

**ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: НА ПУТИ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ И
КАТАЛИЗАТОРАМ**

© А. Л. Гущин*^{1,2}, Ю. А. Ларичева¹, М. Н. Соколов^{1,2,3}, Р. Юсар⁴

¹ Федеральное бюджетное учреждение науки институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

⁴ Dept. de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

Посвящается д.х.н., профессору В.Е. Федорову в связи с его 80-летним юбилеем

Суммированы данные по электронному строению, окислительно-восстановительным, магнитным, люминесцентным, нелинейно-оптическим и каталитическим свойствах трех- и четырехъядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Рассмотрены перспективы применения этого семейства кластерных соединений при создании новых материалов для молекулярной электроники, нелинейной оптики и катализа.

Библиография – 202 ссылки.

Ключевые слова: халькогенидные кластеры, молибден, вольфрам, материалы, катализаторы

Артем Леонидович Гущин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Тел.: (383) 3165845. Моб. тел.: +79137303590. Факс: (383) 330-94-89. Эл. адрес: gushchin@niic.nsc.ru. Область научных

интересов: химия координационных и кластерных соединений переходных металлов, халькогенидные кластеры ранних переходных металлов, металлокомплексы с редокс-активными лигандами.

Юлия Анатольевна Ларичева. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Тел.: +7 (383) 3165845. Моб. тел.: +79538697097. Факс: (383) 330-94-89. Эл. адрес: laricheva@niic.nsc.ru. Область научных интересов: халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама, электронное строение координационных соединений

Максим Наильевич Соколов. Доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией синтеза комплексных соединений Федерального бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Тел.: +7 (383) 3165845. Моб. тел.: +79138971373. Факс: (383) 330-94-89. Эл. адрес: caesar@niic.nsc.ru. Область научных интересов: координационная химия 4d- и 5d-металлов.

Роза Юсар. Профессор, руководитель группы молекулярных материалов при Университете Хайме I (Кастельон, Испания). Эл. адрес: rosa.llusar@qfa.uji.es. Область научных интересов: кластеры переходных металлов, молекулярные материалы, катализ

Оглавление

I. Введение

II. Электронное строение. Окислительно-восстановительные и магнитные свойства

III. Люминесцентные свойства

IV. Свойства оптического ограничения

V. Каталитические свойства

VI. Заключение

TRI- AND TETRANUCLEAR CHALCOGENIDE MOLYBDENUM AND TUNGSTEN CLUSTERS: ON THE WAY TO NEW MATERIALS AND CATALYSTS

A. L. Gushchin*^{1,2}, Yu. A. Laricheva¹, M. N. Sokolov^{1,2,3}, R. Llusar⁴

¹ *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Acad. Lavrentiev av., Novosibirsk, 630090, Russia*

² *Novosibirsk State University, 2, Pirogova st., Novosibirsk, 630090, Russia*

³ *Kazan Federal University, 18, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russia*

⁴ *Dept. de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain*

Dedicated to Prof. Vladimir E. Fedorov on the occasion of his 80th anniversary

The information about electronic structure, redox, magnetic, luminescent, non-linear and catalytic properties of tri- and tetranuclear chalcogenide molybdenum and tungsten clusters is summarized. Prospects of their applications for preparation of new materials for molecular electronics, non-linear optics and catalysis are considered.

Bibliography – 202 references.

Keywords: chalcogenide clusters, molybdenum, tungsten, materials, catalysts

Artem Leonidovich Gushchin. PhD, senior researcher of the Laboratory of Synthesis of Coordination Compounds, NIIC SB RAS. Tel.: (383) 3165845. Mob. tel.: +79137303590. Fax: (383) 330-94-89. E-mail: gushchin@niic.nsc.ru. The field of scientific interests: chemistry of coordination and cluster compounds of transition metals, chalcogenide clusters of early transition metals, transition metal complexes with redox active ligands.

Yuliya Anatolievna Laricheva. PhD, researcher of the Laboratory of Synthesis of Coordination Compounds, NIIC SB RAS. Tel.: (383) 3165845. Mob. tel.: +79538697097. Fax: (383) 330-94-89. E-mail: laricheva@niic.nsc.ru. The field of scientific interests: chalcogenide molybdenum and tungsten clusters, electronic structure of coordination compounds.

Maxim Nailievich Sokolov. PhD, professor, head of the Laboratory of Synthesis of Coordination Compounds, NIIC SB RAS. Tel.: (383) 3165845. Mob. tel.: +79138971373. Fax: (383) 330-94-89. E-mail: caesar@niic.nsc.ru. The field of scientific interests: coordination chemistry of 4d- and 5d-metals.

Rosa Llusar. PhD, professor, head of the group of molecular materials, Universidad de Jaume I (Castellon, Spain). E-mail: rosa.llusar@qfa.uji.es. The field of scientific interests: cluster compounds of transition metals, molecular materials, catalysis.

Table of contents

I. Introduction

II. Electronic structure. Redox and magnetic properties

III. Luminescent properties

IV. Non-linear properties

V. Catalytic properties

VI. Conclusion

I. Введение

Трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама и их гетерометаллические кубановые производные составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений ранних переходных металлов. Они содержат устойчивую группу из трех или четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами халькогена (серы, селена или теллура). Остальные координационные места атомов металла занимают терминальные лиганды (рис. 1). Наиболее распространены следующие структурные типы: "халькоген-насыщенные" кластеры $\{M_3Q_7\}^{4+}$ (рис. 1a) с тремя дихалькогенидными мостиковыми лигандами, и "халькоген-ненасыщенные" кластеры $\{M_3Q_4\}^{4+}$ (рис. 1b) с монохалькогенидными лигандами. В обоих случаях реализуется прямое связывание металл-металл, атомы металла образуют треугольник. Гетерометаллические кубановые кластеры $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$ (рис. 1c) можно рассматривать как продукт координации халькофильного переходного или постпереходного гетерометалла M' (в низкой степени окисления) к треугольному остову $\{M_3Q_4\}^{4+}$. В результате такой координации образуется кластер, в котором атом гетерометалла координирован тремя халькогенидными мостиковыми лигандами и чаще всего не образует связей металл-металл с другими атомами металла; количество вакантных мест для координации лигандов к гетерометаллу зависит от его природы. В случае кластеров $\{M_3Q_7\}$ атомы молибдена или вольфрама имеют (без учета связей металл-металл) искаженное пентагонально-бипирамидальное окружение из пяти мостиковых атомов халькогена и двух донорных атомов терминальных лигандов. В

кластерах $\{M_3Q_4\}$ и $\{M_3Q_4M'\}$ реализуется искаженное октаэдрическое окружение металла из трех атомов халькогена и трех донорных атомов терминальных лигандов.

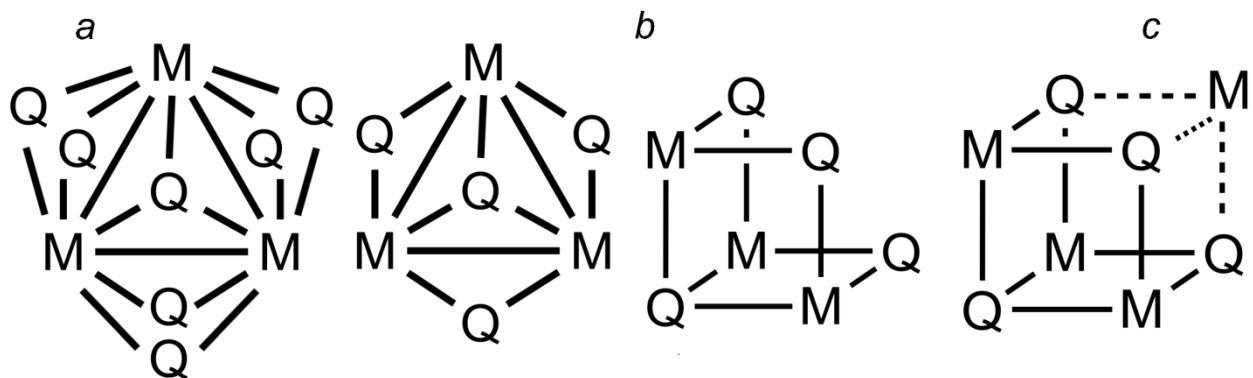


Рис. 1.

Химия этих трех- и четырехъядерных кластеров с различными моно- и полиидентатными лигандами интенсивно развивается с начала 1980-х годов в различных научных центрах мира. Первые трехъядерные кластеры молибдена $Mo_3Q_7X_4$ ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br$) были описаны еще в 1968 году сотрудниками ИНХ СО РАН.¹ На данный момент опубликованы многочисленные обзорные статьи и главы в книгах, посвященные различным аспектам химии этих кластеров (методам синтеза, изучению строения и электронной структуры, реакционной способности, физико-химическим свойствам).²⁻⁷ Несмотря на это, аспекты, связанные с изучением функциональных свойств этих кластеров и поиском потенциальных областей их применения, затронуты в этих работах лишь фрагментарно. Отчасти это связано с тем, что интенсивное развитие работ в этом направлении началось только в 2000-х годах. К примеру, изучение каталитической активности трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама началось лишь около 10 лет назад. На сегодняшний день накоплен большой объем материала, касающегося потенциального применения этих кластеров для создания новых функциональных материалов, который пока не был систематизирован ни в одном из обзоров. Целью настоящего обзора является устранение этого пробела. В обзоре собрана информация по электронному строению, окислительно-восстановительным, магнитным, люминесцентным и нелинейно-оптическим свойствам кластерных комплексов $\{M_3Q_7\}^{4+}$, $\{M_3Q_4\}^{4+}$ и гетерометаллических производных $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$, а также каталитическим системам на их основе. Обозначены перспективы применения в таких областях, как молекулярная электроника, нелинейная оптика и катализ.

Обзор приурочен к 60-летию Института неорганической химии им. А.В. Николаева, которому принадлежит значительная роль в развитии химии халькогенидных кластеров металлов 5-7 групп на протяжении полувека.

II. Электронное строение. Окислительно-восстановительные и магнитные свойства

1. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_7\}$

Электронное строение. Основным различием между кластерами $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_2\}$ и $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3\}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) является природа μ_2 -мостиковых лигандов. В первом случае треугольный фрагмент M_3 окружают дихалькогенидные лиганды (μ_2-Q_2), во втором случае – монохалькогенидные (μ_2-Q). Кроме того, атомы халькогена в аксиальных позициях в комплексах $\{M_3Q_7\}$ имеют электрофильный характер, не характерный для комплексов $\{M_3Q_4\}$.

Схема молекулярных орбиталей (МО) для кластеров $\{M_3Q_7\}$ в идеализированной S_{3v} -симметрии дает по отношению к связыванию металл-металл три связывающих ($1a_1$ и $1e$) и три разрыхляющих ($2e$ и a_2) МО (рис. 2).⁸ Согласно этой схеме, кластеры $\{M_3Q_7\}$ являются стабильными в том случае, когда шесть d-электронов металла (по два электрона от каждого центра Mo^{IV} с конфигурацией d^2) доступны для заполнения низкорасположенных металл-центрированных орбиталей $1a_1$ и $1e$, что формально соответствует трем локализованным одинарным связям М-М. Таким образом, число кластерных скелетных электронов (КСЭ) в этих кластерах равно 6. Электронная природа внешних лигандов может изменить порядок расположения орбиталей по энергии в этой упрощенной схеме.

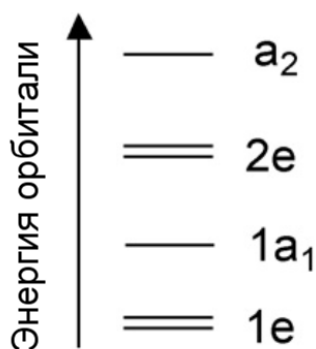
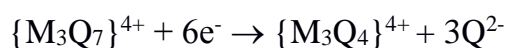


Рис. 2.

Окислительно-восстановительные свойства. Отличительной особенностью комплексов $\{M_3Q_7\}$ является способность независимо от зарядового состояния, а также природы терминальных лигандов подвергаться необратимому процессу восстановления, связанному с восстановлением трех дихалькогенидных мостиковых лигандов с образованием комплексов $\{M_3Q_4\}$ (табл. 1).^{9,10-15}



В целом, координационное окружение кластера $\{Mo_3S_7\}$ оказывает незначительное влияние на характер процесса восстановления.⁹ Такое поведение согласуется с тем, что низшие вакантные молекулярные орбитали (LUMO) для кластеров $\{Mo_3S_7\}$, в основном, локализованы на мостиковых S_2^{2-} лигандах и вносят разрыхляющий $p-\pi^*/\sigma^*$ вклад в связывание S-S.¹⁶

Интересная ситуация возникает при введении в состав координационной сферы кластеров $\{M_3Q_7\}$ электроактивных лигандов, способных к восстановлению, в частности, 1,10-фенантролина (phen). Так, циклическая вольтамперограмма (ЦВА) комплекса $[Mo_3Se_7(phen)_3]Br_4$ (рис. 3), иммобилизованного на графитовом электроде, показывает наличие полностью обратимого процесса электронного обмена при $E_{1/2}^c = -0.086$ В и $E_{1/2}^a = -0.086$ В (отн. Ag/AgCl), который может быть интерпретирован, как трехэлектронное восстановление $[Mo_3Se_7(phen)_3]^{4+}$ с образованием $[Mo_3Se_7(phen)_3]^+$.¹⁷ При переходе к комплексу вольфрама $[W_3Se_7(phen)_3]Br_4$ происходит сдвиг электродного потенциала на -0.51 В, что согласуется с металл-центрированным восстановлением ($M^{IV}_3 \leftrightarrow M^{III}_3$), либо со смешанным металл/лиганд-центрированным восстановлением, при котором имеет место делокализация электронной плотности между π^* -орбиталями лиганда и d-орбиталями М. Последняя ситуация отвечает интермедиату между двумя предельными случаями – $[M^{IV}_3Se_7(phen)_3]Br$ и $\{[M^{III}_3Se_7(phen)_3]Br\}$, и подтверждается квантово-химическими расчетами. Расчеты показывают возможность размещения трех электронов на орбиталях 15A2 (LUMO) и 60E1 (LUMO+1), имеющих сравнимые вклады от атомных орбиталей Мо (4d) и С (2p). Это первый и единственный пример обратимого восстановления кластеров $\{M_3Q_7\}^{4+}$.

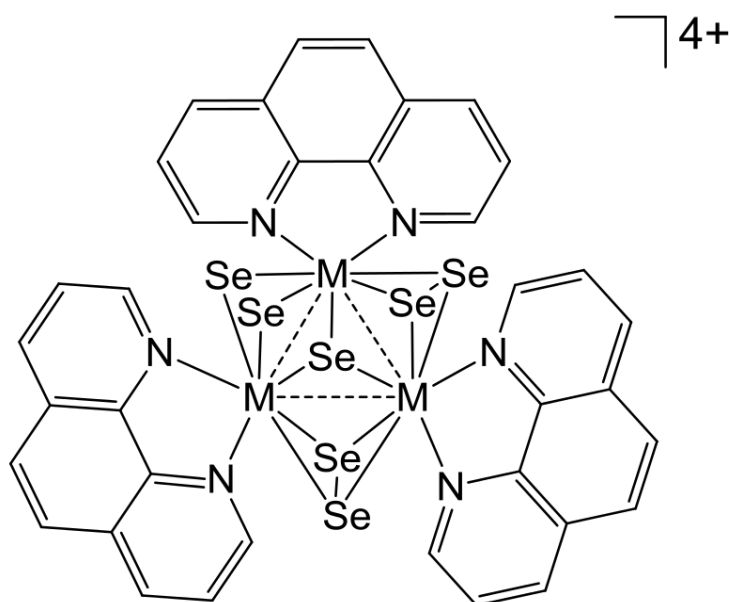
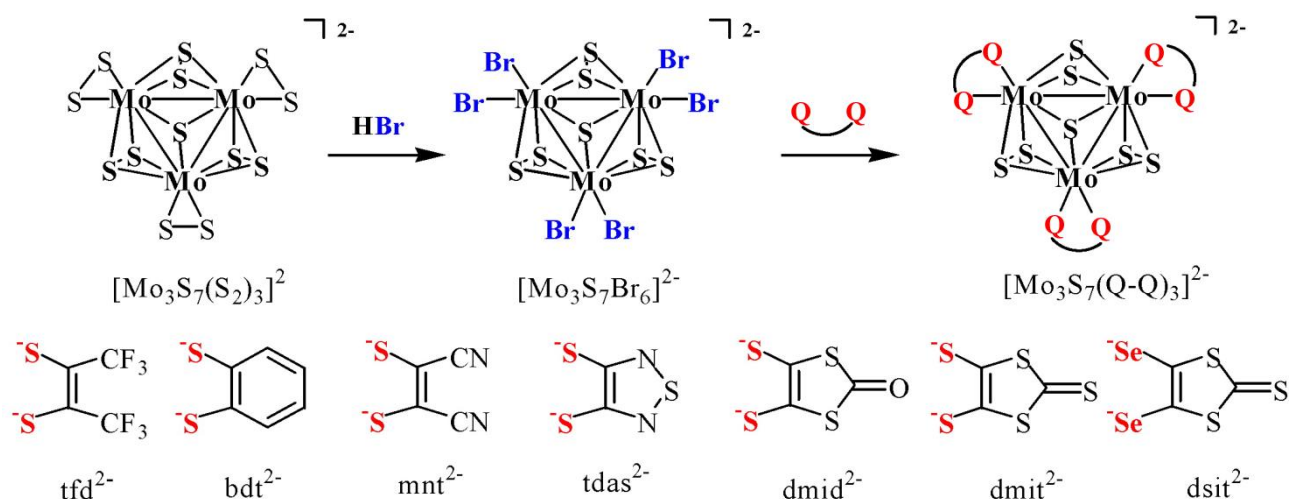


Рис. 3.

Способность к окислению менее характерна для кластеров $\{M_3Q_7\}$, поскольку это требует удаления электронов со связывающих металл-центрированных орбиталей (высшие занятые молекулярные орбитали, НОМО) и должно приводить к уменьшению стабильности кластерного остова. В некоторых комплексах вклад орбиталей металла в НОМО становится не доминирующим. К примеру, в комплексе $[Mo_3S_7(S_2)_3]^{2-}$ (схема 1), НОМО-орбиталь в основном сформирована за счет слабо взаимодействующих π^* -орбиталей терминальных лигандов S_2^{2-} , что исключает возможность какого-либо окисления. Тем не менее, комплексы $\{Mo_3S_7\}$ становятся электроактивными к окислению в результате координации редокс-активных лигандов, таких как дитиолаты ($S_2C_2R_2$) или диселенолаты ($Se_2C_2R_2$) (схема 1). В этом случае электрохимический отклик, главным образом, происходит от лиганда, т.е. процесс окисления является преимущественно лиганд-центрированным. Процессы окисления носят обратимый характер и проявляются при умеренных потенциалах (в области от +0.2 до +0.8 В) (табл. 1). Соответствующие дитиолатные (диселенолатные) комплексы $[Mo_3S_7(Q_2C_2R_2)_3]^{2-}$ ($Q = S, Se$) образуются с умеренными выходами в результате взаимодействия бромидного комплекса $[Mo_3S_7Br_6]^{2-}$ с $(Bu_4N)_2[M(Q_2C_2R_2)_2]$ ($M = Zn, Sn$) или $Na_2(mnt)$ ($mnt =$ малеонитрилдитиолат) (схема 1).^{11,12,18}

Схема 1



Аналогичные комплексы получены и для селенидного кластера $\{Mo_3Se_7\}$ (табл. 1). Комплексы $[Mo_3Se_7(dmit)_3]^{2-}$ ($dmit =$ 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат) и $[Mo_3Se_7(dsit)_3]^{2-}$ ($dsit =$ 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат) легче окисляются, чем их сульфидные аналоги.¹³ Эта тенденция также наблюдается для кубановых кластеров $\{Mo_3Q_4\}$ и $\{Mo_4Q_4\}$ ($Q = S, Se$).¹⁹

Расчеты показывают, что НОМО в $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$ - это полностью занятые преимущественно лиганд-центрированные орбитали симметрии "e". Вклад лигандов в

НОМО варьируется от 62% для $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ (рис. 4, bdt – 1,2-бензодитиолат) до 82% для $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$. В НОМО-1 симметрии "а" основной вклад вносят три внешних лиганда и экваториальные атомы серы кластерного ядра, без участия атомов Мо.¹⁸

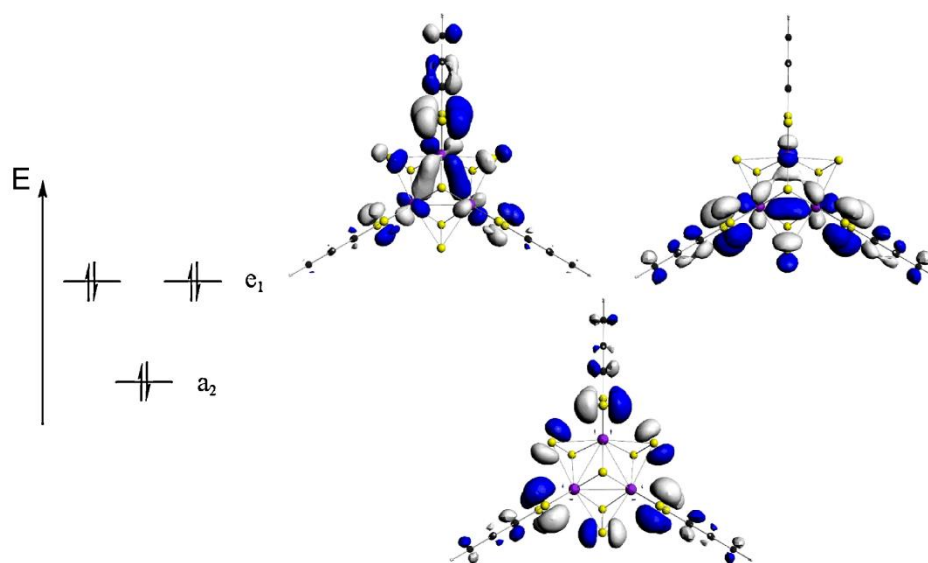


Рис. 4.

Количество наблюдаемых процессов окисления дианионов $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$ и/или их диселенолатных аналогов зависит от характера внешнего лиганда. В случае производных tfd (бис(трифторметил)-1,2-дителиолат), bdt, tdas (1,2,5-тиадиазол-3,4-дителиолат) или mnt наблюдаются два последовательных обратимых одноэлектронных процесса окисления. Для других комплексов типа $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$ с лигандами dmid (1,3-дитиа-2-он-4,5-дителиолат), dmit и dsit, наблюдается только один двухэлектронный процесс окисления, асимметричный из-за осаждения на электроде нейтрального продукта $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ с электропроводящими свойствами (см. ниже).²⁰

Легкость к окислению возрастает с уменьшением электроноакцепторной и, наоборот, с увеличением электронодонорной способности заместителей R в $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$ и увеличивается в ряду $\text{bdt} > \text{dmid} = \text{dsit} = \text{dmit} > \text{tfd} > \text{tdas} > \text{mnt}$. Только в случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ (L = dmid, dmit и dsit) химическое или электрохимическое окисление приводит к нейтральным продуктам $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$, обладающим электронной проводимостью (см. ниже).

Таблица 1. Данные электрохимических потенциалов (E) для некоторых комплексов {M₃Q₇}

Комплекс	E , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
[Mo ₃ S ₇ (S ₂) ₆] ²⁻	-1.22	10
[Mo ₃ S ₇ (tdas) ₃] ²⁻	-1.31 // +0.72	11
[Mo ₃ S ₄ Se ₃ Br ₆] ²⁻	-1.2 — -1.4	
[Mo ₃ S ₇ Cl ₆] ²⁻	-1.2 — -1.4	
[Mo ₃ S ₇ (tfd) ₃] ²⁻	-1.22 // +0.51 // +0.89	12
[Mo ₃ S ₇ (bdt) ₃] ²⁻	-1.26 // +0.23 // +0.41	
[Mo ₃ S ₇ (dmid) ₃] ²⁻	-1.27 // +0.36	
[Mo ₃ S ₇ (dsit) ₃] ²⁻	-1.69 // +0.34	
[Mo ₃ S ₇ (dmit) ₃] ²⁻	-1.20 // +0.38	
[Mo ₃ Se ₇ (dmit) ₃] ²⁻	-0.92 // +0.15	13
[Mo ₃ Se ₇ (dsit) ₃] ²⁻	-0.87 // +0.16	
[Mo ₃ S ₇ Br ₄ (dnbpy)] (dnbpy = 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин)	-1.06	14
[Mo ₃ S ₇ Br ₆] ²⁻	-1.15 // -1.68	15
[Mo ₃ S ₇ (mnt) ₃] ²⁻	-1.04 // +0.77 // +1.16	

Магнитные свойства. Упомянутое выше окисление $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$ до $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ приводит к изменению основного состояния с $1a_1^21e^4$ на $1a_1^21e^2$ с частично заполненными вырожденными орбиталями e -симметрии (рис. 4), что соответствует образованию двух лигандов в анион-радикальной форме. Образующиеся стабильные радикалы могут принимать участие во множественных межмолекулярных взаимодействиях $\text{S}\cdots\text{S}$. К примеру, соединение $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ кристаллизуется в тригональной пространственной группе так, что кластерные единицы ориентированы вдоль направления c и соединены посредством контактов $\text{S}\cdots\text{S}$ в бесконечные цепи, образующие гексагональную сеть с симметрией C_{3v} (рис. 5).

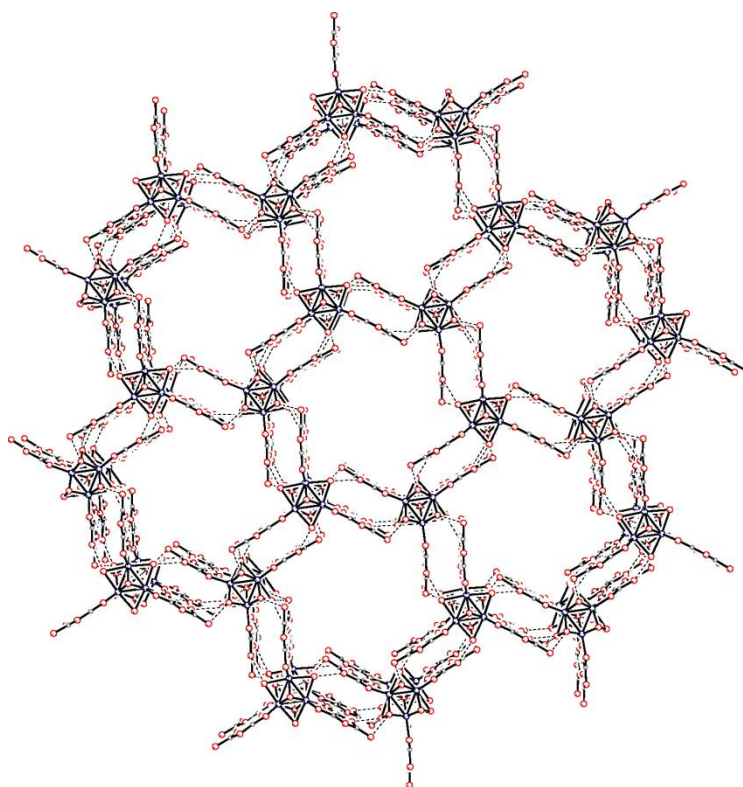


Рис. 5.

Соединения такого типа интересны как с точки зрения магнитных, так и электрофизических свойств. Измерения магнитной восприимчивости поликристаллических образцов $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{dmit}$, dmit и dsit) демонстрируют непрерывное уменьшение $\chi \cdot T$ при охлаждении (рис. 6a). При комнатной температуре значения $\chi \cdot T$ (около $0.8\text{-}0.9 \text{ CGSM} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$) явно ниже ожидаемых для триплетного состояния с $S = 1$ ($1.0 \text{ CGSM} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами молекул $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$. Магнитное поведение этих соединений может быть описано в терминах одномерной обменной сетки, образованной из распределенных случайным образом спинов $S = 0$ и $S = 1$.²⁰

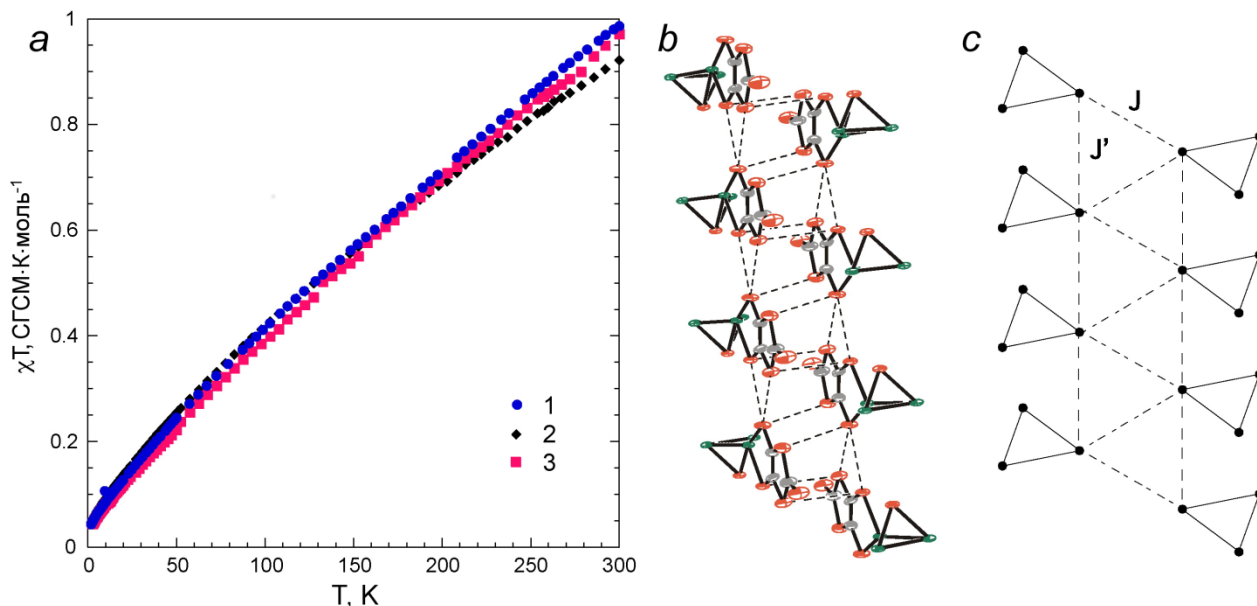


Рис. 6.

Фазы на основе $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{dmit}$, dmit и dsit) показывают увеличение удельного сопротивления с понижением температуры, т.е. полупроводниковые свойства. К примеру, электронная проводимость монокристаллов $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ вдоль оси c при комнатной температуре составляет 25 См/см, что является достаточно высоким значением для нейтрального молекулярного кристалла, и это значение удваивается при высоких давлениях (10 кбар).^{18,20}

Отличительной особенностью проводников на основе комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$, $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ является то, что электроны, ответственные за проводящие свойства, также отвечают и за магнитные.^{18,20,21} Взаимодействия $\text{S}\dots\text{S}$, отвечающие за проводимость (рис. 6b), использовались для моделирования магнитного поведения на примере двух конкурирующих антиферромагнитных взаимодействий J и J' (рис. 6c). Взаимодействие J соответствует обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к разным цепочкам, а взаимодействие J' – обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к одной цепочке кластеров. В данной модели каждый магнитный кластер фактически является смешанновалентной системой, которая содержит два неспаренных электрона, делокализованных по трем фрагментам, и в которой конкурируют два типа антиферромагнитных взаимодействий. Гипотетическое металлическое состояние $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ находится только на 50 мэВ/моль выше по энергии, чем антиферромагнитное состояние.

2. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$

Электронное строение. Схема молекулярных орбиталей МО для кластеров $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) в идеализированной C_{3v} -симметрии дает по отношению к связыванию металл-металл три связывающих ($1a_1, 1e$), одну в значительной степени

несвязывающую ($2a_1$) и пять разрыхляющих ($2e$, $3e$, a_2) молекулярных орбиталей (рис. 7).^{8,22} Согласно этой схеме кластеры $\{M_3Q_4\}$, как и $\{M_3Q_7\}$, стабильны, когда заполнены все три связывающие металл-центрированные орбитали $1a_1$ и $1e$, что соответствует трем связям М-М (число КСЭ равно 6). Большой энергетический зазор между орбиталями $1e$ и $2a_1$ препятствует образованию кластеров с 7 и 8 КСЭ (с частичным или полным заполнением несвязывающей орбитали $2a_1$),²³ но эти состояния (и даже более восстановленное девятиэлектронное) могут быть достигнуты на практике путем электрохимического восстановления. Что касается стабильных восстановленных форм, зарегистрировано лишь несколько примеров комплексов в семиэлектронной конфигурации: $[Cr^*_3Mo_3S_4]$,²⁴ $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]^{25}$ ($dppe = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан) и $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]$ ($X = Br$ или смесь $2.6Br/0.4Cl$).²⁶

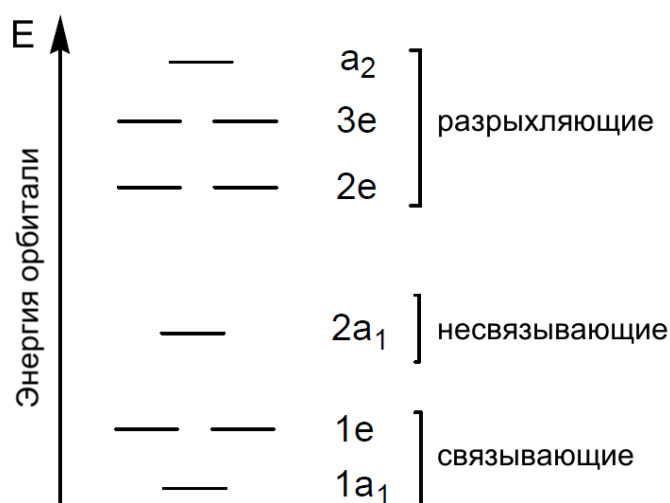


Рис. 7.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) некоторых комплексов на основе шестиэлектронных кластеров $\{Mo_3S_4\}$ подтверждает существование молибдена в степени окисления +4.^{27–30}

Анализ связывания в кластере $\{Mo_3S_4\}$ с помощью современных методов квантовой химии позволяет выделить группировку $\{Mo_3S_4\}$ как самостоятельную химическую единицу в первой ELF-бифуркационной диаграмме (ELF – функция локализации электронной плотности) (рис. 8), в то время как связь металл-металл внутри $\{Mo_3\}$ треугольника характеризуется тремя дисинаптическими бассейнами $V(Mo, Mo)$ и одним трисинаптическим бассейном $V(Mo, Mo, Mo)$. Расчеты заселенности бассейна и ковариаций предполагают существование делокализованного связывания $Mo-(\mu_2-S)-Mo$.^{31,32} О подобной делокализации давали понять и более ранние полуэмпирические расчеты, которые демонстрировали пространственно

делокализованное связывание Mo(d)-S(π), приводящее к непрерывной замкнутой d- π системе Mo₃(μ_2 -S)₃, с сильным взаимодействием между локализованными двухэлектронными трехцентровыми связями Mo-(μ_2 -S)-Mo. Такая делокализация может описываться концепцией "квази-ароматичности", о чем свидетельствуют расчеты *ab initio* по Хартри-Фоку.³³⁻³⁷ На основе этой концепции "квази-ароматичности" гетероциклов {M₃O_nQ_{4-n}} (M = Mo, W; Q = S, Se; n = 0-4) объяснены основные особенности реакционной способности кластеров {M₃Q₄}, например, способность, в отличие от их галогенидных аналогов {M₃O_nX_{4-n}} (X = Cl, Br; n = 0-4), образовывать кубановые кластеры по схеме [3+1]. Существует значительная разница в электронных структурах галогенидных и соответствующих халькогенидных кластеров переходных металлов. Одним из двух основных отличий является относительно слабое d- π связывание в галогенидных комплексах, исключающее возможность сильной делокализации неподеленной пары электронов мостиковых атомов галогена по вакантным d-орбиталям металла. Другое отличие – это конкуренция d-орбиталей за связывание M-M и π -связывание M-X во фрагменте {M₃(μ_2 -X)₃} в галогенидных комплексах. Эта конкуренция приводит к ослаблению d- π связывания и усилению связывания металл-металл. Ни один из галогенидных кластеров {M₃X₄}⁴⁺ (M = Mo, W, X = Cl, Br; n = 0-4) не демонстрирует "квази-ароматичного" характера, присущего кластерам {M₃Q₄}⁴⁺ (X = S, Se, n = 0-4). Эти две причины и определяют слабую реакционную способность галогенидных комплексов в [3+1] присоединении.³⁸

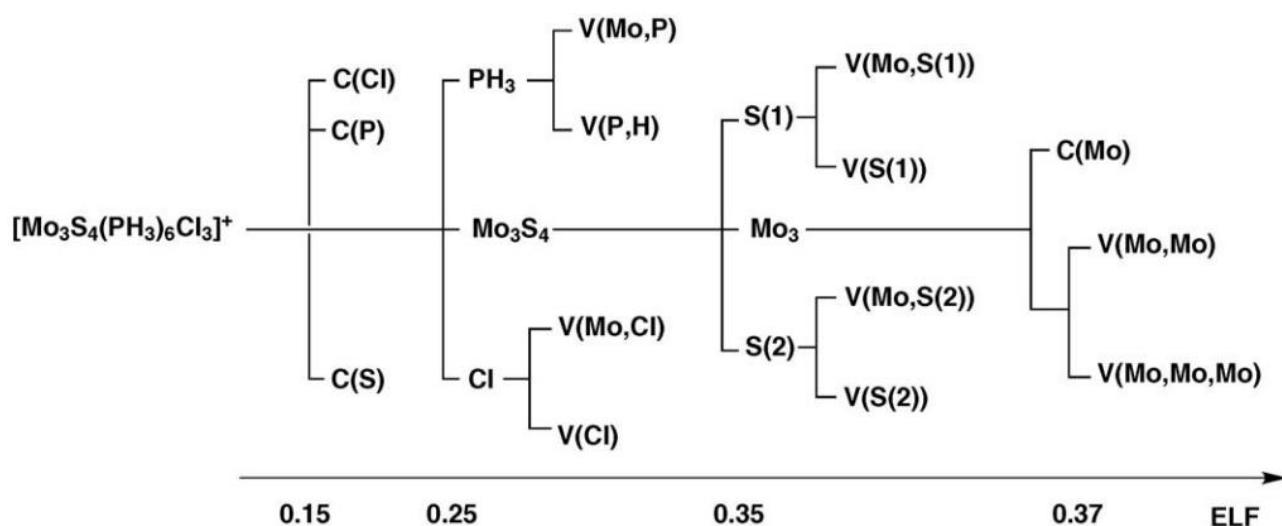


Рис. 8.

Окислительно-восстановительные свойства. Редокс-свойства комплексов семейства {M₃Q₄}⁴⁺ детально изучались с помощью циклической вольтамперометрии (табл. 2).^{21,39-46} Характерной особенностью является наличие трех последовательных процессов одноэлектронного восстановления (M₃^{IV} ↔ M₂^{IV}M^{III} ↔ M^{IV}M₂^{III} ↔ M₃^{III}) или

последовательных двух- и одноэлектронного восстановления ($M_3^{IV} \leftrightarrow M_2^{III}M^{IV} \leftrightarrow M_3^{III}$) в зависимости от природы терминальных лигандов. При этом происходит заполнение несвязывающей и разрыхляющей металл-центрированных МО $2a_1$ и $2e$, соответственно. Чаще всего первый процесс восстановления является обратимым или квазиобратимым, а последующие процессы носят необратимый характер.

Комплексы молибдена восстанавливаются легче своих вольфрамовых аналогов. К примеру, потенциал полуволны первого одноэлектронного восстановления для комплексов с дифосфинами $[M_3S_4Br_3(dmpe)_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$; $dmpe = 1,2$ -бис(диметилфосфино)этан) равен $E_{1/2} = -0.56$ и $E_{1/2} = -0.95$ В, соответственно.³⁹ Легкость восстановления для $[M_3Q_4(dppe)_3X_3](PF_6)$ уменьшается в ряду: $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$, в то время как для аналогичных производных с $dmpe$ наблюдается тенденция: $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3S_4 > W_3Se_4$.⁴⁰ Для ацетилацетонатных комплексов $[M_3Q_4(асас)_3(py)_3]^+$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $асас$ – ацетилацетонат, py – пиридин) восстановление затрудняется в ряду: $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$.⁴¹

Интересно, что в ЦВА комплекса $[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)]$ ($dtp =$ диэтилдитиофосфат, $dmbpy = 4,4'$ -диметил-2,2'-бипиридин) в хлористом метиле отсутствуют какие-либо электрохимические процессы в отрицательной области вплоть до -1.5 В (отн. $Ag/AgCl$), связанные с восстановлением Mo^{IV} . Это объясняется тем, что орбиталь LUMO в этом комплексе, отвечающая за способность к восстановлению, имеет не металл-, а лиганд-центрированный характер.⁴⁷

Дииминовый комплекс $[Mo_3S_4Cl_3(phen)_3]Cl \cdot 4H_2O$ показывает обратимое двухэлектронное восстановление при потенциале полуволны -0.09 В (отн. $Ag/AgCl$) и полностью необратимое одноэлектронное восстановление при -1.25 В.⁴⁸ В данном случае, принимая во внимание возможность размещения электронов на π -системе фенантролина, как и в случае $[Mo_3Se_7(phen)_3]Br_4$ (см. выше), этот редокс-процесс может быть рассмотрен как смешанное молибден/фенантролин-центрированное восстановление, приводящее к интермедиату между $[Mo_3^{IV}S_4Cl_3(phen^-)_2(phen)]^-$ (одноэлектронное восстановление двух лигандов $phen$) и $[Mo^{IV}Mo_2^{III}S_4Cl_3(phen)_3]^-$ (одноэлектронное восстановление двух центров $Mo(IV)$).

В отсутствие электроактивных лигандов, способных к окислению (см. ниже), комплексы $\{M_3Q_4\}^{4+}$ обычно не склонны к окислению. Исключение составляют производные с метилциклопентадиенилом (Cp') $[(Cp')_3M_3S_4]^+$ ($M = Mo, W$), которые помимо одноэлектронного восстановления подвергаются также двухэлектронному окислению при $+1.19$ и $+1.60$ В (отн. Hg/Hg_2Cl_2).⁴⁴ Этот процесс затрагивает удаление

электронов со связывающей металл-центрированной орбитали $1e$ и может быть отнесен к паре $\text{Mo}^{\text{IV}}/\text{Mo}^{\text{V}}$.

В циклических вольтамперограммах комплексов $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), содержащих электроактивный 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетрагидрофульвален (o-P2), помимо металл-центрированных процессов восстановления наблюдаются также процессы окисления, соответствующие образованию катион-радикала и дикатиона фрагмента тетрагидрофульвалена (ТТФ) при $E_{1/2} = 0.58 \text{ В}$ и $E_{1/2} = 1.14 \text{ В}$ (для S) и $E_{1/2} = 0.55 \text{ В}$ и $E_{1/2} = 1.12 \text{ В}$ (для Se) и относящиеся к парам $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^{+/4+}$ и $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^{4+/7+}$. Продукты окисления $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)_4$ выделены в реакциях $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ с избытком NOPF_6 в CH_2Cl_2 и охарактеризованы аналитическими и спектроскопическими методами.⁴⁵

Дитиолатные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$ демонстрируют схожее электрохимическое поведение, что и $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{2-}$, и окисляются при потенциалах, сдвинутых в анодную область примерно на 0.2 В , по сравнению с производными $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$.²¹

Таблица 2. Данные электрохимических потенциалов (E) для комплексов семейства $\{M_3Q_4\}$

Комплекс	E , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
$[Mo_3S_4(bdt)_3]$	-1.42 // 0.47 // 0.65	21
$[Mo_3S_4(tdas)_3]$	-1.36 // 0.86	
$[Mo_3S_4(dmid)_3]$	-1.10 // 0.57	
$[Mo_3S_4(dmit)_3]$	-1.33 // 0.57	
$[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$	-1.56 // -2.03	39
$[W_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.94 // -1.62	
$[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.95 // -1.34	
$[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3]^+$	-0.50 // -1.34	
$[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.39 // -1.15	
$[Mo_3Se_4(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.60 // -1.21	40
$[Mo_3Se_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.54 // -0.87 // -1.20	
$[Mo_3Se_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.46 // -1.09	
$[W_3Se_4(dppe)_3Br_3]^+$	-0.92 // -1.43	
$[Mo_3Se_4(dppe)_3Cl_3]^+$	-0.52 // -1.25	
$[W_3Se_4(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.91 // -1.12 // -1.41	
$[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$	-0.75 // -0.97	41
$[Mo_3Se_4(acac)_3(py)_3]^+$	-0.86 // -0.99	
$[W_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$	-1.36 // -1.56	
$[W_3Se_4(acac)_3(py)_3]^+$	-1.06 // -1.19	
$[(Cp')_3W_3S_4]^+$	-1.16 // +1.60 (отн. Hg/Hg ₂ Cl ₂)	42
$[(Cp')_3Mo_3S_4]^+$	-0.81 // +1.19 (отн. Hg/Hg ₂ Cl ₂)	
$[Mo_3S_4(o-P2)_3Cl_3]^+$, o-P2 = 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)-	-0.46 // 0.58 // 1.14	43

тетратиафульвален		
$[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.48 // 0.55 // 1.12	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	-0.54 // -1.10 // -1.83	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.69 // -1.38	44
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$	-0.56 // -1.20	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$	-0.41 // -1.21	45
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$	-0.39 // -1.18	46

Магнитные свойства. Примеров магнитно-активных трехъядерных комплексов $\{M_3Q_4\}$ с числом КСЭ > 6 немного. Добавление седьмого электрона к кластерному ядру $\{Mo_3S_4\}$ может приводить к понижению симметрии из-за эффекта Яна-Теллера, как, например, в $[(Cr^*)_3Mo_3S_4]$.²⁴

Парамагнитный комплекс $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$ (7 КСЭ) получен в реакции $Mo_3S_7Cl_4$ с PEt_3 с последующем восстановлением магнием при $-20^\circ C$ и добавлением $dppe$. Размещение седьмого электрона на разрыхляющей орбитали в восстановленном кластере $\{Mo_3S_4\}^{3+}$ приводит к удлинению связей Мо-Мо (2.806 Å) на 0.05-0.07 Å по сравнению с дифосфиновыми комплексами $\{Mo_3S_4\}^{4+}$.²⁵

Взаимодействие шестиэлектронного катионного комплекса $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]^+$ с галлием приводит к нейтральному комплексу $[Mo_3S_4X_3(dppe)_3]$ ($X = Br$ или смесь 2.6Br/0.4Cl) с 7 КСЭ.²⁶ Парамагнитный характер восстановленных комплексов однозначно подтвержден методом ЭПР и измерением магнитной восприимчивости (рис. 9). Значения произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру ($\chi_m \cdot T$) при 300К составляют 0.40 $cm^3 \cdot K/моль$ ($X = Br$) и 0.35 $cm^3 \cdot K/моль$ ($X = 2.6Br/0.4Cl$), что свидетельствует о наличии одного неспаренного электрона ($S = 1/2$), и остаются практически неизменными вплоть до низких температур, что ожидаемо для почти идеальной парамагнитной системы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов обоих комплексов (рис. 10) очень похожи и показывают слабый одиночный сигнал ниже $\sim 100-125K$, интенсивность которого возрастает при понижении температуры. Ниже $\sim 80K$ оба ЭПР-сигнала разделяются на 6 линий за счет сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами Мо с $I = 5/2$ (^{95}Mo и ^{97}Mo с естественным содержанием 15.9% и 9.6%, соответственно). Этот факт говорит о том, что ниже этой температуры неспаренный электрон локализован на одном из трех центров Мо в кластере Mo_3 , что свидетельствует об асимметричной структуре треугольника Mo_3 .

Квантово-химические расчеты модельного комплекса $[Mo_3S_4(dpe)_3Br_3]^q$ ($dpe = 1,2$ -дифосфиноэтан; $q = 0, +1$) подтверждают геометрическое искажение по Яну-Теллеру из-за появления в системе седьмого электрона. Для кластера $[Mo_3S_4(dpe)_3Br_3]^+$ с 6 КСЭ и осью C_3 LUMO орбиталь дважды вырождена и имеет симметрию "e". Добавление одного электрона должно приводить к вырожденному электронному состоянию 2E , которое может быть стабилизировано понижением симметрии и снятием вырождения. Расчеты для нейтрального кластера $[Mo_3S_4(dpe)_3Br_3]$ (симметрия C_1) подтверждает геометрические искажения ядра Mo_3 до остроугольного треугольника и расщепление по

энергии "e" орбиталей. При этом неспаренный электрон занимает орбиталь, локализованную, в основном, на одном из атомов Mo, приводя к спин-поляризации.²⁶

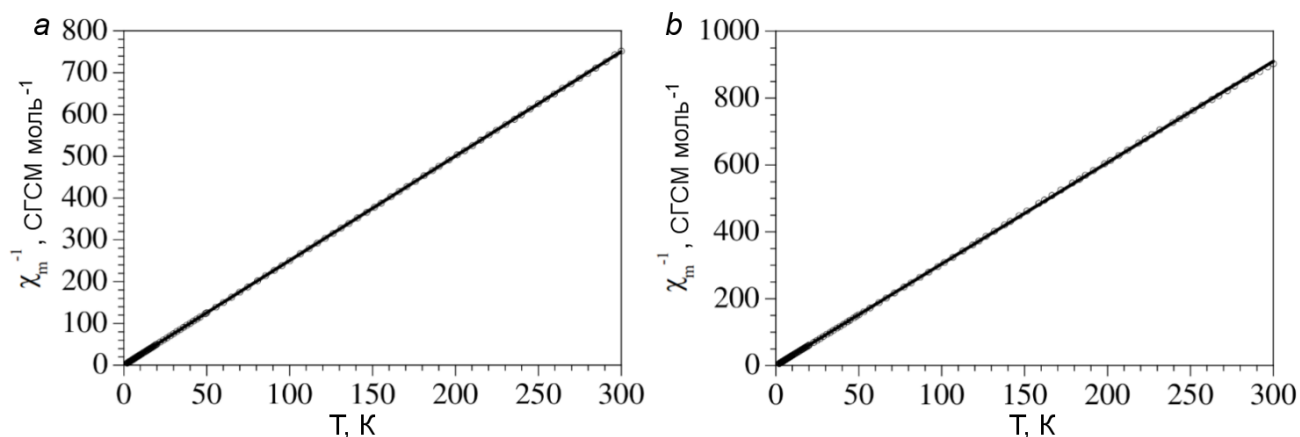


Рис. 9.

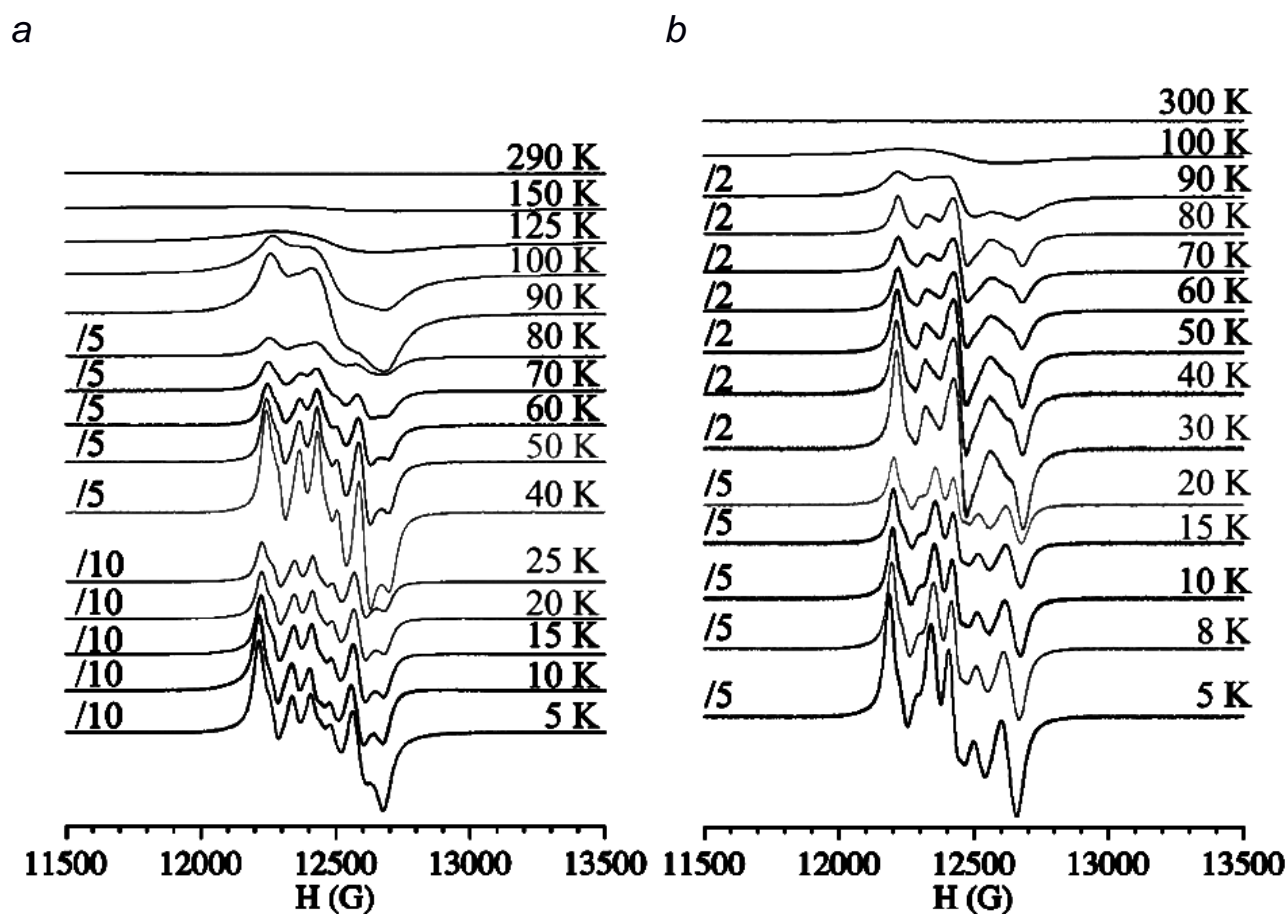


Рис. 10.

В этом контексте следует также упомянуть о редком примере кластера рения(IV) $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dprpe})_3\text{Br}_3]^+$,⁴⁹ полученного из $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ при обработке фосфином (dprpe) в CH_3CN , имеющего схожее с кластером $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ строение, но содержащего девять КСЭ вместо шести. Кластер имеет необычное квадруплетное основное состояние с тремя неспаренными электронами, а практически неизменное значение μ_{eff} (3.87 М.Б.) в температурном диапазоне 30-300К говорит о почти идеальной парамагнитной системе.

Известно, что взаимодействие дифосфиновых комплексов $[M_3Q_4(dmppe)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br$) с нуклеофилами приводит к замещению терминальных галогенидов на H^- , OH^- , SCN^- , CN^- .^{39,50} Напротив, при взаимодействии шестиэлектронного кластера $[Mo_3S_4Br_3(dppe)_3](PF_6)$ с $tBuSNa$ вместо образования соответствующего тиолат-замещенного комплекса происходит полное элиминирование бромид-анионов из кластера, сопровождаемое одноэлектронным восстановлением и внедрением дополнительной μ_3 -шапочной серы в кластерное ядро. В результате образуется семиэлектронный парамагнитный комплекс $[Mo_3(\mu_3-S)_2(\mu-S)_3(dppe)_3](PF_6)$ (рис. 11a),⁵¹ который содержит редкое тригонально-бипирамидальное кластерное ядро $\{Mo_3S_5\}$.^{52,53} Восстановление $[Mo_3Se_4Br_3(dppe)_3]Br$ галлием дает схожий парамагнитный комплекс $[Mo_3(\mu_3-Se)_2(\mu-Se)_3(dppe)_3](GaBr_4)$.⁵⁴ Это единственный пример комплекса с кластерным ядром $\{Mo_3Se_5\}$. В этих комплексах один из атомов молибдена находится в восстановленном состоянии (Mo^{III}).

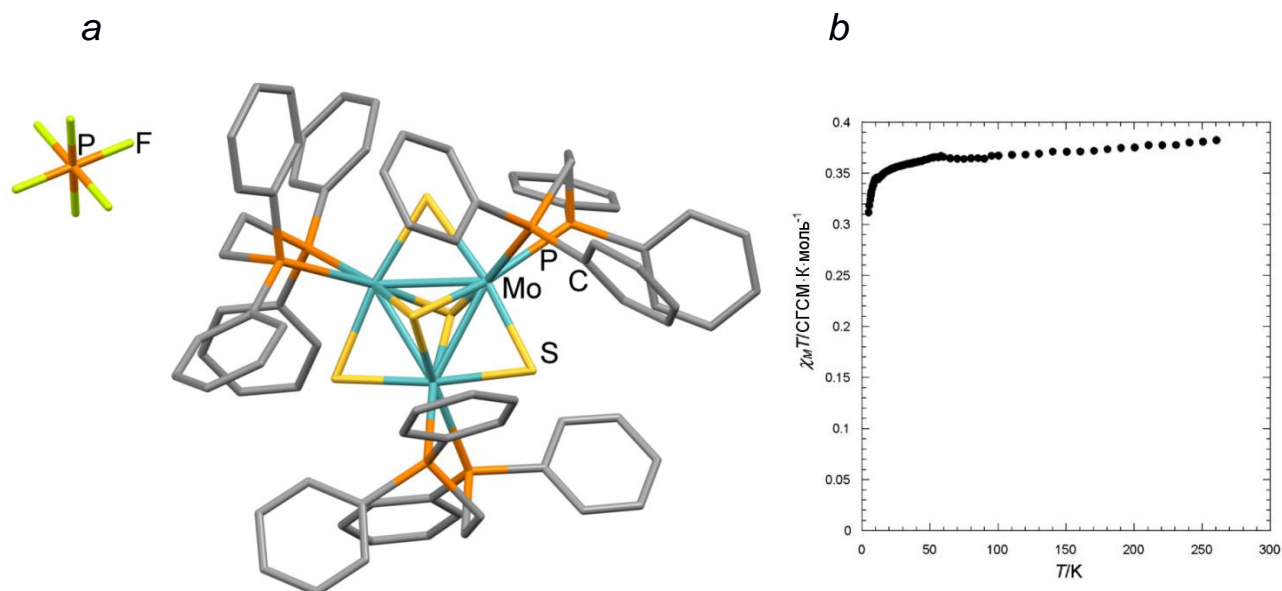


Рис. 11.

Магнитная природа комплексов подтверждена методом ЭПР и магнетохимическими данными. На диаграмме температурной зависимости $\chi_m \cdot T$ от T для $[Mo_3(\mu_3-S)_2(\mu-S)_3(dppe)_3](PF_6)$ (рис. 11b) значение $\chi_m \cdot T$ остается постоянным вплоть до $\sim 20K$ ($0.381 \text{ см}^3 \cdot K/\text{моль}$ при $300K$), что говорит об изолированности парамагнитных центров. Небольшое уменьшение значения $\chi_m \cdot T$, наблюдаемое при низкой температуре, скорее всего связано с расщеплением в нулевом поле (ZFS) и/или с очень слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

Для $[Mo_3(\mu_3-Se)_2(\mu-Se)_3(dppe)_3](GaBr_4)$ значение $\chi_m \cdot T$ при $300 K$ составляет $0.372 \text{ см}^3 \cdot K/\text{моль}$ и остается практически неизменным вплоть до $10 K$. Константа Вейса очень

мала (-0.01 K), что ожидается для практически идеальной парамагнитной системы с очень слабыми антиферромагнитными взаимодействиями.⁵⁴

Спектры ЭПР для твердых образцов подтверждают парамагнитный характер $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{dprpe})_3]^+$ и $[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dprpe})_3]^+$, в основном состоянии $S = 1/2$. При этом неспаренный электрон делокализован между тремя атомами молибдена, что согласуется с "a" симметрией наполовину заполненной орбитали НОМО, полученной при расчете электронной структуры. Подобная делокализация вызывает уширение линий в ЭПР спектрах, которое скрывает сверхтонкое взаимодействие электрона с ядрами ^{95}Mo и ^{97}Mo .⁵¹ Эффект Яна-Теллера первого порядка в этих комплексах запрещен из-за невырожденной природы НОМО (a_1). Эффект Яна-Теллера второго порядка маловероятен из-за большой энергетической разницы между НОМО и LUMO и НОМО и НОМО-1.⁵⁴

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

Электронное строение. Диаграмма МО для кубановых кластеров $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$ (рис. 12) показывает наличие группы из трех сильно связывающих МО ($1e$ и $1a_1$), двукратно вырожденной связывающей орбитали ($2e$) от M' , группы из трех слабо разрыхляющих МО ($2a_1$ и $3e$) и трех сильно разрыхляющих МО ($4e$ и $3a_1$) в отношении связывания металл-металл.⁵⁵ В кластерах, имеющих 14 и 16 КСЭ, 12 электронов будут занимать связывающие орбитали ($1e$, $1a_1$ и $2e$) и слабо разрыхляющие орбитали $2a_1$, а два или четыре электрона будут частично или полностью заполнять орбиталь $3e$ (НОМО). В кластерах с более, чем 16 e^- , электроны будут также занимать разрыхляющие МО $4e$ и $3a_1$.

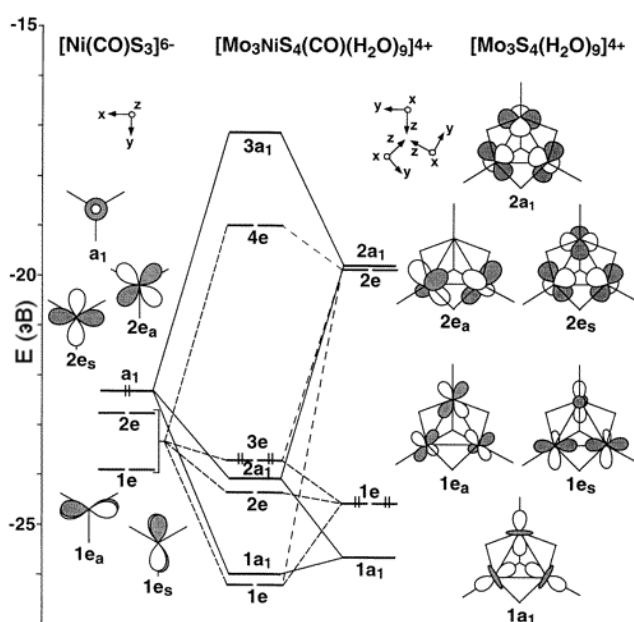


Рис. 12.

Сравнение длин связей между 14- и 16-электронными кубановыми металлокластерами типа M_3M' не показывает четкой взаимосвязи между расстояниями металл-металл и количеством электронов. Это может относиться к весьма делокализованому характеру связей металл-металл. При этом наблюдаются значительные различия в длинах связей металл-металл в комплексах с одним и тем же кластерным ядром $\{Mo_3S_4M'\}$ и одинаковым числом КСЭ. Это говорит о том, что изменения в донорной способности внешних лигандов имеют существенное влияние на электронную структуру кластера.

Расчеты по Фенске-Холлу показывают, что связывающий или разрыхляющий характер средней группы кластерных орбиталей ($2a_1$ и $3e$) зависит от относительных энергий орбиталей фрагментов M' и M_3 .⁵⁵ Поскольку орбитали M' выше по энергии относительно орбиталей фрагмента M_3 , они сильнее смешиваются с незанятыми орбиталями фрагмента M_3S_4 и, в результате, средняя группа кластерных орбиталей становится более связывающей (или менее разрыхляющей). Энергия фрагмента M' увеличивается в ряду $Cu < Ni < Co < Fe$ и, таким образом, разрыхляющий характер ($2a_1$ и $3e$) орбиталей уменьшается в обратной последовательности $Cu > Ni > Co > Fe$. Следовательно, сила взаимодействия $M-M'$ увеличивается в ряду $Cu < Ni < Co < Fe$. Рассчитанные порядки связей $M-M'$ в комплексах $[Mo_3CoS_4Cr'_3(CO)]$ и $[Mo_3NiS_4(H_2O)_9(CO)]^{4+}$ равны 0.561 и 0.432 соответственно.

Дискретные вариационные расчеты χ_a для комплексов $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ ($M' = Fe, Ni$) согласуются с общей картиной связывания Фенске-Холла, за исключением того, что в случае никеля НОМО-орбиталь имеет симметрию "a", а не "e".⁵⁶ Эта симметрия совпадает с симметрией LUMO для малых молекул, таких как окись углерода или этилен, что объясняет высокую реакционную способность комплексов $\{Mo_3Ni\}$ кластера по отношению к этим молекулам. Отсутствие реакционной способности комплекса $[Mo_3FeS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ можно связать с тем, что НОМО фрагмента $\{Mo_3Fe\}$ и LUMO этих малых молекул не совпадают по симметрии.

Комплексы $\{Mo_3CuS_4\}$ имеют 16 и 17 КСЭ. В 17-электронных комплексах $[Mo_3S_4Cu(tdc)_3Br]^{3+}$ ($tdci$ – цис-1,3,5-трис(диметиламино)инозитол) и $[Mo_3S_4Cu(H_2O)_{10}]^{4+}$, имеющих строение изолированного куба, а также бис-кубановом комплексе $[(H_2O)_9Mo_3S_4CuCuS_4Mo_3(H_2O)_9]^{8+}$ расстояния $Mo-Cu$ больше, чем наблюдаемые для аналогичных 16-электронных кластеров.^{57,58} Расчеты расширенным методом Хюккеля для изолированных комплексов $\{Mo_3S_4Cu\}$ свидетельствуют о том, что дополнительный электрон в 17-электронном кластере находится на сильно

разрыхляющей орбитали (4e), что объясняет более длинные расстояния Mo-Mo и Mo-Cu.

Окислительно-восстановительные свойства. Электрохимические потенциалы для некоторых комплексов $\{M_3Q_4M'\}$ приведены в Таблице 3. Сравнение электрохимического поведения четырехъядерных комплексов $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ ($M' = Fe, Ni$) и их трехъядерных предшественников $\{Mo_3S_4\}$ показывает, что первые на 0.45 В труднее восстанавливаются, чем последние.⁵⁶ Это указывает на изменения в зарядовых состояниях атомов металла в результате внедрения M' (формально в нулевой степени окисления). Действительно, формальные степени окисления металлов в кластере следующие: $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{III}$, что подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии (см. ниже). Наблюдаемые в ЦВА три процесса восстановления могут быть отнесены к трем последовательным одноэлектронным процессам, а именно $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{III} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{I} \leftrightarrow Mo_3^{III}M^{I}$, принимая во внимание, что значение потенциала для третьего процесса очень близко к значению третьего потенциала восстановления аква-комплекса $\{Mo_3S_4\}^{4+}$, при котором $Mo^{IV}Mo_2^{III}$ восстанавливается до Mo_3^{III} .

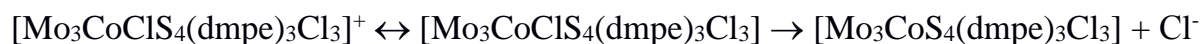
ЦВА комплекса $[Mo_3(FeCl)S_4Tr_3]$ ($Tr =$ гидротрис(пиразолил)борат) показывает обратимое одноэлектронное восстановление и окисление ($E_{1/2} = -1.40$ и 0.52 В, соответственно, отн. Hg/Hg_2Cl_2) и два необратимых процесса окисления ($E_p^c = 1.54$ и 1.66 В отн. Hg/Hg_2Cl_2).⁵⁹ Найденные процессы восстановления и окисления (за исключением $E_p^c = 1.66$ В) можно отнести к одноэлектронным редокс-превращениям $Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{I}$ (восстановление) и $Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo_2^{IV}Mo^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo_3^{IV}Fe^{II}$ (окисление).

В отличие от Fe и Ni, внедрение меди в комплексы $[M_3Q_4(dmpe)_3X_3]^+$ ($X = Cl, Br$) приводит к анодному сдвигу электродных потенциалов восстановления,^{60,61} т.е. медьсодержащие кубановые комплексы легче восстанавливаются, чем трехъядерные предшественники. Этот факт, а также распределение степеней окисления молибдена $Mo_2^{IV}Mo^{III}Cu^I$ в 17-электронном аква-комплексе $\{Mo_3CuS_4\}^{4+}$, установленное на основании данных ЭПР, позволяют описать последовательные процессы восстановления как $Mo_3^{IV}Cu^I \leftrightarrow Mo_2^{IV}Mo^{III}Cu^I \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}Cu^I$, в которых не затрагиваются атомы меди. Аналогичную интерпретацию можно распространить и на комплексы вольфрама $\{W_3CuS_4\}$. В общем случае селенидные кластеры $[Mo_3Q_4CuL(dmpe)_3X_3]^+$ восстанавливаются легче, чем сульфидные производные.⁴⁶ При этом различная природа лигандов при меди (L) в комплексах $[Mo_3S_4CuL(dmpe)_3X_3]^+$ (L

= Cl⁻, CN⁻, CN⁻...Mo(CO)₅), не вызывает каких-либо существенных изменений в редокс-поведении. Напротив, замещение X (Cl, Br) при молибдене на CN как в гетерометаллических комплексах [Mo₃S₄CuL(dmpe)₃X₃]⁺, так и в трехъядерных прекурсорах [Mo₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺ приводит к значительному анодному сдвигу потенциалов. Так, в цианидных комплексах [(CN)₃Mo₃S₄CuL(dmpe)₃]⁺ анодный сдвиг составляет 200-500 мВ по сравнению с [Cl₃Mo₃S₄CuL(dmpe)₃]⁺.⁶²

В ЦВА комплекса [Mo₃S₄(CuCl)Cl₃(dbbpy)₃][CuCl₂] (dbbpy = 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин) помимо обратимого процесса восстановления при E_{1/2} = -0.047 В (ΔE_p = 0.077 В отн. Ag/AgCl) также наблюдается процесс окисления при E_{1/2} = 0.55 В (ΔE_p = 0.55 В отн. Ag/AgCl), который относится к одноэлектронному окислению Cu(I) до Cu(II) в анионе [CuCl₂]⁻.⁶³

Внедрение кобальта в [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ изначально приводит к нейтральному комплексу [Mo₃CoClS₄(dmpe)₃Cl₃] (15 КСЭ), который затем легко окисляется в [Mo₃CoClS₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ (14 КСЭ).⁶⁴ Формально это можно отнести к окислению Co⁰ в Co^I в составе кластера. Подобно координации меди к трехъядерному кластеру включение кобальта вызывает анодный сдвиг первого потенциала восстановления на 0.59 В. Первый процесс восстановления для [Mo₃CoClS₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ центрирован при E_{1/2} = -0.10 В и является обратимым. Второй процесс (-0.91 В) является полностью необратимым и сопровождается отщеплением Cl⁻ от продукта восстановления.



Различия в электрохимическом поведении связаны с изменениями в зарядовом состоянии атомов молибдена при внедрении гетерометалла.

Редокс-поведение изучалось и для серии изоструктурных гетерометаллических кубановых комплексов [(Cp')₃M₃S₄M'L]^{0/+2+/3+} (M = Mo, W; M' = Ni, Pd, Pt; L = PPh₃, AsPh₃).⁴⁴ Комплексы [(Cp')₃W₃S₄NiPPh₃]⁺ и [(Cp')₃W₃S₄PtPPh₃]⁺ имеют схожие редокс-свойства и подвергаются одному процессу восстановления +/0, а также двум процессам окисления, +/+2 и +2/+3. Напротив, ЦВА комплекса [(Cp')₃W₃S₄PdPPh₃]⁺ показывает один двухэлектронный процесс окисления. Таким образом, присоединение фрагмента M'(PPh₃) к комплексу [(Cp')₃W₃S₄]⁺, для которого, как отмечалось выше, характерно обратимое одноэлектронное восстановление и двухэлектронное окисление, оказывает простой электронодолирующий эффект в случае комплекса с палладием по отношению к [(Cp')₃W₃S₄]⁺. В то же время в случае комплексов с никелем и платиной электронные эффекты приводят к расщеплению двухэлектронной анодной волны на два отдельных одноэлектронных процесса. Можно предположить, что в этих случаях добавление

фрагмента $M'(PPh_3)$ действует как молекулярный электронный переключатель. Аналогичные комплексы Mo окисляются труднее (но легче восстанавливаются), вероятно, из-за того, что комплекс $[(Cp')_3Mo_3S_4]^+$ легче "амортизирует" электронные эффекты $M'(PPh_3)$ по сравнению с $[(Cp')_3W_3S_4]^+$.⁴⁴

Изучение электрохимических свойств железосодержащих кубановых комплексов $[Mo_3S_4FeX(dmpc)_3Cl_3]$ с различными заместителями при атоме железа ($X = Cl, CN, N_3, SPh$) показывает наличие квазиобратимого процесса окисления в диапазоне 0.16-0.38 В, относящегося к паре $\{Mo_3S_4Fe\}^{4+/5+}$.⁶⁵ Лиганды при атоме железа в этих комплексах в значительной степени влияют на процесс окисления. Легкость окисления возрастает в ряду $X = SPh^- > Cl^- = N_3^- > CN^-$. Разница в величинах $E_{1/2}$ достигает 0.22 В в этом ряду (табл. 3).^{44,56,59-67} Таким образом, внедрение железа в $[Mo_3S_4(dmpc)_3Cl_3]$ приводит к тому, что образующиеся гетерометаллические производные легче окисляются, но труднее восстанавливаются по сравнению с трехъядерным комплексом. В действительности, процессы восстановления для $[Mo_3S_4FeX(dmpc)_3Cl_3]$ и вовсе не обнаружены в диапазоне потенциалов, доступном при использовании хористого метилена как растворителя.

Таблица 3. Данные электрохимических потенциалов (E) для комплексов $\{M_3Q_4M'\}$

Комплекс	E , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
$[(Cp')_3Mo_3S_4Ni(PPh_3)]^+$	-1.20 // +0.80 // +1.40	44
$[(Cp')_3Mo_3S_4Pd(PPh_3)]^+$	-1.07 // +0.72 // +0.72	
$[(Cp')_3Mo_3S_4Pt(PPh_3)]^+$	-1.16 // +0.79 // +0.79	
$[(Cp')_3W_3S_4Ni(PPh_3)]^+$	-1.55 // +0.57 // +1.16	
$[(Cp')_3W_3S_4Pd(PPh_3)]^+$	-1.39 // +0.56 // +0.56	
$[(Cp')_3W_3S_4Pt(PPh_3)]^+$	-1.40 // +0.57 // +0.98	
$[Mo_3S_4Fe(H_2O)_{10}]^{4+}$	-0.91 // -1.47 // -1.81	56
$[Mo_3S_4Ni(H_2O)_{10}]^{4+}$	-0.91 // -1.48 // -1.72	
$[Mo_3S_4FeClTp_3]$	-1.40 // +0.52 // +1.54 // +1.66 (отн. Hg/Hg ₂ Cl ₂)	59
$[Mo_3S_4CuCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.81 // -1.19	60
$[Mo_3S_4CuBr(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.73 // -1.08	
$[Mo_3Se_4CuBr(dmpe)_3Br_3]^+$	-0.73 // -1.31 // -1.56	61
$[Mo_3S_4CuCN(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.78	62
$[Mo_3S_4Cu\{CN^-\cdots Mo(CO)_5\}(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.76 // -0.35	
$[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$	-0.047 // +0.55 В	63
$[Mo_3S_4CoCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.10 // -0.91	64
$[Mo_3S_4FeCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	+0.26 // +1.06	65
$[Mo_3S_4FeCN(dmpe)_3Cl_3]^+$	+0.38 // +1.16	
$[Mo_3S_4FeN_3(dmpe)_3Cl_3]^+$	+0.25 // +1.01	
$[Mo_3S_4FeSPh(dmpe)_3Cl_3]^+$	+0.16 // +1.03	
$[Mo_3S_4CuCl(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.35 // +0.03	
$[Mo_3S_4CuI(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.33 // +0.21	
$[Mo_3S_4CuSCN(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$	-0.35	66
$[Mo_3Se_4CoCl(dmpe)_3Cl_3]^+$	-0.15	
		67

Магнитные свойства. Измерения магнитной восприимчивости для $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{pts}]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$; pts = пара-толуолсульфонат) дают эффективные моменты 2.78 М.Б. при 2.16К и 3.26 М.Б. при 269.95К для $\text{M}' = \text{Fe}$ и 0.11 М.Б. при 2.00К и 1.26 М.Б. при 260.70К для $\text{M}' = \text{Ni}$.^{56,68,69} Эти результаты согласуются с наличием двух неспаренных электронов (на орбитали $3e$, см. рис. 13) в 14-электронном кластере $\{\text{Mo}_3\text{Fe}\}$ и их отсутствием в 16-электронном кластере $\{\text{Mo}_3\text{Ni}\}$. Полученные значения магнитной восприимчивости (рис. 13) анализировались с использованием модели векторного формализма Камбе, что позволило сделать отнесение формальных степеней окисления в кластере как $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$. Такое распределение степеней окисления в основном состоянии согласуется со степенью окисления атома железа в кластере $\{\text{Mo}_3\text{Fe}\}$, равной +2.39, установленной с помощью ^{57}Fe -мессбауэровской спектроскопии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры этих четырехъядерных кластеров, а также их трехъядерных предшественников дают следующие значения энергий связи $\text{Mo}3d_{3/2}$ и $\text{Mo}3d_{5/2}$: $E(\text{Mo}_3) = 233.7, 230.7$ эВ; $E(\text{Mo}_3\text{Fe}) = 233.1, 230.0$ эВ и $E(\text{Mo}_3\text{Ni}) = 233.3, 230.3$ эВ. Эти значения согласуются с формальной степенью окисления молибдена +4. Кроме того, уменьшение энергии связи при внедрении гетероатома (железа или никеля) свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах молибдена в результате ее переноса от гетероатома к Mo_3 , что хорошо согласуется с распределением степеней окисления $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$.

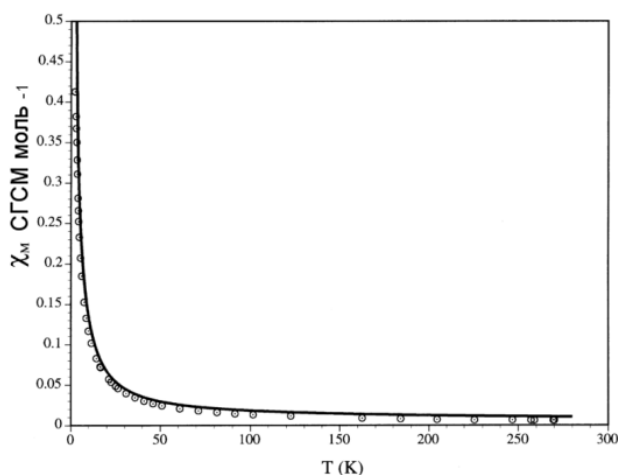


Рис. 13.

Исследования ЭПР 17-электронного гетерометаллического кубанового кластера $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, образующегося при диссоциации бискубанового комплекса $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$, показывают, что мономерный кластер парамагнитен ($S = 1/2$), а сверхтонкое расщепление согласуется с распределением степеней окисления металла в основном состоянии: $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$. При этом неспаренный электрон находится не на конкретном атоме молибдена, а перемещается по всем трем центрам со скоростью

порядка 10^7 c^{-1} .⁵⁸ Расчеты расширенным методом Хюккеля для аква-иона $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ также свидетельствуют о делокализации неспаренного электрона по трем атомам Mo. Интересно, что внедрение Cu(I) в $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с 16 КСЭ не приводит к перераспределению степеней окисления: $\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}$ по данным РФЭС. В этом случае кластер $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ можно рассматривать как металлотиакраун, координированный к Cu(I).⁷⁰

В связи с легкостью, с которой комплекс $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (15 КСЭ, $S = \frac{1}{2}$) может окисляться в $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (14 КСЭ, $S = 1$) (см. выше), изучалось окисление $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ под действием 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ), который часто используется для получения проводящих солей с переносом заряда. В результате реакции получена гибридная соль $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$, в которой и катион, и анион являются парамагнитными.⁶⁴ Полученное соединение является первым примером комплекса с переносом заряда на основе кластеров $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$, хотя относится к диэлектрикам. На графике зависимости $\chi_m \cdot T$ от T наблюдается непрерывное уменьшение $\chi_m \cdot T$ при охлаждении с 300 до $\sim 50\text{K}$ с достижением значения $1.1 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$, что говорит о присутствии антиферромагнитных взаимодействий в цепочках, построенных из анионов TCNQ $^-$ с $S = \frac{1}{2}$. Ниже $\sim 50\text{K}$ присутствует только вклад от парамагнитного катиона $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ с $S = 1$. При охлаждении ниже $\sim 10\text{K}$ происходит резкое падение $\chi_m \cdot T$, что говорит о наличии антиферромагнитных взаимодействий и/или расщепления в нулевом поле (ZFS) в катионе с $S = 1$. Наблюдаемая зависимость $\chi_m \cdot T$ от T удовлетворяет модели, включающей регулярную антиферромагнитную цепочку с $S = \frac{1}{2}$ и мономер ($S = 1$) с расщеплением в нулевом поле (ZFS). Напротив, для селенидного комплекса $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$ значение $\chi_m \cdot T$ ($1.1 \text{ см}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$) практически не меняется в области 20-300K.⁶⁷ Это поведение согласуется с присутствием катиона $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ с $S = 1$, в то время как анион TCNQ $^-$ не вносит вклад в общую магнитную восприимчивость. Ниже $\sim 15\text{K}$ наблюдается резкое падение $\chi_m \cdot T$, как и для сульфидного комплекса. Таким образом, в магнитном поведении селенидного производного проявляется только вклад от парамагнитного катиона $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$, в отличие от сульфидного аналога, в котором и катионная, и анионная части вносят вклад в общую магнитную восприимчивость, хотя кооперативные магнитные взаимодействия также не наблюдаются.

Окисление комплекса $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ йодом приводит к образованию парамагнитной соли $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$ (14 КСЭ, $S = 1$) с почти количественным

выходом. При этом замещение хлора на йод при атоме кобальта не оказывает существенного влияния на структурные и электрохимические свойства. Реакция $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$ с парамагнитным дитиолатным комплексом никеля $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ($S = 1$) приводит к образованию гибридного соединения $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$. В диапазоне 10-300К значение $\chi_m \cdot T$ для этого комплекса, равное $0.99 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, практически не меняется, что согласуется с $S = 1$ катиона $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$. Фрагмент $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ не вносит вклад в парамагнетизм из-за образования диамагнитного аниона $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$.⁷¹

Изучались также магнитные свойства 15-электронных комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (рис. 14), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCN}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeN}_3(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeSPh}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$.⁶⁵ Комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (15 КСЭ) окисляется в $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ с 14 КСЭ (о редокс-паре $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}\}^{4+/5+}$ см. выше). Поскольку в индивидуальном виде 14-электронный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ не был выделен, то магнитные измерения проводились для его смеси с 15-электронным комплексом (рис. 14). При комнатной температуре значение произведения $\chi_m \cdot T$ для $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ равно примерно $1.15 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ и согласуется с триплетным основным состоянием ($S = 1$). Это значение линейно уменьшается при понижении температуры, достигая значения 1.02 при 7К, а ниже этой температуры уменьшение $\chi_m \cdot T$ происходит более резко ($0.94 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2К). Комплексы с другими лигандами при атоме железа ведут себя аналогично. Магнитное поведение смеси комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ демонстрирует аналогичный вид зависимости $\chi_m \cdot T \sim T$ с меньшими значениями $\chi_m \cdot T$, что ожидаемо для смеси соединений со значениями $S = 1$ и $S = 1/2$, соответственно.

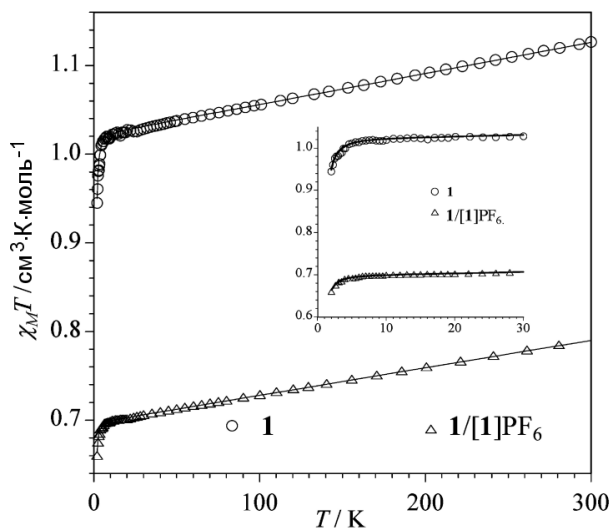


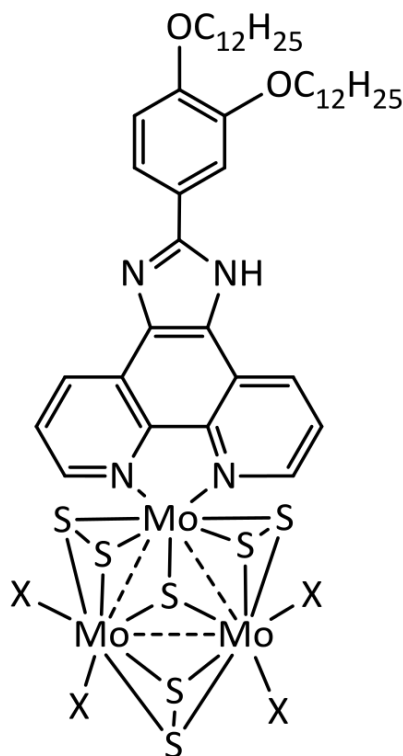
Рис. 14.

Восстановлением комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ металлическим галлием получены редкие галлийсодержащие кубановые кластеры $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_4]$ и $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]$ с 9 КСЭ.⁷² Их образование можно представить следующим образом. Сначала происходит восстановление $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe}/\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ (6 КСЭ) до $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe}/\text{dmpe})_3\text{Br}_3]$ (7 КСЭ) и окисление галлия до GaBr, затем взаимодействие $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe}/\text{dmpe})_3\text{Br}_3]$ с GaBr дает кубановые производные. Полученные соединения являются парамагнитными. При 300К значение $\chi_m \cdot T$ для обоих комплексов составляет $0.34 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ (ожидаемое значение 0.375 для $S = 1/2$) и практически не меняются с понижением температуры. Спектры ЭПР для твердых образцов показывают только один сигнал, интенсивность которого увеличивается с понижением температуры. В обоих случаях не наблюдается сверхтонкое расщепление при низкой температуре, что указывает на делокализацию электронной плотности по трем металлическим центрам. Напротив, для $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$, как упоминалось выше, электронная плотность неспаренного электрона локализована на одном металлоцентре.²⁶

III. Люминесцентные свойства

Фотолюминесцентные свойства изучались для гетеролептических комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{IPDOP})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2); IPDOP = 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролин-2-[3,4-бис(додecilокси)фенил]), содержащих имидазо-фенантролиновые фрагменты.⁷³

Структуры 1, 2



1 (X = Cl), 2 (X = Br)

Спектры эмиссии обоих комплексов в CH_2Cl_2 (при возбуждении светом с длиной волны 330 нм) имеют максимумы полос при 436 нм (рис. 15). Эмиссия обусловлена внутрелигандными переходами (ILCT). При этом квантовый выход для свободного IPDOP (0.21) гораздо выше, чем для **2** (0.06) и **1** (0.11). Такое понижение в интенсивности люминесценции лиганда в результате его координации к металлокластеру также наблюдается в случае биядерных комплексов молибдена с дипиридино-дитиоленами.⁷⁴

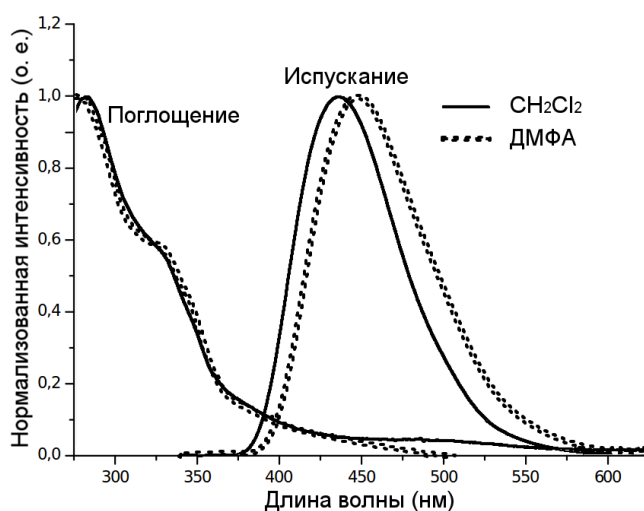


Рис. 15.

Интересной особенностью флуоресцентного поведения комплексов **1** и **2**, является то, что спектры эмиссии чувствительны к присутствию некоторых анионов. Добавление таких анионов, как F^- , OH^- и AcO^- , к раствору комплекса **2** в ДМФА вызывает сильный сдвиг эмиссионной полосы примерно на 90 нм в сторону больших значений длин волн (максимум при около 540 нм). При этом другие анионы (Cl^- , Br^- и SCN^-) не оказывают влияние на флуоресцентный спектр $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{IPDOP})]$. Это поведение можно объяснить перераспределением электронной плотности, вызванным взаимодействием между атомом водорода группы N-H имидазольного фрагмента лиганда и анионами F^- , OH^- и AcO^- (способными к образованию водородных связей в отличие от Cl^- , Br^- и SCN^-). Это первые примеры рецепторов, состоящих из имидазо-фенантролиновых лигандов, координированных к кластерам молибдена. Селективность этих комплексов на анионы F^- , Cl^- и Br^- могла бы использоваться в будущем для создания сенсоров на галогенид-ионы.⁷³

IV. Свойства оптического ограничения

Оптическое ограничение – это физическое явление, которое связано с

уменьшением коэффициента пропускания материала при увеличении интенсивности падающего света. В области нелинейной оптики (НЛО) в последние годы много усилий направлено на разработку устройств на основе неорганических полупроводников, органических полимеров и фуллеренов. В этой связи неорганические кластерные соединения изучены в меньшей степени. Причиной этому то, что, во-первых, кластерные комплексы обычно имеют глубокую окраску, что делает их непригодными для большинства приложений НЛО, во-вторых, они часто не устойчивы под действием света высокой интенсивности.⁷⁵

Несмотря на эти недостатки, металлокластеры имеют ряд преимуществ по сравнению с другими неорганическими и органическими соединениями, которые традиционно используются в нелинейной оптике. Во-первых, составляющие их тяжелые атомы приносят более высокие энергетические уровни и, следовательно, появляется больше разрешенных переходов по сравнению с органическими молекулами. Во-вторых, появляется возможность регулировать НЛО свойства путем изменения состава кластерного ядра (например, замена молибдена на вольфрам, серы на селен и т.д. в трехъядерных кластерах), его структурного типа (нуклеарности, заряда и т.д.) и координационного окружения (варьирование природы терминальных лигандов). По этим причинам они привлекают большое внимание исследователей в последние годы.⁷⁵⁻⁸⁵

Фотохимическая стабильность металлокластеров может быть повышена за счет усиления связей металл-металл мостиковыми группами. В этом отношении трехъядерные кластеры $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_x)_3\}^{4+}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se, Te; x = 1, 2$), в которых атомы металлы связаны мостиковыми халькогенидами, демонстрируют высокую стабильность к облучению светом. Свойства оптического ограничения изучались для трех- и четырехъядерных кластеров $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_x)_3\}^{4+}$ и $\{M_3Cu(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3\}^{5+}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) в окружении дифосфиновых лигандов ($dmpe, dppe$) с помощью техники Z-сканирования.^{15,40,60} Высокое значение отношения эффективного поперечного сечения с возбужденного состояния (σ_{eff}) к поперечному сечению с основного состояния (σ_0) является одним из критериев для оценки потенциала вещества как оптического ограничителя. Значения σ_{eff}/σ_0 для этих комплексов лежат в пределах одного порядка (от 1.1 до 12), указывая на стандартный механизм ограничения мощности, возможно, чисто термический по происхождению. Значения пороговой плотности $F_{15\%}$ в этих оптических ограничителях уменьшаются при переходе от четырех- к трехъядерным комплексам и от вольфрам- к молибденсодержащим

аналогам.

Гетеролептические комплексы $\{Mo_3S_7\}$, содержащие либо π -акцепторные диимины (производные 2,2'-бипиридина (bpy) и 1,10-фенантролина (phen)), либо одновременно π -донорные дитиолаты (dmit) и π -акцепторные диимины (диимино-дитиолатные комплексы) также изучались с точки зрения оптического ограничения, поскольку π -сопряженные системы, как известно, повышают НЛО свойства материалов.^{86,87} Значения σ_{eff} также больше, чем соответствующие значения σ_0 , что является критерием наличия обратного насыщенного поглощения, и возрастают с увеличением π -делокализации электронов за счет введения π -донорных лигандов dmit (при переходе от дииминовых к диимино-дитиолатным комплексам). В ряду диимино-дитиолатных комплексов значение σ_{eff} уменьшается при введении электроноакцепторных карбоксильной или сложноэфирной групп, которые уменьшают энергию π -системы бипиридиновых лигандов. Максимальное значение σ_{eff} достигается для комплекса $[Mo_3S_7(dnbpy)(dmit)_2]$, содержащего π -донорные дитиолатные лиганды (dmit) и электронодонорные алкильные (C_9H_{19}) заместители при бипиридине.⁸⁸

Схожие закономерности получены и для биядерных комплексов ниобия, величина σ_{eff} уменьшается в следующем ряду: $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dnbpy)] > (Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)] > (Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$ (dcmbpy = 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридин).⁸⁹ Введение электронодонорных нонильных заместителей при бипиридине способствует возрастанию σ_{eff} , в то время как электроноакцепторные группы CO_2Me приводят к уменьшению этой величины. Отношение σ_{eff}/σ_0 для этих комплексов варьируется в диапазоне от 3.4 до 38.3.

V. Каталитические свойства

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к изучению каталитических свойств трехъядерных и гетерометаллических кубановых комплексов Mo и W в разнообразных химических превращениях. Это связано со стремлением к оптимизации условий, удешевлению, повышению специфичности и селективности каталитических процессов, чего можно добиться при замене относительно простых металлсодержащих соединений на более сложные металлокластеры.

1. Каталитические свойства трехъядерных комплексов

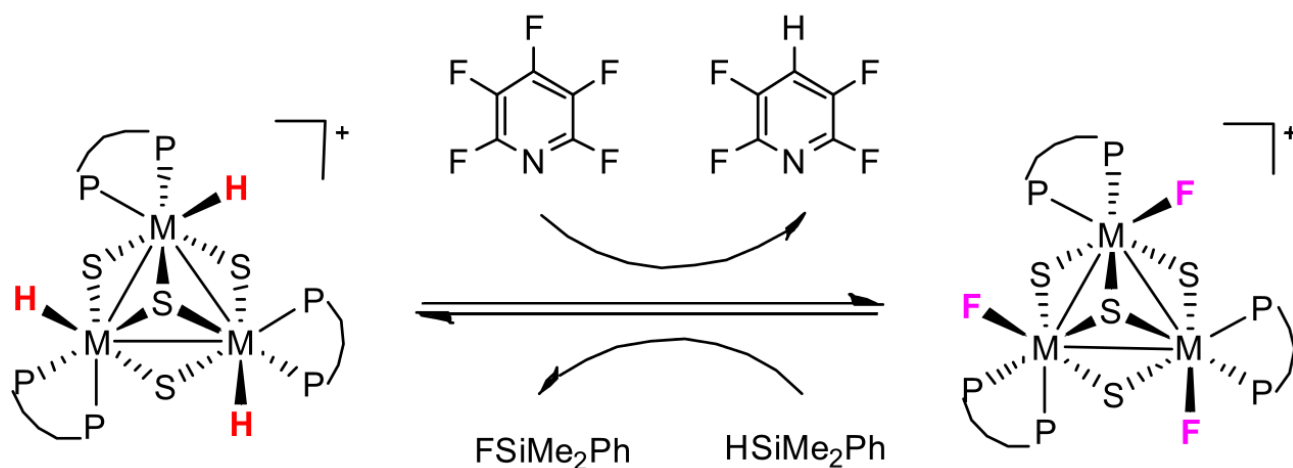
1.1. Гидродефторирование перфторароматических соединений

Растущий спрос на фторсодержащие фармацевтические препараты и агрохимикаты спровоцировал интенсивную работу по разработке различных

синтетических стратегий для получения легкодоступных производных фторированных соединений.^{90,91} Селективное удаление атомов фтора обеспечивает разнообразие строительных блоков для получения фторорганических продуктов тонкого органического синтеза.⁹² В этом смысле наиболее простым и наиболее перспективным подходом является замена С-Ф связи на связь С-Н в процессе гидродефторирования (HDF) в присутствии комплексов переходных металлов и источника водорода.⁹³ Один из наиболее распространенных типов реакций, описанных для межмолекулярного процесса HDF, включает в себя обмен водорода с фтором между гидридными комплексами переходных металлов и фторированным органическим субстратом с образованием гидрированного органического продукта и фторсодержащего металлокомплекса.

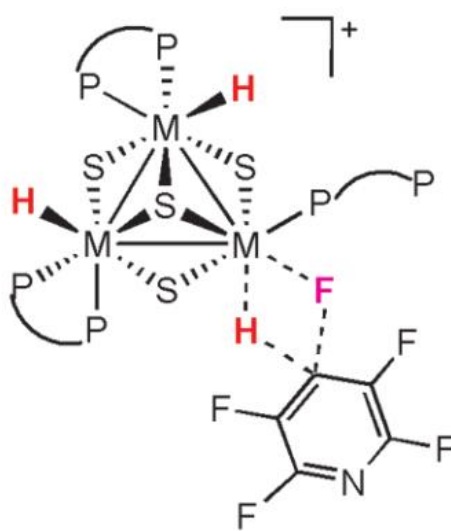
Высокое сродство ранних переходных металлов к фтору обеспечивает термодинамическую выгоду гидродефторирования органических субстратов R-F. В качестве катализаторов гидрирования ароматических, виниловых и алифатических фторированных субстратов используются различные соединения, в том числе гидридные комплексы лантаноидов и металлов IVa группы.^{94,95} Считается, что в этих реакциях происходит нуклеофильная атака гидридным лигандом электрофильного центра органического субстрата через β -внедрение алкена с последующим отщеплением β -фторида (в случае гидрирования виниловых субстратов) или метатезис по σ -связи с образованием четырехцентрового переходного состояния M-H/C-F.⁹⁶

Гидридные комплексы на основе трехъядерных комплексов также оказались активными в этих превращениях. Впервые трехъядерные гидридные комплексы $[W_3S_4H_3(L)_3]A$, (L = dmpe, dppe; A = PF₆, BPh₄) получены еще в 1989 году при взаимодействии хлоридных прекурсоров $[W_3S_4Cl_3(L)_3]A$ с борогидридом лития или натрия. Затем эта синтетическая процедура была распространена на молибденовые аналоги, а также бромсодержащие производные.⁹⁷ В 2011 году реакцией соответствующих гидридных комплексов с избытком HPF₆ были впервые получены фторсодержащие комплексы молибдена и вольфрама $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$. Эти гидридные и фторидные комплексы проявляют высокую эффективность и региоселективность в реакции гидродефторирования пентафторпиридина в условиях микроволнового излучения и температуре 180°C в присутствии силанов в качестве источника водорода (схема 2).⁹⁸ Единственным продуктом этих реакций является 2,3,5,6-тетрафторопиридин, в котором атом фтора в *para*-положении замещен на водород.



Катализаторы на основе гидридных комплексов оказались более эффективными, чем на основе фторидных, что объясняется ключевой ролью гидридного интермедиата в реакции. При этом гидридные комплексы вольфрама являются более активными, чем комплексы молибдена, а в случае фторидных комплексов, наоборот, комплексы молибдена активнее вольфрамовых аналогов. Для комплекса $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpre})_3]^+$ выход продукта составляет 90% и число оборотов $\text{TON} = 90$ (моль продукта на 1 моль катализатора), в то время комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpre})_3]^+$ позволяет достичь 60% выхода продукта и $\text{TON} = 60$. Для комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpre})_3]^+$ выход составляет 51% ($\text{TON} = 51$), а для $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpre})_3]^+$ - 31% ($\text{TON} = 31$). Реакция происходит через частичную декоординацию дифосфинового лиганда, а строение интермедиата **3** обуславливает селективность по *пара*-положению.⁹⁸

Структура 3



3

Замена лиганда *dmpre* на менее основной *dppe* в гидридных или фторидных кластерах приводит к увеличению каталитической активности до такой степени, что

микроволновая активация реакционной смеси перестает быть необходимой, а температура может быть понижена до 115°C.⁹⁹ При этом гидридный комплекс вольфрама $[W_3S_4H_3(dprpe)_3]^+$ по-прежнему остается наиболее активным, выход продукта составляет 55% (87% в случае дополнительной микроволновой активации), а TON возрастает до 124. Молибденовый комплекс проигрывает в эффективности даже аналогу с лигандом *dmpe*, обеспечивая всего лишь 21%-ный выход и максимальное число оборотов 31. В отличие от фторидных комплексов с *dmpe*, для комплексов $[M_3S_4F_3(dprpe)_3]^+$ вольфрамовые производные активнее молибденовых и демонстрируют 65%-ный выход и TON = 94 по сравнению с 19%-ным выходом и числом оборотов 27 в случае молибдена.

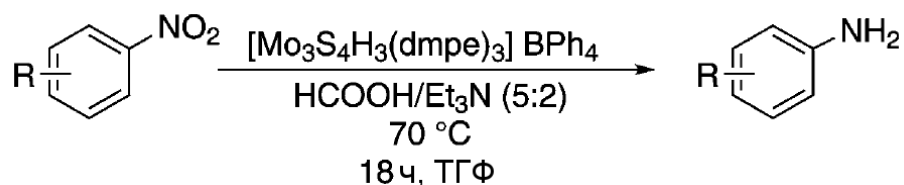
1.2. Восстановление нитро- и азосоединений

Ароматические амины являются важнейшими интермедиатами в процессах производства красителей и пигментов, агрохимикатов, фармацевтических препаратов и полимеров. Чаще всего их производство основано на восстановлении нитроаренов или (реже) соответствующих азосоединений.^{100–103} Каталитическое гидрирование в присутствии гетерогенных катализаторов является предпочтительным для промышленного использования среди различных хорошо зарекомендовавших себя методов восстановления. Однако, несмотря на значительный прогресс, достигнутый за последние десятилетия, этот метод гидрирования все еще имеет ограничения в отношении субстратов, содержащих различные функциональные группы, способные восстанавливаться.^{103–108} По этой причине использование селективных гомогенных катализаторов, позволяющих получать структурно-сложные функционализированные амины, является по-прежнему наиболее приемлемым подходом. Одна из альтернатив каталитическому гидрированию, для которого требуются, как правило, жесткие условия (высокая температура и давление) – это гидрирование с переносом водорода при использовании муравьиной кислоты или гидросилилирование в присутствии силанов в гомогенных условиях. Эти подходы демонстрируют более высокую селективность в сравнительно мягких условиях.

Кластерные комплексы $\{Mo_3S_4\}$, функционализированные дифосфиновыми лигандами (*dmpe*), оказались эффективными и хемоселективными гомогенными катализаторами как для гидрирования (с переносом водорода) нитроаренов, так и для гидросилилирования нитро- и азосоединений.^{109,110} В первом случае реакции проводились в присутствии смеси HCOOH/Et₃N в качестве восстановителя (схема 3). В

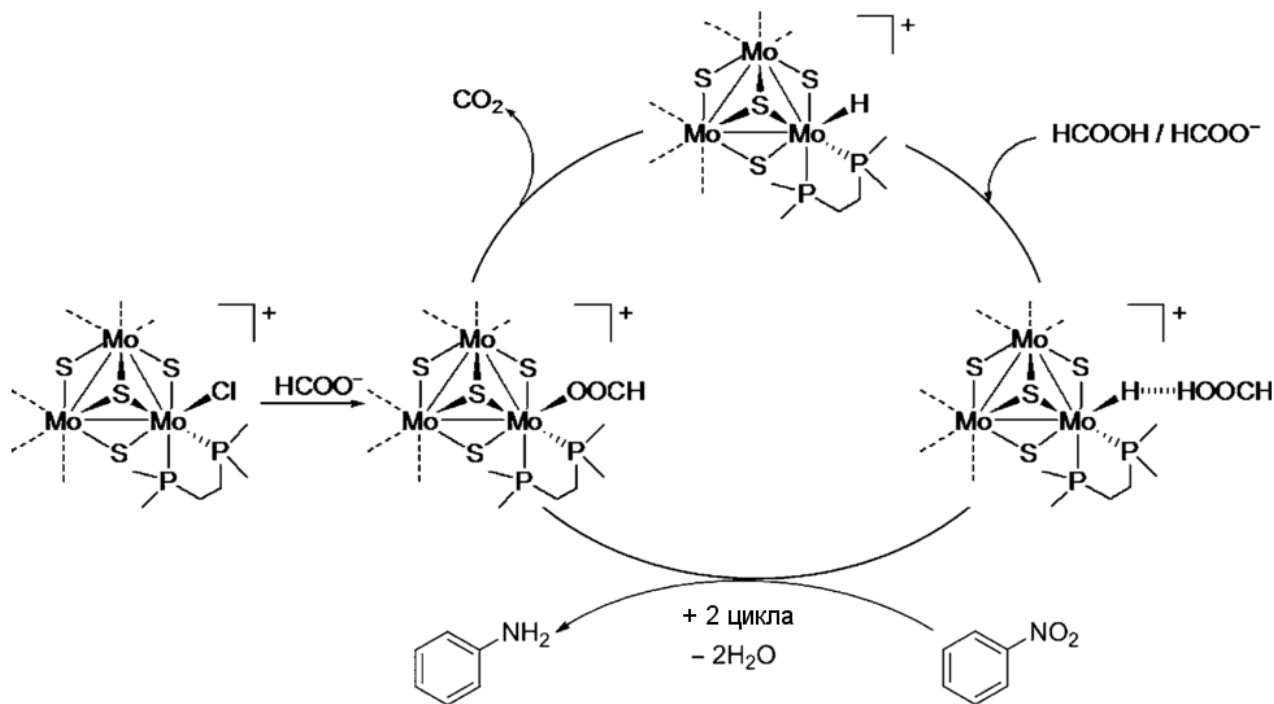
этих превращениях мольное содержание катализатора составляет 5% по отношению к субстрату.

Схема 3



Высокую каталитическую активность проявляет как гидридный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$, так и хлоридный аналог $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$. Хлоридный комплекс является пре-катализатором (см. схему 4), который, взаимодействуя с муравьиной кислотой с последующим отрывом CO_2 , превращается в гидридный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$, который является каталитически активной формой и не подвергается фрагментации в ходе реакции. Первоначально HCOOH реагирует с гидридным лигандом кластера с образованием слабой водородной связи между гидридом и протоном кислоты. Затем происходит элиминирование водорода с образованием формиатного комплекса, а образующийся водород восстанавливает нитробензол. Гидрирование нитрогруппы происходит селективно по отношению к большому ряду потенциально восстанавливаемых функциональных групп R, таких как алкильные, винильные, галогенидные, амидные, карбоксильные, простые и сложноэфирные, амино- и кетогруппы, спиртовые и тиоспиртовые, а также в присутствии нескольких разных групп в кольце. Селективность гидридного комплекса выше, чем хлоридного. В случае гидридного комплекса для всех исследованных субстратов (кроме 2,5-диметилнитробензола, для которого конверсия составляет 98%) конверсия превышает 99%. Минимальный выход продукта составляет 89% в случае сульфонамидного производного, в большинстве случаев выход близок к количественному. Стоит заметить, что эти реакции практически не идут, если использовать водород вместо $\text{HCOOH/Et}_3\text{N}$. Это исключает возможность прямого гидрирования водородом, получаемым в результате разложения муравьиной кислоты, что согласуется с предложенным механизмом переноса водорода (схема 4).¹⁰⁹

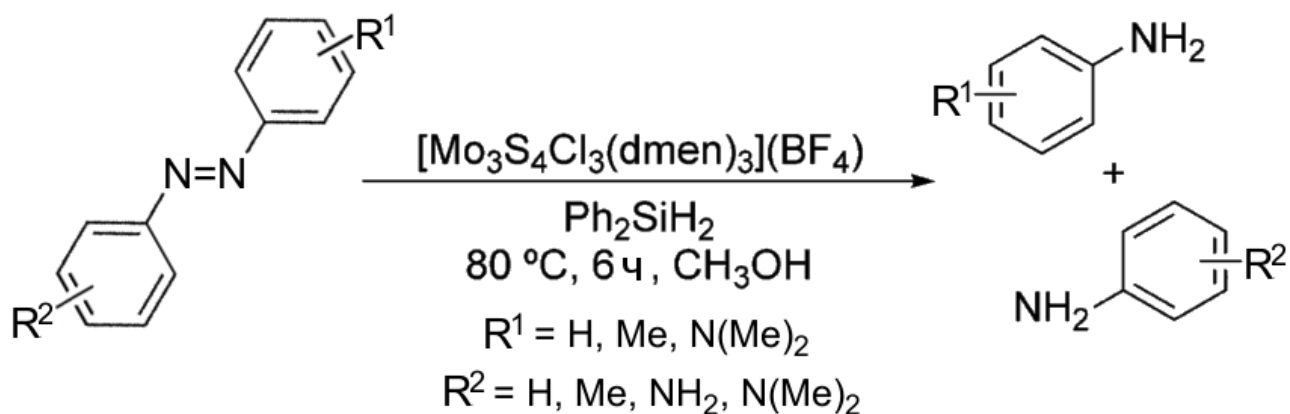
Схема 4



Сохранение кластерной структуры в каталитических реакциях доказано с помощью масс-спектрометрии (ESI-MS).

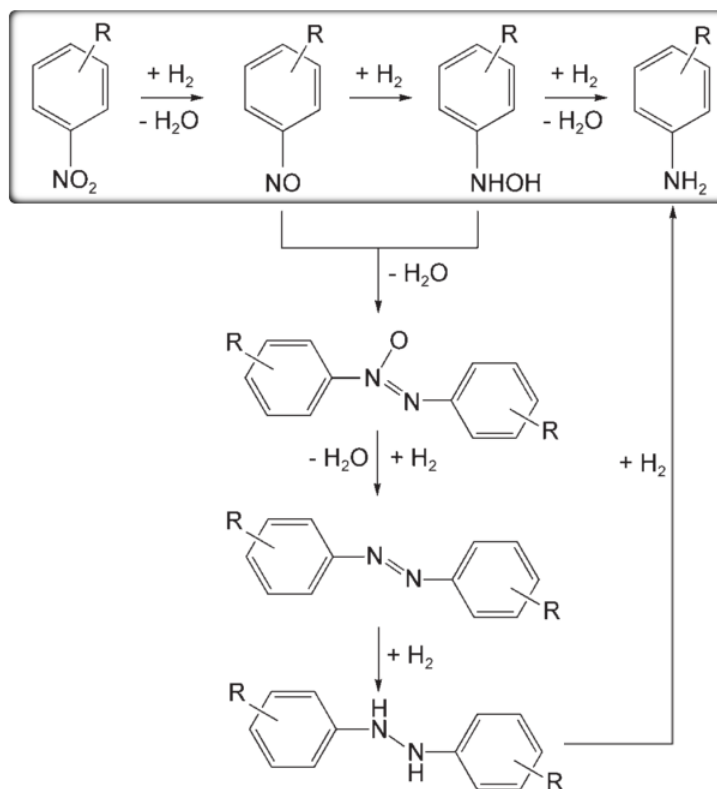
Реакции восстановления нитро- и азосоединений силанами изучались для комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$ (dmen – N, N'-диметилэтилендиамин), в котором сравнительно дорогой и неустойчивый к окислению фосфиновый лиганд,¹¹¹ был заменен на более доступный и устойчивый диамин. Диаминовый комплекс получен обработкой $(\text{V}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ избытком трифенилфосфина с последующим добавлением dmen и свежеприготовленного аддукта $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Это первый пример треугольного кластера с диамином.¹¹⁰ Каталитические реакции проводились в условиях, схожих с описанными выше, только вместо смеси $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ использовались силаны, в частности, Ph_2SiH_2 . В этих условиях диаминовый комплекс (как и дифосфиновый) показывает высокую активность и селективность в присутствии различных групп (алкильные, аллильные, галогенидные, амидные, цианидные, карбоксилатные и др.). Важным отличием диаминовой системы является то, что более чем 99%-ную конверсию и выход продукта можно достичь, используя более мягкие условия (комнатная температура), в то время как дифосфиновый комплекс работает только при 80°C . Кроме того, катализатор на основе $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$ также хорошо работает и в случае азосоединений (схема 5), хотя в этом случае требуется нагревание.¹¹⁰

Схема 5



Считается, что восстановление нитроаренов до соответствующих анилинов может протекать по двум различным маршрутам (схема 6): 1) прямое восстановление с участием нитрозоарена и производных гидросиламина и 2) реакции конденсации этих интермедиатов с получением соответствующих азоксиаренов с последующим восстановлением *in situ* посредством образования азо- и гидразопроизводных.^{112,113}

Схема 6



Если нитробензол в этих каталитических реакциях заменить на наиболее вероятные интермедиаты его восстановления (N-фенилгидросиламин, нитрозобензол, азоксибензол и азобензол), то в присутствии $[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3](BF_4)$ наблюдается следующая картина. Азоксибензол лишь частично превращается в анилин (конверсия – 39 %, выход – 32 %), в то время как N-фенилгидросиламин и нитрозобензол дают анилин с выходами 92 и 86 %, соответственно. Это указывает на то, что реакции

протекает предпочтительно по механизму прямого восстановления (на схеме 6 выделен рамкой).¹¹⁰

С помощью масс-спектрометрии (ESI-MS) установлено, что в ходе каталитических реакций кластерный катализатор не подвергается деструкции, что позволяет предположить образование четырехцентровых гидридных интермедиатов $\text{Mo}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{Si}$ по аналогии с дифосфиновыми комплексами,^{97,109,114} однако более детальный механизм гидрирования в этом случае пока не ясен. Интересно, что дополнительные эксперименты с водородом вместо силана показали отсутствие реакционной способности нитроаренов, что опровергает возможность прямого гидрирования водородом, образующимся при взаимодействии силана с метанолом.¹¹⁰

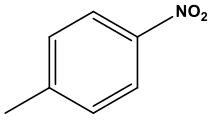
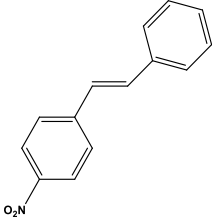
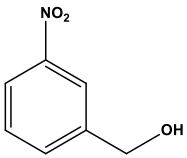
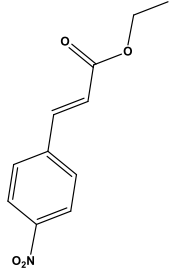
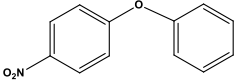
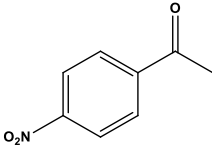
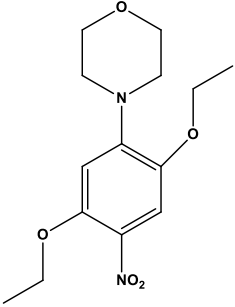
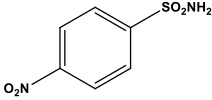
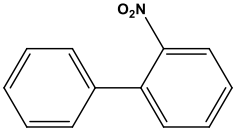
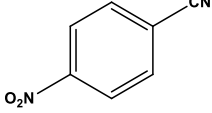
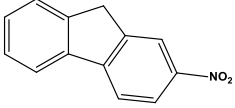
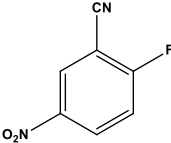
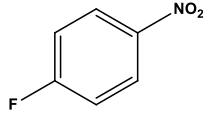
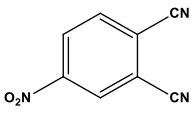
Очевидно, что рассмотренные выше каталитические системы для синтеза анилинов с различными функциональными группами в лабораторных условиях, использующие муравьиную кислоту, триэтиламин и силаны, проигрывают с позиции «зеленой» химии, поскольку характеризуются низкой атомной эффективностью (т.е. отношением молярной массы целевого продукта к сумме молярных масс всех остальных продуктов в стехиометрическом уравнении химической реакции). С этой точки зрения более подходящими являются каталитические системы, использующие молекулярный водород, который является дешевым и экологически чистым восстановителем. В качестве примера можно привести каталитические системы на основе биядерных комплексов $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2\}$, ближайших родственников трехъядерных $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3\}$, для гидрирования нитроаренов, нитрозобензола, фенилгидроксиламина и азоксибензола в присутствии диводорода,¹¹⁵ хотя селективность этих катализаторов к субстратам, содержащим одновременно несколько реакционноспособных групп, не изучалась. В этой связи проводилось исследование реакций гидрирования более 30 различных нитроаренов в присутствии H_2 , катализируемых дииминовым комплексом $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$, результаты которого представлены в таблице 4.⁴⁵

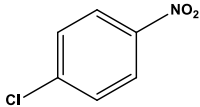
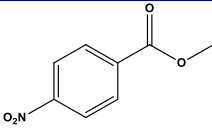
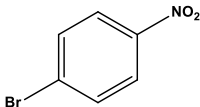
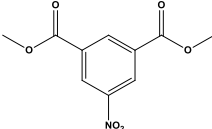
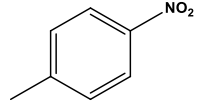
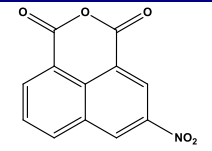
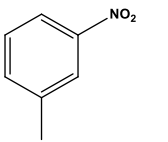
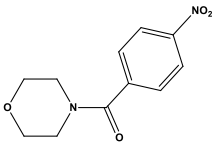
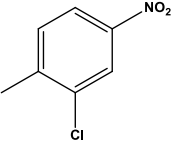
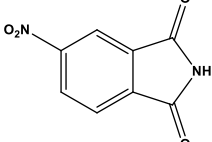
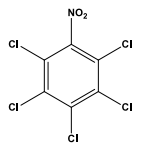
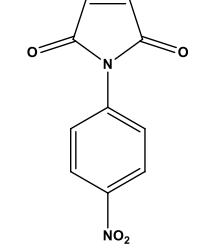
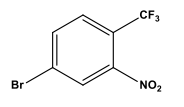
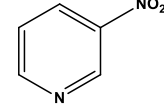
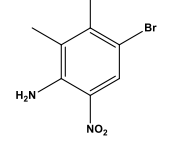
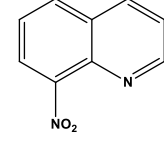
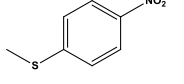
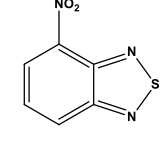
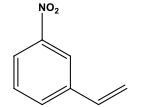
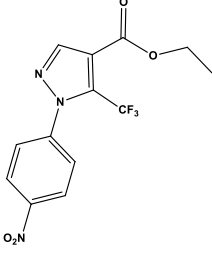
Нитроарены, содержащие инертные и/или менее реакционноспособные функциональные группы, такие как алкильные, гидрокси-, алкокси-, бифенильные, гидрируются, давая соответствующие анилины с выходами вплоть до количественных (соединения **1-6**). Промышленно значимые галоген-замещенные нитроарены гидрируются без каких-либо процессов дегалогенирования, давая желаемые галоген-замещенные анилины с высокими выходами независимо от природы галогена и занимаемых им позиций в кольце (соединения **7-13**). Кроме того, другие заместители,

включая трифторометильные, amino- и тиометильные группы, также сохраняются в составе конечных производных анилина (соединения **14-16**).

Важно отметить, что легко восстанавливаемые олефиновые группы практически не затрагиваются в этих реакциях, и соответствующие анилины получаются с высокими выходами (соединения **17-19**). Примечательно, что кетоны и сульфонамиды превращаются в соответствующие анилины с выходами от хороших до высоких (субстраты **20, 21**). Цианидные, эфирные и амидные группы также мало затрагиваются в этих реакциях (субстраты **22-30**). Кроме того, некоторые гетероароматические амины, которые являются ценными строительными блоками для получения разнообразных агрохимикатов и фармацевтических препаратов, получены с выходами 91-99% (соединения **31-34**).⁴⁵

Таблица 4. Восстановление нитроаренов, катализируемое дииминовым комплексом $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)_4$.⁴⁵

№	Субстрат	Конверсия (%) ^b	Выход (%) ^b	№	Субстрат	Конверсия (%) ^b	Выход (%) ^b
1		>99	>99	18		>99	95
2		>99	>99	19		>99	87
3'		>99	90 (80)	20		>99	94
4		>99	>99	21		>99	80
5 ^c		>99	97 (90)	22		>99	>99 (96)
6 ^c		>99	98 (91)	23		>99	94 (87)
7 ^c		>99	95	24		>99	88

8		>99	92 (80)	25		>99	80
9		>99	99 (80)	26		>99	94
10 ^d		>99	96 (80)	27		>99	(99)
11		>99	98	28		>99	88
12		>99	93	29		>99	95
13		>99	>99	30		>99	70
14		>99	>99	31 ^B		>99	91
15		>99	>99	32		>99	>99
16		>99	84	33		>99	97 (93)
17		98	85	34		>99	>99

^a Условия реакции: субстрат (0.1 ммоль), 20 бар H₂, катализатор (5 мольн. %), MeOH (2 мл), 18 часов, 70°C;

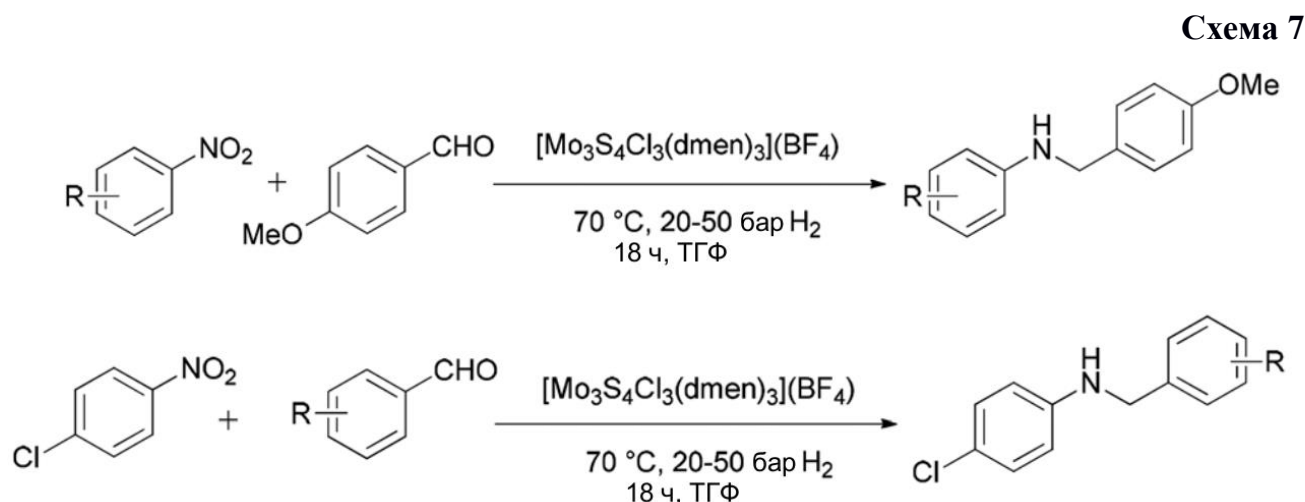
^b Определены с помощью газовой хроматографии (внутренний стандарт – н-гексадекан), в скобках приведен выход выделенного продукта восстановления;

^c 100°C;

^d H₂ (35 бар)

1.3. Восстановительное аминирование нитросоединений альдегидами

Упомянутый в предыдущем разделе комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$ исследовался также как катализатор в реакциях N-алкилирования аминов, исходя из нитросоединений и альдегидов, в присутствии диводорода в качестве восстановителя.¹¹⁶ Для этого изучались реакции нитросоединений с *para*-анизальдегидом, а также реакции *para*-хлорнитробензола с различными бензальдегидами, которые приводят к соответствующим вторичным аминам с высокими выходами (схема 7). При этом электронодонорные заместители (алкильные, алкокси-, тиометильные) как при нитроарене, так и при альдегиде способствуют более гладкому образованию продуктов реакции. В то же время присутствие электроноакцепторных групп требует повышения давления в этих реакциях (вплоть до 50 бар), чтобы предотвратить накопление имино-производных. Галогензамещенные нитроарены и альдегиды дают соответствующие галогенамины с хорошими выходами без каких-либо процессов дегалогенирования. Субстраты, содержащие другие восстанавливаемые группы (нитрилы, эфиры, олефины), также приводят к вторичным аминам с выходами 82-85%.



Интересно, что эти каталитические системы также эффективны при использовании в качестве субстратов алифатических нитросоединений (нитрогексан) и алифатических альдегидов (циклогексанкарбоксальдегид). Соответствующие амины образуются с выходами около 60%. Вторичные амины могут быть выделены в индивидуальном виде из реакционной смеси. На примере модельной реакции нитробензола с бензальдегидом было показано, что реакция масштабируется и приводит к образованию N-бензиланилина с выходом 90% после хроматографической очистки. Найденные гомогенные каталитические системы являются первыми, не использующими благородные металлы.

1.4. Фото- и электрокаталитические системы на основе трехъядерных кластеров

{Mo₃S₄} и {Mo₃S₇}

Фото- и электрокаталитическое разложение воды и реакции выделения водорода. Фотокаталитическое разложение воды с использованием солнечной энергии является перспективным и привлекательным способом получения молекулярного водорода в качестве экологически чистого и возобновляемого источника энергии.^{117,118} В последнее время в качестве недорогих альтернатив комплексам платиновых металлов появляются материалы на основе сульфидов молибдена для фото- и электрокаталитического восстановления воды.¹¹⁹

Выделение водорода посредством фоторазложения воды включает в себя три основных стадии: а) генерация электронно-дырочных пар в полупроводнике с помощью поглощения света; б) миграция электронов и дырок на поверхность полупроводника; в) эффективный перенос фотогенерированных электронов на молекулы воды с помощью со-катализатора, который адсорбирован на поверхности полупроводника. Одновременно с этим, дырки должны переноситься либо на воду, либо на другие доноры электронов в растворе, например, на S²⁻ или SO₃²⁻.

Фоторазложение воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Реакции выделения водорода:

а) в кислотных электролитах: $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г})$

б) в щелочных электролитах: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$.

Следует обратить внимание на то, что в щелочных электролитах также может происходить окисление воды с отщеплением кислорода: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$.¹²⁰

Наноструктурированный дисульфид молибдена MoS₂ с развитой поверхностью, в отличие от аморфного вещества, демонстрирует высокую каталитическую активность в реакциях выделения H₂ (HER).^{121,122} Модификация поверхностей TiO₂,^{122,123} CdS,¹²⁴ Si,^{125,126} и оксидов меди (I/II)¹²⁷ наночастицами MoS₂ с различной морфологией приводит к увеличению фотокаталитической активности.

После того, как с помощью микроскопии была идентифицирована геометрия каталитически активных центров в нанокристаллах MoS₂ (рис. 16), начались исследования молекулярных кластеров с аналогичной топологией.

a

b

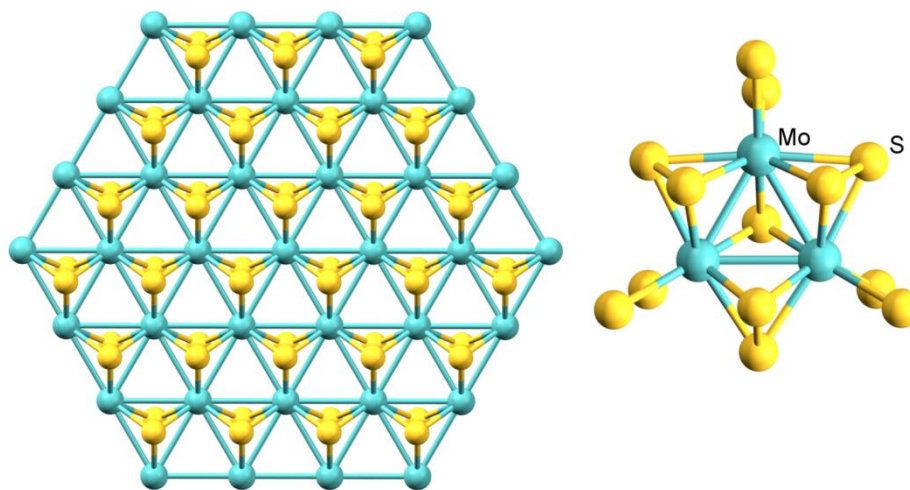


Рис. 16.

Наиболее хорошо изученным является аква-комплекс молибдена $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Этот комплекс, нанесенный на высокоупорядоченный пиролитический графит, как и MoS_2 ,¹²⁸ обладает высокой электрокаталитической активностью. Частота оборота TOF (число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в секунду) на молекулу $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ равна 0.07 с^{-1} , что в 3.5 раза больше, чем для наноразмерного MoS_2 ,¹²⁹ но на порядок меньше, чем для Pt или Pd, и сопоставима, таким образом, с другими катализаторами на основе неблагородных металлов (Ni, Cu или W).¹³⁰

Аква-комплексы $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, а также ряд гетерометаллических кубановых кластеров $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4](\text{pts})$ и $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{X})](\text{pts})$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$, $\text{M}'(\text{X}) = \text{Co}(\text{CO}), \text{Cu}(\text{Cl})$), нанесенные на полупроводниковый носитель p-типа (рис. 17), например, Si, также катализируют расщепление воды на кислород и водород.^{131,132}

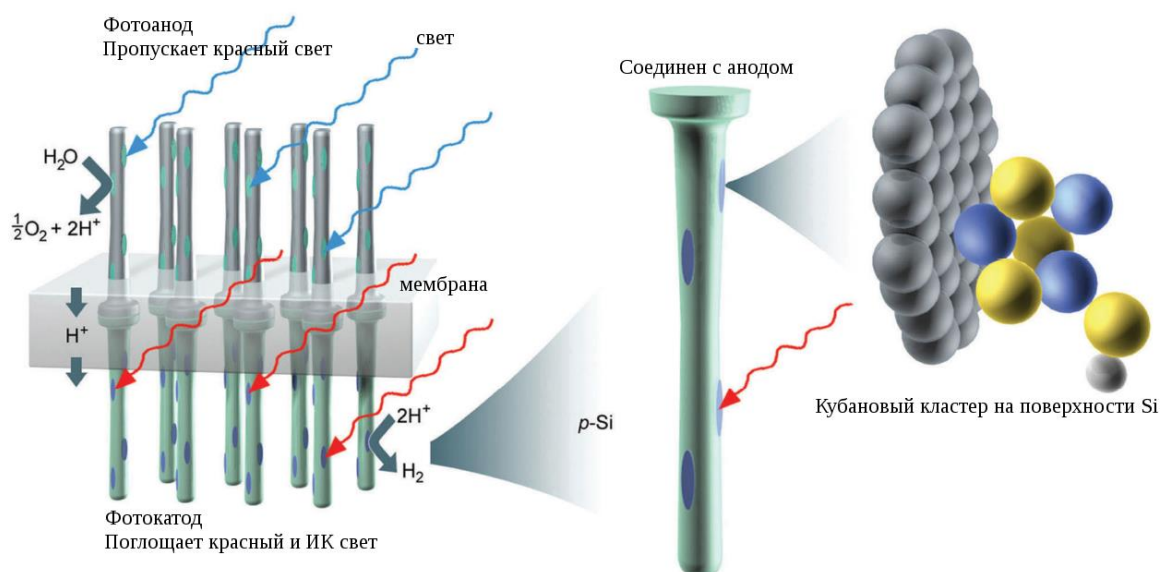


Рис. 17.

Использование кластеров на основе W приводит к более интенсивному выделению водорода, чем для их Mo аналогов, а фотоэлектроды, декорированные

кобальтсодержащими кластерами нестабильны под влиянием излучения из-за окисления и деструкции. Фототок линейно зависит от интенсивности света, а эффективность преобразования фотонов в ток может достигать 80%.

Перенапряжение (разность потенциалов между термодинамически определенным потенциалом восстановления полуреакции и экспериментально полученным редокс-потенциалом) системы выделения водорода при плотности тока 8 mA/cm^2 составляет -0.81 В (для W) и -0.55 В (для Mo) относительно нормального водородного электрода (НВЭ), а также -0.82 В и -0.53 В для их кубановых производных ($\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}$), соответственно. При этом недекорированный p-Si демонстрирует плотность тока 8 mA/cm^2 при потенциале -0.6 В отн. НВЭ. При декорировании кластерами (рис. 18) происходит существенный положительный сдвиг потенциала в диапазоне от 0.3 до 0.35 В для W-содержащих кластеров и до 0.6 В для кластеров Mo. При данной плотности тока разность потенциалов между кластером на Si в темноте и кластером на Si при облучении составляет около 0.55 В во всех случаях (кроме нестабильной при облучении системы $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Co}\}/\text{p-Si}$).¹³¹

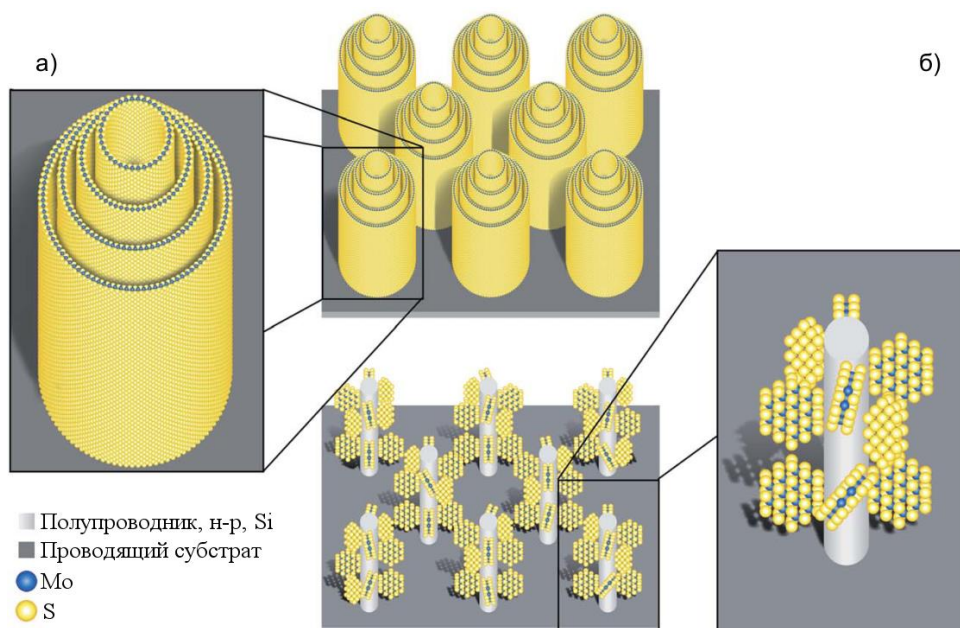


Рис. 18.

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

Адсорбция кластеров $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ на поверхности NaTaO_3 в десятки раз увеличивает собственную фотокаталитическую активность танталата натрия в реакции разложения воды с образованием кислорода и водорода. При этом активность катализатора зависит от правильно подобранного pH раствора, и наилучший результат достигается при $\text{pH} = 2$. По сравнению с описанными ранее со-катализаторами для NaTaO_3 , аква-комплекс является наименьшим по размеру, порядка 1 нм в диагонали. Если предположить, что NaTaO_3 имеет характерную длину 1 мкм, объемное соотношение кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$ к NaTaO_3 составляет около $5 \cdot 10^{-8} \%$. Кластер распределяется только по поверхности или краевым участкам подложки, предоставляя, таким образом, большое количество эффективных активных-центров для выделения H_2 .¹³³

Каталитической активностью в процессах восстановления воды также обладают и комплексы на основе кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Так, нанесенные на графитовую подложку субмонослои комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$ с терминальными дисульфидными лигандами обладают высокой активностью в процессе HER и стабильностью в кислой среде.¹³⁴ Значение TOF составляет 3 c^{-1} при перенапряжении 0.20 В. Это сравнимо с активностью катализатора на основе наночастиц $\text{Au}(111)$ с нанесенным в высоком вакууме MoS_2 , частота оборотов которого составляет 1 c^{-1} и 10 c^{-1} (в расчете на один активный центр $\{\text{MoS}_2\}$) при перенапряжении 0.10 В и 0.16 В, соответственно.¹²⁸ Повышенная каталитическая активность кластерного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$ по сравнению с аква-комплексом $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}_{\text{aq}}$ (0.07 c^{-1})¹²⁸ объясняется большим количеством атомов серы в структуре, имитирующих электроактивные фрагменты в MoS_2 . Это также согласуется с высокой активностью мооядерного комплекса молибдена $[(\text{py}_5\text{Me}_2)\text{MoS}_2]^{2+}$ (py_5Me_2 – 2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин) с координированным дисульфидным фрагментом, в аналогичном процессе, где TON достигает $\sim 3.5 \cdot 10^3$ моль H_2 на моль катализатора.¹³⁵

В работе D. Recatala сообщается об электро- и фотокаталитических свойствах наночастиц TiO_2 P25 с адсорбированным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}$ (рис. 19)¹⁹ в процессе образования водорода (HER) из воды в присутствии смеси $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ в качестве донора электронов.

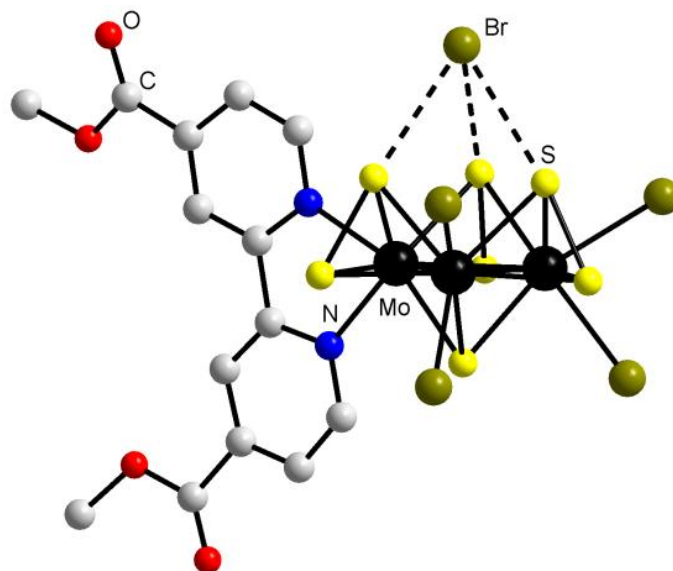


Рис. 19.

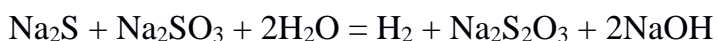
Электрохимические эксперименты с электродами, покрытыми пленкой TiO_2 с нанесенным на нее $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}$, показывают, что комплекс восстанавливается, давая эффективный катализатор процесса образования водорода. Перенапряжение (для плотности поляризующего тока $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) процесса выделения водорода уменьшается примерно на 0.30 V (в $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) или 0.40 V (в 0.1 M HClO_4) в присутствии комплекса. Значения начала перенапряжения составляют -0.05 V в 0.1 M HClO_4 и -0.26 V в $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$, что сравнимо с литературными данными для MoS_2 на различных подложках. Значения коэффициента Тафеля (несколько сотен 10^{-1} mV) и TOF (1.4 s^{-1} в $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$) сопоставимы с данными для MoS_2 .

На основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии диффузного отражения для модифицированных электродов электрокатализатор имеет состав Mo_xS_y и содержит атомы молибдена в степени окисления $+4$, которые окружены преимущественно группами S^{2-} вместо S_2^{2-} , в пределе приближаясь, таким образом, к составу MoS_2 .

Модифицированные сульфидами молибдена наночастицы TiO_2 , диспергированные в смесь $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$, показывают заметное образование водорода при облучении светом ($\lambda > 410 \text{ nm}$). Скорость выделения составляет 30 нмоль/мин , что соответствует квантовой эффективности 0.6% и числу оборотов TON (число молекул H_2 на один атом Mo катализатора) 2.3 после 8 часов облучения. Рассчитанное число TOF, $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (на атом Mo), значительно меньше, чем полученное из электрохимических экспериментов. Это связано с тем, что движущая сила для разделения заряда в условиях фотокаталитического эксперимента меньше, чем в электрохимических условиях, при

которых электроны легко переходят с электрода на TiO_2 . Скорость выделения H_2 практически не меняется на протяжении 8 ч, что указывает на стабильность катализатора.

Суммарный процесс описывается следующим уравнением:



Обесцвечивание органических красителей. В последнее время для фотодеградациии органических соединений используются оксогалогениды висмута BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в качестве фотокатализаторов. Преимущество их состоит в том, что они способны работать и в видимой области, в отличие от классических фотокатализаторов на основе TiO_2 , работающих только в УФ-области (что составляет только 4% от всего солнечного спектра). Наиболее перспективным фотокатализатором является оксобромид BiOBr - стабильный, обладающий подходящей шириной запрещенной зоны и активный в процессах фотодеградациии таких красителей как родамина В, бисфенола А и метиленового синего,¹³⁶⁻¹³⁸ фотодеградациии микроцистина-LR (токсин, производимый цианобактерией) и декарбоксилирования D-глутаминовой и метил-D-аспарагиновой кислот.¹³⁹ В качестве со-катализаторов в этих процессах используются, например, комплексы благородных металлов. Однако, они не подходят, если речь идет об очистке жидких отходов промышленных процессов, связанных с производством красителей, которые обычно содержат значительные количества серы (например, в виде S^{2-}). Поэтому поиск других со-катализаторов, не содержащих благородные металлы, по-прежнему является актуальной задачей.

Сообщается о получении нанокompозита $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$, в котором в качестве со-катализатора используется упомянутый выше сульфидный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$. Композит получен пропиткой оксобромид висмута, образованного *in situ* из $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и бромида цетилтриметиламмония ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$), раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$ и проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения родамина В.

Активность этого фотокатализатора сопоставима с активностями композитов Pt/TiO_2 , $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$ и Pt/BiOBr .¹⁴⁰ Спектроскопические исследования показывают полное обесцвечивание раствора родамина В в присутствии как 5% по массе $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$, так и 1% Pt/BiOBr и Pt/TiO_2 . Кроме того, введение в реакционную смесь ионов S^{2-} не влияет на каталитическую активность композита $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$. Напротив, активность Pt/BiOBr резко падает в присутствии S^{2-} .

1.5. Получение альдегидов из спиртов

Для селективного окисления спиртов в альдегиды используются оксиды переходных металлов, в частности, оксиды молибдена и вольфрама в качестве гетерогенных катализаторов.^{141,142} Согласно простейшей модели взаимодействия органических субстратов с поверхностью оксида принято рассматривать структуру поверхности как совокупность полиядерных фрагментов M_xO_y с различными значениями x и стехиометрией x/y .¹⁴

Кластеры с четко определенной структурой являются удобными моделями для каталитических исследований, и их реакционную способность определяют размерные эффекты. К примеру, димерный анион $[Mo_2O_6(OH)]^-$ эффективно катализирует газофазное превращение метанола в формальдегид, а его мономерный аналог $[MoO_3(OH)]^-$ не проявляет каталитической активности.¹⁴³ Газофазный тримерный оксид вольфрама(VI) с предположительной структурой $\{W_3(\mu-O)_3O_6\}$, свободный и/или нанесенный на поверхность TiO_2 , высокоэффективно катализирует дегидратацию спиртов, например, 2-пропанола в пропен.¹⁴⁴ Трехъядерные кластеры $\{M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3\}$ ($M = Mo, W$) напоминают по строению фрагмент $\{W_3(\mu-O)_3O_6\}$ (рис. 20) и являются подходящими моделями для изучения подобных реакций.

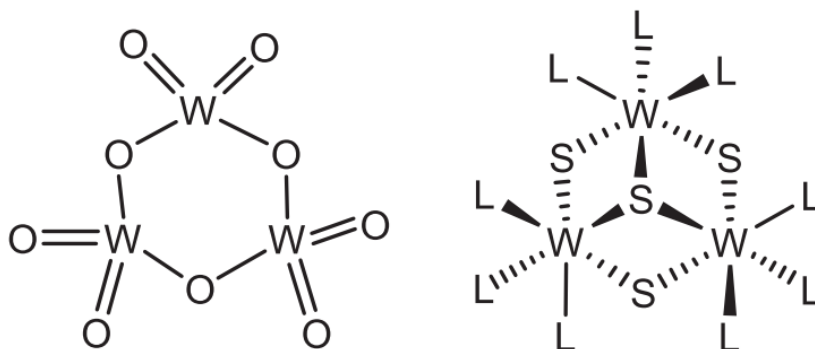
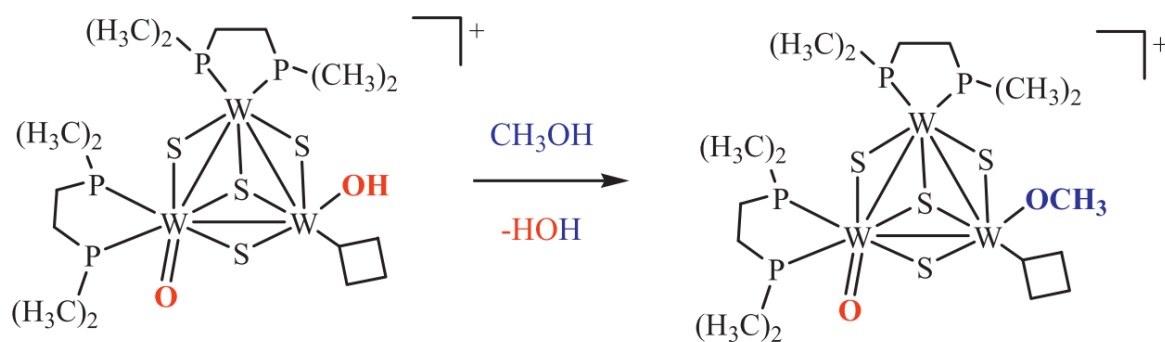


Рис. 20.

С помощью различных tandemных масс-спектроскопических экспериментов получено достаточно полное описание ионных продуктов последовательной фрагментации трехъядерных дифосфиновых комплексов $[W_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ ($X = Br$ и OH). Природа лигандов X в значительной степени определяет предпочтительный путь газофазной диссоциации. При этом образуются различные ионные продукты, содержащие фрагменты $W-Br$, $W=O$ и $W-OH$ в составе кластерного комплекса. В условиях ионизации электроспреем кластерные катионы вида $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$ активируют метанол с образованием метоксо-комплексов (схема 8). При этом активируется O-H связь метанола за счет взаимодействия с гидроксогруппой кластера с последующим отщеплением ее и протона из метанола в виде воды и образованием

катиона $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{OCH}_3)\text{O}]^+$, который впоследствии может регенерироваться в $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{OH})_3]^+$.¹⁴⁵

Схема 8



Также как и метоксо-комплекс, этоксо-комплекс $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}]^+$ образуется из $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{OH})_3]^+$ в присутствии этанола в условиях ионизации электроспреем. При этом в условиях CID-масс-спектрометрического эксперимента (CID — индуцированная столкновением диссоциация) происходит отщепление ацетальдегида с образованием $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{H})\text{O}]^+$. Дополнительные эксперименты с дейтериевой меткой указывают на то, что наиболее вероятным является механизм переноса водорода исключительно из α -положения этоксо-лиганда.



На основании расчетов DFT предложены два конкурирующих механизма: один из них с переносом водорода от α -положения алкокси-лиганда к атому кислорода соседней группы $\text{W}=\text{O}$ с образованием семичленного интермедиата (рис. 21), а другой с переносом гидрода из α -положения алкокси-лиганда на металлоцентр.¹⁴³ Рассчитанные для системы $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}]^+ \rightarrow [\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2(\text{H})\text{O}]^+ + \text{CH}_3\text{CHO}$, в которой лиганды dmpe для упрощения заменены на PH_3 , профили энергии ΔG_{rel} (энергия Гиббса исходного комплекса $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}]^+$ принимается равной 0) показывают, что первый механизм выгоден термодинамически, а второй — кинетически с небольшими различиями в энергии между двумя путями реакции. Таким образом, в экспериментальных условиях оба механизма могут конкурировать.¹⁴⁶

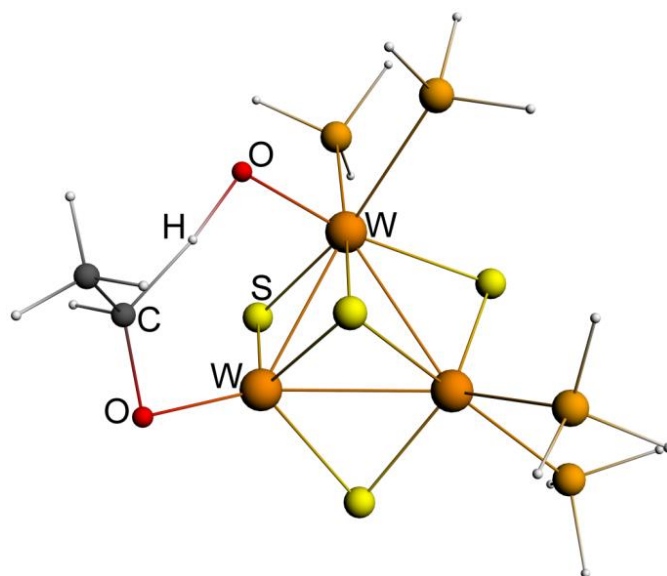


Рис. 21.

Данные о каталитической активности рассмотренных выше трехъядерных комплексов молибдена и вольфрама суммированы в таблице 5.

Таблица 5. Данные о каталитической активности трехъядерных комплексов, описанных в обзоре

Катализатор	Реакция	Ссылка
$[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$, где M = Mo или W, X = H или F	Гидродефторирование фторсодержащих субстратов в условиях микроволнового излучения в присутствии силанов в качестве источника водорода	98
$[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$, где M = Mo или W, X = H или F	Гидродефторирование фторсодержащих субстратов в присутствии силанов в качестве источника водорода	99
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$, где X = H или Cl	Селективное гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии HCOOH/ Et_3N	109
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3]^+$	Селективное гидрирование ароматических нитро- и азосоединений силанами и диводородом. Восстановительное аминирование нитросоединений альдегидами	110
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ / графит	Восстановление воды с получением водорода (HER)	128
$[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ / графит	HER	134
$(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}$ / TiO_2	HER	19
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ / p-Si	Фото- и электроразложение воды с образованием кислорода и водорода	131,132
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ / NaTaO_3	Фоторазложение воды	133
$[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ / BiOBr	Фоторазложение родамина В	140
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH β	Гидродесульфуризация (HDS) бензотиофена	147,148

2. Каталитические свойства гетерометаллических кубановых комплексов

2.1. Гидроочистка нефти: удаление серы с помощью сульфидных катализаторов

Сырая нефть помимо углеводородов (алканы, алкены, циклоалканы, и ароматические соединения) содержит значительные количества соединений серы (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и дибензотиофены), азота (анилины, алифатические амины, хинолин, акридин, карбазол, и индол), кислородсодержащих соединений (фенолы, кетоны и карбоновые кислоты), а также соединений металлов (V и Ni, которые присутствуют в виде порфириновых комплексов $V^{4+}=O$ и Ni^{2+}). Для получения качественных продуктов нефтепереработки необходимо удаление этих соединений в процессе гидропереработки, которая связана с такими каталитическими реакциями, как гидрирование ненасыщенных углеводородов, удаление S - гидродесульфуризация (HDS), удаление N - гидроденитрогенация (HDN), удаление O - гидродезоксигенация (HDO) и очистка от металлов - гидродеметаллизация (HDM). Гидроочистка необходима для того, чтобы избежать выбросов и загрязнения воздуха, избежать отравления катализаторов, используемых в каталитическом риформинге и крекинге благородными металлами и кислотами, а также для улучшения качества топлива.

Большинство используемых в промышленности катализаторов гидроочистки содержат нанесенные на подложку с высокой удельной поверхностью (например, на $\gamma-Al_2O_3$) активные вещества, такие как MoS_2/WS_2 , промотированные Co и/или Ni (рис. 22).¹⁴⁹

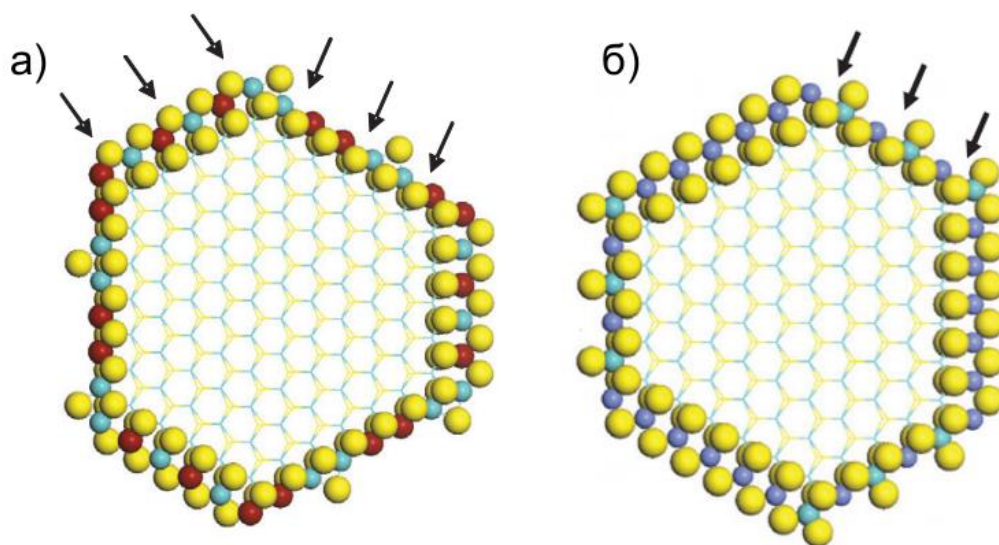


Рис. 22.

В отсутствие подложки HDS-активность сульфидов благородных металлов намного выше, чем у сульфидов других переходных металлов: $RuS_2 > Rh_2S_3 > PdS >$

$\text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$.¹⁵⁰ Однако, исследования реакций гидродесульфуризации дибензотиофена в присутствии катализаторов на основе $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированных благородными металлами и Co и Ni, показывают, что активность убывает в ряду $\text{PtMo} \geq \text{CoMo} \geq \text{RuMo} > \text{PdMo} > \text{Mo}$.¹⁵¹

Для создания активированного катализатора необходимо образование тесных контактов между промотором и катализатором. В исследованиях каталитических реакций на основе систем благородный металл-молибден, упомянутых выше, катализаторы, как правило, получают путем последовательной или совместной пропитки подложки водными растворами соответствующих металлов, что не гарантирует близкого взаиморасположения Mo и промотора. Гетерометаллические кубановые комплексы с ядром $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}\}$ (M = Co, Ni, другие металлы) содержат искомые атомы металлов в нужном соотношении (Mo:M = 3:1) в пределах одной молекулы, а также сульфидные группы и молибден в степени окисления +4.¹⁵² В связи с этим они рассматриваются как структурные модели активных центров промышленных катализаторов гидроочистки на основе Co/MoS₂ и Ni/MoS₂.^{153,154}

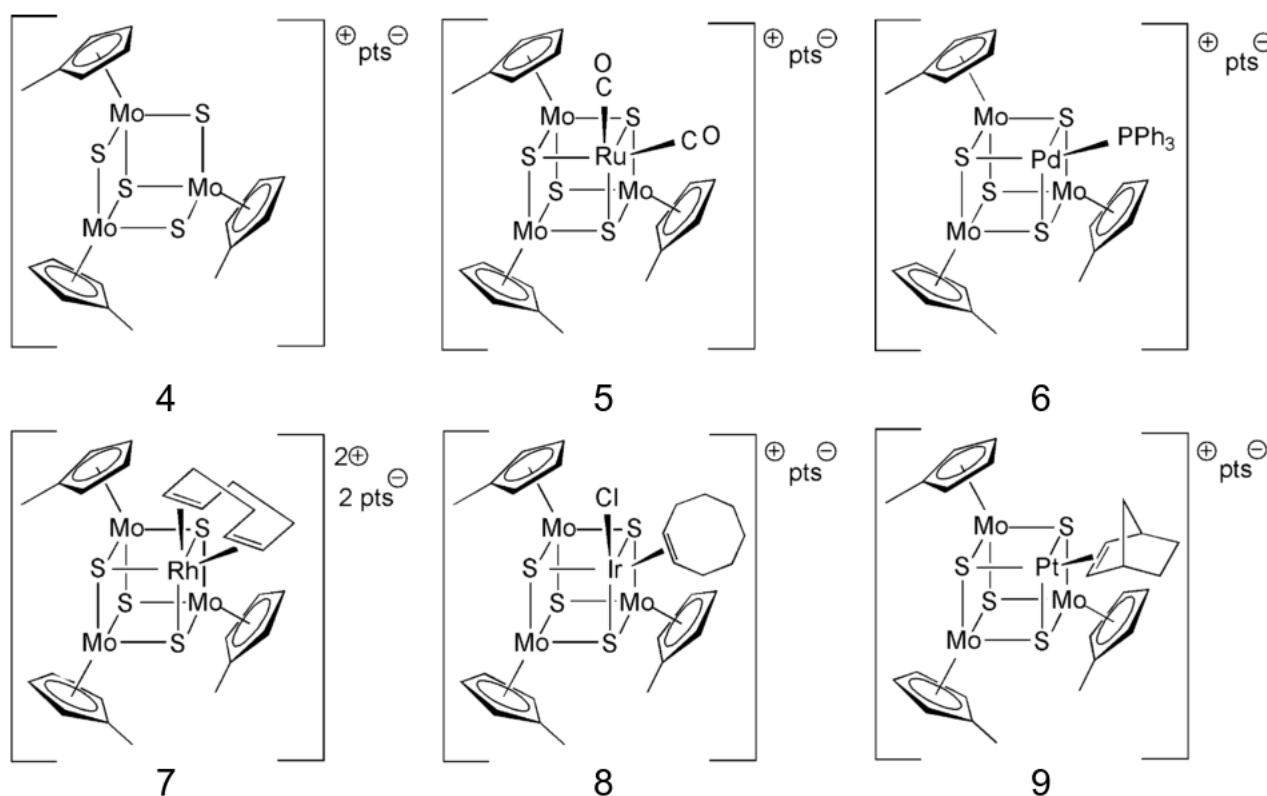
Синтезированы различные растворимые в органических растворителях кубановые комплексы с благородными металлами типа $\{(\eta^5\text{-Cr}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{L})_n\}$ (M' = Ru, Os, Rh, Ir; L = CO, PPh₃, COD (1,5-циклооктадиен), COE (циклооктен), dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан),¹⁵⁵ стабилизированные метилциклопентадиенильным (Cr') и/или циклооктадиенильными лигандами. Предполагается, что переход в органическую среду позволит конструировать гомогенные каталитические системы, активность которых будет базироваться на гетероатоме благородного металла. Однако, каталитическая активность этих комплексов в процессах гидроочистки до сих пор не описана.

Сообщается лишь о невысокой каталитической активности схожих комплексов с никелем $[(\eta^5\text{-Cr}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{NiL}]^+$ (L = Me₂S, Et₂S, (t-Bu)₂S, тетрагидротиофен, пиридин, хинолин и др.) в процессе гидроочистки (HDN и HDS) смеси бензотиофена с хинолином в присутствии H₂ (30 бар) и температуре 250°C.¹⁵⁵ Наиболее вероятно, что в этих условиях происходит частичное термическое разложение комплексов с образованием каталитически активных твердых частиц MoS₂/Ni. Понижение температуры до 130°C приводит к полному исчезновению активности. Анализ структурных данных для $[(\eta^5\text{-Cr}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{NiL}]^+$ подтверждает отсутствие какой-либо активации связей C-S и C-N при координации L к никелю.

Изучение дифосфиновых комплексов $[M_3NiS_4X_3L_3L']^+$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br; L = dmpe, dppe; L' = CH_3CN, py, CO, \text{тетрагидротиофен}$) в качестве потенциальных гомогенных катализаторов HDS показывает отсутствие каталитической активности этих комплексов в реакциях с 1-октантиолом.¹⁵⁶

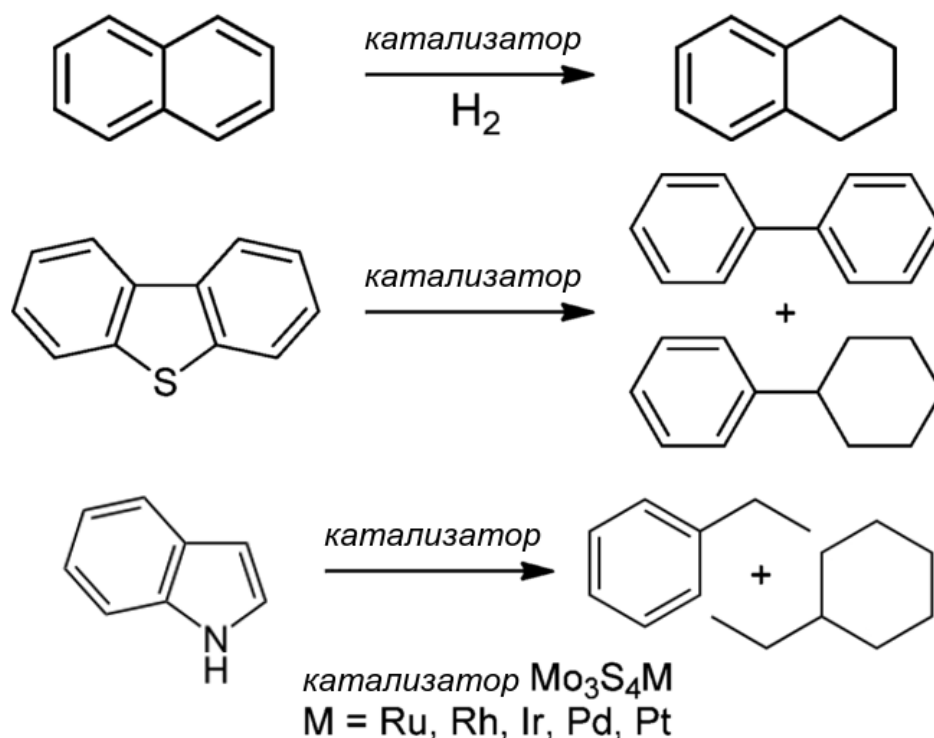
Термолиз комплексов $[(Cp)_3Mo_3S_4M'L_x](pts)_y$ ($M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt; L' = CO, COD - 1,5\text{-циклооктадиен, COE} - \text{циклооктен, PPh}_3, \text{бицикло}[2.2.1]\text{гепт-2-ен}$) (**4-9**) при 350°C приводит к фазам $\{MoS_xM'\}$, которые преорганизованы для оптимального взаиморасположения атомов благородного металла с сайтами $\{MoS_2\}$.¹⁵⁷

Структуры 4-9



Каталитическая активность таких фаз в реакциях гидроочистки нефти исследована на модельном дизельном сырье, содержащем дибензотиофен, индол и нафталин, растворенные в н-гептане, поскольку эти соединения являются репрезентативными для серу- и азотсодержащих, а также ароматических углеводородных соединений, присутствующих в нефти, и имеют температуры кипения в интервале, соответствующем дизельному топливу. При этом происходит гидрирование нафталина до тетралина, превращение дибензотиофена до бифенила и циклогексилбензола (HDS) и индола до этилбензола и этилциклогексана (HDN) (схема 9). В зависимости от гетерометалла активность катализатора увеличивается в ряду $Mo_3Pd < Mo_3Pt < Mo_3Ru < Mo_3Rh < Mo_3Ir$.¹⁵⁷

Схема 9

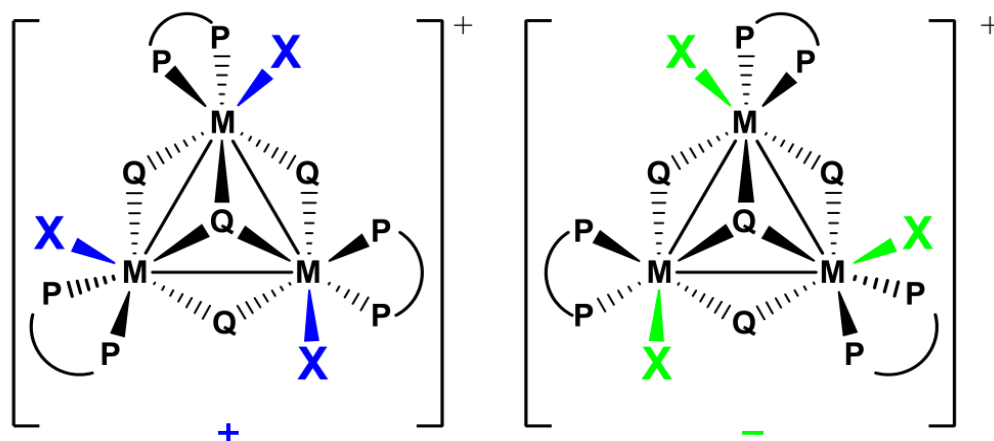


Катализаторы, полученные путем ионного обмена на основе растворимых в воде комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NiCl})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ и различных цеолитов (NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH β), показывают высокую каталитическую активность в гидродесульфуризации бензотиофена. При этом активность катализатора на основе кубанового комплекса $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}\}$ существенно выше, чем активность трехъядерного комплекса $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$, промотированного ионами Ni^{2+} , который в свою очередь более активен, чем не промотированный комплекс $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$.^{147,148}

2.2. Циклопропанирование диазосоединений

Специфическая координация бидентатных лигандов к треугольному кластеру $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ может приводить к комплексам, в которых один донорный атом (например, атом фосфора в дифосфиновых комплексах $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{дифосфин})_3]^+$) находится в транс-положении к μ_3 -шапочной сере, а другой донорный атом в транс-положении к μ_2 -мостиковой сере, что приводит к хиральности образующихся кластерных C_3 -симметричных катионов и образованию энантиомеров **10** и **11**. В этих кластерных катионах все три металлоцентра являются асимметрическими центрами, поэтому для описания абсолютной конфигурации вводятся термины (+)- (правовращающего), и (-)- (левовращающего) изомеров. Очевидно, что в отсутствие оптически чистых исходных реагентов, эти комплексы образуются в виде рацемических смесей.¹⁵⁸

Структуры 10, 11



Для получения оптически активных комплексов с ядром $\{M_3Q_4\}$ существует два подхода. Первый из них заключается в разделении рацемических смесей посредством введения хирального иона, например, TRISPHAT (трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V)), что приводит к образованию супрамолекулярных структур.¹⁵⁹ Успешность этой методики заключается в конфигурационной стабильности кластерного катиона при комнатной и более высоких температурах. Однако, в случае комплекса $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ разделить эту рацемическую смесь с помощью анионов Δ - и Λ - TRISPHAT не удастся.¹⁶⁰ Вторая стратегия основана на передаче хиральности в металлоцентр за счет использования органических лигандов, конфигурацию которых можно легко контролировать.

С использованием второго подхода получено семейство энантимерно чистых комплексов $\{M_3Q_4\}$ в результате стереоселективного «вырезания» мономеров из полимерных халькогалогенидов $\{M_3Q_7X_2X_{4/2}\}_n$ ($X = Cl, Br, H$) в присутствии хиральных дифосфинов, таких как (+) / (-)-1,2-бис[2,5-(диметилфосфофан-1-ил)]этан.⁹⁷ Получены также гетерометаллические кубановые производные этих комплексов, которые изучались в качестве хиральных катализаторов процессов циклопропанирования.^{161,162}

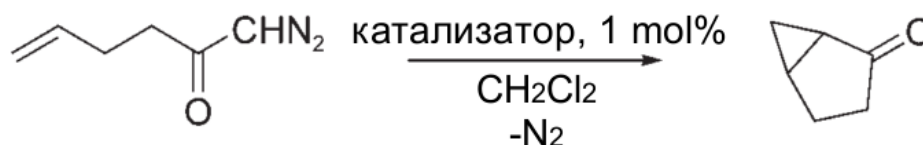
Металл-катализируемое циклопропанирование олефинов diazo-реагентами привлекает внимание исследователей из-за своей фундаментальной и практической значимости. Циклопропановый цикл, наименьший из циклоалканов, присутствует в составе широкого ряда природных соединений, в том числе терпенов, феромонов, метаболитов жирных кислот и необычных аминокислот.¹⁶³ Высокое напряжение цикла и уникальные электронные свойства делают циклопропаны чрезвычайно ценными прекурсорами для получения других циклических и ациклических соединений. Будучи доступными в энантимерно чистом виде, хиральные циклопропаны служат универсальными синтонами для получения других хиральных соединений. Для синтеза хиральных циклопропанов существуют три различных подхода: 1) реакции переноса

карбена, катализируемые переходными металлами,¹⁶⁴ 2) реакции Симмонса-Смита,¹⁶⁵ в том числе катализируемые переходными металлами¹⁶⁶ и 3) нуклеофильное присоединение с последующим закрытием цикла, катализируемое органическими катализаторами.¹⁶⁷

В случае использования хиральных металлокомплексов в качестве катализаторов реакций циклопропанирования структура лигандов может оказывать сильное влияние на выход и на энантиоселективность процесса циклопропанирования, но примеры, в которых $E/Z > 2.5$, исключительно редки.¹⁶¹

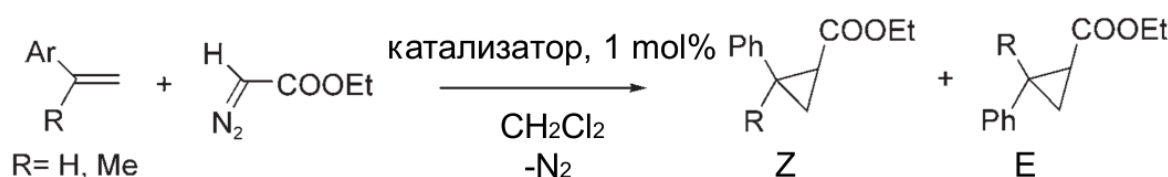
Энантиомерно чистые комплексы $[Mo_3CuS_4(L)_3X_3](X/PF_6)$ ($X = Cl, Br$) с координированными хиральными дифосфинами ($L = (+)-1,2$ -бис[($2R,5R$)- $2,5$ -диметилфосфолан-1-ил]этан ($L-R,R$) и его ($L-S,S$) энантиомер) имеют сравнительно высокую каталитическую активность в реакциях внутримолекулярного циклопропанирования (схема 10) 1-диазо-5-гексен-2-она и межмолекулярного циклопропанирования (схема 11) алкенов, таких как стирола или 2-фенилпропен, диазоацетатами.¹⁶²

Схема 10



При взаимодействии стирола с этилдиазоацетатом в присутствии рацемата $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ выход продукта составляет 80%, а соотношение изомеров $E/Z = 2.4$, а в присутствии энантиомерно чистого катализатора $[Mo_3CuS_4(L-R,R)_3Cl_4]^+$ выход циклопропана возрастает до 88% и соотношение изомеров до $E/Z = 2.6$, согласно данным 1H ЯМР и газовой хроматографии (схема 11). В случае внутримолекулярного циклопропанирования выходы продукта для обоих катализаторов сопоставимо высокие (схема 10), хотя катализатор на основе рацематной смеси показывает более высокую активность (выход продукта 95% вместо 84% в случае хирального катализатора).¹⁶²

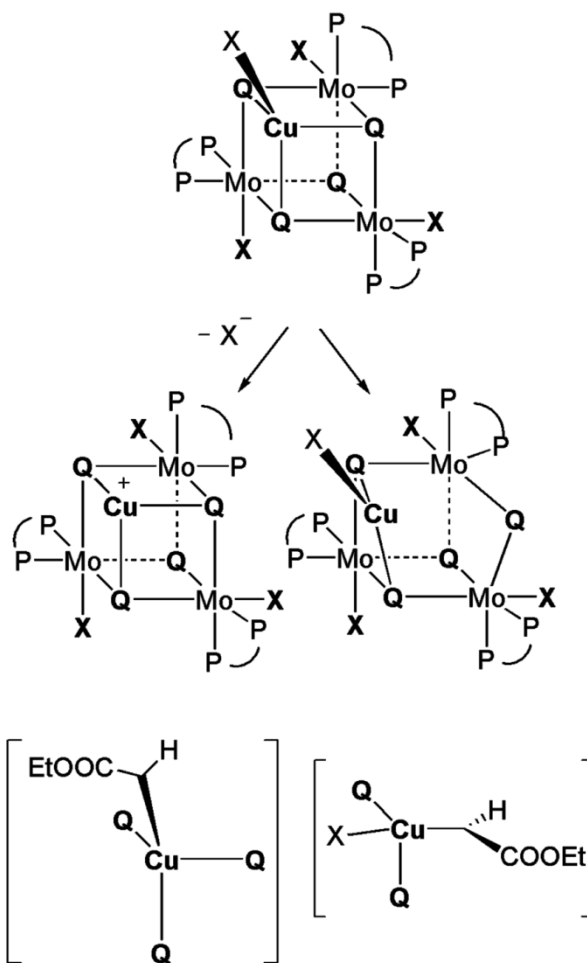
Схема 11



Несмотря на высокие выходы продуктов, диастереоселективность (межмолекулярного) и энантиоселективность (меж- и внутримолекулярного) катализируемого процесса невысокие. По всей видимости, это связано со строением

каталитически активной формы. Можно предположить два варианта механизма (схема 12). Первый связан с декоординацией галогенидного лиганда при Cu(I) с образованием карбенового интермедиата $\{Mo_3Q_4CuCHCOOEt\}$, а второй маршрут предполагает разрывом одной из связей Cu-Q и образование карбенового интермедиата $\{Mo_3Q_4Cu(X)CHCOOEt\}$. В обоих интермедиатах расстояние между медным активным центром и хиральным центром фосфина достаточно большое, что приводит к низкой энантиоселективности.¹⁶⁸

Схема 12

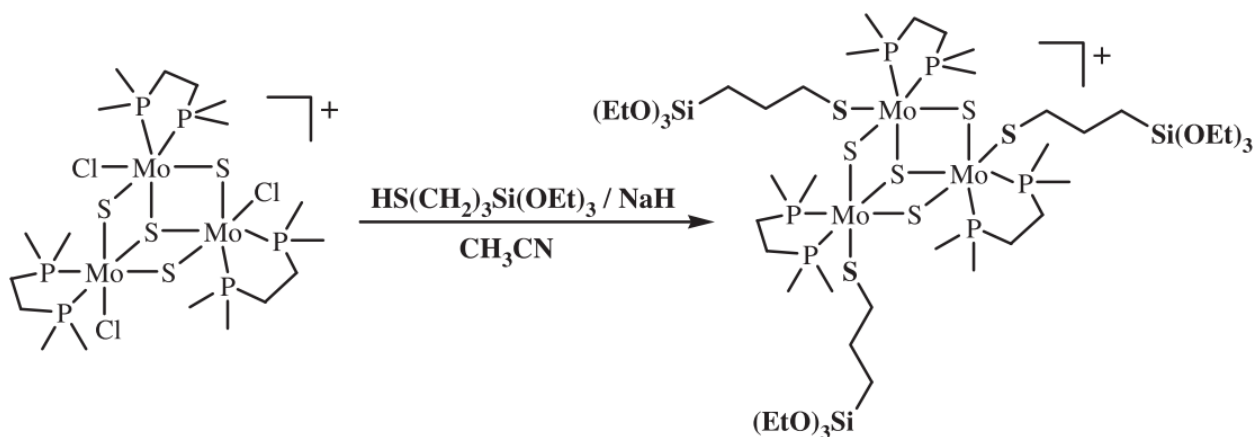


В серии комплексов $[Mo_3CuQ_4(L)_3X_3]^+$ ($L = (+)-1,2$ -бис[(2R,5R)-2,5-(диметилфосфофан-1-ил)]этан (L-R,R) и его (L-S,S) энантиомер, $Q = S, Se$; $X = Br, Cl$) Se-содержащие производные являются менее реакционноспособными, чем S-содержащие аналоги, но проявляют большую селективность. Выход продуктов составляет 77% с $E/Z = 2.3$ (для S) и 70% с $E/Z = 2.6$ (для Se) ($X = Cl$). С другой стороны, замена в серусодержащем комплексе хлоридных лигандов на бромидные приводит к уменьшению выхода почти в 2 раза, сопровождаемому увеличением селективности до $E/Z = 2.6$.¹⁶⁸

Гибридные материалы на основе кластеров $\{Mo_3S_4\}$ и $\{Mo_3CuS_4\}$. Проводилась функционализация мезопористого оксида кремния посредством адсорбции комплекса

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3](\text{PF}_6)$ ($\text{MPTES} = (3\text{-меркаптопропил})\text{триэтоксисилан}$) (схема 13) различными способами: 1) *in situ* соосаждение комплекса и тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в присутствии поверхностно-активного вещества (бромид цетилтриметиламмония) и 2) стандартная иммобилизация комплекса на поверхности мезопористого диоксида кремния МСМ-41.¹⁶⁹ Химическая и структурная целостность кластерного комплекса сохраняется в материалах, полученных обоими способами. В зависимости от способа инкорпорации, иммобилизация трехъядерного комплекса происходит внутри кремниевой матрицы (1-й способ) или на поверхности (2-способ). В случае стандартного нанесения полученные материалы имеют упорядоченную мезопористую структуру с узким распределением пор по размерам. Материалы, полученные *in situ* с использованием метанола в качестве со-растворителя, имеют разупорядоченную структуру с порами в диапазоне от микро- до мезопор из-за неполной экстракции поверхностно-активного вещества. Различные физико-химические методы анализа подтверждают сохранение структуры кластера, а также то, что полученные материалы с различными количествами $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3](\text{PF}_6)$ имеют площади поверхности больше, чем $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение Cu(I) в материалы, полученные как обычным нанесением, так и самосборкой *in situ*, приводит к координации меди к $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и образованию кубанового производного $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$. Интерес к подобным материалам во многом связан с каталитической активностью трехъядерных и гетерометаллических кубановых кластеров и возможностью создания новых гетерогенных катализаторов. В частности, материалы на основе кластеров $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$ могли бы выступать в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях циклопропанирования, о которых шла речь выше.^{162,168}

Схема 13



2.3. Аллилирование по Фриделю-Крафтсу

Аллилирование ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, которое является одним из наиболее важных инструментов для формирования связей углерод-углерод, ^{170,171} относится к категории экологически безопасных химических процессов. С экономической и экологической точек зрения, в качестве альтернативы аллилацетатам, аллилкарбонатам и аллилгалогенидам, которые используются в качестве субстратов в реакциях аллилирования, идеальными субстратами должны быть аллиловые спирты, так как вода является единственным побочным продуктом в этом случае.

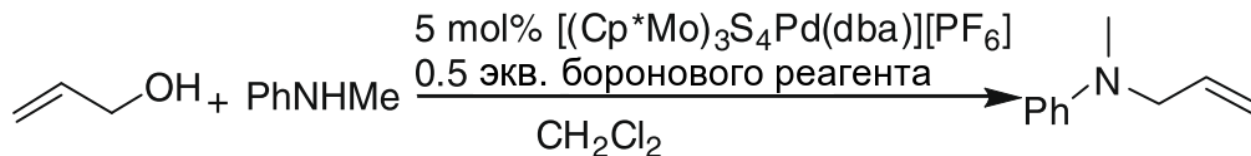
В контексте катализируемого переходными металлами аллилирования ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, наиболее изучены рутений- и палладий-содержащие комплексы.^{172,173} Учитывая характерные преимущества, связанные с непосредственным использованием аллильных спиртов в качестве алкилирующих агентов, поиск более эффективных и практичных каталитических систем для этого процесса остается популярным.

Кубановый кластер $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)](PF_6)$ ($dba =$ дибензилиденацетон), полученный при взаимодействии $[(Cp^*)_3Mo_3S_4](PF_6)$ с $[Pd(dba)_2]$ в CH_2Cl_2 ,¹⁷⁴ является эффективным катализатором аллилирования аминов и активных метиленовых соединений в мягких условиях (4 часа реакции при комнатной температуре), используя в качестве аллилирующего агента непосредственно аллильные спирты в присутствии бороновых реагентов (кислоты Льюиса для стимулирования расщепления связи C-O).¹⁷⁵

Реакция аллилирования N-метиланилина (схема 14) и других субстратов (анилин, 2,4,6-триметиланилин, N-фенилацетамид, дибензиламин, фенилбензиламин) проводилась в присутствии равных количеств различных бороновых реагентов: B_2O_3 , BEt_3 , H_3BO_3 , $PhB(OH)_2$ или $B(OMe)_3$. Выходы продукта составляют 13-16% в случае использования B_2O_3 и BEt_3 . При использовании H_3BO_3 , $PhB(OH)_2$ или $B(OMe)_3$ выходы достигают 96-98%. В отсутствие же боронового реагента продукт не образуется. Катализаторы на основе моноядерных соединений палладия, $PdCl_2$, $Pd(dba)_2$, $PdCl_2(PPh_3)_2$, не проявляют каталитической активности. Активность обнаружена только у $Pd(PPh_3)_4$, но она меньше, чем для кластерного комплекса $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)](PF_6)$. Трехъядерный комплекс-предшественник $[(Cp^*)_3Mo_3S_4](PF_6)$, а также другие гетерометаллические комплексы $[{(Cp^*)_3Mo_3S_4Ni}_2(COD)](PF_6)$, $[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PPh_3)](PF_6)_4$, $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(PPh_3)](PF_6)$ ¹⁷⁴ и $(Cp^*)_3Mo_3S_4RuCl_3$.¹⁷⁶ оказались неактивными в этих реакционных условиях. Небольшая активность (выход

продукта 26%) наблюдается также для комплекса $[\{(Cr^*)_3Mo_3S_4Ni\}_2(COD)](PF_6)$ при проведении реакции в течение суток.

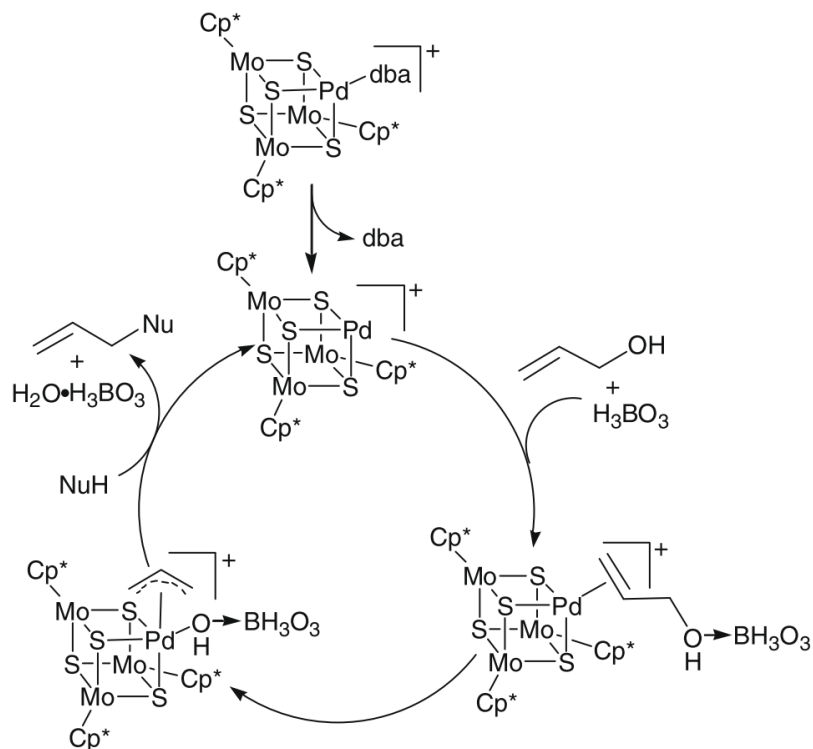
Схема 14



Для изучения региоселективности катализатора в качестве субстрата использовались аллиловые спирты, содержащие метильные или фенильные заместители в α - или γ -положении, такие как коричный спирт (3-фенил-2-пропен-1-ол), α -винилбензиловый спирт, 3-бутен-2-ол, 2-бутен-1-ол, 2-метил-2-пропен-1-ол, 3-метил-2-бутен-1-ол, 2-метил-3-бутен-2-ол. Комплекс $[(Cr^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)](PF_6)$ показывает высокую региоселективность: образуются преимущественно линейные продукты. Минимальный выход продукта (в случае 2-метил-3-бутен-2-ола) составляет 85%, для остальных спиртов выход находится в диапазоне 89-95%, а соотношение E/Z = 7.6 в случае 3-бутен-2-ола и 6.2 в случае 2-бутен-1-ола.

Предполагаемый механизм процесса показан на схеме 15 на примере H_3BO_3 в качестве боронового реагента. Гидрокси-группа аллилового спирта может донировать электронную пару на В, что облегчает образование π -аллилпалладиевого интермедиата. Затем нуклеофил атакует интермедиат с образованием соответствующего продукта. Этот механизм аналогичен Pd-катализируемой реакции аллилирования в присутствии BEt_3 .¹⁷⁷ Фрагмент $\{(Cr^*)_3Mo_3S_4\}$ можно рассматривать как объемный лиганд, обеспечивающий стерические затруднения для образования разветвленных продуктов.

Схема 15



Комплекс $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$, синтезированный при обработке $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})](\text{PF}_6)$ винилхлоридом в присутствии AgPF_6 (схема 16),¹⁷⁸ эффективно и в мягких условиях катализирует аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений, например *N,N*-диалкиланилина и индола (схема 17).

Схема 16

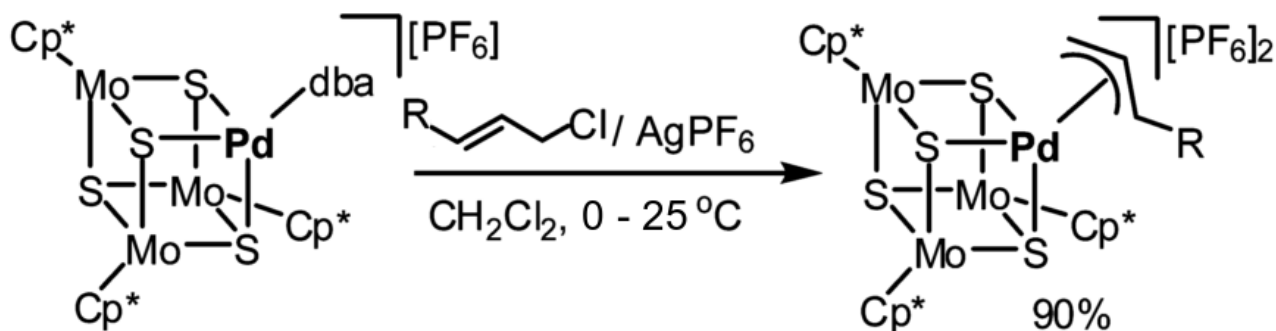
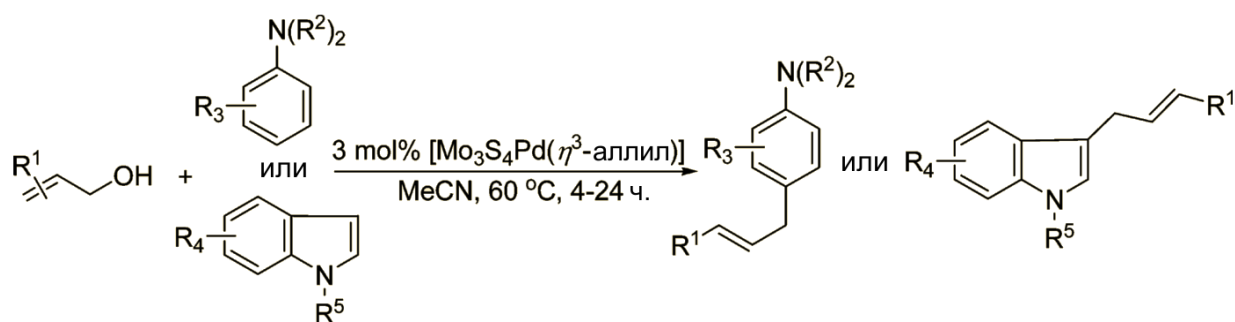


Схема 17



В модельной реакции *N,N*-диметиланилина с коричным спиртом в присутствии комплекса $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$ выход продукта достигает 87% при

перемешивании реакционной смеси в течение 6 часов. В то же время хлорид палладия(II), моноядерные комплексы $[(\eta^3\text{-аллил})\text{PdCl}]_2$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, хлориды золота(III), железа(III), цинка(II), а также кубановые комплексы $\{[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}]_2(\text{COD})\}(\text{PF}_6)$, $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)_4$ не проявляют каталитической активности в этой реакции, а использование комплекса $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})](\text{PF}_6)$ приводит к образованию продукта всего лишь с выходом 38%.¹⁷⁸ Следует отметить, что положение метильной группы в бензольном кольце оказывает заметное влияние на реакционную способность анилинового субстрата. Мета-замещенный N,N'-3-триметиланилин наиболее реакционноспособен, продукт аллилирования образуется с выходом 84%. При этом для пара-замещенного N,N',4-триметиланилина выход продукта заметно ниже, 35%, а орта-замещенный N,N',2-триметиланилин и вовсе не вступает в реакцию. Этот факт может быть обусловлен сочетанием стерических и электронных эффектов. Самый высокий выход продукта (91%) наблюдается для 3-бром-N,N',-диметиланилина.¹⁷⁹

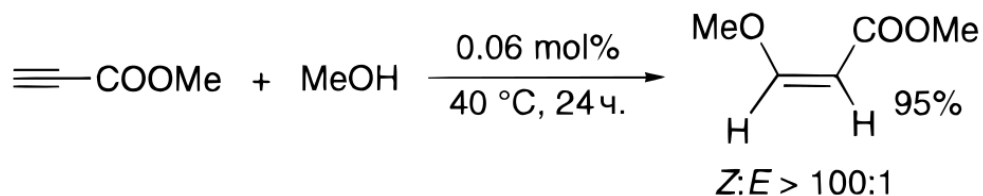
При взаимодействии коричневого спирта или α -винилбензилового спирта с N-метиланилином в присутствии $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$ образуется один и тот же продукт (N-метил-N-[(2E)-3-фенилпроп2-ен-1ил]анилин с выходами 95 и 92%, соответственно), что указывает на общий π -аллилпалладиевый интермедиат). Замещенные индолы, такие как 5-метоксииндол, 5-броминдол и 2-метилиндол, N-метил- и N-фенилиндол и др., в присутствии $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$ подвергаются аллилированию аллильными спиртами с выходами до 98% и высокой региоселективностью.¹⁷⁸

2.4. Реакции присоединения по тройной связи, катализируемые комплексом



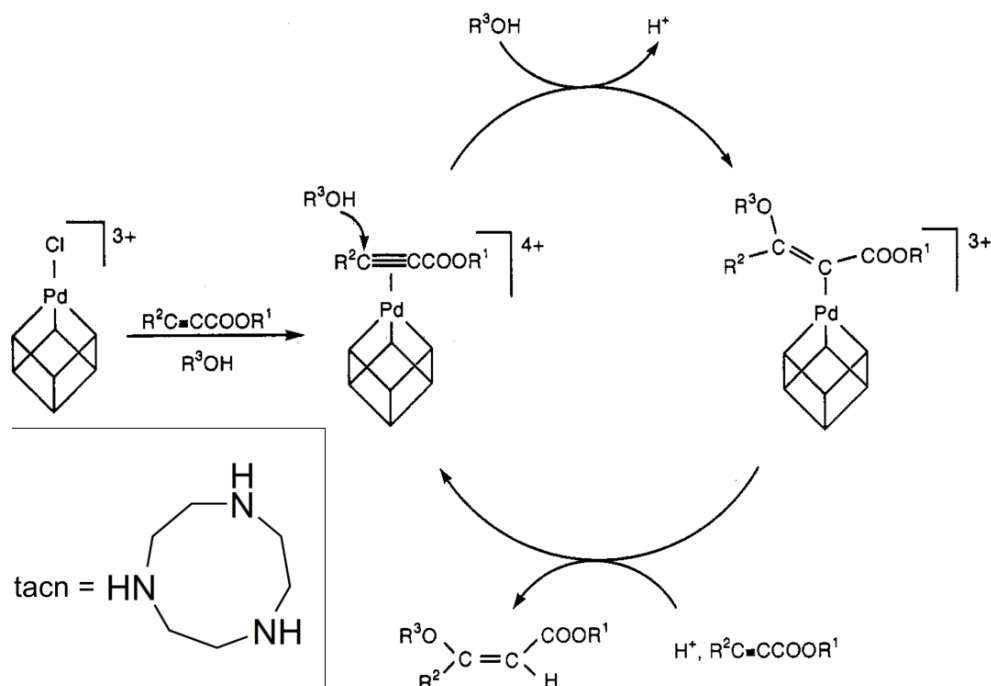
Комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ ($\text{tacn} = 1,4,7$ -триазациклононан, схема 19) может промотировать стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых кислот (схемы 18 и 19) с высокой эффективностью (E-изомер и предельный продукт присоединения образуются с выходом менее 3%), которая не достигается с помощью моноядерных комплексов палладия ($\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (OAc = ацетат), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ и $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$), и подавлять при этом олигомеризацию алкинов. Минимальная конверсия составляет 93% в случае этилового эфира 4-фенилбут-3-еновой кислоты.¹⁸⁰

Схема 18



Высокую селективность *транс*-присоединения спиртов можно объяснить следующим механизмом реакции (схема 19). Предположительно первоначально происходит координация эфира алкиновой кислоты к Pd в кластере с последующей нуклеофильной атакой спирта на электронодефицитный атом углерода во внешней координационной сфере. На заключительном этапе протон атакует по связи Pd-C с образованием *транс*-продукта присоединения. В связи с тетраэдрической координацией Pd в кубановом комплексе, у палладия есть только одно вакантное координационное место, что препятствует олигомеризации алкина.

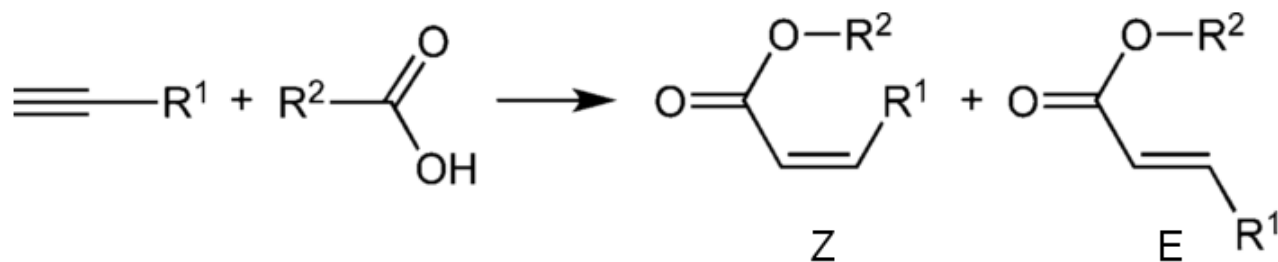
Схема 19



Кроме стереоселективного присоединения метанола к метилпропиолату, комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ эффективно катализирует стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электронодефицитным терминальным алкинам (схема 20). Распространенные палладиевые катализаторы на основе моноядерных комплексов ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$), а также $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{p-cymene})(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$ (p-cymene = 1-метил-4-(1-метилэтил)бензол), $[\text{Ru}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2\}_2\{\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$ и $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ не приводят к образованию *Z*-изомера. При использовании комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ минимальная конверсия составляет 91%, а селективность в отношении *Z*-изомеров превышает 97%, с

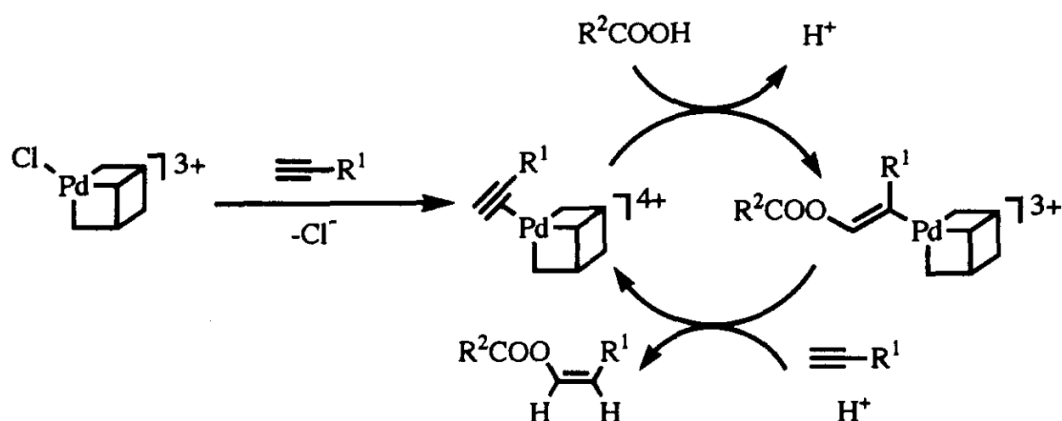
выходами в диапазоне от 51 (в случае $\text{HC}\equiv\text{CSO}_2\text{Tol}$) до 85% (в случае $\text{HC}\equiv\text{CCOPyr}$, $\text{Pyr} = \text{N}$ -пирролидинил). При проведении реакции в течение 18 часов значение TON составляет 2500 без потери селективности.¹⁸¹

Схема 20



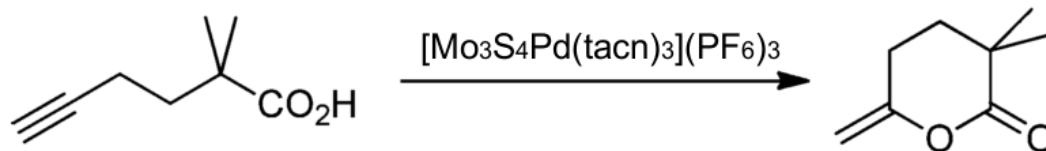
Предполагаемый механизм реакции показан на схеме 21. Сначала происходит координация ацетилена к Pd с последующей нуклеофильной атакой карбоксилат-аниона по терминальному ацетиленовому атому углерода во внешней координационной сфере, приводящей к образованию винил-палладиевого интермедиата. Затем протон атакует связь Pd-C с сохранением стереохимии при двойной связи и образуется транс-продукт.

Схема 21



Комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ также катализирует внутримолекулярную циклизацию 3-, 4- и 5-алкиновых кислот в мягких условиях с образованием соответствующих енольных лактонов. Как и в предыдущих случаях, палладиевые и родиевые катализаторы оказываются неактивными в лактонизации алкиновых кислот. Напротив, 2,2-диметил-5-гексиновая кислота превращается в 3,3-диметил-6-метилден-2-пирон с выходом 98% после 3-х часов реакции в ацетонитриле в присутствии $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ и небольшого количества NEt_3 (3 мольных %), а число TON достигает 300 (схема 22). Механизм реакции включает в себя внутримолекулярную нуклеофильную атаку карбоксилат-аниона по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ координированного к Pd ацетилена, за чем следует атака протона по связи Pd-C, аналогично описанным выше реакциям.¹⁸²

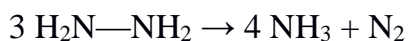
Схема 22



Для всех описанных выше реакций присоединения спектроскопическими методами показано, что структура катализатора $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$ сохраняется в процессе реакции.¹⁸³

2.5. Расщепление связи N-N в гидразинах

Рутенийсодержащие кубановые комплексы $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)](\text{PF}_6)$ (PCy_3 = трициклогексилфосфин) и $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$ катализируют диспропорционирование гидразина до аммиака и молекулярного азота. В качестве промежуточных соединений зафиксировано образование кубановых комплексов, в который атом рутения связан с такими лигандами как NH_3 , NH_2 и NHNH_2 .



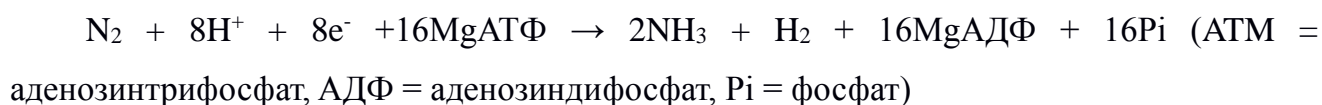
Кроме того, эти комплексы расщепляют связь N-N и в фенилгидразине с образованием аммиака, анилина, бензола и азота.



При температуре 333К образуется около 20 моль NH_3 и около 5 моль N_2 на моль катализатора в случае $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)](\text{PF}_6)$, в то время как при использовании $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$ образуется лишь 6.6 моль аммиака и около 1.6 моль азота. Авторы не исследовали вопрос, почему замена PPh_3 на PCy_3 оказывает столь существенное влияние на выход продукта. Активность этих комплексов ниже, чем моноядерных тиолатных комплексов Mo и Ru.¹⁸⁴

2.6. Моделирование активных центров нитрогеназы

Восстановленный азот является одним из основных компонентов нуклеиновых кислот и белков, и, таким образом, жизненно необходим всем организмам. Несмотря на то, что содержание N_2 в земной атмосфере составляет 79%, этот источник азота инертен и может быть преобразован в пригодные к употреблению формы, например, аммиак, только в процессе биосинтеза. В природе MgATФ-зависимое восстановление N_2 до аммиака катализирует нитрогеназа.^{185,186}



Единственным промышленным путем каталитического восстановления атмосферного азота до аммиака является процесс Габера, в котором N_2 взаимодействует с H_2 при высокой температуре (300-400°C) и давлении (~250 атм) с использованием

железного катализатора. Несмотря на то, что этот процесс разработан почти 100 лет назад и ему сопутствуют огромные экономические и экологические издержки, более экономичные, экологичные или эффективные промышленные альтернативы этому процессу пока не найдены.

Предпринимается множество попыток воспроизвести топологию активного центра FeMo-кофактора нитрогеназы **12** (His = гистидин, L-2-амино-3-(1H-имидазол-4-ил)пропановая кислота; Cys = цистеин, 2-амино-3-меркаптопропановая кислота), в том числе с помощью кубановых комплексов с ядрами $\{\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9\}$, $\{\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9\}$, $\{\text{Fe}_8\text{S}_6\text{O}\}$, $\{\text{MFe}_3\text{S}_4\}$ (M = Mo, W) (рис. 23),¹⁸⁷ хотя каталитическая активность этих комплексов в реакциях восстановления диязота до аммиака не обнаружена.

Структура 12

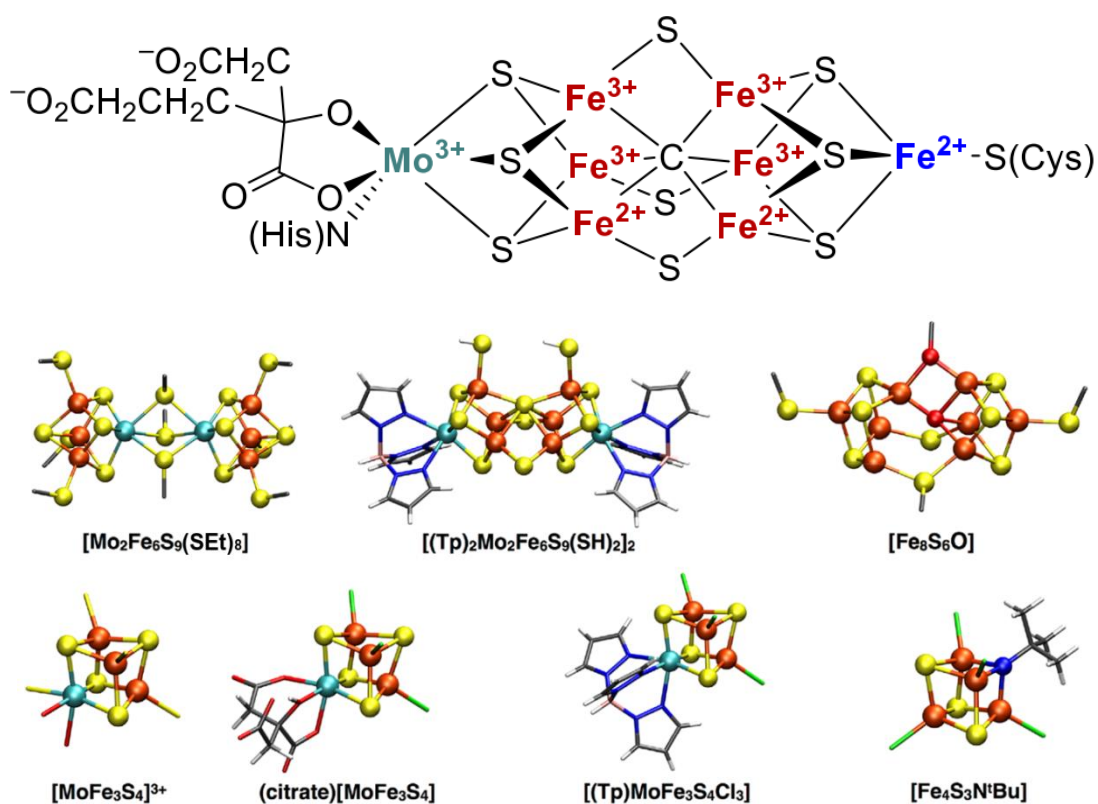


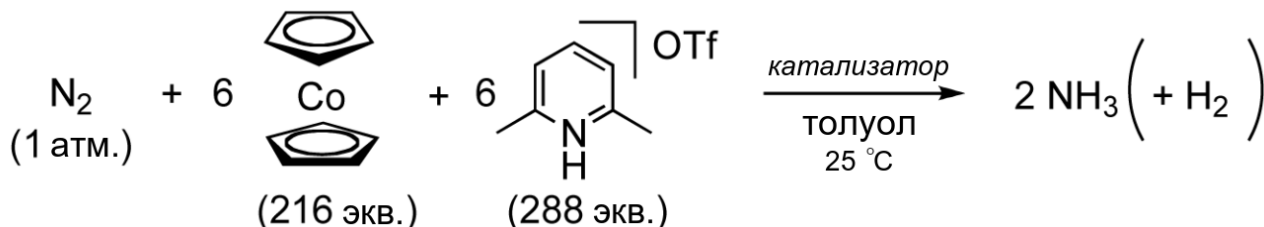
Рис. 23.

В качестве моделей активного центра FeMo-кофактора выступали комплексы: $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SEt})_8]^{3-}$,¹⁸⁸ $[(\text{Tp})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SH})_2]^{3-}$ (Tp = трис(пиразолил)гидроборат(1-)),¹⁸⁹ $[(\text{DmpS})\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}][(\text{DmpS})\text{Fe}_4\text{S}_3](\mu\text{-SDmp})_2(\mu\text{-OCPh}_3)$ (Dmp = 2,6-(мезитил)₂C₆H₃),¹⁹⁰ $[\text{MFe}_3\text{S}_4(\text{SR})_3((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{cat})\text{L}]^{2-,3-}$ (M = Mo, W; R = Et, p-C₆H₄Cl; (C₃H₅)₂cat = 3,6-диаллилкатехолат; L = p-ClC₅H₄S⁻, PhO⁻, CN⁻, PEt₃),¹⁹¹ $[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}]^{3-}$ (L = оксалат, цитрат, цитрамалат),¹⁹² $[(\text{Tp})\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]^-$.¹⁹³

С другой стороны, моно- и биядерные комплексы молибдена с хелатирующими лигандами, содержащие также координированные молекулы азота, в частности

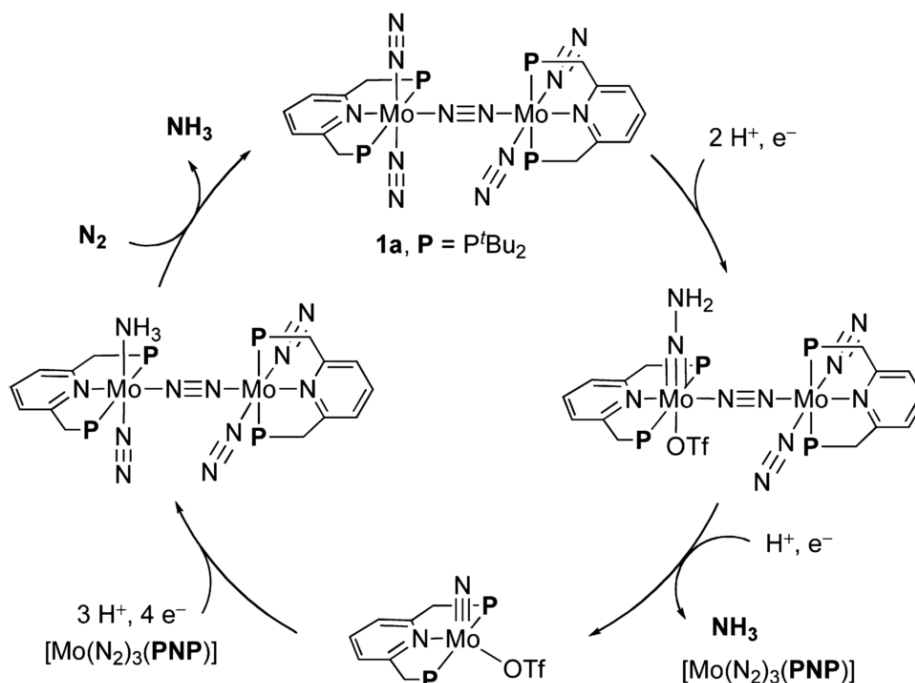
$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$ (PNP = 2,6-бис(ди-трет-бутилфосфино)метилпиридин) (см. схему 24),^{194,195} оказались каталитически активными в этих реакциях. Значения TOF достигают 28 ч^{-1} при TON = 46, а выход аммиака – 49%. Сопутствующим продуктом реакции является диводород с выходом 37% (схема 23).¹⁹⁵

Схема 23



Предполагаемый механизм реакции включает в себя протонирование одного из лигандов N_2 на первой стадии процесса. Затем происходит перенос электрона от одного атома Mo на другой через мостиковый лиганд N_2 , что активирует присоединение еще одного протона к группе NH_2 с образованием молекулы NH_3 (схема 24). Образование аммиака и молекулярного водорода являются взаимодополняющими процессами в данной реакционной системе. Подавление образования водорода приводит к увеличению выхода аммиака.¹⁹⁵

Схема 24

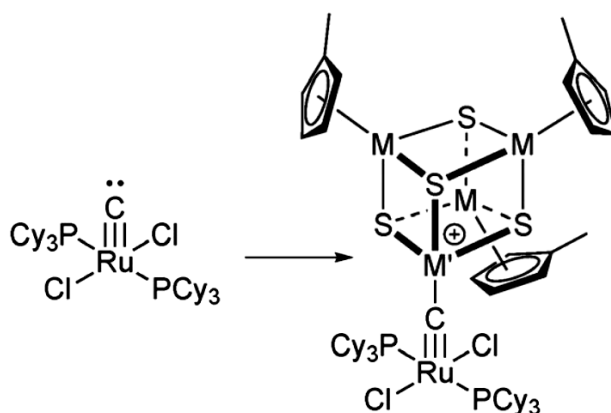


Как видно из структуры **12**, активный центр FeMo-кофактора нитрогеназы содержит также мостиковый карбидный лиганд. Несмотря на растущее число комплексов с карбидными мостиками,^{196–198} металлосульфидные кластеры с карбидными лигандами, которые могли бы выступать в роли модельных соединений активных центров FeMo-кофактора, практически отсутствуют. Известны лишь

кластеры Re с мостиковыми карбидами.¹⁹⁹ Пока остается неясным, влияет ли карбидный лиганд на потенциал восстановления модельных кластеров, поскольку, к примеру, замена сульфидных лигандов на имидные в кластерах $\{Fe_4S_3X\}$ ($X = S, NR$) приводит к сдвигу потенциала восстановления на -0.4 В.²⁰⁰

При взаимодействии $[(Cp')_3M_3S_4M'L]OTs$ ($M = Mo, W$ и $M' = Pd, Pt$; $L' = dba, nor$ – норборнен, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен; OTs – пара-толуолсульфонат) с карбидным комплексом рутения $(PCy_3)_2(Cl)_2RuC$,²⁰¹ получен ряд кластерных комплексов $[(Cp'_3)_2Cl_2Ru\equiv C-M'S_4(MCp')_3]OTs$ с кубановым ядром $\{M_3S_4M'\}$, в котором атом гетерометалла координирован к терминальному карбиду при атоме рутения (схема 25).²⁰² Электрохимические эксперименты показывают, что лиганд $Ru\equiv C$ оказывает большой электроноакцепторный эффект по сравнению с PPh_3 , существенно сдвигая окислительно-восстановительный потенциал в положительную область. Циклические вольтамперограммы для $[(Cp')_3M_3S_4M'L]^+$ ($L =$ карбидный комплекс Ru или PPh_3) показывают один обратимый процесс одноэлектронного восстановления и два последовательных процесса одноэлектронного окисления. Разница в редокс-потенциалах между комплексом с $(PCy_3)_2(Cl)_2RuC$ и комплексом с PPh_3 составляет 0.11, 0.16 и 0.56 В, соответственно, на примере $M = W$ и $M' = Pd$.²⁰² Описанные карбид-содержащие сульфидные кластеры являются естественным развитием исследований, связанных с моделированием активных центров нитрогеназы, и являются перспективными для изучения их каталитической активности в реакциях восстановления диазота. Следует отметить, что это первые примеры координации карбида к кластерам Mo и W .

Схема 25



Данные о каталитической активности рассмотренных выше четырехъядерных комплексов молибдена и вольфрама представлены в таблице 6.

Таблица 6. Данные о каталитической активности гетерометаллических кубановых комплексов, описанных в обзоре

Катализатор	Процесс	Ссылка
$[(Cp')_2Mo_2S_4Co_2(CO)_2]$, $[(Cp')_2Mo_2S_4Fe_2(CO)_6]$, $[(Cp')_2Mo_2S_4Ni_2(CO)_2]$	Гидродесульфуризация тиафена	152
$[\{(Cp')_3Mo_3S_4Ni\}_2(\mu-C_4H_8S_2)](pts)_2$ и $[\{(Cp')_3Mo_3S_4Ni\}_2(\mu-bpy)](pts)_2$	Гидродесульфуризация и гидродеазотирование	153
$[Mo_3S_4\{NiCl\}(H_2O)_9]^{3+}$ / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH β $[(Cp')_3Mo_3S_4M'L_x](pts)_y$ ($M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt$; $L' = CO, COD, COE, PPh_3$, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен) $[Mo_3CuS_4(L)_3X_3]^+$, $L = (+)-1,2$ -бис [(2R,5R)-2,5-(диметилфосфолан-1-ил)]этан ($L-R,R$) и его ($L-S,S$) энантиомер, dmpe $[(Cp^*Mo)_3S_4Pd(dba)]^+$ $[(Cp^*Mo)_3S_4Pd(\eta^3\text{-аллил})]^+$ $[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	<p>Гидродесульфуризация бензотиофена</p> <p>Гидрирование нафталина до тетралина, гидродесульфуризация дибензотиофена до бифенила и циклогексилбензола и гидродеазотирование индола до этилбензола и этилциклогексана</p> <p>Внутри- и межмолекулярное циклопропанирование</p> <p>Аллилирование аминов и активных метиленовых соединений с помощью аллильных спиртов в присутствии H_3BO_3</p> <p>Аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений</p> <p>Стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых кислот</p>	<p>147,148</p> <p>157</p> <p>162,168</p> <p>175</p> <p>179</p> <p>180</p>
$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Стереоселективное присоединение карбоновых кислот к	181,182

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3]^{3+}$	<p>электрондефицитным терминальным алкинам</p> <p>Внутримолекулярная циклизация 3-, 4- и 5-алкиновых кислот с образованием соответствующих енольных лактонов</p>	
$[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)][\text{PF}_6]$ и $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$	<p>Расщепление связи N-N в гидразинах</p>	<p>184</p>

IV. Заключение

Представленный в обзоре материал демонстрирует большое разнообразие функциональных свойств и потенциальных областей применения координационных соединений на основе трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама и их гетерометаллических производных. Эти свойства определяются как природой самого кластерного остова (его составом, геометрией и электронным строением), так и природой его внешнего лигандного окружения. Уже на современном этапе можно проводить целенаправленную модификацию кластерных соединений этого типа, варьируя число и природу мостиковых халькогенидных лигандов в кластерном ядре, а также природу терминальных лигандов, что позволяет получать новые соединения и материалы с заданными свойствами.

К числу важнейших свойств, которыми обладают трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама, а также их гетерометаллические производные, относится их способность к окислительно-восстановительным превращениям, что можно использовать для целенаправленного получения магнитно-активных соединений и материалов с электронной проводимостью. Для кластеров типа $\{M_3Q_7\}$ характерно необратимое восстановление дихалькогенидных лигандов с образованием кластеров $\{M_3Q_4\}$, которые, в свою очередь, способны претерпевать ряд последовательных редокс-превращений (обратимых и необратимых), связанных с восстановлением Mo^{IV} до Mo^{III} . Гетерометаллические кубановые кластеры $\{M_3Q_4M^z\}$ могут, как восстанавливаться (M^{II}/M^0 , Mo^{IV}/Mo^{III}), так и окисляться (Mo^{III}/Mo^{IV}). Внешнее координационное окружение может существенным образом повлиять на характер окислительно-восстановительных процессов. Ярким примером является координация редокс-активных дитиолатов (обладающих π -донорными свойствами) к кластерам $\{M_3Q_7\}$ и $\{M_3S_4\}$, что приводит к изменению характера орбитали НОМО, который меняется с металл- на лиганд-центрированный, обуславливая способность этих кластеров к обратимому окислению при умеренных потенциалах. С другой стороны, координация π -акцепторных дииминов (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин и их аналоги) с низколежащими π^* -орбиталями к кластерам $\{M_3Q_7\}$ и $\{M_3S_4\}$ приводит к обратимым одно-, двух и трехэлектронным процессам восстановления с участием как металла, так и лиганда. Наличие обратимых процессов окисления и восстановления позволяет в некоторых случаях выделить и исследовать парамагнитные продукты химического или электрохимического окисления/восстановления. В случае

дитиолатных производных удается получить парамагнитные комплексы типа $[Mo_3S_7L_3]$ ($L = dmit, dm\bar{it}$ и $dsit$), в структуре которых наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия и транспорт электронов за счет невалентных контактов $S...S$ (электронная проводимость). Восстановление дифосфиновых производных $\{M_3Q_4\}^{4+}$ мягкими восстановителями позволяет выделить продукты одноэлектронного восстановления ($\{M_3Q_4\}^{3+}$), которые ведут себя как идеальные парамагнетики.

Люминесцентные свойства не характерны для кластеров этого типа. Однако координация производного имидазофенантролина к кластеру $\{Mo_3S_7\}$ приводит к флуоресцентным комплексам, в которых люминесценция обусловлена лиганд-центрированными переходами. С помощью такой координации можно регулировать фотофизические свойства имидазофенантролина, что открывает перспективы для получения новых гибридных материалов. Примечательно, что эти комплексы избирательно взаимодействуют с галогенид-анионами, приводя к значительному сдвигу полосы эмиссии (в случае F^-) или его отсутствию в случае (Cl^- , Br^-). Такая селективность могла бы использоваться в будущем для создания сенсоров на галогенид-ионы.

Еще одной особенностью рассматриваемых в обзоре кластеров является их высокая фотохимическая стабильность и способность выступать в качестве оптических ограничителей лазерного излучения. Характеристики оптического ограничения могут быть улучшены за счет введения дитиолатных лигандов с расширенной π -системой и/или электронодонорных заместителей при бипиридине в гетеролептических дииминовых комплексах $\{Mo_3S_7\}$.

Пожалуй, самым изученным свойством трехъядерных и четырехъядерных кластеров является их каталитическая активность. В обзоре продемонстрирован огромный потенциал рассматриваемых халькогенидных кластеров в разнообразных химических превращениях. В первую очередь, это реакции гидрирования органических субстратов и процессы восстановления воды с образованием молекулярного водорода. В последнем случае трехъядерные сульфидные кластеры рассматриваются в сравнении с дисульфидом молибдена, учитывая их химическую и структурную схожесть. Каталитическая активность гетерометаллических производных, как правило, обусловлена присутствием гетерометалла (Ni , Pd и др.). В этом случае реализуется широкий спектр органических превращений, протекающих на этих активных металлоцентрах в составе кластера.

Примечательно, что кластеры $\{Mo_3S_4\}$, функционализованные различными бидентатными лигандами (дифосфины, диамины, диимины), эффективно катализируют восстановление нитро- и азосоединений в гомогенных условиях. При этом достигается высокая селективность по отношению к субстратам, содержащим несколько потенциально активных функциональных групп, что позволяет получать труднодоступные, но важные с синтетической и практической точек зрения функционализованные анилины. Можно повысить атомную эффективность этих каталитических систем, используя дешевый и экологически чистый диводород. В этих условиях хорошо работают дииминовые и диаминовые комплексы $\{Mo_3S_4\}$. Диаминовый комплекс $[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3](BF_4)$ является также селективным катализатором в тандемных реакциях N-алкилирования аминов, исходя из нитросоединений и альдегидов, в присутствии диводорода, что можно рассматривать как эффективный способ получения некоторых вторичных аминов.

Некоторые комплексы выступают в качестве со-катализаторов в фото- и электрокаталитических процессах окисления и восстановления воды. Среди них, к примеру, комплексы $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[Mo_3S_{13}]^{2-}$, нанесенные на графитовые или кремниевые подложки. Продемонстрирована также возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью дииминовых комплексов $\{Mo_3S_7\}$. Обнаружена высокая электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода, сравнимая с демонстрируемой материалами на основе дисульфида молибдена.

Неизменный интерес к халькогенидным кластерам молибдена и вольфрама, в том числе у специалистов, работающих в области катализа и материаловедения, вселяет уверенность, что мы находимся на пути к созданию новых и интересных материалов и катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-02775-а).

Список литературы

1. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, К. А. Халдожаниди. *Доклады АН СССР*. 1968, pp 1095–1097
2. T. Shibahara. *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 73 (1993)
3. G. Sakane, T. Shibahara. *Characterization of Incomplete Cubane-Type and Cubane-Type Sulfur-Bridged Clusters*; Stiefel, E. I., Ed.; ACS Symposium Series: Washington, (1996); pp 225–239
4. T. Saito. *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 45 (1996)
5. R. Llusar, C. Vicent. *Inorg. Chem. Focus III*, 105 (2006)
6. В. Е. Федоров, Ю. В. Миронов, Н. Г. Наумов, М. Н. Соколов, В. П. Федин. *Успехи химии*. **76**, 571 (2007)
7. R. Hernández-Molina, M. N. Sokolov, P. A. Abramov. *Incomplete and Complete Cuboidal Clusters of Molybdenum*, Chemistry. (Ed. A. Holders) Nova Science, New York, (2013) P. 105
8. A. Muller, R. Jostes, F. A. Cotton. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **474**, 875 (1980)
9. K. Hegetschweiler, T. Keller, M. Baumle, G. Rihs, W. Schneider. *Inorg. Chem.*, **30**, 4342 (1991)
10. A. Müller, R. Jostes, W. Jaegermann, R. Bhattacharyya. *Inorg. Chim. Acta*, **41**, 259 (1980)
11. A. Alberola, R. Llusar, S. Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov, C. Gómez-García, C. Gomez-Garcia. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3440 (2007)
12. R. Llusar, S. Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov, B. Domercq, M. Fourmigue. *Inorg. Chem.*, **44**, 8937 (2005)
13. A. L. Gushchin, R. Llusar, C. Vicent, P. A. Abramov, C. J. Gómez-Garcia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **7**, 2615 (2013)
14. D. Recatala, R. Llusar, A. L. Gushchin, E. A. Kozlova, Y. A. Laricheva, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, R. Gomez, T. Lana-Villarreal, D. Recatalá, R. Llusar, A. L. Gushchin, E. A. Kozlova, Y. A. Laricheva, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, R. Gómez, T. Lana-Villarreal. *ChemSusChem*, **8**, 148 (2015)
15. J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, A. J. Usher, N. T. Lucas, M. G. Humphrey, M. Samoc. *Dalt. Trans.*, **0**, 4546 (2003)
16. M. J. Mayor-López, J. Weber, K. Hegetschweiler, M. D. Meienberger, F. Joho, S. Leoni, R. Nesper, G. J. Reiss, W. Frank, B. A. Kolesov, V. P. Fedin, V. E. Fedorov. *Inorg. Chem.*, **37**, 2633 (1998)
17. A. L. Gushchin, M. N. Sokolov, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, S. G. Kozlova, N. F. Zakharchuk, V. P. Fedin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **3**, 3964 (2008)

18. R. Llusar, S. Triguero, V. Polo, C. Vicent, C. J. Gomez-Garcia, O. Jeannin, M. Fourmigue. *Inorg. Chem.*, **47**, 9400 (2008)
19. I. J. McLean, R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, M. S. Seo, A. V Virovets, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes. *Dalt. Trans.*, **15**, 2557 (1998)
20. R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, B. Braida, E. Canadell. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12076 (2004)
21. R. Llusar, C. Vicent. *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 1534 (2010)
22. A. Muller, R. Jostes, W. Eltzner, C.-S. Nie, E. Diemann, H. Bogge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, S. Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin. *Inorg. Chem.*, **957**, 2872 (1985)
23. F. A. Cotton, X. Feng. *Inorg. Chem.*, **30**, 3666 (1991)
24. R. E. Cramer, K. Yamada, H. Kawaguchi, K. Tatsumi. *Inorg. Chem.*, **35**, 1743 (1996)
25. J. Mizutani, H. Imoto, T. Saito. *J. Clust. Sci.*, **6**, (1995)
26. P. A. Petrov, D. Y. Naumov, R. Llusar, C. J. Gómez-García, V. Polo, S. N. Konchenko. *Dalt. Trans.*, 14031 (2012)
27. T. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9194 (1995)
28. J. C. Muijsers, T. Weber, R. M. vanHardeveld, H. W. Zandbergen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, **157**, 698 (1995)
29. H. Akashi, T. Shibahara. *Inorg. Chim. Acta*, **300**, 572 (2000)
30. J. Andrés, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernandez, J. T. Lopez-Navarrete, R. Llusar, G. Sauthier, F. R. Sensato, B. Silvi, C. Bo, J. M. Campanera. *Inorg. Chem.*, **46**, 2159 (2007)
31. M. Feliz, R. Llusar, J. Andrés, S. Berski, B. Silvi. *New J. Chem.*, **26**, 844 (2002)
32. J. Andrés, S. Berski, M. Feliz, R. Llusar, F. Sensato, B. Silvi. *Comptes Rendus Chim.*, **8**, 1400 (2005)
33. J. Li, C.-W. Liu, J.-X. Lu. *Polyhedron*, **13**, 1841 (1994)
34. C. Wen-Dan, G. Guo-Cong, H. Jin-Shun, L. Jia-xi. *Polyhedron*, **14**, 3649 (1995)
35. Z. Chen, J. Lu, C. Liu, Z. Qianer. *Polyhedron*, **10**, 2799 (1991)
36. C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun, L. Jiaxi. *Polyhedron*, **9**, 1625 (1990)
37. C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun, J. Lu. *Polyhedron*, **8**, 2785 (1989)
38. J. Li, C. W. Liu, J. X. Lu. *J. Clust. Sci.*, **5**, 505 (1994)
39. F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel. *Polyhedron*, **20**, 527 (2001)

40. M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies. *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 69 (2003)
41. R. Hernandez-Molina, M. Sokolov, W. Clegg, P. Esparza, A. Mederos. *Inorg. Chim. Acta*, **331**, 52 (2002)
42. K. Herbst, P. Zanello, M. Corsini, N. D'Amelio, L. Dahlenburg, M. Brorson. *Inorg. Chem.*, **42**, 974 (2003)
43. N. Avarvari, K. Kiracki, R. Llusar, V. Polo, I. Sorribes, C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **49**, 1894 (2010)
44. R. Llusar, S. Uriel. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1271 (2003)
45. E. Pedrajas, I. Sorribes, A. L. Gushchin, Y. A. Laricheva, K. Junge, M. Beller, R. Llusar. *ChemCatChem*, **9**, 1128 (2017)
46. J. A. Pino-Chamorro, Yu. A. Laricheva, E. Guillamón, M. J. Fernández-Trujillo, E. Bustelo, A. L. Gushchin, N. Y. Shmelev, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, R. Llusar, M. G. Basallote, A. G. Algarra. *New J. Chem.*, **40**, 7872 (2016)
47. A. L. Gushchin, Yu. A. Laricheva, D. A. Piryazev, M. N. Sokolov. *Russ. J. Coord. Chem.*, **40**, 5 (2014)
48. A. L. Gushchin, Yu. A. Laricheva, P. A. Abramov, A. V. Virovets, C. Vicent, M. N. Sokolov, R. Llusar. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4093 (2014)
49. P. A. Petrov, A. V Virovets, A. S. Bogomyakov, R. Llusar, C. J. Gomez-Garcia, V. Polo, S. N. Konchenko. *Chem. Commun.*, **48**, 2713 (2012)
50. M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, S. Uriel. *Chem. Eur. J.*, **10**, 1463 (2004)
51. P. A. Petrov, A. V Virovets, A. Alberola, R. Llusar, S. N. Konchenko. *Dalt. Trans.*, **39**, 8875 (2010)
52. T. Saito, N. Tamamoto, T. Yamagata, Hideo. *J. Am. Chem. Soc.*, 1646 (1988)
53. K. Tsuge, H. Imoto, T. Saito. *Inorg. Chem.*, **34**, 3404 (1995)
54. P. A. Petrov, M. R. Ryzhikov, A. V Virovets, S. N. Konchenko, C. J. Gomez-Garcia, R. Llusar. *Polyhedron*, **81**, 6 (2014)
55. C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris. *Inorg. Chem.*, **37**, 2770 (1998)
56. T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2769 (1995)
57. K. Hegetschweiler, M. Woerle, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalke, R. D. Hancock. *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 35 (1996)

58. R. Miyamoto, S. Kawata, M. Iwaizumi, H. Akashi, T. Shibahara. *Inorg. Chem.*, **36**, 542 (1997)
59. T. Yamauchi, H. Takagi, T. Shibahara, H. Akashi. *Inorg. Chem.*, **45**, 5429 (2006)
60. M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies. *Inorg. Chem.*, **40**, 6132 (2001)
61. R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, **0**, 2813 (2001)
62. R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **48**, 4837 (2009)
63. JJ. Á. Pino-Chamorro, Yu. A. Laricheva, E. Guillamón, M. J. Fernández-Trujillo, A. G. Algarra, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, E. Bustelo, R. Llusar, M. N. Sokolov, M. G. Basallote. *Inorg. Chem.*, **55**, 9912 (2016)
64. M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. I. Gomez-Garcia. *Chem. Eur. J.*, **10**, 4308 (2004)
65. I. Sorribes, F. Lloret, J. C. Waerenborgh, V. Polo, R. Llusar, C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **51**, 10512 (2012)
66. A. L. Gushchin, K. A. Kovalenko, M. N. Sokolov, D. Y. Naumov, N. F. Zakharchuk, C. Vicent, V. P. Fedin. *Russ. Chem. Bull.*, **56**, 1701 (2007)
67. A. Alberola, R. Llusar, C. Vicent, J. Andrés, V. Polo, C. J. Gómez-garcía. *Inorg. Chem.*, **47**, 3661 (2008)
68. H. Akashi, N. Uryu, T. Shibahara. *Inorg. Chim. Acta*, **261**, 53 (1997)
69. P. W. Dimmock, D. P. E. Dickson, A. G. Sykes. *Inorg. Chem.*, **29**, 5120 (1990)
70. N. A. Kryuchkova, M. M. Syrokvashin, A. L. Gushchin, E. V. Korotaev, A. V. Kalinkin, Yu. A. Laricheva, M. N. Sokolov. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **190**, 347 (2018)
71. S. Krackl, A. Alberola, R. Llusar, G. Meyer, C. Vicent. *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 4197 (2010)
72. P. A. Petrov, D. Y. Naumov, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, C. J. Gomez-Garcia, R. Llusar. *New J. Chem.*, **41**, 7849 (2017)
73. D. Recatala, R. Llusar, F. Galindo, K. A. Brylev, A. L. Gushchin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **11**, 1877 (2015)
74. D. Recatalá, A. L. Gushchin, R. Llusar, F. Galindo, K. A. Brylev, M. R. Ryzhikov, N. Kitamura. *Dalt. Trans.*, **42**, 12947 (2013)
75. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Roundhill, D. M., Fackler, J. P., Eds.; Springer US: Boston, (1999)

76. W. Zhang, W. Y. Jiao, G. Shi, Y. L. Song, Y. X. Wang, D. J. Liu, Q. Chang, C. Zhang, X. Q. Xin. *Opt. Mater. (Amst)*., **31**, 218 (2008)
77. Q. F. Zhang, Y. N. Xiong, T. S. Lai, W. Ji, X. Q. Xin. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3446 (2000)
78. S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, J. P. Lang, X. Q. Xin. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3615 (1994)
79. S. Shi, Z. R. Chen, H. W. Hou, X. Q. Xin, K. B. Yu. *Chem. Mater.*, **7**, 1519 (1995)
80. G. Sakane, T. Shibahare, H. W. Hou, X. Q. Xin, S. Shi. *Inorg. Chem.*, **34**, 4785 (1995)
81. R. Philip, P. Chantharasupawong, H. F. Qian, R. C. Jin, J. Thomas. *Nano Lett.*, **12**, 4661 (2012)
82. S. A. Khan, D. Senapati, T. Senapati, P. Bonifassi, Z. Fan, A. K. Singh, A. Neeley, G. Hill, P. C. Ray. *Chem. Phys. Lett.*, **512**, 92 (2011)
83. W. Ji, S. Shi, H. J. Du, P. Ge, S. H. Tang, X. Q. Xin. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17297 (1995)
84. P. Ge, S. H. Tang, W. Ji, S. Shi, H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xin, S. F. Lu, Q. J. Wu. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 27 (1997)
85. S. Shi, H. W. Hou, X. Q. Xin. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4050 (1995)
86. J. Dai, C. Q. Bian, X. Wang, Q. F. Xu, M. Y. Zhou, M. Munakata, M. Maekawa, M. H. Tong, Z. R. Sun, H. P. Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11007 (2000)
87. G. Chatzikyriakos, I. Papagiannouli, S. Couris, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou. *Chem. Phys. Lett.*, **513**, 229 (2011)
88. D. Recatala, R. Llusar, A. Barlow, G. M. Wang, M. Samoc, M. G. Humphrey, A. L. Guschin. *Dalt. Trans.*, **44**, 13163 (2015)
89. A. V. Rogachev, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, E. A. Kozlova, C. Vicent, D. Piryazev, A. Barlow, M. Samoc, M. G. Humphrey, R. Llusar, V. P. Fedin, M. N. Sokolov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17**, 2865 (2015)
90. A. Nova, R. Mas-Ballesté, A. Lledós. *Organometallics*, **31**, 1245 (2011)
91. E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz. *Acc. Chem. Res.*, **44**, 333 (2011)
92. X. Ribas. *C-H and C-X Bond Functionalization*, RSC Cataly.; Spivey, J. J., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, (2013)
93. B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8559 (2000)
94. M. F. Kuhnel, D. Lentz. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **49**, 2933 (2010)
95. S. Yow, S. J. Gates, A. J. P. White, M. R. Crimmin. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **51**, 12559 (2012)

96. M. F. Kuehnel, P. Holstein, M. Kliche, J. Kruger, S. Matthies, D. Nitsch, J. Schutt, M. Sparenberg, D. Lentz. *Chem. Eur. J.*, **18**, 10701 (2012)
97. A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **49**, 5935 (2010)
98. T. F. Beltrán, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, V. S. Safont. *Organometallics*, **30**, 290 (2011)
99. C. Alfonso, T. F. Beltrán, M. Feliz, R. Llusar. *J. Clust. Sci.*, **26**, 199 (2015)
100. H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. *J. Hazard. Mater.*, 1 (2004)
101. S. A. LAWRENCE. In *Amines: Synthesis, Properties and Applications*; The Press Syndicate of the University of Cambridge: Cambridge, (2012); pp 1–361
102. S. Farhadi, S. Sepahvand. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **318**, 75 (2010)
103. R. V Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller. *Science*, **342**, 1073 (2013)
104. S. Ichikawa, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Ikariya. *Chem. Commun.*, **7**, 924 (2005)
105. A. Corma, P. Serna, P. Concepcion, J. J. Calvino. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8748 (2008)
106. L. Q. Liu, B. T. Qiao, Z. J. Chen, J. Zhang, Y. Q. Deng. *Chem. Commun.*, **6**, 653 (2009)
107. F. Cardenas-Lizana, S. Gomez-Quero, A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, M. A. Keane. *J. Catal.*, **262**, 235 (2009)
108. R. Joshi, U. Chudasama. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2543 (2010)
109. I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar, M. Beller. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **51**, 7794 (2012)
110. E. Pedrajas, I. Sorribes, K. Junge, M. Beller, R. Llusar. *ChemCatChem*, **7**, 2675 (2015)
111. B. Zhao, Z. Han, K. Ding. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52**, 4744 (2013)
112. D. Haber, Dr. Bredig. *Zeitschrift fur Electr.*, **4**, 506 (1898)
113. A. Corma, P. Concepción, P. Serna. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **46**, 7266 (2007)
114. F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. Mccaleb, R. B. W. Sandor. *Inorg. Chem.*, **28**, 2623 (1989)
115. C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. R. Dubois. *Organometallics*, **5**, 951 (1986)
116. E. Pedrajas, I. Sorribes, K. Junge, M. Beller, R. Llusar. *Green Chem.*, **19**, 3764 (2017)

117. K. Maeda, K. Domen. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2655 (2010)
118. W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg. *Dalt. Trans.*, **41**, 13004 (2012)
119. D. Merki, X. Hu. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3878 (2011)
120. J. Yano, J. Kern, V. K. Yachandra, H. Nilsson, S. Koroidov, J. Messinger. In *Metal Ions Life Sciences*. (Eds. P. M. H. Kroneck, M. E. Sosa Torres). Springer, 2015. P. 13
121. H. Vrubel, X. Hu. *ACS Catal.*, **3**, 2002 (2013)
122. W. Zhou, Z. Yin, Y. Du, X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, H. Liu, J. Wang, H. Zhang. *Small*, **9**, 140 (2013)
123. Q. Liu, Z. Pu, A. M. Asiri, A. H. Qusti, A. O. Al-Youbi, X. Sun. *J. Nanoparticle Res.*, **15**, (2013)
124. X. Zong, G. Wu, H. Yan, G. Ma, J. Shi, F. Wen, L. Wang, C. Li. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1963 (2010)
125. A. B. Laursen, T. Pedersen, P. Malacrida, B. Seger, O. Hansen, P. C. K. Vesborg, I. Chorkendorff. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20000 (2013)
126. P. D. Tran, S. S. Pramana, V. S. Kale, M. Nguyen, S. Y. Chiam, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber, J. Loo. *Chem. Eur. J.*, **18**, 13994 (2012)
127. Z. Zhang, P. Wang. *J. Mater. Chem.*, **22**, 2456 (2012)
128. T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. D. Zhang, B. L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup, I. Chorkendorff. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17492 (2008)
129. T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff. *Science*, **317**, 100 (2007)
130. J. K. Nørskov, T. Bligaard, a. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, J23 (2005)
131. A. B. Laursen, S. Kegnæs, S. Dahl, I. Chorkendorff. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5577 (2012)
132. Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Björketun, K. Herbst, L. Bech, B. Seger, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff. *J. Photonics Energy*, **2**, 26001 (2012)
133. S. W. Seo, S. Park, H. Y. Jeong, S. H. Kim, U. Sim, C. W. Lee, K. T. Nam, K. S. Hong. *Chem. Commun.*, **48**, 10452 (2012)
134. J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, F. Besenbacher. *Nat. Chem.*, **6**, 248 (2014)
135. H. I. Karunadasa, E. Montalvo, Y. Sun, M. Majda, J. R. Long, C. J. Chang. *Science*, **335**, 698 (2012)

136. L. Ye, L. Zan, L. Tian, T. Peng, J. Zhang. *Chem. Commun.*, **47**, 6951 (2011)
137. J. Xiong, G. Cheng, F. Qin, R. Wang, H. Sun, R. Chen. *Chem. Eng. J.*, **220**, 228 (2013)
138. J. Xia, J. Di, S. Yin, H. Xu, J. Zhang, Y. Xu, L. Xu, H. Li, M. Ji. *RSC Adv.*, **4**, 82 (2014)
139. F. Yanfen, H. Yingping, Y. Jing, W. Pan, C. Genwei. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 1593 (2011)
140. D. Yue, T. Zhang, M. Kan, X. Qian, Y. Zhao. *Appl. Catal. B Environ.*, **183**, 1 (2016)
141. A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann. *Catal. Rev.*, **47**, 125 (2005)
142. Y. Ono. *Catal. Today*, **81**, 3 (2003)
143. R. A. O. T. Waters A. G. Wedd, T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3384 (2003)
144. K. K. Yu, R. Rousseau, B. D. Kay, J. M. White, Z. Dohnálek. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5059 (2008)
145. C. Vicent, M. Feliz, R. Llusar. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12550 (2008)
146. T. F. Beltran, M. Feliz, R. Llusar, V. S. Safont, C. Vicent. *Catal. Today*, **177**, 72 (2011)
147. T. Tatsumi, M. Taniguchi, H. Ishige, Y. Ishii, T. Murata, M. Hidai. *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 500 (1997)
148. M. Taniguchi, D. Imamura, H. Ishige, I. Youichi, T. Murata, M. Hidai, T. Tatsumi. *J. Catal.*, **187**, 139 (1999)
149. W. Bensch. *Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed. From Elem. to Appl.)*, **7**, 287 (2013)
150. R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat. *Appl. Catal. A Gen.*, **227**, 83 (2002)
151. L. I. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo. *Appl. Catal. A Gen.*, **197**, 61 (2000)
152. M. D. Curtis. *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 429 (1992)
153. K. Herbst, M. Monari, M. Brorson. *Inorg. Chem.*, **41**, 1336 (2002)
154. A. Puig-Molina, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, K. Herbst. *Catal. Lett.*, **92**, 29 (2004)
155. K. Herbst, M. Monari, M. Brorson. *Inorg. Chem.*, **40**, 2979 (2001)
156. M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. Brorson, K. Herbst. *Polyhedron*, **24**, 1212 (2005)
157. K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **325**, 1 (2010)

158. E. M. Guillamon, M. Blasco, R. Llusar. *Inorg. Chim. Acta*, **424**, 248 (2015)
159. E. C. Constable. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 1637 (2013)
160. R. Frantz, E. Guillamon, J. Lacour, R. Llusar, V. Polo, C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **46**, 10717 (2007)
161. T. Portada, M. Roje, Z. Raza, V. Čaplar, M. Žinić, V. Šunjić. *Eur. J. Org. Chem.*, **5**, 838 (2007)
162. M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, C. Vicent, S. E. Stiriba, J. Perez-Prieto, M. Barberis. *Chem. Eur. J.*, **12**, 1486 (2006)
163. R. Faust. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **40**, 2251 (2001)
164. H. Pellissier. *Tetrahedron*, **64**, 7041 (2008)
165. J. Long, H. Du, K. Li, Y. Shi. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2737 (2005)
166. É. Lévesque, S. R. Goudreau, A. B. Charette. *Org. Lett.*, **16**, 1490 (2014)
167. M. Ciampini, P. Perlmutter, K. Watson. *Tetrahedron Asym.*, **18**, 243 (2007)
168. E. Guillamon, R. Llusar, J. Perez-Prieto, S. E. Stiriba. *J. Organomet. Chem.*, **693**, 1723 (2008)
169. A. I. Carrillo, J. Garcia-Martinez, R. Llusar, E. Serrano, I. Sorribes, C. Vicent, J. Alejandro Vidal-Moya. *Microporous Mesoporous Mater.*, **151**, 380 (2012)
170. R. a. Sheldon. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1437 (2012)
171. G. Blay, J. R. Pedro, C. Vila. In *Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations*; Bandini, M., Umani-Rohcni, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, (2009); pp 223–270
172. A. B. Zaitsev, S. Gruber, P. A. Pluss, P. S. Pregosin, L. F. Veiros, M. Worle. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11604 (2008)
173. I. Usui, S. Schmidt, M. Keller, B. Breit. *Org. Lett.*, **10**, 1207 (2008)
174. I. Takei, K. Suzuki, Y. Enta, K. Dohki, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidai. *Organometallics*, **22**, 1790 (2003)
175. Y. Tao, Y. Zhou, J. Qu, M. Hidai. *Tetrahedron Lett.*, **51**, 1982 (2010)
176. I. Takei, K. Kobayashi, K. Dohki, M. Hidai. *Inorg. Chem.*, **46**, 1045 (2007)
177. M. Kimura, M. Fukasaka, Y. Tamaru. *Heterocycles*, **67**, 535 (2006)
178. Y. Tao, B. Wang, B. Wang, L. Qu, J. Qu. *Org. Lett.*, **12**, 2726 (2010)
179. Y. Tao, B. Wang, J. Zhao, Y. Song, L. Qu, J. Qu. *J. Org. Chem.*, **77**, 2942 (2012)
180. T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3389

- (1994)
181. T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe, M. Hidai. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5585 (1995)
 182. T. Wakabayashi, Y. Ishii, K. Ishikawa, M. Hidai. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **35**, 2123 (1996)
 183. M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 46 (2000)
 184. L. Takei, K. Dohki, K. Kobayashi, T. Suzuki, M. Hidai. *Inorg. Chem.*, **44**, 3768 (2005)
 185. B. K. Burgess, D. J. Lowe. *Chem. Rev.*, **96**, 2983 (1996)
 186. P. C. Dos Santos, R. Y. Igarashi, H. I. Lee, B. M. Hoffman, L. C. Seefeldt, D. R. Dean. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 208 (2005)
 187. T. Spatzal, J. Schlesier, E.-M. Burger, D. Sippel, L. Zhang, S. L. A. Andrade, D. C. Rees, O. Einsle. *Nat. Commun.*, 1 (2016)
 188. T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Frankel. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 4630 (1978)
 189. Y. Zhang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14292 (2002)
 190. S. Ohta, Y. Ohki, T. Hashimoto, R. E. Cramer, K. Tatsumi. *Inorg. Chem.*, **51**, 11217 (2012)
 191. P. K. Mascharak, W. H. Armstrong, Y. Mizobe, R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, 475 (1983)
 192. D. Coucouvanis, K. D. Demadis, C. G. Kim, R. W. Dunham, J. W. Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3344 (1993)
 193. D. V Fomitchev, C. C. McLauchlan, R. H. Holm. *Inorg. Chem.*, **41**, 958 (2002)
 194. K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi. *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011)
 195. S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9719 (2014)
 196. S. Takemoto, J. Ohata, K. Umetani, M. Yamaguchi, H. Matsuzaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15889 (2014)
 197. E. S. Borren, A. F. Hill, R. Shang, M. Sharma, A. C. Willis. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4942 (2013)
 198. R. D. Young, A. F. Hill, G. E. Cavigliasso, R. Stranger. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52**, 3699 (2013)
 199. Y. V Mironov, Y. M. Gayfulin, S. G. Kozlova, A. I. Smolentsev, M. S. Tarasenko, A. S.

- Nizovtsev, V. E. Fedorov. *Inorg. Chem.*, **51**, 4359 (2012)
200. X. D. Chen, W. Zhang, J. S. Duncan, S. C. Lee. *Inorg. Chem.*, **51**, 12891 (2012)
201. A. Hejl, T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs. *Chem. Commun.*, **2**, 2524 (2002)
202. A. Reinholdt, K. Herbst, J. Bendix. *Chem. Commun.*, **52**, 2015 (2016)