

На правах рукописи



ПЕТРОВ Павел Алексеевич

**ПАРАМАГНИТНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ТРЕУГОЛЬНЫЕ  
КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ  
С ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

16 ДЕК 2010

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук  
Конченко Сергей Николаевич

**Официальные оппоненты:**  
доктор химических наук, профессор  
Федоров Владимир Ефимович  
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

доктор химических наук  
Трифонов Александр Анатольевич  
Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической  
химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород)

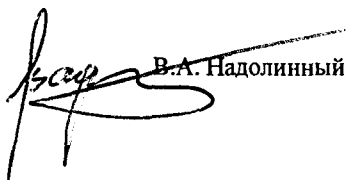
**Ведущая организация:**  
Учреждение Российской академии наук Институт общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Защита состоится «22» декабря 2010 г. в 10.00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Учреждении Российской академии наук  
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Учреждения Российской академии наук Института неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

  
В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной химии треугольных кластерных халькогенсодержащих комплексов молибдена, вольфрама и рения. Химия халькогенидных комплексов переходных металлов находится на стыке таких актуальных научных направлений, как химия кластерных соединений, химия комплексов с новыми неорганическими лигандами, гомо- и гетерогенный катализ, бионеорганическая химия, химия и физика твердого тела и материаловедение. Стабильно высокий интерес к халькогенидным кластерам Mo и W и их производным (в т.ч. гетерометаллическим) подтверждается большим количеством вышедших за последние годы обзоров, посвященных их химии, а также теоретических исследований, касающихся природы химической связи металл—металл в этих кластерах. Гетерометаллические соединения с остовами  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4^{4+}$  и  $\text{Mo}_3\text{PdS}_4^{4+}$  обладают интересными каталитическими свойствами, в частности, в реакциях присоединения по кратным связям и циклоприсоединения. Производные треугольных кластеров Mo и W с редокс-активными лигандами или гетерометаллами рассматриваются как перспективные магнитно-активные материалы и/или молекулярные проводники, предшественники рентгеноконтрастных веществ и оптических материалов.

Первые фосфиновые производные халькогенидных кластеров  $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se) были получены около 25 лет назад. Основное развитие, однако, химия таких производных получила совсем недавно – в 2000-е годы – в лаборатории проф. Р. Юсар (Университет Хайме I, Кастильон-де-ла-Плана, Испания), причем наибольшее внимание было уделено реакциям обмена терминальных лигандов полученных кластеров. Одним из главных преимуществ введения фосфина в молекулу кластера является возможность использования широчайших возможностей органической химии для тонкой модификации свойств комплекса путем изменения функциональных групп фосфина. Кластеры с хиральными фосфинами, например, перспективны с точки зрения стереоселективного катализа. Примеры таких кластерных комплексов уже существуют, хотя достигнутая энантиоселективность реакций пока остается невысокой.

Учитывая вышесказанное, представляется актуальным исследование окислительно-восстановительных превращений халькогенидных кластеров Mo и W с целью изучения влияния стерических и электронных эффектов координации фосфиновых лигандов.

Химия треугольных кластерных комплексов рения изучена в существенно меньшей степени и имеет как сходства, так и ряд отличий от химии комплексов Mo и W. Основной вклад в химию фосфинзамещенных треугольных кластеров Re сделан группой проф. Т. Саито (Токийский университет/Университет Канагава, Япония). До начала настоящего исследо-

вания круг фосфиновых производных трехъядерных халькогенидных кластеров Re был ограничен примерами соединений с монофосфинами  $\text{PEt}_3$  и  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Получение кластеров Re с дифосфиновыми лигандами (diphos) стехиометрии  $[\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{diphos})_3\text{Hal}_3]^+$  (Q – халькоген), аналогичных известным кластерам Mo и W, позволило бы использовать наработки по реакционной способности последних.

Разработка синтеза халькогенидных кластеров Re с дифосфинами и исследование их физико-химических свойств является актуальным ввиду открывающихся возможностей дизайна твердого тела из молекулярных строительных блоков. Устойчивые халькогенидные кластеры могут использоваться в качестве относительно больших молекулярных строительных фрагментов для направленного конструирования наноразмерных комплексов или супрамолекулярных аддуктов, обладающих важными функциональными свойствами.

**Цель работы** заключалась в: а) изучении окислительно-восстановительных свойств треугольных халькогенидных кластеров Mo и W, содержащих объемные дифосфиновые заместители; б) изучении взаимодействия тиобромида рения  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с фосфинами и свойств полученных парамагнитных кластерных комплексов.

**Научная новизна.** Обнаружено, что реакции катионных кластеров  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{diphos})_3\text{Hal}_3]\text{Hal}$  (M = Mo, W; diphos = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe), 1,2-бис(диметилфосфино)метан (dmpe); Hal = Cl, Br) с Ga приводят к их одноэлектронному восстановлению, в ряде случаев сопровождающемуся присоединением фрагмента GaHal. Получено и исследовано методами ЭПР-спектроскопии и статической магнитной восприимчивости семейство парамагнитных кластеров  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{diphos})_3\text{Hal}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{diphos})_3\text{Br}_3]$ . Установлено, что в реакциях  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с  $\text{PPh}_3$ , dppe и бис(дифенилфосфино)метаном (dppm) образуются парамагнитные халькогалогенидные комплексы  $[\text{Re}_3\text{S}_{3.7}\text{Br}_{4.3}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ ,  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{diphos})_3\text{Br}_n\text{Cl}_{3-n}]\text{Br}$ . Обнаружено, что при растворении полученных дифосфиновых кластеров Re в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  терминальные бромид-ионы легко замещаются на хлорид-ионы. Найдены реакции трансформации кластерного остова  $\text{M}_3\text{Q}_4$  в  $\text{M}_3\text{Q}_5$ . Впервые получены соединения, содержащие кластерные остовы  $\text{Mo}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}$  и  $\text{Re}_3\text{S}_5$ . Получено 20 новых соединений, строение 16 из них установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСТА).

**Практическая значимость.** В работе получена новая информация о синтезе, строении и свойствах ряда треугольных халькогенидных кластеров с дифосфиновыми лигандами. Данные рентгеноструктурного исследования полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны научной общественности.

**На защиту выносятся:**

- данные по методам синтеза, строению и химическим свойствам семейства парамагнитных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с дифосфинами  $dpr_e$  и  $dmp_e$ ;
- данные по методам синтеза, строению и химическим свойствам треугольных тригалогенидных кластерных комплексов рения с  $PPh_3$ ,  $dpr_e$  и  $dpr_m$ ;
- данные по исследованию полученных кластерных комплексов методами РСА, масс-спектрометрии, электронной спектроскопии поглощения, ИК-, ЯМР и ЭПР-спектроскопии, элементного анализа, статической магнитной восприимчивости.

**Личный вклад автора.** Вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик, выращивание монокристаллов для РСА), подготовка образцов для характеристики синтезированных веществ, а также расшифровка ряда кристаллических структур выполнена автором. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных комплексов (Астрахань, 2006), XXIII и XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, 2007, Санкт-Петербург, 2009), конкурсах-конференциях молодых ученых ИХХ СО РАН (Новосибирск, 2006, 2007), Russian-Japanese School-conference of young scientists «New processes for synthesis of multifunctional multicomponent materials» (Новосибирск, 2010).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 3 статьях в отечественных и международных журналах и в тезисах 5 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 112 страницах, содержит 43 рисунка, 10 схем и 10 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), основных результатов исследования и их обсуждения (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (147 наименований) и приложений.

Работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательских работ ИХХ СО РАН, а также при финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-03-32374, 06-03-32946, 10-03-00385), СО РАН (интеграционный проект № 25) и DAAD и Министерства образования и науки Российской Федерации (программа «Михаил Ломоносов»).

## Список синтезированных соединений и методы их исследования\*

	Формула	Методы исследования
1	$[\text{Mo}_3\text{S}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6 \cdot 0.25\text{Et}_2\text{O}$	РСТА, МС, ЭСП, ЭА, МВ, ЭПР
2	$[\text{Mo}_3^{34}\text{C}_4^{32}\text{S}(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$	МС
3	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3] \cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	РСТА, МС, ЭСП, ИК, ЭА, МВ
4	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, МС, ЭА, МВ, ЭПР
5	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{dppe})_3\text{Br}_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, МС, ЭА, МВ, ЭПР
6	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, МС, ЭА, МВ
7	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3] \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, ЭА, МС
8	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$	РСТА, ЭА
9	$[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dppe})_3](\text{GaBr}_4)_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	РСТА, МС, ЭА
10	$[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dppe})_3]\text{GaBr}_4 \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, ЭА, МВ, ЭПР
11	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3]\text{Br} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	РСТА, МС, ЭА, ЯМР
12	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3](\text{ZnBr}_4)_{0.5}$	РСТА, МС
13	$[\text{Cu}_3(\text{dppe})_2\text{Br}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	РСТА, ЭА, ЯМР
14	$[\text{Re}_3\text{S}_3.7\text{Br}_{4.3}(\text{PPh}_3)_3] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	РСТА, МС, ИК, ЭПР
15	$[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_{1.6}\text{Cl}_{1.4}]\text{Br} \cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	РСТА, МС, ЭСП, ИК, ЭА
16	$[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	РСТА, МС, ЭСП, ИК, ЭА, МВ
17	$[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppm})_3\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}]\text{Br}$	МС, ЭА
18	$[\text{Re}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$	МС, ЭА
19	$[\text{Re}_3\text{S}_5\text{O}_2(\text{dppe})_3]\text{Br} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	РСТА
20	$[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)_2$	РСТА', МС, ЭА

\* Методы характеристики полученных веществ: РСТА – рентгеноструктурный анализ, РСТА' – неполные данные рентгеноструктурного анализа, МС – масс-спектрометрия, ЭСП – электронная спектроскопия поглощения, ИК – инфракрасная спектроскопия, ЭА – элементный анализ, МВ – исследование статической магнитной восприимчивости, ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по методам получения треугольных халькогенидных кластеров Mo, W и Re и их гетерометаллических производных. Помимо методов получения кластерных комплексов рассмотрены некоторые закономерности их строения и свойства.

Глава 2 – экспериментальная часть, в которой приведены методики синтеза кластерных комплексов и данные их исследования набором физико-химических методов. Операции по синтезу, очистке и характеристизации соединений проводились в инертной атмосфере. Список синтезированных соединений и методы их характеристизации представлены в табл. 1.

В главе 3 представлено описание полученных результатов и их обсуждение.

### Треугольные халькогенидные кластеры Mo и W

**Взаимодействие  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]PF_6$  с  ${}^tBuSNa$ .** Как предполагалось, взаимодействие катионного кластера  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$  с  ${}^tBuSNa$  должно приводить к замещению терминальных бромид-ионов на  ${}^tBuS^-$  по аналогии с известными реакциями замещения галогенид-ионов на  $OH^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ . Кипячение в тетрагидрофуране (ТГФ) смеси  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]PF_6$  с  ${}^tBuSNa$  (мольное соотношение 1:6), однако, привело к образованию комплекса состава  $[Mo_3S_5(dppe)_3]PF_6 \cdot 0.25Et_2O$

(1·0.25Et<sub>2</sub>O). Таким образом, в результате реакции происходит полное элиминирование бромид-ионов из кластера, сопровождающееся присоединением дополнительного  $\mu_3$ -S-лиганда. Кроме того, происходит восстановление исходного кластерного каркаса  $[Mo_3S_4]^{4+}$  (6 кластерных скелетных электронов (КЭ)) до семиэлектронного  $[Mo_3S_5]^+$ . Ранее был известен лишь один кластерный комплекс с остовом  $Mo_3S_5$  –  $[Mo_3S_5(PMe_3)_6]$ , полученный при восстановлении  $[Mo_3S_{13}]^{2-}$  избытком  $PMe_3$ .<sup>1</sup>

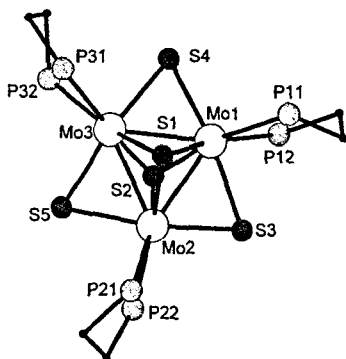


Рис. 1. Строение катиона 1а.  
Фенильные кольца не показаны

<sup>1</sup> Tsuge K., Imoto H., Saito T. // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 3404-3409.

Кристаллическая структура 1·0.25Et<sub>2</sub>O содержит 2 независимых катиона 1а и 1б, геометрия которых отличается незначительно. Кластерное ядро каждого катиона содержит треугольник Mo<sub>3</sub> (среднее расстояние Mo—Mo 2.664[3] Å для 1а, 2.678[15] Å для 1б), к которому координированы по μ<sub>3</sub>-типу два сульфидных лиганда. Оставшиеся атомы серы и атомы Mo образуют практически плоский фрагмент Mo<sub>3</sub>(μ-S)<sub>3</sub>. Атомы S, таким образом, находятся в вершинах почти идеальной тригональной бипирамиды. Средние расстояния Mo—(μ-S) и Mo—(μ-S) равны 2.416[16] и 2.38[2] Å, соответственно. Каждый атом Mo также координируется атомами P дифосфина (среднее расстояние Mo—P 2.56[2] Å) (рис. 1).

Интересным является вопрос об источнике дополнительного сульфид-иона для образования остова Mo<sub>3</sub>S<sub>5</sub> из Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Им может быть либо 'BuS<sup>-</sup>, либо продукты частичной деструкции исходного кластера. Для ответа на этот вопрос нами был синтезирован изотопомеченный кластер [Mo<sub>3</sub><sup>34</sup>S<sub>4</sub>(dppf)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>. Его реакция с 'BuSNa привела к кластерному комплексу 2, в катионной части ES-масс-спектра (ES – электроспрей) которого присутствует лишь один набор пиков, соответствующий формуле [Mo<sub>3</sub><sup>32</sup>S<sup>34</sup>S<sub>4</sub>(dppf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 1649.98). Эти данные свидетельствуют о том, что деструкция кластерного каркаса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> не является частью маршрута образования [Mo<sub>3</sub>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. Суммарное уравнение процесса можно записать следующим образом:

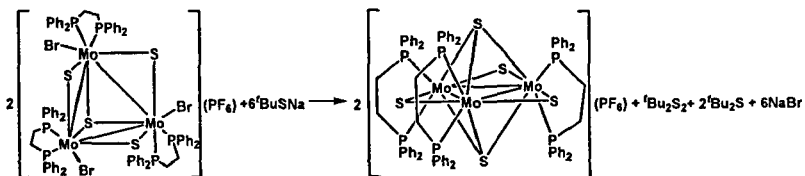


Схема 1

Наличие 7 КСЭ должно приводить к парамагнетизму кластера 1. Действительно, при 300 К измеренное значение  $\chi_{MT}$  поликристаллического образца кластера равно 0.381 см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup>, что практически совпадает с чисто спиновым значением для 1 неспаренного электрона на формульную единицу (0.375 см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup>). Значение  $\chi_{MT}$  остается практически неизменным в интервале 20–300 К; ниже 20 К наблюдается

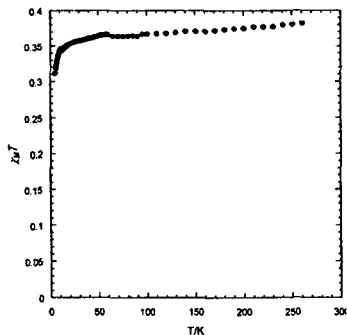


Рис. 2. Температурная зависимость  $\chi_{MT}$  1·0.25Et<sub>2</sub>O



небольшое понижение, обусловленное, по-видимому, слабым межмолекулярным взаимодействием антиферромагнитного характера (рис. 2). В спектре ЭПР (Q-диапазон) при 300 К наблюдается широкий сигнал с  $g = 1.995$  без сверхтонкой структуры, интенсивность которого усиливается при охлаждении до 5 К.

**Реакции**  $[M_3Q_4(diphos)_3Hal_3]Hal$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ;  $diphos = dppe, dmpe$ ;  $Hal = Cl, Br$ ) с  $Ga$  и  $K[Mo(CO)_3Cr^*]$ . Взаимодействие  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  с эквимолярным количеством  $K[Mo(CO)_3Cr^*]$  ( $Cr^* = \eta^5-C_5Me_5$ ) приводит не к замещению бромид-ионов на металлат-анион, а к одноэлектронному восстановлению исходного катионного кластера с образованием нейтрального кластера  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]$  с 7 КСЭ, выделенного в виде двух сольватов –  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3] \cdot 1.5C_7H_8 \cdot Et_2O$  (3) (рис. 3) и  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3] \cdot C_4H_8O$  (4). Те же продукты были выделены при кипячении  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  с металлическим  $Ga$  в ТГФ в течение 48 ч. Строение молекул кластера в фазах 3 и 4 подобно строению катионного предшественника  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$ . Связи  $Mo-Mo$  удлиняются при восстановлении примерно на  $0.03 \text{ \AA}$ . Такое же удлинение связей  $Mo-Mo$  наблюдается при переходе от 6-электронного  $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3]PF_6^2$  к 7-электронному  $[Mo_3S_4(dppe)_2(PEt_3)Cl_3]^3$ , а также от 6-электронного  $[Mo_3S_4Cr^*_3]PF_6^4$  к 7-электронному  $[Mo_3S_4Cr^*_3]^5$ . Остальные длины связей при восстановлении изменяются слабо. Несмотря на то, что средние расстояния  $Mo-Mo$  в фазах 3 и 4 близки ( $2.81[3]$  и  $2.809[9] \text{ \AA}$ , соответственно), разброс расстояний  $Mo-Mo$  в 3 ( $2.7797(6) - 2.8403(6) \text{ \AA}$ ) гораздо больше, чем в 4 ( $2.8002(6) - 2.8173(6) \text{ \AA}$ ). Разброс в длинах связей  $Mo-Mo$  в 7-электронных 3 и 4, в сравнении с более симметричным катионным предшественником, может быть связан с проявлением эффекта Яна-Теллера. Близкое расстояние  $Mo-Mo$  ( $2.807[3] \text{ \AA}$ ) было отмечено в кластере  $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$ , содержащем 7 КСЭ и полученном при восстановлении 6-электронного  $[Mo_3S_4Cl_3(PEt_3)_n(thf)_{6-n}]$  ( $thf$  – координированный тетрагидрофуран).

При нагревании суспензии  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  в ТГФ с металлическим  $Ga$  в герметичном сосуде при температуре около  $55^\circ C$  осадок исходного кластера исчезает в течение 1 – 2 суток, затем образовавшийся раствор меняет цвет с зелено-коричневого на красно-коричневый. По окончании реакции и кристаллизации продукта из смеси ТГФ– $Et_2O$  была выделена фаза  $[Mo_3S_4(GaBr)(dppe)_3Br_3] \cdot C_4H_8O$  ( $5 \cdot C_4H_8O$ ). Формально кластер 5 можно рассматривать как продукт присоединения фрагмента

<sup>2</sup> Cotton F.A., Llusar R. // Polyhedron. – 1987. – V.6. – P.1741-1745.

<sup>3</sup> Mizutani J., Imoto H., Saito T. // J. Cluster Sci. – 1995. – V.6. – P.523-532.

<sup>4</sup> Cramer R.E., Yamada K., Kawaguchi H., Tatsumi K. // Inorg. Chem. – 1996. – V.35. – P.1743-1746.

<sup>5</sup> Takei I., Suzuki K., Enta Y. et al. // Organometallics. – 2003. – V.22. – P.1790-1792.

GaBr к нейтральному кластеру  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$ , образуемому на первой стадии реакции. Источником GaBr в этом случае являются, по-видимому, низковалентные галогениды галлия, образующиеся на первой стадии реакции из металлического Ga. Участие этих субгалогенидов в процессе восстановления подтверждается тем, что продукты  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) не были получены в реакциях Ga с кластерами  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$ , имеющими противоион  $\text{PF}_6^-$ . В случае молибдена исходный зеленый кластер достаточно быстро исчезает, однако продуктом восстановления является, по-видимому, не  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$ , а гораздо менее устойчивые комплексы, ни один из которых не удалось выделить в индивидуальном виде.  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$  в реакцию с Ga в течение 14 суток не вступает.

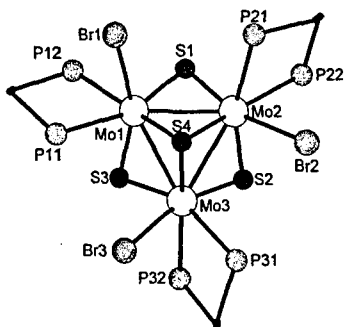


Рис. 3. Строение кластера 3.  
Фенильные кольца не показаны

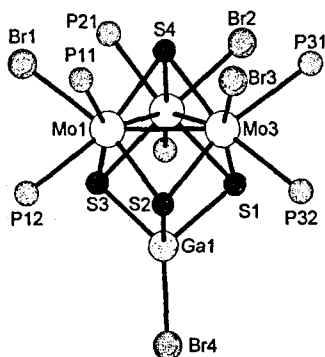


Рис. 4. Строение кластера 5.  
Атомы С и Н не показаны

Кристаллическая фаза  $5\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}$  образована молекулами кубанового кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$  и сольватными молекулами ТГФ. Среднее расстояние  $\text{Mo}-\text{Mo}$  ( $2.794[18] \text{ \AA}$ ) несколько меньше, чем в восстановленных кластерах 3 и 4. Разброс между наибольшим и наименьшим расстоянием  $\text{Mo}-\text{Mo}$  составляет  $0.036 \text{ \AA}$ , что также меньше, чем в 3. Остов  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ga}$  заметно искажен. Связь  $\text{Ga1}-\text{S3}$  несколько короче, чем две другие, угол  $\text{S4}-\text{Ga}-\text{Br4}$  отклоняется от развернутого и составляет  $175.6(1)^\circ$ . Среднее расстояние  $\text{Ga}-\text{S}$  равно  $2.34[3] \text{ \AA}$ , расстояние  $\text{Ga}-\text{Br} = 2.3470(11) \text{ \AA}$  (рис. 4).

В отличие от  $\text{dppe}$ -содержащего 5, полученный аналогично  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]$  (8) кристаллизуется в тригональной пр. группе  $R\bar{3}c$ . Атомы  $\text{S1}$ ,  $\text{Ga1}$  и  $\text{Br2}$  лежат на кристаллографической оси третьего порядка, связи  $\text{Mo}-\text{Mo}$  равны ( $2.7843(15) \text{ \AA}$ ). Межатомные расстояния в 8 довольно близки к найденным в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{GaBr})(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$  (5). В отли-

чие от случая dppe, продукт одноэлектронного восстановления состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Cl}$  выделить не удалось.

Взаимодействие кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$  и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$  с Ga в условиях образования 5 (температура 55°C, 14 суток) приводит лишь к продуктам одноэлектронного восстановления –  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]\cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ( $6\cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ( $7\cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), соответственно. Образования кубановых кластеров в этих случаях не происходит даже при увеличенном до 25 суток времени синтеза.

Взаимодействие кластера  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$  и металлического Ga в течение 14 суток в условиях, аналогичным условиям образования 5, привело к образованию темно-зеленого раствора, из которого были выделены черные кристаллы 9, имеющие, на основании данных РСТА, состав  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dppe})_3](\text{GaBr}_4)_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ . Из маточного раствора были получены тонкие зелено-коричневые пластинки состава  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dppe})_3]\text{GaBr}_4\cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ( $10\cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) (рис. 5). Соединения 9 и 10 являются первыми примерами кластеров с остовом  $\text{Mo}_3\text{Se}_5$ . Поскольку единственным источником Se в реакционной смеси является исходный  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ , образование нового остова свидетельствует о том, что процесс восстановления исходного кластера сопровождается его деструкцией. Формальный подсчет показывает, что катионные кластеры 9 и 10 содержат по 7 КСЭ.

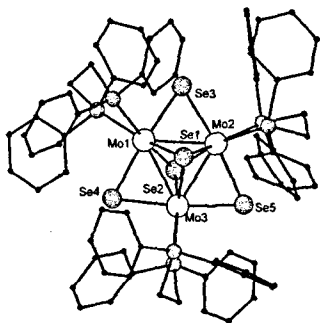


Рис. 5. Строение кластера 10

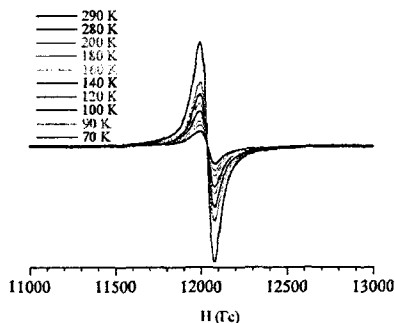


Рис. 6. Спектр ЭПР поликристаллического образца 4

Кристаллические фазы **9** и **10**·1.5C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O содержат дискретные кластерные катионы, каждый из которых представляет собой треугольник Mo<sub>3</sub>, окруженный пятью атомами Se, расположенными в вершинах слегка искаженной тригональной бипирамиды. **9** кристаллизуется в тригональной пространственной группе R $\bar{3}$ . Ось третьего порядка проходит через  $\mu_3$ -мостиковые атомы Se. Расстояния Mo—Mo составляют 2.7574(5) Å (**9**) и 2.767[8] Å (**10**), что несколько больше, чем в изоэлектронном кластере [Mo<sub>3</sub>S<sub>5</sub>(dppe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**1**). Данный факт можно объяснить большим ковалентным радиусом Se.

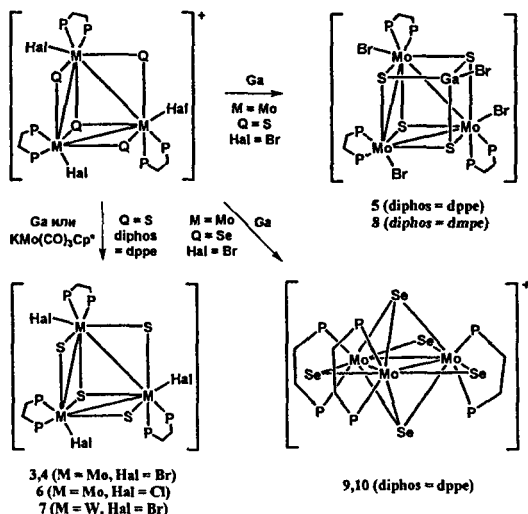


Схема 2

Парамагнетизм синтезированных фаз кластеров **3** – **10** был подтвержден измерениями статической магнитной восприимчивости и спектрами ЭПР твердотельных образцов комплексов. Спектр ЭПР поликристаллического образца **4** приведен на рис. 6.

**Реакции [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dppe)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]Br с EuCp\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> и Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>.** Реакции треугольных кластеров Mo и W с остовом M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub> с низковалентными комплексами переходных металлов является типичным путем получения гетерометаллических кубанов с остовом M<sub>3</sub>M'Q<sub>4</sub>. Так, образование лантаноид- и цинксодержащих кластеров можно было ожидать при взаимодействии [Mo<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>(diphos)<sub>3</sub>Hal<sub>3</sub>]<sup>+</sup> с Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub> (потенциальным источником фрагмента Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup>) и EuCp\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> (самым слабым восстановителем из известных лантаноенов: E°(Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>) = -0.550 В, что сравнимо

с таковым для пары Ga<sup>3+</sup>/Ga). Оказалось, однако, что реакции кластеров [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(diphos)<sub>3</sub>Hal<sub>3</sub>]<sup>+</sup> с соединениями Eu<sup>II</sup> и Zn<sup>I</sup> протекают иначе.

Реакция [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dppe)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]Br и EuCr\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>, проходящая при отогревании замороженной смеси исходных веществ в ТГФ от -196°C до комнатной температуры, приводит к исчезновению зеленой суспензии исходного кластера и образованию красно-коричневого раствора, из которого через некоторое время начинает выпадать слабоокрашенный осадок. Фильтрация раствора и медленная диффузия в него диэтилового эфира привела к образованию темно-коричневых кристаллов [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-Br)(dppe)<sub>3</sub>]Br (11) (рис. 7). Кластерный катион состоит из тригональной бипирамиды атомов S и Br, окружающих приблизительно равнобедренный треугольник атомов Mo. На сегодняшний день других примеров кластеров Mo и W с тригонально-бипирамидальным халькогалогенидным остовом нет, однако известно 2 кластера Re подобного строения – [Re<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] и [Re<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>6</sup> В каждом из них по одному атому галогена занимает мостиковую позицию и находится в экваториальном положении кластера, а μ<sub>3</sub>-позиции, как и в 11, целиком заняты атомами S. Сравнение длин связей Mo—(μ-S) и Mo—(μ-Br) подтверждает предложенное строение кластера: связь Mo1—Mo2, находящаяся при μ-Br, длиннее двух других примерно на 0.05 Å.

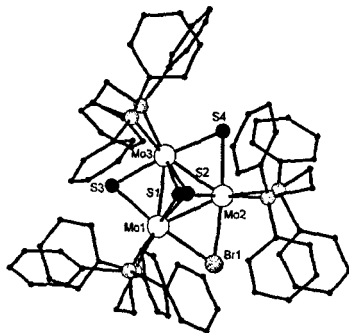


Рис. 7. Строение кластера 11

Средняя длина связей Mo—Mo (2.71[4] Å) в 11 несколько больше, чем в 7-электронном [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>3</sub>(dppe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (1) (2.671[13] Å), однако практически совпадает с длинами в 8-электронном [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (2.714(1) Å).<sup>1</sup> ES-масс-спектр 11 подтверждает наличие лишь одной катионной формы в растворе, отвечающей формуле [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br(dppe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 1691.92). Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют об образовании 8-электронного кластерного комплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dppe)<sub>3</sub>Br].

Взаимодействие [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dppe)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>]Br с Zn<sub>2</sub>Cr\*<sub>2</sub> приводит к образованию не гетерокубана, а еще одного примера кластера Mo с тригонально-бипирамидальным каркасом. Полученный кластер – [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dppe)<sub>3</sub>Br](ZnBr<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> (12) – является продуктом двухэлектронного восстановления исходного *нидо*-кластера. Комплекс 12 кристаллизуется

<sup>6</sup> Yamada S., Miyake N., Imoto H., Saito T. // Chem. Lett. – 1997. – P.671-672.

в тригональной пр. группе  $R\bar{3}$ . Как и в случае 11,  $\mu_3$ -позиции целиком заняты атомами S, тогда как экваториальные позиции оказываются на 2/3 занятыми атомами S и на 1/3 – атомами Br. Расстояние Mo—Mo в 12 (2.7069(9) Å) практически равно таковому в 11. ES-масс-спектр 12 подтверждает данные РСТА, указывая на наличие лишь одной катионной формы в растворе, отвечающей составу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3]^+$  ( $m/z$  1691.94).

### Треугольные халькогенидные кластеры Re

**Реакции  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с фосфинами.** Реакция  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с избытком  $\text{PPh}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре приводит к темно-коричневому раствору. Его ES-масс-спектр содержит два основных набора пиков, соответствующих формулам  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3]$  и  $[\text{Re}_3\text{S}_3\text{Br}_5(\text{PPh}_3)_3]$ , а также слабоинтенсивные сигналы формы  $[\text{Re}_3\text{S}_5\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_3]$  ( $m/z$  1746.4). Кристаллизация продуктов реакции из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Et}_2\text{O}$  привела к фазе 14, являющейся, по данным РСТА, сокристаллизатом основных форм, присутствующих в растворе, а именно:  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-Br})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_3]$  (14а) и  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_3]$  (14б). По данным РСТА, соотношение между 14а и 14б равно примерно 7 : 3, что находится в хорошем соответствии с данными масс-спектрометрии. Формальный подсчет числа кластерных скелетных электронов показывает, что 14а содержит 9 скелетных электронов, а 14б – 10, так что фаза 14 должна быть парамагнитной. При 77 К ЭПР-спектр поликристаллического образца 14 наблюдается в виде одиночной широкой линии с  $g = 1.929$ . Моделирование с помощью программы «Simfonia» показало, что экспериментальный спектр хорошо описывается при локализации неспаренного электрона преимущественно на одном атоме металла, что согласуется с кристаллографической неэквивалентностью трех атомов Re.

Взаимодействие  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с раствором dppe в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре приводит к элиминированию серы из кластерного ядра, восстановлению  $\text{Re}^{\text{V}}$  до  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , а также замещению части бромид-ионов во внутренней сфере кластера на хлорид-ионы. В ES-масс-спектре продукта присутствуют группы пиков с максимумами при  $m/z$  2122.1, 2078.1, 2032.1, 1988.2 (рис. 8), отвечающие четырем смешанным по галогену формам  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_n\text{Cl}_{3-n}]^+$  ( $n = 0 - 3$ ). Дополнительные пики с максимумами при  $m/z$  2154.1, 2110.1, 2064.2, 2020.1 соответствуют окисленным формам  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{O}_2(\text{dppe})_3\text{Br}_n\text{Cl}_{3-n}]^+$ , которые, по-видимому, образуются при регистрации масс-спектра и содержат группировку  $\mu\text{-SO}_2$ , так как именно этот путь окисления треугольных кластеров Re известен из литературы.<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Saito T., Sunaga T., Sakai N. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – V.44. – P.4427-4432.

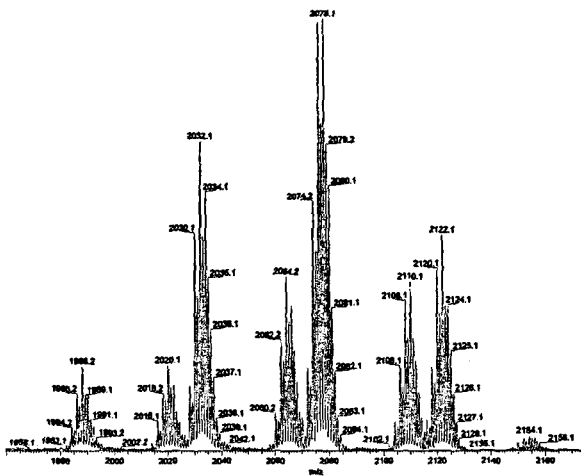
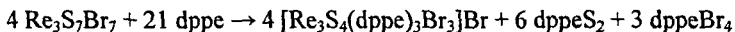


Рис. 8. Фрагмент ES-масс-спектра 15 (катионная часть)

Соотношение интенсивностей пиков форм  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_n\text{Cl}_{3-n}]^+$  воспроизводится на образцах из различных синтезов, при этом наиболее интенсивный пик соответствует катиону  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_2\text{Cl}]^+$ . Уточненные на основании масс-спектра данные РСТА показали наилучшее соответствие состава фазы брутто-формуле  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_{1.6}\text{Cl}_{1.4}]\text{Br}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $15\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Для того, чтобы предотвратить образование смешанно-галогенидных комплексов, реакцию  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с dppe и последующие операции по очистке продукта следует проводить в растворителях, не содержащих Cl. Чисто бромидный кластер  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  ( $16\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ ) был получен при проведении синтеза в ацетонитриле:



Кластеры 15 и 16, согласно данным РСТА, подобны друг другу и их молибденовым аналогам  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{diphos})_3\text{Hal}_3]^+$ , атомы металла в которых имеют ту же степень окисления +4 (рис. 9). Согласно подсчету электронов, кластеры 15 и 16 содержат по 9 КСЭ против 6 КСЭ в молибденовых кластерах. Тем не менее, это мало влияет на расстояния М—М: они практически одинаковы в 15 (2.7707(4) – 2.7773(4) Å), 16 (2.7718(2) – 2.7897(2) Å) и смешанно-галогенидном кластере  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_{0.75}\text{Cl}_{2.25}]^+$  (2.771(3) – 2.771(3) Å).

Наличие 9 КСЭ в кластерах 15 и 16 должно приводить к их парамагнетизму. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости  $16\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  показали, что значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре (3.8 М.Б.) указывает на кватертное ( $S = 3/2$ ) основное состояние кластера, т.е. параллельную ориентацию

спинов трех неспаренных электронов (рис. 10). Установленный парамагнетизм полученных треугольных кластеров Re позволяет рассматривать их как привлекательные строительные блоки для синтеза гетероспиновых систем большой размерности.

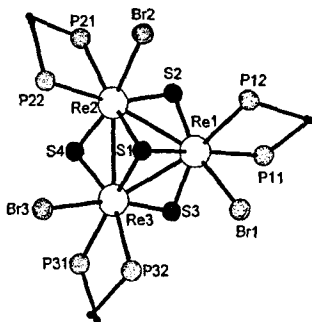


Рис. 9. Строение кластера 16. Фенильные кольца не показаны

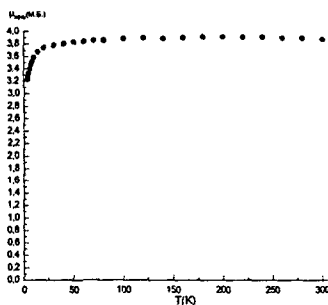


Рис. 10. Температурная зависимость эффективного магнитного момента  $16\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

Реакция  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с  $\text{dppm}$  протекает аналогично. Перекристаллизация из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  продукта этой реакции привела к фазе  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppm})_3\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}]\text{Br}$  (17), содержащей, по данным ES-масс-спектрометрии, примерно равное количество Br и Cl во внутренней сфере кластера.

**Некоторые реакции  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ .** Как предполагалось, взаимодействие  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$  с KCN должно было привести к замещению бромид-ионов на  $\text{CN}^-$ . Исследование продукта этой реакции методом ES-масс-спектрометрии показало, что в катионной части спектра присутствуют пики, соответствующие дикатиону  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3]^{2+}$  (20) ( $m/z$  981.0) и монокатиону  $\{[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3]\text{PF}_6\}^+$  ( $m/z$  2107.1). Наиболее интенсивный пик анионной части спектра соответствует иону  $\{[\text{Re}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)_3\}^-$  ( $m/z$  2397.0). Наиболее вероятным строением катиона 20 является тригональная бипирамида с атомом Br, находящимся в экваториальной позиции (схема 3). В пользу выбора именно такого строения катиона говорит его изоэлектронность с  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]^+$  (1), а также отсутствие примеров комплексов рения со смешанным тригалогенидным остовом  $\text{Re}_3\text{S}_n\text{Hal}_{5-n}$ , содержащих  $\mu_3$ -галогенидные лиганды.

Реакция рениевого кластера  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$  и  $t\text{BuSnA}$  в присутствии  $\text{KPF}_6$  протекает подобно реакции молибденового аналога: продуктом этой реакции, по данным масс-спектрометрии, является  $[\text{Re}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$  (18, схема 3). В катионной части его ES-масс-спектра присутствует единственный набор пиков ( $m/z$  1913.13).



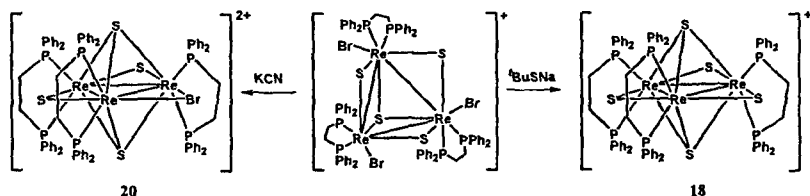


Схема 3

Неоднократные попытки получить кластер 18 в пригодном для РСТА виде до сего момента остаются безуспешными, однако при его кристаллизации из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Et}_2\text{O}$  была выделена фаза, имеющая, по данным РСТА, состав  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SO}_2)(\text{dppf})_3]\text{Br} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $19 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (рис. 11). Фаза содержит кластерные катионы  $[\text{Re}_3\text{S}_5\text{O}_2(\text{dppf})_3]^+$ , остов которых имеет форму тригональной бипирамиды. Грани треугольника  $\text{Re}_3$  координированы двумя  $\mu\text{-S}$  и одним  $\mu\text{-SO}_2$ -лигандом. Атомы  $\text{S3}$  и  $\text{S4}$  лежат практически в плоскости  $\text{Re1Re2Re3}$ , тогда как  $\text{S5}$  значительно (на  $0.38 \text{ \AA}$ ) от нее отклоняется. Расстояния  $\text{S}-\text{O}$  ( $1.482(8)$  и  $1.500(7) \text{ \AA}$ ) несколько больше таковых в  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_3]^-$  и  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^-$ , угол  $\text{O1}-\text{S5}-\text{O2}$  составляет  $108.8(4)^\circ$ . Длины связей  $\text{Re}-\text{Re}$  изменяются в пределах  $2.6427(5) - 2.7010(4) \text{ \AA}$ , при этом кратчайшее расстояние соответствует связи при  $\mu\text{-SO}_2$ .

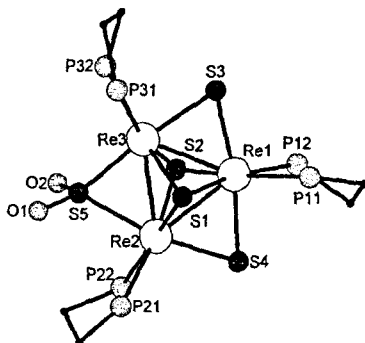


Рис. 11. Строение кластера 19.  
Фенильные кольца не показаны

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что реакции катионных кластеров  $[M_3S_4(diphos)_3Hal_3]Hal$  ( $M = Mo, W$ ;  $diphos = dppe, dmpe$ ;  $Hal = Cl, Br$ ) с Ga приводят к их одноэлектронному восстановлению, в ряде случаев сопровождающемуся присоединением фрагмента GaHal. Получено семейство парамагнитных кластеров  $[M_3S_4(diphos)_3Hal_3]$ , а также галлийсодержащие  $[Mo_3S_4(GaBr)(diphos)_3Br_3]$ .
2. Найдено, что реакция  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]PF_6$  с  $^tBuSNa$  приводит к трансформации кластерного остова и образованию парамагнитного тригонально-бипирамидального кластера  $[Mo_3S_5(dppe)_3]^+$ . С помощью изотопной метки показано, что источником дополнительного атома S в кластерном остове является  $^tBuSNa$ .
3. Обнаружено, что образование тригонально-бипирамидальных кластеров происходит в реакциях  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  с  $EuCr^*_2(thf)_2$  или  $ZnCr^*_2$  и  $[Mo_3Se_4(dppe)_3Br_3]Br$  с Ga. Примеры соединений, содержащих кластерные остовы  $Mo_3Se_5$  и  $Mo_3S_4Br$ , получены впервые.
4. Установлено, что в реакции  $Re_3S_7Br_7$  с  $PPh_3$  и бис(дифенилфосфино)алканами ( $dppe, dppm$ ) образуются парамагнитные халькогалогенидные комплексы  $[Re_3S_{3.7}Br_{4.3}(PPh_3)_3]$ ,  $[Re_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$ ,  $[Re_3S_4(diphos)_3Br_nCl_{3-n}]Br$ . Комплексы с остовом  $Re_3S_4$  и дифосфиновыми лигандами получены впервые; для них найдено, что:
  - а) кластер  $[Re_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  существует в высокоспиновом ( $S = 3/2$ ) состоянии;
  - б) при их растворении в  $CH_2Cl_2$  терминальные бромид-ионы легко замещаются на хлорид-ионы;
  - в) реакция  $[Re_3S_4(dppe)_3Br_3]Br$  с  $^tBuSNa$  приводит к образованию кластера  $[Re_3S_5(dppe)_3]^+$ .

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Petrov P.A., Kuratieva N.V., Naumov D.Yu., Konchenko S.N. Tetraethylammonium bis(benzene-1,2-dithiolate)(2-disulfanylbenzenethiolate)niobate // Acta Cryst. E – 2005. – V. 61. – P. m1138-m1139.
2. Петров П.А., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Надолинный В.А., Конченко С.Н. Синтез и строение  $[Re_3S_{3.7}Br_{4.3}(PPh_3)_3] \cdot 0.5CH_2Cl_2$  // Журн. структур. химии. – 2006. – Т. 47, № 5. – С. 990-993.
3. Petrov P.A., Virovets A.V., Alberola A., Llusar R., Konchenko S.N. Unexpected transformation of a diamagnetic  $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$  to a paramagnetic  $Mo_3(\mu_3-S)_2(\mu-S)_3$  cluster core by reaction of  $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]PF_6$  with  $^tBuSNa$  // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 8875-8877.

4. Petrov P.A., Fenske D., Konchenko S.N. Some new aspects of the chemistry of triangle Mo, W and Re chalcogenide clusters // V Всероссийская конференция по химии кластеров и полиядерных комплексов «Кластеры-2006», Астрахань, 4-8 сентября 2006 г.: Тезисы докладов. Астрахань: Изд-во АГТУ. 2006. С. OYS13.
5. Петров П.А., Фенске Д., Конченко С.Н. Парамагнитные треугольные кластеры Мо и W с фосфиновыми заместителями // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007 года, г. Одесса. Тезисы докладов. Киев. Издательско-полиграфический центр «Киевский университет». 2007. С. 210-211.
6. Петров П.А., Конченко С.Н. Парамагнитные треугольные кластеры Мо и W с дифосфиновыми заместителями // Доклады 15 конференции имени академика А.В. Николаева. Тезисы докладов конкурса-конференции молодых ученых. Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2007. С. 100-101.
7. Петров П.А., Конченко С.Н. Парамагнитные халькогенидные кластеры рения // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 15-19 июня 2009 года. г. Санкт-Петербург: Тезисы докладов. – СПб. 2009. С. 138.
8. Petrov P.A. New Results in the Chemistry of Triangular Clusters of Mo and Re // Russian-Japanese School-conference of young scientists «New Processes for synthesis of multifunctional multicomponent materials». Program and Abstracts Book. 21-26 September 2010. Novosibirsk, Russia. 2010. P. 57.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

---

Подписано к печати и в свет 15.11.2010

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 150

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической

химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

109