Ir$ ;  $dppm = PPh_2CH_2PPh_2$ ) при взаимодействии с  $P_4$  в растворе  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре образуют соединения  $[M(dppm)(Ph_2PCH_2PPh_2PPPP)]OTf$ , где три атома входящей тетрафосфорной группы координируются к металлу, при этом один атом связывается с P-донорным атомом дифосфинового лиганда, вытесняя его из координационной сферы (рис. 81) [129].

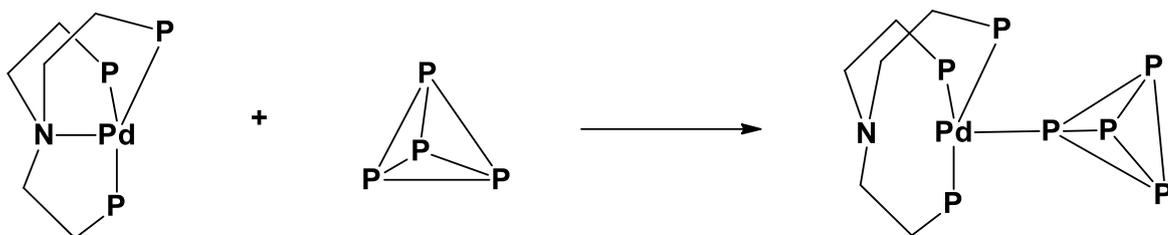


**Рис. 81.** Получение  $[M(dppm)(Ph_2PCH_2PPh_2PPPP)]OTf$  ( $M = Rh, Ir$ ) и их взаимодействие с  $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$

Стадии этой реакции детально изучались для иридиевого комплекса. При  $-40^\circ C$  наблюдается образование промежуточного соединения димерного строения  $[\{Ir(dppm)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_4)]^{2+}$ , которое при повышении температуры переходит в конечный продукт. Комплексы  $[M(dppm)(Ph_2PCH_2PPh_2PPPP)]OTf$  ( $M = Rh, Ir$ ) взаимодействуют с  $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$  при пониженной температуре, при этом происходит селективное внедрение  $\{Pt(PPh_3)_2\}$  фрагмента по P-P связи с образованием  $[M(dppm)(Ph_2PCH_2PPh_2PPPP)\{Pt(PPh_3)_2\}]OTf$ , которые разрушаются с повышением температуры. Добавление к  $[\{Ir(dppm)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_4)]^{2+}$  второго эквивалента  $P_4$  приводит к разрушению димерной структуры и образованию комплекса  $[Ir(dppm)_2(\eta^2-P_4)]^+$ .

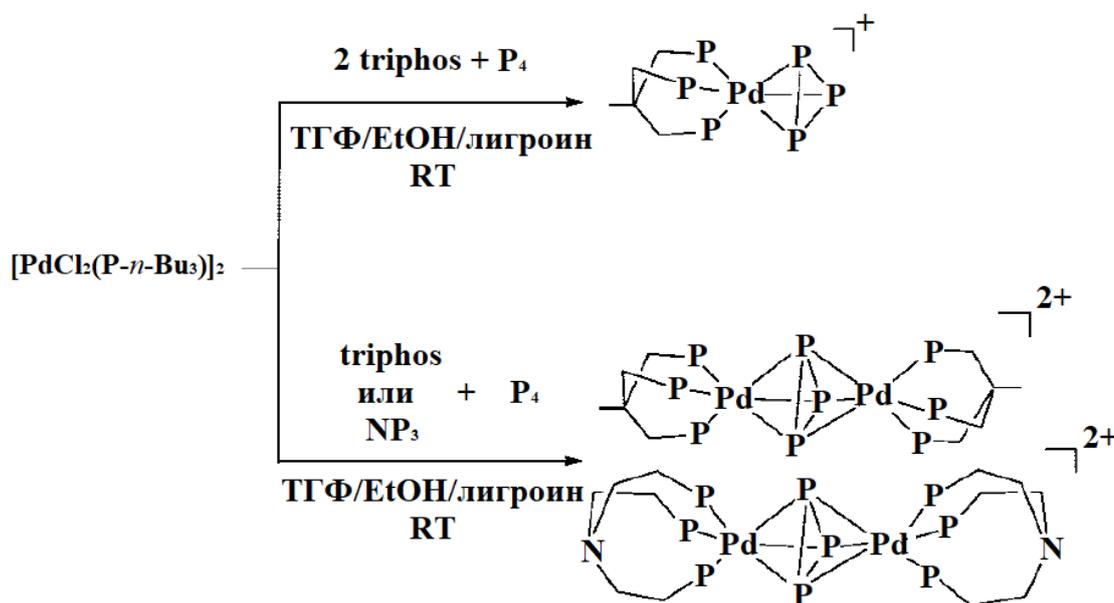
### 1.2.3. Соединения Pd, Pt

Реакция комплекса Pd(0)  $[(\kappa^4-NP_3)Pd]$  с белым фосфором приводит к  $\eta^1$ -координации  $P_4$  фрагмента с образованием  $[(\kappa^3-P,P,P-NP_3)Pd(\eta^1-P_4)]$ , в котором лиганд  $NP_3$  координируется только атомами фосфора (рис. 82) [130].



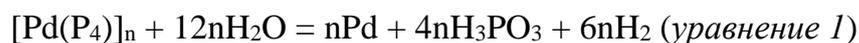
**Рис. 82.** Образование  $[(\kappa^3\text{-P,P,P-NP}_3)\text{Pd}(\eta^1\text{-P}_4)]$

Как и описанные выше благородные металлы 8 и 9 группы, платина и палладий формируют комплексы с фрагментом  $(\eta^3\text{-цикло-P}_3)^-$ , как моноядерные -  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-цикло-P}_3)]\text{BF}_4$ , так и биядерные -  $[\{(\text{tripod})\text{Pd}\}_2(\mu,\eta^3\text{-цикло-P}_3)](\text{BPh}_4)_2$  (tripod = triphos;  $\kappa^3\text{-P,P,P-NP}_3$ ) (рис. 83) [130].



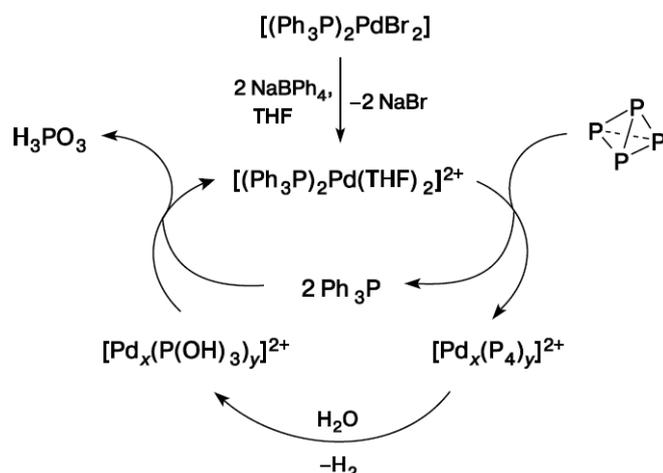
**Рис. 83.** Получение  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-цикло-P}_3)]^+$  и  $[\{(\text{tripod})\text{Pd}\}_2(\mu,\eta^3\text{-цикло-P}_3)]^{2+}$

Введение  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  или  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  в реакцию с  $\text{P}_4$  приводит к формированию фосфидов палладия  $\text{Pd}_x\text{P}_y$  ( $\text{PdP}_2$ ,  $\text{Pd}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Pd}_3\text{P}$ ,  $\text{Pd}_6\text{P}$ ). Данные системы проявляют каталитическую активность в таких восстановительных процессах как гидрирование непредельных углеводородов, нитробензола, бензальдегида, а также в электрохимическом окислении муравьиной кислоты, показывая более высокую активность по сравнению с частицами палладия в отсутствие фосфора [131–134]. В работе [135] сообщается о получении координационного полимера  $[\text{Pd}(\text{P}_4)]_n$ , фосфидов  $\text{Pd}_6\text{P}$  и  $\text{Pd}_3\text{P}_2$  в зависимости от соотношения исходных реагентов ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и  $\text{P}_4$ ). Гидролиз  $[\text{Pd}(\text{P}_4)]_n$ , сопровождающийся выделением  $\text{H}_2$ , приводит к образованию кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$  а также металлического палладия в соответствии с уравнением 1.



Комбинация таких реагентов как  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{P}_4$  позволяет получать трехкомпонентный электрокатализатор  $\text{PdAu-P}$ , представляющий собой сплав  $\text{PdAu}$ , допированный  $\text{P}$ . Катализатор показал высокую активность в процессе окисления метанола [136].

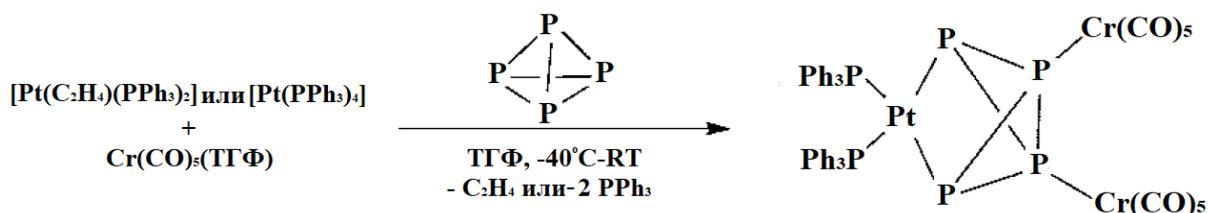
Реакция  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$  с  $\text{P}_4$  в присутствии  $\text{NaBPh}_4$  в растворе ТГФ позволяет селективно получать  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в присутствии воды (рис. 84) [137].



**Рис. 84.** Получение  $\text{H}_3\text{PO}_3$  из  $\text{P}_4$ , катализируемое  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdBr}_2]$

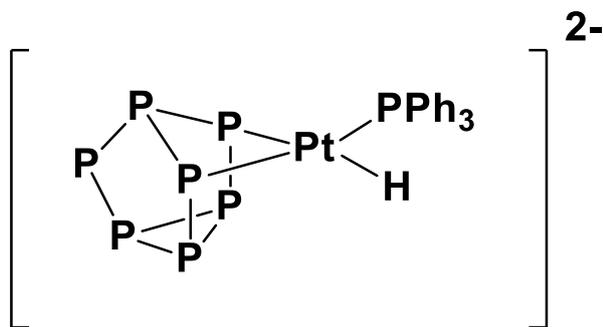
Тетрафенилборат выступает в качестве бромид-элиминирующего агента. Добавление  $\text{P}_4$  к  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{ТГФ})_2]^{2+}$  приводит к образованию нерастворимого осадка комплекса  $[\text{Pd}_x(\text{P}_4)_y]^{2+}$ . Элементный анализ показал, что данный осадок содержит  $\text{P}$  и  $\text{Pd}$  в соотношении 5:2. Введение в систему  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к гидролизу  $[\text{Pd}_x(\text{P}_4)_y]^{2+}$  с выделением  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Данная методология легла в основу запатентованной методики получения фосфористой кислоты [138].

Фрагмент  $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$  встречается в ряде гетерометаллических комплексов, включающих фосфорный фрагмент, являющийся производным  $\text{P}_4$  [139]. Взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  или  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  с белым фосфором и  $\text{Cr}(\text{CO})(\text{ТГФ})$  дает триметаллический комплекс  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ , в котором тетрафосфорный фрагмент имеет строение «бабочки» (рис. 85) [140].



**Рис. 85.** Получение  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$

Реакция  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  с  $\text{K}_3\text{P}_7$  в среде краун-эфира позволила получить соединение состава  $[\text{K}(2,2,2\text{-срут})]_2[\eta^2\text{-P}_7\{\text{PtH}(\text{PPh}_3)\}]$  (рис. 86), в анионную часть которого входит  $\eta^2$ -гептафосфорный фрагмент [141].



**Рис. 86.** Строение аниона  $[\eta^2\text{-P}_7\{\text{PtH}(\text{PPh}_3)\}]^{2-}$

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования

Использованные в работе растворители очищались по стандартным методикам. Фосфино-халькоэфирные лиганды были синтезированы в ИрИХ СО РАН [142]. Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [143],  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [144],  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$ ) [44],  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  [145],  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  [146] и  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  [147] были синтезированы по описанным методикам. Остальные вещества были коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки.

ИК-спектры в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на C, H, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000 Eurovector. Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex CCD, используя Mo-K $\alpha$  излучение ( $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ). Электроспрей-масс-спектры были получены на жидкостном хроматографе – масс-спектрометре фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс  $300\text{--}3000$  а.е.м., в качестве источника ионизации использовали многорежимный источник ионизации (multimode source). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил марки ОСЧ (скорость подачи –  $0,4$  мл/мин). Температура газа-осушителя  $250^\circ\text{C}$ , скорость потока  $5$  л/мин. Температура испарителя  $150^\circ\text{C}$ . Давление на распылителе  $60$  psig (фунты на кв. дюйм). Напряжение на капилляре  $2000\text{В}$ . Напряжение на заряжающем электроде –  $200\text{В}$ . При анализе вводили  $5$  мл раствора анализируемого соединения с концентрацией порядка  $10^{-4}$  г/мл в подвижную фазу. Время записи хроматограммы по общему ионному току  $5$  минут. Спектры ЯМР записывали на спектрометрах Bruker Avance 500 и Bruker Avance 400 при комнатной температуре с использованием в качестве стандартов: ТМС (внутренний) для  $^1\text{H}$  ЯМР,  $85\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  для  $^{31}\text{P}$  ЯМР и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  для  $^{77}\text{Se}$  ЯМР. Электронные спектры поглощения спектры были записаны на спектрофотометре Specord M40, Helios  $\gamma$  в диапазоне  $200\text{--}900$  нм.

Циклические вольтамперные кривые записывались на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrance (Metrohm, Switzerland). Все измерения проводились в трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего стеклоуглеродного электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) электрода сравнения, заполненного раствором KCl ( $C = 3$  М). Растворитель ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) дегазировали продуванием аргона в течение  $1\text{--}2$  мин перед каждой съемкой. Раствор  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $c = 0.1$  М) использова-

ли в качестве электролита. Концентрация исследуемого комплекса – около  $1 \times 10^{-3}$  М. Значения потенциалов ( $E_{1/2}$ ) определялись как  $\frac{1}{2}(E_a + E_c)$ , где  $E_a$  и  $E_c$  – анодные и катодные потенциалы, соответственно.

DFT расчеты были выполнены к.х.н. Ларичевой Ю.А. с использованием программного комплекса Amsterdam Density Functional (ADF2017) [148]. Оптимизация геометрии проводилась при помощи стандартного набора базисных функций TZ2P с применением функционала PBE0. Топологический анализ был осуществлен при помощи соответствующих модулей ADF [149,150]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с использованием аппроксимации нулевого порядка (ZORA) [151]. Влияние растворителя  $\text{CH}_3\text{CN}$  учитывалось с использованием модели экранирования COSMO Conductor [152–154], в качестве радиусов атомных полостей использовались радиусы Ван-дер-Ваальса.

Процедуры, связанные с синтезом всех трех- и четырехъядерных комплексов, представленных в данной работе, изучением каталитической активности в процессе восстановления нитробензола, взаимодействием с белым фосфором проводились в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка.

Часть работы по изучению каталитического восстановления нитробензола в присутствии трехъядерных комплексов (использование газовой хроматографии для анализа продуктов реакции) проводилась д.х.н. Гуциным А.Л. в Институте координационной химии Национального центра научных исследований (Тулуза, Франция).

*Мониторинг методом ГХ.* Нитробензол (10 мкл, 0.097 ммоль), анизол (20 мкл), в качестве внутреннего стандарта, и  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  (3.5 экв.) были добавлены к раствору [1]PF<sub>6</sub> (9.0 мг, 0.0050 ммоль) или [2]PF<sub>6</sub> (8.9 мг, 0.0050 ммоль) в 2 мл дегазированного  $\text{CH}_3\text{CN}$  в инертной атмосфере. Реакционная смесь перемешивалась в течение 2 или 16 часов при комнатной температуре или при 80°C. Далее 5 мл этилацетата было добавлено, и аликовоты анализировались с помощью ГХ.

*Мониторинг методом  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР.* *Холостой эксперимент:* к раствору комплексов [1]PF<sub>6</sub> – [6]PF<sub>6</sub> в 2 мл смеси  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:3 по объему) добавлялся нитробензол (10 мкл, 0.097 ммоль), затем из раствора отбиралась аликовота, которая анализировалась при помощи  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. *Каталитический эксперимент:* к раствору комплексов [1]PF<sub>6</sub> – [6]PF<sub>6</sub> в 2 мл смеси  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:3 по объему) добавлялись нитробензол (10 мкл, 0.097 ммоль) и  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  (67 мкл, 0.34 ммоль). Реакционная смесь

перемешивалась в течение 16 часов, затем из раствора отбиралась аликвота, и проводился анализ с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии.

## 2.2. Синтез комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами

### Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]\text{PF}_6$ ( $[1]\text{PF}_6$ )

Смесь  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (400 мг, 0.32 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(фенилсульфанил)этил]фосфина (PS1) (420 мг, 1.1 ммоль) перемешивалась при кипячении с обратным холодильником в течение 5 часов в 40 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . После охлаждения до комнатной температуры полученная суспензия была упарена досуха. К твердому остатку добавляли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , и нерастворившийся осадок тиомочевины отделяли фильтрованием. Полученный фильтрат наносили на колонку с силикагелем, на которой он промывался  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и элюировался раствором  $\text{KPF}_6$  в ацетоне (10 мг/мл). Элюат упаривали досуха, к твердому остатку добавляли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и нерастворимые в нем неорганические соли отделяли фильтрованием. На полученный раствор был наложен избыток гексана. Твердый осадок промывался гексаном, диэтиловым эфиром и  $\text{CHCl}_3$ , в котором оказался растворимым сопутствующий нейтральный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*]$  ( $[1a]$ ), имеющий коричневую окраску. В результате был получен твердый продукт  $[1]\text{PF}_6$  зеленого цвета. Кристаллы  $[1]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены путем медленного упаривания раствора  $[1]\text{PF}_6$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Выход: 0.21 г. (37%).

Вычислено для  $\text{C}_{72}\text{H}_{81}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{P}_4\text{S}_7$ : С, 48.0; Н, 4.5%. Найдено: С, 47.7; Н, 4.6%.

ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (сл), 3025 (сл), 2953 (ср), 2927 (с), 2858 (ср), 2042 (сл), 1604 (ср), 1495 (ср), 1453 (ср), 1407 (ср), 1272 (сл), 1211 (сл), 1157 (сл), 1072 (сл), 1002 (сл), 958 (сл), 840 (с), 739 (с), 698 (с), 557 (ср), 494 (сл), 444 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.77\text{--}7.48$  (м, 45H, Ph); 2.87–3.02 (м, 6H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.58–2.68 (м, 12H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 1.71–1.79 (м, 18 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) м.д.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 38.6$  (с); -144.6 (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1659$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]^+$ ).

CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ):  $E_{1/2} = -0.44$  В ( $\Delta E = 0.08$  В),  $E_k = -1.2$  В при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

UV-vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 300$  (25 070), 362 (11 250), 642 (570).

Структура [1]PF<sub>6</sub> определена методом РСА: P a = 12.2513(8)Å, b = 12.3807(9)Å, c = 27.167(2)Å, α = 82.994(3)°, β = 89.774(2)°, γ = 77.908(3)°.

Структура [1a] определена методом РСА: C2/c; a = 43.9893(15)Å, b = 16.6109(4)Å, c = 24.8560(9)Å, α = 90°, β = 115.229(2)°, γ = 90°.

### Получение [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> ([2]PF<sub>6</sub>)

Смесь [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(tu)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (380 мг, 0.31 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(пентилсульфанил)этил]фосфина (PS<sub>2</sub>) (400 мг, 1.1 ммоль) перемешивалась при кипячении с обратным холодильником в течение 5 часов в 40 мл CH<sub>3</sub>CN. После охлаждения до комнатной температуры полученная суспензия была упарена досуха. К твердому остатку добавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, и нерастворившийся осадок тиомочевины отделяли фильтрованием. Полученный фильтрат наносили на колонку с силикагелем, на которой он промывался CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и элюировался раствором KPF<sub>6</sub> в ацетоне (10 мг/мл). Элюат упаривали досуха, к твердому остатку добавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и нерастворимые в нем неорганические соли отделяли фильтрованием. На полученный раствор был наложен избыток n-гексана. Твердый осадок промывался n-гексаном, диэтиловым эфиром. В результате был получен твердый кристаллический продукт [2]PF<sub>6</sub> зеленого цвета. Кристаллы [2]PF<sub>6</sub>·0.6CH<sub>3</sub>CN пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены путем медленного упаривания раствора [1]PF<sub>6</sub> в CH<sub>3</sub>CN. Выход: 0.25 г. (52%).

Вычислено для C<sub>69</sub>H<sub>99</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>: C, 46.4; H, 5.6%. Найдено: C, 46.2; H, 5.8%.

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3058 (ср), 3025 (ср), 2912 (ср), 1956 (сл), 1602 (ср), 1578 (сл), 1496 (ср), 1484 (сл), 1454 (ср), 1440 (ср), 1454 (ср), 1408 (ср), 1254 (сл), 1218 (сл), 1188 (сл), 1157 (сл), 1140 (сл), 1072 (сл), 1026 (сл), 1000 (сл), 958 (сл), 908 (сл), 837 (с), 740 (с), 697 (с), 557 (с), 498 (сл), 476 (ср), 447 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CD<sub>3</sub>CN): δ = 6.80–7.48 (м, Ph, 30H); 2.84–2.91 (м, 12H, CH<sub>2</sub>Ph); 2.51–2.59 (м, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P); 2.25 (м, 6H, SCH<sub>2</sub>Bu); 1.69–1.73 (м, 18H, CH<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>); 1.56 (м, 6H, CH<sub>2</sub>Pr); 1.36–1.40 (м, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me); 0.95 (м, 9H, CH<sub>3</sub>) м.д.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>3</sub>CN): δ = 40.6 (с); -144.6 (септет, J<sup>PF</sup> = 706.6 Гц) м.д.

ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): m/z = 1639 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

CV (CH<sub>3</sub>CN, отн. Ag/AgCl): E<sub>1/2</sub> = -0.50 V (ΔE = 0.08 V), E<sub>к</sub> = -1.3 V при скорости развертки потенциала 0.1 V·с<sup>-1</sup>.

UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 286 (15\ 180), 358 (8530), 619 (590)$ .

Структура определена методом PCA: P; a = 14.068(2) Å, b = 17.495(3) Å, c = 17.618(3) Å,  $\alpha = 90.424(3)^\circ$ ,  $\beta = 105.595(3)^\circ$ ,  $\gamma = 99.817(4)^\circ$ .

### Получение [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS3)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> ([3]PF<sub>6</sub>)

Данное соединение было получено аналогично [2]PF<sub>6</sub>. В качестве исходных реагентов были использованы [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(tu)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (520 мг, 0.41 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(пропилсульфанил)этил]фосфин (PS3) (500 мг, 1.4 ммоль). Выход: 0.33 г. (47%).

Вычислено для C<sub>63</sub>H<sub>87</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>: C, 44.5; H, 5.2%. Найдено: C, 44.2; H, 5.5%.

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3060 (ср), 3025 (ср), 2961 (ср), 2928 (ср), 2867 (ср), 1602 (сл), 1528 (сл), 1496 (ср), 1454 (ср), 1404 (с), 1454 (сл), 1410 (ср), 1340 (сл), 1300 (сл), 1209 (сл), 1058 (сл), 1004 (сл), 959 (сл), 908 (сл), 837 (с), 816 (сл), 738 (ср), 698 (ср), 557 (ср), 496 (сл), 455 (сл), 446 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 6.78\text{--}7.54$  (м, 30H, Ph); 2.87–2.95 (м, 12H, CH<sub>2</sub>Ph); 2.40–2.44 (м, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P); 2.20 (м, 6H, SCH<sub>2</sub>Et); 1.90–1.93 (м, 12H, CH<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>); 1.65–1.74 (м, 6H, CH<sub>2</sub>Me); 1.07; (м, 9H, CH<sub>3</sub>) м.д.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 40.4$  (с); -144.6 (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS (+, CH<sub>3</sub>CN): m/z = 1556 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS3)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

CV (CH<sub>3</sub>CN, отн. Ag/AgCl): E<sub>1/2</sub> = -0.51 В ( $\Delta E = 0.08$  В), E<sub>к</sub> = -1.3 В при скорости развертки потенциала 0.1 В·с<sup>-1</sup>.

UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 288 (14\ 220), 356 (8600), 618 (600)$ .

### Получение [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS1)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> ([4]PF<sub>6</sub>)

Смесь [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(tu)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (400 мг, 0.27 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(фенилсульфанил)этил]фосфина (PS1) (350 мг, 0.94 ммоль) перемешивалась при кипячении с обратным холодильником в течение 5 часов в 40 мл CH<sub>3</sub>CN. После охлаждения до комнатной температуры полученная суспензия была упарена досуха. К твердому остатку добавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, и нерастворившийся осадок тиомочевины отделяли фильтрованием. Полученный фильтрат наносили на колонку с силикагелем, на которой он промывался CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и элюировался раствором KPF<sub>6</sub> в ацетоне (10 мг/мл). Элюат упаривали досуха, к твердому остатку добавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и нерастворимые в нем неорганические соли отделяли фильтрованием. На полученный раствор был наложен из-

быток гексана. Твердый осадок промывался гексаном, диэтиловым эфиром. В результате был получен твердый продукт  $[4]PF_6$  бирюзового цвета. Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы ( $[4]PF_6 \cdot 3(CH_3)_2CO$ ) были получены путем медленного упаривания раствора  $[4]PF_6$  в ацетоне. Выход: 0.18 г. (33%).

Вычислено для  $C_{72}H_{81}Cl_3F_6W_3P_4S_7$ : С, 41.8; Н, 3.9%. Найдено: С, 41.5; Н, 4.1%.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3468 (ср), 3369 (ср), 3056 (ср), 3025 (ср), 2924 (ср), 2858 (ср), 2044 (сл), 1952 (сл), 1581 (сл), 1496 (ср), 1485 (ср), 1454 (сл), 1440 (сл), 1407 (сл), 1275 (сл), 1210 (сл), 1157 (сл), 1072 (сл), 1063 (сл), 1026 (с), 1001 (сл), 959 (сл), 909 (сл), 839 (с), 740 (с), 697 (с), 557 (с), 496 (сл), 476 (сл), 461 (сл), 436 (сл).

$^1H$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 6.77-7.48$  (м, 45H, Ph); 2.87–3.03 (м, 6H,  $CH_2S$ ); 2.57–2.70 (м, 12H,  $CH_2Ph$ ); 1.71–1.81: (м, 18H,  $CH_2P$ ) м.д.

$^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 15.7$  (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS (+,  $CH_3CN$ ):  $m/z = 1921$  ( $[W_3S_4Cl_3(PS1)_3]^+$ ).

UV-vis ( $CH_3CN$ )  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 241$  (25 032), 352 (8419), 570 (532).

Структура определена методом PCA: R3c;  $a = 15.7212(7)\text{\AA}$ ,  $b = 15.7212(7)\text{\AA}$ ,  $c = 59.122(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

### Получение $[W_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$ ( $[5]PF_6$ )

Данное соединение было получено аналогично  $[4]PF_6$ . В качестве исходных реагентов были использованы  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$  (400 мг, 0.27 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(пентилсульфанил)этил]фосфин (PS2) (350 мг, 0.94 ммоль). Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы ( $[5]PF_6 \cdot CH_2Cl_2$ ) бирюзового цвета были получены путем наслоения избытка гексана на раствор  $CH_2Cl_2$ . Выход: 0.23 г. (42%).

Вычислено для  $C_{69}H_{99}Cl_3F_6W_3P_4S_7$ : С, 40.4; Н, 4.9%. Найдено: С, 40.1; Н, 5.2%.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3429 (сл), 3061 (ср), 3025 (ср), 3002 (ср), 2954 (ср), 2928 (ср), 2859 (ср), 1602 (ср), 1496 (ср), 1454 (ср) 1408 (ср), 1308 (ср), 1262 (ср), 1210 (ср), 1333 (ср), 1089 (ср), 1072 (ср), 1030 (сл), 960 (ср), 911 (сл), 838 (с), 740 (с), 698 (с), 557 (с), 496 (сл), 437 (сл).

$^1H$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 6.60-7.45$  (м, Ph, 30H); 3.41–3.48 (м, 12H,  $CH_2Ph$ ); 3.18–3.33: (м, 6H,  $SCH_2CH_2P$ ); 2.88: (м, 6H,  $SCH_2Bu$ ); 1.61–1.74: (м, 18H,  $CH_2PCH_2$ ); 1.53: (м, 6H,  $CH_2Pr$ ); 1.31–1.42 (м, 12H,  $(CH_2)_2Me$ ); 0.91: (м, 9H,  $CH_3$ ) м.д.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 16.6$  (с);  $-144.6$  (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS (+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1903$  ( $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS}_2)_3]^+$ ).

UV-vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 214$  (14 873), 255 (8103), 562 (519).

Структура определена методом PCA: P;  $a = 14.2529(8)$  Å,  $b = 17.4818(9)$  Å,  $c = 17.8346(9)$  Å,  $\alpha = 89.934(2)^\circ$ ,  $\beta = 72.574(2)^\circ$ ,  $\gamma = 78.179(2)^\circ$ .

### Получение $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]\text{PF}_6$ ( $[\text{6}]\text{PF}_6$ )

Данное соединение было получено аналогично  $[\text{2}]\text{PF}_6$ . В качестве исходных реагентов были использованы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (400 мг, 0.32 ммоль) и бис(2-фенэтил)[2-(пентилселенил)этил]фосфин (PS3) (610 мг, 1.1 ммоль). Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы ( $[\text{6}]\text{PF}_6$ ) зеленого цвета были получены путем наложения избытка гексана на раствор  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход: 0.23 г. (42%).

Вычислено для  $\text{C}_{69}\text{H}_{99}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{W}_3\text{P}_4\text{S}_7$ : C, 40.4; H, 4.9%. Найдено: C, 40.1; H, 5.2%.

ИК (KBr,  $\text{см}^{-1}$ ): 3359 (ср), 3194 (ср), 3060 (ср), 3025 (ср), 2954 (ср), 2927 (ср), 2857 (ср), 2044 (сл), 1624 (ср), 1603 (ср), 1496 (ср), 1454 (с), 1407 (ср), 1288 (ср), 1208 (ср), 1137 (ср), 1029 (сл), 998 (ср), 957 (сл), 839 (с), 739 (с), 698 (с), 557 (с), 495 (ср), 432 (ср).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.67$ -7.44 (м, 30H, Ph); 2.74-2.87 (м, 12H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 2.40-2.50 (м, 6H,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ); 2.20 (м, 6H,  $\text{SeCH}_2\text{Bu}$ ); 1.68-1.85 (м, 18H,  $\text{CH}_2\text{PCH}_2$ ); 1.54 (м, 6H,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ); 1.33-1.40 (м, 12H,  $(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ ); 0.92 (м, 9H,  $\text{CH}_3$ ) м.д.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 41.5$  (с); 41.4 (с); 40.9 (с); 40.7 (с); 40.6 (с); 40.5 (с);  $-144.6$  (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 40.2$  (с); 40.1 (с); 39.9 (с); 39.7 (с); 39.4 (с); 39.2 (с);  $-144.4$  (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

$^{77}\text{Se}$  (113.63 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 309.7 (с); 308.8 (с); 267.4 (с); 266.6 (с); 264.2 (с); 263.7 (с) м.д.

ESI-MS (+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1903$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]^+$ ).

UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda(\epsilon) = 251$  (14 153  $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), 356 (7274  $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), 633 (413  $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) нм.

Структура определена методом PCA:  $\text{P}_{21}/n$ ;  $a = 15.0505(11)$ Å,  $b = 24.2362(18)$ Å,  $c = 24.6111(16)$ Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.547(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$

### Реакция [1]PF<sub>6</sub>, [2]PF<sub>6</sub> и [3]PF<sub>6</sub> с Bu<sub>4</sub>NCl

Избыток Bu<sub>4</sub>NCl (15 мг, 5.5·10<sup>-5</sup> моль) был добавлен к раствору [X]PF<sub>6</sub> (X = 1-3) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.7 мл, 8.0·10<sup>-3</sup> М). В случае [1]PF<sub>6</sub> наблюдалось визуальное изменение цвета раствора с зеленого на коричневый, для [2]PF<sub>6</sub> и [3]PF<sub>6</sub> подобных изменений не было зафиксировано. Реакционная смесь перемешивалась в течение 24 часов при комнатной температуре, и аликвота анализировалась методом <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии.

[1]PF<sub>6</sub> - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 37.4 (с); 36.6 (с); 36.4 (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

[2]PF<sub>6</sub> - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 39.7 (с); 38.4 (с); 38.2 (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

[3]PF<sub>6</sub> - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 39.5 (с); 34.0 (с); 32.2 (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

### Реакция [4]PF<sub>6</sub> и [5]PF<sub>6</sub> с Bu<sub>4</sub>NCl

Избыток Bu<sub>4</sub>NCl (15 мг, 5.5·10<sup>-5</sup> моль) был добавлен к раствору [X]PF<sub>6</sub> (X = 4, 5) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.7 мл, 8.0·10<sup>-3</sup> М). Визуальных изменений окраски раствора не наблюдалось. Реакционная смесь перемешивалась в течение 24 часов при комнатной температуре и аликвоты анализировались методом <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии непосредственно после добавления, через 3 и 24 часа.

[4]PF<sub>6</sub> - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 15.7 (с); 12.9 (с); 12.7 (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

[5]PF<sub>6</sub> - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202.46 МГц, 298 К, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 16.6 (с); -144.6 (септет,  $J^{PF} = 706.6$  Гц) м.д.

## 2.3. Синтез и реакции гетерометаллических кубановых комплексов {Mo<sub>3</sub>M'S<sub>4</sub>} (M' = Pd, Pt)

### Получение [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (7)

Смесь [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (200 мг, 0.13 ммоль) и Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (70 мг, 0.068 ммоль) перемешивалась в 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 24 часов. Наслоение на полученный раствор избытка н-гексана привело к получению твердого продукта **7**, который был промыт н-гексаном и диэтиловым эфиром. Выход: 0.13 г. (54%).

Вычислено для  $C_{71}H_{86}Cl_3F_6Mo_3N_6OPdS_4$ : C, 47.0; H, 4.8; N, 4.6%. Найдено: C, 46.7; H, 4.4; N, 5.0%.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3395 (сл), 3158 (сп), 3123 (сп), 2960 (с), 2903 (с), 2869 (с), 1626 (с) 1618 (с), 1549 (сп), 1477 (сп), 1464 (сп), 1415 (с), 1311 (сл), 1295 (сл), 1254 (сл), 1201 (сл), 1158 (сл), 1129 (сл), 1020 (сп), 985 (с), 975 (сл), 903 (сп), 885 (сл), 859 (с), 830 (сл), 741 (сл), 720 (сл), 604 (сл), 555 (с), 485 (сл), 427 (сл).

$^1H$  ЯМР (500 МГц, 293 К,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.93 (д, 3H); 9.06 (3H); 8.49 (д, 3H); 8.31 (д, 3H); 7.80 (2H, dba); 7.28-7.65 (12H, dba); 7.31-7.39 (м, 6H, dbbpy); 7.01 (2H, dba); 1.45 (с, 27H,  $^tBu$ ) 1.40 (с, 27H,  $^tBu$ ) м.д.

ESI-MS (+,  $CH_3CN$ ):  $m/z$  = 1671 ( $[Mo_3\{Pd(dba)\}_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ ), 1437 ( $[Mo_3PdS_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ ), 1331 ( $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ ), 1313 ( $[Mo_3S_4Cl_2(OH)(dbbpy)_3]^+$ ), 1383 ( $[Mo_3PdS_4(OH)_3(dbbpy)_3]^+$ ), 1460 ( $[Mo_3\{Pd(CH_3CN)\}_4S_4Cl_2(OH)(dbbpy)_3]^+$ ), 1277 ( $[Mo_3S_4(OH)_3(dbbpy)_3]^+$ ).

#### Получение $[Mo_3\{Pd(dba)\}_4S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ (8)

Смесь  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  (100 мг, 0.74 ммоль),  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$  (38 мг, 0.37 ммоль), и тиомочевины (56 мг, 0.74 ммоль) в 20 мл  $CH_2Cl_2$  перемешивалась в течение 24 часов. Избыток н-гексана был наложен на коричневый раствор, что позволило выделить коричнево-зеленый твердый продукт **8**. Выход: 0,080 г. (71%). Аналитические и спектроскопические данные для полученного соединения согласуются с опубликованными ранее [155].

#### Получение $[Mo_3\{Pd(dba)\}_4S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$ (9)

Данное соединение было получено аналогично **7**. В качестве исходных реагентов были использованы  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$  (200 мг, 0.17 ммоль) и  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$  (89 мг, 0.086 ммоль). Выход: 0.121 г. (47%).

Вычислено для  $C_{47}H_{50}F_6Mo_3N_3O_7PPdS_4$ : C, 39.3; H, 3.5; N, 2.9%. Найдено: C, 39.0; H, 3.1; N, 3.3%.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2918 (сп), 1627 (с), 1611 (сп), 1603 (сп), 1597 (сп), 1578 (сп), 1568 (сп), 1523 (с), 1485 (сп), 1444 (с), 1416 (сп), 1366 (сп), 1280 (сп), 1177 (сл), 1151 (сл), 1066 (с),

1021 (с), 1013 (с), 975 (сл), 876 (с), 838 (с), 782 (сл), 755 (с), 698 (с), 672 (сп), 622 (со), 551 (с), 540 (с), 490 (с), 425 (с).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, 293 К,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.58, 9.47$  (6H,  $\alpha$ -py); 8.15, 8.13, 8.10 (3H,  $\gamma$ -py); 7.80-7.30 (2H + 10H, dba; 6H,  $\beta$ -py); 7.03 (2H, dba); 5.36 ( $\gamma$ -CH, acac); 1.85 ( $\text{CH}_3$ , acac) м.д.

ESI-MS (+, ДМФА):  $m/z = 1057.8$  ( $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ ), 978.6 ( $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})_2]^+$ ), 899.6 ( $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{acac})_3(\text{py})]^+$ ), 951.8 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ ), 870.8 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_2]^+$ ), 793.8 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})]^+$ ), 714.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3]^+$ ).

### Получение $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ (10)

Смесь  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  (100 мг, 0.068 ммоль) и  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (79 мг, 0.068 ммоль) перемешивалась при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение 24 часов в 15 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Далее к раствору был добавлен избыток диэтилового эфира, и выпавший коричневый осадок был отделен фильтрованием и промыт диэтиловым эфиром. Далее твердый продукт был растворен в дихлорметане, и на раствор был наложен избыток н-гексана. Образовавшийся осадок промывался гексаном и диэтиловым эфиром. В результате был получен твердый продукт  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  коричневого цвета. Выход: 68 мг. (54%).

Вычислено для  $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{N}_6\text{P}_2\text{PdS}_4$ : C, 50.0; H, 4.8; N, 4.6%. Найдено: C, 49.5; H, 4.3; N, 5.0%.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 10.43$  и  $9.60$  (д, dbbpy, 3H каждый); 9.87 и 8.53 (д, dbbpy, 3H каждый); 7.62 и 6.62 (д, dbbpy, 3H каждый); 7.17-7.53 ( $\text{PPh}_3$ , 15H); 1.58 (с, 27H, 'Bu), 1.39 (с, 27H, 'Bu).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 37.5$  (с); -144.6 (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS (+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1699.0$  ( $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ).

### Получение $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ (11)

Данное соединение было получено аналогично **10**. В качестве исходных реагентов были использованы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  (100 мг, 0.068 ммоль) и  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  (85 мг, 0.068 ммоль). Кристаллы  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ , пригодные для рентге-

ноструктурного анализа были получены при медленном упаривании раствора кластера в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и толуола при комнатной температуре. Выход: 67 мг. (51%).

Вычислено для  $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{N}_6\text{P}_2\text{PtS}_4$ : С, 44.8; Н, 4.5; N, 4.3%. Найдено: С, 44.2; Н, 4.1; N, 4.9%.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.87$  и  $8.30$  (д, dbbpy, 3H каждый);  $8.42$  и  $8.38$  (д, dbbpy, 3H каждый);  $7.64$  и  $6.59$  (д, dbbpy, 3H каждый);  $7.32$ - $7.51$  (PPh<sub>3</sub>, 15H);  $1.45$  (с, 27H,  $^t\text{Bu}$ );  $1.39$  (с, 27H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (202.46 МГц, 298 К,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 30.8$  (с);  $30.8$  (д,  $J^{\text{PF}} = 5829$  Гц),  $-144.6$  (септет,  $J^{\text{PF}} = 706.6$  Гц) м.д.

ESI-MS (+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 1788.1$  ( $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ).

Структура определена методом PCA: P;  $a = 18.0911(8)\text{\AA}$ ,  $b = 22.2133(9)\text{\AA}$ ,  $c = 23.8149(10)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 77.849(2)^\circ$ ,  $\beta = 79.756(2)^\circ$ ,  $\gamma = 71.110(2)^\circ$ .

#### **Взаимодействие 7, 8 и 9 с P<sub>4</sub>**

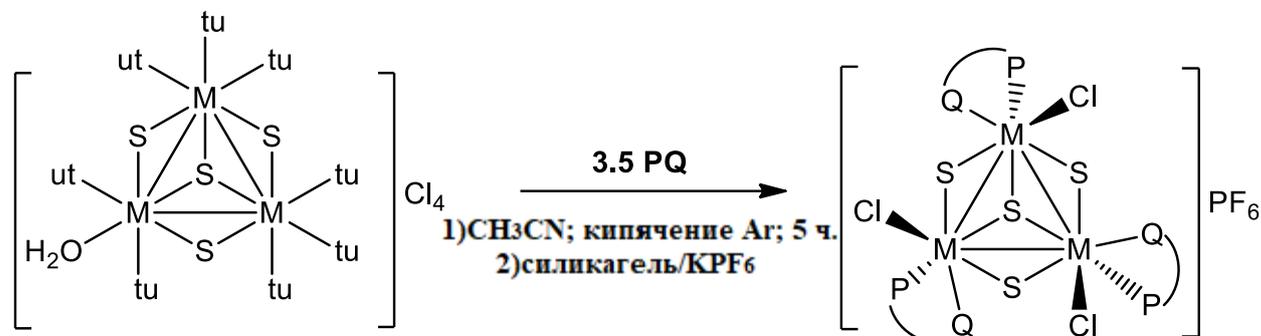
Раствор P<sub>4</sub> (2.5 мг, 0.02 ммоль) в ТГФ (0.4 мл) был добавлен к раствору комплекса **7**, **8** или **9** (0.02 ммоль) в 1 мл растворителя (ДМФА,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или ТГФ). Далее к смеси по каплям добавлялась  $\text{H}_2\text{O}$  (0.043 мл, 2.4 ммоль), предварительно очищенная дистилляцией и дегазированная. После перемешивания в течении 12 часов в реакционную смесь вводили  $\text{TiNO}_3$  (0.021 г, 0.08 ммоль). Анализ реакционной смеси осуществлялся при помощи  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии после каждого последующего шага.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Трехъядерные комплексы $\{M_3S_4\}$ с фосфино-халькоэфирными лигандами

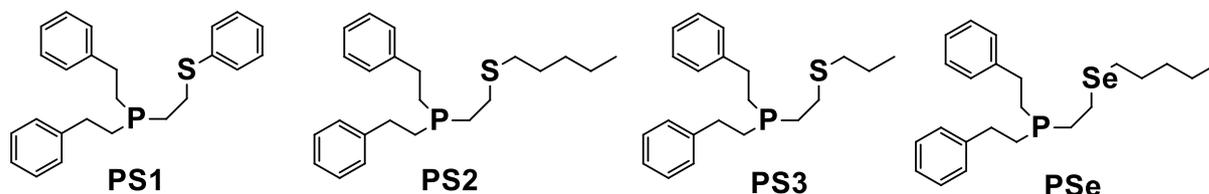
##### 3.1.1. Синтез комплексов $[X]PF_6$ ( $X = 1-6$ )

Комплексы  $[X]PF_6$  были синтезированы по схеме (рис. 87) с выходами 30-50%.



**Рис. 87.** Общая схема получения комплексов с фосфино-халькоэфирными лигандами

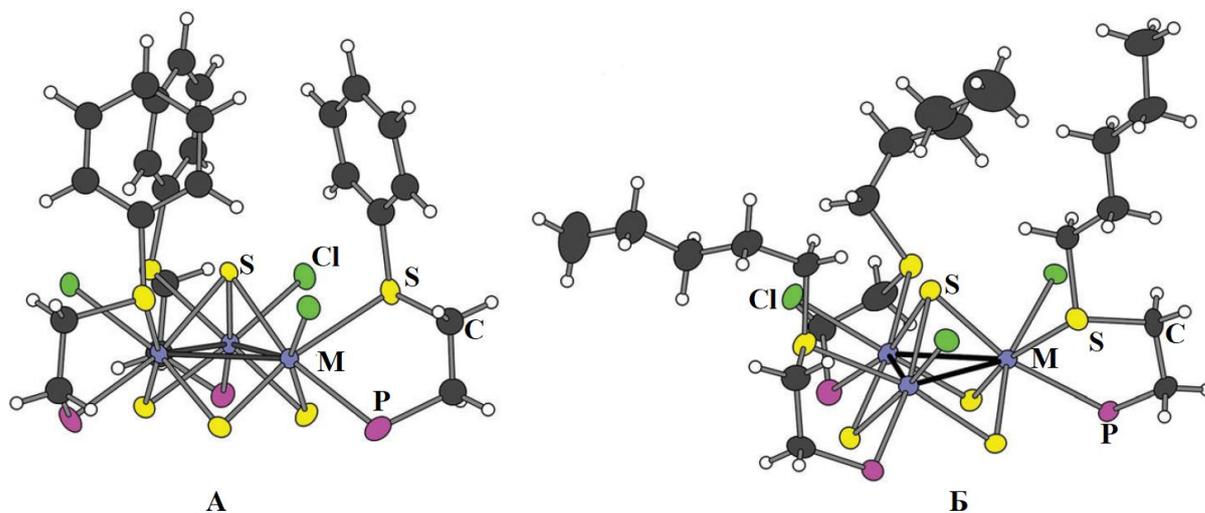
В качестве исходных соединений были использованы трехъядерные сульфидные комплексы молибдена и вольфрама с тиомочевинной  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$  и  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$ . Ранее было показано, что молекулы тиомочевинны в этих кластерных комплексах достаточно лабильны, что позволило получить серию комплексов с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и его производными [39,41,44]. В данной работе использовались фосфино-халькоэфирные лиганды, строение которых представлено на рисунке 88. Синтезы проводились в инертной атмосфере с целью предотвращения окисления лигандов. После реакции лигандного обмена комплексы  $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]Cl$  ( $M = Mo, W$ ;  $PQ = PS1, PS2, PS3, PSe$ ) наносились на хроматографическую колонку с силикагелем и элюировались раствором  $KPF_6$  в ацетоне, что позволило осуществить очистку этих соединений от примесей, а также провести замену аниона  $Cl^-$  на  $PF_6^-$ . Полученные соединения имеют зеленую окраску в случае молибдена и бирюзовую в случае вольфрама, являются устойчивыми на воздухе.



**Рис. 88.** Строение использованных халькоэфирных лигандов PQ

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы были получены путем медленного упаривания раствора в  $CH_3CN$  в случае  $[1]PF_6$ ,  $[2]PF_6$ , раствора в ацетоне в слу-

чае  $[4]PF_6$  и наложения избытка гексана на раствор в  $CH_2Cl_2$  для  $[5]PF_6$  и  $[6]PF_6$ . Во всех этих комплексах кластерное ядро  $\{M_3S_4\}$  представляет собой незавершенный куб (куб без одной вершины) с вершинами из атомов металла и серы. Расположение атомов серы относительно треугольного фрагмента  $M_3$  таково, что  $\mu_3$ -S атом располагается по одну сторону от его плоскости, а три  $\mu_2$ -S атома по другую. Расстояния M-M, M- $\mu_3$ -S и M- $\mu_2$ -S, а также другие геометрические параметры кластерного ядра, включая межатомные углы, схожи с теми, что наблюдались для других комплексов молибдена и вольфрама с тем же ядром [56,156–159]. Каждый из трех атомов металла имеет искаженное октаэдрическое окружение, представленное тремя сульфидными лигандами кластерного ядра, хлоридным лигандом, а также фосфорным и халькогенидным атомом фосфинохалькоэфирного лиганда. Все три атома фосфора находятся в *транс*-положении относительно  $\mu_3$ -S атом, занимая позиции с противоположной стороны от треугольника  $M_3$  (рис. 89). Подобная ситуация наблюдается и в случае комплексов  $\{M_3S_4\}$  с P,N-донорными аминфосфиновыми лигандами [26,156].



**Рис. 89.** Структура комплексов  $[M_3S_4Cl_3(PS1)_3]^+$  (А) и  $[M_3S_4Cl_3(PS2)_3]^+$  (Б) (M = Mo, W; заместители при атомах фосфора опущены для упрощения рисунка)

Длины связей между атомами молибдена и серы фосфино-тиоэфирного лиганда (Mo-S<sub>lig</sub>) в  $[1]PF_6$  и  $[2]PF_6$  имеют значения 2.60–2.66 Å, что превышает длину связи Mo-P на 0.06–0.14 Å, хотя ковалентный радиус серы меньше, чем у фосфора примерно на 0.06 Å. Схожая картина имеет место быть и для вольфрамовых комплексов  $[4]PF_6$  и  $[5]PF_6$ , длины связей W-S<sub>lig</sub> и W-P в которых составляют 2.59-2.62 Å и 2.54-2.56 Å, соответственно. Более короткие расстояния M-P по сравнению с M-S можно объяснить более

сильной донорной способностью фосфорного атома по сравнению с атомом серы, что приводит к более прочному его связыванию с металлоцентром. Основные длины связей для полученных трехъядерных комплексов с фосфино-халькоэфирными лигандами приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Длины связей в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PQ})_3]\text{PF}_6$

Комплекс	[1]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[2]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[6]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[1a]
Mo–Mo	2.7670(6)– 2.7718(5)	2.7614(9)– 2.7850(9)	2.755(3)– 2.762(2)	2.7540(10)– 2.8145(9)
Mo–(μ <sub>3</sub> -S)	2.3554(11)– 2.3604(11)	2.361(2)– 2.367(2)	2.321(7)– 2.344(6)	2.356(2)– 2.3810(18)
Mo–(μ <sub>2</sub> -S)	2.2916(12)– 2.3000(12)	2.296(2)– 2.320(2)	2.279(5)– 2.326(5)	2.270(2)– 2.3139(19)
Mo–P	2.5529(13)– 2.5599(13)	2.546(2)– 2.567(2)	2.542(7)– 2.546(6)	2.528(2)– 2.603(2)
Mo–X	2.6030(13)– 2.6529(12)	2.595(2)– 2.619(2)	2.722(2)– 2.738(3)	2.644(2)– 2.657(2)

Таблица 4

Длины связей в комплексах  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]\text{PF}_6$

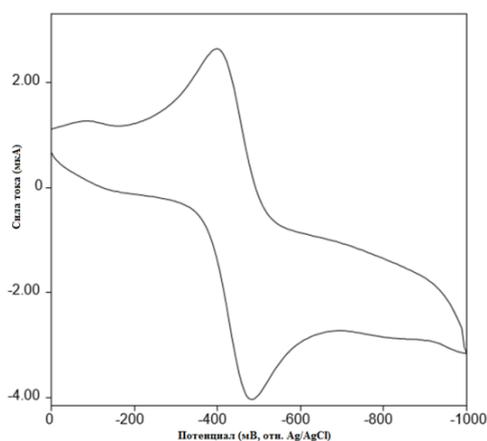
Комплекс	[4]PF <sub>6</sub>	[5]PF <sub>6</sub>
W–W	2.7686(11)	2.7570(4)–2.7836(4)
W–(μ <sub>3</sub> -S)	2.356(6)	2.3668(17)–2.3834(17)
W–(μ <sub>2</sub> -S)	2.306(4)–2.327(4)	2.3050(16)–2.3318(17)
W–P	2.555(5)	2.5399(19)–2.5630(18)
W–S <sub>lig</sub>	2.623(5)	2.5893(17)–2.6086(17)

В ИК-спектрах комплексов  $[\text{X}]\text{PF}_6$  (X = 1-6) наблюдаются полосы поглощения в областях 2858-3060 и 1528-1604 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям C–H связей и C=C связей ароматических колец, соответственно, присутствующих в фосфино-халькоэфирных лигандах. Деформационные колебания P–C связей перекрываются с H–C–H деформационными колебаниями в области 1404-1496 см<sup>-1</sup>. Интенсивные полосы при 557 и 837-840 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям связей P–F аниона PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Полосы области 444-447 см<sup>-1</sup> соответствуют характеристичному колебанию M–μ<sub>3</sub>-S [160].

Сохранение структуры комплексов  $[X]PF_6$  ( $X = 1-5$ ) в растворе было подтверждено методами  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI-MS). Устойчивость кластерного ядра  $\{M_3S_4\}$  подтверждается также оптической (UV-Vis) спектроскопией и циклической вольтамперометрией (CV).  $^{31}P$  ЯМР спектры  $[X]PF_6$  ( $X = 1-5$ ) в растворе  $CD_3CN$  содержат единственный сигнал в характерной для координированных фосфинов области: 38.6 м.д. для  $[1]PF_6$ , 40.6 м.д. для  $[2]PF_6$ , 40.4 м.д. для  $[3]PF_6$ , 15.7 м.д. для  $[4]PF_6$  и 16.6 м.д. для  $[5]PF_6$ . Данный факт говорит об эквивалентности трех атомов фосфора, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов.

Масс-спектры в растворе  $CH_3CN$  содержат сигналы, соответствующие монозарядным катионным формам:  $m/z = 1659 - [1]^+$ ,  $1639 - [2]^+$ ,  $1556 - [3]^+$ ,  $1921 - [4]^+$ ,  $1903 - [5]^+$ ,  $1782 - [6]^+$ . Отнесение сигналов сделано, исходя из отношения  $m/z$  и вида пиков, согласующихся с теоретическим изотопным распределением для данных частиц. Электронные спектры поглощения  $[1]PF_6$ ,  $[2]PF_6$ ,  $[3]PF_6$  и  $[6]PF_6$  содержат полосы в видимой области в диапазоне 618-642 нм, что является характерным для соединений с кластерным ядром  $\{Mo_3S_4\}$  [157,161]. Для вольфрамовых комплексов  $[4]PF_6$  и  $[5]PF_6$  эти полосы смещены в область 562-570 нм; данные значения также характерны для комплексов с ядром  $\{W_3S_4\}$  [157,162].

Циклическая вольтамперограмма  $[1]PF_6$  в  $CH_3CN$  демонстрирует обратимый процесс восстановления при -0.44 В ( $\Delta E = 80$  мВ, отн. Ag/AgCl) (рис. 90) и необратимый процесс при -1.2 В. Эти данные согласуются с литературными и соответствуют последовательным одноэлектронным процессам восстановления в кластерном ядре  $Mo_3^{IV,IV,IV} \rightarrow Mo_3^{III,IV,IV}$  и  $Mo_3^{III,IV,IV} \rightarrow Mo_3^{III,III,IV}$ . Соединения  $[2]PF_6$ ,  $[3]PF_6$ , а также  $[6]PF_6$  показывают схожее поведение.



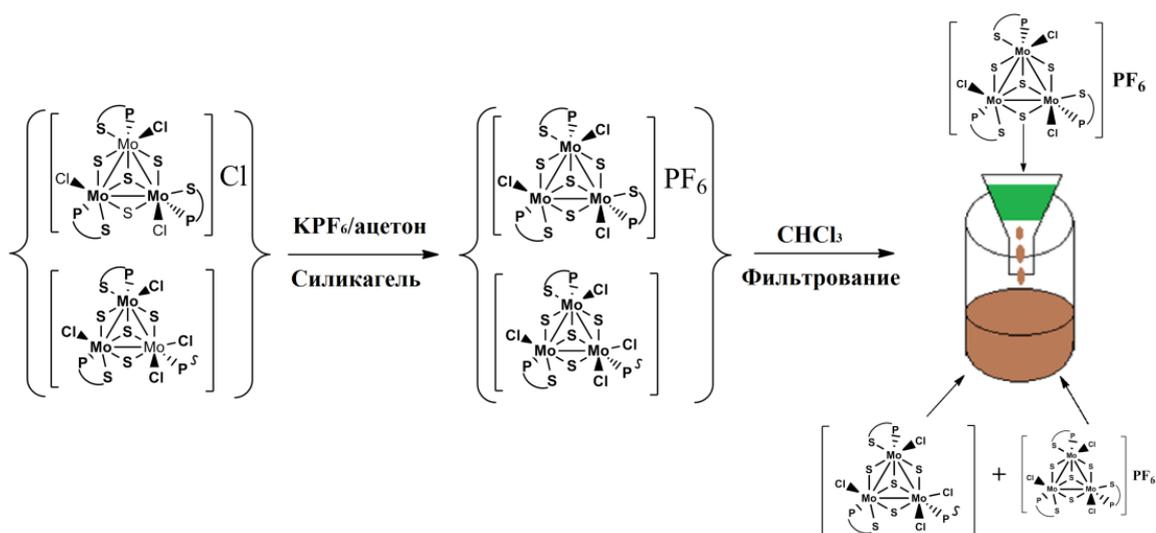
**Рис. 90.** График ЦВА для комплекса  $[1]PF_6$  в  $CH_3CN$  в области от 0 до -1000 мВ при скорости сканирования 100 мВ/с. Электролит – 0.1 М  $Bu_4NPF_6$

### 3.1.2. Хемилабильность фосфино-халькоэфирных лигандов

Попытка выделить  $[1]Cl$  без замены аниона  $Cl^-$  на  $PF_6^-$  наслоением гексана на раствор комплекса в  $CH_2Cl_2$  привела к образованию смеси кристаллов зеленой и коричневой окраски. Зеленую окраску имел ожидаемый комплекс  $[1]Cl$ . Рентгеноструктурный анализ коричневого продукта показал, что он представляет собой нейтральный комплекс  $[Mo_3S_4Cl_4(PS1)_2(PS1)^*] \cdot 1.6CH_2Cl_2$  ( $[1a] \cdot 1.6CH_2Cl_2$ ), в котором один из бидентатных PS1 лигандов становится монодентатным  $(PS1)^*$  и координируется к атому молибдена только за счет атома фосфора, демонстрируя хемилабильное поведение. Свободное координационное место у атома молибдена, образующееся после декоординации серы, занимает лиганд  $Cl^-$ , источником которого может служить внешнесферный анион  $Cl^-$  или  $HCl$ , которая может накапливаться в виде примеси в  $CH_2Cl_2$ .  $^{31}P$  ЯМР спектр комплекса  $[1a]$  содержит два синглетных сигнала при 37.5 и 37.0 м.д. в соотношении 2:1, что подтверждает присутствие двух типов атомов фосфора, один из которых представлен двумя атомами бидентатно координированных лигандов PS1, а второй – одним атомом  $(PS1)^*$ . В случае комплексов  $[2]Cl$  и  $[3]Cl$  во время процесса хроматографирования наблюдалось визуальное разделение фракций коричневого и зеленого цвета, однако закристаллизовать продукт, аналогичный тому, что был достигнут с лигандом PS1, не удалось. Для соединений вольфрама  $[4]Cl$  и  $[5]Cl$  зафиксировать и выделить подобный продукт не удалось.

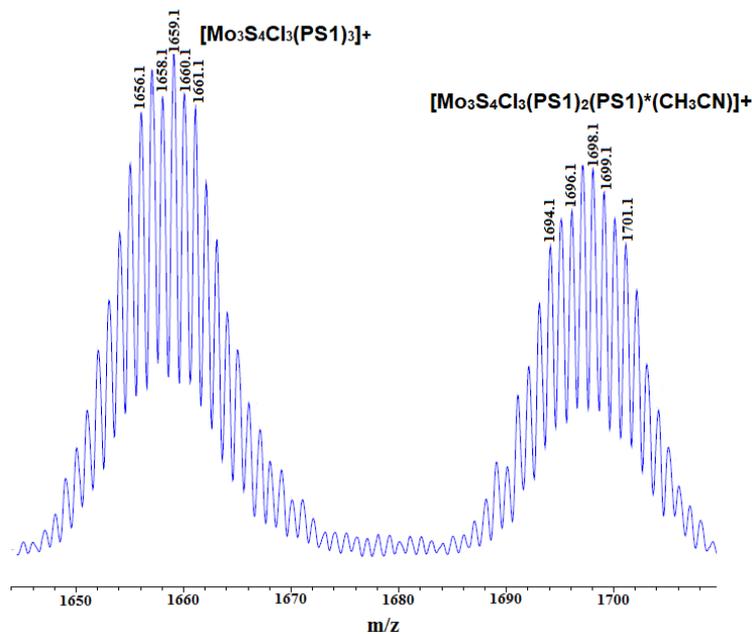
Нанесение смеси  $[1]Cl$  и  $[1a]$  на хроматографическую колонку и элюирование раствором  $KPF_6$  в ацетоне привело к образованию смеси  $[1]PF_6$  и  $[1a]$ . К данной системе был

добавлен  $\text{CHCl}_3$ , в котором  $[1]\text{PF}_6$  плохо растворим, а  $[1a]$  растворяется хорошо. Фильтрование позволило получить осадок комплекса  $[1]\text{PF}_6$  в чистом виде (рис. 91).



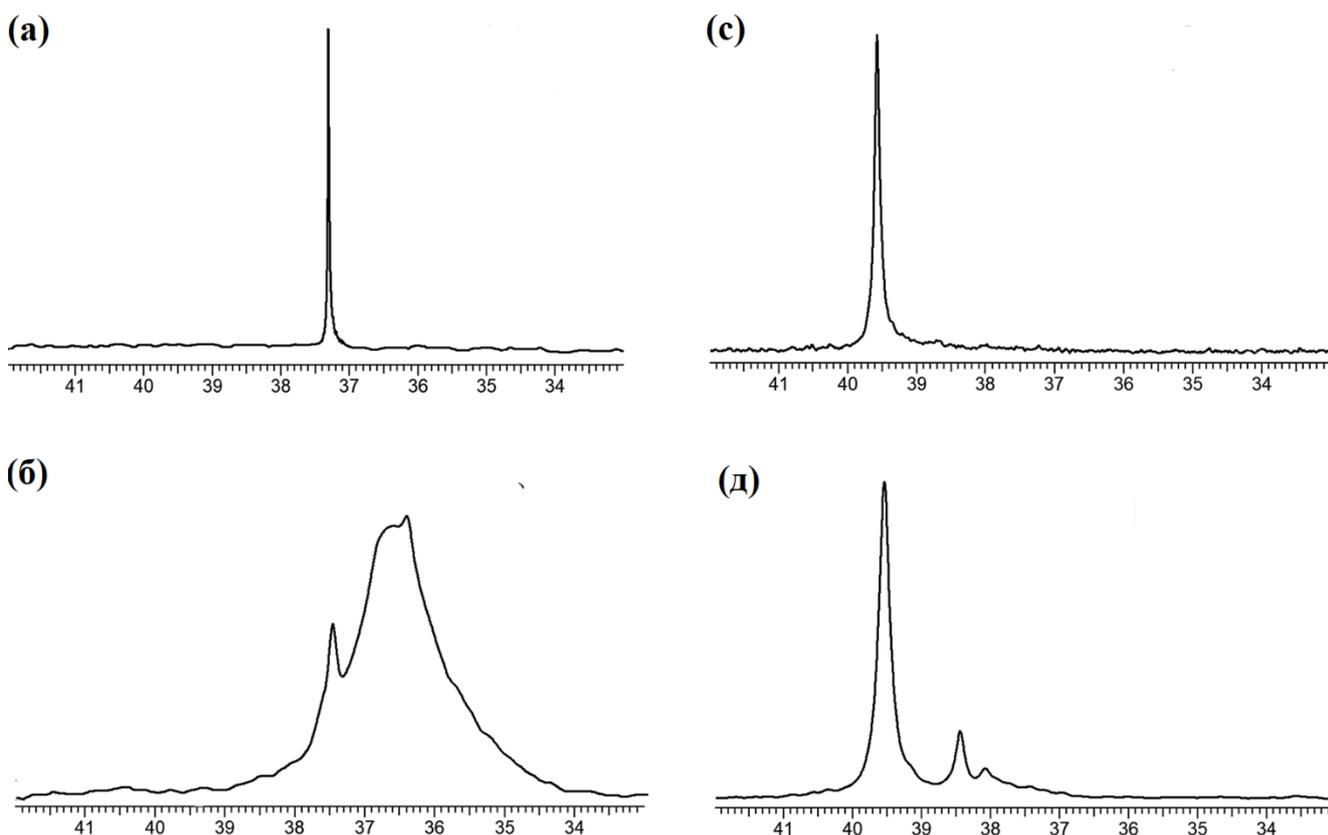
**Рис. 91.** Схема разделения комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*]$

К сожалению, данная процедура не позволила выделить  $[1a]$  в чистом виде.  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр коричневого фильтрата содержал сигналы от  $[1a]$ ,  $[1]\text{PF}_6$  и других неидентифицированных примесей. Масс-спектр данного фильтрата в  $\text{CH}_3\text{CN}$  содержал пики с  $m/z = 1659.1$  ( $[1]^+$ ), а также  $m/z = 1698.1$ , который соответствует частице  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS1})_2(\text{PS1})^*(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , образующейся из  $[1a]$  при замещении одного из лигандов  $\text{Cl}^-$  на молекулу  $\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 92).



**Рис. 92.** Фрагмент масс-спектра, записанного с коричневого фильтрата после выделения  $[1]\text{PF}_6$

На основании этих результатов, мы провели эксперименты по взаимодействию  $[1]PF_6$  с избытком  $Cl^-$ . Десятикратный мольный избыток  $Vu_4NCl$  был добавлен к раствору  $[1]PF_6$  в  $CD_2Cl_2$ . При этом сразу наблюдалось изменение цвета раствора с зеленого на коричневый. Изменения регистрировались при помощи  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии. До добавления  $Vu_4NCl$  в спектре наблюдался единственный сигнал с  $\delta = 37.4$  м.д., соответствующий  $[1]PF_6$  (рис. 93а). Через 3 часа после добавления  $Vu_4NCl$  можно было наблюдать три сигнала:  $\delta_1 = 37.4$  м.д., соответствующий  $[1]PF_6$ ,  $\delta_2 = 36.6$  м.д. и  $\delta_3 = 36.4$  м.д., принадлежащие  $[1a]$  (рис. 93б). Интегральное соотношение интенсивностей сигналов  $\delta_1/(\delta_2 + \delta_3) = 1.0/4.0$ . Оно сохраняется и спустя 24 часа после начала реакции. На основании данных значений была рассчитана константа равновесия при комнатной температуре, соответствующая уравнению 2,  $K = 2.5 \pm 0.2 \cdot 10^3 M^{-1}$ . Уширение линий в спектре после добавления  $Vu_4NCl$  свидетельствует о быстром обменном процессе.



**Рис. 93.**  $^{31}P$  ЯМР спектры: (а)  $[1]PF_6$  до добавления  $Vu_4NCl$ ; (б)  $[1]PF_6$  через 3 ч. после реакции с  $Vu_4NCl$ ; (в)  $[2]PF_6$  до добавления  $Vu_4NCl$ ; (д)  $[1]PF_6$  через 3 ч. после реакции с  $Vu_4NCl$

Аналогичные эксперименты для комплексов  $[2]PF_6$  и  $[3]PF_6$  также выявили установление равновесий между заряженными и нейтральными комплексами в соответствии с

уравнениями 3 и 4.  $K = 43 \pm 2 \text{ M}^{-1}$  для  $[2]\text{PF}_6$  (интегральное соотношение в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре  $[2]^+ / [\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}2)_2(\text{PS}2)^*] = 3.7/1.0$ ),  $K = 30 \pm 2 \text{ M}^{-1}$  для  $[3]\text{PF}_6$  ( $[3]^+ / [\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}3)_2(\text{PS}3)^*] = 5.8/1.0$ ). Это в 58 и 83 раза меньше, чем в случае  $[1]\text{PF}_6$ . Такое различие в константах равновесия объясняет более низкое содержание  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}2)_2(\text{PS}2)^*]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}3)_2(\text{PS}3)^*]$  в реакционных смесях по сравнению с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}1)_2(\text{PS}1)^*]$ .



Различие в хемилабильности между лигандами объясняется большей электроноакцепторной способностью фенильного заместителя при атоме серы в PS1 по сравнению с алифатическими пентильной и пропильной группами в PS2 и PS3, которая ухудшает  $\sigma$ -донорные свойства атома серы и ослабляет его связь с металлоцентром. Это согласуется с средним значением длин связей Mo-S<sub>lig</sub> в  $[1]\text{PF}_6$  и  $[2]\text{PF}_6$ : 2.625 и 2.607 Å, соответственно.

В случае вольфрамовых комплексов  $[4]\text{PF}_6$  и  $[5]\text{PF}_6$  также были проведены эксперименты по изучению хемилабильного поведения лигандов PS1 и PS2. Добавление избытка  $\text{Wu}_4\text{NCl}$  к растворам  $[4]\text{PF}_6$  и  $[5]\text{PF}_6$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  не приводило к визуальным изменениям окраски в обоих случаях.  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры, записанные непосредственно после добавления  $\text{Wu}_4\text{NCl}$  и через 3 часа, практически не отличались от исходных спектров  $[4]\text{PF}_6$  и  $[5]\text{PF}_6$ . Тем не менее, через 24 часа в спектре  $[4]\text{PF}_6$  наблюдались два сигнала слабой интенсивности в соотношении 2:1 при  $\delta = 12.9$  и  $12.7$  м.д., которые, вероятно, относятся к комплексу  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}1)_2(\text{PS}1)^*]$ . Однако его концентрация оказалась настолько низкой, что определение значения константы равновесия уравнения 5 не представилось возможным. Можно заключить, что она значительно ниже, чем в случае молибденовых комплексов.

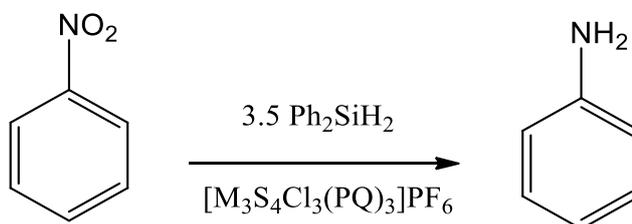


Данный факт можно объяснить более сильным взаимодействием W-S<sub>lig</sub> по сравнению с Mo-S<sub>lig</sub>, что подтверждается квантово химическими расчетами. Кроме того, появление сигналов от  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS}1)_2(\text{PS}1)^*]$  не сразу, а лишь с течением времени, может говорить о кинетических затруднениях образования нейтрального комплекса. Ранее сообщалось, что процесс лигандного обмена в вольфрамовых кластерных комплексах протекает медленнее, чем в молибденовых.

### 3.1.3. Каталитические свойства комплексов $\{M_3S_4\}$ с фосфино-халькоэфирными лигандами

Различное хемилабильное поведение лигандов PS1, PS2 и PS3 в кластерных комплексах  $[X]PF_6$  побудило нас изучить, как оно влияет на каталитическую активность синтезированных комплексов в модельной реакции восстановления нитробензола в анилин. Ранее было показано, что кластерные комплексы  $\{Mo_3S_4\}$ , функционализированные дифосфиновыми, диаминовыми и дииминовыми лигандами катализируют процессы восстановления нитроаренов в аминопроизводные с высокой активностью и селективностью [38,39,41]. В частности, комплекс  $[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3]BF_4$  (dmen - N,N'-диметилэтилендиамин) продемонстрировал хорошие показатели в процессах восстановления нитроаренов и азосединений с образованием аминопроизводных в мягких условиях с высокими выходами с использованием силанов в качестве восстановителей [39].

Молибденовые комплексы  $[1]PF_6$ ,  $[2]PF_6$  и  $[3]PF_6$  были протестированы в качестве катализаторов восстановления нитробензола в схожих условиях с использованием  $Ph_2SiH_2$  в качестве восстановителя (рис. 94).



**Рис. 94.** Восстановление нитробензола в анилин, катализируемое комплексами  $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$

Продукты реакции были проанализированы методами газовой хроматографии (ГХ) и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии. В таблице 5 представлены результаты, полученные при помощи ГХ. Полная конверсия нитробензола и высокий выход анилина (83%) был достигнут в растворе  $CH_3CN$  при комнатной температуре в присутствии  $[1]PF_6$ . В растворе  $MeOH$ , который оказался наиболее подходящим для каталитической системы с  $[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3]BF_4$ , выход и конверсия оказались значительно ниже. Увеличение температуры процесса до  $80^\circ C$  приводит к увеличению выхода анилина ( $>99\%$ ). Комплекс  $[2]PF_6$  оказался менее активным в аналогичных условиях с выходом анилина 33% при комнатной температуре.

Данные ГХ для реакции восстановления нитробензола в анилин, катализируемой комплексами [1]PF<sub>6</sub> и [2]PF<sub>6</sub>

Ком- плек- с- катализатор	Раствори- тель	Темпера- тура (°C)	Время ре- акции (ч.)	Конверсия нитробензола (%)	Выход анилина (%)
[1]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	25	16	>99	83
[1]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	80	2	94	89
[1]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	80	16	>99	>99
[1]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	25	16	11	26
[2]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	25	16	79	33

Практически во всех случаях конверсия нитробензола превышает выход анилина. Это объясняется образованием других продуктов (промежуточных продуктов образования анилина). При помощи <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии удалось зарегистрировать небольшие количества нитрозобензола и фенилгидроксиламина в конце каталитической реакции в случае [1]PF<sub>6</sub>, [2]PF<sub>6</sub> и [3]PF<sub>6</sub>. Стоит отметить, что каталитическая система с [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dmen)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> в целом продемонстрировала большую селективность при комнатной температуре [39].

<sup>1</sup>H ЯМР спектр реакционной смеси в CH<sub>3</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN, записанный после окончания каталитического эксперимента (16 ч., комнатная температура) свидетельствовал о полной конверсии нитробензола и 70% выходе анилина для [1]PF<sub>6</sub>, что согласуется с данными, полученными методом ГХ. Комплексы [2]PF<sub>6</sub> и [3]PF<sub>6</sub> привели к меньшей конверсии нитробензола (70 и 50%, соответственно) и меньшему выходу анилина (30 и 24%, соответственно) в тех же условиях, что также согласуется с данными газовой хроматографии в случае [2]PF<sub>6</sub> (таблица 6).

Данные  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для реакции восстановления нитробензола в анилин, катализируемой комплексами  $[\text{X}]\text{PF}_6$  ( $\text{X} = 1-5$ )

Комплекс-катализатор	Конверсия нитробензола (%)	Выход анилина (%)
[1]PF <sub>6</sub>	>99	70
[2]PF <sub>6</sub>	70	30
[3]PF <sub>6</sub>	50	24
[4]PF <sub>6</sub>	32	<10
[5]PF <sub>6</sub>	24	<10

Условия эксперимента: растворитель  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CD}_3\text{CN}$  (1:3), время реакции 16 ч., температура 25°C

Различие в каталитической активности может быть связано с различной хемилабильностью PS-лигандов: PS1 – высокая лабильность и PS2/PS3 – ограниченная лабильность, которая обеспечивает большую доступность свободных координационных мест у металлоцентра, необходимых в ходе каталитического цикла, за счет разрыва связи с атомом серы. Мы предполагаем, что большая хемилабильность лиганда PS1 приводит к более низкому значению энергетического охвата (energetic span, разница в энергии между переходным состоянием и интермедиатом) и более высокой активности в соответствии с моделью Kozuch/Shaik (“Energy span model”) [163,164]. Кластерные комплексы  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  с нехемилабильными P,P'-донорными дифосфиновыми лигандами проявляют меньшую каталитическую активность в процессе силилирования в схожих условиях [99].

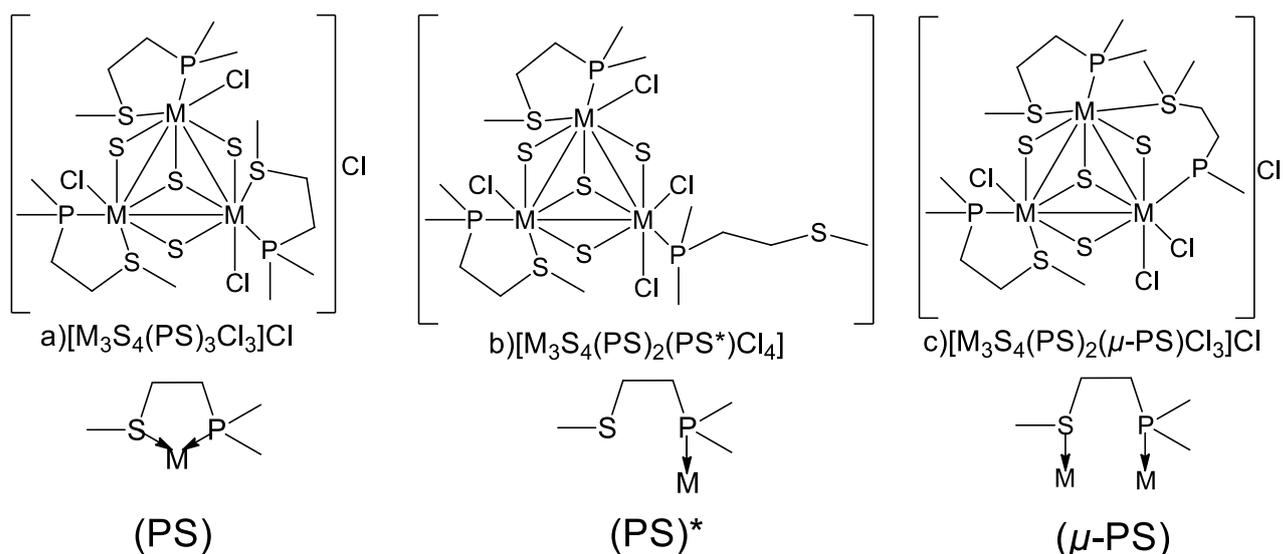
С целью проверить устойчивость кластерного комплекса в ходе каталитического процесса был использован метод  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. Спектры записывались после реакции. В случае комплексов [1]PF<sub>6</sub>, [2]PF<sub>6</sub> и [3]PF<sub>6</sub> в  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CD}_3\text{CN}$  наблюдался основной сигнал при  $\delta = 48.5$  м.д., смещенный по сравнению с сигналами от [1]PF<sub>6</sub> (38.6 м.д.), [2]PF<sub>6</sub> (40.6 м.д.) и [3]PF<sub>6</sub> (40.4 м.д.). Мы предполагаем, что данный сигнал также относится к комплексам  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$ , значительный сдвиг связан с присутствием силана  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  в реакционной смеси, который может взаимодействовать с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]^+$  посредством образования водородных связей  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Данное предположение подтверждается тем, что масс-спектры, записанные с реакционной смеси после окончания реакции, не содержат сигналов от продуктов разрушения кластерного комплекса. Устойчивость

кластерного комплекса в процессе восстановления нитробензола ранее была подтверждена и в случае  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3]\text{BF}_4$  [39]. Это позволяет предположить, что возможные интермедиаты с фрагментом Mo-H, образующиеся в результате взаимодействия с  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ , формируются без разрыва связи Mo-Cl, так же как в случае кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , функционализированных дифосфиновыми лигандами [38,165].

Каталитическая активность вольфрамовых комплексов  $[\text{4}]\text{PF}_6$  и  $[\text{5}]\text{PF}_6$  также была изучена в аналогичных условиях (16 ч., комнатная температура,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  в качестве восстановителя) с использованием  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Была обнаружена значительно более низкая активность по сравнению с молибденовыми комплексами, выход анилина оказался менее 10% в обоих случаях при конверсии нитробензола 32% для  $[\text{4}]\text{PF}_6$  и 24% для  $[\text{5}]\text{PF}_6$ . Данные результаты согласуются с меньшим проявлением хемилабильных свойств PS1 и PS2 в случае вольфрамовых комплексов, а также с общей тенденцией кластеров  $\{\text{W}_3\text{S}_4\}$  проявлять меньшую каталитическую активность в восстановлении нитроаренов [38].

#### 3.1.4. DFT расчеты

С целью более детального объяснения различной хемилабильности фосфино-тиоэфирных лигандов в кластерах  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  и  $\{\text{W}_3\text{S}_4\}$  были осуществлены квантово-химические расчеты для ионных  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_3]\text{Cl}$  (**a**) и нейтральных  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PS})_2(\text{PS})^*]$  (**b**) комплексов. Помимо них в расчетах рассматривались и экспериментально не обнаруженные комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PS})_2(\mu\text{-PS})]\text{Cl}$  (**c**) ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), в которых один из лигандов PS является мостиковым. Подобная мостиковая координация фосфино-тиоэфирных лигандов наблюдалась в случае карбонильных трехъядерных кластерных комплексов осмия и рутения [85,91], а в случае кластеров  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) есть примеры, когда карбоксилатные и дитиофосфатные лиганды выступают в качестве мостиковых лигандов [57,166]. Строение трех изомерных структур **a-c** представлено на рисунке 95. Для упрощения вычислений в качестве PS был выбран  $(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ .



**Рис. 95.** Структура **a-c** изомеров в квантово химических расчетах

Оптимизированные длины межатомных связей приведены в таблице 7, они хорошо согласуются с экспериментальными рентгеноструктурными данными. Была рассчитана полная энергия связывания, включающая электростатические, кинетические, кулоновские, обменно-корреляционные факторы, а также эффект растворителя.

Основная причина, по которой мы не сравнивали свободную энергию Гиббса для всех изомерных комплексов, заключается в том, что полный расчет аналитических частот для получения параметров статистического термического анализа для этого типа металлокластеров с использованием доступных вычислительных мощностей требует от нескольких месяцев до полугода. Поэтому мы решили использовать другой подход для анализа рассматриваемых комплексов. Комплексы различаются по типу связывания фосфино-халькоэфирных лигандов с металлоцентром, т.е. в них реализуются различные химические связи. Программа ADF позволяет вычислить различные химически значимые параметры, которые вносят вклад в энергию связи, при анализе разложения связи в формулировке Кона-Шема. Энергия связывания вычисляется как разность энергий между молекулой и фрагментами, из которых она состоит. По умолчанию эти фрагменты представляют собой сферические нейтральные атомы, но можно также использовать более крупные фрагменты. По этой причине полную энергию, рассчитанную с использованием других программ, нельзя напрямую сравнивать с полученными в ADF значениями. Но поскольку расчеты для всех комплексов производились одним и тем же методом, полученные результаты можно сравнивать друг с другом. Общие теоретические основы схемы разложения энергии связи, используемой здесь, описаны в работе [167].

Рассчитанная энергия связывания (кДж/моль) для а-с изомеров

Энергия (кДж/моль)	$[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ (a)		$[M_3S_4Cl_3(PS)_2(\mu-PS)]Cl$ (c)		$[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ (b)	
	Mo	W	Mo	W	Mo	W
Энергия электростатических взаимодействий	-27532	-30028	-27823	-30053	-28331	-30792
Кинетическая энергия	37231	27481	38587	28372	39117	29855
Кулоновская энергия	-12130	666	-12744	62	-13339	-1044
Обменно-корреляционная энергия	-41833	-43292	-42094	-43344	-43596	-45069
Энергия сольватации	-154	-152	-238	-248	-165	-157
Полная энергия связывания	-44420	-45325	-44311	-45213	-46313	-47207

Принимая во внимание наибольшее отрицательное значение энергии связывания для комплекса  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ , можно заключить, что он обеспечивает наиболее сильное связывание как в случае молибдена, так и в случае вольфрама. Сравнение суммарной энергии связи (E) комплексов  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$  (E1) и  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$  (E2) показывает различие в энергиях (E1 – E2), равное 1893.04 кДж/моль (19.62 эВ) и 1882.43 кДж/моль (19.51 эВ) для молибдена и вольфрама, соответственно. Это связано с уменьшением числа частиц в системе за счет перехода от ионного соединения, дающего при диссоциации два фрагмента (катионный и анионный), к нейтральному и образованием дополнительной связи M-Cl в  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ . Отрицательное значение энергии в случае молибденового комплекса больше по модулю на 10.61 кДж/моль (1893.04 - 1882.43 кДж/моль), поэтому образование  $[Mo_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$  из  $[Mo_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$  более предпочтительно по сравнению с образованием  $[W_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$  из  $[W_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ .

Расчеты также предсказали возможность существования изомеров  $[M_3S_4Cl_3(PS)_2(\mu-PS)]Cl$  с мостиковым фосфино-тиоэфирным лигандом. Их существова-

ние оказалось на 109.03 кДж/моль (1.13 эВ) в случае молибдена и на 111.92 кДж/моль (1.16 эВ) в случае вольфрама менее выгодно, чем для  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ .

Анализ граничных молекулярных орбиталей выявил, что для всех трех изомеров основной вклад вносят атомные орбитали металла и серы, относящейся к кластерному ядру, что согласуется с принятой схемой M-M связывания в кластерах  $\{M_3Q_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) с идеализированной  $C_{3v}$  симметрией [57,168]. В данной схеме НОМО и НОМО-1 отвечают за связывание Mo-Mo. Шесть электронов занимают эти связывающие орбитали, формируя три одинарных связи Mo-Mo. НОМО вырождены для  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ . Понижение симметрии в  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$  и  $[M_3S_4Cl_3(PS)_2(\mu-PS)]Cl$  частично снимает вырождение НОМО. Стоит отметить, что при разрыве связи Mo-S<sub>lig</sub>, приводящем к образованию  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ , НОМО-2 локализуется на атоме серы монодентатного лиганда (PS)\* за счет неподеленной электронной пары.

Был проведен топологический анализ электронной плотности и изучены критические точки связывания ( $\text{вср}$ ) для связей M-S<sub>lig</sub> между металлом и атомом серы PS лиганда в  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]Cl$ . В случае вольфрамового комплекса значение электронной плотности  $\rho_{\text{вср}}$  больше молибденового на 0.004 а.е. ( $\approx 1050$  кДж/моль), что говорит о том, что связь W-S<sub>lig</sub> прочнее по сравнению с Mo-S<sub>lig</sub>. Поэтому разрыв связи M-S<sub>lig</sub>, приводящий к образованию  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ , должен быть менее выгоден в случае вольфрама, что согласуется с экспериментально полученными данными. Положительное значение  $\Delta\rho(r)$ , относительно малое  $\rho(r)$ , отрицательное значение соотношения  $H(r)/\rho(r)$  и близкое к единице соотношение  $G(r)/\rho(r)$  соответствует донорно-акцепторному связыванию M-S<sub>lig</sub> в интерпретации *Macchi* [167].

### 3.1.5. Свойства $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$

Комплекс  $[6]PF_6$  является первым и единственным на сегодняшний день примером координации фосфино-селеноэфира к трехъядерному кластеру молибдена или вольфрама. Лиганды такого типа нечасто встречаются в координационной химии. В качестве примера можно привести квадратные комплексы  $d^8$ -металлов (Ni, Pd, Pt), рассмотренные в литературном обзоре [81,82,169,170].

Одной из задач данной работы было выявление различий в поведении комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  при замещении серы на селен в структуре фосфино-халькоэфирного лиганда. Мы предполагали, что наличие более слабого донорного центра, селена вместо серы, могло привести к более ярко выраженным хемилабильным свойствам.

Геометрическое строение комплекса  $[6]^+$  схоже со структурой комплексов  $[X]^+$  ( $X = 1-5$ ). Обращает на себя внимание достаточно длинное расстояние Mo–Se (2.72–2.74 Å) по сравнению с обычной длиной связи Mo–Se (2.40–2.50 Å) между атомами металла и халькогенида кластерного ядра комплексов  $\{Mo_3Se_4\}$  [171,172] и  $\{Mo_3Se_7\}$  [27,32,173–175]. Данный факт объясняет достаточно легкий разрыв связи Mo–Se и возможность образования нескольких комплексных форм в растворе (см. ниже).

Масс-спектр  $[6]PF_6$  в положительной области содержит пик с  $m/z = 1789.1$  с характерным изотопным распределением для  $[6]^+$ .

Циклическая вольтампереограмма  $[6]PF_6$  в  $CH_3CN$  демонстрирует несколько последовательных процессов восстановления, Первый процесс при  $-0.49$  В (отн. Ag/AgCl) носит обратимый характер ( $\Delta E$  ранов около 80 мВ), что согласуется с данными для  $[Mo_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$  ( $E_{1/2} = 0.44$  В,  $\Delta E = 80$  мВ). Остальные процессы восстановления при  $-1.27$  и  $-1.52$  В являются полностью необратимыми.

В  $^{31}P$  ЯМР спектре  $[6]PF_6$  наблюдается необычная картина. Вместо единственного сигнала в характерной области, как в случае комплексов  $[X]PF_6$  ( $X = 1-5$ ), наблюдается три пары сигналов с близкими хим. сдвигами внутри каждой пары. Так, при комнатной температуре в растворе  $CD_3CN$  значения сигналов составляют 42.25 и 42.08, 41.58 и 41.55, 41.26 и 41.19 м.д. Эти данные коррелируют со  $^{77}Se$  ЯМР спектром, в котором также обнаружены три группы сигналов со сдвигами 309.7 и 308.8, 267.4 и 266.6, 264.2 и 263.7 м.д. Мы связываем такое поведение с присутствием в растворе нескольких форм, отличающихся типом координации PSe-лиганда. В исходном соединении все три PSe-лиганда находятся в хелатной форме и связаны с металлом при помощи обоих донорных атомов фосфора и селена. Такая форма существует в кристаллическом виде. Предположительно, в растворе происходит отщепление одного из концов селенового конца хелатного цикла. Лиганд становится монодентатным и связанным с молибденом только через атом фосфора. Так как в состав комплекса входят три PSe-лиганда, то возможно образование нескольких форм в растворе: с одним, двумя или тремя монодентатными PSe, освободившиеся координационные места при этом может быть занято молекулой растворителя.

Изучение каталитической активности комплекса  $[6]PF_6$  в реакции восстановления нитробензола в анилин при помощи  $^1H$  ЯМР-спектроскопии с целью сравнения с комплексами молибдена, содержащими PS лиганды, показало, что конверсия нитробензола

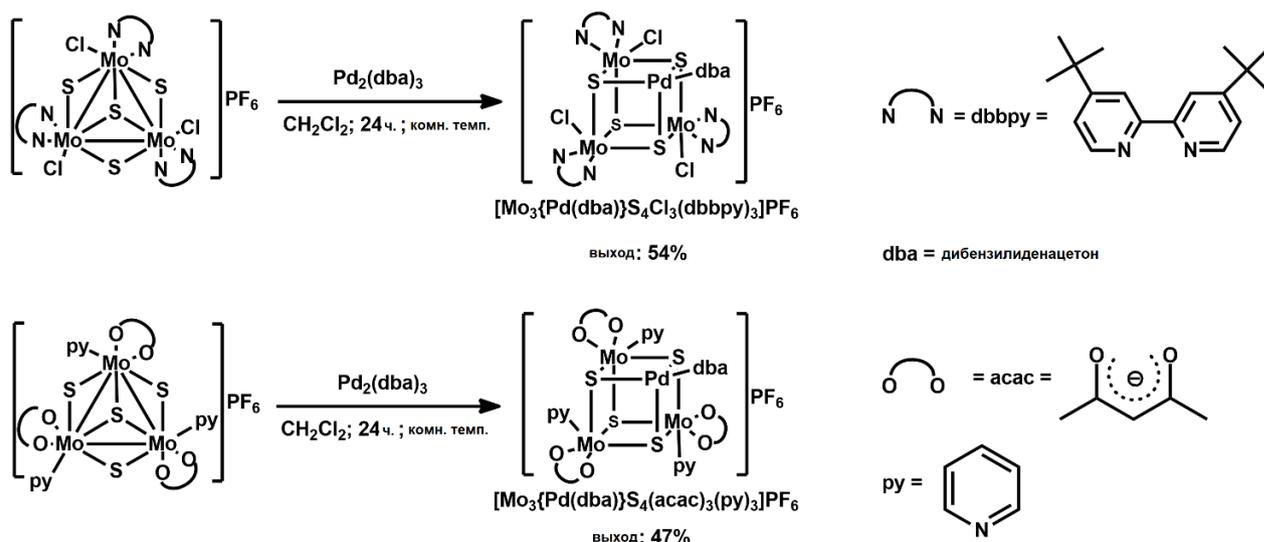
в этом случае составляет 87 %, а выход анилина – 48%. Полученные значения заметно выше, чем для комплекса  $[2]PF_6$  с тем же углеводородным заместителем при атоме серы (конверсия – 79%, выход продукта – 33%), но ниже, чем для  $[1]PF_6$  с фенильным заместителем (99% и 83%). Таким образом, замена серы на селен в исходном фосфинохалькоэфире приводит к увеличению каталитической активности комплекса, что мы связываем с более сильными хемилабильными свойствами  $[6]PF_6$  по сравнению с  $[2]PF_6$ . Можно ожидать, что замена электронодонорного пентильного заместителя на электроноакцепторный фенильный при атоме селена приведет к значительному увеличению активности, возможно, даже превосходящей  $[1]PF_6$ . Однако, по причине недоступности соответствующего фосфино-селеноэфира, проверить это не представилось возможным.

## 3.2. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{Mo_3M'S_4\}$

### 3.2.1. Получение комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$

Известно, что трехъядерные кластерные комплексы с ядром  $\{M_3S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ) способны присоединять по атомам серы различные переходные металлы в низкой степени окисления (как правило от 0 до +2), образуя гетерометаллические кубановые производные  $\{M_3M'S_4\}$ , где  $M' = Cu, Ni, Pd, Pt$  и др. [41,56,57,176–179]. Объектами данной работы были кластеры  $\{Mo_3PdS_4\}$  и  $\{Mo_3PtS_4\}$ . Из литературы известно, что такие соединения обладают рядом интересных и неординарных свойств, включая необычную реакционную способность и каталитическую активность, связанные с присутствием Pd-содержащего фрагмента [57,180–190]. К примеру, кластеры  $\{M_3PdS_4\}$  катализируют аллилирование ароматических соединений [53,191,192] и нуклеофильное присоединение по тройным связям [193,194].

Традиционный подход к синтезу кластеров  $\{M_3M'S_4\}$  заключается в реакции между конкретным комплексом переходного металла в низкой степени окисления с трехъядерным прекурсором  $\{M_3S_4\}$  в определенном лигандном окружении. В данной работе настоящий подход был применен с использованием комплексов  $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ ,  $Pd(PPh_3)_4$  и  $Pt(PPh_3)_4$  в качестве источников гетерометалла, а также комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]X$  ( $X = Cl; PF_6$ ) и  $[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$  в роли трехъядерных прекурсоров.



**Рис. 96.** Синтез гетерометаллических кубанвых комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  (7) и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  (9)

Реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{py})_3(\text{acac})_3]\text{PF}_6$  с  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (в мольном соотношении 2:1) привели к образованию комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  (7) и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  (9) с выходами 54% и 47%, соответственно (рис. 96). Твердые продукты были получены путем наложения н-гексана на растворы соединений в дихлорметане. Образование соединений данного состава было подтверждено спектроскопическими методами, включающими ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию с распылением в электрическом поле. Известное соединение  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (8), относящееся к данной серии, также было получено в рамках данной работы по опубликованной методике [155].

В ИК-спектре  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  наблюдаются полосы в области  $1610 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $\nu(\text{C}=\text{N})$  связей; в диапазоне  $1480\text{-}1410 \text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{N})$  и  $\delta(\text{Mo}-\text{N})$  колебаний. В диапазонах  $870\text{-}830$  и  $1380\text{-}1310 \text{ см}^{-1}$  лежат колебания  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  и  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , в областях  $1028\text{-}906$  и  $766\text{-}423 \text{ см}^{-1}$  расположены полосы «дышащих» колебаний ароматических колец лиганда dbbpy. Эти данные согласуются с ИК-спектром  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ . Интенсивная полоса при  $1625 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\nu(\text{C}=\text{O})$  свидетельствует о координации лиганда dba к палладию. Полосы при  $839$  и  $555 \text{ см}^{-1}$  относятся к аниону  $\text{PF}_6^-$ .

В случае  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  ИК-спектр осложнен из-за значительного перекрытия полос колебаний от групп лигандов py и acac. Полоса при  $1603 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}-\text{N})$ ) относится к пиридиновому фрагменту, а две полосы при  $1578$  и  $1523 \text{ см}^{-1}$  связаны с ацетилацетонатным лигандом. Две интенсивных полосы в области  $838$  и  $556$

см<sup>-1</sup> относятся к аниону PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, а высокоинтенсивная полоса при 1627 см<sup>-1</sup> говорит о присутствии координированного к палладию лиганда dba.

<sup>1</sup>H ЯМР спектры комплексов [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> и [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> имеют сложный вид из-за перекрывания сигналов в области 7-9 м.д., происходящих от протонов ароматических групп, принадлежащих лигандам dbbpy, py и dba и алкеновых фрагментов dba (~ 7 м.д.). Характеристичные сигналы от протонов трет-бутильных групп лиганда dbbpy наблюдаются в случае [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> в области 1.40-1.45 м.д. Спектр [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> содержит сигналы, относящиеся к CH<sub>3</sub>- и CH-группам ацетилацетонатных лигандов при 1.85 и 5.36 м.д., соответственно.

Масс-спектр [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> в растворе CH<sub>3</sub>CN содержит пики с соотношениями m/z = 1669 ([Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) (псевдомолекулярный пик), 1436 ([Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 1476 ([Mo<sub>3</sub>{Pd(CH<sub>3</sub>CN)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 1327 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), образующиеся в результате фрагментации [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> в условиях эксперимента. Сигналы с m/z = 1057.8 ([Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 978.6 ([Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 899.6 ([Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)]<sup>+</sup>), 951.8 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 870.8 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 793.8 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)]<sup>+</sup>), 714.7 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) были зафиксированы в спектре [Mo<sub>3</sub>{Pd(dba)}S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>. Декордация пиридинового лигандов – ожидаемое явление в условиях ионизации, которое также наблюдалось в случае трехъядерного предшественника [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Вид сигналов в спектрах согласуется с теоретическим изотопным распределением для данных частиц.

Кубановые комплексы [Mo<sub>3</sub>{M'(PPh<sub>3</sub>)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (M' = Pd, Pt) были получены при взаимодействии [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> с эквимольным количеством [M'(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (рис. 97).

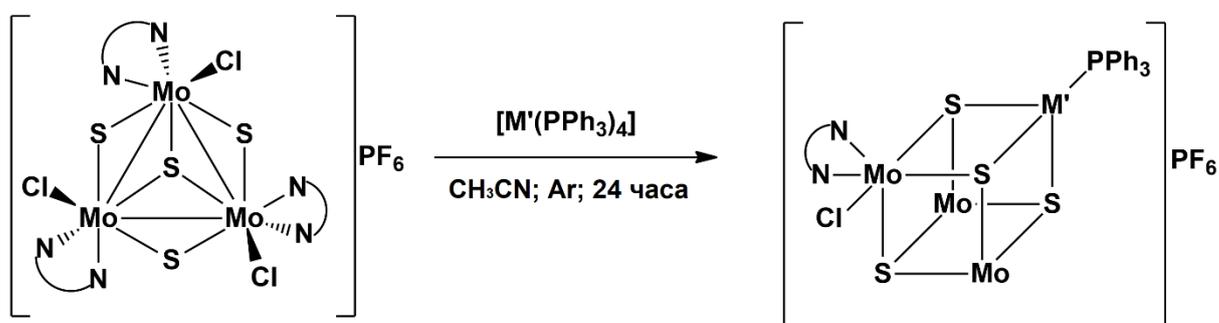
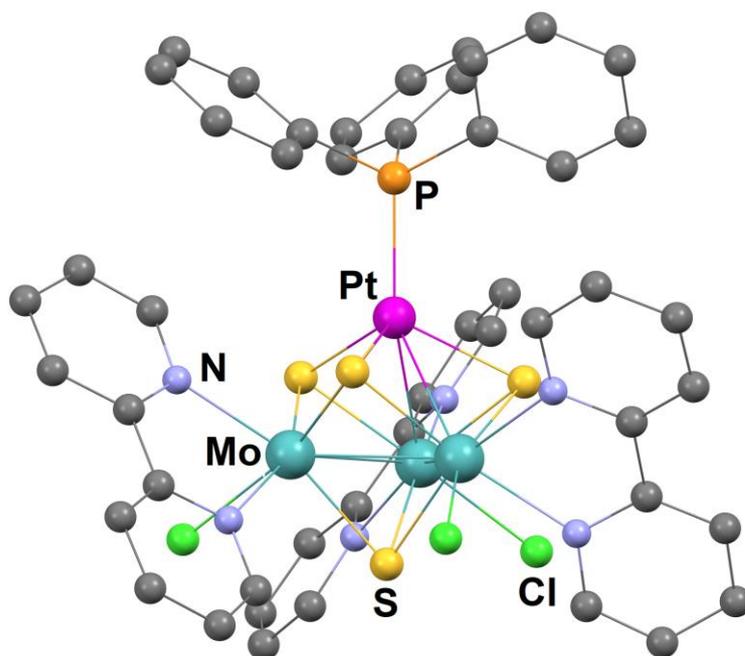


Рис. 97. Получение комплексов [Mo<sub>3</sub>{M'(PPh<sub>3</sub>)}S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>

Кристаллы  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  были получены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси дихлорметан/толуол. Кластерное ядро имеет форму куба, в котором атомы металла занимают вершины слегка искаженного тетраэдра, и в вершинах каждой грани данного тетраэдра находятся атомы  $\mu_3\text{-S}$  (рис. 98). Каждый атом молибдена находится в октаэдрическом координационном окружении, при котором внешние позиции заняты одним атомом хлора и двумя атомами азота бипиридинового лиганда. Окружение атома платины имеет тетраэдрическую форму, с внешней стороны от атома металла располагается атом фосфора лиганда  $\text{PPh}_3$ . Основные длины связей представлены в таблице 8. В целом геометрическое строение катиона  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  согласуется со строением подобных кубановых комплексов, описанных ранее [41,195–197].



**Рис. 98.** Структура комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  (*tert*-бутильные группы опущены для упрощения рисунка)

Основные длины связей в комплексе  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ 

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
Mo-Mo	2.8297(8)	Mo-Cl	2.4794(16)
Mo-Pt	2.8036(6)	Mo-N $_{\mu_3\text{SMo}}$	2.2316(6)
Pt-P	2.247(2)	Mo-N $_{\mu_3\text{SPt}}$	2.228(6)
Mo- $\mu_3$ -S $_{\text{Mo}}$	2.3551(16)	Pt- $\mu_3$ -S $_{\text{Pt}}$	2.3572(16)
Mo- $\mu_3$ -S $_{\text{Pt}}$	2.3459(16)		

Устойчивость кубановых комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  ( $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) в растворе была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с распылением в электрическом поле.

В  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  наблюдается синглетный сигнал ( $\delta = 37.5$  м.д.), относящийся к атому фосфора лиганда  $\text{PPh}_3$ , координированному к атому Pd. Что касается  $[\text{Mo}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ , то в этом случае  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр помимо синглетного сигнала с  $\delta = 30.8$  м.д. содержит дублетный сигнал с константой  $J^{\text{PtP}} = 5829$  Гц. Доля дублета в суммарной интенсивности дублетного и синглетного сигналов составляет приблизительно 1/3, что согласуется с природным содержанием  $^{195}\text{Pt}$  (33.8%), которая определяет появление дублетного сигнала.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры  $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  подтверждают эквивалентность трех лигандов  $\text{dbbpy}$ . Наблюдаются сигналы, соответствующие протонам *трет*-бутильной группы  $\text{dbbpy}$  в области 1.40 м.д., протонам лиганда  $\text{PPh}_3$  в области 7.30-7.50 м.д. и протонам ароматических колец  $\text{dbbpy}$  в диапазоне от 7 до 10 м.д.

Масс-спектры  $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  в положительной области содержат сигналы с  $m/z = 1699.0$  ( $\text{M}' = \text{Pd}$ ) и  $m/z = 1788.1$  ( $\text{M}' = \text{Pt}$ ), соответствующие псевдомолекулярным пикам  $[\text{Mo}_3\{\text{M}'(\text{PPh}_3)\}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Вид сигналов в спектрах согласуется с теоретическим изотопным распределением для данных частиц.

### 3.2.2. Взаимодействие кластерных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ с белым фосфором ( $\text{P}_4$ )

Диспропорционирование  $\text{P}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  обычно приводит к образованию фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), реже к фосфористой ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ). Образующаяся при этом

$\text{H}_3\text{PO}_3$  является особенно важным фосфорсодержащим прекурсором за счет наличия реакционноспособного фрагмента P-H.

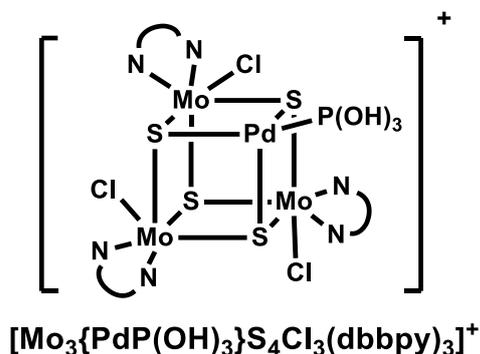
Ранее было показано, что каталитические системы на основе комплексных соединений палладия могут быть эффективно использованы для получения фосфористой кислоты напрямую из  $\text{P}_4$ , путем его гидролиза в мягких условиях в координационной сфере металла [137,138]. Однако, ограничивающим фактором данных систем является образование каталитически неактивных фосфидов палладия и палладиевой черни [198]. В связи с этим, дальнейшее изучение новых методов гидролиза белого фосфора является актуальной задачей.

До настоящего времени не было зафиксировано примеров координации молекулы  $\text{P}_4$  и его активации в координационной сфере комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ . Между тем, ранее сообщалось о координации к кластеру  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$  таких фрагментов как  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PhP}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$  и  $\text{HP}(\text{OH})_2$  [199,200], что свидетельствует о высоком сродстве палладия в составе таких кубановых кластеров к пниктогенам. На основании данных фактов, было предположено, что комплексы  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$  могут участвовать в процессе активации  $\text{P}_4$  и его трансформации.

Реакционная способность комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  по отношению к  $\text{P}_4$  была изучена в отсутствие и присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  при помощи  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. Исследования проводились для трех растворителей: ДМФА, ТГФ и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Добавление эквимольного количества  $\text{P}_4$  к растворам кубановых комплексов не приводило к его трансформации и образованию каких-либо новых фосфорсодержащих форм.

Добавление избытка  $\text{H}_2\text{O}$  к растворам комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  в ДМФА привело к появлению в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре сигналов от неорганических фосфорсодержащих кислот  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\delta = 2.1$  м.д.) и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0.9$  м.д.) в интегральном соотношении 3.4:1.0 (для  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ ) и 7.5:1.0 (для  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ ). Кроме этого, были зафиксированы сигналы в области 110 м.д., связанные с образованием комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , в котором к палладию координирована фосфористая кислота в таутомерной форме ( $\text{P}(\text{OH})_3$ ), образующаяся при гидролизе  $\text{P}_4$  (рис. 99). Этот результат хорошо согласуется с описанными ранее данными о координации фосфористой кислоты в форме  $\text{P}(\text{OH})_3$  к палладию в кубановых аквакомплексах  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_{9-x}]^{(4-x)+}$ , образующихся в процессе

взаимодействия  $[\text{Mo}_3\{\text{PdCl}\}\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  с  $\text{PCl}_3$  или  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в 4М  $\text{HCl}$  [199,200]. Общая конверсия  $\text{P}_4$  составила 96.7% в случае  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и 68.0% для  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ .



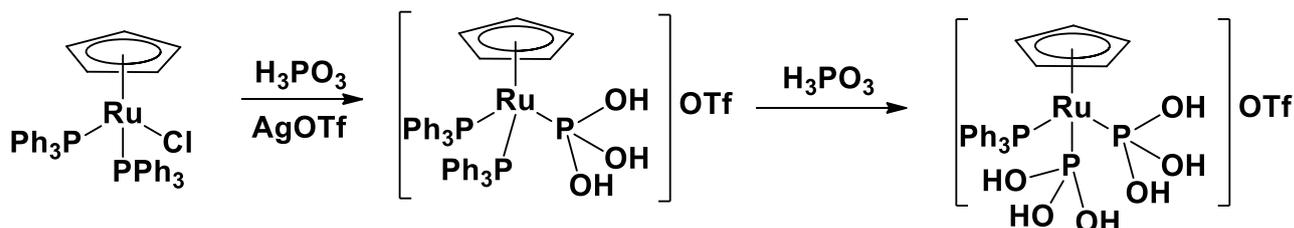
**Рис. 99.** Структура  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$

Для активации комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  было осуществлено добавление в реакционную смесь  $\text{TiNO}_3$  с целью модификации лигандного окружения путем элиминирования лигандов  $\text{Cl}^-$ . Предполагалось, что принудительное удаление хлоридных лигандов приведет к увеличению общего положительного заряда кластерного комплекса и усилит Льюисовскую кислотность  $\text{Pd}$ . В результате в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах наблюдали увеличение интенсивностей сигналов от  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и уменьшение интенсивности сигнала от  $\text{P}_4$ . В случае  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  удалось достичь полной конверсии  $\text{P}_4$  и 72.0% выхода  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , для  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  конверсия  $\text{P}_4$  и выход  $\text{H}_3\text{PO}_3$  оказались 74.4% и 53.1%, соответственно.

Добавление  $\text{H}_2\text{O}$  к реакционной смеси, содержащей  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$  и  $\text{P}_4$  в растворе ДМФА также приводит к появлению в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре сигналов, соответствующих кислотам  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Однако в этом случае конверсия  $\text{P}_4$  (34.4%) и выход  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (20.1%) оказалась заметно ниже по сравнению с комплексами с дииминовыми лигандами. Сигналы, которые можно было бы отнести к комплексу  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]^+$  не наблюдаются в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре. Это можно объяснить меньшей устойчивостью  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]^+$  по сравнению с  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , что приводит к его быстрому превращению в конечный продукт.

Влияние растворителя на реакционную способность  $\text{P}_4$  было изучено в случае комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$ .

Добавления избытка  $\text{H}_2\text{O}$  в реакцию смесь, содержащую  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $\text{P}_4$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  привело к образованию в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре сигналов, соответствующих  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  ( $\delta \sim 110$  м.д.),  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\delta = 4.7$  м.д.) и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 1.1$  м.д.). Добавление  $\text{TiNO}_3$  увеличило интенсивность данных сигналов, отношение  $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  оказалось 3:2. Кроме того, в спектре наблюдался минорный сигнал ( $\delta = -243.6$  м.д.), относящийся к  $\text{PH}_3$ . Конверсия  $\text{P}_4$  и выход  $\text{H}_3\text{PO}_3$  оказались 43.1 и 8.6%, соответственно. Ранее было показано, что гидролиз рутениевого комплекса  $[\text{CrRu}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]$ , содержащего координированную молекулу белого фосфора, приводит к образованию  $\text{PH}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  [104,108]. Было установлено, что механизм данного процесса предполагает образование интермедиата, в котором фрагмент  $\eta^2\text{-P}_4$  связан с  $\{\text{CrRu}(\text{PPh}_3)_2\}$ , который гидролизуется с образованием  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и ранее неизвестного 1-гидрокситрифосфана ( $\text{PH}(\text{OH})\text{P}(\text{OH})_2$ ) [107]. Позднее была изучена кинетика гидролиза белого фосфора в координационной сфере Ru [111], а также зафиксирована координация фосфористой кислоты в таутомерной форме  $\text{P}(\text{OH})_3$  к рутениевому центру (рис. 100) [201].



**Рис. 100.** Координация фосфористой кислоты в форме  $\text{P}(\text{OH})_3$  в координационной сфере рутения

При использовании ТГФ в качестве растворителя, добавление  $\text{H}_2\text{O}$  к смеси  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $\text{P}_4$  привело к появлению в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре сигнала с  $\delta = 113.8$  м.д., соответствующего  $[\text{Mo}_3\{\text{PdP}(\text{OH})_3\}_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ; сигналов, относящихся к неорганическим фосфорсодержащим кислотам в спектре не наблюдалось. Однако, введение  $\text{TiNO}_3$  привело к увеличению интенсивности присутствующего сигнала и появлению сигналов, относящихся к  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\delta = 4.7$  м.д.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 1.1$  м.д.) и  $\text{PH}_3$  ( $\delta = -244.4$  м.д.). Соотношение кислот  $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  составило 8:3, конверсия  $\text{P}_4$  оказалась 85.5%, а выход  $\text{H}_3\text{PO}_3$  - 24.4%.

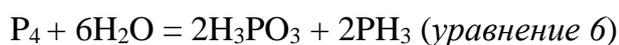
Основные результаты, полученные для процессов взаимодействия комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$  с  $\text{P}_4$ , суммированы в таблице 9.

Взаимодействие комплексов  $\{Mo_3PdS_4\}$  с  $P_4$  в различных условиях

Комплекс $\{Mo_3PdS_4\}$	Растворитель	$\{Mo_3PdS_4\} + P_4 + H_2O$		$\{Mo_3PdS_4\} + P_4 + H_2O + TiNO_3$	
		Конверсия $P_4$ (%)	Выход $H_3PO_3/H_3PO_4$ (%)	Конверсия $P_4$ (%)	Выход $H_3PO_3/H_3PO_4$ (%)
7	ДМФА	96.7	61.5/20.5	100.0	72.0/27.9
	$CH_2Cl_2$	33.6	6.1/1.2	43.1	8.6/4.3
	ТГФ	14.0	0/0	85.5	24.4/10.4
8	ДМФА	68.8	37.1/3.7	74.4	53.1/16.2
9	ДМФА	34.4	20.1/11.6	-	-

Следует отметить, что наличие палладий-содержащего фрагмента в кластере является необходимым условием протекания гидролиза  $P_4$ , который не происходит при использовании трехъядерных комплексов  $[Mo_3S_4Cl_3(dbpy)_3]PF_6$  и  $[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]PF_6$ . Кроме этого, важным аспектом является то, что использование комплексов с кластерным ядром  $\{Mo_3PdS_4\}$  в процессе гидролиза  $P_4$  позволяет избежать образования нерастворимых и каталитически неактивных палладий-содержащих форм.

В качестве механизма реакции можно предположить первоначальную координацию  $P_4$  по атому палладия. Поскольку такой продукт не детектируется в ЯМР спектрах, можно предположить, что константа равновесия такой реакции сильно смещена в сторону исходных компонентов. Однако координированная молекула  $P_4$  атакуется молекулой воды с очень высокой константой скорости, что в конечном счете, через ряд промежуточных продуктов, приводит к образованию  $H_3PO_3$  по уравнению 6:



Таким образом, кубановые кластерные комплексы с ядром  $\{Mo_3PdS_4\}$  способствуют эффективному превращению  $P_4$  в  $H_3PO_3$ , и это открывает перспективы для дальнейшего исследования потенциала гетерометаллических кластеров этого типа как *катализаторов* в процессах трансформации белого фосфора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках первой части данной работы были получены новые кластерные комплексы с ядром  $\{M_3S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами и детально изучены их физико-химические свойства. Было показано, что из-за большой разницы в донорной способности атомов фосфора и халькогена (в пользу фосфора) в фосфино-халькоэфирных лигандах могут быть реализованы как бидентатная, так и монодентатная координация, что приводит хемилабильному поведению. Полученные соединения являются редким примером высоковалентных кластерных комплексов, лиганды в которых проявляют свойство хемилабильности. Было установлено, что на хемилабильные свойства влияют такие факторы, как природа халькогенидного атома ( $S < Se$ ), тип углеводородного заместителя при нем, а также природа металла  $M$  ( $Mo > W$ ). Было найдено, что хемилабильные свойства фосфино-халькоэфирных лигандов заметно влияют на каталитическую активность кластерных комплексов на примере реакции восстановления нитробензола с образованием анилина. Чем сильнее хемилабильные свойства, тем выше каталитическая активность. Таким образом, это важно учитывать в будущем при создании новых эффективных каталитических систем на основе халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама.

В ходе второй части настоящей работы осуществлён синтез и проведена характеристика новых гетерометаллических кубановых кластерных комплексов с ядром  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M' = Pd, Pt$ ). Некоторые из них были исследованы в процессе взаимодействия с белым фосфором ( $P_4$ ). В ходе этого исследования было выявлено, что в присутствии комплексов  $\{Mo_3PdS_4\}$  протекает гидролиз белого фосфора с образованием преимущественно фосфористой кислоты  $H_3PO_3$  с хорошим выходом в мягких условиях. При этом сам кубановый кластер  $\{Mo_3PdS_4\}$  остается неизменным в ходе данного процесса. Эти результаты позволяют предполагать, что гетерометаллические кубановые комплексы могут найти применение в процессах синтеза фосфорсодержащих соединений, имеющих практическую значимость.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получена и детально охарактеризована новая серия трехъядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама состава  $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) с бифункциональными фосфино-халькоэфирными лигандами. Строение большинства из них подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что фосфино-халькоэфиры координируются к металлу бидентатно через атомы фосфора и халькогена, при этом все три атома фосфора находятся в *транс*-положении относительно «шапочного» атома  $\mu_3-S$ .
2. Экспериментально подтверждена взаимосвязь между хемилабильными свойствами фосфино-халькоэфирных лигандов в комплексах  $\{M_3S_4\}$  и их каталитическими свойствами на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием  $Ph_2SiH_2$  в качестве восстановителя. Установлено, что каталитическая активность кластерного комплекса тем выше, чем большую хемилабильность проявляет фосфино-халькоэфирный лиганд. Так, наибольшая конверсия нитробензола и выход анилина были достигнуты в случае комплекса молибдена  $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$  с фосфино-тиоэфиром PS1 с электроноакцепторной фенильной группой.
3. Найдена общая тенденция катионных комплексов  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$  вступать в реакцию с  $VCl_4$  с образованием нейтральных комплексов  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ , в которых один из фосфино-тиоэфирных лигандов становится монодентатным и связанным с молибденом только через атом фосфора. При помощи  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии оценена константа равновесия реакции  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$  с  $VCl_4$ , которая может служить количественной характеристикой хемилабильности фосфино-тиоэфирных лигандов. Выделен и структурно охарактеризован нейтральный комплекс  $[Mo_3S_4Cl_4(PS1)_2(PS1)^*]$  с фосфино-тиоэфиром PS1 с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы.
4. На основании экспериментальных данных выявлены следующие факторы, влияющие на хемилабильные свойства фосфино-халькоэфирных лигандов в составе кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$ : 1) природа донорного халькогенидного атома в фосфино-халькоэфире: Se-донорный лиганд проявляет более ярко выраженные хемилабильные свойства по сравнению с S-донорным аналогом; 2) строение углеводо-

родного фрагмента при атоме халькогена: хемилабильность лиганда увеличивается в ряду  $\text{Ph} > \text{Am} > \text{Pr}$ ; 3) природа металла, с которым связан лиганд: комплексы молибдена более лабильны по сравнению с комплексами вольфрама.

5. Синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами новые гетерометаллические кубановые кластерные комплексы  $\{\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\}$  ( $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) с ацетилацетонатными и бипиридилными хелатными лигандами при атомах молибдена. Определена молекулярная структура бипиридилного комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{PtS}_4\}$ , в котором платина находится в тетраэдрическом окружении из трех мостиковых атомов серы и атома фосфора трифенилфосфина.
6. Изучено взаимодействие новых палладий-содержащих комплексов  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  и  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ , а также описанного ранее комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{tu})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  с белым фосфором ( $\text{P}_4$ ). Установлено, что прямое взаимодействие  $\text{P}_4$  с кубановыми комплексами не приводит к образованию детектируемых концентраций продуктов, но добавление  $\text{H}_2\text{O}$  к реакционной смеси приводит к образованию фосфористой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в качестве основного продукта с небольшим содержанием  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Зафиксировано образование комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{P}(\text{OH})_3)\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с координированной молекулой  $\text{P}(\text{OH})_3$  в качестве промежуточного продукта, а также  $\text{PH}_3$  в качестве второго продукта гидролиза. Установлено, что введение в реакционную смесь  $\text{TiNO}_3$  позволяет увеличить конверсию  $\text{P}_4$  и выход фосфорсодержащих кислот. Количественная конверсия  $\text{P}_4$  и наибольший выход фосфористой кислоты (72 %) были достигнуты при использовании бипиридилного комплекса  $[\text{Mo}_3\{\text{Pd}(\text{dba})\}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{PF}_6$  в растворе ДМФА.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубочайшую благодарность д.х.н. Гущину Артему Леонидовичу за неоценимую помощь во всех аспектах реализации данной работы, огромную благодарность д.х.н., профессору РАН Соколову Максиму Наильевичу за помощь в интерпретации полученных результатов и оформлении их в виде статей. Отдельная благодарность выражается д.х.н., профессору РАН Яхварову Дмитрию Григорьевичу за помощь в осуществлении работы, связанной с белым фосфором. Автор признателен соавторам и сотрудникам Лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН, а также сотрудникам ИрИХ СО РАН (г. Иркутск) (предоставленные фосфино-халькоэфирные лиганды), ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань) и Химического института КФУ (г. Казань) (помощь в работе с  $P_4$ ). Автор благодарен коллегам за помощь в проведении экспериментов по физико-химической характеристике и исследованию свойств полученных соединений методами, среди которых РСА: д.х.н. П. А. Абрамов (ИНХ СО РАН), к.х.н. В. Ю. Комаров (ИНХ СО РАН), к.х.н. Д. А. Пирязев (ИНХ СО РАН), к.х.н. П. А. Петров (ИНХ СО РАН), к.х.н. Т. С. Сухих (ИНХ СО РАН); ЯМР: Н. Б. Компаньков (ИНХ СО РАН), к.ф.-м.н. И. В. Мирзаева (ИНХ СО РАН), к.х.н. М. Р. Галлямов (ИНХ СО РАН), С. В. Ткачев (ИНХ СО РАН), Х. Р. Хаяров (Химический институт КФУ); масс-спектрометрия: к.ф.-м.н. Д. Г. Шевень (ИНХ СО РАН); к.х.н. В. М. Бабаев (ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН); DFT-расчеты: к.х.н. Ю. А. Ларичева (ИНХ СО РАН).

Выражается благодарность РФФИ за финансовую поддержку (проекты № 18-33-20056; № 15-03-02775; № 19-33-90097; № 19-33-50136).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weng Z., Teo S., Hor T.S.A., Metal Unsaturation and Ligand Hemilability in Suzuki Coupling // *Acc. Chem. Res.* – 2007. № 65. – P. 676–684.
2. Bader A., Lindner E., Coordination chemistry and catalysis with hemilabile oxygen-phosphorus ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 1991. – V. 108, № 1. – P. 27–110.
3. Houk L.W., Progress in inorganic chemistry // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1980. – V. 192, № 1. – P. C23–C24.
4. Braunstein P., Naud Â., Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 680–699.
5. Jiménez M.V., Pérez-Torrente J.J., Bartolomé M.I., Gierz V., Lahoz F.J., Oro L.A., Rhodium(I) complexes with hemilabile N-heterocyclic carbenes: Efficient alkyne hydrosilylation catalysts // *Organometallics.* – 2008. – V. 27, № 2. – P. 224–234.
6. Ros A., Estepa B., Lopez-Rodriguez R., Alvarez E., Fernandez R., Lassaletta J.M., Use of hemilabile N,N ligands in nitrogen-directed iridium-catalyzed borylations of arenes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2011. – V. 50, № 49. – P. 11724–11728.
7. Zhang W.H., Chien S.W., Hor T.S.A., Recent advances in metal catalysts with hybrid ligands // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.,* – 2011. – V. 255, № 17–18. – P. 1991–2024.
8. Moxham G.L., Randell-Sly H.E., Brayshaw S.K., Woodward R.L., Weller A.S., Willis M.C., A second-generation catalyst for intermolecular hydroacylation of alkenes and alkynes using  $\beta$ -S-substituted aldehydes: The role of a hemilabile P-O-P ligand // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2006. – V. 45, № 45. – P. 7618–7622.
9. Kuriyama M., Nagai K., Yamada K.-I., Miwa Y., Taga T., Tomioka K., Hemilabile amidomonophosphine ligand-rhodium(I) complex-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to cycloalkenones // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, № 30. – P. 8932–8939.
10. Deckers P.J.W., Hessen B., Teuben J.H., Switching a catalyst system from ethene polymerization to ethene trimerization with a hemilabile ancillary ligand // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2001. – V. 40, № 13. – P. 2516–2519.
11. Espinet P., Soulantica K., Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 193–195. – P. 499–556.
12. Huynh H.V., Yeo C.H., Chew Y.X., Syntheses, structures, and catalytic activities of

- hemilabile thioether-functionalized NHC complexes // *Organometallics*. – 2010. – V. 29, № 6. – P. 1479–1486.
13. Bierenstiel M., Cross E.D., Sulfur-functionalized N-heterocyclic carbenes and their transition metal complexes // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, – 2011. – V. 255, № 5–6. – P. 574–590.
14. Singh B.K., Walker A., Microbial degradation of organophosphorus compounds // *FEMS Microbiol. Rev.* – 2006. – V. 30, № 3. – P. 428–471.
15. Marklund A., Andersson B., Haglund P., Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments // *Chemosphere*. – 2003. – V. 53, № 9. – P. 1137–1146.
16. Hudson H.R., Wardle N.J., Bligh S.W.A., Greiner I., Grün A., Keglevich G., N - Heterocyclic Dronic Acids : Applications and Synthesis. – 2012. – P. 313–325.
17. Clercq E. De., Antivirals: past, present and future // *Biochem. Pharmacol. Elsevier Inc.*, – 2012. № 2010.
18. McKellar Q.A., Jackson F., Veterinary anthelmintics: Old and new // *Trends Parasitol.* – 2004. – V. 20, № 10. – P. 456–461.
19. Maier L., Synthesis of Organic Phosphorus Compounds from Elemental Phosphorus // *The Chemistry of Organophosphorus Compounds I*. – 1971. – P. 1–59.
20. Räsänen T.M., Jääskeläinen S., Pakkanen T.A., Heteroligand substitution in clusters of ruthenium and cobalt // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 553, № 1–2. – P. 453–461.
21. Deeming A.J., Shinhmar M.K., Arce A.J., Sanctis Y. De., Two different types of 2-thienyl bridge in dinuclear manganese and rhenium compounds // *Dalt. Trans.* – 1999. – V. 3. – P. 1153–1159.
22. Pakkanen T.A., The synthesis, structure and dynamic behaviour of disubstituted alkenylphosphine derivatives of  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  // *Dalt. Trans.* – 2004. – V. 6. – P. 2541–2549.
23. King J.D., Monari M., Nordlander E., Synthesis and characterization of diphenyl-2-thienylphosphine derivatives of di- and tricobalt carbonyl complexes 1 // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 573. – P. 272–278.
24. Tunik S.P., Koshevoy I.O., Poë A.J., Farrar D.H., Nordlander E., Haukka' M., Pakkanen T.A., Chiral hexarhodium carbonyl clusters containing heterobidentate phosphine ligands; a structural and reactivity study // *Dalt. Trans.* – 2003. № 12. – P. 2457–2467.
25. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G., Chalcogenide-containing Metal Clusters //

Compr. Coord. Chem. II. – 2003. – V. 4. – P. 761–823.

26. Gushchin A.L., Hernandez-Molina R., Anyushin A. V., Gallyamov M.R., Gonzalez-Platas J., Moroz N.K., Sokolov M.N., Synthesis, structure and NMR studies of trinuclear  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  clusters coordinated with dithiophosphate and chiral carboxylate ligands // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40, № 9. – P. 7612–7619.

27. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C., Abramov P.A., Gómez-garcía 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. – V. 2013, № 14. – P. 2615–2622.

28. Fedorov V.E., Mironov Y. V, Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., Chalcogenide clusters of Group 5–7 metals // *Russ. Chem. Rev. Turpion-Moscow Limited*, – 2007. – V. 76, № 6. – P. 529–552.

29. Hernandez-Molina R., Gushchin A., González-Platas J., Martínez M., Rodríguez C., Vicent C., Tungsten and molybdenum incomplete cuboidal clusters; Kinetic-mechanistic studies and association in dimers // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42, № 42. – P. 15016–15027.

30. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N., Llusar R., Tri- and tetranuclear molybdenum and tungsten chalcogenide clusters: on the way to new materials and catalysts // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 87, № 7. – P. 670–706.

31. 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  $\text{M}_3\text{S}_4$  Clusters with Alkynes: Insights from Experiment and Theory // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – V. 21, № 42. – P. 14823–14833.

32. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Abramov P.A., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Fedin V.P., Synthesis and structures of  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Te}_2\text{Br}_{10}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{TeI}_6$ , and  $\text{Mo}_6\text{Te}_{21}\text{I}_{22}$  containing  $\text{TeX}_3^-$  (X = Br, I) ligands coordinated to a triangular cluster core // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, № 11. – P. 4677–4682.

33. 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  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (M = Mo, W; Q = S, Se): Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, № 7. – P. 2431–2436.

34. 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, № 1. – P. 148–157.

35. 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  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3][\text{PF}_6]$  cluster // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – V. 21, № 7. – P. 2835–2844.

36. Morant-Giner M., Brotons-Alcázar I., Shmelev N.Y., Gushchin A.L., Norman L.T., Khlobystov A.N., Alberola A., Tatay S., Canet-Ferrer J., Forment-Aliaga A., Coronado E.,  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  Heterostructures through Thermal Treatment of  $\text{MoS}_2$  Layers Electrostatically Functionalized with  $\text{W}_3\text{S}_4$  Molecular Clusters // *Chem. - A Eur. J.* – 2020. – V. 26, № 29. – P. 6670–6678.

37. 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, № 2. – P. 290–297.

38. Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C., Junge K., Llusar R., Beller M., Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Cluster Catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51, № 31. – P. 7794–7798.

39. 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  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Cluster Bearing Diamine Ligands // *ChemCatChem*. – 2015. – V. 7, № 17. – P. 2675–2681.

40. Beltra F., Toma C.A., Llusar R., Influence of the Diphosphine Coordinated to Molybdenum and Tungsten Triangular  $\text{M}_3\text{S}_4$  Cluster Hydrides in the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine. – 2015. – P. 199–209.

41. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Junge K., Beller M., Llusar R., Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Molybdenum Sulphide Clusters // *ChemCatChem*. – 2017. – V. 9, № 6. – P. 1128–1134.

42. Hou Y., Photoelectrocatalysis and electrocatalysis on silicon electrodes decorated with cubane-like clusters // *J. Photonics Energy*. – 2012. – V. 2, № 1. – P. 1–16.

43. 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, № 2. – P. 5577.

44. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.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, № 9. – P. 7872–7880.
45. Dovydenko I.S., Laricheva Y.A., Korchagina K. V., Grigoryeva A.E., Ryabchikova E.I., Kompankov N.B., Pischur D.P., Gushchin A.L., Apartsin E.K., Sokolov M.N., Interaction of Hydrophobic Tungsten Cluster Complexes with a Phospholipid Bilayer: research-article // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, – 2019. – V. 123, № 41. – P. 8829–8837.
46. 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<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-S)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> clusters with maleonitriledithiolate, oxalate and thiocyanate ligands // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2003. – V. 3, № 23. – P. 4546–4551.
47. Yu S., Watson A.D., Bismuth B., Metal-Based X-ray Contrast Media // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99, № 99. – P. 2353–2377.
48. Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á., Beltrán T.F., Corao C., Llusar R., Sokolov M., Vicent C., Water-soluble Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> clusters bearing hydroxypropyl diphosphine ligands: Synthesis, crystal structure, aqueous speciation, and kinetics of substitution reactions // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, № 12. – P. 6794–6802.
49. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-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 Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> cluster bearing hydroxymethyl diphosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, № 18. – P. 7668–7677.
50. 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(μ-carbonyl) bridge between ruthenium atoms in [{(η<sup>5</sup>-Cp')<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Ru}<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, № 13. – P. 2979–2985.
51. 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, № 1–2. – P. 1–7.
52. Tao Y., Zhou Y., Qu J., Hidai M., Highly efficient and regioselective allylic amination of allylic alcohols catalyzed by [Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>] cluster // *Tetrahedron Lett. Elsevier Ltd*, – 2010. – V. 51, № 15. – P. 1982–1984.

53. Tao Y., Wang B., Wang B., Qu L., Qu J., Highly Efficient and Regioselective Allylation with Allylic Alcohols Catalyzed by  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})]$  Clusters // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12, № 12. – P. 2726–2729.
54. Wakahayashi 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. – 1995. – V. 36, № 31. – P. 5585–5588.
55. Pedrajas E., Sorribes I., Guillamón E., Junge K., Beller M., Llusar R., Efficient and Selective N -Methylation of Nitroarenes under Mild Reaction Conditions // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – V. 23, № 53. – P. 13205–13212.
56. 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 Heterometallic  $\text{Mo}_3\text{CuS}_4$  Clusters with 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, № 19. – P. 9912–9922.
57. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N., Llusar R., Tri- and tetranuclear molybdenum and tungsten chalcogenide clusters: on the way to new materials and catalysts // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 87, № 7. – P. 670–706.
58. Braunstein P., Naud F., Hemilability of hybrid ligands and the coordination chemistry of oxazoline-based systems // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2001. – V. 40, № 4. – P. 680–699.
59. Jeffrey, J. C., Rauchfuss T.B., Metal Complexes of Hemilabile Ligands. Reactivity and Structure of Dichlorobis(0-(diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II) // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18, № 10. – P. 2658–2666.
60. Ding S., Ghosh P., Darensbourg M.Y., Hall M.B., Interplay of hemilability and redox activity in models of hydrogenase active sites // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2017. – V. 114, № 46. – P. E9775–E9782.
61. Van Wart H.E., Birkedal-Hansen H., The cysteine switch: A principle of regulation of metalloproteinase activity with potential applicability to the entire matrix metalloproteinase gene family // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1990. – V. 87, № 14. – P. 5578–5582.
62. Springman E.B., Angleton E.L., Birkedal-Hansen H., Van Wart H.E., Multiple modes of activation of latent human fibroblast collagenase: Evidence for the role of a Cys73 active-site zinc complex in latency and a “cysteine switch” mechanism for activation // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1990. – V. 87, № 1. – P. 364–368.
63. Abel E.W., Dormer J.C., Ellis D., Orrell K.G., Šik V., Hursthouse M.B., Mazid M.A.,

Nuclear magnetic resonance investigations of a novel intramolecular methylthio replacement process in palladium(II) and platinum(II) complexes of mixed sulfur-phosphine ligands // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1992. – V. 01, № 6. – P. 1073–1080.

64. Del Zotto A., Rigo P., Nitrosyl Complexes of Cobalt and Sulfur Donor Atoms with Hybrid Bidentate Ligands Containing Phosphorus // *Inorganica Chim. Acta.* – 1988. – V. 147, № 7. – P. 55–59.

65. Del Zotto A., Rigo P., Reductive carbonylation of cobalt(II) complexes with phosphorus-sulfur bidentate ligands // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 315, № 2. – P. 165–169.

66. Benefiel A., Max Roundhill D., Fultz W.C., Rheingold A.L., A Menschutkin Type Amine Alkylation Involving Methyl Transfer to Benzylamine from Palladium(II) Chelate Complexes of o-(Diphenylphosphino)thioanisole // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23, № 21. – P. 3316–3324.

67. Anderson G.K., Kumar R., Palladium and platinum complexes containing diphenylphosphino(methylthio)methane // *Inorganica Chim. Acta.* – 1985. – V. 97, № 2. – P. 97–99.

68. Del Zotto A., Mezzetti A., Rigo P., Synthesis and NMR Studies of Palladium (II) Hybrid Bidentate Ligands  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SR}$  and Platinum (II) Complexes with // *Inorganica Chim. Acta.* – 1989. – V. 158. – P. 151–158.

69. Rigo P., Bressan M., Cyanide Complexes of Nickel(II) with Hybrid Bidentate Ligands Containing Phosphorus and Nitrogen or Sulfur Donor Atoms // *Inorg. Chem.* – 1975. – V. 14, № 7. – P. 1491.

70. Romeo R., Monsu'Scolaro L., Plutino M.R., Romeo A., Nicolo' F., Del Zotto A., Ring closure kinetics of bidentate hemilabile P,N and P,S ligands on a platinum(II) complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – V. 5, № 3. – P. 629–638.

71. Salmeia K.A., Hodali H.A., Palladium complexes with some phosphorus-sulfur ligands // *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* – 2006. – V. 36, № 7. – P. 535–541.

72. *Inorganica C., Analitica M., Centro C.N.R., Synthesis and NMR Characterization of Cationic Rhodium(I) Complexes Containing Phosphorus-Sulfur Bidentate Ligands.* – 1988. – V. 154. – P. 41–43.

73. Bressan M., Bonuzzi C., Morandini F., Morvillo A., Hydrogenation of alkenes and ketones catalyzed by rhodium(I) complexes containing thiophosphine ligands // *Inorganica*

Chim. Acta. – 1991. – V. 182, № 2. – P. 153–156.

74. Neuberg K., Ph.D. Thesis. Stanford University, – 1978.

75. Rigo P., Bressan M., Basato M., Nickel(0) Complexes with the Hybrid Edentate Ligand 1-(Thioethyl)-2-(diphenylphosphino)ethane. Synthesis and Catalytic Properties of the Related Nickel Hydride Derivative // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18, № 3. – P. 860–863.

76. Bressan M., Morandini F., Rigo P., Activation of molecular oxygen, selective oxidation of terminal olefins and alcohols catalyzed by cationic complexes of rhodium(I) // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – V. 247, № 1. – P. 8–10.

77. Faller J.W., Friss T., Parr J., Hemilability and regioselectivity in palladium and platinum complexes of dppm(E) [E = O, S, Se] ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695, № 24. – P. 2644–2650.

78. Faller J.W., Milheiro S.C., Parr J., Hemilability and nonrigidity in metal complexes of bidentate P,P=S donor ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, № 8–9. – P. 1478–1493.

79. Tate C.W., Demello A., Gee A.D., Kealey S., Vilar R., White A.J.P., Long N.J., Hemilabile and reversible carbon monoxide binding properties of iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes containing a new tridentate P-S-N ligand // *Dalt. Trans.* – 2012. – V. 41, № 1. – P. 83–89.

80. Kostas I.D., Steele B.R., Terzis A., Amosova S. V., A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group // *Tetrahedron.* – 2003. – V. 59, № 19. – P. 3467–3473.

81. Rosen M.S., Spokoyny A.M., MacHan C.W., Stern C., Sarjeant A., Mirkin C.A., Chelating effect as a driving force for the selective formation of heteroligated Pt(II) complexes with bidentate phosphino-chalcoether ligands // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, № 4. – P. 1411–1419.

82. Spokoyny A.M., Rosen M.S., Ulmann P.A., Stern C., Mirkin C.A., Selective formation of heteroligated Pt(II) complexes with bidentate phosphine-thioether (P,S) and phosphine-selenoether (P,Se) ligands via the halide-induced ligand rearrangement reaction // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, № 4. – P. 1577–1586.

83. Lugan N., Laurent F., Lavigne G., Newcomb T.P., Liimatta E.W., Bonnet J.J., Nucleophilic Activation of Triruthenium Carbonyl Complexes by Semilabile Ancillary

Ligands. Cluster-Assisted Codimerization of Alkynes and Ethylene To Give 1,2-Disubstituted 1,3-Butadienes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112, № 23. – P. 8607–8609.

84. Lukan N., Laurent F., Lavigne G., Newcomb T.P., Liimatta E.W., Bonnet J.J., Activation of Triruthenium Carbonyl Complexes by Incorporation of Hemilabile Ancillary Ligands Containing Alkoxo, Amido, or Thiolato Groups. Generation of a Reactive Aikenyl Complex // *Organometallics*. – 1992. – V. 11. – P. 1351–1363.

85. Mayberry D.D., Nesterov V.N., Richmond M.G., Polyhedral Flexibility in the Sulfido-Capped Cluster  $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  on Reaction with 2-(Diphenylphosphino)thioanisole (PS) and Reversible Tripodal Rotation of the Chelated PS Ligand in  $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\kappa^2\text{-PS})(\mu_3\text{-S})$  // *Organometallics*. American Chemical Society, – 2019. – V. 3.

86. Mul W.P., Elsevier C.J., Vrieze K., Smeets W.J.J., Spek A.L., Reactivity of the Linear Tetranuclear Ruthenium Cluster  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}[\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{NC}(\text{H})(\text{CH}_3)_2]_2$  toward CO. Regioselective Aliphatic C-H Activation Processes and the X-ray Crystal Structure of  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\text{CH}_3\text{CC}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  // *Organometallics*. – 1992. – V. 11, № 5. – P. 1891–1901.

87. Peña D., Otero Y., Arce A., García J.M., Coll D.S., Ocando-Mavarez E., Machado R., González T., Synthesis, characterization and reactivity of dinuclear rhenium complexes containing hemilabile phosphines as ligands: X-ray structures of diax- $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\kappa^1(\text{P})\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CN}\}_2]$ ,  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{:}\kappa^3(\text{P,C,C})\text{-iPr}_2\text{NP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$  and diax- $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)\{\kappa^1(\text{P})\text{-p-Me}]$  // *Inorganica Chim. Acta*. – 2016. – V. 439. – P. 178–185.

88. Peña D., Otero Y., Arce A., Díaz L., De Sanctis Y., Ocando-Mavarez E., García J.M., Machado R., González T., Synthesis and characterization of trinuclear osmium clusters containing diallylphosphines as hemilabile ligands: Experimental and theoretical studies of their reactivity with nucleophilic molecules // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 772. – P. 7–17.

89. Persson R., Monari M., Gobetto R., Russo A., Aime S., Calhorda M.J., Nordlander E., Synthesis and characterization of triosmium clusters containing the bidentate ligand  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ : Detection of an isomerization reaction involving bridging and chelating ligand coordination modes // *Organometallics*. – 2001. – V. 20, № 20. – P. 4150–4160.

90. Churchill M.R., Lashewycz R.A., Shapley J.R., Richter S.I., Synthesis, Crystal Structure, and Dynamic Behavior of Tetra-*p*-hydrido-*p*-[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]-decacarbonyltetraruthenium, an Isomer of  $(\text{p-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{diphos})$  with a Bridging diphos

Ligand // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19, № 5. – P. 1277–1285.

91. Hrovat D.A., Nordlander E., Richmond M.G., DFT Investigation of the Mechanism of Phosphine-Thioether Isomerization in the Triosmium Cluster  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})$ : Migratory Preference for the Formation of an Edge-Bridged Thioether versus a Phosphine Moiety // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 6608–6613.
92. Persson R., Stchedroff M.J., Gobetto R., Carrano C.J., Richmond M.G., Monari M., Nordlander E., Synthesis, characterization, and dynamic behaviour of triosmium clusters containing the tridentate ligand  $\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{S}$  (PSP) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. № 13. – P. 2447–2459.
93. Persson R., Stchedroff M.J., Uebersezig B., Gobetto R., Steed J.W., Prince P.D., Monari M., Nordlander E., Synthesis, characterization, and novel fluxional mechanisms of triosmium clusters containing the highly flexible ligand  $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$  (PSSP) // *Organometallics*. – 2010. – V. 29, № 10. – P. 2223–2233.
94. Thapper A., Sparr E., Johnson B.F.G., Lewis J., Raithby P.R., Nordlander E., Reversible  $\pi$ -coordination of triallylphosphine in a trinuclear ruthenium carbonyl cluster // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – V. 7, № 3. – P. 443–446.
95. Uddin M.M., Begum N., Ghosh S., Sarker J.C., Tocher D.A., Hogarth G., Richmond M.G., Nordlander E., Kabir S.E., Thermal transformations of tris(2-thienyl)phosphine ( $\text{PTh}_3$ ) at low-valent ruthenium cluster centers: Part I. Carbon-hydrogen, carbon-phosphorus and carbon-sulfur bond activation yielding  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{L}\{\mu\text{-Th}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\}(\mu\text{-H})$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PTh}_3$ ) // *J. Organomet. Chem. Elsevier Ltd*, – 2016. – V. 812. – P. 197–206.
96. Tunik S.P., Pilyugina T.S., Koshevoy I.O., Selivanov S.I., Haukka M., Pakkanen T.A., Reaction of (S)-BINAP with  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ . The first example of face-bridging BINAP coordination and 100% stereoselectivity in formation of a chiral tetranuclear cluster framework // *Organometallics*. – 2004. – V. 23, № 3. – P. 568–579.
97. Afonin M.J., Maksakov V.A., Kirin V.P., Scheludyakova L.A., Golovin A. V., Vasil'ev V.G., Transformations of allylamine and N-allylacetamide on triosmium cluster complexes with hemilabile ligands // *Polyhedron. Elsevier Ltd*, – 2009. – V. 28, № 13. – P. 2754–2758.
98. Grachova E. V., Haukka M., Heaton B.T., Nordlander E., Pakkanen T.A., Podkorytov I.S., Tunik S.P., The structure and dynamic behaviour of disubstituted derivatives of  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  containing heterobidentate bridging phosphine ligands // *Dalt. Trans.* – 2003. – V. 6, № 12. – P. 2468–2473.

99. Krupenya D. V., Selivanov S.I., Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A., The synthesis, structure and dynamic behaviour of disubstituted alkenylphosphine derivatives of  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$  // *Dalt. Trans.* – 2004. – V. 6, № 16. – P. 2541–2549.
100. Babij C., Browning C.S., Farrar D.H., Koshevoy I.O., Podkorytov I.S., Poë A.J., Tunik S.P., Tripyrrolylphosphine as a unique bridging ligand in the  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)$  cluster: Structure, bonding, fluxionality, thermodynamics, and kinetics studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, № 30. – P. 8922–8931.
101. Grachova E. V., Linti G., Stammer H.G., Neumann B., Tunik S.P., Wadepohl H., Reactions of  $\text{GaCp}^*$  with a hemilabile derivative of  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  - Synthesis and structural characterization of two novel heterometallic clusters:  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{13} - (\mu_3\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_3)$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 6, № 1. – P. 140–146.
102. Peruzzini M., Mañas S., Romerosa A., Vacca A., Reaction of  $[(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2]$  with white phosphorus: Synthesis of the first Ru II complex featuring a tetrahedro-tetraphosphorus ligand // *Mendeleev Commun.* – 2000. – V. 10, № 4. – P. 134–135.
103. De Rios I.L., Hamon J.R., Hamon P., Lapinte C., Toupet L., Romerosa A., Peruzzini M., Synthesis of exceptionally stable iron and ruthenium  $\eta^1$ -tetrahedro-tetraphosphorus complexes: Evidence for a strong temperature dependence of M-P<sub>4</sub>  $\pi$  back donation // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2001. – V. 40, № 20. – P. 3910–3912.
104. Di Vaira M., Frediani P., Costantini S.S., Peruzzini M., Stoppioni P., Easy hydrolysis of white phosphorus coordinated to ruthenium // *Dalt. Trans.* – 2005. № 13. – P. 2234–2236.
105. Nagaraja C.M., Nethaji M., Jagirdar B.R., Highly Electrophilic, 16-Electron  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})(\text{OH})_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$  Complex Turns  $\text{H}_2(\text{g})$  into a Strong Acid and Splits a Si–H Bond Heterolytically. Synthesis and Structure of the Novel Phosphorous Acid Complex  $[\text{Ru}(\text{P}(\text{OH})_3)(\text{dppe})_2]^{2+}$  // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, № 12. – P. 4145–4147.
106. Barbaro P., Di Vaira M., Peruzzini M., Costantini S.S., Stoppioni P., Hydrolysis of dinuclear ruthenium complexes  $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^1:1\text{-L})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (L = P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>): Simple access to metal complexes of P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and PH<sub>2</sub>SH // *Chem. - A Eur. J.* – 2007. – V. 13, № 23. – P. 6682–6690.
107. Barbaro P., Di Vaira M., Peruzzini M., Seniori Costantini S., Stoppioni P., Controlling the activation of white phosphorus: Formation of phosphorous acid and ruthenium-coordinated 1-hydroxytriphosphane by hydrolysis of doubly metalated P<sub>4</sub> // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2008. – V. 47, № 23. – P. 4425–4427.

108. Di Vaira M., Peruzzini M., Stoppioni P., D<sub>6</sub> metal systems for white phosphorus activation // *Comptes Rendus Chim.* – 2010. – V. 13, № 8–9. – P. 935–942.
109. Barbaro P., Bazzicalupi C., Peruzzini M., Seniori Costantini S., Stoppioni P., Iodine activation of coordinated white phosphorus: Formation and transformation of 1,3-dihydride-2-iodidecyclotetraphosphane // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2012. – V. 51, № 34. – P. 8628–8631.
110. Bispinghoff M., Benk Z., Grützmacher H., Calvo F.D., Caporali M., Peruzzini M., Ruthenium mediated halogenation of white phosphorus: Synthesis and reactivity of the unprecedented P<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> moiety // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48, № 11. – P. 3593–3600.
111. Caporali M., Gonsalvi L., Kagirov R., Mirabello V., Peruzzini M., Sinyashin O., Stoppioni P., Yakhvarov D., The first water-soluble tetraphosphorus ruthenium complex. Synthesis, characterization and kinetic study of its hydrolysis // *J. Organomet. Chem. Elsevier B.V.* – 2012. – V. 714. – P. 67–73.
112. Caporali M., Di Vaira M., Peruzzini M., Costantini S.S., Stoppioni P., Zanobini F., Synthesis, characterization and hydrolysis of osmium tetraphosphorus complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. № 1. – P. 152–158.
113. Evans T.R., Rhodium Complexes with the Molecular Unit P<sub>4</sub> as a Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 19, № 1. – P. 2082–2084.
114. Krossing I., Van Wüllen L., Superweak complexes of tetrahedral P<sub>4</sub> molecules with the silver cation of weakly coordinating anions // *Chem. - A Eur. J.* – 2002. – V. 8, № 3. – P. 700–711.
115. Bianchini C., Mealli C., Meli A., Sacconi L., Synthesis and Crystal Structure of Two Isomorphous Rhodium and Iridium Complexes with cyclo-triphosphines and 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane // *Inorg. Chim. Acta.* – 1979. – V. 31. – P. 543–544.
116. Capozzi G., Chiti L., Di Vaira M., Peruzzini M., Stoppioni P., Electrophilic Attack on Unsubstituted Phosphorus Units in Transition Metal Compounds: Synthesis and Characterization of the Methyltriphosphirene Unit Stabilized by Transition Metal-Ligand Fragments // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – V. 53, № 9. – P. 1799–1800.
117. Vaira M. Di, Ehses M.P., Peruzzini M., Stoppioni P., Addition of copper(I) and silver(I) to a P–P bond in [(triphos)MP]<sub>3</sub> [triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane; M = Co, Rh] X-ray crystal structure of [{(triphos)CoP}<sub>2</sub>Cu]PF<sub>6</sub>. – 1999. – V. 18. – P. 2331–2336.
118. Barbaro P., Di Vaira M., Peruzzini M., Costantini S.S., Stoppioni P., Adducts of

cyclotriphosphorus complexes with cyclopentadienyl ruthenium fragments: Synthesis, solid-state structure and solution behaviour // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2, № 7. – P. 1360–1368.

119. Di Vaira M., Ehses M.P., Stoppioni P., Peruzzini M., Cyclotriphosphorus complexes: Solid-state structures and dynamic behavior of monoadducts with carbonyl fragments // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 10. – P. 2199–2205.

120. Di Vaira M., Ehses M.P., Peruzzini M., Stoppioni P., Reactivity of The P<sub>4</sub> Molecule with Cobalt(I) and Rhodium(I) Polyphosphane Fragments // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V. 2000, № 10. – P. 2193–2198.

121. Peruzzini M., Ramirez J.A., Vizza F., Hydrogenation of white phosphorus to phosphane with rhodium and iridium trihydrides // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 1998. – V. 37, № 16. – P. 2255–2257.

122. Scherer O.J., Swarowsky M., Swarowsky H., Wolmershäuser G., P<sub>4</sub><sup>2-</sup> Isomers as Complex Ligands // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1988. – V. 27, № 5. – P. 694–695.

123. Scherer B.O.J., Hobel B., Double Open-Edged P<sub>10</sub> Dihydrofulvalene as a 16-Electron Donor Ligand. – 1992. № 8. – P. 1027–1028.

124. Scheer M., Troitzsch C., Jones P.G., The Formation of cyclo-P<sub>4</sub> Ligands with Maximum Electron Donor Ability // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1992. – V. 31, № 10. – P. 1377–1379.

125. Scheer M., Becker U., Cyclo-P<sub>4</sub> ligands with a maximum of electron-donating ability // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* – 1994. – V. 93, № 1–4. – P. 257–260.

126. Scheer M., Schuster K., Becker U., Different ways of P<sub>4</sub> transformation in the coordination sphere of transition metals // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 1996. – V. 109, № 1–4. – P. 141–144.

127. Barbaro P., Peruzzini M., Ramirez J.A., Vizza F., Rhodium-Mediated Functionalization of White Phosphorus: A Novel Formation of C-P Bonds // *Organometallics.* – 1999. – V. 18, № 21. – P. 4237–4240.

128. Scheer M., Becker U., Matern E., Ir-Komplexe mit P<sub>4</sub>-Bicyclotetraphosphan und P<sub>8</sub>-Cunean als Liganden - CO-Insertion in eine Ir-P-Bindung // *Chem. Ber.* – 1996. – V. 1. – P. 721–724.

129. Yakhvarov D., Barbaro P., Gonsalvi L., Carpio S.M., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Sinyashin O., Zanolini F., A snapshot of P<sub>4</sub> tetrahedron opening: Rh- and Ir-

mediated activation of white phosphorus // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2006. – V. 45, № 25. – P. 4182–4185.

130. Dapporto P., Sacconi L., Stoppioni P., Zanobini F., Palladium and Platinum Complexes with cyclo-Triphosphorus and tetrabedro-Tetraphosphorus as Ligands // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20, № 11. – P. 3834–3839.

131. Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova L.N., Umanets V.A., Schmidt F.K., Synthesis, properties, and activity of nanosized palladium catalysts modified with elemental phosphorus for hydrogenation // *Kinet. Catal.* – 2010. – V. 51, № 1. – P. 42–49.

132. Belykh L.B., Skripov N.I., Belonogova L.N., Umanets V.A., Stepanova T.P., Schmidt F.K., Nature of the modifying action of white phosphorus on the properties of nanosized hydrogenation catalysts based on bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) // *Kinet. Catal.* – 2011. – V. 52, № 5. – P. 702–710.

133. Belykh L.B., Skripov N.I., Akimov V. V., Tauson V.L., Stepanova T.P., Schmidt F.K., The state of palladium in the nanosized hydrogenation catalysts modified with elemental phosphorus // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2013. – V. 83, № 12. – P. 2260–2268.

134. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kolesnikov S.S., Schmidt F.K., Phosphorus-modified palladium hydrogenation catalysts: An electron-microscopy study // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – V. 17, № 1. – P. 696–704.

135. Kagirov R.M., Voloshin A. V., Kadirov M.K., Nizameev I.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Selective synthesis of nanosized palladium phosphides from white phosphorus // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 21, № 4. – P. 201–203.

136. Li T., Wang Y., Tang Y., Xu L., Si L., Fu G., Sun D., Tang Y., White phosphorus derived PdAu-P ternary alloy for efficient methanol electrooxidation // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7, № 15. – P. 3355–3360.

137. Kagirov R.M., Voloshin A. V., Rizvanov I.K., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Activation and transformation of white phosphorus by palladium (II) complexes // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2010. – V. 59, № 6. – P. 1116–1118.

138. Yakhvarov D.G., Kagirov R.M., Sinyashin O.G., Method of producing phosphorous acid from white phosphorus. – 2011.

139. Scheer M., Herrmann E., Koordinationschemische Stabilisierung “nackter” Elemente der V. Hauptgruppe (außer Stickstoff) - Synthese, Struktur und Bindung // *Zeitschrift für Chemie.* – 1990. – V. 30. – P. 41–55.

140. Scheer M., Dargatz., P<sub>4</sub>-Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – V. 440. – P. 327–333.
141. Charles S., Fetzinger J.C., Bott S.G., Eichhorn B.W., Synthesis and characterization of [η<sup>4</sup>-P<sub>7</sub>Ni(CO)]<sup>3-</sup>, [η<sup>4</sup>-HP<sub>7</sub>Ni(CO)]<sup>2-</sup>, and [η<sup>2</sup>-P<sub>7</sub>PtH(PPh<sub>3</sub>)]<sup>2-</sup>: Two electronically equivalent protonated zintl ion complexes with markedly different structures // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, № 19. – P. 4713–4714.
142. Trofimov B.A., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Ivanova N.I., Sukhov B.G., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Hydrophosphination of vinyl sulfides and vinyl selenides: First examples // *Synthesis (Stuttg)*. Georg Thieme Verlag, – 2002. № 15. – P. 2207–2210.
143. Gushchin A.L., Laricheva Y.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, № 25. – P. 4093–4100.
144. Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N., Structure and thermal properties of a tungsten sulfide cluster with thiourea ligands // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57, № 5. – P. 962–969.
145. Zalesskiy S.S., Ananikov V.P., Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> as a precursor of soluble metal complexes and nanoparticles: Determination of palladium active species for catalysis and synthesis // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, № 6. – P. 2302–2309.
146. Cotton A., Smith D., Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) // *Inorg. Synth.* – 1972. – V. XIII. – P. 121–124.
147. Ugo R., Cariati F., La Monica G., Tris- and Tetrakis(triphenylphosphine)platinum(0) // *Inorg. Synth.* – 1990. – V. 28. – P. 123–126.
148. ADF 2016. Amsterdam, – 2016.
149. Allouche A., Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 32. – P. 174–182.
150. Rodríguez J.I., Bader R.F.W., Ayers P.W., Michel C., Götz A.W., Bo C., A high performance grid-based algorithm for computing QTAIM properties // *Chem. Phys. Lett.* Elsevier B.V., – 2009. – V. 472, № 1–3. – P. 149–152.
151. Van Lenthe E., Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, № 18. – P. 8943–8953.
152. Klamt A., Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the

- quantitative calculation of solvation phenomena // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 7. – P. 2224–2235.
153. Klamt A., Schüürmann G., COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1993. № 5. – P. 799–805.
154. Klamt A., Jonas V., Treatment of the outlying charge in continuum solvation models // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105, № 22. – P. 9972–9981.
155. Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N., Novel mixed-metal cubane-type  $\{\text{Mo}_3\text{NiS}_4\}$  and  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$  clusters coordinated with 2,2'-bipyridine type ligands // *Polyhedron.* – 2018. – V. 154. – P. 202–208.
156. Alfonso C., Feliz M., Safont V.S., Llusar R., C<sub>3</sub>-symmetry  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  aminophosphino clusters combining three sources of stereogenicity: stereocontrol directed by hydrogen bond interactions and ligand configuratio // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry,* – 2016. – V. 45, № 18. – P. 7829–7835.
157. Gushchin A.L., Ooi B.-L., Harris P., Vicent C., Sokolov M.N., Synthesis and Characterization of Mixed Chalcogen Triangular Complexes with New  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3^{4+}$  and  $\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3^{4+}$  (M = Mo, W) Cluster Cores // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 8. – P. 3832–3839.
158. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y., Gerasko O.A., Fedin V.P., Cluster oxalate complexes  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (Q = S, Se): Mechanochemical synthesis and crystal structure // *J. Clust. Sci.* – 2005. – V. 16, № 3. – P. 309–318.
159. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Kovalenko K.A., Peresyphkina E. V., Virovets A. V., Sanchiz J., Fedin V.P., Triangular Oxalate Clusters  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  as Building Blocks for Coordination Polymers and Nanosized Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, № 6. – P. 2115–2123.
160. Fedin V.P., Mironov Y. V., Sokolov M.N., Kolesov B.A., Federov V.Y., Yufit D.S., Struchkov Y.T., Synthesis, structure, vibrational spectra and chemical properties of the triangular molybdenum and tungsten complexes  $\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3\text{X}_6^{2-}$  (M = Mo, W; X = Cl, Br) // *Inorganica Chim. Acta.* – 1990. – V. 174, № 2. – P. 275–282.
161. Saysell D.M., Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sokolov M.N., Sykes A.G., Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters  $[\text{Mo}_3\text{Y}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  (Y = S, 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. 36, № 14. – P. 2982–2987.

162. Fedin V.P., Sokolov M.N., Virovets A. V, Podberezhskaya N. V, Fedorov V.E., New efficient synthesis of the triangular cluster  $[W_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$  and X-ray structure of the first mixed-metal seleno-bridged cubane-type tungsten-tin cluster  $(Me_2NH_2)_6[(SCN)_9W_3Se_4SnCl_3] \cdot 0.5H_2O$  // *Inorganica Chim. Acta.* – 1998. – V. 269. – P. 292–296.

163. Poli R., The elucidation of mechanisms in homogeneous catalysis // *Comments Inorg. Chem.* – 2009. – V. 30, № 5–6. – P. 177–228.

164. Kozuch S., Shaik S., How to conceptualize catalytic cycles? the energetic Span model // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – V. 44, № 2. – P. 101–110.

165. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Feliz M., Guillamón 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, № 13. – P. 5935–5942.

166. Hernandez-Molina R., Gushchin A., González-Platas J., Martínez M., Rodríguez C., Vicent C., Tungsten and molybdenum incomplete cuboidal clusters; kinetic-mechanistic studies and association in dimers // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42, № 42. – P. 15016.

167. Macchi P., Proserpio D.M., Sironi A., Experimental electron density in a transition metal dimer: Metal-metal and metal-ligand bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, № 51. – P. 13429–13435.

168. 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  $Mo_2S$ ,  $Mo_2S_2$ ,  $Mo_3S_4$  and  $Mo_4S_4$  cores: A Remarkable Class of Species Existing with Different Electron Populations and Having the Same Central Units as the Ferredoxins // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, № 5. – P. 2872–2884.

169. Zhou H., Sun H., Zheng T., Zhang S., Li X., Synthesis of Vinylnickel and Nickelacyclopropane Complexes Containing a Chelate [P,Se]-Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015, № 19. – P. 3139–3145.

170. Cunningham T.J., Elsegood M.R.J., Kelly P.F., Smith M.B., Staniland P.M., Versatile routes to selenoether functionalised tertiary phosphines // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39, № 22. – P. 5216–5218.

171. 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. 37, № 12. – P. 2995–3001.
172. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y., Gerasko O.A., Fedin V.P., Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure. – 2005. – V. 44, № 7. – P. 2431–2436.
173. 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. 2008, № 25. – P. 3964–3969.
174. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Fedorov V.Y., Triangular  $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$  and  $\text{M}_3\text{Se}_4^{4+}$  complexes (M = Mo, W). An X-ray study of  $\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4$  and  $\text{W}_3\text{Se}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4$  // *Inorganica Chim. Acta.* – 1991. – V. 187, № 1. – P. 81–90.
175. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Naumov D.Y., Fedin V.P., Mechanochemical synthesis and crystal structure of acetylacetonate complexes with the triangular  $\text{Mo}_3\text{Q}_7^{4+}$  core (Q = S or Se) // *Russ. Chem. Bul.* – 2006. – V. 55, № 11. – P. 1966–1970.
176. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Naumov D.Y., Fedin V.P., Crystal structure of  $\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // *J. Struct. Chem.* – 2008. – V. 49, № 4. – P. 748–752.
177. Ohki Y., Hara R., Munakata K., Tada M., Takayama T., Sakai Y., Cramer R.E., Synthesis of  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$  Clusters from Half-Sandwich Molybdenum(V) Chlorides and Their Application as Platforms for  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}]$  Cubes // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, № 8. – P. 5230–5240.
178. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Phosphine-substituted Cubane Clusters with the  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ga}$  Core // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2019. – V. 45, № 5. – P. 333–339.
179. Ohki Y., Uchida K., Hara R., Kachi M., Fujisawa M., Tada M., Sakai Y., Sameera W.M.C., Cubane-Type  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$  Clusters with First-Row Groups 4–10 Transition-Metal Halides Supported by  $\text{C}_5\text{Me}_5$  Ligands on Molybdenum // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – V. 24, № 64. – P. 17138–17147.
180. Algarra A.G., Feliz M., Fernández-Trajillo 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. - A Eur. J.* – 2009. – V. 15, № 18. – P. 4582–4594.
181. 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. 4, № 9. – P. 1579–1586.
182. Llusar R., Vicent C., Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Chalcogenides: From Solid State to Molecular Materials // *Inorg. Chem. Focus III.* – 2006. – P. 105–120.
183. Herbst K., Zanello P., Corsini M., D'Amelio N., Dahlenburg L., Brorson M., A complete family of isostructural cluster compounds with cubane-like  $M_3S_4M'$  cores ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Ni, Pd, Pt$ ): Comparative crystallography and electrochemistry // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, № 4. – P. 974–981.
184. Kryuchkova N.A., Ryzhikov M.R., Syrokvashin M.M., Interatomic Interactions in Heterometallic Cubane-Type Clusters with  $\{Mo_3S_4M'\}$  ( $M' = Cu, Ni, Pd$ ) Core // *J. Clust. Sci.* Springer US, – 2020.
185. Herbst K., Monari M., Brorson M., Molecular metal sulfide cluster model for substrate binding to oil-refinery hydrodesulfurization catalysts // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, № 6. – P. 1336–1338.
186. Hernandez-molina R., Sokolov M.N., Sykes A.G., Behavioral Patterns of Heterometallic Cuboidal Derivatives of  $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) Classification of Heterometallic Derivatives of. – 2001. – V. 34, № 3. – P. 223–230.
187. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G., In // *Comprehensive Coordination Chemistry II.* Amsterdam: Elsevier Ltd., – 2004. – P. 764–823.
188. Shibahara T., Syntheses of sulphur-bridged molybdenum and tungsten coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – V. 123, № 1–2. – P. 73–147.
189. Hidai M., Kuwata S., Mizobe Y., Synthesis and reactivities of cubane-type sulfido clusters containing noble metals // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – V. 33, № 1. – P. 46–52.
190. Seino H., Hidai M., Catalytic functions of cubane-type  $M_4S_4$  clusters // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2, № 5. – P. 847–857.
191. Tao Y., Zhou Y., Qu J., Hidai M., Highly efficient and regioselective allylic amination of allylic alcohols catalyzed by  $[Mo_3PdS_4]$  cluster // *Tetrahedron Lett.* Elsevier Ltd, – 2010. –

V. 51, № 15. – P. 1982–1984.

192. 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, № 6. – P. 2942–2946.

193. Murata T., Mizobe Y., Gao H., Ishii Y., Wakabayashi T., Nakano F., Hidai M., Echizen I., Nanikawa H., Motomura S., Tanase T., Yano 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, *t*BuNC, and Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, № 8. – P. 3389–3398.

194. Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K., Hidai M., A Novel Catalyst with a Cuboidal  $\text{PdMo}_3\text{S}_4$  Core for the Cyclization of Alkynoic Acids to Enol Lactones // *Angew. Chemie (International Ed. English)*. – 1996. – V. 35, № 18. – P. 2123–2124.

195. Sokolov M.N., Villagra D., El-Hendawy A.M., Kwak C.H., Elsegood M.R.J., Clegg W., Geoffrey Sykes A., Preparation and properties of heterometallic cube derivatives  $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$  from  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  with  $\text{M}' = \text{Pt}, \text{Rh}$  and  $\text{Re}$ , and  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  analogues // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2001. – V. 4, № 18. – P. 2611–2615.

196. 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, № 17. – P. 3655–3660.

197. Masui D., Ishii Y., Hidai M., Synthesis and characterization of mixed-metal sulfido clusters with the cubane-type  $\text{PtMo}_3\text{S}_4$  core // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2000. – V. 73, № 4. – P. 931–938.

198. Kagirov R.M., Voloshin A.V., Kadirov M.K., Nizameev I.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Selective synthesis of nanosized palladium phosphides from white phosphorus // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 201. – P. 201–203.

199. Sokolov M.N., Virovets A. V., Dybtsev D.N., Chubarova E. V., Fedin V.P., Fenske D., Mo H.O.M., Phosphorous Acid and Arsenious Acid as Ligands has a tetrahedral structure  $[\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2]$  with one hydrogen atom attached directly to the phosphorus atom . 1 It is thus only dibasic , triesters  $\text{P}(\text{OR})_3$  is it possible to encounter phosphorus (III // *Communications*. – 2001. № 4. – P. 4816–4817.

200. Sokolov M.N., Chubarova E. V., Virovets A. V., Llusar R., Fedin V.P., Reactivity of

$\text{Mo}_3\text{PdS}_4^{4+}$  cluster: Evidence for new ligands  $\text{PhP}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$  and structural characterization of  $[\text{Mo}_3(\text{Pd}(\text{PPh}_3))\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_4] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *J. Clust. Sci.* – 2003. – V. 14, № 3. – P. 227–235.

201. Akbayeva D.N., Di Vaira M., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P., Stabilization of the tautomers  $\text{HP}(\text{OH})_2$  and  $\text{P}(\text{OH})_3$  of hypophosphorous and phosphorous acids as ligands // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2005. – V. 6, № 2. – P. 389–395.